



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

**Funktionale Blockcopolymere für die Anwendung in der
Optoelektronik und Membrantechnik**

**Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
(Dr. – Ing.)

**Dissertation
von Martina Plank, M.Sc.**

Erstgutachter: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Zweitgutachter: Prof. Dr. Nico Bruns

Darmstadt 2024

Tag der Einreichung: 18. April 2024

Tag der mündlichen Prüfung: 03. Juni 2024

Plank, Martina: Funktionale Blockcopolymere für die Anwendung in der Optoelektronik und Membrantechnik

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2024

Tag der mündlichen Prüfung: 03. Juni 2024

Veröffentlicht unter Urheberrechtsschutz

<http://rightsstatements.org/vocab/InC/1.0/>



Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn in Zusammenarbeit mit Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei in der Zeit von Februar 2018 bis November 2021 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

Wissenschaftliche Veröffentlichungen als Erstautor:

1. Plank, M., Hartmann, F., Kuttich, B., Kraus, T., Gallei, M.
Self-assembly of amphiphilic poly (2-hydroxyethyl methacrylate)-containing block copolymers in the vicinity of cellulose fibres
European Polymer Journal, **2020**,141, 110059.
2. Plank, M., Frieß, F. V., Bitsch, C. V., Pieschel, J., Reitenbach, J., & Gallei, M.
Modular Synthesis of Functional Block Copolymers by Thiol–Maleimide “Click” Chemistry for Porous Membrane Formation.
Macromolecules, **2023**, 56(4), 1674-1687.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus Kooperationen:

3. M. Steube, T. Johann, M. Plank, S. Tjaberings, A. H. Gröschel, M. Gallei, H. Frey, A. H. Müller
Kinetics of Anionic Living Copolymerization of Isoprene and Styrene Using in Situ NIR Spectroscopy: Temperature Effects on Monomer Sequence and Morphology
Macromolecules, **2019**, 52(23), 9299-9310.
 4. W. Cao, S. Xia, X. Jiang, M. Appold, M. Opel, M. Plank, R. Schaffrinna, L. P. Kreuzer, S. Yin, M. Gallei, M. Schwartzkopf, S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum*
Self-Assembly of Large Magnetic Nanoparticles in Ultrahigh Molecular Weight Linear Diblock Copolymer Films
ACS Applied Materials & Interfaces, **2020**, 12(6), 7557-7564.
-

-
5. J. Bareuther, M. Plank, B. Kuttich, T. Kraus, H. Frey, M. Gallei
Temperature Variation Enables the Design of Biobased Block Copolymers via One-Step Anionic Copolymerization
Macromolecular Rapid Communications, **2020**, 2000513.
 6. W. Cao, S. Yin, M. Plank, A. Chumakov, M. Opel, W. Chen, L. P. Kreuzer, J. E. Heger, M. Gallei, C. J. Brett, M. Schwartzkopf, A. A. Eliseev, E. O. Anokhin, L. A. Trusov, S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum
Spray-Deposited Anisotropic Ferromagnetic Hybrid Polymer Films of PS-*b*-PMMA and Strontium Hexaferrite Magnetic Nanoplatelets.
ACS applied materials & interfaces, **2020**, 13(1), 1592-1602.
 7. M. Steube, M. Plank, M. Gallei, H. Frey, G. Floudas
Building Bridges by Blending: Morphology and Mechanical Properties of Binary Tapered Diblock/Multiblock Copolymer Blends.
Macromolecular Chemistry and Physics, **2021**, 2000373.
 8. W. Cao, S. Yin, M. Bitsch, S. Liang, M. Plank, M. Opel, M. A. Scheel, M. Gallei, O. Janka, M. Schwartzkopf, S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum
In Situ Study of FePt Nanoparticles-Induced Morphology Development during Printing of Magnetic Hybrid Diblock Copolymer Films
Advanced Functional Materials, **2022**, 32(4), 2107667.
 9. L. Gemmer, B.-J. Niebuur, C. Dietz, D. Rauber, M. Plank, F. V. Frieß, V. Presser, R. W. Stark, T. Kraus, Markus Gallei
Polyacrylonitrile-containing amphiphilic block copolymers: self-assembly and porous membrane formation.
Polymer Chemistry, **2023**, 14(42), 4825-4837.
-

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn sowie Herrn Prof. Dr.-Ing Markus Gallei bedanken, dass Sie mir die Möglichkeit gegeben haben, meine Promotion innerhalb Ihrer Arbeitsgruppe mit spannenden Forschungsthematiken durchzuführen.

Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle meinem Doktorvater Prof. Dr. Matthias Rehahn, der mir ermöglicht hat unter seiner Leitung meine Doktorarbeit weiterzuführen und mir stets, wenn es nötig war, mit gutem Rat zur Seite stand. Weiterhin danke ich für das ausnahmslose Vertrauen, dass mir an dieser Stelle entgegengebracht wurde, welches nicht selbstverständlich ist. Zudem danke ich für die herzlichen und offenen Gespräche auch abseits der Wissenschaft rund ums Weltgeschehen. Ich habe mich immer sehr aufgehoben gefühlt, Danke dafür.

Mein weiterer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei für die Möglichkeit, meine Masterarbeit unter seiner Leitung durchzuführen. Zudem bedanke ich mich für die fruchtbaren wissenschaftlichen Kooperationen während der Promotion, welche er ermöglicht hat. Vielen Dank für die lehrreiche gemeinsame Zeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Bruns möchte ich mich an dieser Stelle für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens in aller Form bedanken, sowie für die stets offene und hilfsbereite Art.

Bei Herrn Prof. Dr. Biesalski und Frau Prof. Dr. Andrieu-Brunsen möchte ich mich ausdrücklich für die hilfsbereite Art in schwierigen Zeiten bedanken. Weiterhin vielen Dank, Herr Prof. Biesalski, dass sie immer ein offenes Ohr für mich hatten.

Vielen Dank an die Kooperationspartner für die tolle Zusammenarbeit: Prof. Frey und Marvin Steube, Prof. Müller-Buschbaum, sowie einen besonderen Dank an Dr. Christopher Neumann für das spannende Masterarbeitsthema, ohne dass ich eventuell nicht mehr in der makromolekularen Chemie wäre.

Insgesamt gilt mein Dank dem kompletten Arbeitskreis für die zahlreichen unvergesslichen Momente, die wir miteinander in all den Jahren durchlebt haben. Immer feucht fröhlich mit der nötigen Ernsthaftigkeit. Es war mir ein Fest ein Teil dieser genialen Truppe zu sein, bleibt so wie ihr seid.

Ein besonderer Dank geht an Cornelia Gräfin und Dr. Matthias Wittemann, alias Wittus, die bis zur letzten Stunde und darüber hinaus meinen Arbeitsalltag und mein Leben an der TU Darmstadt versüßt haben. Vielen Dank an dieser Stelle auch an Marion Trautmann und Frank Malz für die tollen Gespräche und die lehrreiche Zeit an zahlreichen Analytik-Equipments.

Weiterhin möchte ich mich bei allen bedanken, die die Universität am Laufen halten und immer für eine nette Unterhaltung gesorgt haben – Danke, ihr bereichert unseren Alltag - Mechanik-Werkstatt, NMR und MS-Abteilung, Chemikalienausgaben, Hausmeister, Poststelle, Glasbläserei, aber auch die Entsorgungsstelle, ihr seht das sind recht viele - deswegen verzichte ich an dieser Stelle auf Namen, aber ihr wisst, dass ihr gemeint seid.

Vielen Dank auch an meine Arbeitskollegen und meinem Chef am KIT, die immer unterstützend zur Seite stehen und ebenso verständnisvoll sind, gerade in der Endphase dieser Dissertation.

Auch möchte ich mich herzlich bei den Studenten bedanken, die ich in ihrem Forschungspraktikum oder ihrer Abschlussarbeit begleiten durfte. Es war mir eine Freude mit euch zusammen zu arbeiten, denn ihr seid ausnahmslos hochmotivierte und wissbegierige

Meschen, die zudem den nötigen Spaß verstehen-“Apache bleibt gleich“ - BVB Clubmusik. Danke für Euer Vertrauen: Enis, Lukas, Markus, Jan, Florian, Julija, Carina, Sonja, Jennifer, Rimjhim und Lea.

Die besondere Zeit brachte auch einzigartige Menschen hervor, die mir immer im Gedächtnis bleiben und für die man sich gerne Zeit nimmt - Stefano, Martin, Annika, Mathias, Oli. Danke für die wertvollen Unterhaltungen und die gemeinsame Zeit.

Aus der Studienzeit sind zahlreiche Freundschaften hervorgegangen, die ich nie wieder missen möchte. Auf zahlreiche schöne Momente in der Zukunft sei es auf dem Festival oder Konzert, beim Griechen, beim Wein oder bei einer Wanderung. Danke, dass es euch gibt: Lea, Max, Lili, Sarah, Kata, Melek, Kai, Thomas, Ohlig, Elli, Knoche und Pati, Miri, Lukas und Peter.

Weiterhin Danke ich meinen Freunden und meinem Team abseits der Universität, die sich nun seit zahlreichen Jahren anhören müssen, dass ich bald fertig bin und dann wieder Zeit habe. Danke SCB, Anne, Nicole, Johanna, Nadja, Kai K., Adrian T., Adrian, Wael, Felix, David, Cara, Caro uvm..

Ein besonderer Dank gilt meinen Herzensmenschen, ohne die all das nicht möglich gewesen wäre – zahlreiche wissenschaftlich Gespräche, viele schwere Momente aber auch wunderschöne Erlebnisse, wir sind durch dick und dünn gegangen - vielen Dank für eure bedingungslose Freundschaft – Michi, Tammy, Steffi, Mareen- ich weiß nicht, was ich ohne euch machen würde.

Meine abschließenden Worte möchte ich an meine Familie und meine guten Freunde, Albert und Petra, richten, die mich stets unterstützt haben, wo und wie sie nur konnten, und mich auch durch schwierige Zeiten begleitet und getragen haben. Danke auch an Clemi, leider kannst du an diesem Tag nicht bei uns sein, du warst mir immer eine sehr große Stütze.

Jonas, übrigens - besten Dank :*

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht zwei funktionale Blockcopolymersysteme, hierunter das amphiphile Blockcopolymer (BCP) Polystyrol-*b*-poly(2-hydroxyethylmethacrylat) (PS-*b*-PHEMA) und die elektroaktiven Carbazol-haltigen BCPs mit dem Potenzial für Anwendungen in der Membrantechnologie, Sensorik und Solarzellentechnik. Im Fokus stehen die Syntheseroute, Selbstassemblierung und selektive Responsivität der Polymere, die für die Anwendung essenziell sind.

Für das BCP PS-*b*-PHEMA wird eine modulare Syntheseroute mittels Thiol-Maleimid-Click-Reaktion entwickelt und erfolgreich zur Herstellung selbstassemblierten SNIPS-Membranen eingesetzt. Der umweltfreundlichere SNIPS-Prozess unter Verwendung von Cellulose als Substrat führt zu neuartigen Kompositmembranen mit verändertem Phasenverhalten. Die folgenden Untersuchungen des Phasenverhaltens von PS-*b*-PHEMA in Anwesenheit von Cellulose zeigen für hochmolekulare BCPs photonische Eigenschaften auf, woraufhin der photonische Charakter des PS-*b*-PHEMA, unabhängig von der Cellulose, unter Verwendung des lösungsmittelfreien Schmelze-Scher-Verfahren untersucht wurde. Die erhaltenen flexiblen freistehenden BCP-Filme zeigen isotrope Mikrostrukturen und eine reversible Lösungsmittelresponsivität, weshalb sie für Anwendungen in der Sensorik geeignet sind.

Abschließend werden eine skalierbare Synthese zur Herstellung des Monomerbausteins *N*-(*p*-Vinylphenyl)carbazol sowie die Polymerisation von Carbazol-haltigen Blockcopolymeren vorgestellt. Das resultierende Blockcopolymer VPhCbz-*b*-P2VP weist durch seine gute Löslichkeit und das niedrige Onset-Oxidationspotenzial, welches einen effizienten Ladungstransport ermöglicht, vielversprechende Eigenschaften auf, um als Additiv für Perowskit-Solarzellen Anwendung zu finden.

Abstract

This study investigates two functional block copolymer systems, including the amphiphilic block copolymer (BCP) polystyrene-*b*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PS-*b*-PHEMA) and the electro-active carbazole-containing BCPs, with the potential for applications in membrane technology, sensor technology, and solar cell technology. The focus is on the synthesis route, self-assembly, and selective responsiveness of the polymers essential for the application.

A modular synthesis route using a thiol-maleimide click reaction is being developed for PS-*b*-PHEMA and successfully used to produce self-assembled SNIPS membranes. The more environmentally friendly SNIPS process using cellulose as substrate leads to novel composite membranes with altered phase behavior. The following investigations of the phase behavior of PS-*b*-PHEMA in the presence of cellulose reveal photonic properties for high molecular weight BCPs, whereupon the photonic character of PS-*b*-PHEMA, independent of cellulose, was investigated using the solvent-free melt-shear method. The obtained flexible free-standing BCP films exhibit isotropic microstructures and reversible solvent responsivity, making them suitable for sensing applications.

Finally, a scalable synthesis for the preparation of the monomer building block *N*-(*p*-vinyl phenyl)carbazole, as well as the polymerization of carbazole-containing block copolymers are presented. The resulting block copolymer VPhCbz-*b*-P2VP shows promising properties for use as an additive for perovskite solar cells due to its good solubility and low onset oxidation potential, which enables efficient charge transport.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iii
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung	4
2.1 Kontrollierte Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Block und Graft-Copolymeren	5
2.1.1 Anionische Polymerisation	7
2.1.2 Radikalische Polymerisation mit reversibler Deaktivierung - ATRP	16
2.1.3 Kupplungsreaktionen endfunktionalisierter Homopolymere - Thiol-En-, „Click“-Reaktion	21
2.2 Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren	27
2.2.1 Thermodynamik von Polymerlösungen	27
2.2.2 Im Bulkmaterial	31
2.2.3 In Lösung	41
2.2.4 Im Confinement	45
2.3 Blockcopolymeren in der Membrantechnik	46
2.3.1 Polystyrol- <i>b</i> -poly(2-hydroxyethylmethacrylat) SNIPS-Membran	53
2.4 Photonische Materialien basierend auf Blockcopolymeren	54
2.5 Organische Halbleiter in der Optoelektronik	66
2.5.1 Solarzellen der dritten Generation	67
2.5.2 Blockcopolymeren in der organischen Solarzelle	68
2.5.3 Blockcopolymeren als Additiv in der Perowskit-Solarzelle	78
3 Motivation	87
4 Ergebnisse und Diskussion	89
4.1 PS- <i>b</i> -PHEMA- Modulare Synthesestrategie, Morphologie und Spezialanwendungen	89
4.1.1 Synthesestrategie zur Herstellung von amphiphilen Blockcopolymeren	90
4.1.2 Systematische Untersuchung der Mikrophasenseparation	102
4.1.3 Hochmolekulare PS- <i>b</i> -PHEMA Blockcopolymeren als photonische Materialien	122
4.1.4 Anwendung der Click-Blockcopolymeren in der Membrantechnik	135
4.1.5 Zusammenfassung und Ausblick PS- <i>b</i> -PHEMA System	144
4.2 Herstellung Carbazol-haltiger Blockcopolymeren als Lochleiter	146
4.2.1 Monomersynthese von <i>N</i> -(<i>p</i> -Vinylphenyl)carbazol	146
4.2.2 Anionische Polymerisation von <i>N</i> -(<i>p</i> -Vinylphenyl)carbazol	149
4.2.3 Charakterisierung der physikochemischen Eigenschaften der PVPhCbz Homo- und Blockcopolymeren	160
4.2.4 Zusammenfassung und Ausblick der Carbazol-haltigen Blockcopolymeren	170
4.3 Zusammenfassung	173
5 Experimentalteil	176
5.1 Analytische Charakterisierungsmethoden	176

5.2	Synthese und Preparationsvorschriften zu den PS- <i>b</i> -PHEMA Systemen	181
5.2.1	Sequenzielle anionische Polymerisation	181
5.2.2	Synthese von PS- <i>b</i> -PHEMA Blockcopolymeren über den modularen Click-Ansatz	184
5.3	Synthese und Preparationsvorschriften zu den Carbazol-haltigen Polymeren	187
5.3.1	Synthese des 9-(4-Ethylphenyl)-9H-carbazol - Aldehyd-Synthesestrategie	187
5.3.2	Synthese des 9-(4-Ethylphenyl)-9H-carbazol - Halogenid-Synthesestrategie	189
5.3.3	Sequenzielle anionische Polymerisation von Carbazol-haltigen BCPs	192
6.....	Literaturverzeichnis	197
7.....	Anhang	I
7.1	Analytische Monomersynthese von <i>N</i> -(<i>p</i> -Vinylphenyl)carbazol	I
7.1.1	NMR-Spektren	I
7.1.2	Massenspektren	VI
7.2	Cyclovoltammogramme	X
8.....	Abbildungsverzeichnis	XIII
9.....	Tabellenverzeichnis	XXVI
10...	Verzeichnis der Schemata	XXVIII

Abkürzungsverzeichnis

1D, 2D, 3D	ein-, zwei-, dreidimensional
a_0	Grenzfläche zwischen hydrophobem und hydrophilem Block
A-D-A	Akzeptor-Donor-Akzeptor System
Äq.	Äquivalent
AFM	<i>atomic force microscopy</i>
AGET	<i>activator generated by electron transfer</i>
a_i	Aktivität realer Mischungen
A_i	Elektronenaffinität
AIBN	Azobisisobutyronitril
AMOLED	<i>active matrix organic light emitting diode</i>
AN	Acrylnitril
AP	Anionische Polymerisation
ARGET	<i>activator regenerated by electron transfer</i>
AROP	Ringöffnende anionische Polymerisation
ATRA	<i>atom transfer radical addition</i>
ATRP	<i>atom transfer radical polymerization</i>
b	Räumlicher Abstand
bcc	<i>body centered cubic</i>
BCP	Blockcopolymer
BHJ	<i>bulk-heterojunction</i>
BuLi	Butyllithium
c	Konzentration
c	Lichtgeschwindigkeit
CdTe	Cadmiumtellurid
CIGS	Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid-Verbindung
C_{CMC}	Kritische Mizellenbildungskonzentration
CMC	<i>constant mean curvature</i>
CMT	Kritische Mizellenbildungstemperatur

CO ₂	Kohlenstoffdioxid
Cu^I/L	Konzentrationsverhältnis der Kupfer(I)spezies zum Ligandensystem (Konzentration des Aktivators)
CRP	Kontrolliert radikalische Polymerisation
CT	Charge Transfer-Übergänge
CTE	Cluster-getriggerte Emission
CuAAC	Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Click-Reaktion
CuCl	Kupferchlorid
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
d	Netzebenenabstand
D	Partikelabstand
\bar{D}	Polydispersitätsindex
DBTDL	Dibutylzinndilaurat
DCP	<i>double-cable-polymer</i>
DCM	Dichlormethan
ΔG	Freie Energie
ΔG_m	Gibbs'sche Mischungsenergie
ΔH	Enthalpie
ΔH_m	Mischungsenthalpie
Δn	Brechungsindexkontrast
ΔS	Entropie
ΔS_m^{comb}	Kombinatorische Entropie
ΔU_m	Innere Energie
DD	<i>double diamond</i>
DHBC	Doppelt hydrophiles Blockcopolymer
DMAc	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DPE	Diphenylethylen
DPHLi	Diphenylhexyllithium
DPM-K	Diphenylmethyl-Kalium

DP_n	Polymerisationsgrad
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>
DSSC	<i>dye-sensitized solar cell</i>
e-ATRP	<i>electrochemically mediated ATRP</i>
ϵ_{AA}	Wechselwirkungsenergie zwischen identischen Homopolymeren A
ϵ_{AB}	Wechselwirkungsenergie zwischen den Homopolymeren A und B
ϵ_{BB}	Wechselwirkungsenergie zwischen identischen Homopolymeren B
E_{AZ}	Energie angeregter Zustand
E_{CT}	Ladungstransferenergie
EDG	<i>electron donating group</i>
E_g	Energie der Bandlücke
E_{GZ}	Energie Grundzustand
<i>et al</i>	und andere
EO	Ethylenoxid
Et ₃ Al	Triethylaluminium
Et ₃ B	Triethylboran
EtBriB	Ethyl-2-bromisobutyrat
EWG	<i>electron withdrawing group</i>
f	Volumenbruch
f	Blockverhältnis
FA	Fulleren-Akzeptor
fcc	<i>face centered cubic</i>
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
f_i	Aktivitätskoeffizient
FTS	Feldtheoretische Simulationen
GPC	Gelpermeationschromatographie
GRIM	Grignard Metathese
$\langle H \rangle$	Mittlere Krümmung
HCl	Salzsäure
hcp	<i>hexagonal closed packed</i>

HDA	Hetero-Diels-Alder
HEMA-TMS	2-(Trimethylsilyloxy)ethylmethacrylat
hkl	Miller'sche Indices
HL	Halbleiter
HMW	<i>high molecular weight</i>
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HPMA	<i>N</i> -(2-Hydroxypropyl)methacrylamid
HREM	Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie
HTM	<i>hole transport material</i>
[I]	Konzentration der Initiatormoleküle
IC	<i>internal conversion</i>
ICAR	<i>initiators for continuous activator regeneration</i>
ILS	<i>intermediate segregation limit</i>
Inifer	<i>initiator transfer agent</i>
IoT	<i>internet of things</i>
ISC	<i>intersystem crossing</i>
ISET	<i>inner sphere electron transfer</i>
ISL	<i>intermediate segregation limit</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
J_{sc}	Kurzschlussstromdichte
k_{act}	Aktivierungsgleichgewichtskonstante
k_{app}	Apparente Geschwindigkeitskonstante
k_{ATRP}	Geschwindigkeitskonstante der ATRP
k_B	Boltzmann-Konstante
k_{deact}	Deaktivierungsgleichgewichtskonstante
k_p	Geschwindigkeitskonstante der Propagation
KOtBu	Kalium- <i>tert</i> -butanolat
L	Lamelle
L_0	Periodizität

λ	Wellenlänge
λ_{ABS}	Absorptionswellenlänge
LbL	<i>layer-by-layer</i>
LF	Ligandenfeld
LiCl	Lithiumchlorid
LMCT	Charge Transfer-Übergänge zwischen Liganden und Metallen
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
m	Beugungsordnung
[M]	Monomerkonzentration
MALDI TOF	<i>matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight</i>
MALS	<i>multi angle light scattering</i>
MeCN	Acetonitril
M_c	Kritisches Molekulargewicht
MF	Mikrofiltration
μ	Chemisches Potential
μ_i°	Chemisches Potential des Reinstoffs
MLCT	Charge Transfer-Übergänge zwischen Metallen und Liganden
MM	Metamaterialien
M_n	Zahlenmittleres Molekulargewicht
MO	Molekülorbital
Mrd.	Milliarden
N	Polymerisationsgrad
N	Anzahl der Doppelschichten im Bragg-Spiegel
n_i	Brechungsindex vom Material i
n	Stoffmenge
N_A	Avogadro Konstante
n_{eff}	Effektiver Brechungsindex
NBSK	<i>Northern Bleached Sulfate Kraft Pulp</i>
NF	Nanofiltration

NFA	Nicht-Fulleren-Akzeptor
n-i-p	Schichtabfolge n-dotiert-intrinsisch/nicht-dotiert-p-dotiert (invertierter Aufbau einer Einschichtzelle)
NIPS	<i>non-solvent-induced phase separation</i>
NMP	<i>nitroxide-mediated polymerization</i>
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
Nu	Nucleophil
O ⁵²	orthorhombische Pnna
O ⁷⁰	orthorhombische Fddd
OA	<i>Oxidative Addition</i>
OBDD	<i>ordered bicontinuous double diamond</i>
ODT	<i>order-disorder transition</i>
OFET	Organische Feldeffekttransistor
OLED	<i>Organische Leuchtdiode</i>
OPV	Organische Photovoltaik
OTDD	<i>ordered tricontinuous double diamond</i>
<i>p</i>	Druck
P2VP	Poly(2-vinylpyridin)
P4VP	<i>Poly(4-vinylpyridin)</i>
PBd	Polybutadien
PCBM	1-[3-(Methoxycarbonyl)propyl]-1-phenyl-[6.6]C ₆₁
PCE	<i>power conversion efficiency</i>
PDI	Perylendiimid
PDMAEMA	Poly(N,N-dimethylaminoethylmethacrylat)
PDMS-urea	Poly(dimethylsiloxan)-b-urea
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PEO	Polyethylenoxid
PFAS	Per- und polyfluorierte Chemikalien
PGMA	Polyglycermethacrylat

Pg ₂ O	Propagylether
PHEMA	Polyhydroxyethylmethacrylat
PhC	Photonischer Kristall
PhPP	Polyhydroxypropylen
PhVCbz	9-(4-Vinylphenyl)-carbazol
PI	Polyisopren
p-i-n	Schichtabfolge p-dotiert-intrinsisch/nicht-dotiert-n-dotiert (Konventioneller Aufbau einer Einschichtzelle)
pK _a	Säurekonstante
PL	Perforierte Lamelle
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
PMHJ	<i>planar-mixed heterojunction</i>
PMMA	Polymethylmethacrylat
[P _n ·]	Konzentration der aktiven Radikale
[P _n X]	<i>Konzentration der schlafenden Spezies</i>
PNIPAM	Poly(<i>N</i> -isopropylacrylamid)
PP	Polypropylen
ppm	<i>parts per million</i>
PPV	Poly(<i>p</i> -phenylen-vinylen)
PS	Polystyrol
PSC	Perowskit-Solarzelle
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
Q ²¹⁴	Alternierendes Gyroid
Q ²³⁰	Gyroid
QP2VP	Quaternisiertes Poly(2-vinylpyridin)
r	Radius
R	Größenordnung der Mizelle
R	Reflektivität
R	Universelle Gaskonstante

RAFT	<i>reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization</i>
RE	Reduktive Eliminierung
RDRP	<i>reversible-deactivation radical polymerization</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
$R_{g,c}$	Gyrationsradius des Kerns
RID	Brechungsindexdetektor
RO	<i>reverse osmosis</i>
ROMP	Ringöffnende Metathese-Polymerisation
R_p	Polymerisationsgeschwindigkeit
S_0	Singulett Grundzustand
S_n	Angeregter Singulettzustand
SAM	Selbstassemblierte Monolage
SARA	<i>supplemental activators and reducing agents</i>
SAXS	<i>small-angle X-ray scattering</i>
SCFT	<i>self-consistent-field theory</i>
SET	<i>single electron transfer</i>
SNIPS	<i>self-assembly nonsolvent-induced phase separation</i>
SSL	<i>strong segregation limit</i>
SST	<i>strong segregation theory</i>
τ	Toleranz-Faktor
T	Temperatur
T_1	Tripletzustand
TAD	Triazolindion
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
T_{deg}	Zersetzungstemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFT	<i>thin-film transistor</i>
T_g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse

THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Temperatur-induzierte Phasenseparation
TM	Transmetallierungsschritt
TPE	Thermoplastische Elastomere
UF	Ultrafiltration
UHMW	<i>ultra high molecular weight</i>
UMA	<i>universal measurements accessory</i>
UV	ultraviolett
v	Volumen
vis	sichtbares Licht
V_{oc}	<i>open circuit voltage</i>
VPhCbz	<i>N-(p-Vinylphenyl)carbazol</i>
WHO	<i>World Health Organisation</i>
WSL	<i>weak segregation limit</i>
$[X - Cu^{II}/L]$	Konzentration des Deaktivators
x_i	Stoffmengenbruch
x_p	Monomerumsatz
Z	Anzahl der Blockcopolymerketten
ZNE	<i>zero-net-energy</i>

1 Einleitung

Ein Rückblick ins Jahr 1923, in dem Kunststoffe im Alltag rar und vorwiegend biobasierter Natur waren, geprägt von politischen Unruhen in der Weimarer Republik, der Ausbreitung der Informations- und Unterhaltungsindustrie mit dem Start des deutschen Rundfunks¹, sowie der Entwicklung des ersten Straßenfahrzeugs mit Dieselmotor², zeigt eindrucksvoll den enormen Wandel der Gesellschaft und ihres Lebensstandards bis zum heutigen Tag. Hervorzuheben ist hierbei der immense Fortschritt innerhalb eines Jahrhunderts in den Bereichen Mobilität, Kommunikation und Medizin, mit dem Anspruch die neueste Technologie für jeden günstig zugänglich zu machen.

Umso erstaunlicher ist, dass das Verständnis über die organische Chemie erst im 19. Jahrhundert begann, der Begriff Polymerisation 1863 erstmals durch Berthelot geprägt wird und Staudinger 1926 den Grundstein für die Wissenschaft der makromolekularen Chemie in Freiburg legte, obwohl Kunststoffe bereits in der Industrie angekommen waren.³ Innovationsgetrieben wurden die Errungenschaften des letzten Jahrhunderts nutzbar gemacht, ohne sich mit den Folgen auseinanderzusetzen. So folgte auf die enorme Entwicklung in der Polymerchemie ein drastischer Anstieg des Kunststoffverbrauchs, der nach Geyer *et al.* 2015 zu einer Gesamtmenge von 8,3 Mrd. Tonnen neuen Kunststoffs führte.⁴ Diese Studie war ein Weckruf, da sie vorhersagt, dass bis 2050 etwa 12,0 Mrd. Tonnen Kunststoffabfälle auf Deponien oder in der Umwelt landen werden. Gleichzeitig gewinnt die Verschmutzung von Gewässern, Land und Organismen durch Mikroplastik immer mehr an Aufmerksamkeit.^{5, 6} Da Polymere als Hauptbestandteile von Kunststoffen heutzutage unverzichtbar sind und die bestehende Umweltverschmutzung nicht rückgängig gemacht werden kann, ist ein ganzheitlicher Ansatz, der dem Konzept der Nachhaltigkeit folgt, der richtige Weg, um die Auswirkungen auf die Umwelt zu minimieren.⁷

Der Begriff „Plastik“ wird umgangssprachlich für Massenkunststoffe, wie beispielsweise Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC) sowie Polyethylenterephthalat (PET) verwendet.⁸ Durch das hohe Produktionsvolumen dieser Polymere machen sie etwa 80 % des weltweiten Kunststoffes aus. Diese Klasse der Polymere wird oft mit verschiedenen Additiven versetzt, um die gewünschten Eigenschaften für die Zielanwendung zu realisieren. Das Beimengen von Zusätzen erschwert jedoch das Recycling dieser Kunststoffe. So konnten, trotz nahezu vollständiger Verwertung der Plastikabfälle in Deutschland im Jahr 2019, die 52 % des verbrauchten Kunststoffes darstellen, nur 47 % werkstofflich wiederverwertet werden.^{9, 10} Die übrigen Abfälle wurden aufgrund eines ähnlich hohen Brennwertes, wie der von fossilen Brennstoffen, zur Energiegewinnung verbrannt.

Auf der anderen Seite werden hochfunktionale Polymere in kleinen Mengen produziert, die sogenannten Spezialpolymere. Ihr Mehrwert für spezifische Anwendungen ist so groß, dass in ihre Forschung und Entwicklung weitreichend investiert wird und ein hoher Profit möglich ist. Eine Klasse dieser Spezialpolymere stellen Blockcopolymere (BCP) dar. Sie bieten durch die Variation ihrer Architektur und der Monomerzusammensetzung Zugang zu vielseitigen Eigenschaften für Hochleistungsanwendungen im Bereich von (elektro-)magnetischer Speicherung,¹¹ photonischer Materialien,¹²⁻¹⁵ Lithographie,¹⁶ Solarzellen,^{17, 18} Medikamentenfreisetzung,¹⁹ Membranen^{20, 21} und vielen anderen.²²⁻²⁵

BCPs, die aus zwei oder mehr kovalent miteinander verbundenen Polymersegmenten bestehen, haben seit dem Durchbruch in der Anwendung von thermoplastischen Elastomeren (TPE) in den 60er Jahren zunehmend an Aufmerksamkeit gewonnen.²⁶⁻²⁹ Die einzigartige Fähigkeit von BCPs zur Mikrophasenseparation³⁰⁻³² ermöglicht den Zugang zu Elastomeren, die nicht mehr kovalent vernetzt und daher im Prinzip recycelbar sind. Darüber hinaus lassen sich mit BCPs im Vergleich zu Polymerblends längere Produktlebensdauern realisieren, da die makroskopische Entmischung von Polymermischungen im Laufe der Zeit zum Verlust der eingestellten Eigenschaften führt, während die Mikrophasenseparation der BCPs und damit ihre Eigenschaften erhalten bleiben.^{31, 33} Insbesondere in dem Gebiet der TPEs wurden große Fortschritte erzielt, z.B. durch die sogenannten Multiblock-Copolymere^{34, 35} und Sternpolymere^{36, 37}, die hervorzuheben sind, da sie einzigartige mechanische Eigenschaften bieten, die im Forschungsbereich des Polymerrecyclings³⁸⁻⁴⁰ eine höhere Wertschöpfung des PP- und PE-Stoffstroms in Aussicht stellen.

Obwohl BCPs im Forschungsbereich des Recyclings noch nicht so oft angetroffen werden, sind sie im Bereich der Nanotechnologie bereits etablierte Polymerarchitekturen, die vor allem für *bottom-up* Prozesse zur Herstellung von komplexen nanostrukturierten Materialien von großem Wert sind und komplementär zu den gängigen und hochpräzisen 2D *top-down* Lithographiemethoden Anwendung finden.^{41, 42} Die besondere Eigenschaft der intrinsischen Selbstanordnung, die auf dem thermodynamischen Effekt der Entmischung beruht, führt zu vielfältigen dreidimensionalen (3D) Gleichgewichtsstrukturen, die heutzutage präzise über das Molekulargewicht sowie der Anzahl, der Verhältnisse und der Natur der Blocksequenzen eingestellt werden kann.^{30, 32, 43-48} So bieten BCPs den Zugang zu sub-50 nm skaligen 3D Strukturen, die im Vergleich zu aufwendigen 3D Nanofabrikationen z.B. durch 2-Photonenlithographie, bis zum heutigen Tag, kosteneffizienter und im größeren Maßstab realisiert werden können. Besonders interessant sind hierbei hochgeordnete Systeme für die (Opto)Elektronik als hocheffiziente, defektfreie Halbleitermaterialien. Ein eindrucksvolles Beispiel liefert die Arbeitsgruppe um Prof. Wiesner mit einem sub-20 nm gyroidalen Energiespeichersystem, basierend auf einem Blockcopolymeremplat.⁴⁹ Auch im Bereich der Photovoltaik zeigen Hybridmaterialien erstmals eine deutliche Effizienzsteigerung gegenüber der herkömmlichen Perowskitsolarzelle.⁵⁰ Durch die Synergie zwischen bestehender Technologie und dem Einfluss der Nanostrukturierung mittels BCPs gelang es in vielen Bereichen limitierende Faktoren zu überwinden und eine neue Generation der Techniken mit einer deutlichen Leistungssteigerung einzuleiten.⁵¹⁻⁵³ So konnte in der Membrantechnik, durch die Erweiterung des großtechnischen *Non-Solvent-Induced Phase Separation* (NIPS) Prozesses um die Selbstanordnung der BCPs, die Herstellung von selektiven, schaltbaren, sub-50 nm isoporösen integral asymmetrischen Membranen realisiert werden.⁵⁴⁻⁵⁶ Die Verwirklichung von selektiven, nanoporösen Membranen mit einem guten Stofftransport ist essentiell für die Reinigung von Luft und Wasser. Weiterhin dienen sie zur selektiven Aufkonzentration von beispielsweise CO₂ aus Abgasen, welches anschließend weiterverwertet werden kann und somit nicht in die Umwelt gelangt. Die vorangegangenen Beispiele zeigen, dass BCPs einen aktiven Anteil und in einigen Fällen eine Schlüsselrolle in der Lösungsfindung der aktuell größten Problemstellungen der modernen Industriegesellschaft einnehmen können – allen voran dem Klimawandel sowie der Ressourcen- und Energieknappheit. Auch in der Medizin wird sich in allen Bereichen der Nanotechnologie bedient, ob im *High-Throughput Screening*, *Drug-Delivery*

oder in der Diagnostik. Hier erfuhren die BCPs vor allem im Zusammenhang mit Nanocarriern für Impfstoffe und Gentherapie durch die Corona-Pandemie einen Aufschwung. All diese Errungenschaften basieren auf jahrelanger Forschung in wechselseitiger Beziehung von detaillierter Grundlagenforschung mit interdisziplinärer, anwendungsbezogener Forschung. Gleichzeitig ist in den letzten 20 Jahren ein deutlicher Wandel im Verantwortungsbewusstsein in vielen Gesellschaftsschichten aufgrund der Globalisierung zu verzeichnen. So ist zu erkennen, dass der Profit, Konsum und Fortschritt immer mehr im größeren Rahmen betrachtet wird und Aspekte wie Gesundheit, Sicherheit und Umwelt sowie der Einfluss auf die Zukunftsszenarien kritischer hinterfragt werden. Somit gewinnen Konzepte wie Grüne Chemie, Kreislaufwirtschaft und Nachhaltigkeit einen entscheidenden Einfluss auf den heutigen Forschungsalltag.⁵⁷⁻⁵⁹

2 Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung

Die Welt der funktionalen BCPs, welche wie bereits adressiert, zu den Spezialpolymeren gehören, ist vielseitig in Struktur und Funktion.^{23, 60, 61} So bieten BCPs aufgrund der Möglichkeit, sie maßgeschneidert für die Anwendung anzufertigen, oft einen Lösungsansatz für hochkomplexe Problemstellungen in Bereichen der Chemie, Physik, Materialwissenschaft, Biologie und Medizin. Die Triebkraft der Entwicklungen der BCPs besteht im enormen Fortschritt in ihrer Synthese und der Charakterisierung sowie dem damit einhergehenden Verständnis über derartige Polymersysteme.²⁴ Die Diversität der BCPs wird durch die Kombination aus spezifischer Architektur, eingestellter Zusammensetzung sowie dem Einbau beliebiger Funktionen erweitert. Abbildung 2-1 vermittelt einen Eindruck über die Vielfalt dieser BCPs und zeigt einen Ausschnitt aus möglichen Architekturen und Funktionalitäten. Etwa ist es möglich, ein Diblockcopolymer oder ein Terblockcopolymer bestehend aus zwei bzw. drei verschiedenen Blocksequenzen herzustellen. Je nach gewünschten Eigenschaften können BCPs linear, verzweigt, cyclisch, sternförmig oder bürstenartig miteinander verknüpft sein. Allgemein können zwei unpolare Blöcke kombiniert werden, wobei vorwiegend Hart- und Weichsegmente vereint als TPE-Anwendung finden oder ein polares und unpolares Blocksegment miteinander verknüpft werden, wodurch ein amphiphiles Polymer entsteht. Hier wird sich bei der Verarbeitung und Anwendung die selektive Löslichkeit der Blöcke zu Nutze gemacht, wie z.B. in Form der Porenbildung in der Membrantechnik und der Mizellenbildung in der Medizin. Die hohe Nachfrage an wasserbasierten Systemen hat die Klasse der doppelt hydrophilen Blockcopolymere (DHBC) in den Vordergrund gerückt und komplettiert die Anwendung von BCPs in vielen Bereichen, wie z.B. der Photokatalyse, Sensorik und 3D-inked Printing von Hydrogelen, welche vor allem in der Biomedizin eine große Rolle spielen.⁶² Darüber hinaus können Monomere funktionelle Gruppen tragen, die auf externe Einflüsse, wie z.B. Temperatur, Licht, pH-Wert oder oxidative bzw. reduktive Umgebung reagieren. Besitzt ein Blocksegment solche Eigenschaften, handelt es sich um ein *stimuli*-responsives BCP.

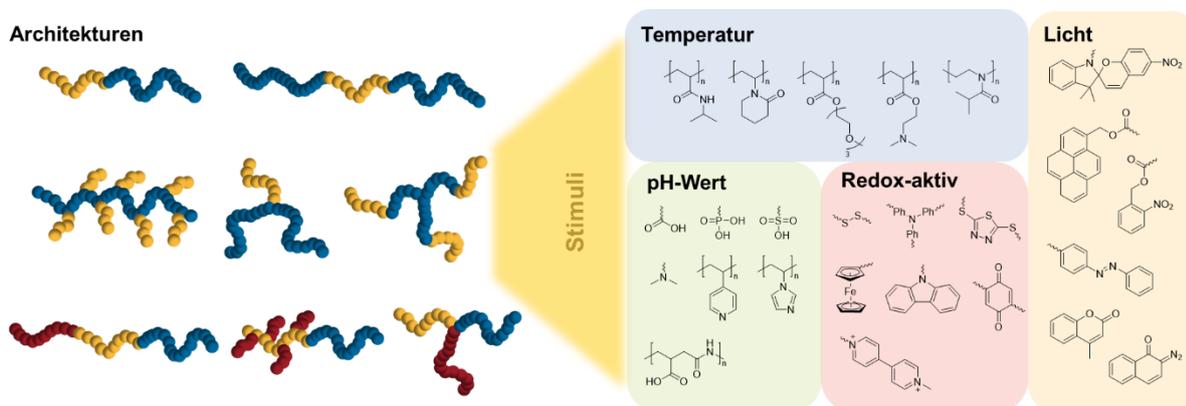


Abbildung 2-1: Darstellung verschiedener Blockcopolymerarchitekturen (links) und Strukturen von möglichen *stimuli*-responsiven Monomeren bzw. funktionellen Einheiten (rechts).

Im Folgenden wird sich hauptsächlich auf die einfachste Architektur, dem Diblockcopolymer, fokussiert. Zum einen, um die Komplexität auf ein verständliches Maß herunterzubrechen und zum anderen ist sie die am meisten untersuchte Architektur und bildet die Basis für alle weiteren Betrachtungen. Zunächst werden gängige Synthesestrategien beleuchtet, um anschließend näher auf das Separationsverhalten von BCPs einzugehen. Abschließend werden verschiedene Anwendungsgebiete betrachtet, in denen Blockcopolymere in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit erlangt haben und in der Forschung stark vertreten sind. Hierunter zählt der Bereich der Membrantechnik, der photonischen Materialien, sowie der organischen Halbleiter.

2.1 Kontrollierte Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Block und Graft-Copolymeren

Bereits seit Mitte des 20. Jahrhunderts beschäftigt sich die Wissenschaft mit möglichen Synthesestrategien zur Herstellung von Block- und *Graft*-Copolymeren, da diese Art der Architekturen zu neuen physikalischen Eigenschaften führen, die nicht nur technisch, sondern auch wissenschaftlich von großem Interesse sind.⁶³ Dennoch führte vor den 90er Jahren lediglich die lebende anionische Polymerisation, welche 1956 von Szwarc entdeckt wurde⁶⁴, zu wohldefinierten Architekturen mit engen Molekulargewichtsverteilungen laut Bates.⁶⁵ Zur damaligen Zeit hatten neben Bates auch Helfand⁶⁶, Leibler³⁰ und Semenov⁴³ das thermodynamische Verhalten von Blockcopolymeren untersucht. Weitere Methoden basierend auf der Kondensationspolymerisation, der Ziegler-Natta-Polymerisation, sowie die Nutzbarmachung von aktiven Zentren oder Ionen- bzw. Radikalübertragungen führten infolgedessen zu den ersten *Graft*-Copolymeren und erschlossen neue Materialien, wie beispielsweise die Polyurethane.^{63, 65} Schließlich resultierten aus den ersten Inifer-Reagenzien (engl.: *initiator transfer agent*), hierunter persistente Nitroxid-Radikale, die zur Regulierung der Initiierung sowie der Kettenübertragung dienten, die Anfänge der kontrolliert radikalischen Polymerisation (CRP). Auf dieser Basis wurde 1983 die *Nitroxide Mediated Polymerization* (NMP) von der CSIRO Polymer Group patentiert.⁶⁷ Es folgte 1995 die *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP), welche unabhängig voneinander durch Matyjaszewski⁶⁸ und Sawamoto⁶⁹ entdeckt wurde. Nur kurze Zeit darauf, 1998, wurde die *Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Radical Polymerization* (RAFT), ebenfalls von der CSIRO Polymer Group, entdeckt.⁷⁰ All diese Techniken werden heute unter dem Begriff *Reversible Deactivation Radical Polymerization* (RDRP) zusammengefasst. Bei dieser Art der Polymerisation wird die Konzentration der aktiven Radikale mittels eines zwischengelagerten Gleichgewichts zu einer deaktivierten Spezies so geringgehalten, dass die Abbruchreaktion quasi nicht stattfindet und so eine Kontrolle in der Kinetik erhalten wird.

Nach nun mehr als 20 Jahren intensiver Forschung im Bereich der kontrolliert radikalischen Polymerisation wurden alle Methoden weitestgehend optimiert, so dass die Anzahl an zugänglichen BCPs enorm gestiegen ist und sogar kombinierte Initiatorsysteme⁷¹ (duales RDRP Initiatorsystem) keine Seltenheit mehr darstellen.⁷² Auch wenn die radikalischen Synthesemethoden metallfreie, orthogonale, lichtinduzierte Systeme versprechen, die hohe Ausbeuten und das Arbeiten in wässrigen Medien möglich machen, sind dennoch weiterhin

Limitierungen zu verzeichnen, wie z.B. die Kontrolle der Synthese von ultrahochmolekularen (UHMW) Blockcopolymeren. Hier bieten lebende Polymerisationsarten, wie die anionische Polymerisation, einen deutlichen Vorteil,⁷³ da sie bei idealen Bedingungen keine Kettenabbruchreaktionen aufweisen und zu hochreinen Blockcopolymeren mit maßgeschneiderten Blockverhältnissen und Kettenlängen führen. Ferner weisen sie eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung auf. Die Literatur der letzten Jahre zeigt ebenfalls bei den kontrolliert radikalischen Methoden einen Fortschritt.⁷⁴ Exemplarisch führt eine Photoiniferter-unterstützte Polymerisation zu UHMW BCPs von bis zu $2 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ mit einem Polydispersitätsindex \mathcal{D} von 1,18, was vergleichbar zur anionischen Polymerisation ist.⁷⁵ Weitere Möglichkeiten zur Herstellung wohldefinierter Blockcopolymerer bieten die Kondensationspolymerisation sowie andere Schrittwachstumsreaktionen in Kombination mit kontrollierten/lebenden Polymerisationstechniken, die vermehrt im Bereich der konjugierten Polymere Anwendung finden.⁷⁶ Weiterhin führen die Metallocen-Polymerisation, die Ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP)⁷⁷ und hocheffiziente Kupplungsreaktionen von endfunktionalisierten Homopolymeren, z.B. über diverse Click-Reaktionen,⁷⁸⁻⁸⁰ zu BCPs.⁷² Allgemein gilt, dass es keine universelle Methode gibt und das Polymerisationsverfahren stets auf die zu verwendenden Monomere sowie die Anforderungen an das BCP angepasst werden muss.

Der Zugang zu den verschiedenen Polymerarchitekturen ist mit allen zuvor genannten kontrollierten Polymerisationsmethoden unter Verwendung von bi-, tri- oder multidirektionalen Initiatorsystemen⁸¹ sowie der etablierten *Grafting*-Technik⁸² möglich.⁸³ Bei der Herstellung der *Graft*-Polymere wird zwischen den Methoden *Grafting Onto*, *Grafting From* und *Grafting Through* unterschieden (siehe Abbildung 2-2), welche sich nicht nur zur Herstellung von Polymerbürsten eignen, sondern ebenfalls eine bedeutende Rolle bei der Funktionalisierung von Oberflächen einnehmen.⁸⁴

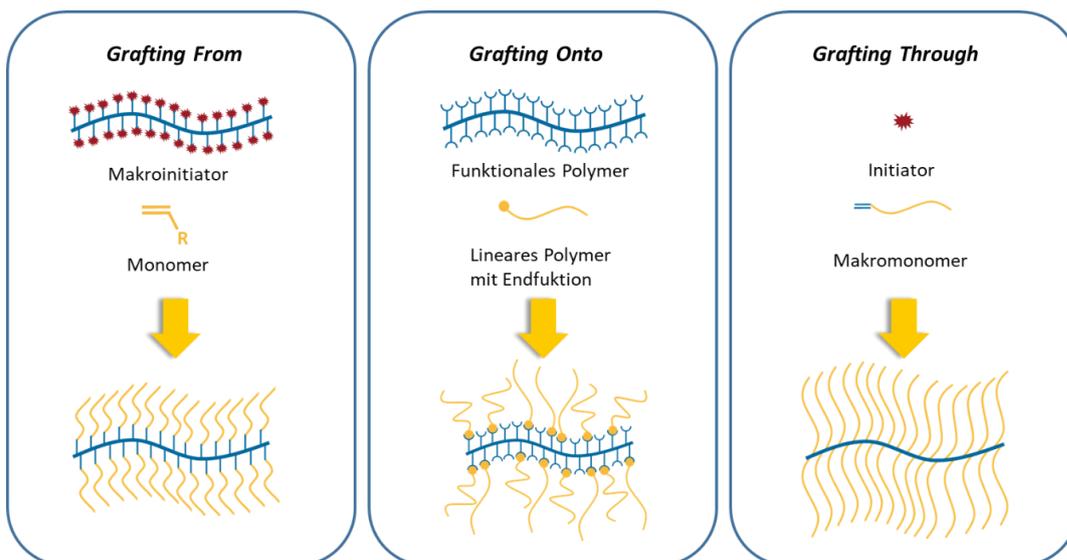
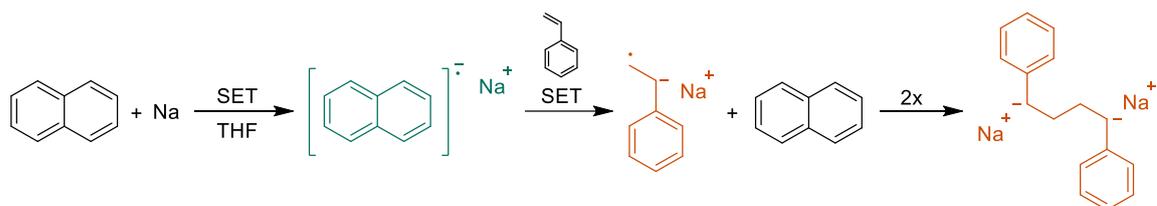


Abbildung 2-2: Darstellung der drei *Grafting*-Techniken am Beispiel einer Polymerbürste, die jeweils mittels der *Grafting From*, *Grafting Onto* und *Grafting Through* Methode hergestellt wird. In Anlehnung an die Literatur.⁸²

Nachdem nun einführend eine allgemeine Übersicht der Synthesestrategien zur Herstellung von Blockcopolymeren dargestellt wurde, wird im Folgenden auf die anionische Polymerisation sowie die kupferkatalysierte ATRP eingegangen. Aufgrund der Relevanz für diese Arbeit werden die beiden (quasi) lebenden Polymerisationen zur Herstellung von Diblockcopolymeren im Detail betrachtet. Weiterhin wird der aktuelle Stand der Literatur zur Synthese von definierten linearen Diblockcopolymeren mittels Click-Chemie dargestellt.

2.1.1 Anionische Polymerisation

Die anionische Polymerisation findet ihren Ursprung im ersten Natriumkautschuk, den Harries 1911 nachwies⁸⁵, gefolgt von den Beobachtungen von Schlenk, welcher Styrol und Phenylbutadien in ätherischer Lösung durch die Zugabe von Natriumpulver zu hochmolekularen Substanzen umsetzte.⁸⁶ Ziegler vermutete, basierend auf den Arbeiten von Schlenk, die Bildung einer metallorganischen Spezies, welche er versuchte nachzuweisen.⁸⁷ Dennoch waren es Scott und Walker, die erstmals 1939 das metallorganische Natriumnaphthalid als Initiator zur Polymerisation von Styrol und Dienen verwendeten.⁸⁸ Die mechanistische Aufklärung der anionischen Polymerisation gelang hingegen erst 1956 durch Szwarc, der einen Elektronentransfer vom Natriumnaphthalid auf das Styrol postulierte, der für die Initiierung der Polymerisation verantwortlich ist. Weiterhin beschrieb er hier bereits die Rekombination der Styrolradikalanionen, die zu bidirektional wachsenden Ketten führen (siehe Schema 2-1). Er beobachtete ebenfalls keinen Abbruch der Polymerisation, da die Färbung, die durch das stabilisierte Anion hervorgerufen wird, erhalten blieb. Zudem zeigte die erneute Zugabe von Monomer ein Voranschreiten der Anlagerung des Styrols. So prägte Szwarc mit dieser Arbeit zusätzlich den Begriff der „lebenden“ Polymerisation. Ebenfalls berichtete er von den ersten kontrolliert hergestellten Blockcopolymeren aus Styrol und Butadien, welche die Ära der nanostrukturierten Polymere einläuteten.⁶⁴

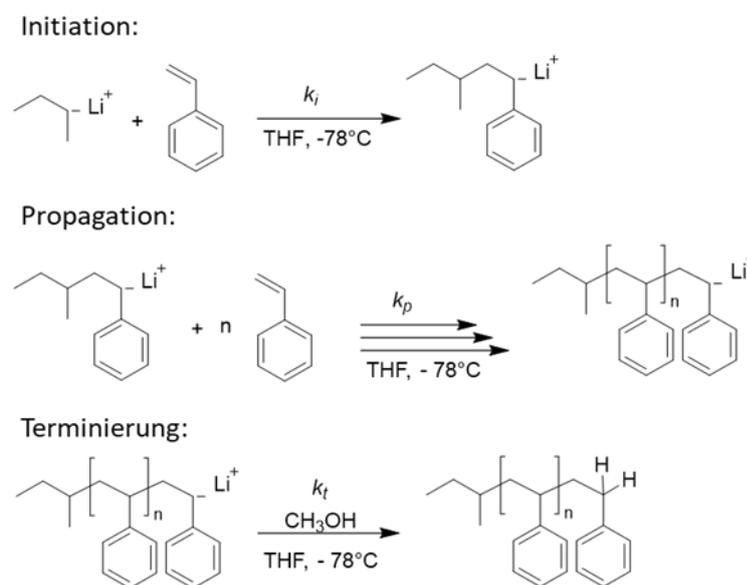


Schema 2-1: Mechanismus zur Herstellung des Styrol-Dianions ausgehend vom elementaren Natrium und Naphthalin. Mittels *Single Electron Transfer* (SET) vom Natrium auf das Naphthalin wird das Naphthalid-Radikalanion (dunkelgrüne Lösung) gebildet, welches durch einen erneuten SET auf ein Styrol übertragen wird. Durch die Rekombination zweier Styrol-Radikalanionen wird das bidirektionale Styrol-Dianion (tief orange-farbene Lösung) gebildet.⁸⁹

Der Begriff „lebende Polymerisation“ wurde Anfang des 21. Jahrhunderts ausschließlich für die lebenden ionischen Polymerisationen und die lebenden kovalent/koordinativen Polymerisationen verwendet. Gleichzeitig sorgten die Entwicklungen im Bereich der *Reversible Deactivation Radical Polymerization* zu einer Vielzahl neuer Begriffe wie „*controlled polymerization*“, „*living/controlled*“, „*pseudo-living*“ oder „*living polymerization with reversible*

deactivation“. Aufgrund der Vielzahl neuer Begrifflichkeiten befasste sich im Jahr 2000 ein Artikel mit der Terminologie der lebenden Polymerisation. Hier wurde der Begriff der lebenden Polymerisation entschärft und der Artikel resümiert, dass Definitionen nicht weiter am Stand der Technik zu messen sind.⁹⁰ Dieser Forderung nach Vereinheitlichung wurde durch eine allgemeingültige Definition der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) Ausdruck verliehen, die voraussetzt, dass es sich um eine „Kettenpolymerisation in der Kettenabbruchreaktionen und irreversible Kettenübertragungen abwesend sind“ handelt. Ergänzend wird hinzugefügt, dass eine temporäre Deaktivierung der aktiven Spezies stattfinden kann und dass vor allem das Potential gegeben sein muss, dass alle erzeugten Moleküle weiterwachsen können.⁹¹

Bei der lebenden anionischen Polymerisation handelt es sich um eine Kettenwachstumsreaktion, die auf einen wiederkehrenden nucleophilen Angriff des anionischen Kettenendes an ein Monomer beruht. Bedingt durch die coulombschen Abstoßungskräfte der aktiven Zentren erfahren die wachsenden Ketten keine Terminierungsreaktion. Dies setzt jedoch voraus, dass die Polymerisation unter Ausschluss von aciden Protonen, Wasser, Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und anderen elektrophilen Substanzen durchgeführt wird. Allgemein lässt sich die anionische Polymerisation, wie auch andere Kettenreaktionen, in die folgenden drei Schritte unterteilen – die Initiierung, das Kettenwachstum und den Kettenabbruch, welche in Schema 2-2 am Beispiel der Polymerisation von Styrol dargestellt sind.⁸⁹



Schema 2-2: Darstellung der grundlegenden Reaktionsschritte einer lebenden anionischen Polymerisation am Beispiel des Polystyrols initiiert durch sec-BuLi in Tetrahydrofuran (THF).⁸⁹

Bei der kinetischen Betrachtung wird davon ausgegangen, dass im Idealfall die Initiierungsgeschwindigkeit bei einer anionischen Polymerisation deutlich größer als die der Propagation ist. Hierbei wird gewährleistet, dass durch eine schnelle Zugabe des Initiators alle Ketten gleichzeitig aktiviert werden, das Kettenwachstum gleichmäßig voranschreitet und ein engverteiltes wohldefiniertes Polymer erhalten wird. Unter der Annahme, dass die Initiierung

schneller vorstättengeht als die Propagation, ergibt sich die Polymerisationsgeschwindigkeit ausschließlich aus der Kettenwachstumsreaktion (Schema 2-2, Schritt 2). Weiterhin wird angenommen, dass eine konstante Anionenkonzentration vorliegt, da die Abwesenheit von Abbruchreaktionen vorausgesetzt wird. Aus der kinetischen Betrachtung des Propagationsschritts ergibt sich Gleichung 2-1 für die Polymerisationsgeschwindigkeit, bei der $[M]$ für die Monomerkonzentration steht, k_p für die Propagationsgeschwindigkeit und $[P^*]$ für die Konzentration der aktiven Ketten.⁸⁹

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[P^*][M] \quad \text{Gleichung 2-1}$$

Da $[P^*]$ konstant ist, wird sie mit k_p zu k_{app} , der apparenten Geschwindigkeitskonstante, zusammengefasst. Zudem wird mit der Einführung des Monomerumsatzes durch den Ausdruck $x_p = ([M]_0 - [M]_t)/[M]_0$ und anschließender Integration Gleichung 2-2 erhalten, welche den Zusammenhang zwischen Umsatz und Polymerisationsgeschwindigkeit herstellt und somit eine Aussage über den lebenden Charakter der Polymerisation zulässt.⁸⁹

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = -\ln(1 - x_p) = k_p[P^*]t = k_{app}t \quad \text{Gleichung 2-2}$$

Bei einer lebenden Polymerisation wird bei der Auftragung des Terms $\ln[M]_0/[M]_t$ gegen die Zeit eine lineare Abhängigkeit erhalten, da keine Abbruchreaktionen stattfinden, welche charakteristisch für eine Reaktion erster Ordnung ist. Einen Nachweis der Abwesenheit von Transferreaktionen wird dagegen durch einen linearen Zusammenhang der zahlenmittleren Molekulargewichte M_n oder dessen Polymerisationsgrad DP_n und dem Umsatz nachgewiesen. Hierzu wird die Gleichung 2-3 herangezogen, wobei $[P]$ der Anzahl der Ketten entspricht, welche im Fall der lebenden anionischen Polymerisation gleichzeitig der Anzahl der Initiator-moleküle $[I]$ entspricht.⁸⁹

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{Konzentration des verbrauchten Monomers}}{\text{Konzentration der Ketten}} \quad \text{Gleichung 2-3}$$

$$= \frac{[M]_0 - [M]_t}{[P]} = \frac{[M]_0}{[P]} x_p$$

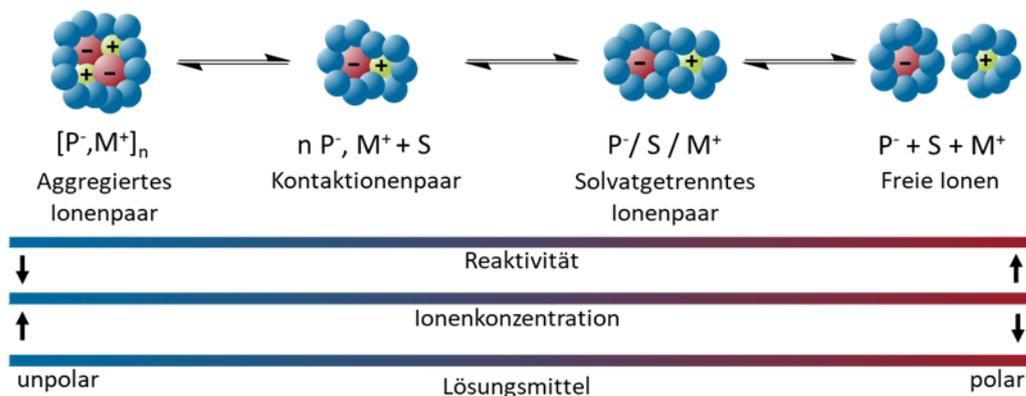
Aufgrund der Abwesenheit von Übertragungs- und Abbruchreaktionen kann bei einer lebenden anionischen Polymerisation ebenfalls von einem vollständigen Umsatz ausgegangen werden. Nach Gleichung 2-3 kann somit das Molekulargewicht einfach über die Initiatorkonzentration eingestellt werden, welches der Inbegriff von einem maßgeschneiderten Polymer ist. Ein Maß für die Qualität der lebenden Polymerisation ist der Polydispersitätsindex \mathcal{D} , welcher als Quotient aus dem zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekulargewicht definiert ist. Idealerweise nähert sich \mathcal{D} mit zunehmendem Polymerisationsgrad asymptotisch dem Wert 1,0 an (vgl. Gleichung 2-4).

$$\bar{D} = \frac{\bar{M}_W}{\bar{M}_n} \approx 1 + \frac{1}{DP_n}$$

Gleichung 2-4

Um solch ein ideales Verhalten zu erreichen, müssen Initiator, Monomer, Lösungsmittel und Temperatur des Polymerisationssystems aufeinander abgestimmt werden. Die Beurteilung des Reaktionssystems findet auf Basis der Strukturen der Anionen und ihrer Reaktivitäten statt. Im Folgenden wird sich aufgrund der Relevanz für diese Arbeit ausschließlich auf die sogenannten Carbanionen bezogen.

Die Reaktivität der Carbanionen ist stark vom Lösungsmittel abhängig. Beispielsweise benötigt die anionische Polymerisation eines hochmolekularen Styrols in THF (<1 h) nur einen geringen Bruchteil der Reaktionszeit in Cyclohexan (über Nacht). Diese Abweichung beruht auf unterschiedlichen Solvatationszuständen der Carbanionen, welche durch das Fuoss-Winstein-Gleichgewicht beschrieben wird. Fuoss^{92, 93} und Winstein⁹⁴ beobachteten unabhängig voneinander die Existenz von zwei unterschiedlichen Zuständen eines Ionenpaars im Lösungsmittel. Aufgrund des interionischen Abstandes wird von einem Kontaktionenaar und einem Solvat-getrennten Ionenpaar gesprochen. Der Zustand des Ionenpaars ist dabei stark abhängig von der Temperatur, der Konzentration und der Polarität des Lösungsmittels. Schema 2-3 stellt das Fuoss-Winstein-Gleichgewicht dar, welches die Zustände eines Ionenpaars in Abhängigkeit der zuvor genannten Parameter visualisiert und zudem eine Tendenz zur Reaktivität der Anionen tätigt.⁸⁹ Hierbei wird zwischen einem aggregierten Ionenpaar, Kontaktionenaar, Solvat-getrennten Ionenpaar und freien Ionen differenziert.^{89, 95}



Schema 2-3: Schematische Darstellung des Fuoss-Winstein-Gleichgewichts, welches die verschiedenen Zustände von Ionenpaaren und ihren Reaktivitäten im Lösungsmittel wiedergibt. Weiterhin sind die Abhängigkeiten von der Ionenkonzentration und dem Lösungsmittel dargestellt. In Anlehnung an die Literatur.^{89, 95}

Allgemein nimmt die Reaktivität der freien Ionenpaare hin zu den aggregierten Ionenpaaren ab, wobei sich die Aktivität der Solvat-getrennten Ionenpaare und Kontaktionenaare deutlich voneinander unterscheiden. Das Gleichgewicht wird hierbei stark von der Polarität des Lösungsmittels beeinflusst. So befindet sich dieses bei der anionischen Polymerisation von Styrol in THF im Bereich der Solvat-getrennten bis hin zu den freien Ionenpaaren und läuft sehr

schnell ab. In Cyclohexan bilden sich dagegen bevorzugt Aggregate und Kontaktionenpaare, da es zu keinerlei Wechselwirkung mit dem unpolaren Lösungsmittel kommt. Eine Erhöhung der Ionenpaarkonzentration führt in der Regel zu einer Verringerung der Reaktivität. Weiterhin bewirkt eine Temperaturerniedrigung eine höhere Dielektrizitätskonstante, welche die Dissoziation der Ionenpaare begünstigt.⁹⁶⁻⁹⁸ Im Allgemeinen kann durch gut lösliche Salzzusätze, wie z.B. Tetraphenylborat, das Gleichgewicht der Ionenpaare verschoben und somit eine gute Kontrolle über sehr reaktive Systeme realisiert werden.

Für den Initiierungsschritt einer lebenden anionischen Polymerisation gilt, dass er so schnell verläuft, dass er keinen Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt. Folglich muss die Reaktivität des initiierenden Anions größer als die des propagierenden Anions sein. Ein Maß der Reaktivität ist der pK_a -Wert der korrespondierenden protonierten Spezies des Anions. Dieser sollte für den Initiator vergleichbar oder höher als der pK_a -Wert des wachsenden Anions sein.^{89, 99-101}

In der anionischen Polymerisation finden Radikalanionen, Carbanionen, Oxyanionen sowie ihre Schwefelanaloga Anwendung als Initiatoren. Vergleichbar zum Natriumnaphthalid bilden verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffe sowie α -Olefine mit aromatischen Substituenten in polarem Lösungsmittel und in Gegenwart von Alkalimetallen (Lithium > Natrium > Kalium Spiegel) Radikalanionen aus. Diese tendieren zur Dimerisierung und resultieren in einem bidirektionalen Initiator. Die kommerziell erhältlichen und am häufigsten verwendeten Initiatoren sind Organolithium-Verbindungen, wie zum Beispiel *n*-, *sec*- und *tert*-Butyllithium (BuLi). Sie stellen effektive Initiatoren auch in unpolarem Medium dar. Allerdings spielt der Aggregationszustand der Organolithium-Verbindungen für die Reaktivität und den Umsatz eine entscheidende Rolle.^{101, 102} So weist *sec*-BuLi ($pK_a \sim 50$) die geringste Tendenz zur Aggregatbildung auf und ist somit ein geeigneter Initiator für die meisten Systeme. Eine Ausnahme stellt hierbei die Initiierung von Methacrylaten dar. Hier sollte eine anionische Spezies mit einer geringeren Nucleophilie und einem höheren sterischen Anspruch verwendet werden, um einen nucleophilen Angriff an der Carbonylgruppe des Monomers zu verhindern. Ein ausreichend effizienter Initiator stellt demzufolge das 1,1-Diphenylhexyllithium (DPHLi), welches aus *n*-BuLi und 1,1-Diphenylethylen (DPE) hergestellt werden kann. Eine Alternative bietet die Verwendung von Ester-Enolaten ($pK_a \sim 30$), welche der Struktur der Methacrylate ähnlich sind und demzufolge eine gute Kontrolle über die Polymerisation ermöglichen.^{89, 99-101}

Generell sind Monomere wie α -Olefine, die eine Stabilisierung der negativen Ladung durch eine Delokalisierung über ein konjugiertes System erlauben, für die anionische Polymerisation geeignet. Abbildung 2-3 zeigt einige Monomer-Beispiele, hierunter auch cyclische Verbindungen, welche aufgrund ihrer Ringspannung durch einen nucleophilen Angriff zur Polymerisation fähig sind. In diesem Fall wird von einer ringöffnenden anionischen Polymerisation (AROP) gesprochen. So werden z.B. THF oder Epoxide wie Polypropylenoxid und Ethylenoxid zu Polyethern umgesetzt.

Wie zuvor erwähnt, führen acide Protonen zum Abbruch der Polymerisation. Daher können funktionelle Monomere, wie beispielsweise 2-Hydroxyethylmethacrylat oder Methacrylsäure, nicht ohne entsprechende Schutzgruppen (bspw.: Trimethylsilan, Ester, Acetal, Ether) polymerisiert werden.

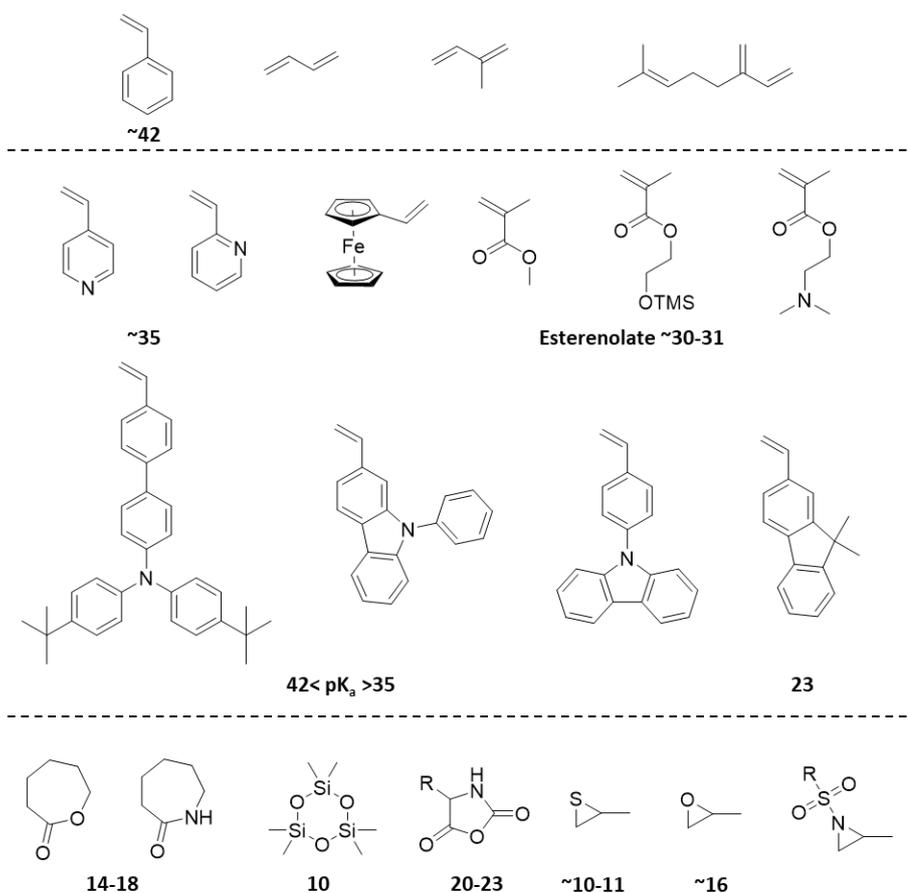
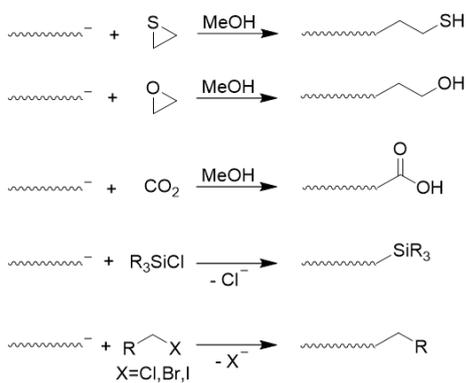


Abbildung 2-3: Darstellung einiger Monomere, die zugänglich für die lebende anionische Polymerisation sind, mit grober Einordnung der Reaktivität über die pK_a -Werte.¹⁰³ Die oberste Gruppe stellt gängige Monomere dar, die einfach mittels Organolithium-Verbindungen, wie *sec*-BuLi, initiiert werden können.⁸⁹ Die mittlere Gruppe zeigt eine Reihe von funktionalen Monomeren, welche zu Nebenreaktionen tendieren.^{100, 104-106} Die letzte Gruppe vermittelt einen Eindruck über cyclische Monomere.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹

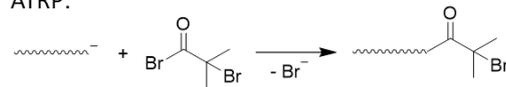
Bei einer idealen anionischen Polymerisation bleibt nach vollständigem Umsatz des Monomers das Kettenende aktiv. Somit kann zum einen durch Zugabe eines weiteren Monomers ein Blockcopolymer erzeugt werden, wobei stets ausgehend von Monomeren mit höherem pK_a -Wert gestartet und mit gleichbleibender oder abnehmender Reaktivität fortgeführt wird. Zum anderen ist es möglich, durch Zugabe von entsprechenden Abbruchreagenzien, funktionelle Endgruppen einzufügen oder sogar Makroinitiatoren für die ATRP oder RAFT zu erzeugen. Hierzu sind in Schema 2-4 einige Beispiele gegeben.

Funktionalisierung des Kettenendes:

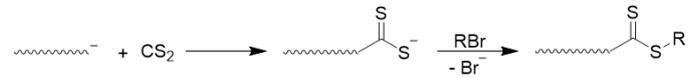


Transfer der anionischen Polymerisation zur

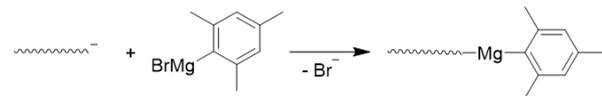
ATRP:



RAFT Polymerisation:



Koordinativen Polymerisation:

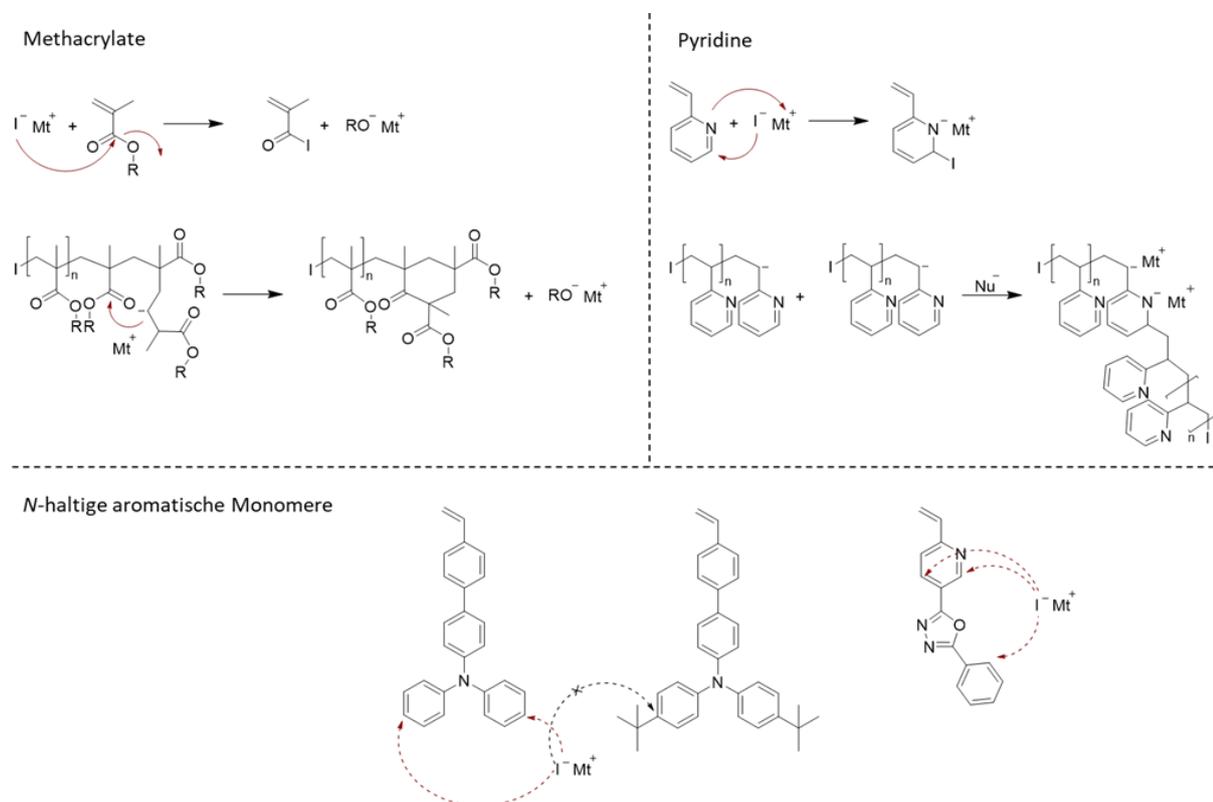


Schema 2-4: Darstellung der Einführung verschiedener funktioneller Endgruppen mittels spezifischer Abbruchreagenzien (links)^{104, 110} sowie Funktionalisierung des aktiven Kettenendes zum Transfer der anionischen Polymerisation zu einer weiterführenden kontrollierten Polymerisation (rechts).¹¹¹⁻¹¹⁴

Wie bereits zuvor beschrieben, ist das Lösungsmittel in Bezug auf die Reaktivität ein wichtiger Einflussfaktor. Es spielt gleichzeitig in Verbindung mit dem gebildeten Ionenpaar eine entscheidende Rolle in der Ausbildung der Mikrostruktur einiger Polymere. So weisen Polymerisationen von Dienen in unpolarem Lösungsmittel vorwiegend das *cis*-1,4-verknüpfte Produkt auf. Dies beruht auf der Assoziatbildung des aktiven Kettenendes mit dem angelagerten Monomer in Form eines sechsgliedrigen Zustands.^{115, 116} Die Zugabe von polarem Lösungsmittel oder Lewis-Säuren führt dagegen zum Aufbrechen dieser Komplexe und somit zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies hat zur Folge, dass vorwiegend das kinetische Produkt und damit die 1,2- bzw. 3,4-Verknüpfungen gebildet werden.¹¹⁷ Aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit bei der anionischen Polymerisation in polaren sowie auch meist in unpolaren Lösungsmitteln ist die stereoselektive Anlagerung der Monomere nur selten möglich, was oft zu einem ataktischen Produkt führt. Eine der wenigen Ausnahmen stellen Methacrylate dar, die in unpolarem Lösungsmittel, wie Toluol, zu einem isotaktischen oder syndiotaktischen Polymer führen.^{118, 119} Weiterhin zeigt die jüngst veröffentlichte Arbeit von Jozaghkar *et al.*, dass bei der Polymerisation von Styrol in Cyclohexan, neben ataktischem, ebenfalls ein deutlicher Anteil an syndiotaktischem sowie isotaktischem Polystyrol entsteht, was anhand von ¹³C-NMR Experimenten nachgewiesen wurde.¹²⁰

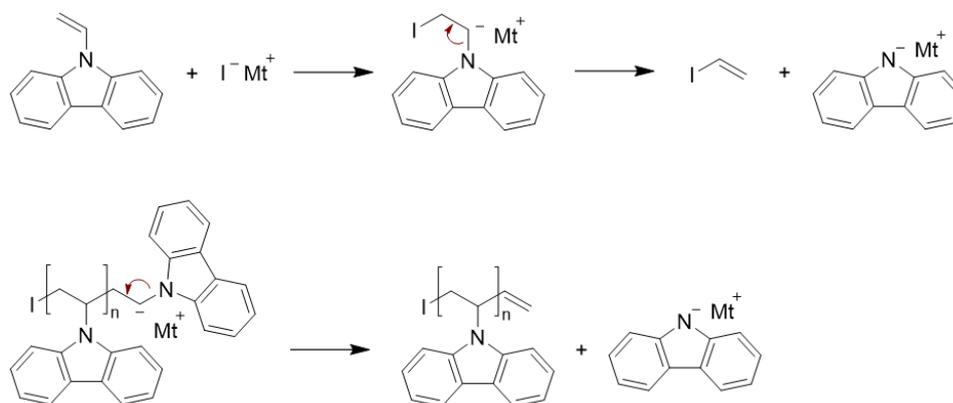
Dennoch verlaufen anionische Polymerisationen nicht immer ohne Nebenreaktionen. Oft zeigen Monomere mit stark polarisierten Bindungen, wie Methacrylate und stickstoffhaltige Monomere, Nebenreaktionen bedingt durch mögliche nucleophile Angriffe, die im Schema 2-5 beispielhaft dargestellt sind.¹⁰⁰ Bei Methacrylaten kann es bei der Initiierung zum nucleophilen Angriff an der Carbonylgruppe kommen, welcher mit einem sterisch anspruchsvollem oder unreaktiverem Initiator umgangen werden kann. Der Hauptanteil der Terminierungen wird jedoch durch das sogenannte *Backbiting* des propagierenden Enolatanions mit der nächsten zugänglichen Estergruppe verursacht, welches zu einem cyclischen β -Ketoester führt. Nebenreaktionen dieser Art können durch einen Überschuss an gleichionigen Zusätzen, wie z.B. LiCl und einer Verringerung der Temperatur (-78 °C) unterdrückt werden.¹²¹ Anknüpfend an

die erhöhte Adduktbildung durch den Salzzusatz können grundsätzlich Komplexbildner wie Lewis-Basen und Säuren verwendet werden. Weitere Möglichkeiten zur Erhöhung der Kontrolle im Reaktionsverlauf können der einschlägigen Literatur entnommen werden.^{89, 100} Bei stickstoffhaltigen Methacrylaten wie Poly(*N,N*-dimethylaminoethylmethacrylat) (PDMAEMA) und den Vinylpyridinen sind die Reaktionsbedingungen der Methacrylate ebenfalls zielführend und resultieren in einer kontrollierten anionischen Polymerisation.¹²²⁻¹²⁴ Dagegen ist die Polymerisation von vinylischen Monomeren, die komplexe aromatische Stickstoffverbindungen oder Amide tragen, nicht so trivial. Polyacrylamide, welche vergleichbar zum Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM) thermo- und pH-responsiv sind, lassen sich durch den Zusatz von Lewis-Säuren, wie z.B. durch Triethylaluminium (Et₃Al) oder Triethylboran (Et₃B), anionisch polymerisieren und führen zu wohldefinierten Homo- und Blockcopolymeren mit engen Molekulargewichtsverteilungen von $\bar{D} < 1,10$.¹²⁵⁻¹²⁷ Die anionische Polymerisation von komplexeren, aromatischen, stickstoffhaltigen Vinylpolymeren wird umfangreich im Review von Kim *et al.* behandelt.¹⁰⁵ Neben dem nucleophilen Angriff an dem zum Stickstoff benachbarten Kohlenstoff, welcher von den Vinylpyridinen bekannt ist, können durch die Resonanzstabilisierung auch andere Kohlenstoffe zugänglich für einen nucleophilen Angriff sein. An dieser Stelle ist es möglich, durch intelligentes Design der Monomere, z.B. durch die Einführung von Gruppen mit positivem induktivem Effekt, solche Angriffe zu umgehen. Ein Beispiel hierfür stellt die Arbeit von Kang *et al.* dar, in der *tert*-Butylgruppen als Schutzgruppen in die Triphenylamin-Seitengruppe eingeführt wurden und damit nachweislich eine verbesserte Polymerisation erzielt wurde.¹²⁸



Schema 2-5: Nebenreaktionen bei der anionischen Polymerisation von funktionalen Monomeren, wie den Methacrylaten¹⁰⁰, Pyridinderivaten^{100, 129} und anderen *N*-haltigen aromatischen Monomeren.¹⁰⁵

Eine weitere Gruppe der komplexen, stickstoffhaltigen Heteroaromaten stellen Monomere mit Carbazoleinheiten dar. Auf diese wird hier gesondert eingegangen, da sie einen elementaren Bestandteil dieser Arbeit darstellen. Der einfachste und gleichzeitig kommerziell erhältliche vinyliche Vertreter dieser Gruppe ist das Vinylcarbazol, welches jedoch nicht über die anionische Polymerisation kontrolliert polymerisiert werden kann. Grund hierfür ist der elektronenschiebende Effekt, der von der Carbazol-Einheit ausgeübt wird. Dieser führt zu einem instabilen Carbanion (vgl. Schema 2-6), das für eine Vielzahl an Nebenreaktionen verantwortlich ist.¹³⁰ So wurden aufbauend auf den Erkenntnissen von Natori *et al.* in den nachfolgenden Arbeiten auf dem Gebiet der anionischen Polymerisation verschiedene Methacrylat- und Styrol-Derivate untersucht, mit dem Ziel, eine kontrollierte Polymerisation zur Herstellung vielversprechender Polymerarchitekturen für elektrische Bauteile zu erhalten.¹³¹⁻¹³⁴ Nur wenige der untersuchten Strukturen führten zu einem definierten Polymer. Hierzu zählen die Monomere 9-Alkyl-2-vinylcarbazol, 9-Phenyl-2-vinylcarbazol, 2-(N-Carbazolyl)ethylmethacrylat und 9-(4-Vinylphenyl)-carbazol (PhVCbz). Die Polymerisationen konnten unter Verwendung weniger aktiver Initiatorsysteme wie *sec*-BuLi/Styrol, *sec*-BuLi/ α -Methylstyrol, Diphenylmethyl-Kalium (DPM-K) oder Kaliumnaphthalid erfolgreich durchgeführt werden. Die Verwendung von Diethylzink als Lewis-Säure zeigt ebenfalls einen positiven Effekt bei der Polymerisation von Carbazol-haltigen Methacrylaten.¹³⁵ Auch wenn bei der Polymerisation von PhVCbz ein kontrolliertes Homopolymer erzeugt wird (\bar{D} : 1,18) und definierte Blockcopolymere ($\bar{D} < 1,23$) zugänglich waren, welches ein klares Indiz für eine lebende anionische Polymerisation darstellt, wird der lebende Charakter nicht eindeutig bestätigt.¹⁰⁵



Schema 2-6: Nebenreaktion des Vinylcarbazols aufgrund des elektronenschiebenden mesomeren Effekts des Carbazols. Das anionische Kettenende zersetzt sich durch den instabilen Charakter des Anions zu einer vinylichen Spezies des Initiators bzw. der Polymerkette und einem Carbazol-Anion, welches nicht ausreichend reaktiv ist, um eine Polymerisation zu initiieren.¹³⁰

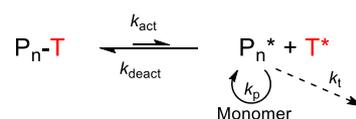
Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass eine Vielzahl an Monomeren für die lebende anionische Polymerisation zugänglich ist, solange sie ein stabilisiertes Anion bilden und keine aciden Protonen aufweisen. Nebenreaktionen können durch geschicktes Einstellen der Polymerisationsbedingungen, wie z.B. durch Variation des Lösungsmittels, der Temperatur, des Initiators und der Additive minimiert werden.

2.1.2 Radikalische Polymerisation mit reversibler Deaktivierung - ATRP

Mit der Einführung verschiedener dynamischer Gleichgewichte in den Mechanismus der radikalischen Polymerisation begann eine enorme Entwicklung, welche die Synthese von Polymeren mit präzisiertem Molekulargewicht ($D < 1,1$) ermöglichte. Daraus resultieren ebenso Kontrollmechanismen über die Architektur und Komposition, wie auch die Möglichkeit, verschiedene Funktionalitäten einbringen zu können. Im Allgemeinen führen zwei Wege zu solch einem kontrollierten System, bei dem die Radikalkonzentration über dynamische Gleichgewichte so geringgehalten wird, dass die Abbruchreaktionen vernachlässigbar sind (1-10 mol %).¹³⁶ Zum einen ist die Deaktivierung der wachsenden radikalischen Kette über die Bildung einer schlafenden Spezies möglich. Dies kann kontrolliert mit Hilfe eines Katalysators geschehen, wie bei der ATRP oder spontan durch die Rekombination mit einem persistenten Radikal, wie es bei der NMP der Fall ist. Zum anderen kann die Radikalkonzentration durch die reversible Kettenübertragungsreaktion, die bei der Verwendung von RAFT-Reagenzien stattfindet, deutlich erniedrigt werden. Schema 2-7 gibt zur besseren Veranschaulichung die Gleichgewichte der zuvor benannten radikalischen Polymerisationen wieder.^{68, 136, 137}

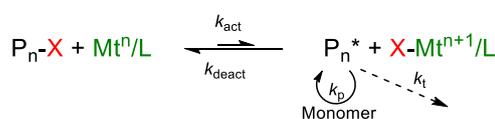
SFRP or NMP

Thermische Dissoziation der schlafenden Spezies (k_{act}) bewirkt eine niedrige Radikalkonzentration



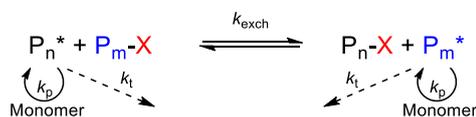
ATRP

Übergangsmetallvermittelte Aktivierung (k_{act}) der schlafenden Spezies mittels eines radikalisch übertragbaren Atoms



Degenerative Transfer or RAFT

Die Mehrheit der Ketten stellt die schlafende Spezies dar, die an der Transferreaktion (k_{exch}) mit einer niedrigen Konzentration an aktiven Radikalen teilnehmen

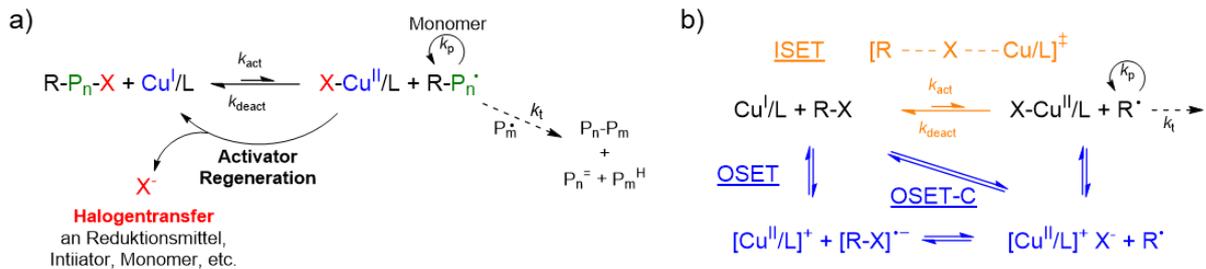


Schema 2-7: Schematische Darstellung der verschiedenen RDRP-Gleichgewichte.¹³⁷

Zunächst wurden Polymerisationen dieser Art den CRPs zugeordnet, da in den Anfängen eine vollständige Kontrolle über alle Aspekte der Polymerisation nicht möglich war und somit der Begriff der lebenden Polymerisation hier keine Anwendung fand.^{68, 137} 2010 erschien eine Empfehlung der IUPAC, welche die ATRP, die RAFT Polymerisation sowie die NMP mit dem Begriff *Reversible-Deactivation Radical Polymerization* (RDRP) eindeutig klassifiziert. Aufgrund der Fortschritte in der Kontrolle der Polymerisationsmechanismen können die RDRPs ebenfalls der lebenden Polymerisation zugeordnet werden, wenn sie die Kriterien hierfür erfüllen.^{91, 138}

Aufgrund der Relevanz für diese Arbeit wird im Folgenden ausschließlich auf die ATRP eingegangen. Hierbei wird der Fokus im Speziellen auf die klassische kupferkatalysierte ATRP gelegt, welche ihren Ursprung in der *Atom Transfer Radical Addition* (ATRA) hat und im Wesentlichen auf dem System, welches Matyjaszewski 1995 veröffentlichte, beruht.⁶⁸ Das gängigste System besteht aus einer Bromalkylverbindung, welche die initiiierende Spezies zur Verfügung stellt, und einem Übergangsmetallkomplex Mt^m/L in einem niedrigen

Oxidationszustand. Der Komplex wird vorwiegend aus Kupfer(I)-bromid oder -chlorid und Aminliganden gebildet. Der Übergangsmetallkomplex dient als Aktivator, der die konzertierte homolytische Spaltung des Alkylhalogenids vorwiegend über einen *inner-sphere electron transfer* (ISET) katalysiert. Im Anschluss stellt sich das ATRP-Gleichgewicht (siehe Schema 2-8) zwischen propagierender Kette P_n und schlafender Spezies P_nX mit konstanten Reaktionsgeschwindigkeiten ein. Dabei nimmt der Metallkomplex durch die Aufnahme des Halogenids in seine Koordinationssphäre einen höheren Oxidationszustand an, $X - Mt^{m+1}/L$.



Schema 2-8: Mechanismus der ATRP mit Aktivierungs- und Deaktivierungsgleichgewicht, sowie der radikalischen Polymerisation und ihren Abbruchreaktionen (a). Weiterführend die Darstellung der möglichen Elektronenübergänge (b).¹³⁶

Die Reaktionsgeschwindigkeit der ATRP ist, wie aus Schema 2-8 hervorgeht, abhängig von der Propagationsgeschwindigkeit k_p sowie von der Konzentration der aktiven Radikale $[P_n^{\bullet}]$ und der Monomere $[M]$. Da die Konzentration der Radikale von dem vorgelagerten ATRP Gleichgewicht der aktiven und schlafenden Spezies abhängig ist, müssen ebenfalls die Konzentrationen der schlafenden Spezies $[P_nX]$, des Aktivators $[Cu^I/L]$ und Deaktivators $[X - Cu^{II}/L]$ sowie dessen Gleichgewichtskonstante K_{ATRP} in der kinetischen Betrachtung berücksichtigt werden (siehe Gleichung 2-5).¹³⁶

$$R_p = k_p[M][P_n^{\bullet}] = k_p K_{ATRP} \frac{[P_nX][Cu^I/L][M]}{[X - Cu^{II}/L]} \quad \text{Gleichung 2-5}$$

Die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit veranschaulicht die Komplexität der ATRP, was einerseits die Herausforderung birgt, ein passendes System zu finden, jedoch auch die Chance bietet, es nach Belieben zu modifizieren und einzustellen. Für den Idealfall der schnellen Initiierung sowie der Abwesenheit von Terminierungs- und Übertragungsreaktionen wird die Dispersität des Molekulargewichts weiterhin vom vorgelagerten Gleichgewicht und dem Monomerumsatz p bedingt (siehe Gleichung 2-6).¹³⁶

$$D = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{DP_n} + \left(\frac{k_p[P_nX]}{k_{deact}[X - Cu^{II}/L]} \right) \left(\frac{2}{p} - 1 \right) \quad \text{Gleichung 2-6}$$

Es resultiert eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung, welche ein Indikator für die Kontrolle einer Polymerisation darstellt und bei einer schnellen Deaktivierung der wachsenden Kette zu

einem kleineren Quotienten k_p/k_{deact} führt. Dies bedeutet in der praktischen Umsetzung, dass bei einem konstanten Monomer/Katalysator System eine Schmälerung der Molekulargewichtsverteilung durch Erhöhung der Konzentration des Deaktivators, Verringerung der Konzentration der schlafenden Spezies und Erhöhung des Umsatzes möglich ist. Da das Aktivierung/Deaktivierungs-Gleichgewicht k_{act}/k_{deact} stark von den Strukturen der Liganden, der Monomere und der schlafenden Spezies sowie von den Reaktionsparametern (Lösungsmittel, Temperatur und Druck) abhängig ist, wird im Folgenden auf die wichtigsten Elemente eingegangen.¹³⁶

Allgemein gilt, dass sich die Gleichgewichtskonstante stark mit steigender Temperatur und Polarität des Lösungsmittels, welches die Stabilisierung der Cu(II)-Spezies fördert, erhöht. Bekanntlich liegt das Aktivierungs/Deaktivierungs-Gleichgewicht der ATRP stark auf der Seite der deaktivierten Spezies und verläuft daher sehr schnell. Hierbei spielt die Deaktivierungsrate, welche mit $k_{deact} > 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ sehr hoch ist, keine regulierende Rolle. Das ATRP-Gleichgewicht wird maßgeblich durch die Auswahl des Liganden und der schlafenden Alkylhalogenid-Spezies bestimmt, welche für die Aktivierungskonstante entscheidend sind.¹³⁶

Die Reaktivität des Alkylhalogenids ist zum einen von der Struktur der Alkyl-Gruppe abhängig und zum anderen von der Art des (Pseudo)Halogens. So wirkt sich ein positiver mesomerer und induktiver Effekt des Alkylrestes aktivierend auf die homolytische Spaltung aus, wodurch sie das Radikal stabilisieren. Allgemein kann die Aktivitätsreihenfolge tertiäres > sekundäres > primäres Alkylhalogenid formuliert werden, welche in Abbildung 2-4 bei den Reaktivitäten verschiedener Alkylhalogenide wiederzufinden ist. Ebenso entscheidend ist dabei das Halogen. Je besser das Radikal über den Atomradius stabilisiert werden kann, desto größer ist die Dissoziationsenthalpie, was sich in der Reaktivitätsreihenfolge widerspiegelt $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$. In jedem Fall sind Pseudohalogenide weniger reaktiv als Halogenide.^{136, 139}

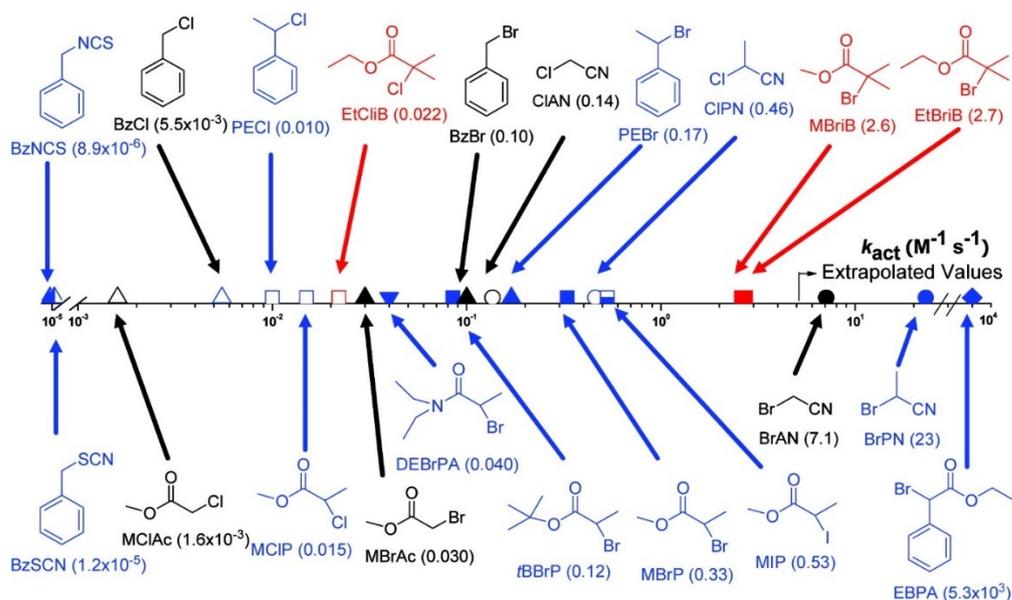


Abbildung 2-4: ATRP-Aktivierungsratenkonstanten für verschiedene Initiatoren mit Cu(I)/PMDETA mit X= Br oder Cl in MeCN bei 35 °C mit tertiärem (rot); sekundärem (blau) und primärem (schwarz) (Pseudo)Halogenid. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.¹³⁹ Copyright © 2007, American Chemical Society.

Die ATRP wird stärker von polaren als von sterischen Effekten beeinflusst, was sie von den anderen RDRPs unterscheidet. Demnach sind beispielsweise Methacrylate in der RAFT und NMP reaktiver als Acrylnitril. Hingegen sieht die Reaktivitätsreihe in der ATRP wie folgt aus – Acrylnitril > Methacrylate > Acrylate \approx Styrol > Acrylamide. Die Reihenfolge kann durch einen Halogenaustausch umgekehrt werden, welches eine Besonderheit der ATRP darstellt. Matyjaszewski und seine Gruppe wiesen dies nach, indem sie ein Brom-terminiertes Polyacrylat mittels CuCl-Katalysators um Methacrylateinheiten erfolgreich erweiterten. Dies ist möglich, da das sich bildende Methacrylatchlorid-Kettenende unreaktiver ist als das Acrylatbromid.^{140, 141} Neben dem Alkylhalogenid haben die Liganden des Kupferkomplexes einen großen Einfluss auf die Reaktivität und die Kontrolle der ATRP.

In Abbildung 2-5 sind gängige stickstoffhaltige Liganden nach ihrer Aktivierungsrate aufgetragen, die ebenfalls von der Gruppe von Matyjaszewski näher analysiert wurden.¹⁴² Hierbei zeigen die Metallkomplexe in Abhängigkeit der Art der Stickstoffverbindung, der Zähigkeit der Liganden und der Anordnung der Stickstoffe im Liganden zueinander unterschiedliche Reaktivitätsreihenfolgen.

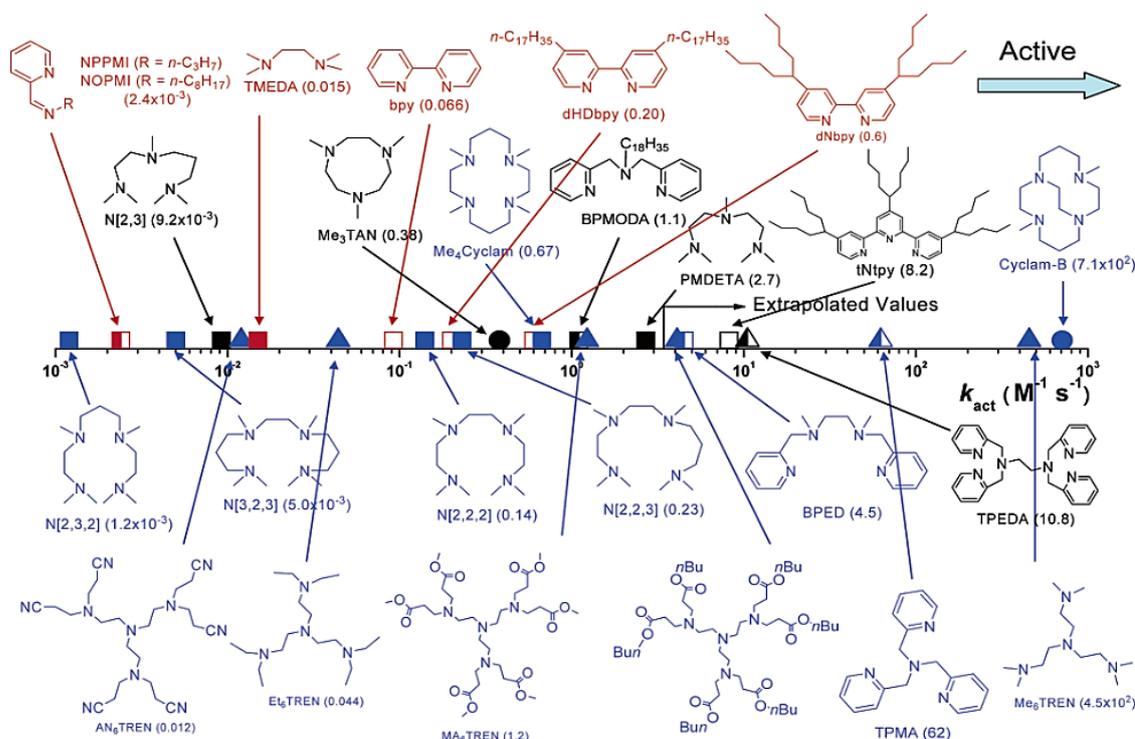


Abbildung 2-5: ATRP-Aktivierungsratenkonstanten für verschiedene Liganden mit Ethyl-2-bromisobutyrat (EtBrIB) in Gegenwart von Cu^Y mit Y = Br oder Cl in MeCN bei 35 °C. Mit Kennzeichnung der Anzahl der Stickstoffatome im Liganden mit N2 (rot), N3 (schwarz), N4 (blau) sowie der Stoffklasse und Struktur des Liganden mit Amin/Imin (ausgefüllt), Pyridin (leer), gemischt (halb-gefüllt) und linear \blacksquare ; verzweigt \blacktriangle , cyclisch \triangle . Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.¹⁴² Copyright © 2006, American Chemical Society.

So gilt allgemein für die Cu-Komplexaktivität in der ATRP folgende Reihenfolge der Liganden: Zweizählig > vierzählig (linear) > dreizählig > vierzählig (zyklisch) > vierzählig (verzweigt) > vierzählig (zyklisch-verbrückt). Zudem zeigen Liganden mit einer C2 Brücke

zwischen den Stickstoffen eine deutlich höhere Aktivität als Liganden mit C3 und C4 Brücken (C2 » C3 > C4). Weiterhin gilt bezogen auf die Art der Stickstoffverbindung folgende Reihenfolge für die Aktivität des Komplexes: Pyridine ≈ aliphatische Amine > Alkylimine » Arylimine > aromatische Amine. Diese Reihenfolge stellt jedoch nur eine Tendenz dar, da übergeordnet die Komplexstruktur den größeren Einfluss auf die Aktivität besitzt.¹⁴² Anhand elektrochemischer Untersuchungen zeigte sich, dass die Aktivität der Katalysatoren sehr gut mit den gemessenen RedOx-Potentialen der Systeme korrelieren, weshalb neue Katalysatorsysteme mit Hilfe der Cyclovoltammetrie auf ihre Aktivität in der ATRP untersucht werden können.

Entscheidend für eine erfolgreiche ATRP ist somit die Dynamik der Austauschreaktion sowie die Stabilität des gebildeten Übergangsmetallkomplexes. Allgemein gilt für eine optimale Austauschreaktion, dass k_{deact} so groß wie möglich sein sollte, um eine optimale Kontrolle über die Polymerisation zu erhalten. Dies ist gegeben, wenn bei der Umlagerung vom L / Cu^{II}-X zum L / Cu^I die Komplexorganisation am wenigsten beeinflusst wird und der Austausch ohne aufwendige Umlagerungen stattfindet, was z.B. durch die Verwendung eines verzweigten vierzähligen Liganden gegeben ist. Hinsichtlich der Stabilitätskonstanten zeigt sich, dass die Konstante der Cu^{II}-Spezies mit den Liganden sowie mit dem Halogenid (F > Cl > Br > I) deutlich größer ist als die der Cu^I-Spezies. Hierbei beeinflussen die Konzentration und die Polarität des Lösungsmittels das Dissoziationsgleichgewicht der Cu^I- und Cu^{II}-Komplexe. Demnach hat das Lösungsmittel einen großen Einfluss auf die katalytische Spezies und somit indirekt auf die Polymerisation. Laut Matyjaszewski sollte ein idealer Katalysator für eine ATRP eine hohe Gleichgewichtskonstante K_{ATRP} aufweisen, jedoch gleichzeitig eine sehr große Deaktivierungskonstante k_{deact} besitzen, welches zur Folge hat, dass k_{act} groß ausfallen muss. Die unterschiedliche Aktivität der Monomere wird in diesem Fall über die Katalysatorkonzentration kompensiert. Bei aktiveren Kettenenden wird somit eine geringere Konzentration des Katalysators verwendet.¹³⁶ Die Deaktivierungsrate hat vor allem einen großen Einfluss auf den Erhalt der Endgruppe einer wachsenden Kette, was insbesondere bei der Herstellung von Polymeren mit komplexeren Architekturen, wie *Graft*- oder Blockcopolymeren, sowie für das Einbringen von Endgruppenfunktionalitäten von großer Bedeutung ist.

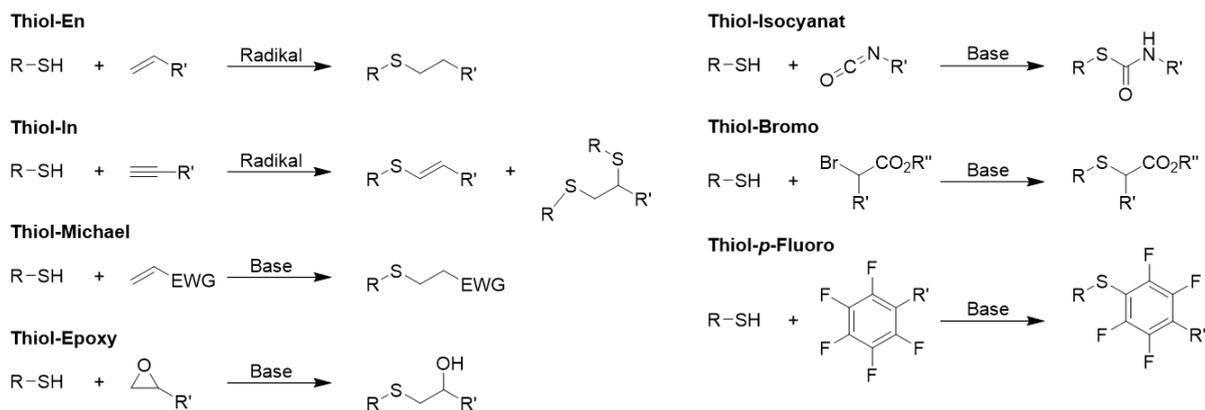
Seit den Anfängen der ATRP wurde die Technik sukzessive weiterentwickelt. Im Hinblick auf die industrielle Anwendung wurde zunächst der Fokus auf einen unempfindlicheren Einstieg in die Polymerisation und auf die Reduktion der Katalysatorkonzentration gelegt. Hieraus entwickelten sich die bekannten „*low ppm*“-Kupfer-ATRPs, wie die *Activator Regenerated by Electron Transfer* (ARGET) ATRP, *Initiators for Continuous Activator Regeneration* (ICAR) ATRP und *Supplemental Activators and Reducing Agents* (SARA) ATRP. All diese Methoden beruhen auf der Regeneration des Aktivators Cu^I/L, was zu Beginn des Kapitels ebenfalls in Schema 2-8 veranschaulicht wurde. Durch diese Weiterentwicklung ist es möglich, Kosten zu senken, den Prozess einfacher und umweltfreundlicher zu gestalten, ein optisch vergleichbares Produkt zu anderen radikalischen Polymerisationen zu liefern und Produkte für die medizinische Anwendung zu erzeugen. Mit dem immer besseren mechanistischen Verständnis über die ATRP und die Rolle des RedOx-Systems war der Schritt zur *Electrochemically mediated ATRP* (eATRP), der *photoATRP* und *Metal-Free ATRP* nicht mehr weit. Diese ATRP-Methoden weisen durch ihren externen *Stimulus* eine zusätzliche Dimension der Kontrolle auf und ermöglichen, neben vielen

weiteren Vorteilen, eine *on/off* Schaltbarkeit der Polymerisation. Detaillierte Informationen zu den Neuerungen, wie zum Beispiel ihren Mechanismen, Anwendungsbereichen, Vorteilen und Nachteilen können der umfangreichen Literatur entnommen werden.^{136, 143}

Neben den lebenden Polymerisationen, die meist einer Reaktivitätsreihenfolge unterworfen sind, kann ebenfalls die Kupplungsreaktion zur Herstellung von wohldefinierten Blockcopolymeren verwendet werden, die im Folgenden näher beschrieben wird.

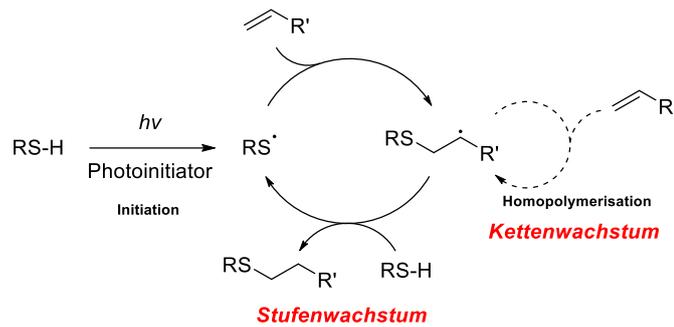
2.1.3 Kupplungsreaktionen endfunktionalisierter Homopolymere - Thiol-En-„Click“-Reaktion

Zu Beginn der 50er Jahre wurde nach der Entdeckung der synthetischen Polymere die Synthese wohldefinierter *Graft*- und Blockcopolymere angestrebt, die aufgrund der Kombination verschiedener Polymere in einem Makromolekül einzigartige physikalische Eigenschaften versprachen. Dies gelang jedoch erst mit dem Durchbruch der lebenden Polymerisation, welche neben der direkten Polymerisation von Blockcopolymeren ebenfalls die Synthese von Homopolymeren mit einer engen Molekulargewichtsverteilung und definierten Endfunktionalitäten ermöglicht.^{64, 83, 144, 145} Zuvor war der Zugang zu Blockcopolymeren durch verschiedene Techniken möglich, die jedoch immer von diversen Nebenreaktionen begleitet wurden und demzufolge nicht zu wohldefinierten Blockcopolymeren führten. Ein Ansatz, der auch später weiterverfolgt wurde, war die Kupplung von endfunktionalisierten Homopolymeren.⁶³ Diese Synthesestrategie benötigt hocheffiziente Kupplungsreaktionen sowie eine aussagekräftige Polymeranalytik, um die Verunreinigung durch Homopolymer so gering wie möglich zu halten.¹⁴⁶⁻¹⁴⁸ Mit der Einführung der Click-Chemie im Jahre 2001 durch Sharpless, welcher unter diesem Begriff verschiedenste Reaktionen mit quantitativen Ausbeuten, guter Zugänglichkeit, hoher Selektivität, milder Reaktionsführung und schnellem Reaktionsverlauf zusammenfasste, gewann diese Strategie erneut an Bedeutung.¹⁴⁹ Infolge der außergewöhnlichen Errungenschaften und der großen Bedeutung im Bereich der Chemie, der Biochemie sowie der Materialwissenschaften in den letzten Jahrzehnten, erhielten Sharpless, Bertozzi und Meldal 2022 den Nobelpreis in Chemie für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der Click-Chemie.¹⁵⁰ Hinter dem Begriff verstecken sich effiziente Reaktionen, wie die Azid-Alkin-Cycloaddition, die Diels-Alder Cycloaddition, Triazolindion(TAD)-basierte Chemie, verschiedene Carbonylreaktionen, wie die Oxim/Hydrazin-Bildung, sowie eine Vielzahl an Kupplungsreaktionen mit Thiolen, weswegen sie oft als Thiol-X-Click-Reaktionen bezeichnet werden.^{78-80, 151} Oft kann das Thiol durch ein Amin ausgetauscht werden, woraus sich eine vergleichbar effiziente Reaktion ergibt, wie bei der Amin-Epoxid Reaktion.⁸⁰ Eine Übersicht der Thiol-X-Reaktionen ist dem Schema 2-9 zu entnehmen.



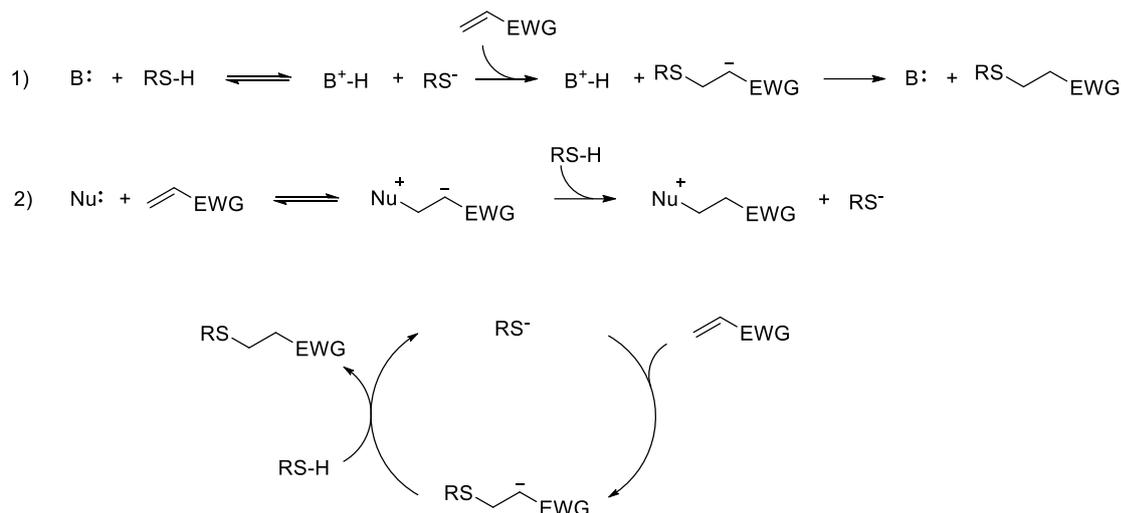
Schema 2-9: Übersicht verschiedener Thiol-X-Click-Reaktionen, bei denen Thiole mit unterschiedlichen Elektrophilen umgesetzt werden.^{78-80, 151}

Im Folgenden wird der Fokus auf die Thiol-En-Reaktion gerichtet, die bereits 1905 Anwendung fand. Sie wurde jedoch erst viele Jahre später, genau genommen im Jahr 2007 als Click-Reaktion in der Polymerchemie wahrgenommen.^{152, 153} Allgemein wird zwischen der radikalischen Thiol-En-Addition an Doppelbindungen und der anionischen Thiol-Michael-Addition an elektronenarmen Doppelbindungen unterschieden.¹⁵⁴ Beide Reaktionen verhalten sich komplementär zueinander, da der radikalische Mechanismus effektiver bei elektronenreichen Systemen verläuft und aufgrund des elektrophilen Charakters des Thiyl-Radikals nur unvollständig bei elektronenarmen oder konjugierten Systemen abläuft. Der radikalische Mechanismus (vgl. Schema 2-10) beinhaltet die Initiierung, die Propagation und abschließend den Kettentransfer. Dabei erfolgt die Initiierung durch die Bildung eines Thiyl-Radikals, das mit einem terminalen elektronenreichen Alken regioselektiv, in Form der Anti-Markownikow-Addition, reagiert. Das entstehende Kohlenstoff-zentrierte Radikal abstrahiert anschließend ein Proton eines weiteren Thiols, wodurch das Thiol-En-Addukt entsteht. Der Erfolg der Click-Reaktion beruht auf der deutlich schnelleren Kettentransferreaktion im Vergleich zur Kettenpropagation. Aus diesem Grund finden Thiole ebenfalls Anwendung als Regler bei der freien radikalischen Polymerisation.^{155, 156} Die initialen Radikale können einerseits durch den Einsatz eines Radikalstarters, wie beispielsweise Azobisisobutyronitril (AIBN), erzeugt werden oder photoinduziert mit Hilfe von Photoinitiatoren, wie Benzophenon, Photoredoxsystemen sowie mittels lichtinduzierter homolytischer Spaltung der S-H Bindung. Die photoinduzierten Methoden gelten nachweislich als effizienter, da sie toleranter gegenüber anderen funktionellen Gruppen sind und eine schnellere Kinetik aufweisen, wohingegen die thermisch induzierten Reaktionen eher zu Nebenreaktionen tendieren.^{80, 154} Die radikalische Thiol-En-Click-Reaktion wird oft zur Ausbildung von Netzwerken sowie zur Vernetzung verschiedener Materialien verwendet, aber auch zur Postfunktionalisierung von Polymeren mit kleineren Molekülen.^{80, 157} Sie eignet sich jedoch nicht zur Herstellung von Polymerkonjugaten im Sinne der Click-Chemie, da ein vollständiger Umsatz und kurze Reaktionszeiten nur mit Hilfe eines deutlichen Überschusses an Thiol-funktionalisierten Polymeren möglich ist, was jedoch im Anschluss eine aufwendige Aufreinigung des Produktes bedarf.¹⁵⁷



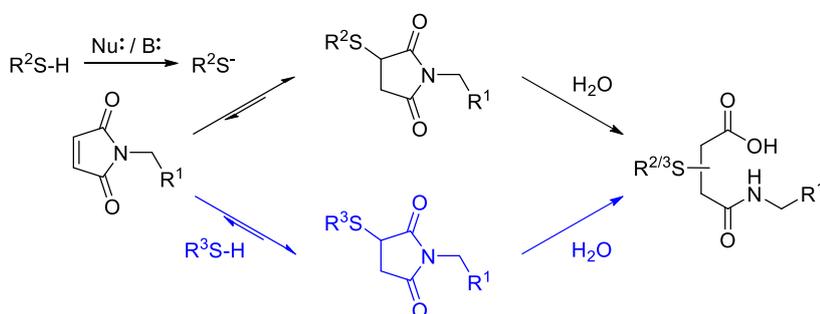
Schema 2-10: Mechanismus der photoinduzierten, radikalischen Thiol-En-Addition.^{80, 157}

Polymerkonjugate sowie Biokonjugate lassen sich dagegen hervorragend mit der Thiol-Michael-Addition realisieren. Auch die Funktionalisierung von Polymeren und Materialoberflächen ist, wie bei der zuvor beschriebenen radikalischen Thiol-En-Reaktion, möglich. Die Thiol-Michael-Reaktion kann entweder basenkatalysiert durch die Deprotonierung des Thiols R-SH oder durch einen nucleophilen Angriff des Michael-Akzeptors initiiert werden. Beim Angriff eines Nucleophils (Nu) deprotoniert das gebildete zwitterionische Intermediat ein Thiol. Beide Initiationsschritte enden somit in der Bildung eines Thiols R-S⁻. Der Reaktionszyklus beginnt mit der anionischen Spezies R-S⁻, welche die elektronenarme Doppelbindung angreift. Das sich bildende Carbanion deprotoniert ein Thiol, um Elektroneutralität zu erlangen, womit das gewünschte Thiol-Michael-Addukt entsteht. Das deprotonierte Thiol startet infolgedessen den nächsten Reaktionszyklus. Der zuvor beschriebene Reaktionsmechanismus kann dem Schema 2-11 entnommen werden. Als Basen werden oft Amine verwendet, wobei ihre Reaktivität mit steigender Substitution (primär > sekundär >> tertiär) abnimmt. Als Nucleophile werden oft Phosphine verwendet, bei denen die Reaktivität mit der Abnahme der Phenylreste am Phosphor ($n\text{Pr}_3\text{P} > \text{PMe}_2\text{Ph} > \text{PMePh}_2 > \text{PPh}_3$) steigt. Allgemein ist die Reaktivität der Phosphine um zwei Größenordnungen höher als die von primären Aminen, was Reaktionen bei sehr geringer Katalysatorkonzentration ermöglicht. Dennoch wird das Nucleophil, anders als die Base, nicht zurückgewonnen, sondern endet als Nebenprodukt im Reaktionsgemisch. Eine weitere wichtige Komponente, die ebenfalls großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, ist der Michael-Akzeptor. Es zeigt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Thiol-Michael-Addition mit der Elektrophilie der Doppelbindung korreliert, woraus sich folgende Aktivitätsreihenfolge – Maleimid > Vinylsulfon > Acrylate/Acrylamide > Acrylonitril > Methacrylate/Methacrylamide - ergibt.



Schema 2-11: Mechanismus der anionischen Thiol-Michael-Addition. Im Gegensatz zur radikalischen Thiol-En-Addition findet die Thiol-Michael-Addition an elektronenarmen Alkenen statt (EWG: electron-withdrawing group).⁸⁰

Eine sehr gut untersuchte Thiol-Michael-Addition ist die Thiol-Maleimid-Reaktion.^{80, 158} Dieses System weist eine sehr hohe Reaktivität auf, welches auch in wässrigem Medium ohne Katalysator abläuft und somit vielseitig in biologischen Systemen Anwendung findet.^{80, 159, 160} Hervorzuheben ist ebenfalls die hohe thermische Stabilität des Addukts,^{161, 162} welche bis über 200 °C reicht sowie die steuerbare Reversibilität des Systems,¹⁶³⁻¹⁶⁵ das ein breites Spektrum für die Anwendung liefert. Um das System optimal auszunutzen, ist das Wissen über den grundlegenden Mechanismus und seiner möglichen Reaktionswege, der energetischen Zustände sowie der Einflüsse einzelner Komponenten (Base, Nu, Lösungsmittel, Temperatur, Thiol-Spezies) auf das System essenziell, welches detailliert der Literatur zu entnehmen ist.^{164, 166-168} Im Schema 2-12 sind die verschiedenen Gleichgewichte der Thiol-Maleimid-Reaktion dargestellt, sowie mögliche Reaktionswege, welche die Stabilität oder den Abbau fördern.



Schema 2-12: Übersicht des Thiol-Maleimid-Systems. Maleimide können mit Thiol-Anionen (oben) oder Thiolen (unten) in einer Thiol-Michael-Addition zu Thiosuccinimiden reagieren. Die Addition ist reversibel und das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Thiosuccinimide, welche instabil sind und in Anwesenheit von Wasser unter Ringöffnung hydrolysieren.^{165, 167, 168}

In dieser Arbeit steht insbesondere die Synthese von Diblockcopolymeren im Vordergrund, weshalb im Folgenden der Stand der Literatur im Bereich Kupplungsreaktionen von endfunktionalisierten Homopolymeren zur Herstellung von linearen Polymeren vorgestellt wird. Die Anzahl der Kombinationen aus Polymerisationstechniken und der Art der Endgruppen- bzw. Kupplungschemie ist enorm, dennoch weisen nur wenige Reaktionen einen ausreichend hohen Umsatz (>95 %) auf, um ein Produkt mit ausreichend hoher Reinheit zu erzeugen. Essenziell ist hierfür allerdings nicht nur die Effektivität der Kupplungsreaktion, sondern vielmehr die Reinheit der Ausgangsmaterialien und eine möglichst genaue Charakterisierung der Homopolymere, da anderenfalls ein Überschuss eines der Homopolymere vorliegt. In solch einem Fall sollte, um die Synthese weiterhin interessant für die Anwendung zu gestalten, der Reinigungsschritt einfach zu implementieren sein und zu einem reinen Produkt führen. Die zuvor vorgestellten Click-Reaktionen bieten mit ihrer quantitativen Ausbeute und ihrem schnellen Reaktionsverlauf bei milden Bedingungen eine hervorragende Basis. Die am häufigsten verwendete Click-Reaktion stellt die kupferkatalysierte Azid-Alkin-Click-Reaktion (CuAAC) dar, die sich zudem in der Herstellung reiner linearer BCPs bewährt hat.^{78, 145} Besonders kompatibel ist diese Art der Kupplung mit der ATRP und Grignard-Metathese (GRIM), da jeweils die Halogen-Endgruppe einfach und effektiv in ein Azid überführt werden kann. Weiterhin kann eine Vielzahl funktioneller Endgruppen beliebig über den ATRP-Initiator und das RAFT-Agent sowie bei den ionischen Polymerisationen über entsprechende Abbruchreagenzien eingeführt werden, was meist mit synthetischem Mehraufwand verbunden ist.^{145, 169} Besonders effizient zeigt sich ebenfalls die Hetero-Diels-Alder (HDA) Reaktion von RAFT-Polymeren mit Dienen, welche beispielsweise in Wasser bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten (15 min) vollständig abläuft.¹⁷⁰ Hervorzuheben ist die Zugänglichkeit von hochmolekularen Diblockcopolymeren ($100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) mittels HDA-Click-Reaktion, die in der Literatur für keine andere Kupplungsreaktion beschrieben ist.¹⁷¹ Eine weitere nennenswerte Diels-Alder-Reaktion stellt die Addition von 1,2,4-triazoline-3,5-dion (TAD) funktionalisierten Polymeren mit Dienen dar, welche ohne Katalysator unter milden Reaktionsbedingungen extrem schnell verläuft (< 5 s).¹⁷² Besonders interessant an der TAD-Gruppe ist die vielseitige Anwendbarkeit. So zeigt beispielsweise die Adduktbildung dieser Gruppe mit einem Indol unter Temperatureinfluss ($120 \text{ }^\circ\text{C}$) ein reversibles Verhalten. Billiet *et al.* kombiniert beide Click-Reaktionen und beschreibt in seiner Arbeit die Trans-Click-Reaktion des Indol-Addukts in Anwesenheit eines Diens bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$, welches sich sehr gut für dynamische Polymersysteme eignet.¹⁷³ Obwohl die Thiol-En Click-Reaktion unter den Kupplungsreaktionen stark vertreten ist, findet sie in den linearen Blockcopolymersynthesen eher selten Anwendung. Jedoch tritt die Thiol-Maleimid-Reaktion öfter in der Bildung von Peptid/Polymerkonjugaten auf, die beeindruckende Molekulargewichte ($167 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) aufzeigen.¹⁷⁴ Tabelle 2-1 zeigt eine Übersicht der Arbeiten, welche sich mit der Synthese von linearen Blockcopolymeren mittels Kupplung von endfunktionalisierten Polymeren befassen.

Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Synthesemethoden stellen vielseitige Strategien zur Herstellung der gewünschten hochfunktionellen BCPs dar, die aufgrund ihrer Fähigkeit zur Phasenseparation einen enormen Beitrag für zukünftige Technologien leisten. Die hier adressierte Phasenseparation wird im folgenden Kapitel näher betrachtet.

Tabelle 2-1: Übersicht Literatur-bekannter Kupplungsreaktionen für lineare BCPs.

Monomer	System	Technik	Kupplung	Parameter	$M_{n,BCP}/$ $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	\bar{D}
ϵ -CL/NIPAM ¹⁷⁵	AB	RAFT/ AROP	TAD-DA	DCM/RT/45 min	10	1,4
EO/ <i>n</i> -BA ¹⁷²	AB	RAFT/ ATRP	TAD-DA	DCM/RT/<5 sec	9	1,3
Styrol/Isobornyl- acrylat ^{171, 176}	AB	RAFT/ ATRP	HDA	CHCl ₃ /TFA/RT/2 h	100	1,1
Carbonate/ ϵ -CL ¹⁷⁷	AB	ROP	DA	Toluol/110 °C/48 h/ N ₂	10	1,1
Styrol/EG ¹⁷⁸	AB	NMP	CuAAC	THF/Cu(PPh ₃) ₃ Br/ DIPEA/RT/16 h	13	1,2
3AT/EO ¹⁷⁹	AB	GRIM	CuAAC	DMF/CuBr/PMDETA 40 °C/24 h/N ₂	22	1,2
3HT/NSS ¹⁸⁰	AB	GRIM/ RAFT	CuAAC	150 °C/3 h/N ₂	19	1,3
MC/Styrol/EG ¹⁸¹	AB	Poly- insertion /ATRP	CuAAC	THF/CuI/DBU/40 °C 24 h/N ₂	54	1,7
Styrol/EtOx ^{182, 183}	AB	ATRP	CuAAC	THF/CuBr/PMDETA 35 °C/24 h/N ₂	17	1,1
VFc/Isobutylen ¹⁸⁴	AB	AP	RSiMe ₂ Cl/ R-	0 °C/3 h/N ₂	19	1,1*
Styrol/ ϵ -CL ¹⁸⁵	AB	RAFT/ ROP	HDA	TFA/50 °C/2 h	5	1,2
VAc/ D,L-Lactid ¹⁸⁶	AB	RAFT/ ROP	CuAAC	DMSO/CuBr/PMDET 45 °C/20 h/N ₂	19	1,3
Styrol/BA/MMA ¹⁸⁷	(BAB) _n	ATRP	CuAAC	DMF/CuBr/PMDETA RT/N ₂	59	1,6
Styrol/PEG/MMA ¹⁸⁸	ABC	ATRP	DA/CuAAC	DMF/CuBr/PMDETA / 120 °C/36 h/N ₂	10 ^b	1,1
MA/Styrol/ <i>t</i> -BA ¹⁶⁹	ABC	ATRP	CuAAC	THF/CuBr/RT/18 h/ N ₂	15 ^b	1,2
Styrol/Butadien ¹⁸⁹	(AB) _n	AP	NCO	THF/DBTDL/40 °C/ 150 h	321	1,8

HPMA/Peptid/EO ¹⁹⁰	(ABC) _n	RAFT	Thiol-En	MeOH/RNH ₂ /RT/ 24 h	164	1,1
HPMA/Peptid ¹⁷⁴	(AB) _n	RAFT	CuAAC	H ₂ O/CuSO ₄ /RT/12 h N ₂	291	1,1
NIPAM/DMAEMA ¹⁹¹	(AB) _n	RAFT	Aminolyse, Oxidation	MeOH/RNH ₂ / O ₂ /24 h	167	2,8

N-(2-Hydroxypropyl)methacrylamid (HPMA), *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM), (Dimethylamino)ethylmethacrylat (DMAEMA), Ethylenoxid (EO), Dibutylzinndilaurat (DBTDL) Propagylether (Pg2O)

*nach Aufreinigung

2.2 Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren

Die Phasenseparation beschreibt einen Entmischungsprozess von Materie, der nicht nur in Polymeren anzutreffen ist. Mischung und Entmischung stellen allgegenwertige physikalische Prozesse dar, ohne die ein Leben nicht möglich wäre, denn auch Zellmembranen basieren auf dem Prinzip der Phasentrennung. Weiterhin beruhen viele Funktionen im Körper auf Mischungsprozessen, die durch Konzentrationsgefälle (osmotischer Druck) hervorgerufen werden. Mischungs- und Entmischungsprozesse aufgrund von Affinitäten sind so effizient, dass sie ebenfalls vielseitig Anwendung in industriellen Verfahren finden. Doch was steckt in der Theorie eigentlich hinter diesen Prozessen? Dies gilt es in diesem Kapitel darzustellen und im Anschluss das Verhalten von Blockcopolymeren in verschiedenen Systemen, wie im Reinstoff (Bulkmaterial), in Lösung und im *Confinement* darzustellen.

2.2.1 Thermodynamik von Polymerlösungen

Um den Prozess der Entmischung zu beschreiben, muss zunächst die Thermodynamik von Mischungen näher betrachtet werden. Der Zustand eines Systems wird in der Thermodynamik durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Gleichung 2-7) beschrieben. Hierbei gibt die Änderung der Zustandsgröße der Freien Enthalpie ΔG , oder auch Gibbs-Energie, an, ob ein Prozess bevorzugt abläuft ($\Delta G < 0$) oder thermodynamisch gehindert ist ($\Delta G > 0$), sei es bei einer chemischen Reaktion oder bei einer physikalischen Mischung. Allgemein setzt sich die Änderung der Freien Enthalpie aus der Änderung der Enthalpie ΔH und der Entropie ΔS eines Systems bei einer bestimmten Temperatur zusammen.^{192, 193}

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Gleichung 2-7

Bei chemischen Prozessen wird die Gibbs-Energie G nicht nur als eine Funktion der Temperatur und des Drucks, sondern auch der Stoffmenge aller Komponenten i betrachtet. Somit lässt sich ein System nach Ableitung der einzelnen Komponente wie folgt beschreiben (Gleichung 2-8):

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT - \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j(j \neq i)} dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{Gleichung 2-8}$$

Für die partielle Ableitung der Gibbs-Energie der Komponente i nach der Stoffmenge ergibt sich die molare Gibbs-Energie. Sie ist von großer Bedeutung für die Beschreibung von Zustandsänderungen chemischer Systeme, weshalb sie als eigene Größe, dem chemischen Potential μ_i , eingeführt wird. Es ergibt sich bei konstantem Druck p und konstanter Temperatur T , welches dem Fall einer idealen Mischung entspricht, folgender Zusammenhang¹⁹³:

$$\mu_i = G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j(j \neq i)} \quad \text{Gleichung 2-9}$$

Bei der Betrachtung des Mischungsvorgangs wird der Ausgangszustand (Standardzustand) des Systems G_0 , der den Reinstoffen entspricht, dem Endzustand G_m , der die Mischung dieser Stoffe darstellt, gegenübergestellt und die Änderung des Systems ΔG_m bestimmt.

$$\Delta G_m = G_m - G_0 = \sum_i n_i \mu_i - \sum_i n_i \mu_i^0 \quad \text{Gleichung 2-10}$$

In der klassischen Thermodynamik wird ein Mischungsvorgang durch das chemische Potential beschrieben, welches sich aus dem chemischen Potential des Reinstoffes μ_i^0 und einem zusätzlichen Term, der die Abweichung zum Reinstoff darstellt, zusammensetzt.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \quad \text{Gleichung 2-11}$$

Für den Fall eines idealen Mischungsvorgangs gilt konstantes Volumen, Temperatur und Druck, wodurch der Beitrag der Gibbs'schen Mischungsenthalpie ΔG_m ausschließlich über die Änderung der Entropie erhalten wird, woraus folgt:^{192, 193}

$$\Delta G_m^{ideal} = G_m - G_0 = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad \text{Gleichung 2-12}$$

Da sich Gas- und Flüssigkeitsgemische nicht immer ideal verhalten, werden reale Mischungen im Allgemeinen über Aktivitäten a_i beschrieben, welche sich aus dem Stoffmengenbruch x_i und dem Aktivitätskoeffizienten f_i zusammensetzen. Der Aktivierungskoeffizient, als empirischer Parameter, beschreibt hierbei die Abweichung vom Idealfall.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i^l = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln f_i \quad \text{Gleichung 2-13}$$

Mit diesem Ansatz können verdünnte Mischungen mit unspezifischen Wechselwirkungen ausreichend beschrieben werden. Allerdings lassen sich komplexere Systeme, wie

beispielsweise Polymerlösungen oder Mischungen mit stärkeren Wechselwirkungen, nur mit hohem mathematischem Aufwand adäquat darstellen.

Bei der Herstellung von Polymermischungen handelt es sich meist um nahezu athermische Mischungsvorgänge, weshalb sie vorwiegend entropisch getrieben sind und zunächst mittels klassischer Thermodynamik wie folgt beschrieben wurden.

$$\Delta S_m^{ideal} = -R \sum_i n_i \ln x_i \quad \text{Gleichung 2-14}$$

Ein weiterer Ansatz stellt die Boltzmann'sche Definition der Entropie dar, welche dem statistischen Ansatz der Entropie in der Thermodynamik entspricht. Der Entropie Term (siehe Gleichung 2-15) beinhaltet bei dieser Definition die Boltzmann-Konstante k_B und Ω , welches der Anzahl der unterscheidbaren Möglichkeiten entspricht, Teilchen im System zu verteilen.¹⁹²

$$S = k_B \ln \Omega \quad \text{Gleichung 2-15}$$

In den 30er Jahren befasste sich Mayer *et al.* experimentell mit der Mischungsentropie von langkettigen Estern und beobachtete eine deutliche Diskrepanz zu den theoretischen Werten nach der klassischen thermodynamischen Betrachtung. Das abweichende Verhalten bei der Herstellung von Polymerlösungen erklärte er mit Hilfe eines statistischen Ansatzes, den er jedoch nur qualitativ beschrieb. Hierbei skizzierte er ein hypothetisches Gitter, bei dem eine Zelle entweder von einem Polymersegment oder einem Lösungsmittelmolekül besetzt ist. Es ist zu beachten, dass die Zellen mit den Polymersegmenten kontinuierlich miteinander verbunden sind, sich jedoch unregelmäßig durch das Gitter bewegen können. Die beobachteten Abweichungen der Entropie begründete er mit der erhöhten Anzahl an unterscheidbaren Zuständen des Systems.^{194, 195} Zu Beginn der 40er Jahre folgte die quantitative Beschreibung dieses Gittermodells unabhängig voneinander durch Flory und Huggins.^{195, 196} Heutzutage zählt die Flory-Huggins-Theorie zu den fundamentalen Errungenschaften zur Beschreibung von Polymerlösungen oder dem Phasenverhalten von Polymerblends sowie Blockcopolymeren.

Die kombinatorische Entropie ΔS_m^{comb} des isothermen und isobaren Mischungsvorgangs von Polymerlösungen wird basierend auf der statistischen Betrachtung des Gittermodells mit folgendem Ausdruck beschrieben, die Herleitung kann den Lehrbüchern entnommen werden:^{192, 195, 197}

$$\Delta S_m^{comb} = -k_B (N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) \quad \text{Gleichung 2-16}$$

Für die Mischung zweier Homopolymere A und B ergibt sich mit Einführung der Gaskonstante R , welche dem Produkt der Avogadro-Konstante N_A und der Boltzmann-Konstante k_B entspricht, sowie unter der Berücksichtigung des Polymerisationsgrades N , die Gleichung 2-17.

$$\Delta S_m^{comb} = -R \left[\left(\frac{\phi_A}{N_A} \right) \ln \phi_A + \left(\frac{\phi_B}{N_B} \right) \ln \phi_B \right] \quad \text{Gleichung 2-17}$$

Um der Kritik von Hückel zur Theorie binärer Lösungen¹⁹⁸ gerecht zu werden, erweiterte Flory die Theorie des Gittermodells, welches ausschließlich den entropischen Anteil der Mischung widerspiegelt. Hierzu führt er einen enthalpischen Beitrag ein, welcher die Beschreibung der Wärmeeffekte zulässt, die auf intermolekulare Wechselwirkungen der unterschiedlichen Moleküle im System beruht.¹⁹⁵ Allgemein können Wechselwirkungen in einem binären System durch drei Energien beschrieben werden. Hierunter zählen die Wechselwirkungsenergien zwischen Polymersegmenten derselben Spezies ε_{AA} sowie ε_{BB} und die Wechselwirkungsenergien von benachbarten Segmenten mit unterschiedlicher Polymerspezies ε_{AB} . Aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung wird für die Betrachtung des enthalpischen Terms ein Molekularfeldansatz verwendet, der lediglich die Anzahl der drei unterschiedlichen Wechselwirkungen im Mittel auf dem Gitter beschreibt. Diese Abschätzung erfolgt erneut über die Volumenbrüche der einzelnen Komponenten. Alle drei Wechselwirkungsenergien werden im dimensionslosen Wechselwirkungsparameter χ , auch „Flory-Parameter“ genannt, zusammengefasst (siehe Gleichung 2-19). Hieraus ergibt sich unter Berücksichtigung der Volumenanteile folgende Beschreibung für die Mischungsentropie ΔH_m einer Polymermischung.^{192, 197}

$$\Delta H_m = RT\phi_A\phi_B\chi \quad \text{Gleichung 2-18}$$

$$\text{mit} \quad \chi = \frac{z}{k_B T} \left[\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right] \quad \text{Gleichung 2-19}$$

z: Koordinationszahl, entspricht der Anzahl der nächsten Nachbarn für eine Gitterstelle.

Durch das Einsetzen der Mischungsentropie ΔS_m (Gleichung 2-17) und der Mischungsenthalpie ΔH_m (Gleichung 2-18) in die Gleichung der Freien Mischungsenthalpie ΔG_m ergibt sich der vollständige Ausdruck zur Beschreibung eines Gemisches aus zwei Polymeren (Gleichung 2-21).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Gleichung 2-20}$$

$$\Delta G_m = RT\phi_A\phi_B\chi - T \left(-R \left[\left(\frac{\phi_A}{N_A} \right) \ln\phi_A + \left(\frac{\phi_B}{N_B} \right) \ln\phi_B \right] \right) \quad \text{Gleichung 2-21}$$

Die freie Mischungsenthalpie ist somit maßgeblich vom Wechselwirkungsparameter χ , den Volumenanteilen ϕ der Polymere A und B sowie vom Polymerisationsgrad N abhängig. Bei der Betrachtung des Entropie-Terms fällt zunächst auf, dass dieser stets positiv ist und mit steigendem Polymerisationsgrad gegen Null verläuft. Demnach ist der Mischungsvorgang zunächst entropisch begünstigt. Dieser Effekt nimmt jedoch mit steigendem Molekulargewicht ab, da der Polymerisationsgrad N reziprok in den Term einfließt. Der Enthalpie-Term wird vom Wechselwirkungsparameter bestimmt, der im Fall eines binären Polymerblends vorwiegend positiv ist. Dabei überwiegen die Wechselwirkungen der Homopolymere mit derselben Chemie gegenüber denen der Homopolymere unterschiedlicher Chemie, was zu einem $\chi > 0$ führt. Bei der Betrachtung von Systemen mit hohem Polymerisationsgrad, überwiegt hingegen der

Enthalpie-Term, die freie Mischungsenthalpie wird positiv und es kommt zur Entmischung. Bei der zuvor getätigten Betrachtung handelt es sich um eine Vereinfachung, die jedoch an dieser Stelle zulänglich ist. In der Realität besitzt der Parameter χ ebenfalls einen entropischen Anteil, der die Abweichung der inneren Energie ΔU_m des Systems darstellt, was ihn somit Druck und Temperatur abhängig macht, denn $\Delta U_m = \Delta H_m - p\Delta V_m$.^{192, 197}

Da Blockcopolymere kovalent miteinander verbundene Homopolymere darstellen, können die hier vorgestellten theoretischen Grundlagen auf sie übertragen werden. Die Phasenseparation findet auf molekularer Ebene statt, welches einem nanoskaligen Bereich von 5 nm bis zu wenigen 100 nm entspricht.^{73, 199-201} Anders als bei Polymerblends findet die Entmischung nur auf mikroskopischer, jedoch nicht auf makroskopischer Ebene statt und kann folglich auch nicht zu einer vollständigen Entmischung führen.

Im Folgenden wird das Phasenverhalten von Blockcopolymeren unter verschiedenen äußeren Gegebenheiten betrachtet, um einen Eindruck über die Komplexität und Vielseitigkeit dieser besonderen Polymerarchitektur zu vermitteln, angefangen mit der Mikrophasenseparation der reinen Polymerschmelze.

2.2.2 Im Bulkmaterial

Die Herstellung eines Blockcopolymers bedeutet nicht zugleich das Vorliegen einer Phasenseparation. Vorwiegend wird eine amorphe, ungeordnete Substanz durch das Fällen eines Blockcopolymers nach der Synthese erhalten. Eine Selbstanordnung kann nachträglich durch die Erhöhung der Beweglichkeit der Kettensegmente hervorgerufen werden. Hierzu ist es üblich, eine Selbstanordnung aus einer konzentrierten Lösung zu induzieren. Weiterhin ist die Anordnung aus der Polymerschmelze möglich. Das Polymer wird in diesem Fall auf eine Temperatur gebracht, die wesentlich oberhalb der Glasatemperatur T_g der einzelnen Segmente liegt.^{199, 202} Der folglich entstehende Polymerfilm weist eine Schichtdicke im μm -Bereich auf und wird als Bulk-Film bezeichnet. Ist die Beweglichkeit der Polymerketten gegeben, strebt das System einen Gleichgewichtszustand an, bei dem die freie Energie des Systems ein Minimum erreicht. Dieser Zustand geht im Fall eines Blockcopolymers mit der Ausbildung einer hochgeordneten Mikrostruktur einher. Eine zutreffende und vollständige theoretische Beschreibung solcher Systeme gelang in den 90er Jahren.^{32, 44, 65, 199, 203} Eine wichtige Rolle bei der Weiterentwicklung der zugrundeliegenden *Self Consistent Field Theory* (SCFT) von Helfand⁶⁶ spielten die Grenzbereichsbetrachtungen zum einen im *Weak Segregation Limit* (WSL) durch Leibler³⁰ sowie dem *Strong Segregation Limit* (SSL) durch Semenov⁴³. Bates und Matsen erweiterten mit der Betrachtung des *Intermediate Segregation Limits* (ILS)³² die SCFT der Blockcopolymere, wodurch eine vollständige Beschreibung der Phasenübergänge in Abhängigkeit von χN und dem Volumenbruch f realisiert wurde. Die verschiedenen Gleichgewichtszustände und Phasenübergänge konnten darüber hinaus mittels unterschiedlicher Polystyrol-*block*-polyisopren (PS-*b*-PI) Blockcopolymere experimentell nachgewiesen werden. Hierzu wurden die Phasenübergänge mit Hilfe von thermischen Untersuchungen sowie Streuexperimenten ermittelt und die verschiedenen Strukturen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) visualisiert.^{31, 32, 44}

Im Folgenden wird detaillierter auf die Phasenseparation von Diblockcopolymeren eingegangen. Aufgrund der unterschiedlichen Gewichtung der Einflüsse von Entropie und Enthalpie wird eine Unterteilung in verschiedene Regime vorgenommen, welche den zuvor angesprochenen Segregationslimits entspricht, die anhand des Produktes χN erfolgt. Abbildung 2-6 illustriert die verschiedenen Bereiche für den symmetrischen Fall ($f = 0,5$) eines Blockcopolymers in Form einer schematischen Darstellung der Phasenseparation (obere Bildreihe) und der dazugehörigen Dichtefunktion (untere Bildreihe).

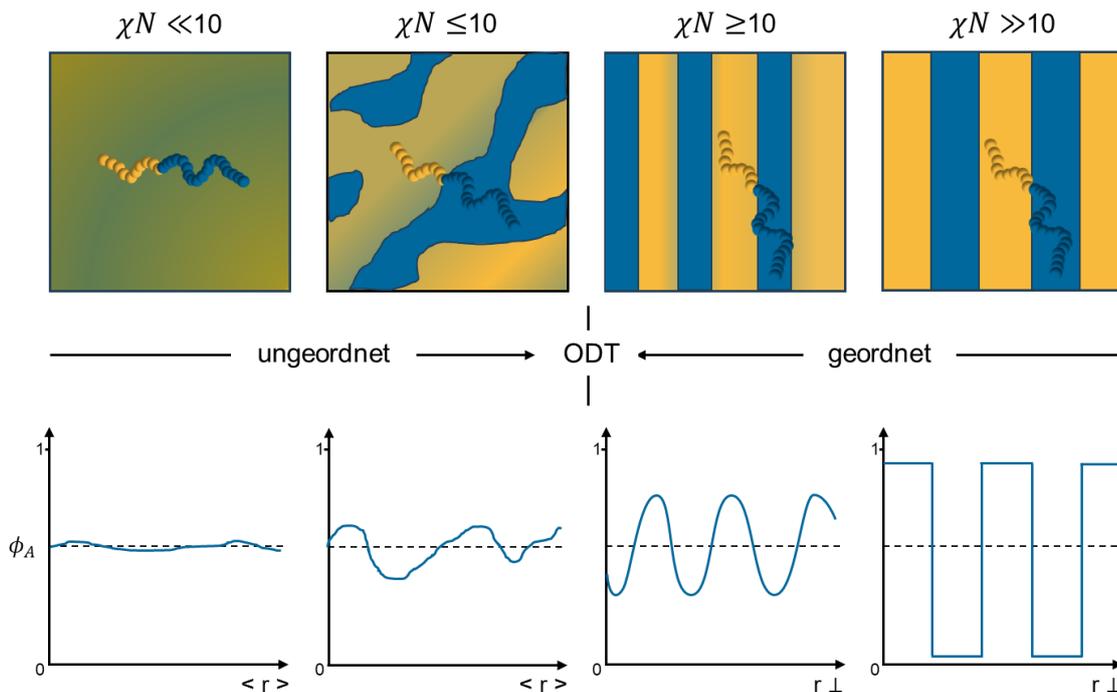


Abbildung 2-6: Entwicklung der Phasenseparation mit dem kombinierten Parameter χN für ein symmetrisches Diblockcopolymer mit $f = 0,5$ in Anlehnung an die Literatur.¹⁹⁹

Zunächst wird der Fall $\chi N \ll 10$ betrachtet, bei dem der Entropie-Term dominiert und somit zu einer homogenen Mischung führt (vgl. Abbildung 2-6). Erhöht sich jedoch der Polymerisationsgrad oder der Wechselwirkungsparameter, verschiebt sich das Gleichgewicht der freien Enthalpie und es kommt zu einer Fluktuation in der lokalen Zusammensetzung, deren Dimension D sich proportional zum Gyrationradius R_g des Polymers verhält ($D \approx 3,23R_g$).⁶⁵ Erreicht das System einen Wert von $\chi N \sim 10$, befindet es sich in einem sensitiven Gleichgewicht zwischen entropischen und enthalpischen Effekten (vgl. Abbildung 2-6). Wird dieser Wert deutlich überschritten, findet ein Phasenübergang ausgehend von der entropisch bevorzugten, jedoch energetisch kostspieligen, gekrümmten, ungeordneten Mikrostruktur zu einer hochgeordneten, periodischen Struktur statt (Abbildung 2-6). Es handelt sich hierbei um die *Order-Disorder Transition* (ODT). Leibler gelang es in diesem Regime mit Hilfe der Landau-Theorie Phasenübergänge zweiter sowie schwacher erster Ordnung zu beschreiben. Ebenfalls wies er nach, dass die Phasenseparation der Blockcopolymere bei Volumenbrüchen im Bereich von $0,3 < f < 0,7$ favorisiert wird und verortete die ODT im Bereich von $(\chi N)_t =$

10 – 15 mit einem Polymerisationsgrad, der meist bei $N > 100$ liegt.³⁰ Mit der Erweiterung dieser Theorie, durch die Berücksichtigung von Zusammensetzungsschwankungen mittels einer Fluktuationskorrektur durch Fredrickson und Helfand, wird dieser Phasenübergang schließlich bei einem Wert von $(\chi N)_t = 10,495 + 41,022N^{-1/3}$ lokalisiert. Weiterhin ergeben sich durch die Neuerungen bei symmetrischen Blockcopolymeren mit höheren χN Werten Phasenübergänge erster Ordnung, welche zu geordneten Mikrophasen in Form von Lamellen, hexagonalen Zylindern und kubisch innenzentrierten Kugeln führen.²⁰⁴ Bei dem soeben betrachteten Regime, welches sich nahe der ODT befindet, handelt es sich um das WSL. Mit der Erhöhung von χN werden die Grenzbereiche der Domänen aufgrund der ausgeprägteren Kettenstreckung und den weniger werdenden Kontakten der unterschiedlichen Polymersegmente immer schärfer. Bei der Betrachtung des oberen Limits mit $\chi N \gg 10$ wird der entropische Anteil verschwindend gering und der enthalpische Anteil überwiegt. Hieraus resultieren Mikrostrukturen mit einer möglichst geringen Grenzfläche und einem flachen Zusammensetzungsprofil, welches dem Bereich des SSL entspricht.

Die ersten statistischen Beschreibungen dieses Regimes sind auf die Arbeiten von Meier, Krause sowie Leary und Williams zu Beginn der 70er Jahre zurückzuführen.²⁰⁵⁻²⁰⁷ Einen großen Einfluss auf die theoretische Beschreibung nahmen schließlich Helfand und Wassermann mit der SCFT, welche die quantitative Berechnung der Freien Energie ermöglichte.^{33, 66, 208-211} Hierbei identifizierten sie drei Hauptbeiträge die zur freien Energie in diesem Regime beitragen. Dies ist zum einen der Entropieverlust durch die Kettenstreckung, welche die Inkompressibilität des Systems gewährleistet, und zum anderen der Entropiebeitrag durch die Lokalisierung der kovalenten Bindungsstellen zwischen den beiden Blocksegmenten. Weiterhin spielt der enthalpische Beitrag durch eine minimierte Grenzfläche und nahezu reinen Domänensegmenten eine Rolle, wodurch die Berechnung der Dichtefunktion für $\chi N \gg 10$ annähernd ideal erfolgt. Unterdessen konnte die Domänenperiodizität d mittels numerischer Lösung der SCFT anhand des Minimums der Freien Energie ($d/aN^{1/2} = 3,1$) nach Gleichung 2-22 bestimmt werden.^{65, 66}

$$d \sim \alpha N^{\frac{9}{14}} \chi^{\frac{1}{7}}$$

Gleichung 2-22

Abbildung 2-7 veranschaulicht die verschiedenen kinetischen Beiträge in einem Energiediagramm und zeigt zugleich die resultierende Freie Energie sowie die Korrektur aufgrund der Annahme der Domänenreinheit (gestrichelte Linie).

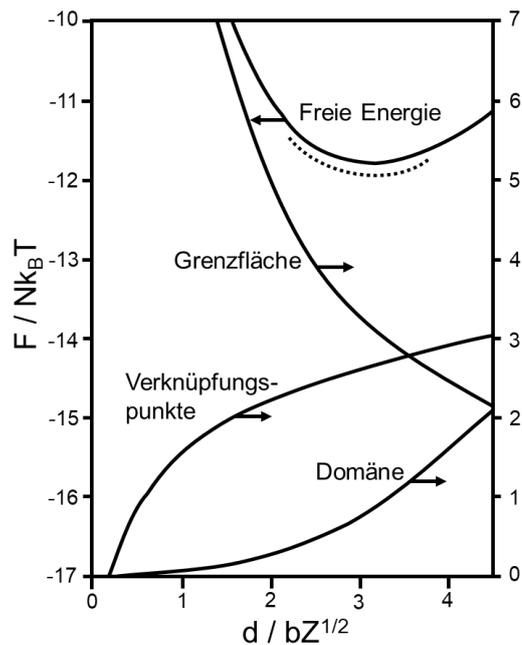


Abbildung 2-7: Freie Energie pro Molekül als Funktion des periodischen Abstands d für $\chi Z=37$ (mit $Z=N$). Dargestellt sind die Beiträge zur freien Energie durch die Grenzflächenenergie, die Kettenstreckung sowie der Lokalisierung der Verknüpfungsstellen mit der Periodizität von $d/bN^{1/2} = 3.1$. Bei der gestrichelten Linie handelt es sich um eine exaktere Berechnung. Die Graphik wurde in Anlehnung an die Literatur erstellt.⁶⁶

Auch wenn die Theorie von Helfand und Wassermann den SSL-Bereich ausreichend genau beschrieb, war die allgemeine Anwendbarkeit der SCFT durch ihre aufwendigen numerischen Analysen kaum realisierbar. Somit strebten nachfolgende Arbeiten, wie die von Semenov sowie Milner, Witten und Cates, eine einfache Beschreibung durch die klassische Mechanik an, die anders als die quantenmechanische Beschreibung durch Helfand und Wassermann für die Allgemeinheit zugänglich ist.^{43, 212, 213} Semenov betrachtet hierzu eine Blockcopolymerschmelze weit entfernt von der ODT, mit einem Polymer, dessen Blocksegmente eine hohe Inkompatibilität aufweisen. Das Blockcopolymersystem kann in diesem Regime vereinfacht durch Coulomb'sche Wechselwirkungen von Mizellen beschrieben werden, deren räumliche Abstände b deutlich kleiner als die Dimension des ungehindert gestreckten Blockcopolymers R_N sind ($b \ll R_N$). Zur Beschreibung des Systems wird eine dichtgepackte Einheitszelle, auch Wigner-Seitz-Zelle genannt, betrachtet. In dieser Zelle sind alle Blockcopolymerketten Mizellen, deren Hüllen sich stark überlappen, zugehörig. Die Freie Energie lässt sich hier allein durch die Entropieelastizität und der Grenzflächenspannung beschreiben. Das hieraus erhaltene Phasendiagramm, unter Betrachtung der Minima der freien Energie des Systems, steht im Einklang mit den von Leibler erhaltenen Phasenübergängen. Durch die Betrachtung der Freien Energie pro Volumeneinheit ergibt sich für die charakteristische Periodizität in diesem Fall folgender Ausdruck:⁴³

$$d \sim \alpha N^{\frac{2}{3}} \chi^{\frac{1}{6}}$$

Gleichung 2-23

Es zeigt sich, dass die Dimension der Domänenperiodizität d mit der von Helfand und Wassermann übereinstimmt, welches die Zulänglichkeit der stark vereinfachten Theorie von Semenov zur Beschreibung des SSL-Regimes beweist.^{43, 65}

Mit der zunehmenden Anzahl an Publikationen im Feld der Blockcopolymerie stieg ebenfalls die Beobachtung von komplexeren Nanostrukturen, die weder mit dem WSL-Regime noch mit dem SSL-Regime beschrieben werden konnten.^{31, 44, 214, 215} In den 90er Jahren prägten vor allem Bates sowie Matsen und Schick die Weiterentwicklung der SCFT zur Beschreibung des Separationsverhaltens einer Diblockcopolymer-Schmelze. Matsen und Schick gelang es 1994, basierend auf der quantenmechanischen Betrachtung von Polymeren, alle räumlich abhängigen Größen unter Erweiterung der Symmetrie zu berücksichtigen. Diese leistungsstarke Spektralmethode zur numerischen Lösung, welche hier Anwendung findet, erlaubt die Beschreibung von Strukturen mit hoher dreidimensionaler Komplexität.²¹⁶ Anders als bei Leibler ist es möglich, hunderte Wellenvektoren einzubeziehen, was die Berechnung bis zu einem hohen Maß der Phasenseparation zulässt, jedoch nur bis zu einem Bereich von $\chi N \leq 100$.^{45, 216, 217} Zur gleichen Zeit diskutierte Bates die konformationelle Asymmetrie des Blockcopolymer (siehe Abbildung 2-8) als Ursache für die nachgewiesenen komplexen Strukturen. Sie resultiert in einer spontanen Krümmung der Grenzfläche, die einerseits auf der Asymmetrie in der Komposition ($f \neq 0,5$) oder aber auch auf der Asymmetrie der Kettenkonformation ($\epsilon \neq 1$) beruht. Mit zunehmender Asymmetrie in der Komposition konkurriert jedoch der Effekt der Krümmung der Grenzfläche mit der Packungsfrustration, wobei die kubische bikontinuierliche Phase einen Kompromiss zwischen einer zylindrischen und einer lamellaren Struktur darstellt.⁴⁴

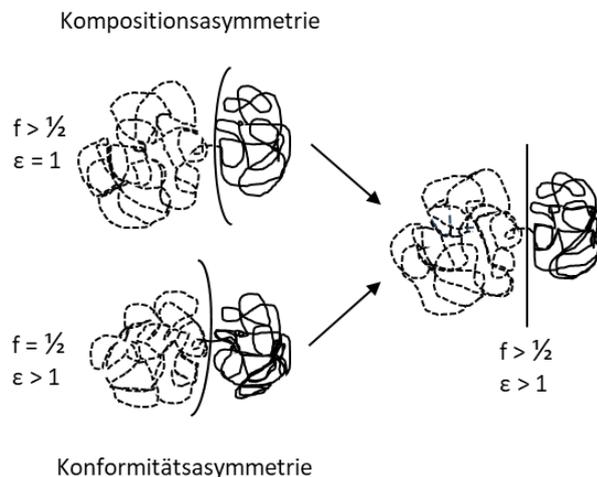


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung des Einflusses der Zusammensetzungs- und Konformitätsasymmetrie auf die spontane Krümmung einer Diblockcopolymer-Schmelzgrenzfläche. Der Übersichtlichkeit halber ist nur eine einzige Schnittstelle dargestellt. Die richtige Wahl von $f > 1/2$ und $\epsilon > 1$ verhindert die spontane Krümmung. Die Graphik wurde in Anlehnung an die Literatur erstellt.⁴⁴

Die Zusammenarbeit von Bates und Matsen führte schließlich zur Einführung des ISLs, welches sie im Bereich $\chi N \sim 15-60$ verorteten.^{32, 203} Ihre gemeinsame Arbeit über das ISL basiert auf der SCFT von Helfand und nachfolgenden Arbeiten mit Wasserman.^{33, 66, 208-211} Bei der Betrachtung des ISL-Regimes fokussierten sie sich auf die mathematische Betrachtung verschiedener Größen, wie der räumlichen Segmentverteilung $\phi_A(r)$, der Verteilung der Diblockverknüpfungsstellen $\rho_f(r)$, sowie den verschiedenen Beiträgen zur Freien Energie, wozu die Domänengröße, die Grenzfläche und ihre Krümmung gehören. Die Betrachtung der Krümmung der Grenzfläche stellt dabei eine Erweiterung dar und spielt vor allem bei der Beschreibung der komplexen Strukturen eine bedeutende Rolle, wie bereits von Bates angenommen.⁴⁴ Sie zeigen eindrucksvoll auf, dass mit zunehmender Asymmetrie des Blockcopolymers ($f < 0,5$) eine spontane Grenzflächenkrümmung erfolgt, welche die Phasenübergänge von Lamellen (L) ($0,375 \leq f \leq 0,5$) zu Zylindern (C) ($0,243 \leq f \leq 0,338$) und schließlich zu Kugeln (*spheres*, S) ($0,210 \leq f \leq 0,243$) beschreibt.²⁰³ Die Krümmungsgrade der komplexen Strukturen, zu denen Gyroid ($G / Ia\bar{3}d$), perforierte Lamellen (PL) und double Diamond (DD / obdd/ $Pn\bar{3}m$) Strukturen zählen, liegen zwischen denen der Lamellen und Zylinder.⁴⁷

Für detailliertere mathematische Beschreibungen wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.^{203, 210, 211} Aus der mathematischen Betrachtung der Grenzflächenspannung ergab sich, dass eine konstante mittlere Krümmung $\langle H \rangle$ (mit einer Standardabweichung $\sigma_H \approx 0$) mit einer geringeren Grenzfläche einhergeht. Gleichzeitig favorisiert die Kettenstreckung eine homogene Dichte, um der Packungsfrustration entgegenzuwirken.³² Für die klassischen Strukturen L, C und S können beide Bedingungen gleichzeitig erfüllt werden, was für die komplexen Strukturen jedoch nicht der Fall ist. Hier handelt es sich lediglich bei der Gyroid-Struktur um einen stabilen Zustand, wohingegen die anderen Strukturen metastabile Phasen darstellen.^{32, 203} Bei näherer Betrachtung des ISL-Bereichs wurde festgestellt, dass die komplexen Strukturen keine Grenzflächen mit konstanter mittlerer Krümmung (*constant mean curvature*, CMC) aufweisen, da sie von $\sigma_H \approx 0$ abweichen müssen, um der Packungsfrustration entgegenzuwirken. Da die Gyroid-Struktur jedoch näherungsweise eine CMC-Grenzfläche darstellt, ist sie im ISL-Bereich stabil. Sie wird jedoch mit steigendem χN Wert zunehmend instabil, da die Packungsfrustration zunimmt und die Kompensation über die Krümmung nicht mehr möglich ist, weshalb im SSL-Regime keine stabilen komplexen Strukturen vermutet werden. Die Annahme, dass mit steigendem χ Wert die Triebkraft der Separation in der Ausbildung einer CMC-artigen Struktur liegt, um die Grenzfläche zu minimieren und diese über die Einstellung einer homogenen Dichteverteilung dominiert, konnte nicht bestätigt werden.²¹⁸ Es zeigt sich, dass die Energiebeiträge aus Grenzflächenspannung und der Kettenstreckung so miteinander im Gleichgewicht liegen, dass selbst im SSL-Regime kein eindeutig dominierender Effekt beschrieben werden kann. Es lässt sich sogar eher zeigen, dass die gleichmäßige Dichteverteilung der Ketten, im Vergleich zur Minimierung der Grenzfläche an Bedeutung gewinnt, da mit steigendem χ die Strukturen von CMC-artigen Strukturen nachweislich abweichen.^{218, 219}

Auch wenn die *Strong Segregation Theory* (SST) gewisse Aspekte des ISL-Regimes nicht aufgreift, wird sie von Bates und Matsen als konzeptionell valide beschrieben und es wird nachgewiesen, dass sie qualitativ korrekt für $\chi N \geq 60$ ist.²⁰³ Für den vereinfachten Fall lässt

sich somit die Freie Energie nach Semenov⁴³ mittels der Terme für den Entropieverlust durch die Kettenstreckung der jeweiligen Blöcke A und B , \mathcal{F}_{el}^A und \mathcal{F}_{el}^B sowie den Term \mathcal{F}_{int} für die Grenzflächenenergie, die proportional zur Grenzfläche ist, beschreiben. Diese Terme sind in Gleichung 2-24 im Detail dargestellt.²⁰³ Hier beschreibt n die Anzahl der Makromoleküle in der Schmelze, N den Polymerisationsgrad, R ist das Maß der Domänengröße und die Koeffizienten α^A , α^B sowie β stellen Parameter dar, die von der molekularen Zusammensetzung f , der konformationellen Asymmetrie a_A/a_B und der Geometrie der Mikrostruktur abhängen.^{203, 220}

$$\begin{aligned} \frac{F}{nk_B T} &= \mathcal{F}_{el}^A + \mathcal{F}_{el}^B + \mathcal{F}_{int} && \text{Gleichung 2-24} \\ &= \alpha^A \left(\frac{R}{aN^{1/2}} \right)^2 + \alpha^B \left(\frac{R}{aN^{1/2}} \right)^2 + \beta (\chi N)^{1/2} \left(\frac{R}{aN^{1/2}} \right)^{-1} \end{aligned}$$

Um das Minimum der Freien Energie zu erhalten, wird ein Fall betrachtet, in dem sich die energetischen Anteile der Kettenstreckung und der Grenzflächenenergie aufheben (z.B. $2\mathcal{F}_{el}^A + 2\mathcal{F}_{el}^B = \mathcal{F}_{int}$), welches zur Größe der Gleichgewichtsdomäne führt.

$$R = \left(\frac{\beta}{2(\alpha^A + \alpha^B)} \right)^{1/3} \chi^{1/3} N^{2/3} \quad \text{Gleichung 2-25}$$

Durch den Einsatz dieses Ausdrucks in die Gleichung 2-24 für die Freie Energie, ergibt sich die vereinfachte Gleichung 2-26.

$$\frac{F}{nk_B T} = \frac{3}{2} (2(\alpha^A + \alpha^B) \beta^2 \chi N)^{1/3} \quad \text{Gleichung 2-26}$$

Für jede klassische Gleichgewichtsstruktur lassen sich die Koeffizienten α^A , α^B und β durch eine Näherung der Einheitszelle bestimmen,²¹¹ wobei das freie Volumen bei der mathematischen Betrachtung vernachlässigt wird.^{203, 220} Anhand der Berechnungen der Freien Energien und der Betrachtung dieser untereinander ergeben sich folgende stabile Phasen: Lamellen (L) $0,299 < f < 0,701$, Zylinder (C) $0,117 < f < 0,299$ oder $0,701 < f < 0,883$ und Kugeln (S) $f < 0,117$ oder $0,883 < f$.

Zu Beginn des 21. Jahrhunderts war die Beschreibung der Mikrophasenseparation von Diblockcopolymeren unter Verwendung der SCFT, SST und des Gauß'schen Kettenmodells vollständig möglich und liefert das bis zum heutigen Tag am weitesten verbreitete Phasendiagramm der Diblockcopolymeren.²²⁰ In den folgenden Jahren verschob sich der Fokus der Forschung im Bereich der Phasenseparation von den Diblockcopolymeren auf den Erhalt von komplexen Strukturen durch Triblocke oder anderen Architekturen, wie z.B. den Sternpolymeren. Die nachfolgenden Arbeiten von Bates befassten sich weiterhin mit der Phasenseparation von Blockcopolymeren, jedoch nicht mehr explizit mit der Berechnung von Phasendiagrammen, sondern eher mit Fokus auf experimentelle Untersuchungen von komplexen Strukturen von verschiedensten Blockcopolymerensystemen.^{217, 219, 221, 222} Matsen beschäftigt sich hingegen bis heute explizit mit der Berechnung bzw. Simulation des Phasendiagramms. Nach den Arbeiten mit Bates folgte die Beschreibung des Phasendiagramms mit Hilfe der Monte-Carlo-Simulation.^{47, 223} Hiermit war er in der Lage, die experimentell

erhaltenen Phasenübergänge erster Ordnung für alle Strukturen aus der ungeordneten Schmelze nachzuweisen, welches mit der SCFT-Berechnung für die Gyroid-Struktur nicht gelang. Mit zunehmendem Interesse an den komplexen Strukturen, welche nicht nur hervorragende mechanische Eigenschaften aufweisen, sondern bereits zur damaligen Zeit als hochinteressant für die Bereiche Katalyse, photonische Materialien, Solarzellen und Separation galten, wurden immer mehr komplexe bzw. netzwerkartige Strukturen entdeckt.²¹⁹ Diese werden im Review von Meuler *et al.* ausführlich vorgestellt und diskutiert.²¹⁹ Hierunter zählen die Netzwerkstrukturen *Ordered Bicontinuous Double Diamond* (OBDD), Gyroid (Q^{230}), *Ordered Tricontinuous Double Diamond* (OTDD), alternierende Gyroid (Q^{214}) sowie die neuentdeckte orthorhombische *Fddd* (O^{70}) und orthorhombische *Pnna* (O^{52}) Struktur. Ein vereinfachter Zugang zu solchen komplexen Strukturen wird durch die Verwendung von Multiblockterpolymeren ermöglicht. So gelang es Bailey 2002 durch die systematische Untersuchung des Triblock Terpolymer Poly(isopren-*b*-styrol-*b*-ethylenoxid) (PI-*b*-PS-*b*-PEO) die orthorhombische *Fddd* (O^{70}) Struktur experimentell nachzuweisen und zu beschreiben. Die Monte-Carlo-Simulation ermöglichte zwar eine ausreichend genaue Berechnung der Phasendiagramme, jedoch zeigt sie in den Bereichen der komplexen Strukturen Defizite aufgrund des finiten Simulationsraums auf. Deshalb wurden zur Validierung der Ergebnisse meist die SCFT-Berechnungen als genauere Methode bzw. weiterhin als Mittel der Wahl herangezogen.^{47, 219} Die Untersuchung der O^{70} Struktur mittels SCFT durch Tyler und Morse zeigte, dass es sich bei dieser komplexen Struktur ausgehend von einem Triblock Terpolymer um eine Gleichgewichtsstruktur handelt.²²⁴ Sie wiederholten daraufhin die Berechnungen für ein symmetrisches Diblockcopolymer und konnten auch hier den Gleichgewichtszustand nachweisen, welcher sogar die geringste berechnete Freie Energie aufweist. Basierend auf den neuen SCFT Berechnungen und der Bestätigungen dieser durch eine Fourier-basierte Methode wurde die O^{70} Struktur unter den Gleichgewichtsstrukturen aufgenommen.^{219, 224, 225} Erst kürzlich präsentierte Matsen seine Ergebnisse zur Weiterentwicklung der feldtheoretischen Simulationen (FTS), mit der es ihm möglich ist, ein fluktuationskorrigiertes Phasendiagramm der Diblockcopolymeren zu beschreiben.^{226, 227} Auf Basis der FTS kann anders als zuvor mit der SCFT der Phasenübergang erster Ordnung zu den verschiedenen Gleichgewichtsstrukturen, das experimentelle Auftreten der O^{70} Struktur durch Stabilisierung der Netzwerkstruktur sowie die erhöhte experimentelle ODT erklärt werden. Weiterhin lässt sich die Simulation auch auf den SSL-Bereich anwenden. Grundsätzlich unterscheidet sich das Phasendiagramm jedoch nicht wesentlich vom mittels SCFT berechneten Phasendiagramm (Abbildung 2-9).^{225, 227} Die Fluktuationsbetrachtung mit Hilfe der FTS lassen sich laut Bates in Zukunft auf weitere Systeme übertragen, wie zum Beispiel komplexere Blockcopolymeren, biologische Membranen und lyotrope Flüssigkristalle.

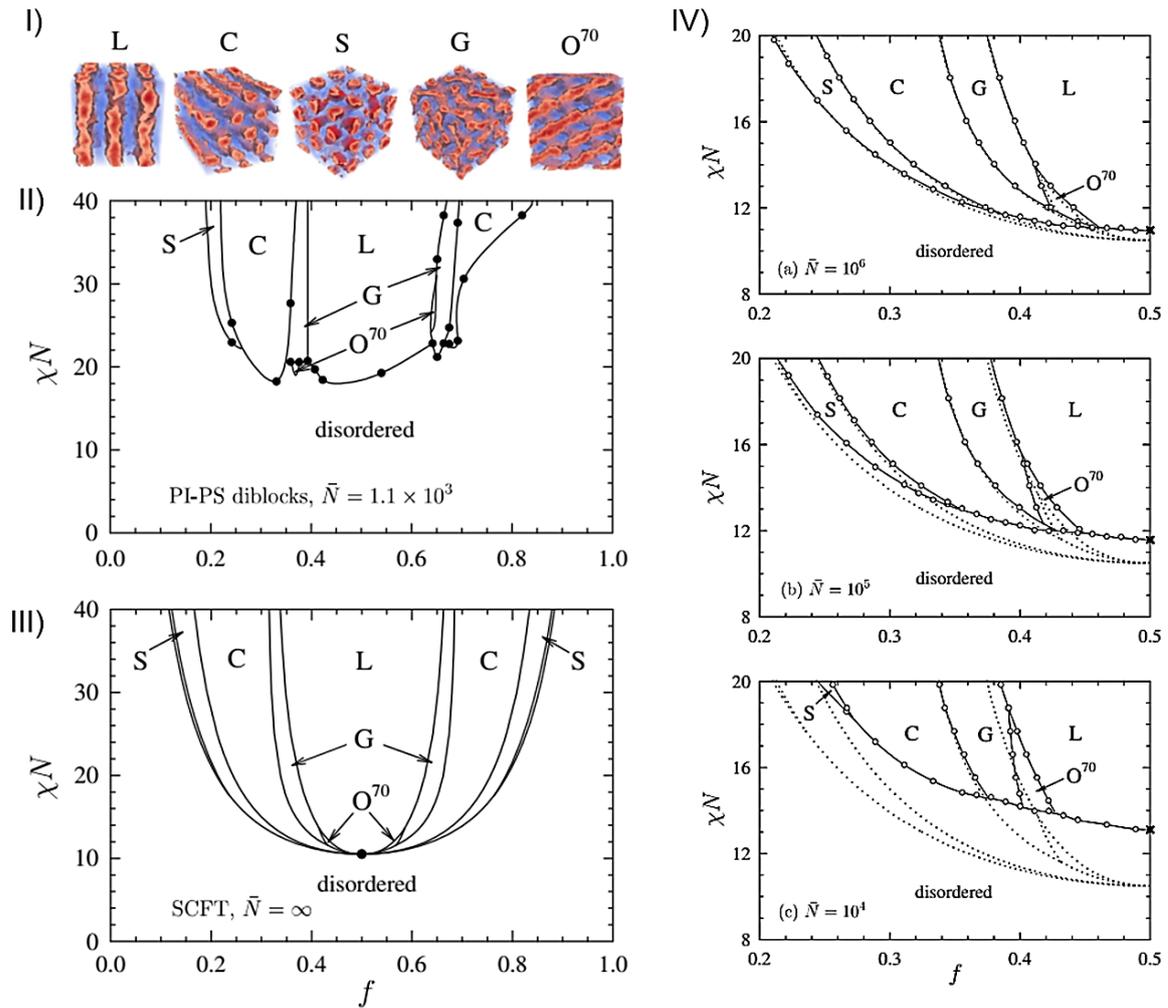


Abbildung 2-9: Einblick in das Separationsverhalten eines Diblockcopolymeres anhand der Phasendiagramme von PS-*b*-PI. I) Darstellung der hochgeordneten Mikrostrukturen eines Diblockcopolymeres von links mit Lamellen (L), Zylindern (C), Kugeln (S) sowie den komplexen Strukturen mit der Gyroid-Struktur und der *Fddd* Phase (O^{70}). Gegenüberstellung des realen Phasendiagramms II) und der Vergleich zum mittels SCFT berechneten III) eines PS-*b*-PI BCPs. IV) Darstellung des berechneten Phasenverhaltens mittels FTs in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades \bar{N} . Die gepunktete Linie entspricht dem SCFT-Phasendiagramm. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.²²⁷ Copyright © 2023 durch die American Physical Society.

Die Herstellung einer hochgeordneten und möglichst defektfreien Mikrostruktur ist für viele Anwendungen, vor allem aber im Bereich der Elektronik und Photonik, von großer Bedeutung, um eine hohe Effizienz des Systems zu gewährleisten.^{50, 228, 229} Dieser Zustand der Mikrophase zeigt das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts im kompletten System an. Dies geht jedoch oft mit einem langwierigen Prozess einher und ist in manchen Fällen, wie bei den hochmolekularen Blockcopolymeren im SSL-Regime, nicht realisierbar.⁴³ Somit sind sogenannte *Annealing*-Strategien für die technische Umsetzung der Nanostrukturierung durch einen *bottom-up* Prozess mittels Blockcopolymeren unumgänglich. Dabei stellt die Materialalterung (*Annealing*) unter Lösungsmittel-, Dampf- oder Temperatureinfluss die am häufigsten verwendete Strategie dar, welche oft auch kombiniert Anwendung findet, um

weitreichend geordnete Strukturen zu erhalten.²³⁰⁻²³³ Weiterhin können Ultraschall, Licht sowie elektrische und magnetische Felder als äußere Impulse zur Optimierung der Phasenseparation beitragen.^{11, 202, 234-237} In diesem Zusammenhang sind explizit die high- χ Blockcopolymere zu erwähnen. Bei diesen Polymeren ist das Bestreben der einzelnen Blöcke in sortenreinen Domänen vorzuliegen so stark ausgeprägt, dass die Phasenseparation bereits bei einem sehr geringen Polymerisationsgrad einsetzt (ODT: $\chi N \approx 10 - 15$). Die ausgeprägte Kettenstreckung hat zur Folge, dass der Gleichgewichtszustand schneller erreicht wird und größere Domänen erzeugt werden. Zudem sind Nanostrukturen im sub-5 nm Bereich zugänglich. Gerade das Aufbauen von komplexen Strukturen dieser Größenordnung ist mit *top-down* Prozessen bis zum heutigen Tag allerdings nicht möglich (Unteres Limit ~ 10 nm).^{41, 238 201, 239} Zudem kann die Komplexität des Strukturelements bei Blockcopolymer-basierten Nanostrukturen leicht durch weitere Segmente mit variierender Chemie erhöht werden, wie anhand der Phasendiagramme der Triblock Terpolymere in Abbildung 2-10 deutlich wird.²⁴⁰

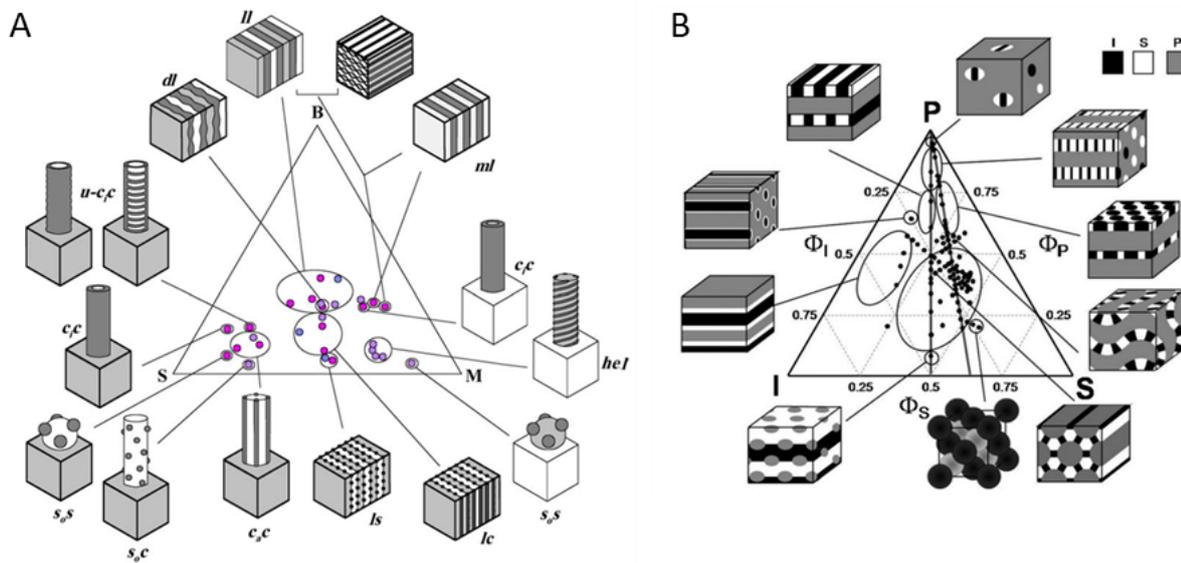


Abbildung 2-10: Veranschaulichung der Komplexität der Phasendiagramme der Terpolymere. A) Phasendreieck des linearen Triblockcopolymers Polystyrol-*b*-polybutadien-*b*-poly(alkylmethacrylat) (SBM).^{241, 242} Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.²⁴³ Copyright © 2005, von Elsevier. B) Phasendreieck eines Sternblockcopolymers Polyisopren-*arm*-polystyrol-*arm*-poly(2-vinylpyridin) (ISP). Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.²⁴⁰ Copyright © 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Wie bereits zu Beginn des Kapitels erwähnt, kann die Phasenseparation aus der Lösung heraus induziert werden. Im nachfolgenden Kapitel wird daher das Verhalten von Blockcopolymeren in Lösung näher betrachtet.

2.2.3 In Lösung

Das Separationsverhalten von Blockcopolymeren in Lösungen wurde schon in den 60er Jahren beobachtet und spielte erstmals im Bereich der Kolloidchemie eine große Rolle, denn hier fand das neutrale Blockcopolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid, besser bekannt unter Pluronic, als Tensid seinen Einsatz.²⁴⁴ Auch im Bereich der Medikamentenfreisetzung fanden die neutralen Blockcopolymere schon früh Verwendung trotz des geringen Verständnisses der verschiedenen Prozesse.^{245, 246} Durch die allgemeinen Bemühungen in den 80er und 90er Jahren, das Phasenverhalten der Blockcopolymere zu beschreiben, wurden ebenfalls vermehrt systematische Untersuchungen zum Mechanismus der Bildung von Mizellen sowie dessen mathematische Beschreibung veröffentlicht.²⁴⁷⁻²⁵⁵

Im Allgemeinen bilden Blockcopolymere in verdünnter Lösung, bei konstanter Temperatur und Verwendung eines selektiven Lösungsmittels oberhalb einer gewissen Konzentration Mizellen aus. Diese Konzentration wird auch als kritische Mizellenbildungskonzentration (engl.: *critical micelle concentration*, c_{CMC}) bezeichnet. Ebenfalls kann bei gegebener Konzentration eine kritische Mizellenbildungstemperatur (CMT) ermittelt werden. Unterhalb dieser kritischen Mizellenbildungskonzentration liegt das Blockcopolymer molekular gelöst, als Unimer, vor. Beim Überschreiten der c_{CMC} stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den aggregierten multimolekularen Mizellen und der Unimere ein, weshalb bei einer idealen mizellaren Lösung auch von einem dynamischen System gesprochen wird. Die Einstellung des Gleichgewichtsystems ist allerdings nicht immer möglich und hängt stark vom Herstellungsprozess, dem Lösungsmittel und der Zusammensetzung des Blockcopolymers ab. Generell werden zwei Methoden zu Herstellung einer Mizellenlösung in der Literatur beschrieben. Die am weitesten verbreitete Methode erfolgt über die Herstellung einer Blockcopolymerlösung aus einem unselektiven Lösungsmittel. Durch die sukzessive Zugabe eines selektiven bzw. Nichtlösungsmittels wird anschließend die Bildung der Mizellen induziert. Weiterhin kann das Blockcopolymer in einem selektiven Lösungsmittel gelöst werden. Hier erfolgt das Lösen des Polymers durch einen leichten Überschuss an Lösungsmittel oder durch eine Temperaturerhöhung. Der anschließende Alterungsprozess durch Stehenlassen oder Abkühlen der Lösung führt zur Bildung von Mizellen. Beim Nichterhalt des Gleichgewichtszustandes, beispielweise aufgrund einer zu hohen T_g im Blockcopolymer oder durch die Zugabe einer zu großen Menge an Nichtlösungsmittel wird auch von einer kinetisch gefrorenen Mizelle gesprochen.

Im weiteren Verlauf werden zur Vereinfachung ausschließlich neutrale amphiphile Diblockcopolymere, bestehend aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Block, in wässrigen Systemen betrachtet. Gerade die amphiphilen Blockcopolymere sind von enormer Bedeutung, da sie in der Lage sind, Systeme aus der Natur nachzuahmen, wie zum Beispiel eine aus amphiphilen Bausteinen aufgebaute Zellmembran. Aufgrund der energetisch nicht favorisierten Wechselwirkung des hydrophoben Bereichs mit Wasser wird die Selbstanordnung der amphiphilen Moleküle zu einer Mizelle, bestehend aus einem hydrophoben Kern und einer hydrophilen Schale, angestrebt. Hierbei ist die Gestalt der Mizelle zunächst abhängig von der inhärenten molekularen Krümmung des Blockcopolymers, die durch das Molekulargewicht, dem χ Parameter, sowie den Blockverhältnissen f bei konstanten Bedingungen (T , p , c)

bestimmt wird. In der Literatur²⁵⁶⁻²⁵⁸ wird zur Bestimmung der Morphologie der aggregierten Polymerketten ($c > c_{CMC}$, stark verdünnt) bevorzugt die vereinfachte Betrachtung des Systems durch den dimensionslosen Packungsgrad p herangezogen (Gleichung 2-27), der einst für niedermolekulare amphiphile Moleküle in Wasser definiert wurde.^{259, 260} Der Packungsgrad setzt sich aus dem Verhältnis des Volumens v , der Länge l_c des hydrophoben Blocks und der optimalen Grenzfläche zwischen hydrophobem und hydrophilem Block a_0 zusammen.²⁵⁷

$$p = \frac{v}{a_0 l_c} \quad \text{Gleichung 2-27}$$

Somit lassen sich anhand des Packungsgrades auch die am häufigsten beobachteten mizellaren Strukturen, wie die sphärische ($p \leq 1/3$) und zylindrische ($1/3 > p \leq 1/2$) Mizelle aber auch die Vesikel (Polymersome) ($1/2 > p \leq 1$), beschreiben. Amphiphile Mizellen stellen neben den „hairy“-Mizellen ($N_A \ll N_B$) und den „crew-cut“-Mizellen ($N_A \gg N_B$) eine eigene Klasse dar. Infolge der gegensätzlichen Polaritäten beider Blöcke besitzen sie intrinsisch einen sehr großen Wechselwirkungsparameter χ . Im SSL ($\chi N \gg 10$) bestehen die Mizellen im Kern praktisch ausschließlich aus dem A Segment und die Corona (B Segment) liegt stark solvatisiert vor. Förster *et al.* stellt abhängig von der Klasse der Mizelle Skalierungsrelationen (siehe Gleichung 2-28 und Gleichung 2-29) auf, wobei Z die Anzahl der Blockcopolymerketten pro Mizelle, R die Größenordnung der Mizelle und N der Polymerisationsgrad des hydrophoben Blocks sind.²⁵¹

$$Z \sim \begin{cases} N^{1/5} & \text{"hairy" Mizellen} \\ N^1 & \text{"crew - cut" Mizellen} \\ N^2 & \text{amphiphile micelles} \end{cases} \quad \text{Gleichung 2-28}$$

$$R \sim \begin{cases} N^{3/5} & \text{"hairy" Mizellen} \\ N^{2/3} & \text{"crew - cut" Mizellen} \\ 1 & \text{amphiphile micelles} \end{cases} \quad \text{Gleichung 2-29}$$

Detailliertere Betrachtungen mit der SCFT durch Noolandi *et al.*²⁴⁸ und Leibler *et al.*²⁶¹ zeigen jedoch auf, dass der hydrophile Block durchaus Einfluss auf die Dimension der Mizelle nimmt. Auf Grundlagen der SCFT ergeben sich abweichende Skalierungsrelationen, die im Folgenden dargestellt sind (Gleichung 2-30 bis Gleichung 2-32), mit $R_{g,c}$ für den Gyrationradius des Kerns, H_{corona} für den Durchmesser der Corona, N_A für den hydrophilen Block und N_B für den hydrophoben Block.²⁶²

$$R_{g,c} \sim N_A^{-0,17} N_B^{0,73} \quad \text{Gleichung 2-30}$$

$$H_{corona} \sim N_A^{0,74} N_B^{0,06}$$

Gleichung 2-31

$$Z \sim N_A^{-0,51} N_B^{1,19}$$

Gleichung 2-32

Bei den zuvor betrachteten Mizellaren Systemen handelte es sich um stark verdünnte Lösungen mit einer Konzentration etwas oberhalb der c_{CMC} . Idealerweise finden bei diesen Konzentrationen ($c_{CMC} < c < 1 \text{ gew.-%}$) keine Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Mizellen statt, weshalb hierbei auch von einer dispersen isotropen Phase gesprochen wird ($r \gg 2R$). Mit steigender Polymerkonzentration verringert sich der Abstand r unter den Mizellen und führt ab einem gewissen Abstand ($r \cong 2R$) zur Interaktion der Mizellen, wodurch Reorganisationen stattfinden und schließlich das System in eine anisotrope Phase übergeht. Darüberhinausgehende Konzentrationen führen zur Überlappung der Polymerketten, was dazu führt, dass sich in semikonzentrierten bis konzentrierten Mizellen-Lösungen 3D Strukturen ausbilden, die als lyotrope flüssigkristalline Phasen bezeichnet werden.^{222, 263} Hier nimmt das System abhängig vom Lösungsmittelsystem und dem Blockcopolymer den energetisch günstigsten Zustand ein (siehe Abbildung 2-11), vergleichbar zur Polymerschmelze. Die zugrundeliegende physikalische Triebkraft ($G \approx 0$) führt somit auch zur Ausbildung von artverwandten lyotropen Phasen, in der die Mizellen bevorzugt in einer dichtesten Packung (bcc oder fcc) vorliegen.^{263, 264} Ein umfangreiches Phasendiagramm eines amphiphilen Blockcopolymers in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration wird anhand von PEO-*b*-PB durch Jain *et al.* in der Literatur beschrieben.^{221, 222} Die zuvor beschriebenen Phasen einer Mizellen-Lösung können einfach qualitativ anhand der Trübung und der Viskosität der Lösung unterschieden werden.

Das Verständnis über das Verhalten von Blockcopolymeren in selektiven Lösungsmitteln ist von essenzieller Bedeutung, da Herstellungsprozesse von nanostrukturierten Materialien vorwiegend auf Polymerlösungen basieren. Durch die Verwendung einer Lösung wird die Kettenbeweglichkeit des Blockcopolymers erhöht, was in Kombination mit der Voranordnung in eine dichte Packung schneller zur Einstellung des thermodynamischen Phasengleichgewichts führt. Hinzu kommt, dass ebenfalls ein kinetischer Gleichgewichtszustand oder die Orientierung des Systems durch die Wahl des Lösungsmittelsystems angesteuert werden kann, wofür es in der Literatur zahlreiche Beispiele gibt.^{202, 230, 232, 265, 266}

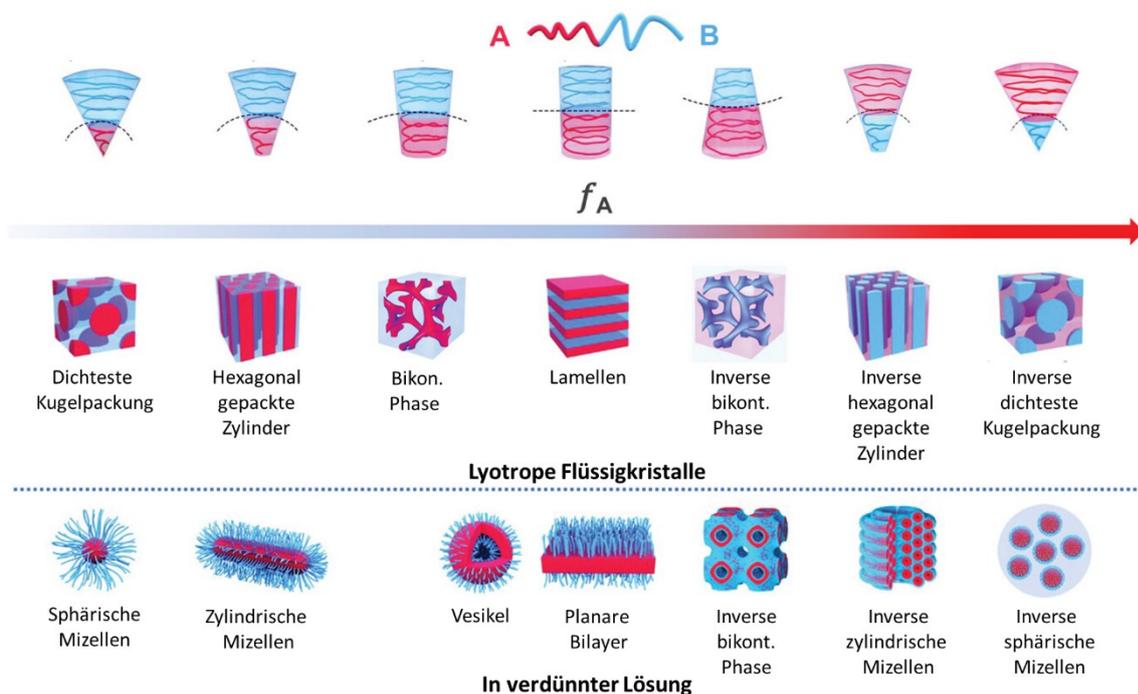


Abbildung 2-11: Schematischer Phasenübergang bei der Selbstassemblierung von AB-Diblockcopolymeren in Lösung mit steigendem Volumenanteil von Segment A (f_A). Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.²²⁹ © 2022 Wiley-VCH GmbH.

Ursprünglich waren mizellare Blockcopolymerensysteme nur als Tenside für die Emulsionspolymerisation von großer Bedeutung, umso faszinierender ist es zu sehen, in wie vielen Bereichen sie gegenwärtig Einzug erfahren, um hochkomplexe Systeme aufzubauen, sei es in der Medizin,^{267, 268} Nanotechnologie²⁶⁹ oder Biotechnologie²⁷⁰. Durch die Komplexität der Architektur (Multiblockcopolymer, Bürsten- oder Sternpolymer etc.) und den Eigenschaften der Komponenten (z.B. Polarität, *Stimuli*-responsive und thermische Eigenschaften) lässt sich die Makro- und Mikrostruktur des Blockcopolymerensystems sehr präzise beeinflussen, was anhand der in Abbildung 2-12 A dargestellten Triblock Terpolymere beispielhaft verdeutlicht wird.²⁷¹⁻²⁷³ Aber auch intelligente Systeme aus vermeintlich einfachen Diblockcopolymeren, führen in Kombination mit Biomolekülen zu künstlichen Zellen, die als Mikroreaktoren für enzymatische Reaktionen Verwendung finden, wie die jüngst veröffentlichte Arbeit von Belluati *et al.* zeigt.²⁷⁴

Die Mikrostruktur der Blockcopolymer-Assemblierungen kann zusätzlich durch die externe Umgebung (*Confinement*) beeinflusst werden, wie die *Surfactant*-templatierte Herstellung von Mikropartikeln eindrucksvoll darstellt.²⁷³ So kann im Grunde bereits ein selektives Lösungsmittel ein *Confinement* darstellen. Im folgenden Kapitel wird dieser Einfluss näher beschrieben.

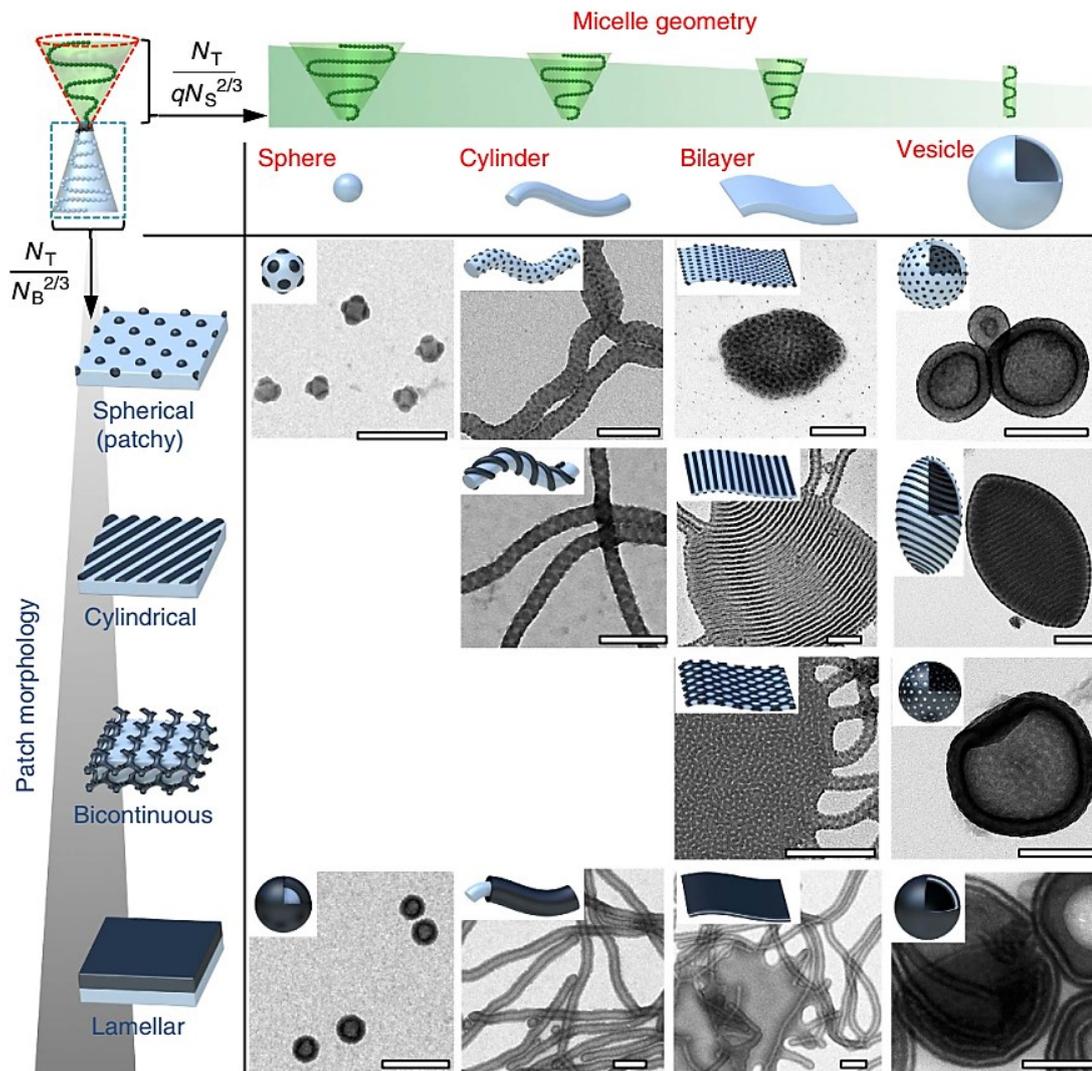


Abbildung 2-12: Unterteilung unregelmäßiger Mehrkompartimentnanostrukturen basierend auf ihrer Mizellengeometrie und Patch-Morphologie. Die Skalenbalken betragen 200 nm. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.²⁷² Copyright © Tina I. Löblich et al...

2.2.4 Im Confinement

In den vorangegangenen Kapiteln konnte veranschaulicht werden, dass die Mikrophasenseparation einen sehr komplexen Prozess darstellt und von vielen Parametern, intrinsischer und extrinsischer Natur, beeinflusst werden kann. Ein bedeutender extrinsischer Einflussfaktor ist hierbei die chemische und räumliche Umgebung bzw. Begrenzung (*Confinement*). Allgemein kann das *Confinement* durch die Dimension (Film, zylindrische, hexagonale und sphärische Poren oder Kavitäten), die Geometrie (Größe und Form der begrenzenden Umgebung) und die Oberflächenselektivität charakterisiert werden.⁴⁸ So nimmt die äußere Umgebung durch diese Faktoren Einfluss auf den Frustrationsgrad der Ketten sowie auf die Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen Polymer und der Begrenzungsfläche. Darüber hinaus können sie zu einem zusätzlichen Entropieverlust führen. Für detaillierte Zusammenhänge zwischen resultierender Mikrostruktur, Einflussfaktoren und dessen

energetischen Zuständen ist an dieser Stelle auf die Fachliteratur zu verweisen, da dies für jedes System individuell zu betrachten ist.^{48, 275-281} Dabei erfährt die Mikrostruktur des Blockcopolymers die größte Einflussnahme, wenn das *Confinement* eine vergleichbare Größenordnung wie die Periodizität (L_0) des Polymers aufweist. Abhängig vom Verhältnis der *Confinement*-Größe (D) zur Periodizität wird zwischen schwachem ($D/L_0 > 3 - 4$) und starkem ($D \approx L_0$) *Confinement* unterschieden.²⁸¹⁻²⁸³ Der einfachste Fall eines räumlich begrenzten Systems stellt der Polymer-Dünnsfilm dar. Hierbei handelt es sich um ein 1D *Confinement*, eingestellt durch zwei flache Flächen oder nur durch ein Substrat und der Atmosphäre. Der Einfluss eines 1D *Confinements* auf die Mikrostruktur des Polymer-Dünnsfilms stellt das am häufigsten untersuchte System dar. So befassten sich frühere Arbeiten bereits mit dem Einfluss der Oberflächenchemie, der Oberflächenrauigkeit oder der Schichtdicke des Polymerfilms.^{202, 284-286} In einem 2D *Confinement* ist der Bewegungsfreiraum der Polymerketten in zwei Raumrichtungen eingeschränkt. Hierzu zählen z.B. zylindrische, hexagonale oder sphärische Poren, elektrogenesponnene Fasern sowie jegliche Art von 2D mikrostrukturierten Oberflächen.²⁸⁷ Werden Blockcopolymere in alle drei Raumrichtungen begrenzt, liegt ein 3D *Confinement* vor.^{282, 288, 289} Derartige Selbstanordnungsprozesse wurden zunächst vorwiegend in Silica-templierten Systemen untersucht.²⁹⁰ Mit der Arbeit von Higuchi *et al.* wird die zuvor getätigte Aussage, dass bereits ein selektives Lösungsmittel ein *Confinement* darstellt, bestätigt und am Beispiel von PS-*b*-PI demonstriert.²⁹¹ Die Übertragung auf kolloidale Systeme im Allgemeinen führte schließlich zur Etablierung der *Surfactant*-templierten Nanopartikelsynthese, deren Potential für die Zukunft nur erahnt werden kann. Gerade in den Bereichen der Energiespeicherung, Katalyse oder auch der Gasseparation werden sie für zukünftige Anwendungen eine Schlüsselrolle spielen.²⁸² Dazu unterstützen die umfangreichen Simulationen und SCFT-Berechnungen eine schnelle Entwicklung von Blockcopolymersystemen für spezifische Anwendungen und geben einen aufschlussreichen Einblick in das volle Potential der Blockcopolymere.²⁷⁵⁻²⁸¹

2.3 Blockcopolymere in der Membrantechnik

In der heutigen Zeit nimmt die Membrantechnik einen hohen Stellenwert in der Industrie ein und ist essenziell für die Lebensgrundlage jedes einzelnen Menschen, da sie zur Bereitstellung von sauberem Trinkwasser beiträgt. Aufgrund der schnell wachsenden Population der Menschheit, der Industrialisierung und Urbanisierung der letzten Jahrzehnte, kommt es immer mehr zur Verknappung von Trinkwasser. Der Mangel an sauberem Grundwasser führt beispielsweise in einigen Entwicklungs- und Schwellenländern (China, Ägypten, Pakistan, Indien, Iran etc.) dazu, dass Abwasser für die Agrarbewirtschaftung verwendet wird. Die daraus resultierende Belastung mit potenziellen toxischen Elementen, wie Blei und Cadmium, führt durch die Akkumulation im Boden nicht nur zu schädlichen Langzeitfolgen für die Lebensmittelqualität, sondern stellt gleichzeitig ein Gesundheitsrisiko dar.²⁹² Heutzutage treten neben bekannten Verunreinigungen durch beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Pestizide und Nebenprodukte von Desinfektionsmitteln, auch Kontaminationen durch „*novel entities*“ auf, was ein hohes Gefahrenpotential birgt. Hierbei handelt es sich um Stoffe, wie Chemikalien (~350 000 auf dem globalen Markt), andere industriell produzierte Materialien oder Organismen, sowie natürliche Elemente (Seltene Erden oder Schwermetalle) die zuvor in dieser

Form nicht existiert haben.²⁹³ Eine besondere Herausforderung stellen völlig neue Materialklassen dar, da deren Langzeitfolgen zum jetzigen Zeitpunkt nicht greifbar sind. Hierbei veranschaulichen die allgegenwärtigen Folgen der Umweltbelastung durch beispielsweise Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), per- und polyfluorierte Chemikalien (PFAS), Weichmacher, Polymere und genmanipulierten Pflanzen die Problematik. Mit dem Konzept der Nachhaltigkeit, welches seit Beginn des 21. Jahrhunderts Einzug in die Industrie, Forschung und Politik erfährt, verpflichten sich die Nationen, zum Wohle der Menschheit, solche Gefahrenpotentiale in allen Bereichen zu erkennen, zu validieren und einzudämmen. Mit zunehmendem Fortschritt in der Abwasseranalytik und Biotechnologie gelingt es heutzutage, kleinste Mengen von Verunreinigungen nachzuweisen und ihr Gefährdungspotential zu betrachten, weshalb die Regularien für die Wassergüte durch die *World Health Organisation* (WHO) in regelmäßigen Abständen geprüft werden.²⁹⁴ Kritische Verunreinigungen sind hier pharmazeutische Stoffe, PFAS, Insektizide sowie Herbizide, Fluoride, Schwermetalle (Cadmium, Kupfer, Arsen, Blei, Nickel, Zink usw.) und Nitrate.²⁹⁵ Weiterhin rückte in den letzten Jahren die Verunreinigung durch Mikroplastik in den Vordergrund. Nach einem Jahrhundert intensiver Nutzungen des Werkstoffs ist er nun in seiner vollen Vielfalt in unserer Umwelt anzutreffen und wurde bereits im menschlichen Speichel, Blut, Dickdarm und Stuhl nachgewiesen. So wird angenommen, dass jeder Mensch wöchentlich 5 g Mikroplastik auf verschiedensten Wegen zu sich nimmt, und dieses auch zum Teil in sekundären Organen bio-akkumuliert. Zudem wurde ebenfalls nachgewiesen, dass das Mikroplastik in der Lage ist, die Barriere in der Plazenta zu passieren.²⁹⁶ Hierbei kommt hinzu, dass Polymere oft Stabilisatoren, Flammschutzmittel, Weichmacher und andere Additive enthalten, die so ebenfalls ihren Weg in den menschlichen Körper finden.²⁹⁶ An diesem Punkt betrachten wir nur das Mikroplastik in der Größenordnung von 50-5000 μm , weshalb sich die Frage stellt, was mit kleineren Partikeln ($< 50 \mu\text{m}$) geschieht. Dies stellt zwar einen provokativen Ansatz dar, jedoch ist dieser berechtigt im Angesicht des Fortschritts der Nanotechnologie und der vermehrten Verwendung von Nanopartikeln. Um nachhaltig die Umwelt zu schonen ist somit die Entwicklung geeigneter und effizienter Filtermaterialien zur Aufbereitung von Abwässern essenziell, welche den Erhalt der Trinkwassergüte gewährleisten.

Die Membrantechnologie ist heutzutage schon weit entwickelt und findet Anwendung in zahlreichen Prozessen wie zum Beispiel im Bereich der Lebensmittel- und Getränkeindustrie, in der Medizin, in der Elektrolyse sowie zur Wasseraufbereitung, zur Entsalzung, zur Trennung oder Anreicherung von Gasen und vieles mehr.²⁹⁷ Das breite Anwendungsspektrum spiegelt hier auch die Vielfalt der erhältlichen Membranen wider, welche notwendig ist, um die spezifischen Anforderungen der individuellen Trennungsprobleme zu erfüllen. Es wird grundsätzlich zwischen der Trennung von Gasen und Flüssigkeiten differenziert, da sie unterschiedlichen Abhängigkeiten und Trennmechanismen unterliegen. Hierbei ist die Triebkraft der Separation meist ein angelegter Druck, ein Konzentrations- oder Temperaturgefälle, aber auch ein angelegtes elektrisches Feld kann angewendet werden. Das zugrunde liegende Trennprinzip beruht dabei auf den unterschiedlichen Affinitäten der Komponenten mit der Membran und der Umgebung in Wechselwirkung zu treten, was zu einer selektiven Diffusion führt.²⁹⁸ Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Trennung von Flüssigkeiten, weshalb für weiterführende Informationen zur Gasseparation auf die Fachliteratur verwiesen wird.²⁹⁹⁻³⁰⁴

Grundsätzlich können Membranen anhand der verwendeten Materialien (Polymermembran, keramische Membranen oder hybride Membranen) und/oder ihres charakteristischen Aufbaus (symmetrisch oder asymmetrisch) unterschieden werden, wie in Abbildung 2-13 dargestellt.²⁹⁸ Heutzutage erfolgen die Filtrationen vorwiegend über die Ausschlussgröße unter Anlegen eines Druckes (Siebmechanismus). So erfolgt die Kategorisierung der Membranen in der Industrie vorwiegend nach Porengröße bzw. Ausschlussgröße, welche jeweils spezifischen Anwendungsgebieten zugehörig sind (Abbildung 2-13). Abbildung 2-13 gibt hier einige wichtige Filtrationsverfahren mit spezifischen Nenngrößen wieder.²⁹⁸ Ausschlaggebend für die Wahl der Membran ist stets das Trennproblem. Hier spielen Faktoren wie die Filtrationsbedingungen (T, p, pH-Wert), die Selektivität, der Durchsatz sowie die Kosten eine tragende Rolle. Die Filtrationsbedingungen geben die Materialeigenschaften vor, so eignen sich keramische Membran besonders gut für harsche Filtrationsbedingungen. Weiterhin ist zu beachten, dass die Erhöhung der Selektivität meist mit einer Verminderung des Durchflusses einhergeht (Gesetz von Hagen-Poiseuille). Somit gilt es, ein optimales Operationsfenster zu finden. Letztendlich entscheiden die Kosten, welche Membrantechniken erfolgreich Anwendung finden. Dies ist auch ein Grund, warum technisch relevante Membranen vorwiegend aus Polymeren bestehen, denn sie sind im Vergleich zu keramischen Membranen deutlich kostengünstiger in der Herstellung.²⁹⁷

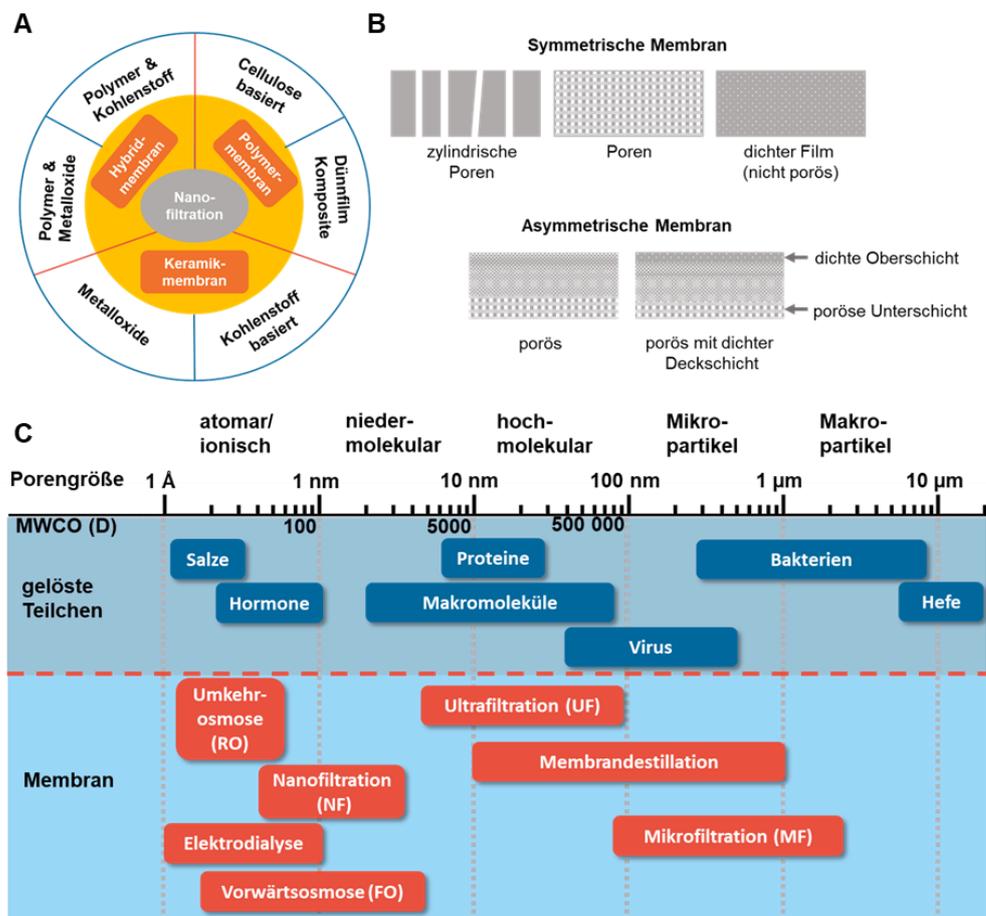


Abbildung 2-13: Kategorisierung von Membrantypen für die Nanofiltration anhand ihrer Materialien (A), ihres Aufbaus (B) und ihrer Porengröße (C). In Anlehnung an die Literatur.³⁰⁵⁻³⁰⁷

Mit der Entwicklung der Nichtlösungsmittel-induzierten Phasenseparation (NIPS) im Jahr 1960 gelang Loeb und Sourirajan der Durchbruch in der Membrantechnik.³⁰⁸⁻³¹⁰ Mit diesem Prozess legten sie den Grundstein für die industrielle Verwendung von synthetischen Polymermembranen.³¹⁰ Einst für die Entsalzung von Wasser entwickelt, gestalten sie heute viele industrielle Prozesse effizient. Trennverfahren unter Verwendung der Membrantechnik finden vorwiegend unter milden Bedingungen statt und können bei Bedarf und je nach Trennproblem kontinuierlich betrieben werden. Weiterhin lässt sich das Verfahren mit wenig Energieaufwand betreiben und ein *Up-Scaling* sowie die Kombination mit anderen Trennverfahren ist leicht realisierbar. Ein großer Vorteil der Membrantechnik ist, dass die Eigenschaften der Membran leicht modifiziert werden können. Ein bestehender Nachteil dieses Verfahrens ist insbesondere die Lebenszeit der Membranen, weshalb die Membranstabilität und das Membran-Fouling weiterhin einen großen Anteil der aktuellen Forschung einnimmt.²⁹⁸ Zudem ist die Optimierung des Durchflusses bei hoher Selektivität eine fortwährende Thematik.

Heutzutage übertreffen die integral asymmetrischen Polymermembranen, welche über den NIPS-Prozess hergestellt werden, alle gängigen Herstellungsmethoden, dicht gefolgt von der Temperatur-induzierten Phasenseparation (TIPS).^{21, 297, 311} Da die NIPS-Membranen auch als poröses Trägermaterial für Komposit-Membrane dienen, nahmen sie mit dem Einsatz in der Umkehrosmose (*reverse osmosis*, RO) und Nanofiltration (NF) im Jahr 2018 den größten Marktanteil mit 2,4 Mrd. US-Dollar ein.^{297, 312} Auch Prozesse wie das *Track-Etching*, Sintern, Elektrosplennen oder auch das *Stretching* finden neben der Phaseninversion (NIPS, TIPS) Anwendung in der Industrie, zeigen jedoch jeweils spezifische Limitierungen (Zugänglichkeit, Kosten, Materialvielfalt etc.), weshalb sie weniger lukrativ sind.³¹³ Trotz des breiten Anwendungsfeldes der NIPS Membranen stoßen sie mit ihrer inhomogenen Porengröße im Bereich von wenigen 100 nm an ihre Grenzen in Bezug auf die Selektivität. Zudem führten neue Einblicke im Bereich der Biotechnologie und Umweltforschung zu einem neuen Anforderungsprofil in der Membrantechnik. Neue Anforderungen stellen zum einen eine höhere Selektivität im sub-50 nm Bereich bei möglichst hohem Durchfluss, sowie die selektive Steuerung der Poren dar, welches durch eine neue Generation der Polymermembranen bestehend aus *stimuli*-responsiven funktionalen Materialien erfüllt werden soll. Bereits 2007 gelingt es Peinemann und Abetz durch die Kombination des NIPS-Prozesses mit der Selbstassemblierung von amphiphilen Blockcopolymeren diese neue Generation im Bereich der integral asymmetrischen Polymermembranen einzuleiten.⁵⁴ Hier ermöglicht die selbstassemblierte Nichtlösungsmittel-induzierte Phasenseparation (SNIPS) den Zugang zu Nanometer-skaligen isoporösen Membranen, was neben der polymerspezifischen Funktionalität die wichtigste Neuerung darstellt. Durch diesen Fortschritt gelingt es, ein konkurrenzfähiges Verfahren, zum etablierten, jedoch schwer zugänglichen und aufwendigen *Track-Etching*^{314, 315}, aufzuzeigen, welches den Vorteil einer deutlich höheren Durchflussrate mit sich bringt. Die Erhöhung im Durchfluss bei gleicher Selektivität wird durch den Aufbau der Membran gewährleistet, denn die Selbstanordnung der Blockcopolymerer resultiert in hexagonal dicht gepackten zylindrischen Poren an der Oberfläche. Der selektiven Oberflächenschicht von wenigen 100 nm folgt eine mikrostrukturierte bis hin zu mesoporöse Unterstruktur gespickt mit großen Kavernen, ähnlich zur etablierten NIPS-Membran. Diese schwammartige Struktur erhöht die Flussrate im Vergleich zu einer symmetrischen Membran deutlich, da der Wasserfluss im Grunde nur von der sehr dünnen selektiven Schicht limitiert wird.^{21, 297} Um den Unterschied

im Aufbau zwischen einer *Track-Etching* Membran und einer NIPS-Membran zu visualisieren, zeigt Abbildung 2-14 jeweils eine Aufsicht und einen Querschnitt der Membranen.

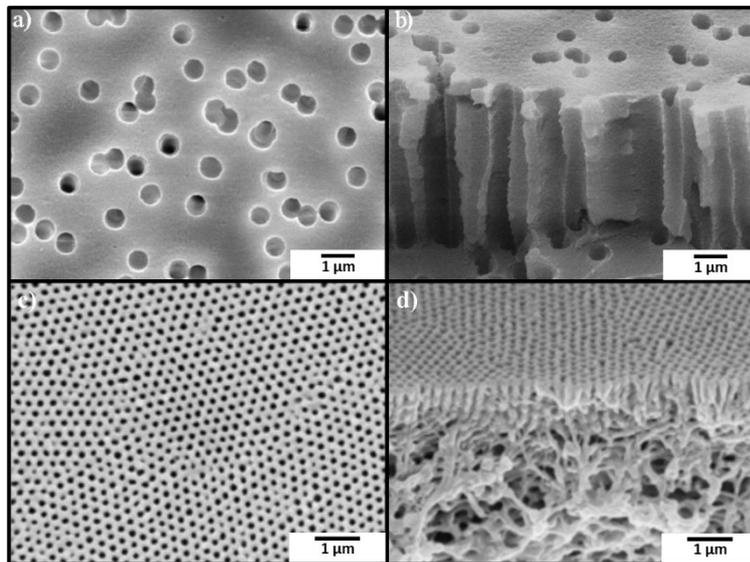


Abbildung 2-14: Gegenüberstellung von Querschnitt und Aufsicht einer Track-Etching Membran (a, b) und einer SNIPS Membran (c, d). Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.^{316, 317} Copyright © 2013 Polish Physical Society and Copyright © 2007, Springer Nature Limited..

Der SNIPS-Prozess erfolgt angelehnt an den NIPS-Prozess, aus einer Polymerlösung bestehend aus dem Blockcopolymer sowie einem Lösungsmittelgemisch aus Leicht- und Hochsieder. Hier werden bevorzugt Kombinationen aus THF (Leichtsieder) und Dimethylformamid (DMF) und/oder Dioxan (Hochsieder) verwendet, wobei es wichtig ist, dass der Leichtsieder selektiv für das matrixbildende Polymersegment ist und der Hochsieder dementsprechend für das porenbildende Segment. Zur Abschätzung der Selektivität können die Lösungsmittelparameter aus der Literatur herangezogen werden.^{318, 319} Die semikonzentrierte Polymerlösung, oft dient PS-*b*-P4VP als Modellpolymer, wird mittels Rakel auf ein Substrat appliziert. Nach einer kurzen Verdampfungszeit, in der vorwiegend der Leichtsieder verdampft und sich die Matrix festigt, wird der Polymerfilm in einem Nichtlösungsmittelbad gefällt und das Lösungsmittel mit dem Nichtlösungsmittel, meist Wasser, ausgetauscht (siehe Abbildung 2-15). Die Struktur der integral asymmetrischen Membran resultiert hier aus einem Konzentrationsgradienten. Während dem Verdampfen bildet sich ein Netzwerk aus gequollenen sphärischen Mizellen, welches sich im weiteren Verlauf an der Grenzfläche zur Atmosphäre zu zylindrischen Mizellen umlagert gemäß dem Packungsgrad (Kapitel 2.2.3). Die senkrechte Ausrichtung der Zylinder an der Grenzfläche ist der Verdampfungsrichtung geschuldet, so findet mit zunehmender Verdampfungszeit bzw. abnehmender Verdampfungsrate die Reorientierung der Zylinder in die liegende, thermodynamisch günstigere Form statt.³²⁰ Die Polymerstruktur wird deshalb schon nach kurzer Zeit im Nichtlösungsmittel kinetisch eingefroren, so dass sich die gefestigte Grenzschicht stabilisiert. Die darunterliegende Polymerphase weist nach dem Einfrieren zunächst eine feine Netzwerkstruktur auf, die in eine schwammartige, mesoporöse Struktur

übergeht. Die mesoporöse Unterstruktur ergibt sich durch die spinoidale Entmischung der verbliebenen konzentrierten Polymerphasen nahe dem Substrat.^{55, 321}

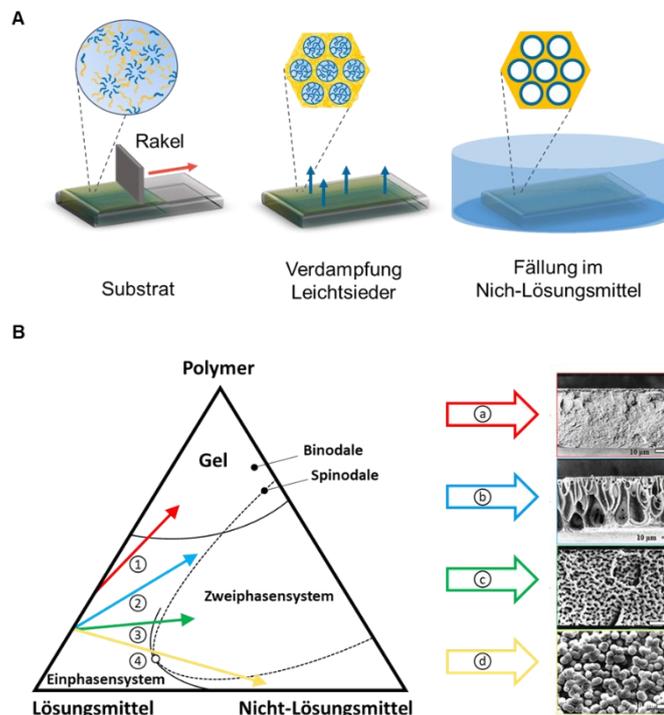


Abbildung 2-15:A: Schematische Darstellung des SNIPS-Prozesses, bei dem das Substrat mit einer semikonzentrierten Polymerlösung gerakelt wird. Nach Verdampfen des Leichtsieders wird der Polymerfilm in einem Nichtlösungsmittelbad gefällt und das Lösungsmittel mit dem Nichtlösungsmittel ausgetauscht; B: Ternäres Phasendiagramm eines Polymer/ Lösungsmittel/ Nichtlösungsmittel-Systems mit verschiedenen Kompositionspfaden, gekennzeichnet durch Pfeile und Zahlen mit den korrelierenden Membranstrukturen. REM-Aufnahmen der charakteristischen NIPS-Membranquerschnitte in Abhängigkeit vom Phasenseparationspfad; a) dicht, b) mit Kavernen, c) schwammartig, und d) mizellenartig. (a)-(c) mit Genehmigung verwendet aus Referenz.³²² Copyright © 1996, John Wiley & Sons. (d) mit Genehmigung verwendet aus Referenz.³²³ Copyright © 2006, Elsevier. Schaubild (B) verwendet mit Genehmigung aus Referenz.⁵⁵ Copyright © 2022 Wiley-VCH GmbH

Bei der Herstellung einer SNIPS Membran handelt es sich in erster Linie um einen einfachen Prozess, da er grundsätzlich dem etablierten NIPS-Prozess entspricht und somit auch eine schnelle Kommerzialisierung verspricht. Das letzte Jahrzehnt zeigte jedoch, dass durch die Blockcopolymer deutlich mehr Parameter berücksichtigt und aufeinander abgestimmt werden müssen, weshalb die großtechnische Umsetzung bis zum heutigen Tag noch nicht erfolgte. Hierbei darf nicht außer Acht gelassen werden, dass es sich bei der isoporösen integralen Membran um ein hochgeordnetes System handelt, dessen Gleichgewicht durch äußere Faktoren, insbesondere an der Grenzfläche stark beeinflusst wird und spezifisch für jedes Blockcopolymer ist. Das Fließdiagramm in Abbildung 2-16 A gibt die einzelnen Schritte des SNIPS-Prozesses wieder und benennt die zugehörigen Parameter, die Einfluss auf den Prozess nehmen. Vor allem die Arbeiten der Forschungsgruppen um Peinemann und Nunes³²⁴⁻³²⁶ sowie

Abetz^{321, 327-332} tragen zum Verständnis des SNIPS-Prozesses bei und bilden die Grundlagen für eine Reihe nachfolgender Arbeiten sowie die zukünftige technische Umsetzung des Prozesses. So befassten sich Arbeiten mit der Lösungsmittelzusammensetzung, der Verdampfungszeit, den Additiven,³³³ der Konzentration bzw. Viskosität und somit der Voranordnung der Blockcopolymeren in der Rakellösung. Abbildung 2-16 B stellt beispielsweise die Qualität der selektiven Deckschicht in Abhängigkeit der Lösungsmittelzusammensetzung, der Verdampfungszeit sowie der Konzentration dar, was einen guten Eindruck über das Operationsfenster für den Prozess verleiht. Eine wichtige Einflussgröße, die von großer Bedeutung für eine spätere industrielle Prozessführung ist, stellt die Luftfeuchtigkeit dar. Am Beispiel PS-*b*-PI-*b*-P4VP wird aufgezeigt, dass der Prozess nur bei einer relativen Luftfeuchtigkeit im Bereich von 30-50 % zu einer hochgeordneten Porenanordnung führt.

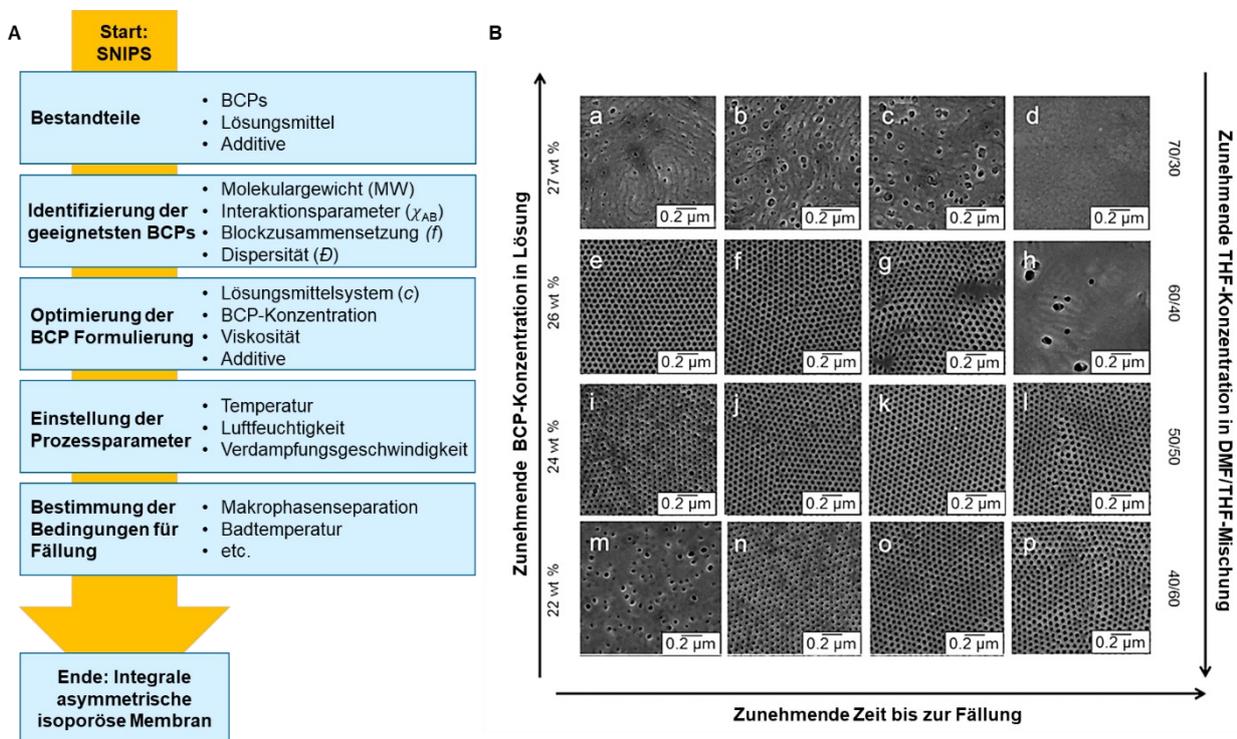


Abbildung 2-16: A: Darstellung der einzelnen Schritte des SNIPS-Prozesses mit den dazugehörigen Parametern, welche die Eigenschaften der Membran beeinflussen; B: REM-Aufnahmen von Membranoberflächen und deren Beschaffenheit in Abhängigkeit der Lösungsmittelzusammensetzung, Verdampfungszeit und BCP-Konzentration. ^{55 327} Mit Genehmigung verwendet aus Referenz. ³²⁷ Copyright © 2013 Elsevier.

Seit der Entdeckung des SNIPS-Prozesses ist aufgrund der technischen Relevanz eine beträchtliche Anzahl an Veröffentlichungen entstanden, die sich mit den Prozessparametern,^{55, 124, 328, 332-334} der chemischen Modifizierung³³⁵⁻³⁴⁰ und den potenziellen Anwendungsgebieten^{21, 297, 341} befassen. Das große Potential der SNIPS-Membran liegt nicht nur in der Bereitstellung einer hohen Dichte an nanoskaligen Poren im Bereich von 3 – 70 nm, welche eine hohe Selektivität bei hohem Wasserfluss verspricht.³⁴² SNIPS-Membranen verfügen ebenfalls über funktionelle Gruppen in den Poren, da sie durch das hydrophile Segment gebildet werden. Der

stimuli-responsive Charakter der funktionellen Gruppen sowie die Möglichkeit der Modifizierung eröffnete neue Möglichkeiten im Feld der Membrantechnik für Spezialanwendungen in der Biotechnologie, wie zum Beispiel schaltbare Poren oder die Immobilisierung von Enzym-Kaskaden für die Mikrofluidik und vieles mehr.^{21, 339, 343-345} Aus diesem Grund stieg in den letzten Jahren die Anzahl der verwendeten amphiphilen Blockcopolymeren bei denen der SNIPS-Prozess erfolgreich angewendet wurde, was zu einer breiten Basis für die vielseitige Anwendung der SNIPS -Membranen beiträgt.^{21, 337, 342, 346-349} So forciert der Fortschritt in der Biotechnologie und die Wasserverknappung letztendlich den Einsatz von amphiphilen Blockcopolymeren und anderen neuen Materialien (*metal-organic frameworks* - MOF, *covalent organic frameworks*-COF etc.) im Feld der nanostrukturierten Polymermembranen, welche Einsatz in der Mikrofiltration (MF), Ultrafiltration (UF), Umkehrosmose (RO) und Nanofiltration (NF) finden.^{297, 305, 306, 326, 342, 350-357} Obwohl das SNIPS-Verfahren gut erforscht ist, müssen dennoch Herausforderungen in Bezug auf die Membranstabilität, den Wasserfluss, die Skalierbarkeit der Synthese und des Produktionsprozesses für industrielle Anwendungen überwunden werden.^{21, 297, 333, 358} Mit dem Profilwalzenbeschichtungsverfahren und der kontrollierten Verdampfung durch einen externen Gasstrom zeigten Bucher *et al.*³⁵⁰ und Sankhala¹²⁴ erste Ansätze zur Optimierung des SNIPS-Prozesses für großtechnische Anwendungen. Zudem tragen neue Arbeiten, welche sich mit der Modellierung der Mikrostruktur befassen, zu einer besseren Vorhersage des SNIPS-Prozesses bei.^{359, 360} Eine effiziente Herstellung von hochmolekularen Blockcopolymeren für die großtechnische Anwendung wird durch die enorme Entwicklung der letzten zehn Jahre im Bereich der Blockcopolymersynthese immer greifbarer.⁷² Ansätze zur Stabilisierung der Blockcopolymeren wurden durch Jannik Mayer und Fries *et al.*,^{127, 361} Gemmer *et al.*³⁶² und Rangou *et al.*³⁶³ aufgezeigt, welche vernetzbare Monomerbausteine in das matrixbildende Segment einbrachten, um die Membran nachträglich zu stabilisieren.

2.3.1 Polystyrol-*b*-poly(2-hydroxyethylmethacrylat) SNIPS-Membran

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf dem amphiphilen Blockcopolymer Polystyrol-*b*-poly(2-hydroxyethylmethacrylat) (PS-*b*-PHEMA), weshalb an dieser Stelle explizit der Stand der Forschung dieser SNIPS-Membran aufgezeigt wird. Keskin *et al.* berichtet 2014 erstmals von einer PHEMA funktionalisierten SNIPS-Membran, welche jedoch nur mit Hilfe der Postmodifikation einer PS-*b*-P4VP SNIPS-Membran gelang. Hierzu wurde ein ATRP-Ansatz gewählt, wobei die Poren zunächst mit einem Dopamin-basierten ATRP-Initiator funktionalisiert wurden und ausgehend von diesem anschließend die Polymerisation von HEMA stattgefunden hat. Die PHEMA funktionalisierte Membran weist im Vergleich zur PS-*b*-P4VP Membran verbesserte Eigenschaften auf, wie zum Beispiel eine größere Hydrophilie, einen stabileren Wasserfluss sowie eine höhere thermische Stabilität.³⁶⁴ Inspiriert von dieser Arbeit untersuchte Schöttner *et al.* den SNIPS-Prozess des amphiphilen Blockcopolymers PS-*b*-PHEMA. Es gelang ihm 2016 den NIPS-Prozess auf das PS-*b*-PHEMA, welches über die sequenzielle anionische Polymerisation hergestellt wurde, zu übertragen. Hierbei erhielt er eine hochgeordnete isoporöse integrale Membran, die über einen vielversprechenden hohen Wasserfluss von 2750 L m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ verfügte. Zudem überführte er die SNIPS-Membran mit

Hilfe von Sol-Gel-Chemie und anschließender thermischer Behandlung in eine keramische Membran.³³⁶ In seinen Folgearbeiten nutzte er jeweils die Hydroxylgruppe des PHEMAs zur Anbindung einer RedOx-aktiven Ferrocen-Einheit bzw. zur Funktionalisierung mit einem reaktiven primären Amin. Durch die partielle Modifikation mittels Veresterung konnten die porenfüllenden Polymersegmente einfach für spezifische Anwendungen funktionalisiert werden. Hieraus ergab sich beim Ferrocen-haltigen Polymer eine RedOx-schaltbare Membran, die durch die Oxidation des Ferrocens eine deutliche Reduktion des Wasserflusses von $663 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ auf $34 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ aufwies.³³⁵ Schöttner *et al.* nutzte die Amin-funktionalisierte PS-*b*-PHEMA Membran zur Synthese von Peptiden und unterstreicht hiermit die große Bedeutung der SNIPS-Membran für den biotechnologischen Sektor.³³⁹ So stehen hydroxyl-haltige BCPs wie PS-*b*-PHEMA und Polystyrol-*b*-poly(glycerylmethacrylat) (PS-*b*-PGMA) aufgrund der einfachen Modifizierung, der einstellbaren Porengröße der selektiven Membranschicht und ihrer Fähigkeit zur Fraktionierung von Proteinen für biomedizinische Anwendungen im Fokus der SNIPS-Membrangemeinschaft.^{341, 365, 366} Aufgrund des hohen Potentials der Hydroxyl-funktionalisierten SNIPS-Membran ist sie weiterhin Forschungsgegenstand in den Arbeitsgruppen um Gallei und Abetz. Da jedoch die Synthese über die sequenzielle anionische Polymerisation sehr aufwendig ist und vor allem der Reinigungsschritt der polaren Monomere für industrielle Anwendungen nicht einfach zu realisieren ist, stand in den letzten Jahren neben der Funktion auch die Synthesestrategie im Vordergrund. So wurden in den letzten zwei Jahren Ansätze über die RAFT,³⁶⁷ ATRP³⁶² und einer Kombination aus anionischer Polymerisation und ATRP veröffentlicht.³⁶⁸ Besonders eindrucksvoll ist die RAFT Syntheseroute, da sie zeigt, dass der Aufbruch gewohnter Strukturen ebenfalls zielführend ist. Hier verwendet Wang *et al.* ein über die RAFT-Polymerisation hergestelltes PAA-*b*-PS und erzeugt über die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid das Blockcopolymer Poly(hydroxypropylen)-*block*-polystyrol (PhPP-*b*-PS). Ebenfalls befasst er sich mit der mechanischen Stabilität, der Proteinselektivität, den *Fouling*-Eigenschaften und behandelt somit alle nötigen Eigenschaften, die für eine industrielle Anwendung wichtig sind.³⁶⁷ Leider findet an dieser Stelle kein direkter Vergleich der PhPP-*b*-PS Membran mit einer PS-*b*-PHEMA SNIPS-Membran statt, was einen direkten Schluss über die Vergleichbarkeit der Eigenschaften zulassen würde.

2.4 Photonische Materialien basierend auf Blockcopolymeren

Von der Informationsspeicherung bis hin zur alternativen Energiespeicherung, die Fähigkeit die Wechselwirkung von Licht mit Materie auf der nanoskaligen Ebene zu kontrollieren ist hier essenziell und bedient darüber hinaus ein breites Anwendungsspektrum. Dabei werden sich die räumlich geordnete Struktur und die Stoffeigenschaften des Materials zu Nutze gemacht, um den Fluss des sichtbaren Lichtes durch periodische Wechselwirkungen mit dem nanostrukturierten Material zu manipulieren. Oftmals sind Anforderungen an das photonische Material, Licht eines definierten Bereichs einzufangen, in eine konkrete Richtung weiterzuleiten, die Polarisation zu modulieren und die Reflexion bestimmter Wellenlängen zu erhöhen, um z.B. Strukturfarben zu erzeugen oder sie zu verhindern, um eine optimale Lichtausbeute zu erhalten, wie es beispielsweise in der Solarzellentechnologie notwendig ist.³⁶⁹

Phänomene der photonischen Materialien sind jedem bekannt, da sie in der prächtigen Farbwelt der Natur zu finden sind, sei es der Opaledelstein, das Gefieder eines Vogels, die Weißreflexion des *Cyphochilus* Käfers oder der Farbwechsel eines Chamäleons (siehe Abbildung 2-17).³⁷⁰ Das vielseitige Farbspiel lässt sich mit den physikalischen Grundlagen der Optik anhand von Absorption, Emission, Interferenzen an Mehrschichtsystemen, Gitterstreuung, Plasmonenresonanz und Modulation von Bandlücken beschreiben.^{371, 372}

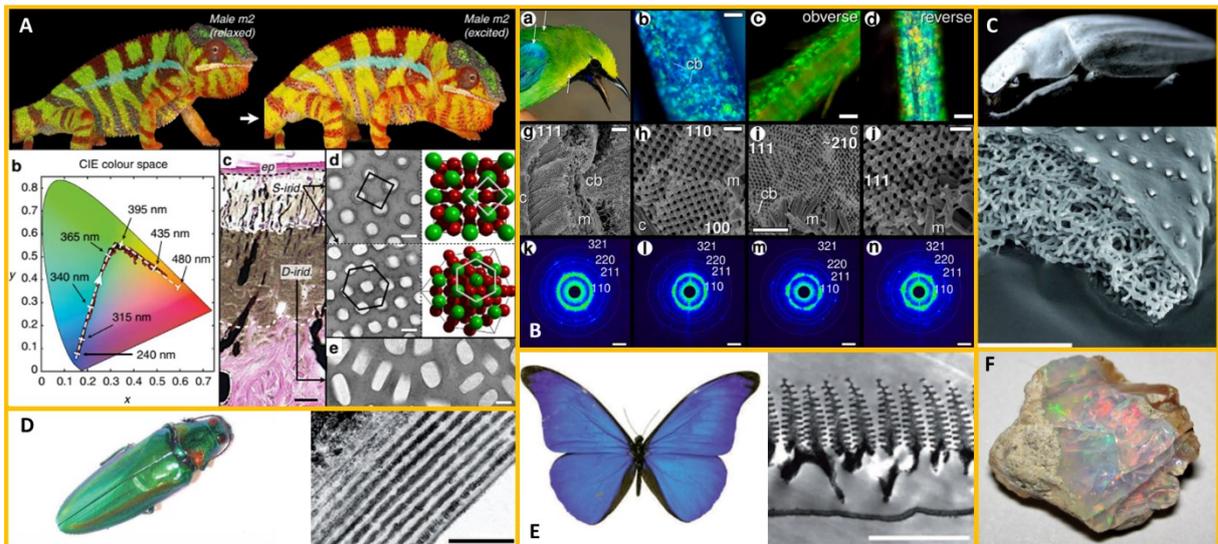


Abbildung 2-17:Beispiele für photonischer Materialien in der Natur.³⁷³⁻³⁷⁵ A: Reversibler Farbwechsel des Pantherchamäleon (Maßstab: c=20 µm; d und e= 200 nm). Verwendet mit Genehmigung aus Referenz.³⁷⁴ Copyright © 2015 Jérémie Teyssier et al.; B: Photonische Gyroidstrukturen im Gefieder des Blauflügel Blattvogels (Maßstab: b-c=20 µm; g und i= 2 µm; h und j= 500 nm). Verwendet mit Genehmigung aus Referenz.³⁷³ Copyright © 2021 V. Saranathan et al.; C: Der *Cyphochilus* mit seinem über alle Wellenlängen stark reflektierenden Körper, was durch die ungeordnete Netzwerkstruktur erzeugt wird (Maßstab:3 µm). D: *Chrysochroa raja* mit einem reflektierenden Panzer, der aus einer lamellaren Schichtstruktur aufgebaut ist (Maßstab: 900 nm) und E: Blauer Morphofalter mit der periodischen, tannenbaumartigen Unterstruktur der Flügel (Maßstab: 1,8 µm). C-E Verwendet mit Genehmigung aus Referenz.³⁷⁵© European Physical Society, EDP Sciences, 2011; F: Opal-Edelstein.³⁷⁶

Allgemein lassen sich Farben in der Natur vereinfacht in zwei Kategorien einteilen, zum einen in Pigmente bzw. chemische Chromophore und zum anderen in Strukturfarben. Bei einem Chromophor wechselwirkt die chemische Struktur mit dem Licht, indem sie bestimmte Anteile absorbiert. Die reflektierte Strahlung weist folglich nicht mehr das volle Farbspektrum auf und somit erscheint das Objekt dem Betrachter in der Farbe, die komplementär zu dem absorbierten Spektrum ist. Die aufgenommene Energie kann anschließend bei einem zerstörungsfreien Prozess in Form von Strahlung-, Schwingung- oder Wärmeenergie wieder freigesetzt werden. In der Chemie wird hierbei zwischen vier Mechanismen der Lichtabsorption unterschieden. Die möglichen elektronischen Übergänge sind im Folgendem aufgelistet:³⁷²

Vom Valenz- in das Leitungsband bei Halbleitern (HL)– intensive Farbgebung

Bleiweiß ($\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), Menning (orangerot, Pb_3O_4), Zinnober (rot, HgS)

Zwischen *d*- oder *f*-Orbitalen bei Nebengruppenmetallen im Ligandenfeld (LF) – schwache Farbgebung, da es sich um einen verbotenen Übergang handelt

Kupfer-Salze: Azurit (blau, $\text{Cu(OH)}_2 \cdot 2 \text{CuCO}_3$), (Par)Atacamit (grün, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$)

Charge Transfer-Übergänge (CT) zwischen Metallen und Liganden (LMCT, MLCT) oder zwischen Metallen - intensive Farbgebung

Vivianit (blau, $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ mit Fe^{III}), Hämatit (Fe_2O_3)

Zwischen Molekülorbitale $\pi \rightarrow \pi^*$ bei organischen Farbstoffen (MO)

Purpur (rotviolett, 6,6'-Dibromindigo)

Beim Licht handelt es sich um den Anteil der elektromagnetischen Strahlung der für das menschliche Auge sichtbar ist (etwa 400 – 750 nm).³⁷⁷ Hierbei stellt das Photon, als Elementarteilchen, mit seiner diskreten Energie das Herzstück der Strahlung dar und überträgt die elektromagnetische Kraft. Die Bewegung des Elementarteilchens durch den Raum mit der Lichtgeschwindigkeit c und dessen Eigenfrequenz ν beschreiben eine elektromagnetische Welle mit der Wellenlänge λ .³⁷⁸ Wird nun eine konkrete Wellenlänge absorbiert, benötigt das System genau diese Lichtquanten/Photonen mit der diskreten Energie $h\nu$, um vom Grundzustand E_{GZ} (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) in den angeregten Zustand E_{AZ} (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) überzugehen. Die Abbildung 2-18 A und Gleichung 2-33 verdeutlichen den Zusammenhang zwischen Energie und Anregungswellenlänge, wobei c die Lichtgeschwindigkeit und ω die Kreisfrequenz darstellt.³⁷²

$$\Delta E = h\nu = \frac{h}{2\pi} \omega = E_{AZ} - E_{GZ}, \text{ mit } \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2\pi c}{\omega} \quad \text{Gleichung 2-33}$$

Die schematische Darstellung visualisiert den physikalischen Prozess der Absorption und stellt die zu erwartende idealisierte Reflexion des Weißlichtes dar (A). Weiterhin enthält die Abbildung 2-18 zum einen ein Energiediagramm eines Halbleitersystems (B) sowie ein Diagramm, indem die elektronischen Übergänge mittels CTs (Gelb), im Ligandenfeld (LF) sowie zwischen π und π^* (MO) eingezeichnet sind (C). Unterhalb der schematischen Darstellung der Übergänge sind jeweils die zu erwartenden Absorptionsspektren zu sehen (D) - mit einer Absorptionskante für die Halbleitersysteme (I; vgl. B) und Absorptionsbanden für alle anderen Übergänge (II; vgl. C).³⁷²

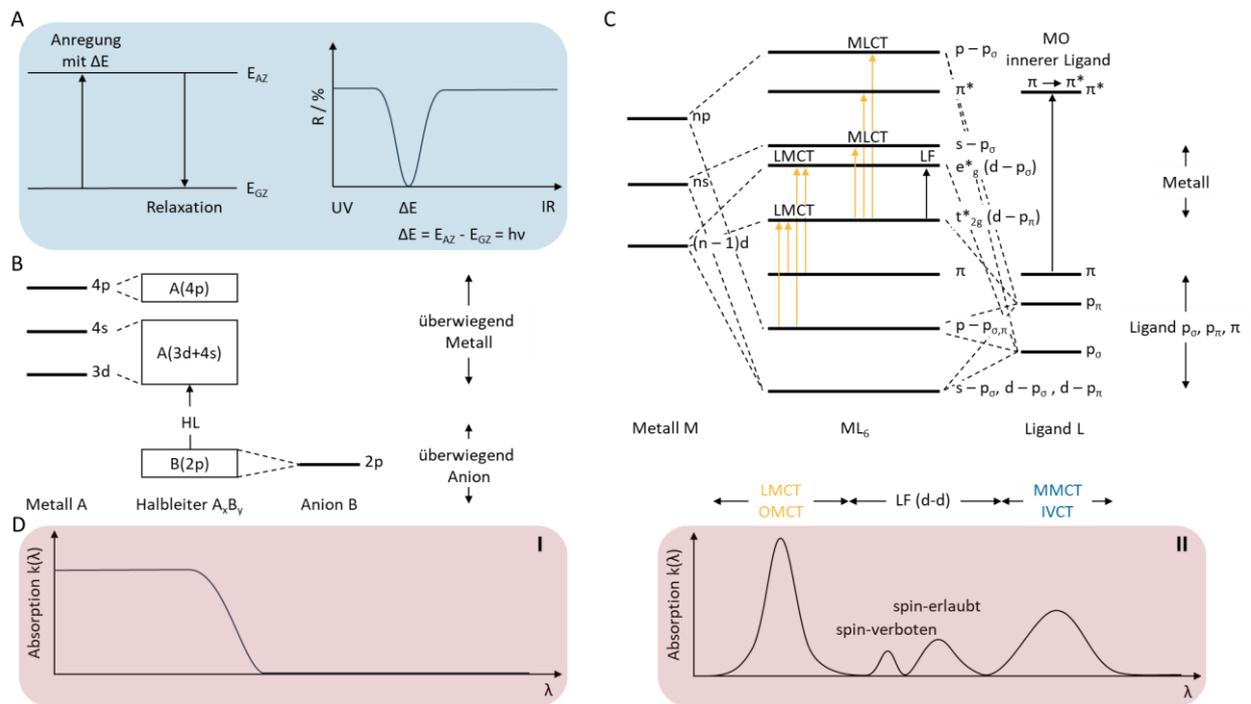


Abbildung 2-18: Darstellung der vier Mechanismen der Lichtabsorption. Zunächst am Beispiel der idealisierten Reflexion des Weißlichtes (A) sowie anhand der schematischen Darstellung der elektronischen Übergänge im Energiediagramm eines Halbleiters (B) und allen weiteren Chromophoren die über CT verfügen (C) sowie die dazugehörigen Absorptionsspektren (D).³⁷²

Da jedes System nach Anregung bevorzugt in den energetisch niedrigsten Zustand zurückkehrt, wird im Folgenden kurz auf die möglichen Prozesse nach der Anregung anhand des Jablonski-Diagramms (Abbildung 2-19) eingegangen. Zu Beginn befinden sich die Elektronen gepaart (Spinnzustand $-\frac{1}{2}$ und $+\frac{1}{2}$) im Singulett Grundzustand S_0 (HOMO). Durch Anregung (Licht, Temperatur, Strom etc.) wird ein Elektron auf ein höheres unbesetztes Energieniveau angehoben (LUMO), das den angeregten Singulettzustand S_n darstellt. Besetzt das Elektron z.B. den S_2 -Zustand, gelangt es zunächst mittels strahlungsfreier Energieabgabe (*internal conversion*, IC) in das niedrigste Schwingungsniveau des S_1 -Zustandes. Hierbei handelt es sich um einen schnellen Prozess, der aufgrund von Reorganisationsprozessen und Wechselwirkungen mit der Umgebung erfolgt. Vom S_1 -Zustand relaxiert das Elektron zurück in den Grundzustand. Dies kann einerseits strahlungsfrei, durch Wärmeübertragung mittels Vibration, oder durch die Abgabe eines Photons erfolgen. Wird die Energie mittels Emission abgegeben, handelt es sich um Fluoreszenz ($S_1 \rightarrow S_0$). Dabei ist die Emissionswellenlänge λ_{em} länger als die Absorptionswellenlänge λ_{abs} , da es unter Standardbedingungen immer zu einem Energieverlust kommt. Die Differenz der beiden Wellenlängen wird auch als Stokes-Verschiebung bezeichnet. Aus dem S_1 -Zustand kann des Weiteren ein strahlungsloser Übergang mit Spinumkehr in den angeregten Triplettzustand T_1 resultieren. Dieser Prozess wird auch als strahlungslose Interkombination (*intersystem crossing*, ISC) bezeichnet. Die Relaxation aus dem T_1 -Zustand kann ebenfalls strahlungsfrei oder über die Emission von Photonen stattfinden. Im Fall der Strahlungsabgabe handelt es sich um Phosphoreszenz ($T_1 \rightarrow S_0$). Das Phänomen der Phosphoreszenz ($10^{-3} - 10^2$ s) ist aufgrund der Spinumkehr, dessen Prozess mehr Zeit benötigt, deutlich langanhaltender als das der Fluoreszenz ($10^{-9} - 10^{-7}$ s).³⁷⁷ Grundsätzlich spielt der ISC-

Prozess bei den meisten Verbindungen allerdings eine untergeordnete Rolle. Er tritt jedoch verstärkt bei Substanzen mit schweren Atomen (Iod oder Brom) auf oder bei Fluorophoren in einer paramagnetischen Umgebung.^{377, 379, 380}

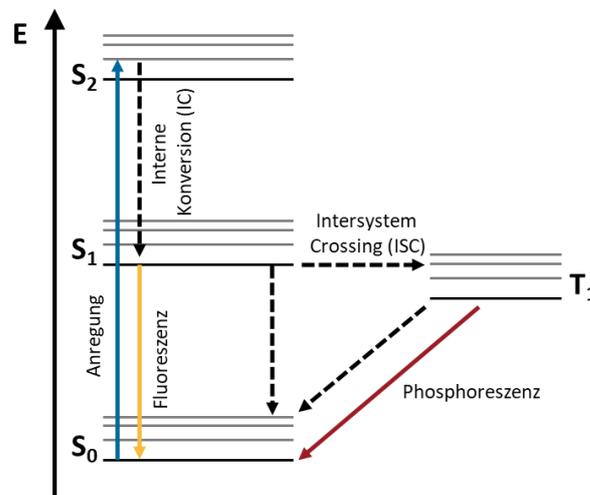


Abbildung 2-19: Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung von elektronischen Übergängen nach Anregung durch die Einstrahlung von Licht (blauer Pfeil). Dabei wird das Molekül vom Grundzustand (S_0) in einen angeregten Singulett-Zustand (S_1/S_2) überführt. Von dort aus kann der Übergang in einen angeregten Triplettzustand (T_1) mittels Intersystem Crossing (ISC, gestrichelter horizontaler Pfeil) oder die Rückkehr in den Grundzustand stattfinden. Die Relaxation erfolgt schließlich über einen strahlungslosen Übergang (IC: Interne Konversion, gestrichelte vertikale Pfeile) oder unter Aussendung von Strahlung in Form von Fluoreszenz aus dem S_1 Zustand (gelber Pfeil) oder Phosphoreszenz aus dem T_1 Zustand (roter Pfeil).^{379, 380}

Nachteile der farbintensiven Chromophore ist oftmals, dass sie gesundheitsschädlich und reaktiv sind, weshalb sie zu Nebenreaktionen tendieren und ausbleichen. Strukturfarben sind hingegen unbedenklich und beständiger, weil sie auf physikalischen geometrischen Strukturen beruhen, die durch Reflexion des Lichtes und daraus resultierenden Interferenz-Phänomenen eine Farbe für das menschliche Auge erzeugen.

Hierbei handelt es sich um ein dielektrisches Material, das durch eine periodische Modulation des Brechungsindex n bzw. der Dielektrizitätskonstanten ϵ einen verbotenen Übergang in der photonischen Bandstruktur erzeugt. Dies hat zur Folge, dass der Aufenthalt eines gewissen Frequenzbereichs an Lichtquanten (Photonen) des elektromagnetischen Feldes im Festkörper ausgeschlossen wird. Materialien, die diese Phänomene aufweisen, sind unter dem Begriff photonische Kristalle (PhC) bekannt.^{381, 382} Aufgrund ihrer vielseitigen und einstellbaren Eigenschaften finden sie Einsatz als reflektierende oder anti-reflektierende Beschichtungen, als hochreflektierende Spiegel in Laserresonatoren und anderen optischen Komponenten sowie als Wellenleiter, die die Ausbreitung des Lichtes entlang eines Pfades führt.^{383, 384} Besitzt ein photonischer Kristall eine Periodizität in der Größenordnung von der Hälfte der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes ($d_{\text{blau}} \sim 400/2 \text{ nm}$ bis $d_{\text{rot}} \sim 750/2 \text{ nm}$), können die Photonen des verbotenen Spektralbereichs das Material nicht passieren und werden reflektiert. Abhängig vom Brechungsindexkontrast Δn und dem Ordnungsgrad der Struktur können dabei blasse bis hin zu brillante, schillernde Reflexionsfarben erzeugt werden.

Im Folgenden werden photonische Materialien zunächst anhand der klassischen 1D bis 3D photonischen Kristalle behandelt. Der einfachste photonische Kristall wird durch den Bragg-Spiegel verkörpert, wobei es sich um ein planares periodisches Mehrschichtsystem handelt und somit nur in einer Dimension eine Periodizität aufweist. Das Mehrschichtsystem besteht dagegen aus alternierenden Schichten von hoch- und niedrig-brechenden Materialien. Solche Systeme sind einfach zu erzeugen, z.B. durch das Aufbauen gleichmäßiger Schichtsysteme mittels *Layer-by-Layer* Verfahren, chemischer Gasphasenabscheidung (CVD),³⁸⁵ Spin-Coating³⁸⁶ oder der Selbstanordnung von Blockcopolymeren in eine lamellare Struktur.^{371, 387} Mit der Vielzahl der heutzutage zugänglichen Mikrofabrikationstechniken, sei es im *top-down* oder *bottom-up*-Prinzip und ihren Synergien,³⁸⁸⁻³⁹⁰ lassen sich diverse Systeme erzeugen, so auch beispielsweise periodisch angeordnete senkrecht stehende Stäbe oder wahlweise Objekte mit zylindrischen Aussparungen. Hierbei handelt es sich um 2D PhCs, die am meisten Anwendung im Bereich der Lichtleiter, biomedizinischen Sensoren, Solarzellen, Logikgatter und Polarisatoren findet.^{384, 391, 392} Die wohl am häufigsten Anwendung findende 3D PhC-Struktur stellt der flächenzentrierte kubisch-dicht gepackte (*face centered cubic lattice*, fcc Gitter) kolloidale Kristall dar, welcher ebenfalls in der Natur als Opaledelstein anzutreffen ist.³⁹³ Beim Opal wird jedoch aufgrund eines zu geringen Brechungsindexkontrastes keine vollständige Bandlücke erzeugt. Dies gelingt nur mit der inversen Netzwerkstruktur, dem inversen Opal.³⁹⁴⁻³⁹⁶ Darüber hinaus zeigen auch Netzwerkstrukturen, wie die einfache Gyroid-Struktur, bekannt aus dem Aufbau von Schmetterlingsflügeln oder die Diamant-Struktur, die gewünschte Bandlückenformation.^{373, 397, 398} So wurden mittlerweile 351 geometrische Strukturen simuliert, die zu einer vollständigen Bandlücke führen.³⁹⁹ Die theoretischen geometrischen Grundstrukturen der verschiedenen PhCs (1D-3D) sind in Abbildung 2-20 veranschaulicht.

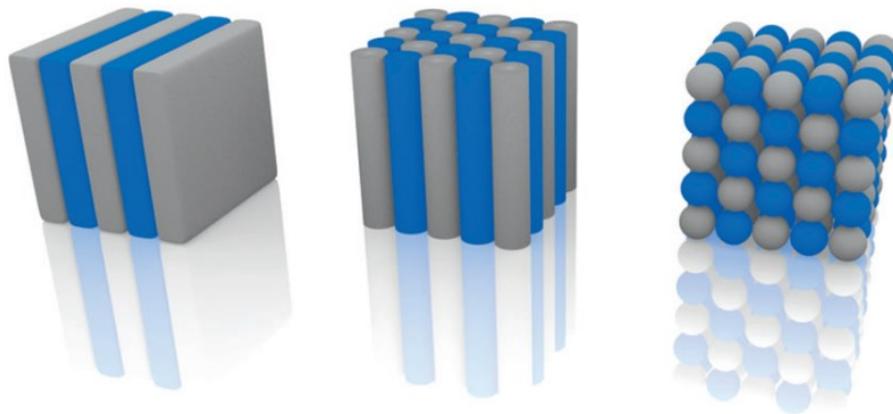


Abbildung 2-20: Schematische Darstellung eines 1D, 2D und 3D photonischen Kristalls anhand von Lamellen, Zylindern und Kugeln. Hierbei verdeutlichen die unterschiedlichen Farben die periodische Änderung des Brechungsindex. Verwendet mit Genehmigung aus Referenz.⁴⁰⁰ © 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Zur Beschreibung der Phänomene wird Braggs Beugungsgesetz (Gleichung 2-34) herangezogen, welches die konstruktive Interferenz bei der Beugung am dielektrischen Gitter wiedergibt. Hierbei beschreibt m die Beugungsordnung, λ die Wellenlänge des einfallenden Lichts, d den Netzebenenabstand und θ_2 den Winkel, bei dem der Strahl auf die Gitterebene

fällt (siehe Abbildung 2-21). Die Materialeigenschaften werden durch die Kombination des Reflexionsgesetzes von Snellius und dem Bragg-Gesetz berücksichtigt. Hieraus ergibt Gleichung 2-35, das Bragg-Snell-Gesetz, bei der nun der effektive Brechungsindex n_{eff} einbezogen wird. Die Berechnung des n_{eff} erfolgt nach Gleichung 2-36, in der n_i für den Brechungsindex und φ_i für den Volumenanteil der jeweiligen Komponente steht.^{383, 400, 401}

$$m\lambda = 2d \cos\theta_2$$

Gleichung 2-34

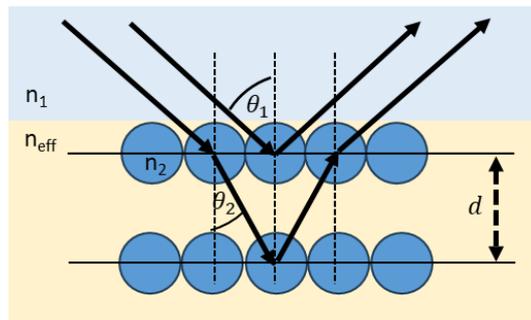


Abbildung 2-21: Schematische Darstellung der Beugungsgeometrie am dielektrischen Gitter. In Anlehnung an die Literatur.⁴⁰⁰

$$m\lambda = 2dn_{eff} \cos\theta_2$$

Gleichung 2-35

$$n_{eff} = \sum n_i \varphi_i$$

Gleichung 2-36

Um den Bezug zum Einfallswinkel herzustellen, welcher mess- und einstellbar ist, wird erneut das Snellius-Brechungsgesetz angewendet, mit n_U dem Brechungsindex der Umgebung (normalerweise Luft mit $n_U = 1$). Durch äquivalente Umformung der Gleichungen kann ein Bezug zum Cosinus hergeleitet werden, wodurch sich Gleichung 2-38 ergibt. Dies eingesetzt in Gleichung 2-35 bildet die Bragg-Snell-Gleichung, wodurch eine Variation des Brechungsindex des umgebenden Mediums einbezogen werden kann.³⁸³

$$\sin\theta_2 = \frac{n_U}{n_{eff}} \sin\theta_1$$

Gleichung 2-37

$$\cos\theta_2 = \frac{1}{n_{eff}} \sqrt{n_{eff}^2 - n_U^2 \sin^2\theta_1}$$

Gleichung 2-38

$$m\lambda = 2d \sqrt{n_{eff}^2 - n_U^2 \sin^2 \theta_1} \quad \text{Gleichung 2-39}$$

Eine Abschätzung der Farbintensität kann durch die Berechnung der Reflektivität R erhalten werden. Sie wird aus den Brechungsindices des hoch- und niedrig-brechenden Materials n_h bzw. n_l , der Anzahl der Doppelschichten im Bragg-Spiegel N , den Brechungsindices der Umgebung n_0 und dem des Substrats n_s nach Gleichung 2-40 berechnet.³⁸¹

$$R = \left[\frac{n_0 - n_s \left(\frac{n_l}{n_h}\right)^{2N}}{n_0 + n_s \left(\frac{n_l}{n_h}\right)^{2N}} \right]^2 \quad \text{Gleichung 2-40}$$

Zugleich hat die Differenz im Brechungsindex direkten Einfluss auf die sich bildende photonische Bandlücke. So kann ausgehend von der zentralen Bandlücke λ_0 , die mittels Reflexionsspektrum z.B. erhalten oder anhand des Bragg-Gesetzes bestimmt wird, die zu erwartende Bandbreite $\Delta\lambda_0$ nach Gleichung 2-41 bestimmt werden.

$$\Delta\lambda_0 = \frac{4\lambda_0}{\pi} \arcsin\left(\frac{n_h - n_l}{n_h + n_l}\right) \quad \text{Gleichung 2-41}$$

Die Übertragung auf einen 3D kolloidalen Kristall bzw. dem inversen Opal erfolgt durch die Anwendung der 1D Betrachtung auf die verschiedenen Netzebenen. So ergibt sich für die Reflexion des Lichtes an der (111)-Netzebene (hkl-Netzebene), welche sich beispielsweise senkrecht zur Oberfläche eines flächenzentrierten kubisch-dicht gepackten (*face centered cubic lattice*, fcc) kolloidalen Kristalls befindet, folgender Zusammenhang:

$$m\lambda_{111} = 2d_{111} \sqrt{n_{eff}^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1} \quad \text{Gleichung 2-42}$$

Aufgrund dessen, dass die Reflexion der (111) -Netzebene (hkl-Netzebene) die ausgeprägteste Reflexion der Opal Struktur bei normalem Einfallswinkel ist, erfolgt oftmals die Berechnung der Reflexionswellenlänge eines fcc kolloidalen Kristalls vereinfacht anhand des Partikelabstands D nach Gleichung 2-43.^{383, 402}

$$m\lambda = \sqrt{\frac{8}{3}} D \sqrt{(n_{eff}^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1)}$$

Gleichung 2-43

Die vollständige Bandlücke im 3D PhC wurde 1987 erstmals durch Yablonovitch⁴⁰³ und John⁴⁰⁴ beschrieben und später durch Scherer *et al.*⁴⁰⁵ und Joannopoulos⁴⁰⁶ *et al.* weiterverfolgt und experimentell nachgewiesen. Dabei werden solche Systeme weniger im Kontext der Farbgebung, sondern allgemein als Alternative zur metallischen Halbleitertechnik (Elektronen) im Bereich der Informationsweiterleitung, zur Erzeugung von spontaner Emission oder zur Manipulation von Licht betrachtet.⁴⁰³⁻⁴⁰⁶ An dieser Stelle steht die quantenmechanische Betrachtung vielmehr im Vordergrund. Die Bragg-Streuung, die zunächst für die Röntgenstreuung am atomaren Gitter 1912 entdeckt wurde, kann heutzutage theoretisch auf alle (Quasi)-Elementarteilchen (Elektron, Photon, Phonon, Magnon) und ihre Wellenfunktionen angewendet werden. Hierbei ergeben sich vielseitige Möglichkeiten, elektromagnetische Felder zu kontrollieren und manipulieren. Auch das Auftreten von kombinierten Effekten ist möglich, wodurch komplexe Phänomene hervorgerufen werden können, wie z.B. ein negativer Brechungsindex. In diesem Zusammenhang kommt oft der Begriff der Metamaterialien (MM) auf.^{383, 407} Um den vollen Umfang der elektromagnetischen Wellen im Raum zu betrachten, bilden die Maxwell-Gleichungen, welche die fundamentalen Gleichung der Elektrodynamik darstellen, die Basis. Die vier Grundgleichungen stellen die Beziehungen zwischen elektrischen und magnetischen Feldern sowie zu den elektrischen Ladungen und Strömen her. So wird durch Umformung und dem Treffen von Annahmen, die Beschreibung des magnetischen Feldes eines Photons durch Gleichung 2-44 erhalten, mit der Lichtgeschwindigkeit $c = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$, ω der Frequenz und ϵ_r , was die makroskopische dielektrische Funktion des Materials ist. Hierbei sind Annahmen, dass das Material nicht magnetisch, linear, isotrop, real und verlustfrei sowie die Dielektrizitätskonstante konstant ist. Die detaillierte Herleitung und grundlegende Zusammenhänge sind der Literatur zu entnehmen.^{394, 406, 408, 409}

$$\nabla \times \frac{1}{\epsilon(r)} \nabla \times H(r) = \frac{\omega^2}{c^2} H(r)$$

Gleichung 2-44

Durch die Lösung der Eigenwertgleichung $H(r)$ unter Verwendung des Hermit'schen Operators $\nabla \times \frac{1}{\epsilon(r)} \nabla$, welcher nur reale und positive Eigenwerte $\frac{\omega^2}{c^2}$ zulässt, und unter Einhaltung des Floquet-Bloch-Theorems, welches periodisch modulierbare Planwellen $H(r) = h_k(r)e^{ikr}$ voraussetzt, lässt sich unter Berücksichtigung der Bloch-Funktion $h_k(r) = h_k(r + R)$ die Wellenfunktionen des Systems im reziproken Raum betrachten. k ist hier ein Wellenvektor in der ersten Brillouin-Zone, welche die periodische Struktur des reziproken Gittervektors eines Kristallgitters darstellt. Die Brillouin-Zone dient zur Beschreibung von Bandstrukturen in Kristallen und ist weit verbreitet in der Halbleitertechnik, bei photonischen Kristallen und in der Nanotechnologie. Abbildung 2-22 veranschaulicht beispielhaft die erste Brillouin-Zone für den 1D Bragg-Spiegel.^{394, 406, 408, 409}

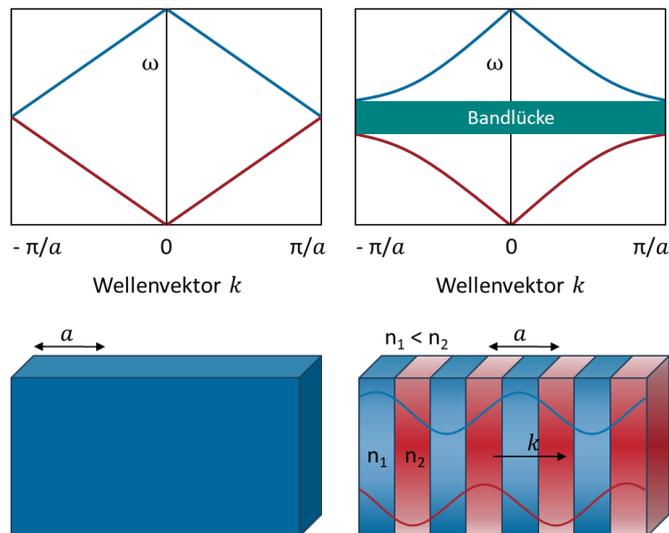


Abbildung 2-22: Schematische Darstellung des Dispersionsdiagramms ausgehend von der ersten Brillouin-Zone für ein homogenes Material (links) und einem periodisch aufgebauten Material, das einem eindimensionalen Bragg-Spiegel entspricht (rechts). Das Material mit variierender Dielektrizitätsfunktion und einer realen Gitterperiodizität a , weist eine Bandlücke auf, in der es keine Lösung für den Wellenvektor k gibt. In Anlehnung an die Literatur.^{383, 394}

Blockcopolymere eignen sich an dieser Stelle hervorragend als dielektrische Materialien, da sie in der Lage sind, hochgeordnete 1D bis 3D Strukturen im nanoskaligen Bereich, wie bereits im Kapitel 2.2 gezeigt wurde, aufzubauen. Zudem können durch die Wahl der Monomerbausteine die Eigenschaften des dielektrischen Gitters eingestellt werden. Da die Polarisation des dielektrischen Materials von seiner Umgebung beeinflusst wird, reagieren viele photonische Materialien auf externe *Stimuli* wie Temperatur, pH-Wert, Lösungsmittel, mechanische Kräfte, elektrische und magnetische Felder, sowie auf Zusatzstoffe (Ionen und andere Moleküle), was sie für Sensor- oder Bioassay-Technologien attraktiv macht.^{371, 410} Oft finden sie aber aufgrund eines zu niedrigen Brechungsindexkontrastes nur Anwendung als Template. Eine weitere Herausforderung stellen die Domänengrößen dar, welche, mit >100 nm, ausschließlich durch BCPs mit Molekulargewichten deutlich über $100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ realisiert werden können. Diese Größenordnung ist allerdings nur mit ideal verlaufenden kontrollierten Polymerisationstechniken erreichbar. Die Limitierung der BCPs im Bereich der PhC im Vergleich zu den Polymerkolloiden wird bei der Betrachtung der jeweiligen Entwicklungsprozesse deutlich. Obwohl im Jahr 2001 das Konzept des PhCs in beiden Disziplinen angekommen zu sein scheint,^{411, 412} folgten vor allem bei den Kolloiden die schnelle Etablierung durch die *Stimuli*-responsiven Materialien⁴¹³ bis hin zu den inversen Opalen,⁴¹⁴ die zudem aufgrund der einfachen Herstellung eine schnelle Kommerzialisierung versprachen.^{381, 415} Schon Ende des 20. Jahrhunderts wurden die ersten photonischen BCP-Strukturen durch die Gruppe um Thomas in Zusammenarbeit mit Joannopoulos vorgestellt.⁴¹⁶ Das wohl bekannteste responsive System mit dem lamellaren Film aus Polystyrol-*b*-quaternisiertes-poly(2-vinylpyridin) (PS-*b*-QP2VP) folgte durch Thomas im Jahr 2007 (siehe Abbildung 2-23). Er benennt ebenfalls die Domänengröße, den Brechungsindexkontrast sowie die Herstellung defektfreier Strukturen als limitierende Faktoren.^{417, 418} Im letzten Jahrzehnt haben Bürsten-BCP das Forschungsfeld der photonischen BCPs revolutioniert, angeführt von den Arbeiten der Arbeitsgruppe um Grubbs.

Die Herstellung von photonischen Materialien auf der Basis von BCPs ist heutzutage zwar einfach zu realisieren, sie geht aber mit langen Prozesszeiten einher, wobei Methoden wie Lösungsmittel-, Dampf- und Temperaturalterung sowie Magnet- und Elektrofelfalterung über mehrere Stunden und Tage zum Einsatz kommen, die gleichzeitig auf lösungsmittelbasierte Dünnschichtverfahren mit schädlichen Lösungsmitteln wie Chloroform, Aceton oder THF angewiesen sind.^{202, 371} Grund hierfür sind die zunehmenden Verschlaufungen der Polymerketten, die die Fließfähigkeit des Polymers bereits bei niedrigen Molekulargewichten, und zwar beim Überschreiten des kritischen Molekulargewichts M_c , welches beispielsweise für PS bei $31 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegt, beeinträchtigt.^{433, 434} Bei sehr hohen Molekulargewichten ($M_{r,PS} \sim 430 \text{ kg mol}^{-1}$) setzt die Reptation ein und ein gummiartiges Plateau wird erreicht.⁴³³⁻⁴³⁵ Dies geht mit dem erwarteten Verhalten von linearen BCPs im SSL Bereich nach Semenov einher. Er sagt eine sehr langsame Relaxation für die BCP-Schmelze in ihren stabilsten Zustand (bcc, fcc und hcp) voraus, bis hin zum Nichterreichen des thermodynamischen Gleichgewichtszustands. Weiterhin sind nach Kapitel 2.2.2 die interessanten komplexen Strukturen für die 3D PhC nicht mehr stabil und somit nicht zugänglich.⁴³ Hier zeigen die Bürstenpolymere verbesserte Eigenschaften. Allerdings ist die Synthesestrategie durch teure Metathesekatalysatoren mit seltenen Metallzentren begrenzt, was in Zukunft durch eine neue Generation von Katalysatoren oder ein neues Monomerdesign vermieden werden könnte.⁴¹⁹⁻⁴²⁴ Generell sollten die Vorteile der reversiblen Deaktivierungs-Radikalpolymerisation (RDRP) nicht außer Acht gelassen werden.^{73, 436, 437} Alles in allem hat jede Technologie ihre Daseinsberechtigung im jeweiligen spezifischen Anwendungsgebiet.

Der Forschungsschwerpunkt der polymerbasierten PhC liegt aufgrund der bereits etablierten Systeme für Strukturfarben, z. B. durch BCP Bragg-Spiegel,^{425, 438} perfekt geordnete kolloidale Systeme⁴³⁹⁻⁴⁴¹ oder kolloidale Gläser, welche Mie-Resonanz aufweisen,⁴⁴² in diesem Bereich vor allem in der Anwendbarkeit für die Industrie. Gegenwärtig ziehen jedoch vor allem BCP-basierte Metamaterialien die Aufmerksamkeit der Forschungsgemeinde auf sich, da Licht durch das maßgeschneiderte elektromagnetische Feld des Endmaterials auf völlig neue Art und Weise moduliert werden kann.⁴⁴³ Hier zeigt die Forschung des letzten Jahrzehnts ein hohes Potenzial für komplexe, von BCPs abgeleiteten Gyroid-, Diamant oder anderen hochperiodischen 3D Strukturen.^{228, 273, 369, 426, 444-446} Neben den zuvor benannten hochgeordneten Systemen befassen sich immer mehr Forschungsgruppen mit den ungeordneten hyperuniformen Strukturen, die den Bereich zwischen zufälligen und periodischen Strukturen beschreiben. Sie sind in der Lage, effizient eine Bandlücke mit niedrigem dielektrischem Kontrast zu bilden.⁴⁴⁷⁻⁴⁵⁰ 2014 zeigt Jain *et al.*, dass ungeordnete Strukturen perfekt geordnete Strukturen in den Materialeigenschaften übertreffen können und sich mit inversen Strategien gewünschte Eigenschaften leichter realisieren lassen. Mit seiner Arbeit gab er den Anstoß, die Denkweise im Materialdesign umzustellen und den Fortschritt im Bereich der Simulation sowie die Steigerung der Rechenleistung zu nutzen, um Materialien ausgehend von den gewünschten makroskopischen Eigenschaften zu entwickeln.⁴⁵¹ Jenes Konzept der hyperuniformen Strukturen ist bereits in der BCP-Forschung angekommen, jedoch noch vorwiegend im Bereich der Simulation.^{369, 449, 450, 452, 453} So befasst sich die Arbeit von Chen *et al.* im Jahr 2023 erstmals mit der Simulation der ungeordneten hyperuniformen Strukturen in der Diblockcopolymerschmelze.⁴⁵³ Ebenfalls letztes Jahr erschien eine konzeptionelle Betrachtung von Blendsystemen, indem sie ein numerisches Konstruktionsverfahren im Fourier-Raum zur Gestaltung und Erzeugung

digitaler Realisierungen von isotroper, ungeordneter hyperuniformer Mikrostrukturen angewendet. Sie untersuchten die erzeugten Strukturen auf Hyperuniformität, nach Form, Größe und Symmetrie und ihrer Fähigkeit zur Phaseninversion. Zudem simulierten sie die Streueigenschaften der Systeme, um mehr Informationen zur Struktur-Eigenschafts-Beziehung zu erhalten.^{450, 454}

Da die Bildung hoch geordneter BCP-Strukturen oft ein komplexer und langwieriger Prozess ist, versprechen hyperuniforme Strukturen einen schnelleren Zugang zu gewünschten oder gleichzeitig völlig neuen Struktureigenschaften.

2.5 Organische Halbleiter in der Optoelektronik

Zu Beginn des 21. Jahrhunderts scheint die Materialklasse der organischen Halbleiter die Elektronik zu revolutionieren. So stellen halbleitende organische Moleküle, sowie konjugierte Polymere, eine günstige, energiesparende Alternative zu den anorganischen Halbleitern dar und erschließen aufgrund ihres geringen Gewichts, ihrer mechanischen Flexibilität und ihrer Transparenz neue Anwendungsgebiete, was in Zukunft zu einem vermehrten Einsatz dieser Halbleitertechnik führen wird.⁴⁵⁵

Ihren Ursprung findet die organische Elektronik in den 1970er-Jahren mit der Entdeckung der Elektrolumineszenz von organischen Molekülen⁴⁵⁶ und der darauf folgenden Überführung des Polyacetylens mittels Dotierung in ein elektrisch leitfähiges System, das mit einer Leitfähigkeit von $10^5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ an die von Kupfer ($\sim 10^8 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) heranreichte.^{457, 458} Letztere Beobachtung prägte und inspirierte die Wissenschaft deutlich, sodass diese 2000 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde.⁴⁵⁹ Aus diesen damals „abnormalen“ Phänomenen (Elektrolumineszenz und elektrische Leitfähigkeit in Polymeren) entstanden eine Vielzahl an Forschungsgebieten. Am schnellsten entwickelte sich die Technologie der organischen Leuchtdioden (OLEDs). Das zugrundeliegende Arbeitsprinzip besteht im Anlegen einer Spannung an die teils lichtdurchlässigen Elektroden, wodurch positive sowie negative Ladungsträger von der entsprechenden Elektrode aus in die elektrolumineszierende Schicht wandern und dort rekombinieren, woraufhin Licht emittiert wird.⁴⁶⁰ Entwicklungen aus diesem Bereich sind bereits in jedem Elektronikgeschäft in Konsumgütern (Samsung Galaxy S20, curved OLED-TV von LG, etc.)^{461, 462} als auch in der Automobilindustrie (Rückleuchten des Audi A8)⁴⁶³ zu finden. Dennoch ist die Technologie nicht ausgereift, da, im Vergleich zur etablierten und älteren LCD Technologie, die Lebensdauer der OLEDs aufgrund von Diffusionsprozessen und Instabilität der Moleküle deutlich niedriger ist.⁴⁶⁴ Ein weiteres Anwendungs-, sowie Forschungsgebiet stellen die organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) dar. Transistoren dienen als Schalter für elektronische Stromkreisläufe. Das An- und Ausschalten eines Bauteils erfolgt bei einem Feldeffekttransistor über eine zusätzlich angelegte Spannung. Diese wird durch das resultierende elektrische Feld, welches vom Ladungstransport durch den Halbleiter generiert wird, moduliert.⁴⁶⁵ Anwendung findet diese Technik in günstiger Elektronik wie in Schaltkreisen von Funk-Etiketten (RFID-Tags), welche z.B. besonders interessant für die zukünftige Verpackungsindustrie ist. Bei ausreichender Weiterentwicklung ist die Anwendung von OFETs als *thin-film transistor* (TFT) in organischen Aktiv-Matrix-Displays auf Basis der OLED-Technologie denkbar, womit flexible Displays auf Folien realisierbar sind. Aktuelle

Systeme, wie die auf dem Markt erhältlichen *active matrix organic light emitting diode* (AMOLED)-Displays, werden noch mit siliziumbasierten Dünnschichttransistoren betrieben.⁴⁶⁶ Das bedeutendste Anwendungsgebiet ist jedoch das der organischen Photovoltaik (OPV), auf das im folgenden Kapitel näher eingegangen wird.

2.5.1 Solarzellen der dritten Generation

In der heutigen Zeit stellt die Erzeugung von erneuerbarer Energie mit Hinblick auf den Klimawandel und der damit einhergehenden Naturkatastrophen einen der wichtigsten Forschungsschwerpunkte dar. Neben der Wind- und Wasserkraft stellt die Sonnenkraft eine unerschöpfliche und allgegenwärtige Energieressource dar, welche durch die revolutionären Arbeiten in dem Gebiet der Photovoltaik für jeden nutzbar gemacht werden kann.⁴⁶⁷ Das allgemeine Arbeitsprinzip der organischen Photovoltaik verhält sich umgekehrt zur OLED-Technologie.⁴⁶⁸ Allgemein werden drei Generationen Solarzellen unterschieden. Zunächst sind mit >95 % des Marktanteiles die Siliziumsolarzellen aus mono- oder polykristallinem Silizium zu nennen, welche einen Wirkungsgrad (*power conversion efficiency*, PCE) im Bereich von 18-27 % aufweisen.⁴⁶⁹⁻⁴⁷² Des Weiteren wurden Dünnschichtsolarzellen bestehend aus amorphem Silizium, Cadmiumtellurid (CdTe) oder Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid-Verbindungen (CIGS) mit verbesserten mechanischen Eigenschaften entwickelt. Diese ermöglichen einen größeren Anwendungsbereich der Solarzellentechnologie, zum Nachteil weisen sie jedoch oft eine geringere Effizienz auf (PCE 19-22 %).⁴⁷²⁻⁴⁷⁵ Von besonderem wissenschaftlichen Interesse sind die Solarzellen der „dritten Generation“. Hierzu zählen Tandem-, Perowskit⁴⁷⁶-, Grätzel⁴⁷⁷- und organische Solarzellen, die sich durch eine hohe Modularität auszeichnen. So lassen sich kostengünstige Systeme mit geringer Effizienz bis hin zu Multikomponentenzellen aufbauen, die teuer jedoch sehr leistungsstark sind. Bei der Betrachtung der einzelnen Technologien zeigt sich die Perowskit-Solarzelle mit einer PCE von ~26 % als einziges System konkurrenzfähig gegenüber der Siliziumsolarzelle.^{472, 478} Nur die Kombination aus beiden in Form einer Tandem-Solarzelle übertrifft die Werte mit einer PCE von 33,9 %.⁴⁷⁹ Zu erwähnen ist jedoch, dass in Zukunft die organischen Halbleitersysteme, meist *small molecules*, mit einer PCE von bis zu 19 % mit den anorganischen Dünnschichtsolarzellen mithalten können.^{469, 472}

Die „dritte Generation“ der Solarzellen zeigt neben den Vorteilen der kostengünstigeren Herstellung, des flexibleren Aufbaus und des hohen Entwicklungspotenzials jedoch auch zu überwindende Limitierungen auf. Ähnlich wie bei der OLED-Technologie gilt es auch hier, die Lebensdauer zu optimieren. Alle Systeme (Perowskit-, Grätzel- und organische Solarzellen) unterliegen diffusionsgesteuerten Defekten sowie Abbauprozessen durch Wärme, Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff.^{469, 480} Um die Neuentwicklungen zur Marktreife zu bringen, ist der nächste Entwicklungsschritt die Stabilisierung der elektrischen Halbleiter sowie der Schutz vor äußeren Einflüssen, ohne deren Effizienz zu senken. Im besten Fall wird sie durch die gewählten Maßnahmen sogar gesteigert. So gewinnen Polymere immer mehr Bedeutung im Aufbau der elektrischen Bauelemente. Durch einen geringen Zusatz an P4VP konnten beispielsweise verbesserte Lochtransporteigenschaften in organischen Bauteilen erhalten werden.^{481, 482} Insbesondere die in den letzten Jahren veröffentlichten, *push-pull*-Systeme (PBDB-T, PPDIDTT, etc.)⁴⁸³⁻⁴⁸⁶, die alternierend elektronenarme und -reiche Molekülbausteine

aufweisen, zeigen neben ihrer guten Kompatibilität mit anderen Materialien einen hohen PCE mit bis zu 19 %.^{486, 487} Zudem rückt immer mehr das Interesse um den Einfluss der geordneten Strukturierung organischer Halbleiter in Bauteilen in den Vordergrund, weshalb die Untersuchungen zu elektrisch leitfähigen Blockcopolymeren deutlich zunehmen.^{481, 483, 488-491}

2.5.2 Blockcopolymere in der organischen Solarzelle

Bei dem Wort Photovoltaik assoziiert die Allgemeinheit zunächst ein Bild von schweren, sperrigen Solarpanelen auf Dächern und Feldern sowie die Worte grüne Energie, Nachhaltigkeit, Zukunftstechnologie, aber auch hohe Kosten. Hierbei handelt es sich um festinstallierte, effektive Energieproduzenten, welche zu 98 % aus Silizium bestehen.⁴⁹² Ihr großer Marktanteil ist berechtigt, da sie aufgrund ihrer Langzeitstabilität aktuell die effizienteste Solarzellentechnologie darstellt. Der angeführte Nachhaltigkeitsgedanke beinhaltet zudem den Ansatz der Wiederverwertung. Hier setzt die organische Photovoltaik (OPV) an. Denn vergangene Studien zeigten, dass OPV-Systeme in der Lage sind die Innenraumbeleuchtung, welche vorwiegend Wellenlängen im sichtbaren Bereich aufweisen, effizienter in elektrische Energie umzuwandeln als vergleichbare anorganische Technologien.^{493, 494} Dies liegt an der hohen Modularität der organischen Systeme, wodurch das Absorptionsspektrum der OPV optimal auf die Emission der verschiedenen Lichtquellen abgestimmt werden kann. Des Weiteren zeigen sie einen hohen Absorptionskoeffizienten und einen geringen Ableitstrom unter schwachen Beleuchtungsbedingungen (~ 300 lx).⁴⁹⁴⁻⁴⁹⁶ Gleichzeitig etablieren sich industriell zunehmend autonome Systeme, welche die drahtlose Vernetzung von Betriebssystemen und Sensoren beinhaltet und zur Ausbreitung des „Internet der Dinge“ (*Internet of Things*, IoT) beitragen. Solche Anwendungen werden heutzutage noch vorwiegend mit Hilfe von Batterien betrieben.⁴⁹⁵ Da künstliches Licht mit einer konstanten Intensität heutzutage in öffentlichen Einrichtungen (Krankenhäuser, Flughäfen, Büros, Bahnhöfen etc.) 24 Stunden am Tag zur Verfügung steht, ist es naheliegend, diese Energie für elektronische Geräte mit niedrigem Stromverbrauch in Innenräumen wieder zu verwenden. Gerade unter Berücksichtigung des Bestrebens von Null-Energie-Gebäuden (*zero-net-energy*, ZNE) ist ein Energie-Recycling von großem Interesse, denn die Innenbeleuchtung nimmt im Schnitt 17 % des gesamten Stromverbrauches eines Gebäudes ein.^{497, 498}

Trotz ihrer Limitierungen als transformative Solartechnologie wird die OPV-Technologie dennoch weiterhin hervorgehoben, da sie das Potential zur großtechnischen Herstellung aufzeigt und dies mit nicht-toxischen, verfügbaren Materialien bei niedrigeren Energiekosten umsetzbar ist.⁴⁹⁹⁻⁵⁰² Besonders attraktiv ist außerdem, dass in Zukunft mit OPV-Systemen die Herstellung von leichten, flexiblen, semi-transparenten, ästhetischen sowie kostengünstigen Stromquellen realisiert werden kann.^{500, 501} So präsentiert Dr. Kitty Yeung 2021 die erste Textilkollektion mit mobilen OPVs, die elektronische Geräte mit Strom (bis zu 5 V) versorgen kann.⁵⁰³

OPV-Systeme bestehen aus organischen Molekülen, die in der Lage sind, durch Energieeinstrahlung in einen angeregten elektronischen Zustand (Exziton) überzugehen. Das Exziton benötigt für solche Anwendungen eine ausreichend lange Lebensdauer (wenige ns,

< 20 nm Diffusionslänge),⁵⁰² um die gespeicherte Energie bis zur Grenzfläche zu transportieren. Hier wird das Exziton in Elektron und Elektronenloch separiert, wodurch die Anregungsenergie transformiert in Form der Potenzialdifferenz zur Verfügung steht. Allgemein finden große konjugierte Moleküle bis hin zu Polymeren Anwendung in der organischen Photovoltaik. Sie bilden hochgeordnete Systeme aus, womit sie eine Konjugation über weite Bereiche realisieren können. Aufgrund der Überlappung der *d*-Orbitale solcher Moleküle kommt es zur Delokalisierung der Wellenfunktion, die bei ausreichender Ausprägung zu einem energetisch dichten Energieband führt, ähnlich wie zum Leitungsband bei Metallen. Diese Art der elektronischen Systeme werden bevorzugt in einem Energiediagramm betrachtet, in dem das HOMO Niveau (*highest occupied molecular orbital*) die Summe der bindenden Zustände widerspiegelt und das LUMO-Niveau (*low unoccupied molecular orbital*) die Summe der antibindenden Zustände darstellt. Bei Raumtemperatur liegen organische Systeme vorwiegend im Grundzustand vor, was einem vollständig gefülltem HOMO-Niveau und einem unbesetzten LUMO-Niveau entspricht. Bei der Betrachtung elektronischer Systeme ist ebenfalls die Unterscheidung zwischen Elektronen-Donoren und Akzeptoren wichtig. Ob ein Molekül ein Donor oder Akzeptor ist, spiegelt die Differenz zwischen LUMO-Niveaus und Vakuumniveau wider, da sie der Austrittsarbeit eines Elektrons aus der Materie entspricht. Ist die Austrittsarbeit klein, so wird von einem Elektronen-Donor gesprochen, ist sie jedoch groß, handelt es sich um einen Akzeptor. Abbildung 2-24 A zeigt solch ein Energiediagramm mit den spezifischen Größen einer OPV-Zelle. Hierzu zählen die Energie der Bandlücke (E_g), die Leerlaufspannung (*open-circuit voltage*, V_{oc}), der Energieverlust durch Rekombination des Exzitons (V_{oc} loss), die Ladungstransferenergie (E_{CT}) sowie die Kurzschlussstromdichte (J_{sc}). Abbildung 2-24 B visualisiert die Möglichkeit, das Energieniveau durch die geschickte Wahl der Reste eines konjugierten Systems einzustellen. Demnach werden durch die Einführung von elektronenziehenden Resten (*electron withdrawing group*, EWG) die LUMO und HOMO Energieniveaus abgesenkt und es entsteht ein Elektronen-Akzeptor (n-Typ). Beim Einbringen von elektronenschiebenden Gruppen (*electron donating groups*, EDG) wird ein Elektronen-Donor (p-Typ) erzeugt.⁵⁰⁰

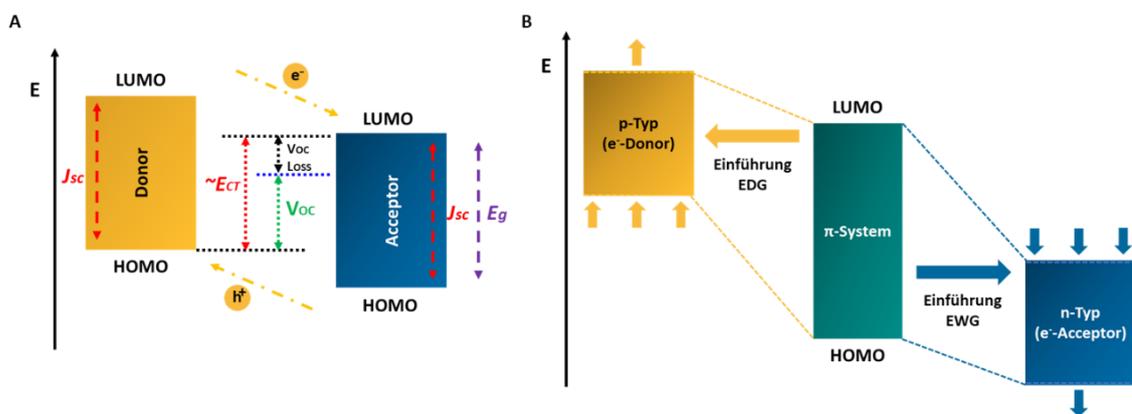


Abbildung 2-24: A: Energiediagramm mit den spezifischen Größen einer OPV-Zelle, wie der Energie der Bandlücke (E_g), der Leerlaufspannung (*open-circuit voltage*, V_{oc}), dem Energieverlust durch Rekombination des Exzitons (V_{oc} loss), der Ladungstransferenergie (E_{CT}) sowie der Kurzschlussstromdichte (J_{sc}). Weiterhin ist der Elektronen-Transport über die LUMOs und die Elektronenlochleitung über die HOMOs eingezeichnet. B: Veranschaulichung der Einflussnahme auf das konjugierte π -System durch die Einführung von EWG und EDG-Motiven in die elektronische Struktur. In Anlehnung an die Literatur.⁵⁰⁰

Eine organische Solarzelle weist sowohl Elektronen-Donoren sowie Akzeptoren auf, die heutzutage in getrennten Phasen, aber auch innerhalb eines Moleküls oder Polymer auftreten können. Ausschlaggebend für die Strahlungsumwandlung ist die Grenzfläche zwischen beiden elektronischen Zuständen. Durch die Bestrahlung mit Licht werden die Moleküle in einen angeregten energetischen Zustand überführt, der dem Elektron-Loch-Paar bzw. Exziton entspricht. Das Exziton folgt dem Potentialgefälle bis hin zur Grenzfläche, wo das Elektron über den Tunneleffekt an das energetisch niedrigere wenig besetzte LUMO des Akzeptors übergeht. An der Grenzfläche wird die elektrostatische Anziehungskraft des Elektron-Loch-Paars von der elektronischen Umgebung (elektrisches Feld, Potentialstufen) stark beeinflusst, weshalb ein Tunneling des Elektrons und somit die Ladungsdissoziation möglich wird. Das übertragene Elektron trägt nachfolgend zur Leerlaufspannung des Akzeptors bei. Wandert das Elektron zum Kontakt, trägt es zur elektrischen Stromdichte bei. Das Elektronenloch geht in das HOMO-Niveau des Donors über und gelangt ebenfalls zu dessen Kontakt. Ein Akzeptor-Exziton verhält sich ähnlich. Das angeregte Elektron verbleibt im LUMO des Akzeptors, wohingegen das Elektronenloch das energetisch niedrigere Niveau im HOMO des Donors einnimmt. Die zuvor beschriebenen Prozesse sind der Abbildung 2-25 zu entnehmen.

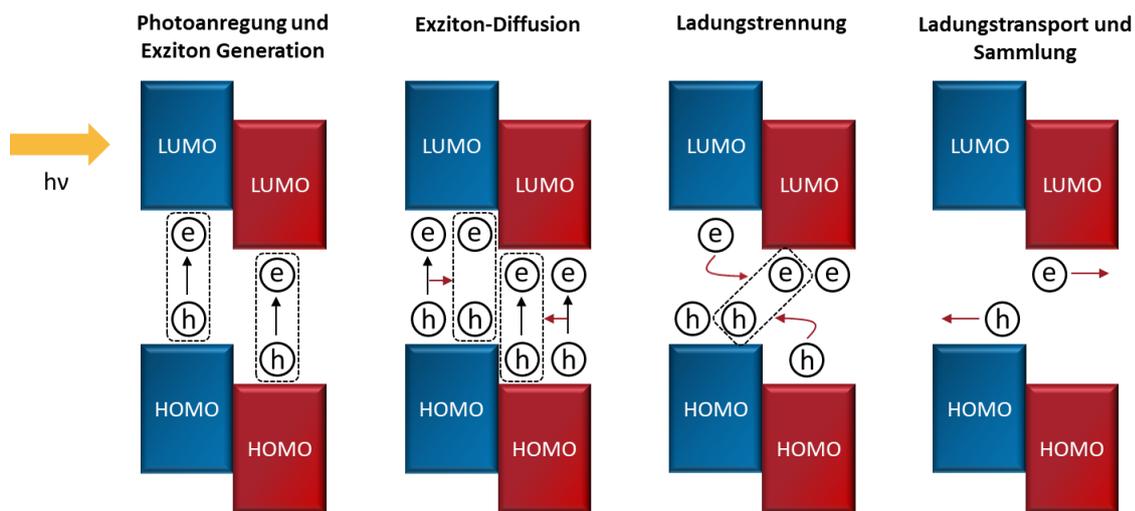


Abbildung 2-25: Darstellung der einzelnen Phasen des Ladungstransports in einer OPV nach der Anregung der aktiven Phasen. In Anlehnung an die Literatur.⁵⁰²

Die maximale energetische Ausbeute ist bei jedem System limitiert. So beträgt sie bei Silizium-basierten Solarzellen 33,5 %⁵⁰⁴ wohingegen sie bei den OPV-Systemen bei 21 %⁵⁰⁵ liegt. Gründe für diese Limitierung sind im Folgenden stichpunktartig aufgelistet:⁵⁰⁶

-
- Reflektierte Strahlung durch die Wechselwirkung mit Materie (Brechungsindexunterschied)
 - Verlust von Energie durch das Unter- oder Überschreiten des Schwellwertes der spezifischen Absorption (strahlungsfreie Energieabgabe)
 - Rekombination des Exzitons (strahlungsfrei oder mit Emission ohne deren Reabsorption)
 - Energieeinbuße durch den Übergang des Elektrons bzw. des Lochs in den jeweils energetisch günstigeren Zustand
 - zunehmender Energieverlust mit steigender Temperatur durch thermisch besetzte Anregungszustände

Durch die gezielte Abstimmung der elektronischen Eigenschaften ist es zunächst möglich, durch einen nicht unerheblichen synthetischen Aufwand effiziente Akzeptor/Donor-Systeme zu generieren. Für eine optimale Energieausbeute ist jedoch ebenfalls der Aufbau der Solarzelle von großer Bedeutung. Die ersten organischen Einschicht-Solarzellen wiesen zunächst eine planparallele Schichtanordnung der aktiven Schicht auf, welche jedoch nur zu einer sehr geringen PCE geführt hat (1986, Tang *et al.*, PCE ~1 %).⁵⁰⁷ Dies lag vorwiegend am Verhältnis der Schichtdicke zur Grenzfläche der Akzeptor- und Donor-Schicht, denn um solch ein Aufbau optimal zu nutzen, sollte die Schichtdicke der optoelektronischen Schicht kleiner als die Diffusionslänge des Exzitons (wenige ns, < 20 nm Diffusionslänge) sein.⁵⁰² Bei einem optimalen Aufbau gilt es die Grenzfläche zu maximieren, um eine große Ladungsdichte zu erreichen und gleichzeitig den Materialeinsatz so gering wie möglich zu halten. In Abbildung 2-26 sind die gängigsten Geometrien dargestellt. Hierzu gehören planparallele 2-Schichtsysteme (Abbildung 2-26 b), die jedoch für OPV-Systeme aufgrund der geringen Diffusionslängen der Exzitonen ungeeignet sind. Angelehnt daran gibt es Vielschichtsysteme, welche jedoch mit einer aufwendigen Kontaktkonfiguration einhergehen.⁵⁰⁶ Dieser technologische Aufwand ist nicht lukrativ, da es den Vorteil der günstigen OPV wieder amortisieren würde. Die heutzutage am häufigsten verwendete Bauweise ist die gemischte Einschicht-Architektur (*bulk-heterojunction*, BHJ), die in Abbildung 2-26 c dargestellt ist. Das 1995 erstmals verwendete Akzeptor/Donor-Blend-System (Yu *et al.*, PCE~3 %)⁵⁰⁸ besteht zunächst aus einem nanoskaligen, interpenetrierenden Netzwerksystem, wodurch die Kontaktfläche der beiden Materialien deutlich erhöht wird. Diese Architektur überzeugt zudem aufgrund des geringen technischen Aufwands bei der Herstellung. Erst kürzlich gelang es durch Innovation der optoelektronischen Materialien eine BHJ-Struktur mit einer PCE von 19 % zu realisieren. Dennoch ist die über ein Blend hergestellte BHJ-Solarzelle bisweilen nicht für großflächige Bauelemente geeignet, da die längerfristige Kontrolle der Mikrostruktur unzureichend ist und gerade die vertikale Verteilung der Donor und Akzeptor Schicht großen Einfluss auf die Effizienz der BHJ-Zelle hat. Eine verbesserte, validierte Technik stellt die pseudo-planare BHJ-Architektur dar.⁵⁰⁹ Hier erfolgt die Herstellung der aktiven Phase Schicht für Schicht (*layer-by-layer*, LbL). Durch die geschickte Wahl der Lösungsmittel wird eine vertikale Durchmischung der beiden Phasen an

der Grenzfläche induziert. Das LbL-Verfahren erzeugt eine enorme Vergrößerung der Grenzfläche im Vergleich zum herkömmlichen Zweischichtsystem.^{510, 511} Der Vorteil der pseudo-planaren Struktur ist, dass sich an den Kontaktflächen die Reinphase der jeweiligen aktiven Schicht befindet und somit ein optimierter Ladungstransport bei verringerter bimolekularer Rekombination gewährleistet wird.^{511, 512} Die *planar-mixed heterojunction* (PMHJ) Architektur (Abbildung 2-26 d) erzielte ebenfalls jüngst einen PCE-Wert von über 19 %, zudem verspricht sie eine deutlich verbesserte Betriebsstabilität und Lebensdauer als herkömmliche BHJ Architekturen.⁵¹³ Ternäre Systeme, bei denen eine zusätzliche Donor oder Akzeptor-Komponente hinzugefügt wird, haben sich ebenfalls bewährt, weil sie eine Feineinstellung der Mikrostruktur sowie der elektronischen Eigenschaften ermöglichen. Durch eine geschickte Wahl der zusätzlichen Komponente kann z. B. ebenfalls eine Energiekaskade entstehen, die in einer größeren Energieausbeute resultiert.⁵⁰² Neben der Architektur der aktiven Schicht kann auch der allgemeine Aufbau der Solarzelle variieren, so wird zwischen Einschichtsystemen oder Tandem-Solarzellen unterschieden. Herkömmliche Zellen bestehen aus einer transparenten leitfähigen Deckschicht, der sich eine Lochtransportschicht anschließt, gefolgt von einer photoaktiven Schicht, einer Elektronentransportschicht sowie abschließend einer Metallelektrode. Die Einschichtzelle kann zudem einen konventionellen (p-i-n) oder einen invertierten Aufbau (n-i-p) aufweisen.⁵⁰² Abbildung 2-26 zeigt hierzu verschiedene Aufbauten einer OPV-Zelle sowie mögliche Architekturen der aktiven Schicht und soll somit die Vielfalt und Komplexität einer Solarzelle widerspiegeln.

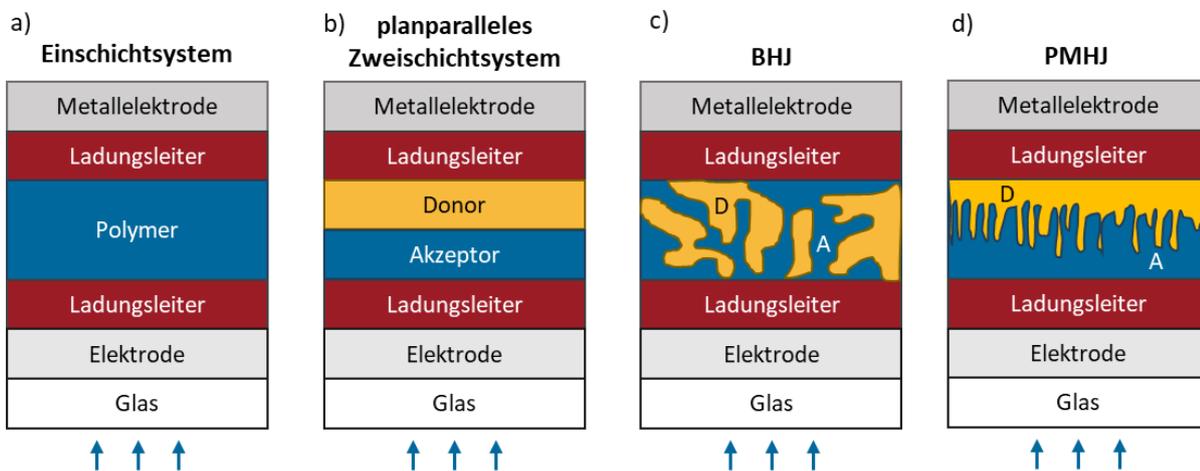


Abbildung 2-26: Darstellung des Querschnitts verschiedener Arten von Polymersolarzellen. In Anlehnung an die Literatur.^{502, 509}

An dieser Stelle sollte ein erster Eindruck der Komplexität vermittelt worden sein, weshalb auf die einzelnen Einflussgrößen in dieser Arbeit nicht weiter detailliert eingegangen wird. Für weiterführende Information wird auf die Literatur verwiesen.^{500-502, 514} Ziel des folgenden Abschnittes ist es, die Entwicklung der aktiven Schicht und die Rolle von Polymeren und vor allem der Blockcopolymeren in dem Forschungsbereich darzulegen. Die aktive Schicht ist das Herzstück der Solarzelle und hat sich in den letzten 15 Jahren richtungsweisend

weiterentwickelt. In den ersten 10 Jahren nach der Einführung der BHJ-Zelle stand zunächst die Morphologie der aktiven Schicht im Fokus. Zu dieser Zeit bestanden sie vorwiegend aus einem Fulleren-Akzeptor (FA) und einem konjugierten Polymer als Donor. Zunächst fanden verschiedene Poly(*p*-phenylen-vinyl) PPVs als Leitstrukturen Anwendung, die schließlich nach ausgiebiger Optimierung (Lösungsmittel, A/D Verhältnis, verschiedene Akzeptoren) einen PCE von 3-4 % erreichten.⁵¹⁵ Bei diesen Studien wurde meist 1-[3-(Methoxycarbonyl)propyl]-1-phenyl-[6.6]C₆₁ (PCBM) als Akzeptor-Material eingesetzt. Mit dem Erreichen des Limits wuchs die Nachfrage an neuen Donoren, weshalb die darauffolgenden Jahre von der Weiterentwicklung dieser Komponente geprägt wurden. Zunächst verlagerte sich das Forschungsfeld von PPV/PCBM zu Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) P3HT/PCBM. Hier wurde erneut deutlich, dass die Morphologie einen großen Einfluss auf die Effizienz des Systems nimmt, da erst nach der thermischen Alterung des Materials Spitzenwerte mit einer PCE von 5 % erreicht wurden.⁵¹⁶ Mit der Erkenntnis, dass das Absenken des HOMO Levels des Donors zu geringeren Verlusten führen sollte, startete eine enorme Entwicklungsphase auf diesem Feld. Die Aufmerksamkeit der Forschungsgemeinde erhielten dabei zunächst Polymere mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen als Hauptmotiv, auch bekannt unter Polyfluoren. Versuche, dieses Motiv mittels Seitenmodifikation zu optimieren, waren nur geringfügig zielführend, wenngleich PCEs im Bereich von 4-6 % erzielt wurden.⁵¹⁷ Vielversprechender war jedoch die Modifikation der Brücke. So konnten durch das Einbringen von Heteroatomen in die aromatische Struktur (Si, Se, O, N) verbesserte elektronische Eigenschaften erzielt werden.^{502, 518} Beim Austausch des verbrückten C-Atoms mit einem Stickstoff-Atom ist das Carbazol-Motiv erhalten worden. Obwohl das Carbazol-Motiv bereits durch die Arbeitsgruppe um Leclerc erfolgreich für die OPV entwickelt wurde, erhielt es erst mit der Zertifizierung vom Prototyp PCDTBT/PC₇₀BM, mit einer PCE von 6 %, die Beachtung der Forschungsgemeinschaft.⁵¹⁹ Die eingeführte „push-pull“-Chemie (Donor-Akzeptor) ermöglicht hierbei das Einstellen des HOMO- und LUMO-Niveaus des Carbazol-Systems, wobei vorwiegend Benzothiadiazol-Derivate als Akzeptor-Motiv genutzt wurden. Hier zeigt die Anwendung des Konturdiagramms nach Schaber auf, dass ein PCE-Wert von 10 % in der Theorie möglich ist.^{520, 521} Durch die neu erworbenen Erkenntnisse, beruhend auf den bekannten Systemen, wurde deutlich, dass neben dem geringen HOMO-Niveau ebenfalls eine kleinere Bandlücke (1,8 eV) notwendig ist, um eine brauchbare Leerlaufspannung (V_{OC}) und hohe Stromdichte zu generieren. Auf diese Weise etablierten sich „push-pull“-Systeme mit Cyclopentadithiophen-Einheiten. Diese Systeme erzeugten schmale Bandlücken ($\sim 1,45$ eV), wiesen gute Absorptionseigenschaften auf und zeigten eine hervorragende Lochleitung ($0,1 \text{ cm}^2 \text{ V s}^{-1}$).⁵²² Allerdings waren sie nur als Si-verbrückte Derivate oder in Verbindung mit Additiven verarbeitbar und wiesen mit einer PCE von 5% keine Verbesserung gegenüber des Carbazolpolymers auf.⁵²³ 2009 gelang es der Gruppe um Yu die Anforderungen mit dem Polymer bestehend aus alternierend angeordneten Thieno[3,4-b]thiophen und Benzodithiophen Einheiten (PTB) zu erfüllen. Jenes System ist weiterhin über die Seitenketten modulierbar und erzielt eine maximale PCE von 5,9 %.⁵²⁴ In diesem Jahr wurde ebenfalls von OPV-Zellen mit höheren Effizienzen berichtet (PCE 7,4 %, Solarmer)⁵¹⁷, aus denen jedoch nicht nachvollziehbar hervorging, ob es sich um andere Systeme handelt oder die ersten Modifizierungen der Fulleren-Akzeptoren Einsatz gefunden haben. Eine Verbesserung der Fulleren-Akzeptoren konnte zunächst durch die Erhöhung der Reinheit und Produktionsgröße

erzielt werden. Darüber hinaus konnte durch die Verwendung des C₇₀-Fullerens oder Multi-Addukten des PCBM eine deutliche Steigerung der V_{OC} erhalten werden.^{517, 519, 525-528} Infolge der Weiterentwicklung der zuvor benannten Motive durch neue Arrangements der aromatischen Systeme, variierende räumliche Ausbreitung (2D Ladungstransport), Einführung von Heteroatomen, elektronenziehenden (F, Cl, Br etc.) und elektronenschiebenden Seitenketten (z.B. O,N>C>Si) sowie erfolgreiche Modifikation des Fulleren-Akzeptors konnte bis 2017 ein Spitzenwert der Effizienz von 11,7 % erreicht werden.^{502, 529, 530} Bereits im Review von Brabec 2010 wurde deutlich, dass die Donor-Systeme um viele Motive erweitert wurden und dennoch zu dieser Zeit eine Limitierung mit einer PCE von 6 % zu verzeichnen war.⁵¹⁷ Die Modifikation der Fullerene führt nur teilweise zu einer Verbesserung der Zellperformance.⁵¹⁷ Aufgrund der schwachen Lichtabsorption, der geringen chemischen und thermischen Stabilität sowie der Limitierung der strukturellen Vielfalt wuchs das Interesse an neuen Akzeptor-Materialien. So fanden die ersten ausgiebigen Studien am Perylendiimid (PDI) statt, wobei eine leichte Steigerung der Zellperformance im Vergleich zu PCBM erhalten wurde.⁵³¹ Ein weiterer Ansatz basierte auf der Verwendung strukturverwandter Motive, die vergleichbare Symmetrieeinheiten wie der C₆₀-Körper aufwiesen. Die hier untersuchten planaren Strukturen mit C₃- und C₅-Symmetrien zeigten aber eine hohe Tendenz der Kristallisation, was mit einer schlechten Löslichkeit einherging. Dementsprechend ergaben die Motive keine Verbesserung der Zellperformance.⁵³² Inspiriert von den ersten „push-pull“-Systemen und dem Verhalten stäbchenförmiger Moleküle mit diskreter Unterteilung in elektronenreiche und elektronenarme Bereiche, bei denen die optische Bandlücke durch die Hybridisierung der Molekülorbitale verkleinert wird, entsteht eine neue Klasse der Nicht-Fulleren-Akzeptoren (NFA). Das System (A-D-A) zeigt durch die stärkere Delokalisierung der Elektronen ein breiteres Absorptionsspektrum und ermöglicht eine Kontrolle über die Elektronendichte im Molekül, wodurch der Ladungstransfer erleichtert werden kann.⁵³² Es wird deutlich, dass 2015 das grundlegende Verständnis über die Zusammenhänge zwischen Struktur und Ladungstransport vorhanden war. Dies geht aus der Designvorlage in der Arbeit von Nielsen *et al.* hervor.⁵³² So wurden mittels Baukastenprinzip und den entwickelten Systemen neue Materialien erschaffen. In den nachfolgenden Jahren konnte mit den ITIC-Akzeptoren (A-D-A)⁵³³ und den darauf folgenden Y-Akzeptoren (A-DA'D-A)⁵³⁴ eine weitreichende Verbesserung der Zellperformance erzielt werden, wodurch erst kürzlich PCEs von >19 % erzielt wurden.^{513, 535-537} In Abbildung 2-27 sind zur besseren Übersicht die wichtigsten Entwicklungsschritte der letzten 30 Jahre im Bereich der OPV dargestellt.

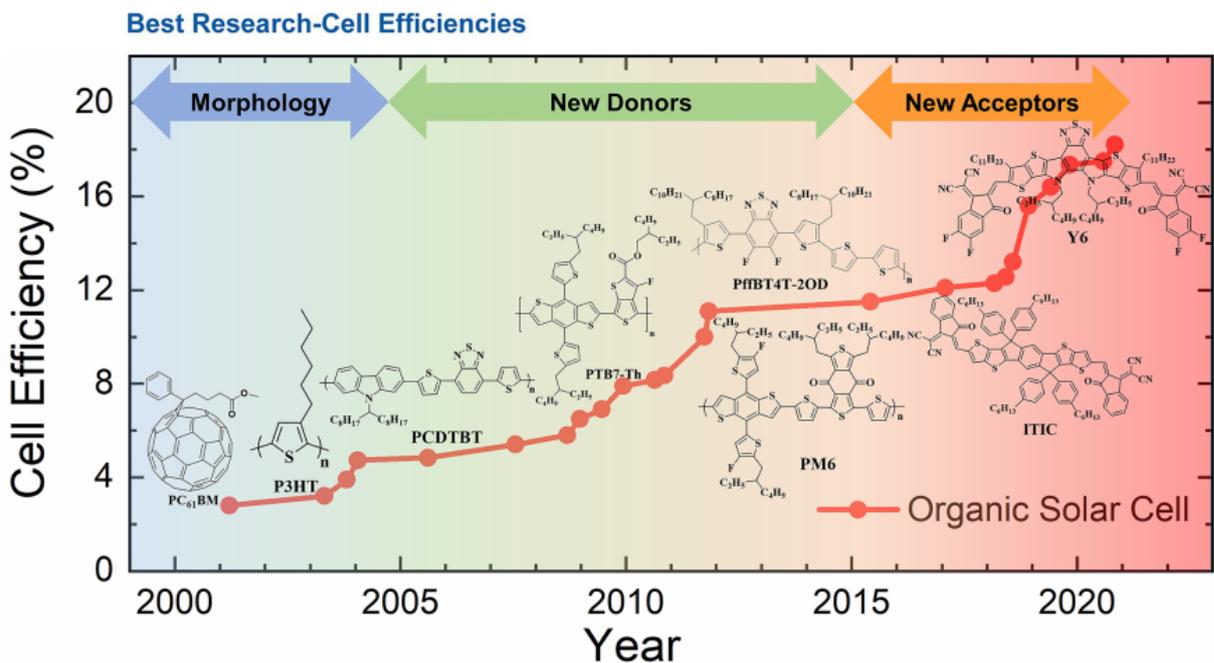


Abbildung 2-27: Höchste zertifizierte Wirkungsgrade von organischen Solarzellen (OSCs), die vom National Renewable Energy Laboratory (NREL) (USA) von 2001 bis 2021 bestätigt wurden. Die Entwicklung von OSCs wurde in den folgenden drei Phasen vorangetrieben: (i) die Optimierung der Heteroübergangsmorphologie auf der Grundlage von P3HT:PC61BM; (ii) die Entwicklung neuer Donoren, wie PCDTBT, PTB7-Th, PffBT4T-2OD und PM6; und (iii) die Entwicklung neuer Nicht-Fulleren-Akzeptoren, von der A-D-A-Typ ITIC-Serie bis zur A-DA' D-A-Typ Y6-Serie. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.^{500, 538} Copyright © 2022, American Chemical Society.

Trotz des enormen Fortschritts im Bereich der NFA und der Kontrolle der Morphologie mit den LbL-Verfahren weisen die OPVs weiterhin zwei große Nachteile im Vergleich zu anderen Halbleitertechnologien auf. Hierzu zählt zum einen die niedrige V_{OC} (meist < 1 V), wodurch die Nutzung des erzeugten Stroms auf kleine Geräte limitiert ist. Zum anderen wird durch die geringe Stabilität der Blendsysteme die Lebensdauer des OPV-Bauteils stark beeinträchtigt und ist somit meist auf kleine Bauelemente beschränkt. Ein bereits bekannter und stark limitierender Faktor stellt oftmals die Morphologie des Systems dar. Vorangegangene Studien zeigten, dass nanophasenseparierte Blend-Systeme (10-20 nm) mit einer Netzwerkstruktur sehr vorteilhafte Eigenschaften aufweisen, jedoch unterliegen sie durch das Bestreben, den energetisch günstigsten Zustand einzunehmen, einem Entmischungsprozess (Kapitel 2.2.1). Abhängig von den Strukturelementen erfolgt eine spinoidale Entmischung und/oder das Einsetzen einer Kristallisation (siehe Abbildung 2-28). Beides hat zur Folge, dass sich Domänen im μm -Bereich bilden können, was die Effizienz der Zelle stark mindert. Im Vergleich zu den ersten BHJ-Zellen zeigen die „push-pull“ Systeme (ITCI und Y-NFA) eine verbesserte Stabilität, da sie sich bevorzugt in 2D oder 3D Netzwerkstrukturen anlagern und infolgedessen zunächst ein homogenes Bulkmaterial erzeugt wird. Dadurch zeigt beispielsweise Y6 eine enorm große Diffusionslänge der Ladung (> 300 nm). Aufgrund der Überlappung der HOMO-Wellenfunktion des DA' D-Kerns mit der LUMO-Wellenfunktion der Endgruppen erschließt sich ein ambipolares Transportnetzwerk, in dem die Exzitonen delokalisiert vorliegen (siehe Abbildung 2-28 C). Die erhöhte Diffusions- und Hopping-Rate, kombiniert mit der damit einhergehenden verminderten

strahlungsfreien Rekombination der Exzitonen, ist vor allem für die Herstellung von dickeren Aktivschichten (>200 nm) und deren maximalen Energieausbeute von großem Vorteil.⁵⁰⁰

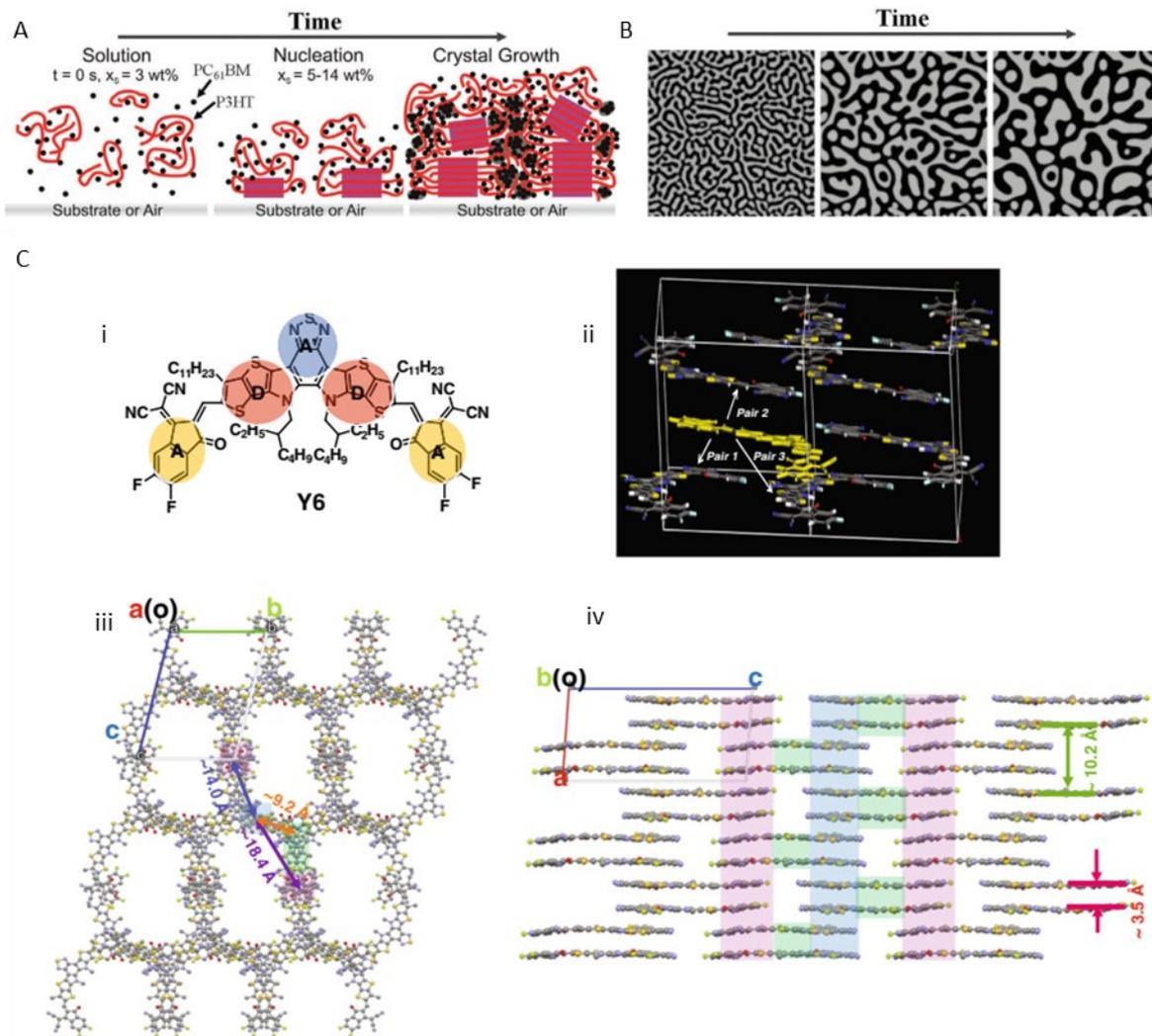


Abbildung 2-28: A: Schematische Darstellung der molekularen Anordnung während der Lösungsmittelverdampfung mit *nucleation and growth*-Mechanismus eines Polymerblends aus Donor- und Akzeptor-Polymer mit zunehmender Feststoffkonzentration (x_s). Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁵³⁹ Copyright © 2011, American Chemical Society; B: Entwicklung einer simulierten Morphologie einer Polymermischung, die durch spinodale Entmischung beeinflusst wird. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁵⁴⁰ Copyright © 2015, The Royal Society of Chemistry; C: Molekulare und einkristalline Strukturen und Wellenfunktionsverteilung von Y6. Molekulare Struktur von Y6 (i). ii) Molekülpaare im Y6-Einkristall.iii) und iv) Draufsicht und Seitenansicht der erweiterten Kristallstruktur (die blaue Säule ist der Stapel von Endgruppen in b-Richtung, die rosa Säule ist der Stapel von Endgruppen in c-Richtung, und die grüne Säule ist ein Molekülpackungspaar des D-A'-Fragments). Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁵⁴¹ Copyright © 2020, Guichuan Zhang *et al.*.

Bedingt dadurch, dass die Y6 Struktur nur durch physikalische Verknüpfungspunkte stabilisiert ist, bildet das Netzwerk bei erhöhten Temperaturen dennoch ein dynamisches System, was zur Entmischung führt und zu einer verschlechterten Performance. Die Etablierung neuer verschiedener Synthesewege^{542, 543} verbesserte den Zugang zu Polymeren mit konjugierter Hauptkette, wodurch die neuen „push-pull“-Bausteine ebenso Anwendung in Copolymeren fanden. Hier zeigt ein randomisiertes Terpolymer mit einer PCE von 9,42 % zufriedenstellende Ladungstransporteigenschaften, um für eine Anwendung in großflächigen dicken BHJ-OPVs geeignet zu sein. Mit diesem Ansatz konnte die Aggregatbildung unterdrückt und eine homogene Nanostruktur erhalten werden.^{514, 544} Ebenfalls mit dem Ziel, eine leistungsfähige Einkomponentenzelle mit stabiler Morphologie zu erhalten, verfolgten Zhang und Li 2017 eine neue Synthese-strategie zur Herstellung vollständig konjugierter Blockcopolymere. Ein Vorteil zum randomisierten Terpolymer bietet die größere strukturelle Kontrolle über das System, da somit eine bessere Abstimmung der Donor- und Akzeptor-Phasen ermöglicht wird. Das erhaltene Blockcopolymer wies eine PCE von 9,91 % mit einer V_{OC} von 0,83 V auf, was den Eigenschaften der Standard OPV-Zellen zu dieser Zeit nahe kam. Der direkte Vergleich zwischen Blend und Blockcopolymer wurde 2021 durch Li *et al.* untersucht. Bei der Gegenüberstellung des Blend-Systems PBDB-T:PTY6 mit dem Blockcopolymer PBDB-T-*b*-PTY6 konnte eine geringfügige Verringerung der Loch- sowie Elektronenmobilität im Blockcopolymer verzeichnet werden, dennoch zeigt das Blockcopolymer nach 1000 Stunden unter Stickstoff bei 80 °C eine deutlich höhere Stabilität mit 80 % des ursprünglichen PCE Wertes im Vergleich zu 64 % für das Blendsystem.⁵⁴⁵ 2024 präsentierte Cheng *et al.* ein ternäres Blockcopolymeresystem PM6-D18-*b*-PYIT, welches Spitzenwerte mit PCEs im Bereich von 14-15 % (V_{OC} 0,94 V) erzielte.⁵⁴⁶ Neben den Blockcopolymeren bieten die *Double-Cable*-Polymere (DCP) ebenfalls die Möglichkeit der Herstellung einer Einkomponenten OPV-Zelle. Der charakteristische Aufbau dieser Architekturen ist der Abbildung 2-29 zu entnehmen. 2023 veröffentlichte Liang *et al.* die erste Einkomponenten OPV Zelle mit einer PCE von 13 % und V_{OC} von 0,90 V.⁵⁴⁷

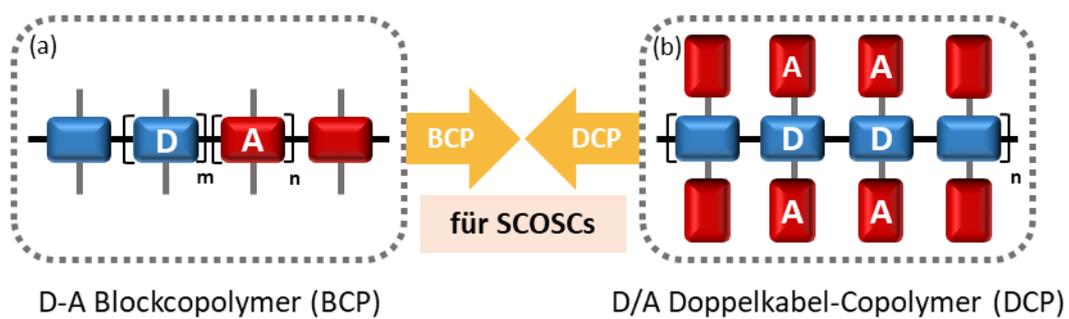


Abbildung 2-29: Darstellung des Aufbaus eines linearen D/A-Blockcopolymeres im Vergleich zum DA/A *Double-Cable*-Polymer für die Verwendung in Einschicht-Systemen in der OPV (*single-component organic solar cells*, SCOSCs). In Anlehnung an die Literatur.⁵⁰²

Die Blockcopolymerarchitektur, die die Realisierung von definierten Akzeptor- und Donor-Systemen für die Halbleitertechnik verfolgt, hatte bereits zu Beginn des 21. Jahrhunderts ihren Ursprung (Abbildung 2-29). Dennoch gelang erst durch die vereinfachten Synthesestrategien zur

Herstellung der vollkonjugierten „pull-push“ Blockcopolymerensysteme der Durchbruch in der OPV. Mit den Strategien für die stabilen, hocheffizienten Einkomponentenzellen rückt die lokale Herstellung von großflächigen OPV-Anlagen immer mehr in Reichweite. Gegenwärtig zeigt sich jedoch weiterhin eine Limitierung der Leerlaufspannung V_{OC} , die es gilt zu überwinden, um die OPV langfristig und in weiten Bereichen zu etablieren. Diese sollte im Bereich von 1,1-1,2 V liegen, um mit den anderen Halbleitersystemen GaAs (1,12 V) und dem Perowskit (1,17 V) mithalten zu können.⁴⁹²

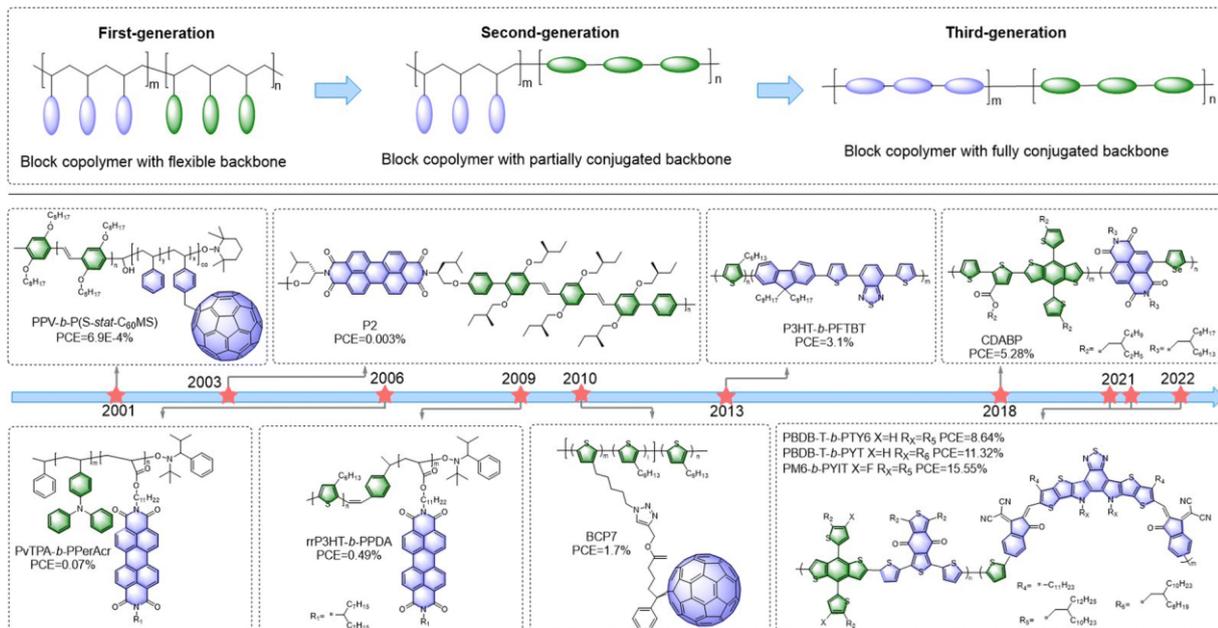


Abbildung 2-30: Allgemeine Molekularstruktur der drei Generationen von BCPs und eine kurze Zeitleiste der wichtigsten Entwicklungen der drei Generationen von BCP-SMOSCs (*single-material OSCs*) während der letzten 20 Jahre. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁵⁰¹ Copyright © Energy Environ. Sci.

In diesem Kapitel ist deutlich geworden, dass sich einfache Blockcopolymerensysteme mit lateral gebundenen Donor- oder Akzeptor-Einheiten nicht für die Verwendung in reinen organischen Solarzellen eignen. Weiterhin konnte dargelegt werden, dass Carbazol-Einheiten vielversprechende elektronische Eigenschaften aufweisen und effektive Elektronenlochleiter versprechen. Die in diesem Kapitel beschriebene Problematik der Instabilität der Solarzelle ist ebenfalls im Bereich der Perowskit-Solarzelle zu beobachten, weshalb im Folgenden Polymere bzw. Blockcopolymere als Additive in Perowskit-Zellen betrachtet werden.

2.5.3 Blockcopolymere als Additiv in der Perowskit-Solarzelle

Bei der Perowskit-Solarzelle (PSC) handelt es sich um die jüngste Technologie der Solarzellen der dritten Generation. Sie findet ihren Ursprung in der Farbstoff-sensibilisierten Solarzelle (*dye-sensitized solar cell*, DSSC), denn sie stellt eine Adaption der Festkörper DSSC dar, welche Ruthenium oder Osmium als Schlüsselkomponente zur Transformation der Photonen in

Exzitonen verwendet hatten. 2009 führte Kojima *et al.* die ersten auf Methylammonium-Bleiiodid und -bromid beruhenden Sensitizer ein, was den Perowskit-Kristall erzeugte.⁴⁷⁶ Die hybriden Halogen-Perowskit-Materialien weisen im Allgemeinen die Strukturformel ABX_3 auf, mit A dem organischen Kation ($CH_3NH_3^+$, $CH(NH_2)_2^+$), B dem zweiwertigen Metall (Pb^{2+} , Sn^{2+}) und dem Halogenid X (Cl^- , Br^- , I^-). Die sich dabei ergebende kubische Kristallstruktur ist der Abbildung 2-31 zu entnehmen.⁵⁴⁸

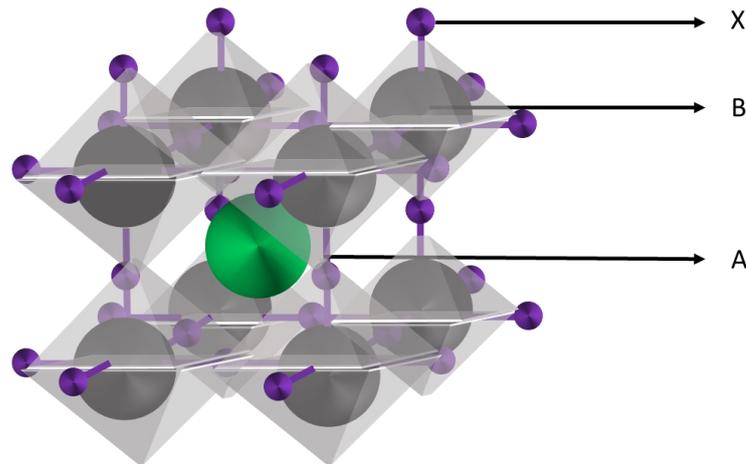


Abbildung 2-31: Kubische Perowskit-Struktur für hybride Halogen-Perowskitmaterialien der Formel ABX_3 , wobei im Regelfall A ein organisches oder anorganisches Kation (Grün; $CH_3NH_3^+$, $HC(NH_2)_2^+$, Cs^+), B ein zweiwertiges Metallkation (Grau-schwarz; Pb^{2+} , Sn^{2+}) und X ein Halogenid (Lila; Cl^- , Br^- , I^-) darstellen.

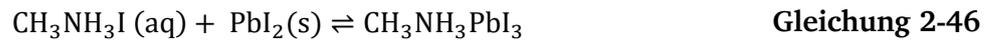
Bedingt dadurch, dass die Stabilität des Kristalls stark vom Valenzzustand des Metalls und der Ionenradien abhängig ist, kann die Stabilität des Perowskit- Kristalls anhand des Toleranz-Faktors (τ) in sehr guter Genauigkeit mit der Methode nach Bartel *et al.* vorhergesagt werden.⁵⁴⁹ Die Abhängigkeiten von τ sind in der Gleichung 2-45 gegeben, wobei τ -Werte kleiner 4,18 eine stabile Perowskit-Kristallstruktur anzeigen. Hier steht n_A für die Oxidationsstufe von A und r ist der Ionenradius der jeweiligen Komponente. Gleichzeitig gilt, dass r_A immer größer ist als r_B .^{548, 549}

$$\tau = \frac{r_X}{r_B} - n_A \left(n_A - \frac{n_A/n_B}{\ln(n_A/n_B)} \right) \quad \text{Gleichung 2-45}$$

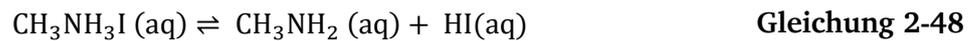
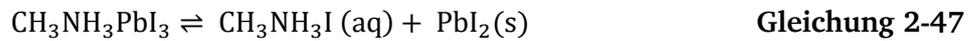
Perowskit-Halbleiter besitzen eine Vielzahl an intrinsischen Eigenschaften, die ideal für die Anwendung in der Solarzelle sind. Hierzu zählen eine starke Absorption des Lichtes im sichtbaren Bereich,⁵⁵⁰ eine weitreichende Diffusionslänge der Ladungsträger ($\sim 1 \mu m$),⁵⁵¹ eine geringe Bindungsenergie des Exzitons ($\sim 45 \text{ meV}$),⁵⁵² eine hohe Ladungsträgermobilität ($\sim 25 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$) sowie eine geringe Rekombinationsrate, welche sich im Bereich von

Mikrosekunden abspielt.⁵⁵³ Allgemein besitzen Perowskit-Einkristalle im Vergleich zu ihrem polykristallinen Pendant (Diffusionslängen von bis zu 175 μm) verbesserte elektronische Eigenschaften, ähnlich zu den Si-Halbleitern.⁵⁵⁴ Anders als bei Silizium weist der Ladungstransport durch die Perowskit-Strukturen jedoch eine hohe Toleranz gegenüber Defekten auf, wodurch die PSC trotz höherer Defektstrukturdichte immer noch hocheffizient ist.⁵⁵⁵ Eine weitere einzigartige Eigenschaft der Kristallstrukturen ist der ambipolare Ladungstransport, bei dem die Struktur simultan als Elektron- sowie als Lochleiter agiert und damit die Effizienz der Solarzelle deutlich erhöht.⁵⁵⁶ Ebenfalls können durch das Mischen der Halogene die Bandlücken eingestellt werden, die dadurch von 1,6 bis hin zu 3 eV reichen können.^{557, 558} Durch diese besonderen Eigenschaften konnten im Jahr 2023 Perowskit-Solarzellen mit PCEs von 26,1 % (V_{oc} 1,2 V) erhalten werden. Besondere Aufmerksamkeit erhielten jedoch im letzten Jahr die Perowskit/Silizium-Tandem-Solarzellen, welche mit einer PCE von 33,9 % (V_{oc} 2 V) die Silizium-Solarzelle (PCE 26,1 %) deutlich übertrifft.^{472, 559} Mittels günstiger lösungsmittelbasierter Verfahren konnten PSCs erzeugt werden, die ähnlich wie bei der OPV die Grundlage für flexible Solarzellen bieten. Zudem basiert die PSC-Technologie im Vergleich zur OPV auf günstigen Ausgangsstoffen, was neben den leistungsstärkeren Solarmodulen von großem industriellem Wert ist. Somit stellt die Perowskit-Solarzelle eine kosteneffiziente und leistungsstarke Technologie dar, die konkurrenzfähig zur heutigen Si-Solarzelle ist. An dieser Stelle müssen jedoch auch die Nachteile betrachtet werden, die nicht unerheblich sind, da die neue „nachhaltigere“ Energietechnologie aus Blei besteht, welches bekanntlich ein toxisches Schwermetall ist. In diesem Kontext wird auf das gemäß Umwelt Bundesamt etablierte Bleirecycling in Deutschland hingewiesen, wodurch eine Realisierung einer Kreislaufwirtschaft bei der PSC denkbar wäre.⁵⁶⁰ Weiterhin beschäftigt sich die aktuelle Forschung mit ungiftigen Alternativen wie Zinn (Sn^{2+}) und Bismut (Bi^{2+}), die jedoch bis heute keine vergleichbare Solarzelle hervorgebracht haben.⁵⁶¹ Zinn-Alternativen sind instabiler als die herkömmlichen PSCs, was zugleich die Kristallisation erschwert, dennoch können heutzutage Solarzellen mit einer PCE von 14 % (V_{oc} 1,0 V) und 22 % (V_{oc} 0,86 V) hergestellt werden.⁵⁶²⁻⁵⁶⁴ Bei der Verwendung von Bismut werden stabilere Kristallstrukturen erzeugt, die aber deutlich schlechtere Effizienzen mit PCEs unter 1 % für reine Bi-Kristallstrukturen und unter 7 % für gemischte Bi/Metall-Solarzellen aufweisen.^{565, 566} Analog zur OPV stellt die Stabilität der herkömmlichen Perowskit-Solarzelle den größten limitierenden Faktor dar, welcher die Kommerzialisierung der PSC zurückhält. Die Stabilität der Kristallstruktur kann durch Feuchtigkeit, Sauerstoff, UV-Licht und Temperatur negativ beeinflusst werden. Bei der Anwesenheit von Wasser entsteht zunächst das metastabile Monohydrat, welches bei trockener Umgebung (35 % RH bei 21 °C) reversibel dehydratisiert werden kann.⁵⁶⁷ Bildet sich dagegen das Dihydrat geht dies meist mit der Zersetzung des Perowskit-Kristalls einher und folgende Abbauprozesse können beobachtet werden.^{548, 568, 569}

Gleichgewichtsreaktion



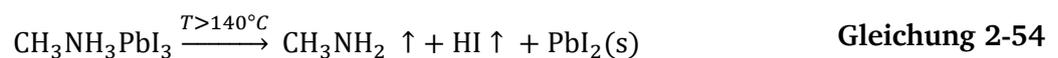
In Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff



UV mit TiO₂ (Grenzflächeneffekt)^{568, 570}



Temperatur



Das Eindringen von Wasser und die Bildung der ersten Abbauprodukte katalysiert weitere Nebenreaktionen, z.B. mit dem Elektrodenmaterial. Dabei reagieren migrierende Iod-Anionen mit Silber bzw. Gold zum entsprechenden Iodid.⁵⁷¹ Um die Alterungsprozesse zu unterbinden wurden in den letzten Jahren viele Strategien verfolgt. So wurden die Solarzellen eingekapselt,⁵⁷² das Elektrodenmaterial variiert, der Aufbau invertiert, UV-Filter eingebaut, elektron- bzw. lochleitende Pufferschichten eingeführt und vieles mehr.^{548, 568, 573} Abbildung 2-32 zeigt den Aufbau der verschiedenen PSCs die in den vergangenen Jahren verwendet wurden. Zudem wurden anorganische Kationen wie Cs⁺ und Rb⁺ zur Stabilisierung der kubischen Morphologie hinzugefügt, welche eher zu einer monolithischen Kristallstruktur tendieren.^{574, 575} Ein weiterer Ansatz, welcher ebenfalls schon erfolgreich in einer großflächigen PSC Anwendung fand, ist die zweistufige Fabrikation einer 2D/3D Perowskit-Struktur, in der

die stabilere 2D Schicht eine Barrierschicht darstellt.⁵⁷⁶⁻⁵⁷⁸ Die Stabilisation hat jedoch oft zur Folge, dass der Ladungstransport verringert wird.⁵⁷⁹

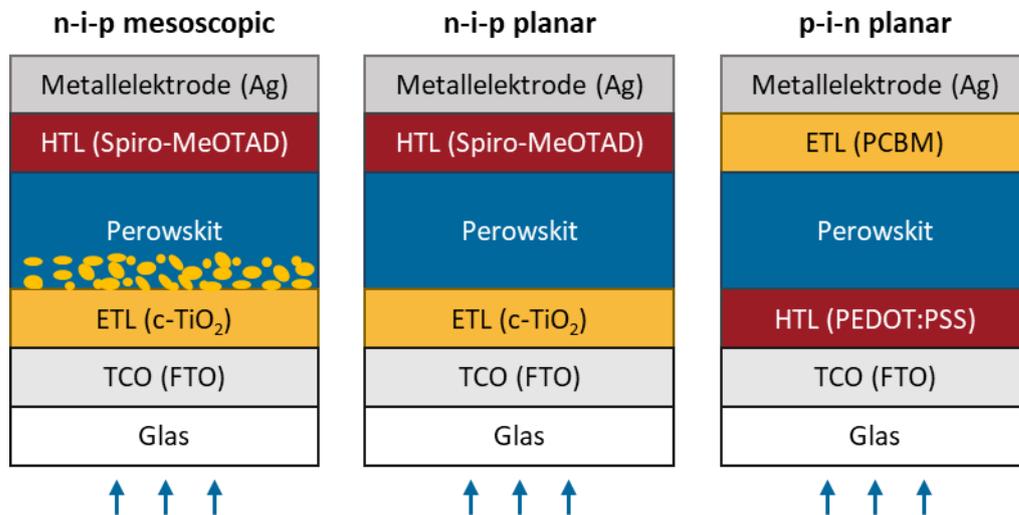


Abbildung 2-32: Darstellung des Querschnitts verschiedener Arten von Perowskitsolarzellen. In Anlehnung an die Literatur.⁵⁴⁸

Einen großen Beitrag an der Effizienz- und Stabilitätssteigerung leisten Additive, wie organische Moleküle und Polymere, die ebenfalls die Ionenmigration unterdrücken und gleichzeitig zu einem besseren Ladungstransport beitragen.⁵⁸⁰⁻⁵⁸² Weiterhin können selektive Barriere-Eigenschaften bis hin zur vollständigen Passivierung erzeugt werden.⁵⁸³ Die Forschung der letzten Jahre zeigte deutlich, dass die Steuerung der Kristallisation^{581, 583} sowie der Übergang zum Lochleiter^{584, 585} Schlüsselrollen einnehmen, da sie die Effizienz der PSC diktieren. Auch wenn die aktuelle Forschung bevorzugt kleine organische Moleküle und anorganische Ionen verwendet, zeigen Polymere jedoch einige Vorteile gegenüber den „*small molecules*“. Sie sind in der Lage mit geringem prozentualem Anteil (< 5 gew.%) homogene und beständige Phasen auszubilden, die die Ionenmigration verhindert und gleichzeitig Defekte des Perowskits passiviert. Polymere bieten zudem den Vorteil, selbst nicht flüchtig zu sein und kapseln gleichzeitig die toxischen Bestandteile ein, was für eine nachhaltige Kreislaufwirtschaft von Vorteil ist. Durch die Stabilisierung der stöchiometrischen Zusammensetzung bieten sie weiterhin die Möglichkeit der Selbstheilung und ermöglichen evtl. ebenso die Herstellung einer langzeitstabilen, bleifreien PSC. Der kürzlich veröffentlichte Review der Arbeitsgruppen um You und Liu stellt die Rolle von Polymeren als Additive in Perowskit-Solarzellen in den Vordergrund, welche bis heute nicht ausreichend systematisch untersucht wurden.⁵⁸⁶ Sie verorten die Anwendungen der polymeren Additive bei der Regulation der Kristallisation, der Passivierung der Defekte, bei der mechanischen Stabilisierung von flexiblen PSCs und als undotierte Lochtransportschicht.^{573, 583, 586-588}

Han *et al.* demonstrierte zum Beispiel mit seinen mechanistischen Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten den synergistischen Effekt des Polymers (Polypropylencarbonat, PPC) im Vergleich zu seinen niedermolekularen Lewis-Säure-Pendants (Ethylencarbonat und

Propylencarbonat).⁵⁸¹ Das Polymer vernetzt entstehende Kristallisationskeime miteinander, wodurch eine Kristallstruktur mit verbrückten Domänen entsteht. Die daraus resultierende Verringerung der Defektstrukturen sorgt für einen verbesserten Ladungstransport im Vergleich zur PSC ohne Additive und führt mit 19,35 % zur höchsten PCE. Abbildung 2-33 veranschaulicht den Kristallisationsmechanismus anhand eines Schemas und zeigt die erhaltene Mikrostruktur mit den verbrückten Domänen anhand von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) Aufnahmen.

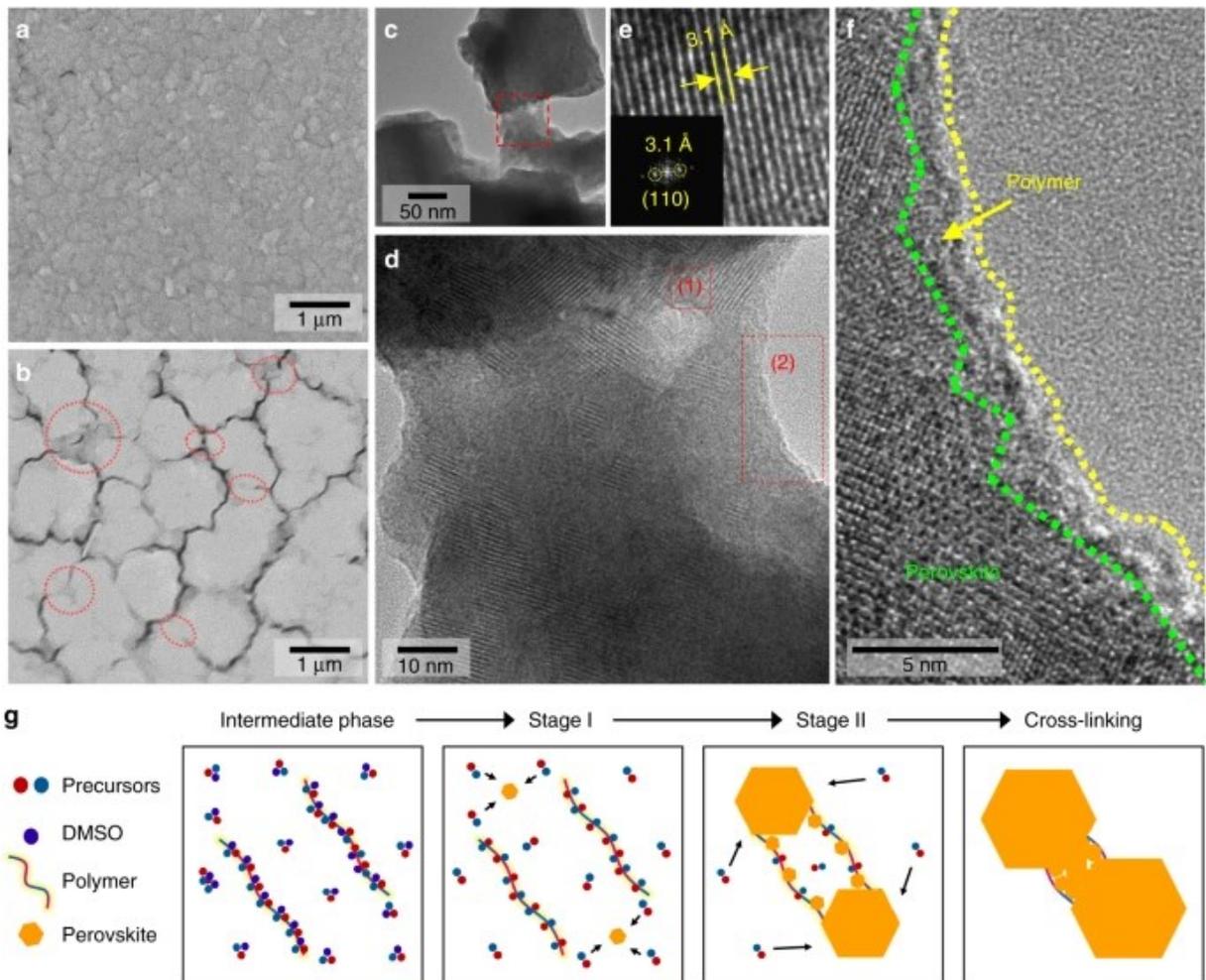


Abbildung 2-33: Mikrostruktur des vernetzten Perowskit-Polymerfilms. REM-Aufnahmen des a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ - und b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -PPC-Films. TEM-Aufnahmen der c) verbundenen Perowskit-Körner bei geringerer Vergrößerung und d) Verbrückung durch den Perowskit-Polymer-Verbund zwischen benachbarten Körnern. Bilder der inversen schnellen Fourier-Transformation (IFFT) des Bereichs e) (1): innerhalb der Perowskit-Polymer-Brücke (Inset: FFT-Analyse von (1)) und f) (2): Grenze des Perowskit-Polymer-Verbunds. g) Schematische Darstellung der einzelnen Phasen von der Lösung (*Intermediate phase*), über die induzierte Kristallisation und der Vernetzung zwischen den Körnern. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁵⁸¹ Copyright © 2019, Tae-Hee Han *et al.*

Ein weiteres eindrucksvolles Beispiel stellt die selbstheilende flexible Perowskit-Solarzelle dar, die eine Effizienz von 23,8 % (V_{oc} 1,15 %) aufweist. Sie überzeugt mit ihrer Stabilität unter

Lager- und Betriebsbedingungen sowie unter mechanischem Stress, welche in Abbildung 2-34 dargestellt sind.⁵⁸⁹

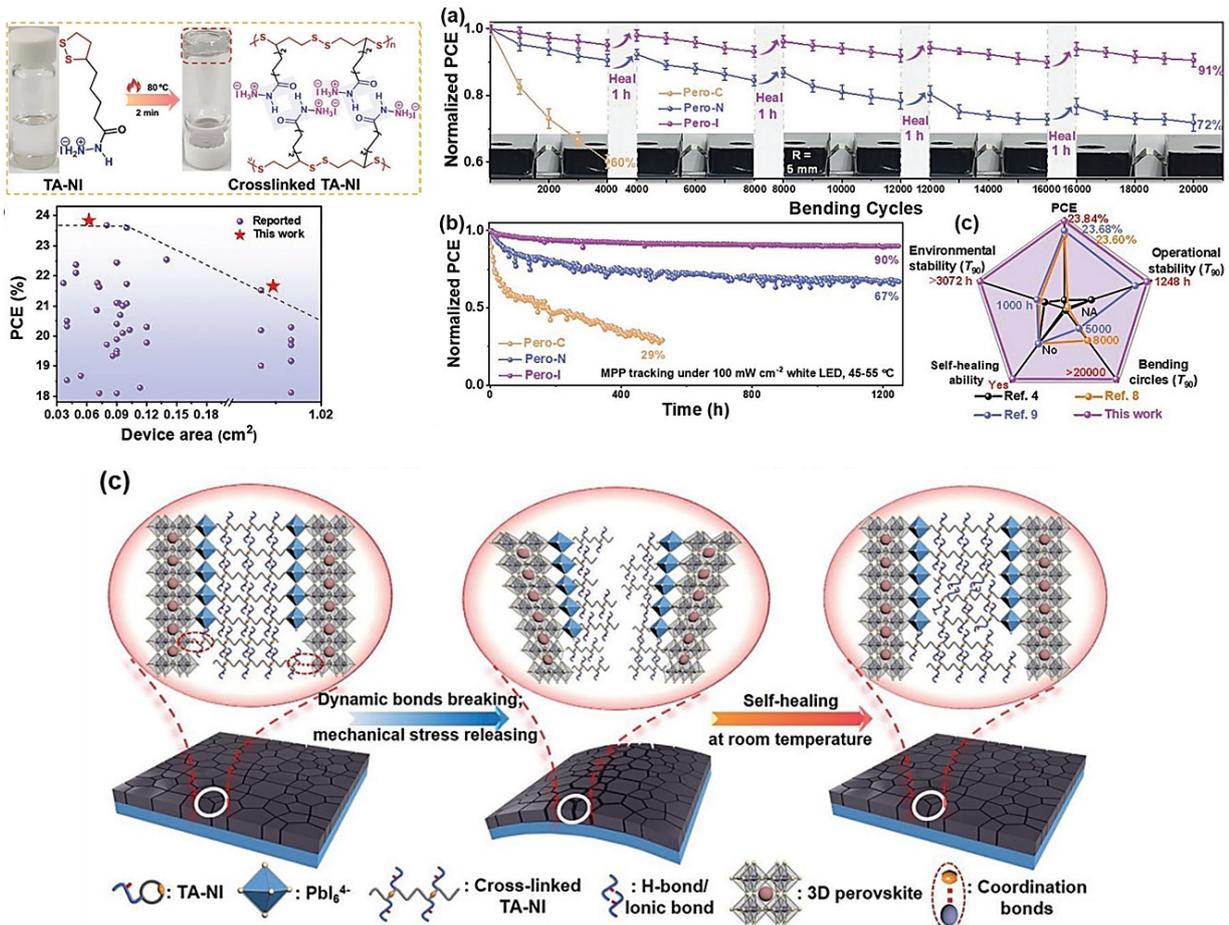


Abbildung 2-34: Flexible Perowskit-Solarzelle mit Selbstheilungscharakter. a) Darstellung des (5-(1,2-dithiolan-3-yl) pentanhydrazids (TA-NI) und die Einordnung in den aktuellen Stand der Forschung in Abhängigkeit vom PCE und der Modulgröße. b) Darstellung des Selbstheilungscharakters anhand des PCE. c) Schematische Darstellung des Mechanismus des Selbstheilungsprozesses. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁵⁹⁰ Copyright © 2023 Wiley-VCH GmbH

Wie eingangs ausgeführt, spielt der Übergang von der Perowskit-Schicht zur Elektrode über die Lochleiterschicht (HTM) eine entscheidende Rolle, da sie für die Extraktion sowie für den Transport der Elektronenlöcher verantwortlich ist. Weiterhin hat sie Einfluss auf die Bandstruktur an der Grenzfläche und kann die strahlungsfreie Rekombination erheblich verringern. Hierzu eignen sich insbesondere die in Kapitel 2.5.2 konjugierten Lochleiter oder ambipolaren Systeme. Diese HTM-Polymere übertreffen teilweise die traditionellen HTM-Materialien, so wie Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluoren) oder PEDOT:PSS, sind jedoch für die kommerzielle Anwendung oftmals zu teuer oder synthetisch aufwendig. Da nachweislich die erhöhte Dichte der Defektstrukturen an der Grenzfläche zwischen HTM und Perowskit-Struktur für den Effizienzverlust verantwortlich ist, reicht oftmals eine Passivierung der Perowskit-Oberfläche durch einen Grenzflächenvermittler

aus. Dieser besitzt bevorzugt einen amphiphilen Charakter, damit das Material einerseits mit dem Perowskit bzw. der Elektrode interagieren kann (polare Einheiten) und andererseits die Migration von polaren Bestandteilen unterbunden wird. Dies ermöglicht durch geringen Stoffeinsatz die Nutzung der herkömmlichen günstigeren HTM bzw. Anoden. Hier sticht in den letzten Jahren besonders das Motiv der Carbazole als hervorragender Lochleiter hervor.^{591, 592} So findet eine Vielzahl an Phosphonsäure-Derivaten Anwendung als selbstassemblierte Monolagen (SAM).⁵⁸⁷ Die geringe Stabilität der SAMs in Kombination mit dem Wissen, dass Polymere bessere Filmbildungseigenschaften besitzen, folgte mit Poly(carbazolphosphonsäure) Ende 2023 ein strukturverwandtes Polymer.⁵⁹³ Ren *et al.* präsentiert ein PSC Modul mit einer Fläche von 25 cm² und einer PCE von 20,7 % (PCE Spitzenwert 24,4 % bei 6,84 mm²), welches zudem mit ~1,16 V eine hohe Leerlaufspannung aufweist. Bei der Langzeitstabilität kann zudem nur ein Effizienzverlust von 6 % nach 1500 h nachgewiesen werden.⁵⁹³ Carbazol-haltige Polymere bestechen insofern als dass sie aus dem günstigen Ausgangsmaterial 9H-Carbazol hergestellt werden können, stabil und einfach zu funktionalisieren sind, was eine vielseitige Modulation der optoelektronischen Eigenschaften zulässt.^{592, 594} Weil neben der Nachhaltigkeit der Kosten-Nutzen Faktor für das *Up-Scaling* eine große Rolle spielt, um auf dem Markt konkurrenzfähig und beständig zu sein, stellt z.B. das Carbazolpolymer von Ren *et al.* mit geschätzten 60 \$/g⁵⁹³ Herstellkosten eine interessante Alternative zum Spiro-OMeTAD dar. Grund hierfür ist, dass das Spiro-OMeTAD einen schlechteren Lochleiter darstellt und mit etwa 441 €/g⁵⁹⁵ Verkaufspreis deutlich teurer ist.^{478, 559} Das Carbazol ist aber auch in anderen Bereichen der PSC ein hervorragendes Additiv.^{509, 596, 597}

Blockcopolymere haben bis zum heutigen Tag nur vereinzelt Einzug im Bereich der PSC erhalten, obwohl sie nicht neu im Bereich der elektrochemischen Energiespeicherung ist.²²⁸ Dennoch gibt es gerade im Bereich der Passivierung und Steuerung der Kristallisation des Perowskits einige interessante Studien.^{588, 598} So finden oftmals amphiphile Blockcopolymere, die gut mit der Oberfläche des Perowskits wechselwirken, Anwendung, wie z.B. Pluronic P123 und F127,^{17, 599} das Blockcopolymer Poly(dimethylsiloxan)-*b*-urea (PDMS-urea)⁶⁰⁰ sowie Poly(isopren-*block*-styrol-*block*-ethylenoxid) (PI-*b*-PS-*b*-PEO)^{601, 586, 588} Interessanterweise werden bis dato die weitverbreiteten und zugänglichen Blockcopolymere PS-*b*-P2VP und PS-*b*-P4VP, welche hervorragende elektronische und komplexbildende Eigenschaften besitzen, nicht im Zusammenhang der PSC erwähnt, jedoch bei Organisation von Perowskit-Nanostrukturen und als grenzflächenaktive Polymere in Zusammenhang mit anderen Solarzellen.^{490, 588, 602-606} Des Weiteren sind konjugierte (Block)copolymere aus dem Bereich der OPV bekannt,⁵³⁶ die zudem ihre ersten Anwendungen in der PSC finden.⁵⁰ Das Blockcopolymer PBDB-T-*b*-PTY6 zeigte bereits in der OPV hervorragende Eigenschaften. Als solches kombiniert mit der PSC weist es eine verbesserte Stabilität und Effizienz (PCE 24,07 %, VOC 1,10 V) sowie keine Hysterese-Effekte auf. PBDB-T-*b*-PTY6 erhöht darüber hinaus die Absorptionseigenschaften und passiviert die Perowskit-Oberfläche. Durch das hybride Material bildet sich eine Energiekaskade, welche die Separation des Elektron/Lochpaars erleichtert und somit für einen effizienten Energietransfer sorgt (siehe Abbildung 2-35).⁵⁰

Bei aufmerksamer Verfolgung der Entwicklungen der letzten fünf Jahre wird deutlich, dass die nächste hocheffiziente Solarzelle eine Verschmelzung der OPV, PSC und der Si-Solarzelle darstellt, in der synergistische Effekte überwiegen.

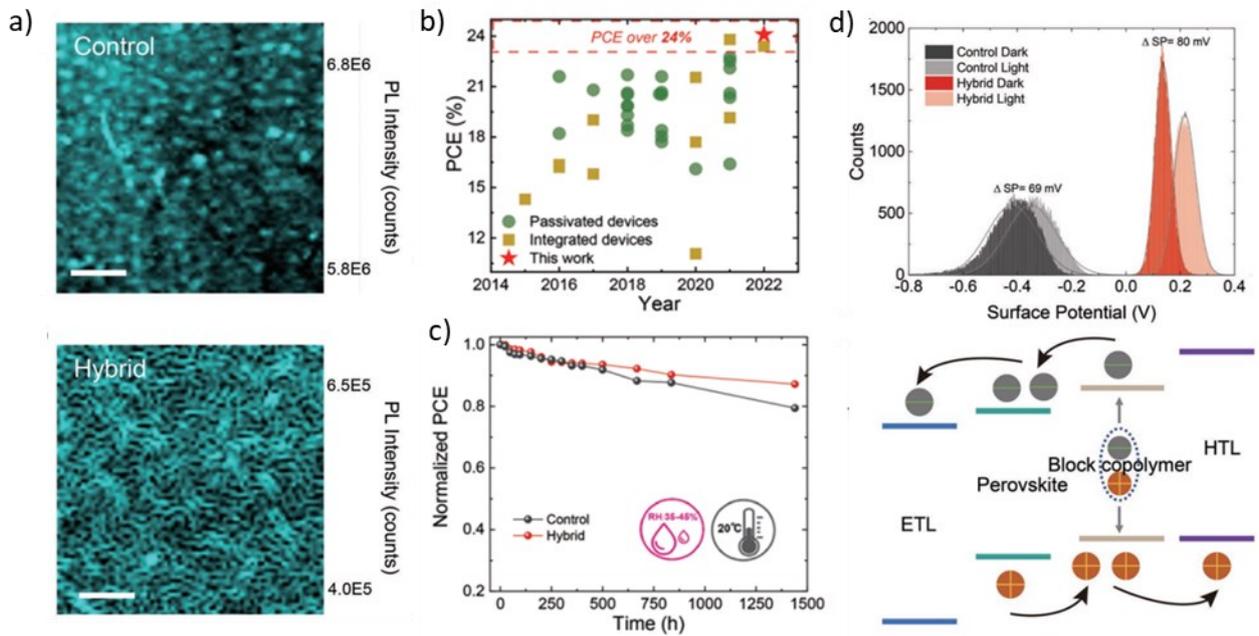


Abbildung 2-35: Hybride Blockcopolymer/Perowskit-Solarzelle. a) Konfokales PL-Mapping von Kontroll- und Hybrid-Perowskit-Film (Perowskit-Komponente aus $\text{Cs}_{0,05}\text{FA}_{0,85}\text{MA}_{0,10}\text{Pb}(\text{I}_{0,90}\text{Br}_{0,10})_3$). Der Maßstab entspricht $100 \mu\text{m}$. b) Einordnung in den aktuellen Stand der Forschung, c) Stabilitätsbetrachtung der beiden Filme im Vergleich und d) Veranschaulichung des Ladungstransfers zwischen Perowskit und Polymer. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁵⁰ Copyright © 2022 Wiley-VCH GmbH.

3 Motivation

Die Haupttriebkraft der aktuellen Forschung sind die allgegenwertigen Herausforderungen an die Menschheit, welche in der Zukunft die Lebensqualität vieler Menschen beeinträchtigen werden. Mit wachsender Bevölkerungszahl steht hier insbesondere die Versorgung mit sauberem Trinkwasser und Energie im Vordergrund.

Nach jahrelanger Entwicklung, ohne einschneidend Rücksicht auf die Umwelt zu nehmen, können diese Ziele heutzutage nur noch durch einen holistischen Ansatz verwirklicht werden. Folglich rückt der Gedanke der Nachhaltigkeit fortwährend in den Fokus und fordert dementsprechend das Handeln nach neuen Normen in allen Bereichen der Industrie, der Forschung sowie des alltäglichen Lebens. Neben dem steigenden Umweltbewusstsein ist ebenfalls die zeitnahe Entwicklung effizienterer Technologien in diesen Sektoren von essenzieller Bedeutung. Wenngleich polymere Werkstoffe in den letzten Jahren in Verruf geraten sind, unterstützen sie durch Kleinstmengen an funktionalem Polymer die Entwicklung neuer hocheffizienter Materialien in den Bereichen der Energie- und Informationstechnologie sowie in der Membrantechnik. Für die Verwirklichung derartiger funktionaler Materialien eignen sich insbesondere Blockcopolymere, welche die Ära einer neuen Generation von selektiven Membranen zur Wasseraufbereitung einläuten und durch ihre einzigartigen grenzflächen-aktiven Eigenschaften die neue und alte Generation von Solarzellentechnologien effektiver gestalten und stabilisieren. Darüber hinaus liefern sie neuartige Metamaterialien, welche die Energie des Lichtes nach Bedarf umwandeln und auf völlig neue Art und Weise nutzbar machen.

Daher liegt der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf der Optimierung und Etablierung einer geeigneten Synthesestrategie, zur Herstellung von Blockcopolymersystemen, die oben genannte Sektoren bedienen. Ein vielversprechendes System stellt in diesem Zusammenhang das bereits in Kapitel 2 adressierte PS-*b*-PHEMA dar. Gerade durch seine intrinsischen ambivalenten und biomimetischen Eigenschaften eignet es sich für zahlreiche Anwendungen im biomedizinischen Bereich sowie in der Membrantechnik. Zudem bieten die Hydroxylgruppen die hervorragende Möglichkeit, das Polymer postfunktional zu modifizieren, um das Eigenschaftsprofil gezielt an die gewünschte Anwendung anzupassen. Vor diesem Hintergrund und dem signifikant wichtigen Aspekt der Nachhaltigkeit, besteht der Schlüsselschritt dieser Arbeit darin, eine alternative Syntheseroute für PS-*b*-PHEMA zu etablieren und somit die Limitierungen der aktuellen Synthesestrategie zu überwinden, den Weg der Kommerzialisierung zu ebnen und das grundlegende Verständnis über das Phasenverhalten des BCPs zu verbessern. Dabei ist stets darauf zu achten, dass die erhaltenen BCPs vergleichbare Molekulargewichte ($\sim 100 \text{ kg mol}^{-1}$) und Eigenschaften aufweisen, wie die BCPs der sequenziellen anionischen Polymerisation, jedoch Vorteile mitbringen, welche den Weg zum *Up-Scaling* ebnen und simultan den Aspekt der Nachhaltigkeit miteinbeziehen. Ausschlaggebende Parameter bei der Herstellung der Membran über den SNIPS-Prozess sind hierbei die Wahl des Substrates und der Additive. Folglich bieten sich als Alternative zu einem polymerbasierten Trägermaterial primär Cellulose-Substrate an sowie der Einsatz eines nicht-toxischen Salzes als Additiv. Neben der Etablierung einer geeigneten Synthesestrategie des BCPs und der Integration von umweltfreundlicheren Komponenten im SNIPS-Prozess, ist die

abschließende Charakterisierung der Membranen, sowie das Phasenverhalten des BCPs in Gegenwart von Cellulose, von elementarer Bedeutung.

Abseits der Membrantechnologie weckte die unerwartete Beobachtung von photonischen Eigenschaften das wissenschaftliche Interesse. Vor diesem Hintergrund wurde sich die Charakterisierung der BCPs hinsichtlich der Anwendung als photonische Materialien zur weiteren Zielsetzung der vorliegenden Arbeit gemacht. Hierzu war es zunächst erforderlich, die Methode zur Herstellung der Mikrostrukturen von Neuem zu betrachten, um eine Routine zu etablieren, welche die Phasenseparation des hochmolekularen BCPs erfolgreich induziert. Darüber hinaus war zur systematischen Untersuchung der photonischen Eigenschaften, die Herstellung weiterer hochmolekularer BCPs notwendig, wodurch das Limit etablierter Synthesemethoden erreicht und ausgereizt wird. Für die Beurteilung der Anwendung zukünftiger PS-*b*-PHEMA basierter photonischer Materialien war ein Screening der optischen Eigenschaften in verschiedensten Systemen essenziell.

Im zweiten Themenblock der vorliegenden Arbeit stand die Anwendung eines BCPs im Bereich der neuen Solarzellentechnologie im Vordergrund. Schlüsselstellen sind hierbei bis zum heutigen Tag die Stabilität der aktiven Schicht als auch der effektive Ladungstransport an den Grenzschichten. Diese beiden Aspekte werden gerade in Zukunft bei den hocheffizienten Tandem-Solarzellen, als realistische Folgetechnologie der einfachen Siliziumsolarzelle, eine tragende Rolle spielen. Hierbei zeichnen sich in den letzten Jahren vorwiegend Systeme mit Carbazol-Motiven in Kombination mit einem polaren Gegenpart, der als Elektronenpaar-Donor agiert, durch ihr effektives, grenzflächenaktives Verhalten aus. Weiterhin zeigt die aktuelle Literatur, dass nicht-konjugierte BCPs mit entsprechenden funktionellen Gruppen, bereits in geringen Konzentrationen, stabilisierend auf die aktive Phase wirken und die Bildung von homogenen Schichten mit geringerer Defektstruktur ermöglichen.

Aufgrund des hohen Potentials stellt das Carbazol-Motiv in dieser Arbeit das System der Wahl dar. Bedingt durch die Tatsache, dass die anionische Polymerisation für das herkömmliche Vinylcarbazol nicht zugänglich ist, besteht der Auftaktschritt in der Wahl eines geeigneten Carbazol-Bausteins und der Etablierung und Optimierung der verbundenen Polymerisationsparameter. Um das volle Potential des Systems auszuschöpfen, gilt es, parallel ein geeignetes Blockcopolymersystem mit gewünschtem Elektronen-Donor-Charakter zu synthetisieren. Hierbei eignen sich insbesondere Stickstoff-haltige Systeme wie etwa P2VP und P4VP.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die in dieser Arbeit angefertigten Ergebnisse werden im Folgenden in zwei voneinander getrennten Themenblöcken präsentiert. Zunächst erfolgt die Vorstellung der Arbeiten zum Blockcopolymer PS-*b*-PHEMA. Hier liegt der Schwerpunkt bei der Mikrophasenseparation des amphiphilen Blockcopolymers, welches durch die Anwendung verschiedener Verfahren zu interessanten funktionalen Materialien überführt wird, wie z.B. zu nanoporösen Membranen oder photonischen Materialien. Abschließend werden die Ergebnisse zur Synthese der Carbazolhaltigen Blockcopolymer dargestellt und die Anwendung im Bereich der Optoelektronik anhand der aktuellen Literatur diskutiert.

4.1 PS-*b*-PHEMA- Modulare Synthesestrategie, Morphologie und Spezialanwendungen

Das hier präsentierte PS-*b*-PHEMA vereint die Selbstanordnung der BCPs mit den hervorragenden Eigenschaften des PHEMAs, welches gerade im biomedizinischen Bereich verbreitet Anwendung findet. Hier ist die beeindruckende Biokompatibilität, der hydrophile Charakter, sowie die optische Transparenz hervorzuheben, weshalb PHEMA im ophthalmischen Anwendungsbereich, sei es als Kontaktlinse, Wirkstofffreisetzungssystem oder Implantat, nicht mehr wegzudenken ist.⁶⁰⁷ Zudem weist es vorteilhafte mechanische Eigenschaften auf und findet in Kombination mit dem biomimetischen Charakter ebenfalls Anwendung in den Bereichen der Knochenregeneration, Wundheilung und der Krebstherapie.⁶⁰⁷ So überrascht es nicht, dass die Anwendungen des PS-*b*-PHEMAs ebenfalls vermehrt im biochemischen Bereich vertreten sind. Hier werden anhand von PS-*b*-PHEMA Nanoarrays die Interaktionen von biologischen Organismen sowie das Proteinadsorptionsverhalten studiert.⁶⁰⁸⁻⁶¹¹ Dabei bestechen diese Mikrostrukturen besonders durch die hohe Funktionalität, welche den Zugang zu deutlich komplexeren biomimetischen Oberflächen mit beispielsweise Antikörpern ermöglicht. Durch den amphiphilen Charakter des PS-*b*-PHEMAs gelingt es weiterhin biokompatible, intelligente Membransysteme herzustellen, die *stimuli*-responsive Transporteigenschaften besitzen oder fähig sind, Proteine zu fraktionieren.^{335, 336, 339, 612} Generell stellt das PS-*b*-PHEMA aufgrund des *high- χ* Charakters, welches das hohe Bestreben zur Entmischung beschreibt, und der guten Carbonisierbarkeit ein ideales BCP für die Nanolithographie dar.

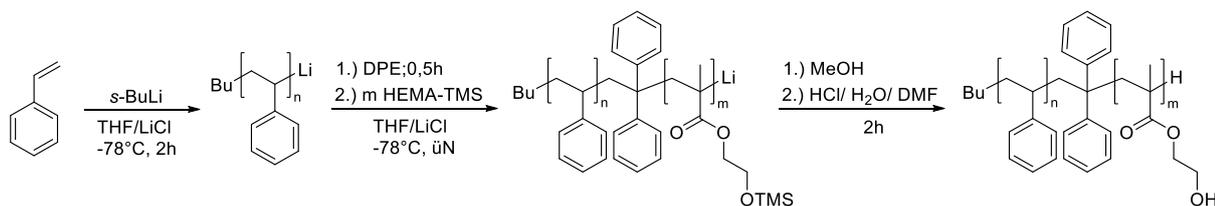
Die vielversprechenden Eigenschaften führen zu einer erhöhten Nachfrage des BCPs, welche jedoch durch den hohen technischen Aufwand der Polymerisation nur schwer bedient werden kann, weshalb sich im Folgenden mit den Synthesestrategien und ihren Anwendungsbereichen sowie einer alternativen Synthesestrategie beschäftigt wird.

4.1.1 Synthesestrategie zur Herstellung von amphiphilen Blockcopolymeren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Strategien zur Herstellung von PS-*b*-PHEMA BCPs verfolgt. Zum einen fand die literaturbekannte Synthesestrategie über die sequenzielle anionische Polymerisation Anwendung, um ein großes Repertoire an wohldefinierten BCPs herzustellen, welche zur systematischen Untersuchung der Mikrophasenseparation dienen. Aufgrund des hohen synthetischen Aufwands und der schlechten Skalierbarkeit wurde ebenfalls eine alternative Synthesestrategie ausgearbeitet, welche die industrielle Nutzung von amphiphilen BCPs attraktiver gestaltet und für die Allgemeinheit zugänglich machen soll. So wurde eine modulare Synthesestrategie, bei der endfunktionalisierte Homopolymere mittels Thiol-Maleimid-Click-Reaktion miteinander verknüpft werden, verfolgt.

4.1.1.1 Sequenzielle anionische Polymerisation

Die anionische Polymerisation zeichnet sich aufgrund ihres lebenden Charakters aus, da dieser das exakte Einstellen der Molekulargewichte sowie der Blocklängenverhältnisse ermöglicht. Aufgrund der Abwesenheit von Abbruchreaktionen ist ebenfalls die Synthese von HMW BCPs ($M_n > 100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) realisierbar, was oftmals mit den RDRPs nicht möglich ist. Zur Herstellung des Blockcopolymeren PS-*b*-PHEMA wird die sequenzielle anionische Polymerisation in Anlehnung an die Literatur^{336, 613, 614} verwendet (siehe Schema 4-1), bei der zunächst Styrol mit *s*-Butyllithium (*s*-BuLi) als Initiator zum Polystyrol umgesetzt wird. Es folgte die Funktionalisierung der aktiven Kettenenden mit 1,1-Diphenylethylen (DPE), um die Reaktivität des Kettenendes herabzusetzen und eine sterische Hinderung einzuführen, welche den Angriff an der Carboxylgruppe verhindert. Anschließend wird durch Zugabe des 2-(Trimethylsilyloxy)ethylmethacrylats (HEMA-TMS) der zweite Block aufgebaut. Nach ausreichender Reaktionszeit wird das aktive Kettenende durch die Zugabe von Methanol (MeOH), welches ein Proton überträgt, gequencht. Das TMS-geschützte BCP wird durch eine saure Aufarbeitung hydrolysiert und anschließend in Wasser gefällt.



Schema 4-1: Syntheseroute zur Herstellung des BCPs PS-*b*-PHEMA über die anionische Polymerisation von Styrol und dem Trimethylsilyl-geschützten 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) initiiert mit *s*-BuLi.

Die Qualität des erhaltenen Polymeren wird anhand der Standardanalytik für Polymere, wozu die Kernspinresonanzspektroskopie (*nuclear magnetic resonance*, NMR), die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC), die thermogravimetrische Analyse (TGA) sowie die dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: *differential scanning calorimetry*, DSC) zählen, validiert. Im Rahmen dieser Arbeit konnten mittels anionischer Polymerisation maßgeschneiderte BCPs mit

Molekulargewichten im Bereich von $43 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ bis $429 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ und PHEMA-Gehalten von 13 bis 62 vol.% hergestellt werden. Die synthetisierten PS-*b*-PHEMA BCPs weisen gut definierte Molekulargewichtsverteilungen mit Polydispersitäten (\bar{D}) zwischen 1,03 und 1,48 auf. Die höheren \bar{D} -Werte sind das Ergebnis von Nebenreaktionen während der Hydrolyse des PS-*b*-P(HEMA-TMS), welche verstärkt bei höheren PHEMA-Gehalten auftreten. Zur Optimierung der resultierenden BCPs wurden die Bedingungen der Hydrolyse angepasst, worauf später näher eingegangen wird. Das Polymer zeigt, wie zu erwarten, zwei Glasübergangstemperaturen T_g s, bei ca. $100 \text{ }^\circ\text{C}$ für das PS und bei ca. $121 \text{ }^\circ\text{C}$ für das PHEMA, welche charakteristisch für den jeweiligen Block sind. Die Zersetzungstemperatur ($T_{deg,5\%}$) liegt bei $307,7 \text{ }^\circ\text{C}$, die bei 5 gew.% Verlust der Ausgangsmasse detektiert wurde. Abbildung 4-1 veranschaulicht die charakteristischen Daten des PS-*b*-PHEMAs anhand einiger ausgewählter Beispiele.

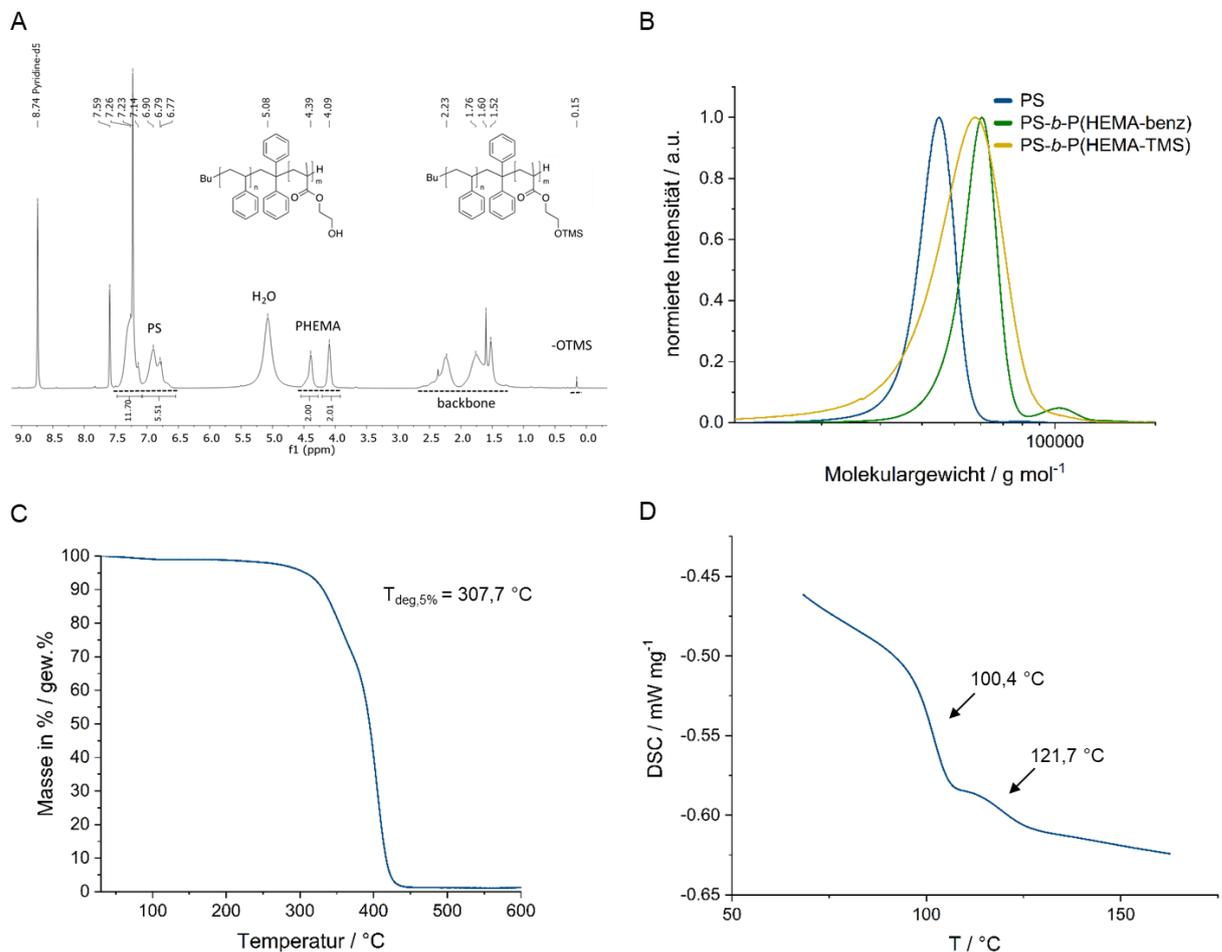


Abbildung 4-1: Darstellung Polymer-spezifischer Daten, hierunter des charakteristischen $^1\text{H-NMR}$ Spektrums aufgenommen in Pyridin- d_5 (Py- d_5) (A), die GPC-Messungen des PS-Homopolymers, des Präkursor-BCPs PS-*b*-P(HEMA-TMS) sowie des hydrolysierten PS-*b*-P(HEMA-TMS), gefolgt von den thermischen Analysen der TGA (C) und DSC (D).

Die sequenzielle anionische Polymerisation des PS-*b*-PHEMAs wurde durch S. Schöttner mit dem Ziel, dass BCP erstmals im Bereich der SNIPS-Membranen anzuwenden, etabliert, welches ihm 2016 gelang.³³⁶ Abetz und Peinemann, die den SNIPS-Prozess entdeckt haben, stellten für ihr verwendetes BCP PS-*b*-P4VP die Anforderungen, dass sich der Volumenanteil des

P4VP-Segments zwischen 0,12 und 0,31 vol.% befinden sollte, um hexagonal dicht gepackte Poren zu erhalten.⁵⁴ Des Weiteren sind ausreichend hohe Molekulargewichte notwendig, damit die Stabilität der Membran gewährleistet wird, weswegen sie ein Molekulargewicht von $191 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ verwendeten. Dementsprechend beschäftigte sich S. Schöttner vorwiegend mit den BCPs in diesem Bereich. Eine systematische Untersuchung dieser Polymerisationsstrategie sowie die Identifizierung ihrer Limitierungen war bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht beschrieben, worauf im Folgenden eingegangen wird.

Zunächst stand die Untersuchung der verschiedenen Mikrostrukturen und ihrer Grenzbereiche im Vordergrund, welche bevorzugt nahe der ODT vorgenommen wird, um möglichst die komplexen Strukturen zu erhalten. Da vorwiegend die HMW BCPs ($M_n > 100 \text{ Kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) für die Anwendung in der Membrantechnik von Interesse sind, wurde neben dem Separationsverhalten der BCPs mit mittleren Molekulargewichten ($M_n < 70 \text{ Kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) ebenfalls das der HMW PS-*b*-PHEMAs betrachtet ($170 \text{ bis } 200 \text{ Kg}\cdot\text{mol}^{-1}$). Zudem wurde in einer weiteren Versuchsreihe die Polymerisation von HMW BCPs ($170 \text{ Kg}\cdot\text{mol}^{-1} < M_n < 600 \text{ Kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) mit PHEMA-Anteilen größer 30 vol.% angestrebt. Anhand der hier durchgeführten Versuchsserien konnten Limitierungen im Bereich der Polymerisation sowie der Hydrolyse identifiziert werden. In beiden Fällen sind diese auf die verminderte Löslichkeit des PS-*b*-P(HEMA-TMS) in THF zurückzuführen.

Bei der Hydrolyse der Präkursor-BCPs konnte zunächst gezeigt werden, dass bei den Polymeren mit einem mittleren Molekulargewicht bereits bei einmaliger Anwendung des Hydrolyse-Protokolls aus der Literatur die TMS-Gruppe nahezu vollständig entfernt werden konnte. Bei den HMW BCPs mussten zunächst mehrere Zyklen durchgeführt werden, wobei jeder zusätzliche Durchgang die Wahrscheinlichkeit der Nebenreaktionen erhöhte. Aufgrund jener Beobachtungen wurde eine Anpassung des Hydrolyse-Protokolls für HMW BCPs vorgenommen. Hierbei wurde darauf geachtet, dass das Polymer/THF/Wasser-Gemisch eine klare Lösung ergibt. Da dies bei den HMW-BCPs nicht der Fall war, wurde DMF in kleinen Portionen hinzugefügt, bis eine transparente Lösung erhalten wurde. Die Hydrolyse erfolgte anschließend durch die Zugabe der konzentrierten Salzsäure, woraufhin eine deutliche Trübung der Lösung auftrat. Grundsätzlich hat sich gezeigt, dass sich zu lange Reaktionszeiten mit DMF sowie zu viel DMF oder Säure negativ auf die Qualität des Polymers ausüben. Dies ist damit zu begründen, dass HCl sowie DMF sowohl primär die Hydrolyse der TMS-Gruppe als auch die Alkoholyse (Umesterung) der Carboxylgruppe katalysiert, welches schließlich durch inter- und intramolekulare Nebenreaktionen zu einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung führt. Deswegen ist ebenfalls darauf zu achten, dass beim Waschen des gefällten Polymers so lange mit Wasser gewaschen wird, bis der pH-Wert des Filtrats neutral ist.

Mit dem neuen HMW BCPs Hydrolyse-Protokoll wurden zunächst hohe Anteile der TMS-Schutzgruppe mittels NMR-Spektroskopie im Polymer nachgewiesen. Bei der Gegenüberstellung der ^1H -NMR-Spektren (siehe Abbildung 4-2) wird deutlich, dass es sich hierbei um freie TMS-Gruppen handelt, die im Polymer eingeschlossen wurden, weshalb diese durch erneutes Fällern leicht entfernt werden können.

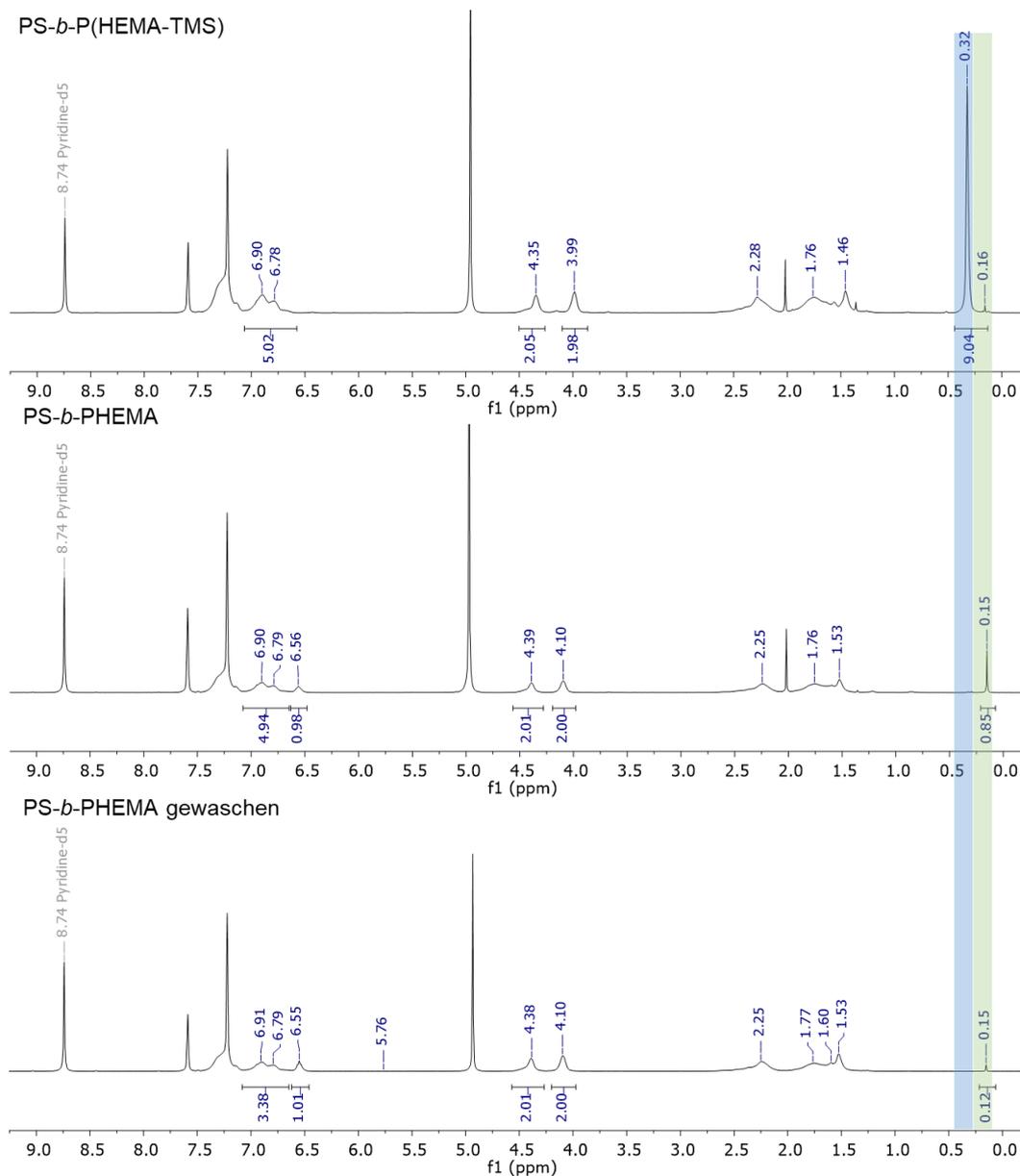


Abbildung 4-2: Gegenüberstellung der ¹H-NMR-Spektren des HMW PS-*b*-P(HEMA-TMS), des BCPs nach dem ersten Hydrolysezyklus und nach anschließendem Waschen mit THF, aufgenommen in Pyridin-*d*₅. Die TMS-Gruppe am Polymer ist in Blau und das der SiMe₂OH in Grün hervorgehoben.

Die Limitierung aufgrund der Löslichkeit kommt bei der Polymerisation erst bei Molekulargewichten über $\sim 150 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ und höheren P(HEMA-TMS) Anteilen zum Tragen. So konnte anhand der Zusammensetzung der resultierenden Polymere einer Versuchsreihe, in der BCPs mit steigendem Molekulargewicht (200 bis $600 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) und einem Volumenanteil von 30 vol.% PHEMA angestrebt wurden, qualitativ ein Einbruch der Reaktionskinetik beobachten werden (siehe Tabelle 4-1). Weiterhin fällt dabei auf, dass Blockcopolymer, die einen PS-Block $> 200 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweisen, auf kurze PHEMA-Segmente von $< 20 \text{ vol.}\%$ limitiert sind, auch wenn HEMA-TMS deutlich im Überschuss ($\phi_{\text{PHEMA,Soll}} = 68 \text{ vol.}\%$) hinzugefügt wurde. BCPs mit höherem HEMA-Gehalt (30 vol.%) konnten ausschließlich für PS-Blöcke unter $\sim 150 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten werden. Eine ähnliche Limitierung wurden ebenfalls beim BCP PS-*b*-PMMA

($\chi_{PS-b-PMMA} \sim 0,030$)²⁰¹ beobachtet, jedoch erst bei Molekulargewichten von ca. $10^6 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dem Effekt kann zunächst mit einer Verdünnung oder einer leichten Erhöhung der Temperatur entgegengewirkt werden. Allerdings neigt das System aufgrund des hohen χ -Wertes ($\chi_{PS-b-PHEMA} \sim 0,37$)⁶¹⁵ mit zunehmendem Molekulargewicht des zweiten Segments zur Phasenseparation, da die kritische Mizellenbildungskonzentration c_{CMC} deutlich früher überschritten wird (SSL-Bereich). Die Polymerisation wird in THF durchgeführt, welches ein selektives Lösungsmittel für das PS-Segment darstellt und zur Folge hat, dass sich die P(HEMA-TMS)-Segmente aufgrund der schlechteren Löslichkeit im Kern befinden.⁶¹³ Es wird somit wahrscheinlicher, dass das aktive Kettenende ebenfalls im Inneren der Mizelle zu verorten ist und die Reaktionskinetik aufgrund einer Diffusionslimitierung verlangsamt wird. Solange das mizellare System dynamisch ist, können weiterhin Monomerbausteine addiert werden. Mit zunehmendem Molekulargewicht nimmt die Löslichkeit des BCPs ab und das System erreicht einen statischen Zustand, weshalb letztendlich die Polymerisation zum Erliegen kommt. Die geringe THF-Löslichkeit des HMW PS-*b*-PHEMAs ($M_n > 170 \text{ k}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\varphi_{PHEMA} > 20 \%$) bietet jedoch auch den Vorteil, dass Homopolymerverunreinigungen und TMS-Reste vollständig durch Quellen und Waschen mit THF entfernt werden können. Um BCPs mit Molekulargewichten über $350 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ und PHEMA-Anteilen größer 30 vol.% zu erhalten, könnte zukünftig die Synthese in verdünnter Lösung mit einem bidirektionalen Initiator (Lithiumnaphthalid) angestrebt werden. Wahlweise ist die Polymerisation mit einer anderen Polymerisationstechnik möglich. Jedoch sind nach aktuellem Stand der Literatur keine Alternativen bekannt, bei denen das BCP PS-*b*-PHEMA in dieser Größenordnung ($> 150 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\bar{D} < 1,3$) synthetisiert werden kann (siehe Tabelle 4-2).

Tabelle 4-1: Auflistung der erhaltenen PS-*b*-PHEMA BCPs mit steigendem Molekulargewicht und dem PHEMA-Zielvolumenanteil von 30 vol.%. Charakteristische Daten der synthetisierten BCPs mit den ermittelten Molekulargewichten M_n für das PS-Homopolymer und dem Blockcopolymer sowie \bar{D} erhalten mittels DMF-GPC. Die berechneten Werte für das M_n der BCPs basierend auf den THF-GPC Daten des PS-Homopolymers unter Verwendung des ¹H-NMR-Spektrums sind dem Exponenten der Bezeichnung des BCPs zu entnehmen.

Polymer	$M_{n,PS}/$ $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_{n,BCP}/$ $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	\bar{D}	$\varphi_{PHEMA,cal}/$ vol.%
PS ₇₀ - <i>b</i> -PHEMA ₃₀ ¹⁴⁵	98	143	1,13	30
PS ₆₉ - <i>b</i> -PHEMA ₃₁ ¹⁶⁰	122	173	1,16	31
PS ₇₂ - <i>b</i> -PHEMA ₂₈ ²¹⁴	153	232	1,19	28
PS ₇₃ - <i>b</i> -PHEMA ₂₇ ²²⁷	160	240	1,15	27
PS ₇₂ - <i>b</i> -PHEMA ₂₈ ²⁸⁰	195	286	1,16	28
PS ₇₄ - <i>b</i> -PHEMA ₂₆ ³⁰⁷	247	308	1,16	26
PS ₈₂ - <i>b</i> -PHEMA ₁₈ ³²⁰	230	322	1,13	18
PS ₈₄ - <i>b</i> -PHEMA ₁₆ ⁴¹⁶	340	382	1,23	16
PS ₈₃ - <i>b</i> -PHEMA ₁₇ ⁴³⁰	356	415	1,11	17

Die anionische Polymerisation repräsentiert eine saubere und zuverlässige Polymerisationstechnik, die qualitativ hochwertige Polymere hervorbringt (bis zu $M_n > 10^6 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\bar{D} < 1,2$). Die hervorragende Kontrolle über das System besitzt allerdings die Kehrseite eines hohen synthetischen Aufwands sowie einer Limitierung im Repertoire der einsetzbaren Monomere. Da in den letzten zwei Jahrzehnten die BCPs immer mehr Einzug in die angewandten Forschungsbereiche erfahren haben, stieg die Nachfrage an einfachen zugänglichen Synthesestrategien deutlich. Dies bezieht sich vor allem auf die Spezialpolymere abseits von den Massenprodukten, die schon längst am Markt (SBS, Pluronic etc.) realisiert sind. Eine besondere Herausforderung stellen insbesondere hochmolekulare amphiphile Blockcopolymere dar, welche nur vereinzelt mit den modernen RDRPs hergestellt werden können. Tabelle 4-2 liefert eine Übersicht der in der Literatur etablierten Syntheserouten zur Herstellung des hier betrachteten PS-*b*-PHEMA BCPs. Grundlegend gestaltet sich die AP von amphiphilen BCPs schwierig, da zunächst eine geeignete Schutzgruppe für Monomere mit aciden Protonen eingeführt werden muss. Weiterhin erfolgt die Synthese des BCPs vorwiegend in THF, weshalb die Polymerisation aufgrund der hohen Reaktivität bei -78°C durchzuführen ist. Ein weiterer kritischer Punkt stellt das aufwendige Reinigungsprotokoll für die polaren Monomere dar. Hier muss beispielsweise das P(HEMA-TMS) zunächst über Calciumhydrid vorgetrocknet und anschließend zweimal unter Hochvakuum mittels Spezialaufsätze auf Trioctylaluminium kondensiert werden, um eine ausreichende Reinheit zu erhalten. Weil es sich bei den Trocknungsmitteln um hochreaktive Substanzen handelt und es beim Reinigungsprozess ebenfalls zur Autopolymerisation kommen kann, besteht ein höheres Sicherheitsrisiko. Die zuvor aufgelisteten Punkte machen deutlich, warum die Verwirklichung solcher Prozesse in der Industrie, vor allem in der heutigen Zeit, nur schwer möglich ist. Um die BCP-Synthese für kommerzielle Zwecke kostengünstiger und nachhaltiger zu gestalten, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine alternative Synthesestrategie zur Herstellung von hochmolekularem PS-*b*-PHEMA ausgearbeitet und etabliert, welche im folgenden Kapitel vorgestellt wird.

Tabelle 4-2: Übersicht der veröffentlichten Arbeiten zum PS-*b*-PHEMA BCP mit der verwendeten Synthesestrategie und den charakteristischen Größen, wie den synthetisierten Molekulargewichtsbereich, die erhaltenen Polydispersitäten \bar{D} als auch der Bereich der erreichten PHEMA-Volumenanteile der BCPs.

Autor/ Technik (Jahr)	BCP/ Anwendung	$M_{n,BCP}/$ kg mol^{-1}	\bar{D}	$\varphi_{\text{PHEMA,cal}}/$ vol. %
A. Hirao <i>et al.</i> ⁶¹³ AP (1986)	PHEMA- <i>b</i> -P α MeS- <i>b</i> - PHEMA	39-67	1,12-1,37	18-88
Mori <i>et al.</i> ⁶¹⁶ AP (1994)	PHEMA- <i>b</i> -PS- <i>b</i> - PHEMA PS- <i>b</i> -PHEMA	51 11	1,07-1,08	54-61
D.K. Lee <i>et al.</i> ⁶¹⁷ ATRP (2007)	PS- <i>b</i> -PHEMA/	24	1,4	42

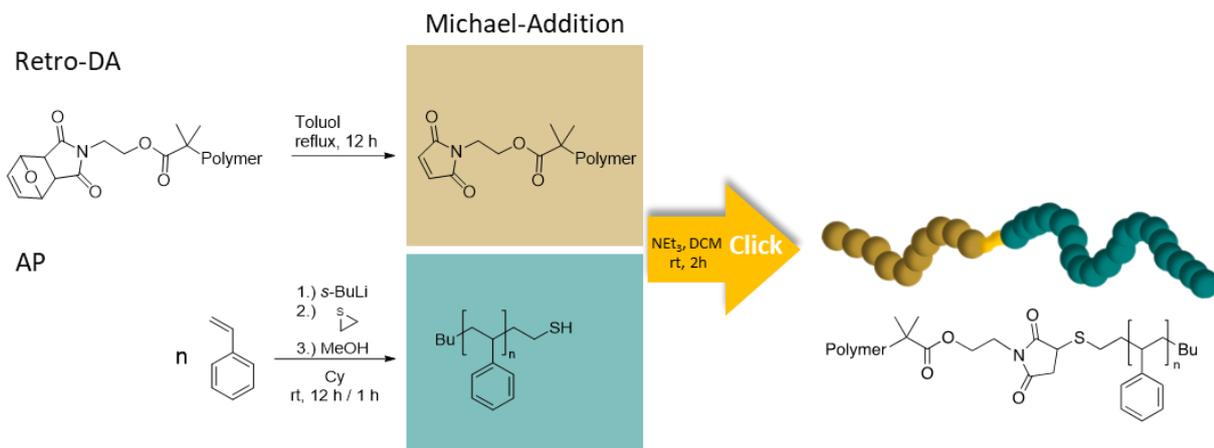
Proton leitende Membran				
B.-B. Ke <i>et al.</i> ⁶⁰⁸ ATRP (2010)	PS- <i>b</i> -PHEMA / Bienenwaben-Struktur	20	1,10	9
V. Schmidt <i>et al.</i> ⁶¹⁸ ATRP (2012)	PS- <i>b</i> -PHEMA	35-50	1,14-1,15	76-77
J. Cheng <i>et al.</i> ^{615, 619} ATRP (2013)	PS- <i>b</i> -PHEMA/ Lithographie (sub 10nm)	11	1,31	48
B.-H. Wu <i>et al.</i> ⁶²⁰ ATRP (2015)	PS- <i>b</i> -PHEMA / Bienenwaben-Struktur	21-27	n.e.	1-28
S. Schöttner <i>et al.</i> ^{335, 336, 339} AP (2016-2019)	PS- <i>b</i> -PHEMA/ SNIPS-Membran	91-308	1,03-1,25	17-25
J. Wang <i>et al.</i> ^{341, 612, 621} AP (2018-2020)	PS- <i>b</i> -PHEMA/ SNIPS-Membran	104-180	1,04-1,05	7-17
Plank <i>et al.</i> ⁶²² AP (2020-2023)	PS- <i>b</i> -PHEMA/ SNIPS-Membran, PhC	43-429	1,03-1,34	13-62
L. Wang <i>et al.</i> ⁶²³ ATRP (2022)	PS- <i>b</i> -PHEMA/ Elektrospinning	70	1,13-1,30	2-49
Plank <i>et al.</i> ³⁶⁸ AP- <i>click</i> -ATRP (2023)	PS- <i>b</i> -PHEMA/ SNIPS-Membran	42-173	1,06-1,18	11-47

4.1.1.2 Modulare Blockcopolymersynthese via Thiol-Maleimid-Click-Chemie

Die Ausgangssituation, welche der Herstellung über die anionische Polymerisation entspricht, wurde bereits im vorherigen Kapitel erläutert. Ziel war es in erster Linie, eine Synthesestrategie zu etablieren, die zur Herstellung von HMW PS-*b*-PHEMA BCPs geeignet ist. Die Synthese soll einen geringeren technischen Aufwand vorweisen, um die Kommerzialisierung der SNIPS-Membranen voranzutreiben. Da die Synthese der amphiphilen BCPs oft als limitierender Faktor der SNIPS-Membrantechnik benannt wird, ist das allgemeine Bestreben der Forschungsgemeinschaft adäquate Lösungsansätze zu finden. Mit Augenmerk auf die Anwendung im Bereich der SNIPS-Membranen wird zunächst die Synthese von BCPs mit Molekulargewichten um die 100 kg·mol⁻¹ und PHEMA-Anteilen von 12-25 vol.% priorisiert. Zudem ist darauf zu achten, dass die Qualität der Polymere gleichwertig bleibt, da sie Einfluss auf den SNIPS-Prozess und somit auf die Performanz der Membran nimmt. Aufgrund der Einschränkungen der sequenziellen Methoden (RDRP und AP-RDRP) und dem Wunsch nach einer flexibleren und einfach anwendbaren Synthesestrategie, unter Verwendung der Vorteile

der bereits bestehenden Polymerisationstechniken, fiel die Entscheidung auf ein modulares System mittels Thiol-Maleimid Click-Chemie. Zuvor wurden solche Click-Ansätze vorwiegend für *Graft*- bzw. Sternpolymere verwendet und die in der Literatur beschriebenen linearen BCPs wiesen oft nur Molekulargewichte im mittleren Bereich auf (10-54 kg·mol⁻¹, siehe Kapitel 2.1.3, Tabelle 2-1). Bei der Thiol-Maleimid-Reaktion handelt es sich um eine effektive Click-Reaktion, die im biochemischen Bereich sowie in der Materialwissenschaft weitverbreitete Anwendung findet, sei es zur Herstellung von Biokonjugaten oder zur Vernetzung von Hydrogelen.^{37, 80, 158, 161, 610, 624-627} Inspiriert von den Arbeiten der Polymer-Bio-Konjugate,^{628, 629} erfolgte im Rahmen dieser Arbeit die Machbarkeitsstudie und Etablierung der Synthesestrategie zur Herstellung von amphiphilen BCPs mittels Thiol-Maleimid Click-Chemie.^{368, 630}

Bei der Betrachtung des angestrebten BCPs wird deutlich, dass das PS-Segment mit über 75 vol.% Gewichtsanteil den größten Einfluss auf die Qualität des BCPs nimmt. Somit war es wichtig, eine Polymerisationstechnik zu verwenden, bei der die Synthese von hochmolekularem PS etabliert und eventuell in der Industrie bereits zugänglich ist. Die besten Resultate werden mit der anionischen Polymerisation von Styrol erzielt, welches ebenfalls in der Industrie vertreten ist. Aufgrund des unpolaren Charakters des Styrols ist das Reinigungsprotokoll sowie die Reaktionsführung deutlich einfacher und kann bei der Verwendung von Cyclohexan als Lösungsmittel sogar bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die Einführung der Endgruppe erfolgt durch die Zugabe einer geringen Menge Ethylensulfid und kann durch abschließende Protonierung mittels Zugabe von Methanol gequencet werden. Der kurze funktionale Block wird separat mit einer RDRP hergestellt, welche heutzutage eine exzellente Kontrolle im Bereich des mittleren Molekulargewichts aufweist ($\bar{D} < 1,3$) und eine hohe Vielfalt an Monomeren zulässt. Die Synthese des P(HEMA-TMS) mittels ATRP wurde bereits zuvor im Arbeitskreis und in der Literatur etabliert, weshalb die Wahl hier ebenfalls auf sie fiel. Generell ist sowohl für die ATRP⁶²⁸ als auch für die RAFT Polymerisation⁶²⁹ ein Maleimid-Initiator beschrieben, welcher den Zugang für die funktionalen Homopolymere erhöht und vielseitig gestalten lässt. Die separate Synthese der beiden Blöcke hat zum Vorteil, dass sie unabhängig voneinander analysiert werden können. Weiterhin ermöglicht diese Strategie ein modulares Baukastensystem mit einem breiten Fundus an Homopolymeren für die Synthese der Blockcopolymeren, welches es ermöglicht, auf kundenspezifische Anfragen zu reagieren. Die Herstellung des BCPs erfolgt durch Lösen der Homopolymere in einem geeigneten Lösungsmittel und der Zugabe einer Base bei Raumtemperatur ohne Schutzgas. Dabei ist das System so aufeinander abgestimmt, dass die Reaktion innerhalb kurzer Zeit quantitativ verläuft. Schema 4-2 stellt zur besseren Veranschaulichung die verwendete modulare BCP-Synthesestrategie via Thiol-Maleimid Click-Reaktion dar.



Schema 4-2: Schematische Darstellung der modularen Synthesestrategie der BCPs mittels Thiol-Maleimid-Click-Reaktion der entsprechenden Homopolymere. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.³⁶⁸ Copyright © 2023 Plank et.al. Published by American Chemical Society.

Um diese Syntheseroute zu realisieren, musste zunächst der geschützte Maleimid-Initiator hergestellt, die Retro-Diels-Alder validiert und die ATRP mit dem neuen Initiatorsystem optimiert werden.³⁶⁸ Des Weiteren erfolgte die systematische Untersuchung über die Eignung von Ethylen- bzw. Propylensulfid zur Endfunktionalisierung und der Zugänglichkeit für die Click-Reaktion. Ein wichtiger Aspekt bei der Synthese ist ebenfalls die Analytik. Hier ist das Wissen um das exakte Molekulargewicht essenziell, da nicht gewährleistet wird, dass eine nachträgliche Reinigung des BCPs trivial bzw. möglich ist. Die exakten Molekulargewichte konnten durch die Kombination aus Matrix-Assistierter Laser-Desorption-Ionisierung (MALDI) mit der Flugzeitanalyse (*time of flight*, TOF) in der Massenspektrometrie für PS und PHEMA ausreichend genau bestimmt werden, so dass keine nachweisbaren Homopolymerreste nach der Reaktion zu verzeichnen waren. Mit der hier vorgestellten Synthesestrategie ist es erfolgreich gelungen, wohldefinierte PS-*b*-PHEMA BCPs mit Molekulargewichten (M_n) im Bereich von 42 bis 173 kg·mol⁻¹ und niedrigen \bar{D} mit 1,06 bis 1,18 zu erzeugen. Weiterhin gelang es, das Terblockcopolymer Polystyrol-*b*-poly(2-hydroxyethylmethacrylat)-*b*-poly(2,2,2-trifluoroethylmethacrylat) (PS-*b*-PHEMA-*b*-PTFEMA) mit einem M_n von 124 kg·mol⁻¹ und \bar{D} von 1,29 aufzubauen. Um die Toleranz dieser Strategie aufzuzeigen, wurde ebenfalls die Synthese eines BCPs präsentiert, bei dem es ausgeschlossen ist, dass es mittels anionischer Polymerisation hergestellt werden kann. So konnte darüber hinaus ein Polystyrol-*b*-poly(2-aminoethylmethacrylat) mit einem M_n von 62 kg·mol⁻¹ und \bar{D} von 1,22 synthetisiert werden. Für detailliertere Informationen zu den einzelnen Untersuchungen, Optimierungen und Synthesen wird an dieser Stelle auf die im Rahmen dieser Arbeit entstandene Veröffentlichung und deren *Supporting Information* (SI) verwiesen.^{368, 630}

Bei der Untersuchung der polymerspezifischen Eigenschaften waren im Vergleich zu den sequenziell hergestellten PS-*b*-PHEMA BCPs nur geringfügige Unterschiede in den Spektren und Thermogrammen zu beobachten. Abbildung 4-3 zeigt die Gegenüberstellung der GPC-, ¹H-NMR-, TGA- und DSC-Daten anhand von zwei ausgewählten BCPs, hergestellt mit der Click-

Strategie (PS₁₀₄₅-*b*-PHEMA₁₈₅) und der sequenziellen anionischen Polymerisation (PS₁₀₄₅-*b*-PHEMA₁₈₅). Beide BCPs weisen eine schmale monomodale Gewichtsverteilung auf, was dem GPC-Diagramm in Abbildung 4-3 A entnommen werden kann. Die Gegenüberstellung der ¹H-NMR-Spektren (Abbildung 4-3 B) zeigt im Allgemeinen vergleichbare Protonen-Signale. Dennoch sind beim Spektrum der Click-Strategie deutlich ausgeprägtere Aufspaltungen einiger Signale zu erkennen. Dies betrifft die Signale um 4,39 ppm und 2,36 ppm sowie das leicht veränderte Rückgrat-Signal im Bereich von 2-1,25 ppm, was erste Indizien für den Erhalt einer anderen Mikrostruktur mit unterschiedlicher Taktizität sind. Kommt es bei der anionischen Polymerisation in THF aufgrund der hohen Reaktivität vorwiegend zur Herstellung von ataktischen Polymeren, kann ein Lösungsmittelwechsel zu Cyclohexan bereits beim PS eine Veränderung der Taktizität hervorrufen, was in der Literatur beschrieben wurde.¹²⁰ Weiterhin zeigt die Aufspaltung des Signals um 4,39 ppm, welches eindeutig dem HEMA zugeordnet wird, an, dass hier nicht ausschließlich ataktisches Polymer vorliegt. Die Polymere der ATRP von Methacrylaten weisen immer einen hohen Anteil an syndiotaktischem Polymer auf, der mit steigender Reaktionstemperatur abnimmt, während der ataktische Polymeranteil zur gleichen Zeit zunimmt. Der isotaktische Anteil ist bei den Polymethacrylaten in der ATRP vernachlässigbar gering.^{631, 632} Die unterschiedliche Mikrostruktur übt sich bekannterweise auf die thermischen Eigenschaften der BCPs aus. So zeigt das mittels Click-Reaktion hergestellte BCP mit vermeintlich mehr syndiotaktischem Anteil eine höhere Zersetzungstemperatur als das mittels AP hergestellte ataktische BCP auf, welches dem Thermogramm der TGA entnommen werden kann (Abbildung 4-3 C). Auch das Thermogramm der DSC-Messung weist einen deutlichen Unterschied in der T_g des PHEMA-Segments auf (siehe Abbildung 4-3 D). Hierbei liegt sie für das Click-Polymer mit 117-121 °C deutlich niedriger als bei der AP, wo die T_g im Bereich von 120-127 °C zu finden ist. Allgemein sind die Unterschiede nicht signifikant, jedoch kann die Mikrostruktur einen deutlichen Einfluss auf das Verhalten bei der Separation aufweisen, was anhand der Untersuchung von Izzo belegt wird und ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit deutlich wurde.⁶³³ Aufgrund des begrenzten Zeitrahmens und der begrenzten Ressourcen wurde hier auf die systematischen Untersuchungen zur Taktizität und deren Einfluss auf das physikochemische Verhalten der Polymere verzichtet. Allerdings stellt sie eine interessante Fragestellung für zukünftige Arbeiten, gerade in Bezug auf die Mikrophasenseparation, dar.

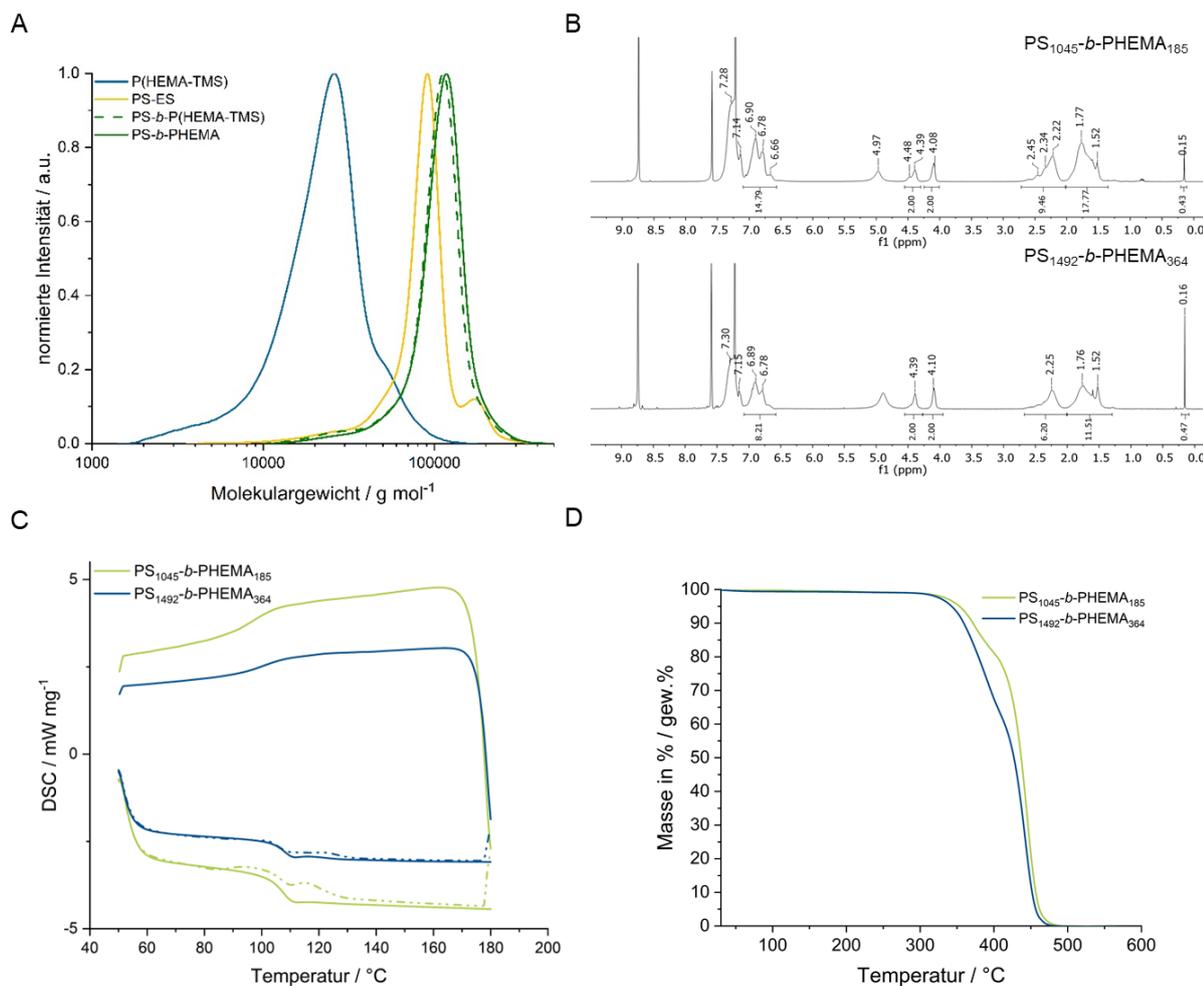


Abbildung 4-3: Darstellung Polymer-spezifischer Daten der Click-BCPs am Beispiel des $PS_{1045}\text{-}b\text{-PHEMA}_{185}$ (der Index gibt hier jeweils den DP_n an), hierunter (A) die GPC-Messungen der endfunktionalisierten PS- und PHEMA-Homopolymere sowie des geschützten und hydrolysierten BCPs. (B) Weiterhin ist das charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $Py\text{-}d_5$, dem herkömmlichen BCP $PS_{1492}\text{-}b\text{-PHEMA}_{364}$ zum Vergleich gegenübergestellt. Das thermische Verhalten beider BCPs ist ebenfalls mittels der (C) TGA- und (D) DSC-Kurven zu entnehmen. Die gestrichelten Linien des Thermogramms der TGA zeigen den ersten Heizlauf an.

Zum Abschluss der Betrachtung der Synthesestrategie mittels Thiol-Maleimid Click-Reaktion wird auf die Reinigung des Blockcopolymers eingegangen und eine kurze Effizienz- bzw. Nachhaltigkeitsbetrachtung durchgeführt. Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass das beste Resultat bei einer äquimolaren Umsetzung erhalten wird, welche auf eine exakte Analytik der Polymere angewiesen ist. Das absolute Molekulargewicht kann über die MALDI-ToF Massenspektrometrie oder über die *Multi Angle Light Scattering* (MALS)-GPC, unter Verwendung einer universellen Kalibration, ermittelt werden. Da allerdings der Zugang zu solch einer Spezialanalytik den meisten Laboren verwehrt ist und diese Analysen für neue Systeme aufwendig sind, lohnt es sich dennoch, ein geeignetes Reinigungsprotokoll zu etablieren. Aufgrund von Koinzidenzen in der Erprobung gelang es nach ersten Versuchen mit der sequenziellen und inversen Fällung, den Reinigungsschritt in der Aufarbeitung des BCPs zu integrieren. Abbildung 4-4 zeigt dies anhand eines hochmolekularen BCPs, bei dem das Limit

der MALDI-ToF Analyse und eventuell der Methode erreicht wurde ($\text{PS}_{1087}\text{-}b\text{-PHEMA}_{321}$). Das GPC-Diagramm in Abbildung 4-4 A zeigt die Molekulargewichtsverteilungen der Homopolymere und des BCPs, welches bei der Überprüfung des Reaktionsfortschrittes durch eine Probenahme erhalten wurde. Das etablierte Reinigungsprotokoll sieht vor, dass dem Reaktionsgemisch so lange Methanol hinzugefügt wird, bis die Lösung trüb erscheint. Anschließend wird Wasser hinzugefügt, bis eine klare Phasentrennung eintritt. Die BCP-haltige DCM-Phase wird abgetrennt und unter verminderten Druck bis zur Trockne eingengt. Das Polymer kann anschließend durch Aufnahme in THF und Fällung in Wasser in die übliche Pulverform überführt werden. Die GPC-Analysen der separierten Fraktionen zu jedem Schritt zeigen, dass durch die Zugabe des Methanols das PHEMA in die Methanol-Phase übergeht. Die nachfolgende Zugabe des Wassers bewirkt, dass das PS-Homopolymer aus der DCM-Phase getrieben und gefällt wird. In der DCM-Phase verbleibt nur das BCP, welches mit einem M_n von $173 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einem D von 1,13 ein eindrucksvolles Ergebnis offenlegt.

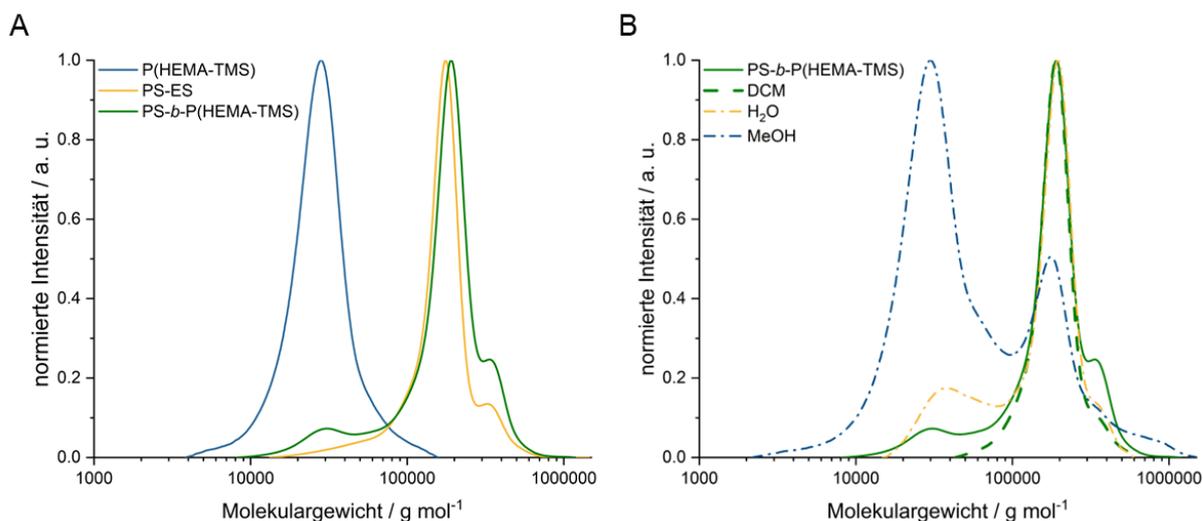


Abbildung 4-4: Darstellung des Reinigungsverfahrens anhand der GPC-Messungen, welche die Molekulargewichtsverteilung der Click-Reaktion (A) und der verschiedenen Phasen im Reinigungsprozess (B) zeigen. Nach Zugabe von Tris(2-carboxyethyl)phosphin (TCEP), welches die Disulfid-Bindungen spaltet, wurde zur Reinigung zunächst Methanol zugegeben bis die Lösung eine deutliche Trübung zeigte. Die abgetrennte Phase besteht hauptsächlich aus PHEMA-TMS und weniger aus PS (B, MeOH). Nach der Fällung durch Methanol wurde der Mischung Wasser zugesetzt, bis eine klare Phasentrennung auftrat. Die obere Phase und der Niederschlag bestehen hauptsächlich aus PS und weniger aus PHEMA-TMS (B, H₂O). Die restliche DCM-Phase besteht aus reinem Blockcopolymer (B, DCM).

Im Vergleich zur sequenziellen anionischen Polymerisation konnte in der Herstellung des BCPs erfolgreich eine signifikante Einsparung der verbrauchten Energie erzielt werden, denn die Reaktionsführung bei -78°C für etwa 24 h konnte mit der neuen Strategie erfolgreich umgangen werden. Die Prozesse der Click-Strategie erfolgen vorwiegend bei Raumtemperatur oder für kurze Zeit (4h) bei 90°C im Fall der ATRP und der Retro-DA-Reaktion. Weiterhin sind alle kritischen Sicherheitsaspekte, die zuvor mit dem Reinigungsprotokoll des HEMA-TMS verbunden waren, nicht mehr vorhanden, als dass das Monomer nun einfach über basischem

Aluminiumoxid aufgereinigt wird. Für die Herstellung des PS-Homopolymers ist die Verwendung einer herkömmlichen Schlenklinie ausreichend, wodurch die *Glovebox* sowie ihre Instandhaltung ebenfalls wegfallen. Die Verwendung von DCM ist aus Gesundheitsaspekten bedenklich, kann aber auf geschlossene Apparaturen beschränkt werden. Zudem kann das Lösungsmittel gut abgetrennt und recycelt werden, was bei einem Wasser/THF-Gemisch aufwendiger sein wird. Weiterhin bietet die Verknüpfungsstelle zwischen den beiden Blöcken die Möglichkeit, durch die reversible Reaktion als auch bei Hydrolyse des Succinimid-Thioethers durch die Spaltung der Amid-Bindung, beide Segmente wieder voneinander zu trennen (siehe Kapitel 2.1.3, Schema 2-12). So könnten die Homopolymere in einem Recycling oder *Upcycling*-Kreislauf eingespeist werden. Zudem verspricht die neue Strategie ein effizienteres *Up-Scaling* der BCP-Synthese, da die Click-Reaktion keine offensichtliche Limitierung aufweist und zudem keine aufwendigen Anpassungen des Prozesses bedarf. Weiterhin sind die Synthesen, die für die Homopolymere verwendet werden, bereits in der Industrie vertreten, was eine schnelle Kommerzialisierung ermöglicht. Das *Up-Scaling* der sequenziellen anionischen Polymerisation von amphiphilen BCPs stellt dagegen eine Herausforderung dar und wird aus den zuvor erwähnten Gründen nicht lukrativ sein. Weiterhin ist ein reiner sequenzieller RDRP-Ansatz aufwendig, da für jedes Produkt und jede Änderung des Prozesses zunächst eine kinetische Betrachtung erfolgen muss.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte erfolgreich eine neue Synthesestrategie zur Herstellung von engverteiltem, hochmolekularem PS-*b*-PHEMA mit Molekulargewichten von bis zu $178 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ und D von $<1,18$ entwickelt werden. Basierend auf einem modularen Ansatz, wurde die Synthese des BCPs mittels Thiol-Maleimid-Click-Reaktion von endfunktionalisierten Homopolymeren etabliert, unter Nutzung der Synergie zweier Polymerisationstechniken. Hier wird die etablierte anionische Polymerisation von PS in Cyclohexan mit der ATRP von P(HEMA-TMS) kombiniert, um die spezifischen Vorteile der Techniken zu nutzen und gleichzeitig die jeweiligen Limitierungen zu umgehen. So konnten mit diesem Ansatz, im Vergleich zur sequenziellen anionischen Polymerisation, gleichwertige BCPs hergestellt werden, jedoch mit den Vorteilen einer milden Reaktionsführung, einer vereinfachten Reinigung der funktionellen Monomere, einer hohen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und einer guten Skalierbarkeit. Die modulare Synthesestrategie ermöglicht in Zukunft den einfachen Zugang zu einer Vielzahl an hochmolekularen amphiphilen BCPs und hilft bei der Realisierung eines breiten Anwendungsspektrums von BCPs in Hochleistungsmaterialien.

4.1.2 Systematische Untersuchung der Mikrophasenseparation

Die Mikrophasenseparation im Nanometerbereich ist das Alleinstellungsmerkmal der Blockcopolymere. Ihr hoher technischer und synthetischer Aufwand liegt darin gerechtfertigt, dass sie dazu beitragen, physikochemische Grenzen zu verschieben und zukunftssträchtige Technologien nachweislich effizienter zu gestalten. So helfen sie beispielsweise in der Membrantechnik selektive Membranen mit hohem Wasserfluss zu erzeugen oder in der OPV langzeitstabile homogene Akzeptor-Donor-Phasen auszubilden. Bei der Betrachtung der in der Literatur zugänglichen Grundlagen zur Phasenseparation, die in Kapitel 2.2 detailliert vorgestellt wurde, könnte die Vermutung angestellt werden, dass alle BCP-Systeme sich gleich

verhalten und somit ebenfalls in etwa dem Phasenverhalten des PS-*b*-PIs folgen. Bis zum heutigen Tag sind zahlreiche BCPs synthetisiert worden und in der Literatur beschrieben, doch wird aufgrund des hohen Aufwands oftmals auf eine systematische Untersuchung der Mikrostrukturen verzichtet. Das hier untersuchte PS-*b*-PHEMA unterscheidet sich signifikant vom Standardsystem PS-*b*-PI, weil es einerseits in der Lage ist Wasserstoffbrücken auszubilden, und andererseits nur Blocksegmente mit hohen T_g s aufweist und einen amphiphilen Charakter besitzt, welcher einen hohen Wechselwirkungsparameter mit sich bringt. Aufgrund dieser Tatsache erfolgte im Rahmen dieser Arbeit eine genauere Betrachtung des Phasenverhaltens des amphiphilen BCPs, um Abweichungen zur Phasenseparation des Modellsystems PS-*b*-PI aufzudecken. Die hier vorgestellte Untersuchung des Phasenverhaltens stellt ebenfalls die erste systematische Arbeit zur Phasenseparation des PS-*b*-PHEMAS in der Literatur dar.⁶²²

Zur Untersuchung des Phasenverhaltens wurden acht BCPs mit mittleren Molekulargewichten im Bereich von 43 bis 68 kg·mol⁻¹ und PHEMA Volumenanteilen von 13 bis 51 % verwendet. Die BCP-Filme wurden aus einer THF-Lösung erhalten. Nach dem Verdampfen des THFs, wurde der Polymerfilm zusätzlich bei 150 °C unter Ausschluss von Sauerstoff für mehrere Tage getempert. Anschließend wurden Dünnschnitte des Films gefertigt und mittels TEM charakterisiert. Da die TEM-Aufnahmen immer nur einen kleinen Ausschnitt des Films darstellen, werden ergänzend SAXS-Analysen des Films herangezogen, um die visualisierten Strukturen zu verifizieren. Abbildung 4-5 zeigt eine Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse. Es gelang anhand der wenigen BCPs einen guten Einblick in das Phasenverhalten des PS-*b*-PHEMAS zu erhalten und viele der möglichen Mikrostrukturen abzubilden. Hierbei zeigen die TEM-Aufnahmen zunächst eine ungeordnete Struktur mit vereinzelt sphärischen helleren Bereichen (a), gefolgt von einer zylindrischen Struktur (b), der sich eine Mikrostruktur mit komplexen Strukturmerkmalen anschließt (c). Die Serie wird durch eine lamellare Struktur abgeschlossen (d). Die SAXS-Daten unterstützen die zylindrische und lamellare Struktur. Die ungeordnete Struktur (a) weist allerdings Strukturmerkmale einer zylindrischen Mikrostruktur auf. Für die komplexe Struktur wurde eine hcp (*hexagonal closed packed*) Struktur ermittelt, die oft mit den hcp-Zylindern in Einklang gebracht wird. Die Strukturmerkmale mittels TEM unterscheiden sich jedoch deutlich von dem klar zugeordneten SAXS-Streumuster, weshalb zu diesem Zeitpunkt keine eindeutige Zuordnung getroffen werden konnte. Um eine allgemeine Übersicht der erhaltenen Strukturen und den Vergleich zum herkömmlichen Phasendiagramm zu ermöglichen, wurden die Strukturen in einem Phasendiagramm dargestellt. Dabei wird deutlich, dass sich die BCPs weit von der ODT befinden mit $\chi N > 125$. Umso erstaunlicher ist das Antreffen einer komplexen Struktur, die nach Semenov sowie Bates und Matsen im SSL-Bereich nicht mehr zugänglich sind.^{32, 213} Mittlerweile wurden in der Literatur jedoch ebenfalls andere *high- χN* -BCPs mit stabilen komplexen Strukturen beschrieben.^{634, 635}

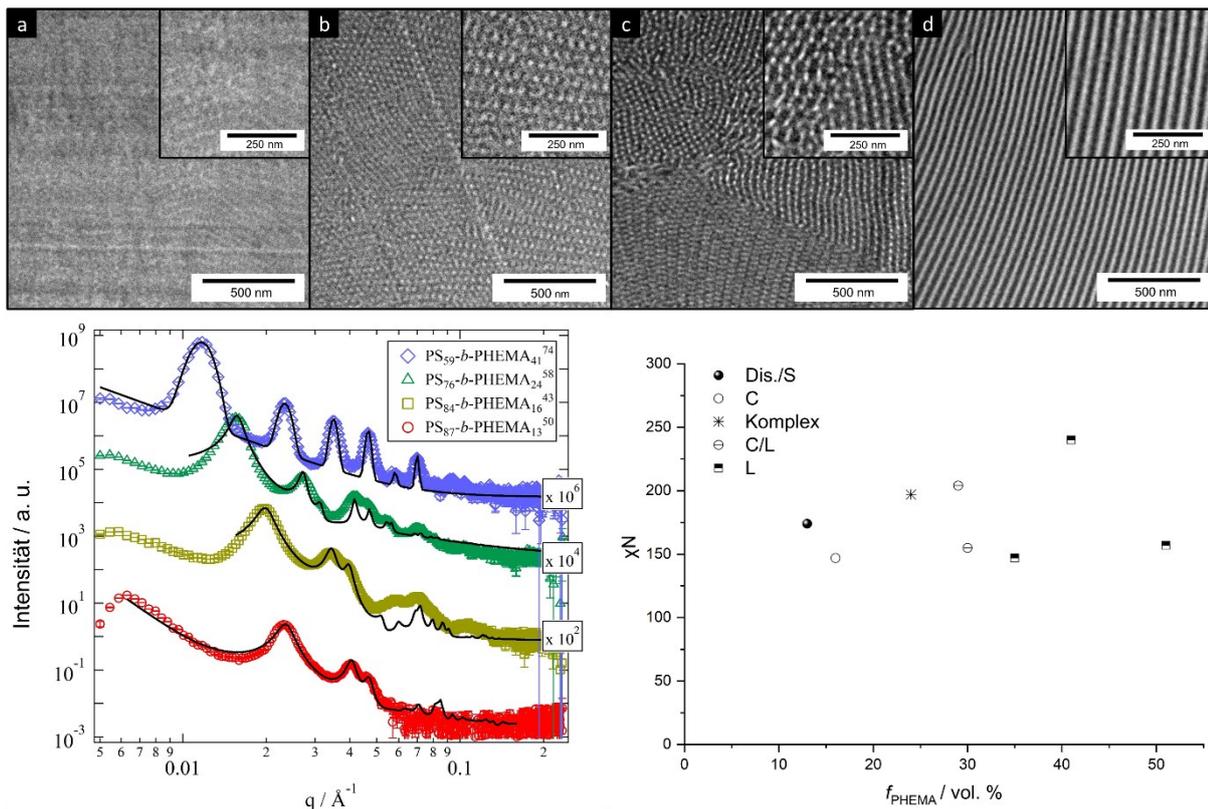


Abbildung 4-5: Charakterisierung der Phasenseparation anhand von TEM-Aufnahmen von PS-*b*-PHEMA mit Molekulargewichten unter $70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (oben) (a) PS₈₇-*b*-PHEMA₁₃₅₀ (THF), (b) PS₈₄-*b*-PHEMA₁₆₄₃ (THF), (c) PS₇₆-*b*-PHEMA₂₄₅₈ (THF) und (d) PS₅₉-*b*-PHEMA₄₁₇₄ (THF) mit zugehörigen SAXS-Messungen (unten links). Weiterhin wird ein Überblick über die Morphologien in Abhängigkeit von χN und dem Volumenanteil des PHEMA-Segments (unten rechts) mit $\chi_{\text{PS-}b\text{-PHEMA}} = 0,37$ nach Cheng *et al.* gegeben⁶¹⁵. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁶²² Copyright © 2020 by Elsevier Ltd..

Da die komplexe Struktur in mehreren angefertigten Proben aufgetreten ist und die *hcp*-Zylinder nicht eindeutig zu sehen sind, wird nachfolgend kurz auf die komplexen Strukturen eingegangen. Abbildung 4-6 zeigt die klar unterscheidbaren aneinander angrenzenden Strukturelemente aus den TEM-Aufnahmen. So weisen die Strukturelemente bei direktem Vergleich mit der Literatur, eine signifikante Ähnlichkeit zur Diamant-Struktur auf.⁶³⁶⁻⁶³⁹ Das Vorliegen einer komplexen Struktur wird ebenfalls durch die REM-Bilder unterstützt, die auf eine Netzwerk-Struktur hinweisen. Weiterhin zeigt Abbildung 4-5 C die gemessene SAXS-Kurve. Üblicherweise erfolgt die Auswertung anhand eines iterativen Prozesses, der lediglich die gemessenen Daten nach einem Modell beschreibt. Um sich von dem Datensatz ein besseres Bild zu verschaffen, wurde in Abbildung 4-6 die SAXS-Kurve erneut einzeln dargestellt. Weiterhin wurden die Reflexe benannt. In erster Linie deuten die Reflexe mit $\sqrt{1}$, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$ und $\sqrt{7}$ auf eine hexagonale Zylinder-Struktur hin. Sie können aber auch auf eine kubische Mikrostruktur hinweisen, wie das Beispiel der alternierenden Gyroid-Struktur mit der Raumgruppe I4₃2 aufzeigt.⁶⁴⁰ Hochgeordnete kubische Strukturen weisen aufgrund der Isotropie der Struktur eine Reihe an Auslöschungseffekten auf, weshalb eine Untersuchung der Doppelbrechung zur eindeutigen Zuordnung notwendig ist. Bei dem Vergleich der Strukturelemente aus der Literatur sind ebenfalls deutliche Übereinstimmungen zu finden.⁶⁴⁰

In den letzten Jahren wurde durch die wachsende Anzahl an funktionalen BCPs immer öfter von komplexen Strukturen berichtet. In diesen Arbeiten stabilisieren interagierende funktionelle Gruppen die komplexen Strukturen und ermöglichen somit den Zugang.^{637, 641} In der nachfolgenden Arbeit von Gemmer *et al.*, die sich mit PSAN-*b*-PHEMA befasste, konnten komplexe Strukturen analog nachgewiesen werden. Hier kann visuell bei dem BCP mit 20 vol.% HEMA eine Tripod-Struktur wahrgenommen werden, die für eine Gyroid-ähnliche Struktur spricht. Beim BCP mit 24 vol.% HEMA können, ähnlich zum PS-*b*-PHEMA, wieder die Strukturelemente der Diamant-Struktur (Tetrapod) erahnt werden.³⁶² Allgemein macht es den Anschein, dass der Anteil des Acrylnitrils (AN) zusätzlich die komplexe Struktur stabilisiert und den Zugang auf einen breiteren Bereich des PHEMA Volumenanteils erweitert. Die Vermutung liegt nahe, dass die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen einen positiven energetischen Beitrag leisten, sodass selbst höhere Packungsfrustrationsgrade kompensiert werden. In beiden Fällen müsste für eine eindeutigere Strukturaufklärung die Qualität der Methoden auf die Fragestellung angepasst werden. Allgemein sind die Beobachtungen plausibel mit der Annahme, denn sowohl der Übergang der komplexen Strukturen ist fließend als auch der Erhalt der komplexen Strukturen tritt bei amphiphilen BCPs am Beispiel des PS-*b*-PEOs und PS-*b*-PDMS vermehrt auf.^{641, 642} Auch die Volumenverhältnisse entsprechen dem Bereich der komplexen Strukturen, was in der Literatur durch das Phasendreieck des BCPs PI-*b*-PS-*b*-PEO deutlich wird, wenn die Seite des PI ($f_{PI}=0$) außeracht gelassen wird.^{229, 643}

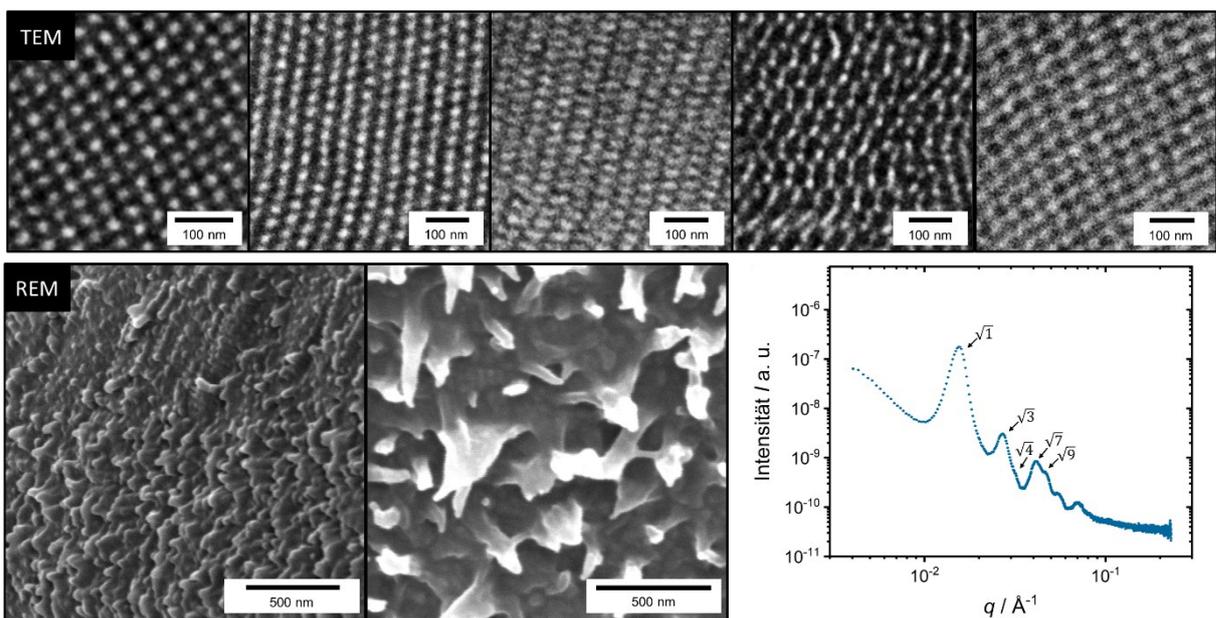


Abbildung 4-6: Veranschaulichung der Strukturelemente des phasenseparierten BCPs PS₇₆-*b*-PHEMA₂₄⁵⁸. Die dargestellten TEM-Aufnahmen zeigen die direkt aneinandergrenzenden Phasen. Zur Verdeutlichung einer netzwerkartigen Mikrostruktur sind ebenfalls REM-Aufnahmen der Bruchkante (gebrochen unter flüssigem Stickstoff) dargestellt. Das Diagramm zeigt die SAXS-Kurve mit der Kennzeichnung der Reflexe.

Die Betrachtung des Phasenverhaltens dient in dieser Arbeit als Ausgangspunkt für die Untersuchung des Einflusses von Cellulose auf das Phasenverhalten von PS-*b*-PHEMA. Ursprung

dieser Fragestellung waren erste Beobachtungen bei der Verwendung von Cellulose-Substraten im Bereich des SNIPS- Prozesses. Hier konnte S. Schöttner hochgeordnete Mikrostrukturen auf der Oberfläche der Fasern beobachten, was die Frage aufgeworfen hat, ob Cellulose generell einen positiven Einfluss auf die Mikrophasenseparation des PS-*b*-PHEMAs nimmt. In dieser Studie wurde sich für Baumwolle in Form der Linters Faser entschieden, da sie die reinste Cellulose Faser (80-98 gew.%) mit der größten Zugänglichkeit der funktionellen Gruppen darstellt.^{644, 645} Ihr hierarchischer Aufbau unterteilt sich in elementare Fibrillen ($d=1,5-3,5$ nm), die zu Mikrofibrillen ($d=10-30$ nm) werden, welche sich in einem Band aus Mikrofibrillen ($d\sim 100$ nm) organisieren. Hierbei beschreibt das Modell der fransenartigen Fibrille die Struktur der Mikrofibrillen in natürlichen Cellulose-Fasern am besten (siehe Abbildung 4-7).⁶⁴⁶ Der schematische Aufbau einer Cellulose-Faser ist der Abbildung 4-7 zu entnehmen. Während der Untersuchungen stellte sich heraus, dass die Phasenseparation durch die Beschaffenheit der Linters Fasern deutlich beeinflusst wird. So zeigt der Aufbau bei einer intakten Faser zunächst die Cuticula bzw. Zellwand, welche eine andere chemische Struktur aufweist und somit auf eine andere Weise mit dem Polymer in Wechselwirkung tritt. Bei der Cuticula handelt es sich um eine wachsartige Schicht, die jede Pflanze aufweist. Sie setzt sich aus einer komplexen Mischung aus langkettigen aliphatischen Substanzen zusammen, bestehend aus Alkanen, Alkoholen, Aldehyden, Fettsäuren, Estern sowie cyclischen Substanzen wie z.B. Terpenoiden und Phenolen.⁶⁴⁷⁻⁶⁵² Die Wachsschicht dient als Schutzschicht gegen das Eindringen von Substanzen und regelt gleichzeitig den Flüssigkeitshaushalt.

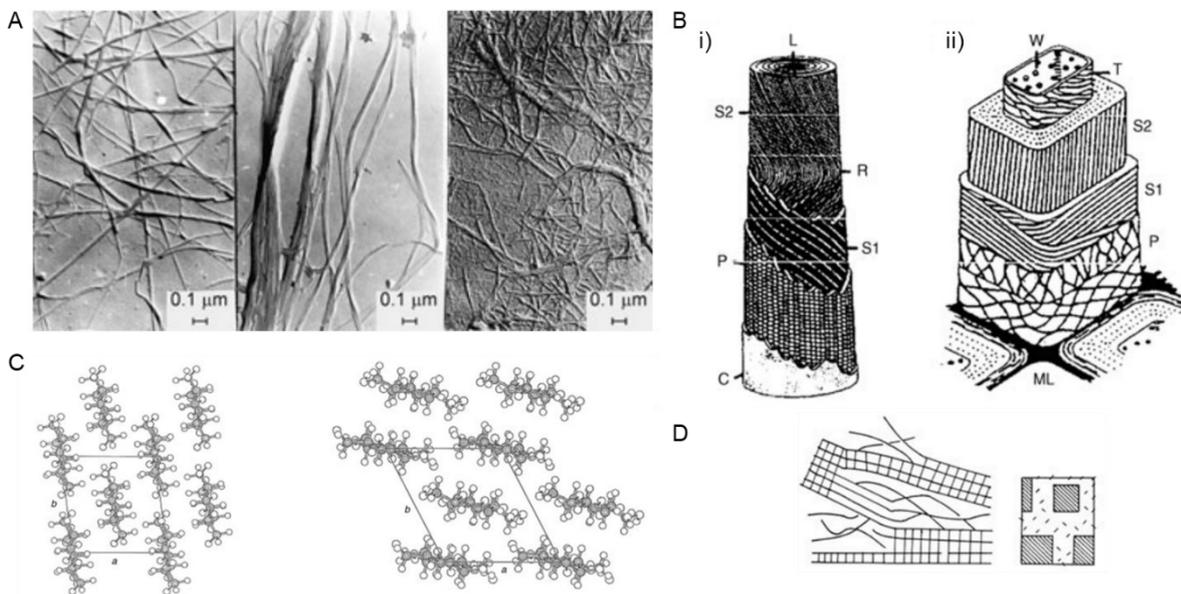


Abbildung 4-7: Darstellung charakteristischer Eigenschaften der Cellulose mit (A) REM-Aufnahmen von verschiedenen Cellulose Mikrofibrillen mit *Valonia* spp. (Algen) Cellulose, Baumwollfaser und dem Fichten-Sulfit-Zellstoff und (B) dem strukturellen Aufbau der Baumwoll-Cellulose-Faser im Vergleich zur Cellulose-Faser aus Hölzern. Zudem sind die Einheitszellen der Cellulose I β (links) und Cellulose II (rechts) dargestellt. Anschließend wird die schematische Darstellung des Modells der ausgefransten Cellulose-Faser gezeigt, die mit den kristallinen Strukturen verschiedener Dimensionen neben den nanokristallinen Strukturen das Vorliegen der Cellulose Struktur und ihre Reaktivität am ehesten beschreibt. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁶⁴⁶ Copyright © 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Bei der hier durchgeführten Studie handelt es sich lediglich um den Startpunkt für eine hochkomplexe Fragestellung. In der Literatur werden oft Komposite aus Cellulose und Polymer beschrieben sowie Cellulosefasern die mit Polymeren modifiziert werden, um sie besser nutzbar zu machen.⁶⁵³⁻⁶⁵⁵ Da herkömmliche Cellulosefasern stark zur Aggregation neigen, finden ebenfalls kationische Polymere Anwendung, deren Wechselwirkungen aufgrund der Coulomb'schen Anziehungskräfte klar formuliert werden können.^{656, 657} Die Wechselwirkung zwischen Blockcopolymeren und Cellulose ist nur in wenigen Arbeiten adressiert worden, da meist die makroskopischen Eigenschaften im Vordergrund standen.⁶⁵⁸⁻⁶⁶³ Dass der Biorohstoff aufgrund des Nachhaltigkeitsgedankens immer mehr in den Fokus gerückt ist, zeigt ein aktueller Review, welcher Cellulose als Rohstoff der Zukunft im Bereich des Bioplastiks, der Membranen und in der Optoelektronik sowie im Bioengineering hervorhebt.⁶⁶⁴ Ein aktuelles Beispiel für das Bioengineering stellt die von JeNaCell[®] entwickelte Cellulose zur Wundheilung dar, die seit 2021 dem Großkonzern Evonik Industrie AG zugehörig ist.⁶⁶⁵

Nur die Arbeiten von Tercjak *et al.* und Kamitakahara *et al.* befassten sich in der Vergangenheit mit der Nanostruktur eines Blockcopolymeren in Anwesenheit von Cellulose.^{659, 661} Auch wenn die Interaktion der Cellulose mit dem Blockcopolymeren nicht explizit untersucht wurde, wird deutlich, dass die Cellulose Einfluss auf die Mikrophasenseparation nimmt. Dies galt es im Rahmen dieser Arbeit anhand des Blockcopolymeren PS-*b*-PHEMA zu vertiefen, welches vom Phasenverhalten des beschriebenen PS-*b*-PEOs ähnlich ist, wie bereits zuvor hervorgehoben. Im Folgenden werden die Ergebnisse zu dieser Studie zusammengefasst und Besonderheiten hervorgehoben. Die methodischen Einzelheiten und erweiterten Datensätze sind der Publikation zu entnehmen.⁶²² Da die Untersuchungen aufgrund des Zusammenhangs mit den Beobachtungen des NIPS-Prozesses vorgenommen wurden und hier die Fasersubstrate aus den nativen Fasern bestehen, wurde sich für die Nutzung der unbehandelten Linters Fasern entschieden, die lediglich gemahlen wurden. Um eine ausreichend homogene Verteilung der Fasern zu erhalten, wurde eine Stammdispersion mit $6,8 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ in einem THF/Wasser-Gemisch (10:1) angesetzt. Um nun den Einfluss der Cellulose beurteilen zu können wurden zunächst zwei Filme je Polymer hergestellt und anhand von TEM- und SAXS-Messungen analysiert. Der erste Film besteht ausschließlich aus der Polymerlösung (THF). Für den zweiten Film wird die Polymerlösung mit 0,3 mL der Dispersion versetzt, woraus sich ein Film mit ca. $\sim 2 \text{ mg}$ Cellulose ergibt (THF/H₂O). Nach dem Entfernen der Lösungsmittel durch Abdampfen und Lagerung im Trockenschrank unter Vakuum wurden die Filme für zwei Tage bei 150°C getempert.

Die Vorversuche sind in der Abbildung 4-8 dargestellt und zeigen den deutlichen Einfluss der Cellulose-Dispersion. Es ist zu erkennen, dass die reinen Polymerfilme die Gleichgewichtsstruktur innerhalb der zwei Tage nicht erreicht haben. Bei derselben Behandlung zeigt der Cellulose-haltige Film eine homogene hochgeordnete Mikrostruktur mit einer ausgeprägten Fernordnung von bis zu $10 \mu\text{m}$. Um den Einfluss des hinzugefügten Wassers beurteilen zu können, wurde eine neue Versuchsreihe durchgeführt, in der nun drei Filme hergestellt wurden. In dieser Serie wurde zusätzlich eine Referenzpolymerlösung mit dem gleichen Wassergehalt hergestellt. Die Lösungen wurden nach der Prozedur der ersten Versuchsreihe in die Polymerfilme überführt, welche in der zweiten Serie allerdings für sieben Tage getempert werden, um das Erreichen der Gleichgewichtsstruktur der THF-Polymerlösung

zu gewährleisten und somit den Einfluss auf die Gleichgewichtsstruktur besser identifizieren zu können. Die Strukturunterschiede der drei Polymerfilme sind nach der längeren Annealing-Zeit nicht mehr so signifikant, da das Polymer mehr Zeit hatte, den Gleichgewichtszustand einzunehmen. Dennoch erscheint es so, als sei die Mikrophasenseparation durch das Wasser homogener und etwas ausgeprägter. Die SAXS-Daten zeigen ebenfalls keine deutlichen Änderungen in den Peak-Positionen. Durch die Zugabe der Cellulose kann beispielsweise die elektronenmikroskopisch wahrzunehmende ungeordnete Struktur des BCPs $PS_{84}\text{-}b\text{-}PHEMA_{16}$ ⁴³ aus Abbildung 4-5 eindeutig in die zylindrische Struktur überführt werden (siehe Abbildung 4-8 B), welche zuvor nur durch die SAXS-Daten angezeigt wurde. Allgemein weisen alle Polymere mit Cellulose-Zusatz eine Zunahme der Domänengröße auf, welches eindeutig am Versatz der SAXS-Reflexe zu kleineren q -Werten zu erkennen ist. Dies konnte ebenfalls anhand der vermessenen Domänengrößen aus den TEM-Aufnahmen bestätigt werden. Weiterhin fällt auf, dass metastabile Zustände wie Mischstrukturen und z.B. die HPL-Struktur stabilisiert werden.⁶²² Um auszuschließen, dass die Vergrößerung der Domänengröße am eingelagerten Wasser liegt, wurde der Wassergehalt anhand von TGA-Messungen bestimmt. So konnte gezeigt werden, dass die Cellulose-Filme sogar weniger Wassergehalt aufwiesen mit 0,93 gew.% im Vergleich zum THF und THF/Wasser Film mit jeweils 1,33 gew.% und 1,53 gew.%.⁶²²

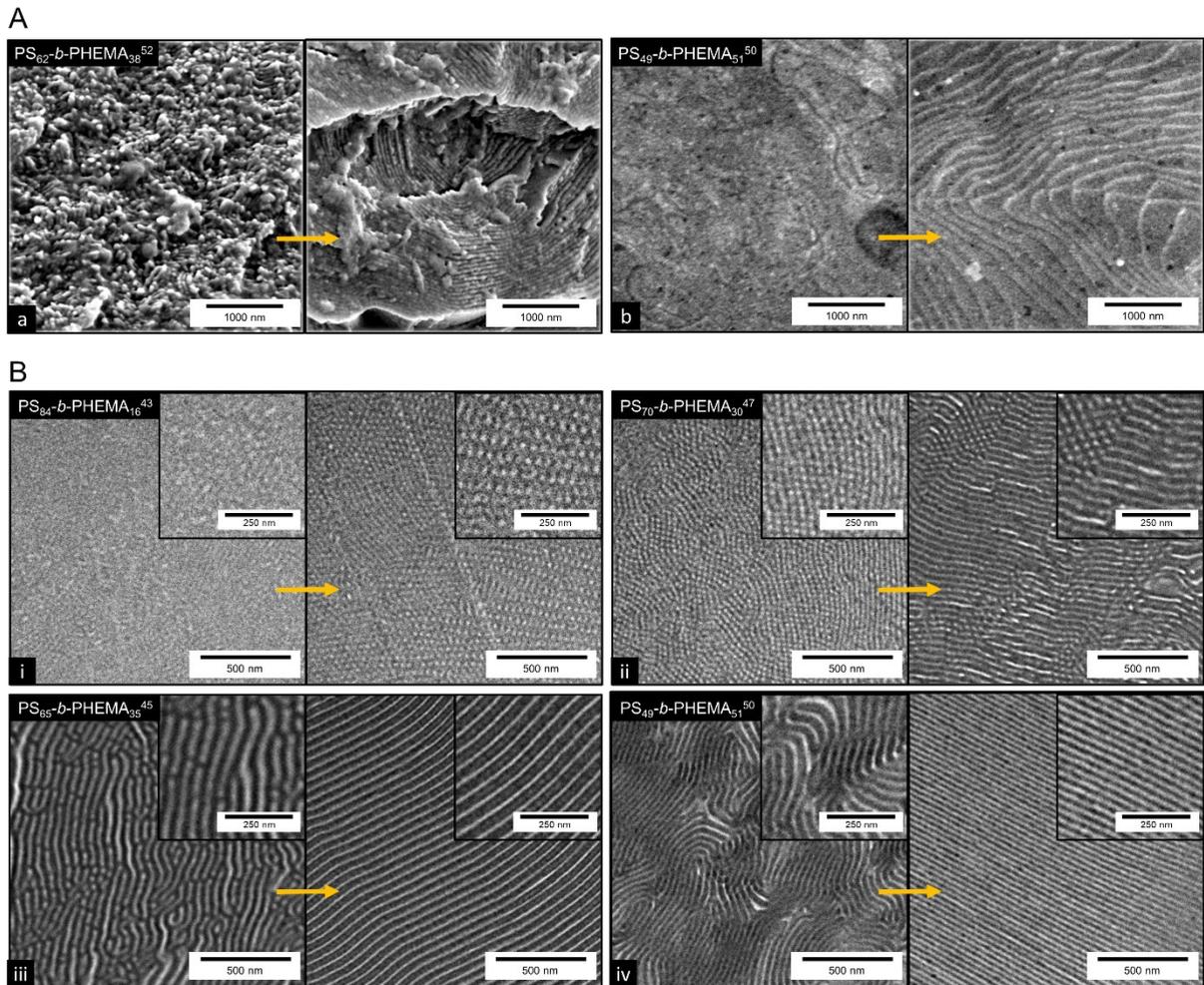


Abbildung 4-8: Darstellung des Einflusses der Cellulosefaser auf die Mikrostruktur. (A) REM-Aufnahmen der Querschnitt Bulkfilme (a) von $PS_{62}\text{-}b\text{-}PHEMA_{38}$ ⁵² in Abwesenheit (links, Zylinder) und Anwesenheit (rechts, Lamellen) von Cellulose sowie die (b) Topographie von $PS_{49}\text{-}b\text{-}PHEMA_{51}$ ⁵⁰ mit (links) und ohne Fasern (rechts). (B) TEM-Aufnahmen der BCP-Bulkfilme hergestellt aus einer Polymerlösung mit THF (links) und THF/H₂O/Fasern (rechts). Dargestellt sind $PS\text{-}b\text{-}PHEMA$ -Bulkfilme mit Molekulargewichten unter $70\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (i) $PS_{84}\text{-}b\text{-}PHEMA_{16}$ ⁴³ (ii) $PS_{70}\text{-}b\text{-}PHEMA_{30}$ ⁴⁷ (iii) $PS_{65}\text{-}b\text{-}PHEMA_{35}$ ⁴⁵ (iv) $PS_{49}\text{-}b\text{-}PHEMA_{51}$ ⁵⁰. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁶²² Copyright © 2020 by Elsevier Ltd..

Folglich konnte für die amphiphilen BCPs mit mittlerem Molekulargewicht festgehalten werden, dass die Zugabe der Cellulose zu einer beschleunigten Phasenseparation führt und eine hohe Ordnung der Mikrostruktur bereits nach zwei Tagen, anstelle von sieben Tagen, zu verzeichnen war. Der Einfluss des Systems war so bemerkenswert, dass ebenfalls Interesse darin bestand, den Einfluss auf unpolare BCPs zu untersuchen. Als Modellsubstanzen dienten von F. Hartmann hergestellte $PS\text{-}b\text{-}PB$ Blockcopolymere mit Molekulargewichten von etwa $50\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Untersucht wurde ein zylindrisches BCP nahe der Grenze zum lamellaren Bereich sowie ein lamellares BCP nahe der Grenze zur zylindrischen Struktur, denn aus Erfahrung verhält sich die Struktur im Grenzbereich sensibler auf die Umgebung. Zunächst war die Arbeitshypothese, dass keine starken Wechselwirkungen stattfinden und somit auch keine Änderung der Phasenseparation erkennbar sein wird. Nach der thermischen Behandlung und

der Beobachtung des zusammengezogenen Films und der angestrebten Abtrennung des Films von der Cellulose wurde jedoch deutlich, dass die polaren Anteile ein *Confinement* bildeten und die Phasenseparation beeinflussten. Abbildung 4-9 gibt die TEM-Aufnahmen und SAXS-Daten wieder, welche die charakteristischen Merkmale der erhaltenen Filme widerspiegeln. Es ist zu erkennen, dass bereits das Einbringen von Wasser in das System eine eindeutige Einflussnahme auf die Mikrostruktur hat. Interessant war allerdings der zusätzliche Effekt, der durch die Cellulose erzeugt wurde. Es wirkt, als würde die Cellulose eine zusätzliche Vorzugsrichtung in der Mikrostruktur induzieren. Dabei konnte bei der zylindrischen Mikrostruktur zunächst der Transfer in die HPL-Struktur durch das Hinzufügen von Wasser hervorgerufen werden und anschließend eine verdrillte Struktur durch die Zugabe der Cellulose generiert werden. Bei dem BCP, welches eine lamellare Struktur mit der Standardmethode ergibt, konnte zunächst mit dem Zusatz von Wasser die Änderung in eine ungeordnete Gyroid-Struktur beobachtet werden, welche durch die Anwesenheit von Cellulose in eine hochgeordnete gyroidale Mikrostruktur mündet. Die hierbei beobachtete verdrillte Mikrostruktur wird insbesondere bei Terblockcopolymeren oder Polyelektrolyt-Diblockcopolymeren beschrieben und wurde bis auf eine Ausnahme bei einfachen BCP-Systemen noch nicht beobachtet.^{46, 666, 667}

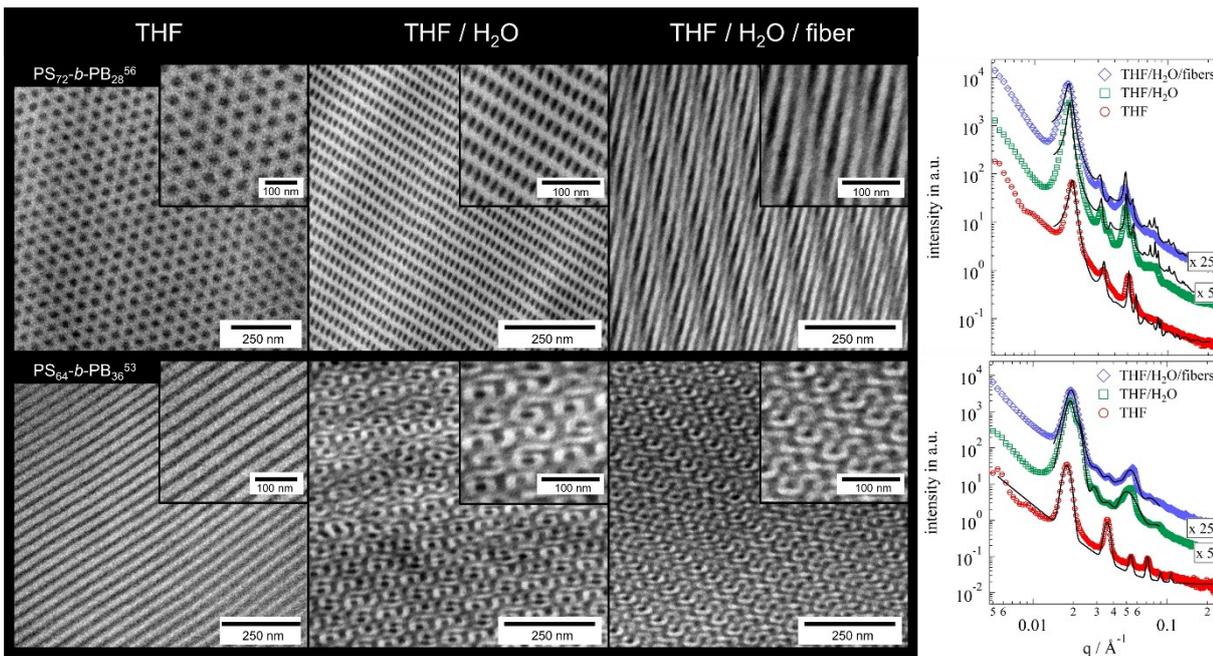


Abbildung 4-9: TEM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von PS-*b*-PB-Bulk-Filmen, die aus einer THF-, THF/H₂O-Polymerlösung und THF/H₂O/Fasersuspension gefertigt wurden (links), mit den entsprechenden SAXS-Messungen (rechts). Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁶²² Copyright © 2020 by Elsevier Ltd..

Faszinierend bei dem eben vorgestellten Daten ist jedoch der einfache Zugang zur Gyroid-Struktur, welche für Elastomere eine außerordentliche Struktur darstellt, da sie hervorragende mechanische Eigenschaften aufweist und nur schwierig zu erzeugen ist.⁶⁶⁸ Demnach wird hier ebenfalls bestätigt, dass durch die Wechselwirkungen der Umgebung (Cellulose und Wasser) mit dem Polymer komplexe Strukturen, entgegen dem Frustrationsgrad, stabilisiert werden.

Der Nachweis, dass die Cellulosefasern direkten Einfluss auf die Struktur nehmen, war nicht trivial. Bei den Dünnschnitten für die TEM-Untersuchung konnten die Fasern nur selten eindeutig nachgewiesen werden. Es gelang jedoch über die Methode der Rasterelektronenmikroskopie einige geeignete Stellen für das PS-*b*-PHEMA ausfindig zu machen. So fanden sich Cellulosefasern, die eine aufgebrochene Fibrillen-Struktur aufwiesen, und solche mit einer intakten Struktur. Dadurch konnte bei einer offenen Struktur eine parallele Ausrichtung zur Faser beobachtet werden und bei geschlossener, intakter Struktur eine senkrecht auf die Faser stehende Mikrostruktur nachgewiesen werden, wie es in Abbildung 4-10 ersichtlich ist. Weiterhin nahm die Ausrichtung der Struktur mit der Distanz zur Faser ebenfalls ab. Die Reichweite war vergleichbar zu den Beobachtungen in den TEM-Untersuchungen ($\sim 10 \mu\text{m}$).

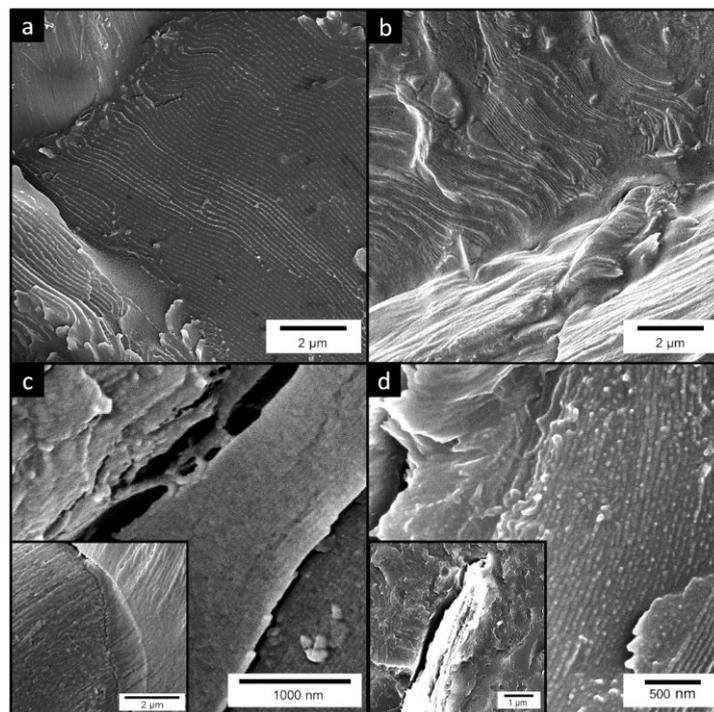


Abbildung 4-10:REM-Aufnahmen der Grenzfläche zwischen Cellulosefaser und BCP (a) PS₇₉-*b*-PHEMA₂₁¹⁸⁸ mit intakter Faser und senkrechter Strukturausbreitung, (b) PS₄₉-*b*-PHEMA₅₁⁵⁰ mit intakter liegender Faser (Querschnitt) und senkrechter Strukturausbreitung, (c) PS₄₉-*b*-PHEMA₅₁⁵⁰ mit intaktem und geschädigtem Bereich der gleichen Faser mit senkrechter und paralleler Strukturausbreitung und (d) PS₇₁-*b*-PHEMA₂₉⁶¹ Faserbruchstücke ohne Schutzschicht mit parallelen Lamellen. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁶²² Copyright © 2020 by Elsevier Ltd..

Anhand der Beobachtungen kann somit eindeutig der Einfluss der Cellulose-Fasern auf die Orientierung und Ordnung der Mikrostruktur nachgewiesen werden. Die senkrecht auf der Oberfläche stehende Struktur lässt darauf schließen, dass die Oberfläche hydrophobe sowie hydrophile Eigenschaften besitzt. Somit wäre eine mögliche Erklärung, dass die Cuticula trotz der THF-Behandlung weiterhin intakt ist oder eine der äußeren Zellwände eine entsprechende Chemie aufweist. Um dies jedoch vollumfänglich aufzuklären, müssten an dieser Stelle noch weitere Untersuchungen erfolgen, bei der die Oberflächenchemie der Cellulose untersucht und kontrolliert moduliert werden kann. Darüber hinaus scheint die Anwesenheit der Cellulose als

Impfkristall für die Ausbildung der Mikrostruktur zu dienen, was durch die außerordentlich hohe Ordnung nach nur zwei Tagen und der richtungsabhängigen Anordnung der Mikrostruktur impliziert wird. Der Einfluss der Cellulose ist allerdings nicht mehr so überraschend bei der Betrachtung der energetischen Beiträge im SSL-Bereich basierend auf Semenov (siehe Kapitel 2.2.2), bei der die Grenzflächenenergie neben den Energiebeiträgen der einzelnen Blöcke einen erheblichen Anteil trägt und somit einen eigenen Term erhält.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden des Weiteren HMW Blockcopolymere mit Molekulargewichten von 171-201 kg·mol⁻¹ und HEMA-Anteilen von 14 bis 28 vol.% hergestellt und analysiert. Abbildung 4-11 zeigt exemplarisch die Ergebnisse dieser Untersuchungen. Die Filme der hochmolekularen BCPs aus THF und THF/Wasser weisen unabhängig vom HEMA-Volumenanteil nach dem Annealing eine Kugelmorphologie auf. Dies lässt sich auf die Bildung von eingefrorenen Mizellen beim Verdampfen des THFs zurückführen (Kapitel 2.2.3). Aufgrund der abnehmenden Löslichkeit des BCPs in THF werden die BCPs in der Morphologie gefangen und eine Voranordnung der Ketten unterbunden. Nach der Theorie nehmen amphiphile BCPs bevorzugt eine sphärische Struktur an (siehe Kapitel 2.2.3), was im späteren Verlauf der Arbeit eindrucksvoll durch die Bildung von runden Mizellen für Blockcopolymere mit größeren Molekulargewichten und PHEMA-Anteilen größer 40 vol.% bewiesen wird. Umso überraschender ist die Entwicklung der Morphologie bei Anwesenheit der Cellulose. Auch im Fall der HMW BCPs kann eine Induktion der Phasenseparation ausgehend von der Cellulose wahrgenommen werden. Diese findet allerdings nicht vollständig durch den gesamten Film hinweg statt. Der Bulk-Film unterteilt sich je nach Dicke in drei Bereiche, wie in Abbildung 4-11 verdeutlicht. So wird fern ab der Cellulose an der Oberfläche stets die sphärische Morphologie beobachtet, gefolgt von einer ungeordneten co-kontinuierlichen Phase, die letztendlich in eine geordnete lamellare Struktur übergeht. Anhand der Lamellen wird weiterhin ersichtlich, dass die PHEMA-Domäne (heller Bereich) im erwarteten Verhältnis zum PS erhalten wird und somit der Effekt nicht aufgrund von Wassereinlagerungen zustande kommt. Dementsprechend können zwei Szenarien vorkommen, weshalb die induzierte Struktur nicht durch den ganzen Film reicht. Zum einen könnte die Reichweite der Anordnungseffekte zu gering sein, ausgehend von der lamellaren Bulkmorphologie, weswegen die Struktur in ihre eigentliche Morphologie (komplexe Struktur) übergeht und mit 28 vol.% üblicherweise keine Lamellen zu erwarten sind. Allerdings wurden bereits zuvor bei den mittleren Molekulargewichten mit 28 vol.% die ersten Lamellen beobachtet. Zum anderen könnte die Cellulose die Phasenseparation während des Einengens induziert haben. Hierbei wird die Morphologie nahe der Grenzfläche durch die Interaktion mit der Atmosphäre frühzeitig eingefroren. Bei der anschließenden Temperaturbehandlung ist die Kettenbewegung bei 150 °C aufgrund des hohen Verschlaufungsgrades nicht ausreichend, um eine energetisch günstigere Gleichgewichtsstruktur zu erreichen. Um dies zu klären, könnte der Versuch erneut mit zwei identischen Lösungen durchgeführt werden. Eine Probe sollte dabei in einer gesättigten THF-Atmosphäre eingeengt werden und anschließend wieder analog verfahren werden.

In diesem Abschnitt konnte die Interaktion des BCPs mit der Cellulosefaser eindeutig nachgewiesen werden. Dies könnte in Zukunft Anwendung finden, um schneller in den Gleichgewichtszustand zu gelangen oder gar kontrolliert metastabile Phasen zu erzeugen. Weiterhin kann eine gerichtete Cellulose-Struktur in Kombination mit der Kontrolle über die

Nanostruktur des BCPs zu neuen Cellulose-Funktionsmaterialien führen. Neben dem eindrucksvollen Einfluss der Cellulose auf die Blockcopolymerer brachte die Untersuchung HMW BCPs mit unerwarteten photonischen Eigenschaften hervor. Durch die geordnete Struktur wurde eine winkelabhängige optische Farbgebung erzeugt, die gleichzeitig fluoreszente Eigenschaften vermittelt, wie in Abbildung 4-11 anhand der fotografischen Aufnahmen ersichtlich wird. Diese Tatsache weckte das Interesse, das PS-*b*-PHEMA dahingehend weiter zu charakterisieren.

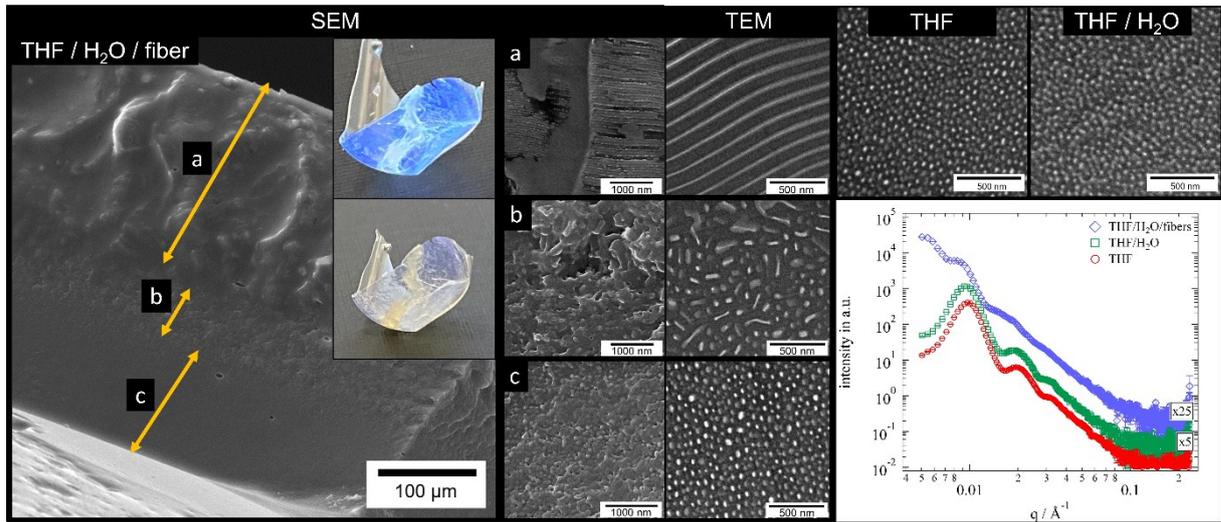


Abbildung 4-11: Exemplanische Darstellung des Phasenseparationsverhaltens von HMW PS-*b*-PHEMA BCPs am Beispiel des Bulkfilm BCPs PS₇₂-*b*-PHEMA₂₈²⁰¹. Der Film wurde jeweils aus einer THF und THF/H₂O-Polymerlösung, sowie aus einer THF/Wasser/Faser/Polymer Suspension hergestellt. Dargestellt ist das makroskopische Erscheinungsbild des Films in Form von Fotografien (mit einem Betrachtungswinkel von $\sim 80^\circ$ mit einer blauen und $\sim 45^\circ$ mit violette, orangenen Rückstreuung/Emission) sowie die elektronen-mikroskopische Ansicht durch REM- und TEM-Aufnahmen (links), detaillierten REM-Aufnahmen der drei strukturell unterscheidbaren Regionen (a) lamellare (b) nicht im Gleichgewicht befindliche komplexe und (c) kugelförmige Strukturen sowie ihren entsprechenden TEM-Bildern (Mitte). Die strukturellen Unterschiede zwischen den drei Herstellungsmethoden werden durch die zusätzlichen TEM-Aufnahmen der Filme aus THF und THF/Wasser sowie den SAXS-Messungen (rechts) verdeutlicht. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁶²² Copyright © 2020 by Elsevier Ltd..

Um das erhaltene photonische Phänomen klar herauszuarbeiten und unabhängig von der Anwesenheit der Cellulose zu betrachten, wurde nach einer Strategie gesucht, bei der die ersichtlich bevorzugte sphärische Struktur, als kinetische Gleichgewichtsstruktur,²¹³ überwunden werden kann. Dies kann einerseits durch höhere Temperaturen bewirkt werden, wobei eine Temperatur von 180 °C für längere Zeit nicht überschritten werden sollte, bedingt durch die Zersetzung des Polymers aufgrund der Estergruppen ($\sim 195^\circ\text{C}$ erste Zersetzungsprozesse).⁶⁶⁹ Weiterhin wurde bei der thermischen Untersuchung des Wassergehalts bereits ersichtlich, dass selbst bei mittleren Molekulargewichten kein Aufschmelzen der Struktur bis 280 °C (10 K min^{-1}) zu beobachten war, was die geringe Kettenbeweglichkeit unterstreicht. Um den Unterschied in der Kettenbeweglichkeit der BCPs mit unterschiedlichen Kettenlängen zu verdeutlichen, wurden exemplarisch zwei BCPs rheologisch charakterisiert. Abbildung 4-12 zeigt das Speichermodul G' sowie das Verlustmodul

G'' in einem definierten Frequenzbereich bei 180 °C. Die mechanische Analyse zeigt einen starken Anstieg der Viskosität um etwa eine Größenordnung vom BCP mit mittlerem Molekulargewicht (Orange, PS₅₉-*b*-PHEMA₄₁⁷⁴) zum HMW BCP (Blau, PS₈₄-*b*-PHEMA₁₆⁴²⁹), welches auf eine ausgeprägte Verschlaufung der Polymerketten mit zunehmendem Molekulargewicht zurückzuführen ist.

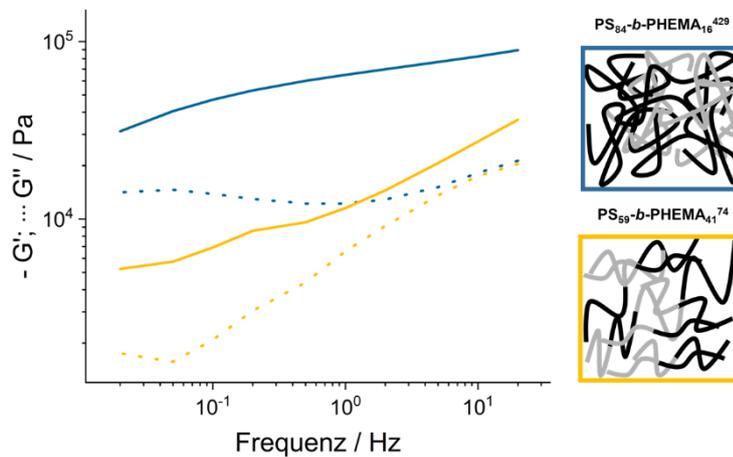


Abbildung 4-12: Darstellung der Dynamischen-Mechanischen Analyse (DMA) exemplarisch anhand eines BCPs mit einem mittleren Molekulargewicht PS₅₉-*b*-PHEMA₄₁⁷⁴ (gelb) und einem HMW BCPs PS₈₄-*b*-PHEMA₁₆⁴²⁹ (blau) mit der bildlichen Veranschaulichung der Verschlaufungen.

Aufgrund der gemachten Beobachtungen wurde deutlich, dass ein zusätzlicher Energieeintrag notwendig war, vergleichbar zu dem, welcher durch die Wechselwirkung an der Grenzfläche zur Cellulose erzeugt wurde. Im Bereich der kolloidalen Systeme wurde im Arbeitskreis das sogenannte Schmelze-Scher-Verfahren zur Herstellung von 3D photonischen Kristallen durch Schäfer *et al.* entwickelt und erfolgreich in zahlreichen kolloidalen Systemen angewendet.^{670, 671} Zuvor fand dieses System im Arbeitskreis, welches mit Hilfe von Temperatur und Scherkraft zwei Energieimpulse in das System einträgt, noch keine Anwendung auf BCPs. Nach ausgiebiger Literaturrecherche wurde ersichtlich, dass eine vom Prinzip vergleichbare Methode ebenfalls bei den Bürsten-Blockcopolymeren erstmals 2012 durch die Gruppe um Grubbs beschrieben wurde.^{421, 672, 673} Für lineare BCPs waren die Lösungsmittel-basierten Annealing-Methoden jedoch zielführender. Vergleichbare thermische Methoden bei HMW BCPs wurden in der Literatur, nach bestem Wissen, nicht beschrieben. Wie bereits in Kapitel 2.4 aufgeführt, weisen Bürsten-BCPs im Vergleich zu linearen BCPs vorteilhaftere mechanische Eigenschaften auf, die eine schnelle Phasenseparation trotz hohem Molekulargewicht ermöglichen. 2021 erfolgte durch Lieberman-Martin *et al.* in Kooperation mit Grubbs eine etwas systematischere Betrachtung dieses Prozesses unter gemäßigttem Druck (3 psi \approx 0.2 bar, Metallklemme) und Temperatur (140 °C) mit dem, im Vergleich zum PS-*b*-PHEMA, deutlich weicherem Bürsten-Polymer mit Poly(dimethylsiloxan)-*b*-poly(trimethylencarbonat) (PDMS-*b*-PTMC) Seitenketten, deren T_g sich unter 0 °C befindet ($T_{g,PDMS} \leq -120$ °C und $T_{m,PDMS} \sim -44$ °C, $T_{g,PTMC} \sim -15$).^{674, 675}

Es folgt dazu die systematische Betrachtung des Separationsverhaltens des BCPs PS-*b*-PHEMA nach dem Schmelze-Scher-Verfahren. Das zu untersuchende BCP weist zwei Polymersegmente

mit hohen T_g s von $\sim 104^\circ\text{C}$ für PS und $\sim 122^\circ\text{C}$ für PHEMA auf. Zum Verpressen wird eine bestimmte Menge des pulverförmigen Polymers zwischen zwei Polytetrafluorethylen (PTFE)-Folien zentriert und in einer Heißpresse bei einem eingestellten Druck und einer definierten Temperatur verpresst. Die Heißpresse ist unter 5 bar nicht mehr ausreichend regulierbar, weshalb eine Vorbehandlung bei 5 bar und der Solltemperatur vorgenommen wurde, um das System zunächst auf die Temperatur zu bringen. Im Anschluss wurde der gewünschte Pressdruck angelegt. Der maximal erreichbare Anpressdruck beträgt 200 bar. Zunächst erfolgte die Ermittlung des optimalen Temperaturbereichs beim niedrigsten zu untersuchenden Druck (50 bar) und einer Haltezeit von 5 min. Es wurden BCP-Filme in Intervallen von 25°C hergestellt, beginnend bei 125°C , was knapp über der T_g liegt, und endend bei 200°C , wo die ersten Ermüdungserscheinungen der PTFE-Folie beobachtet wurden. In diesem Zuge konnten freistehende, flexible, vorwiegend transparente Filme erhalten werden. Zur Beurteilung der Phasenseparation wurden Dünnschnitte der erhaltenen Filme angefertigt und mittels TEM untersucht. Abbildung 4-13 zeigt hierzu exemplarisch jeweils eine TEM-Aufnahme und eine photographische Aufnahme der erhaltenen BCP-Filme.

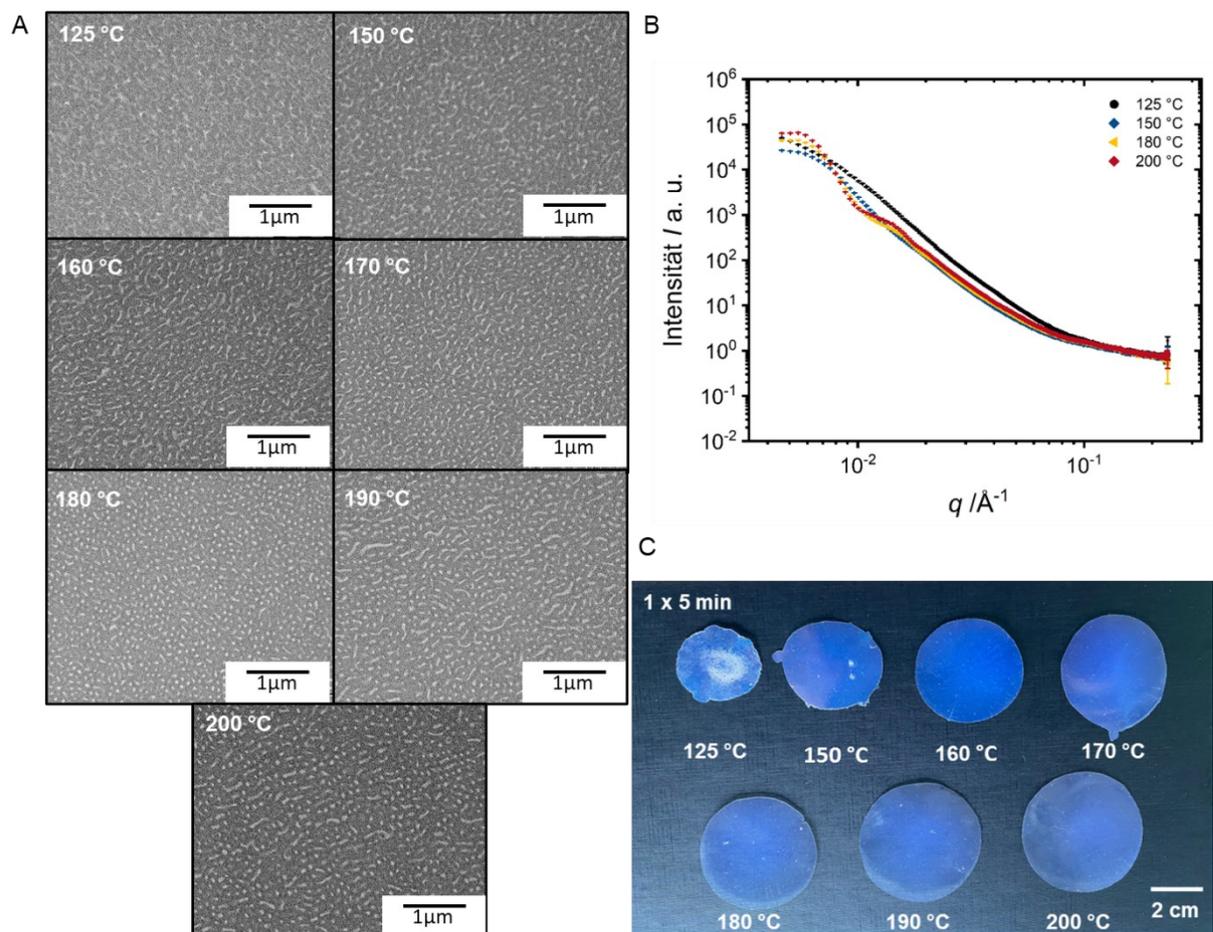
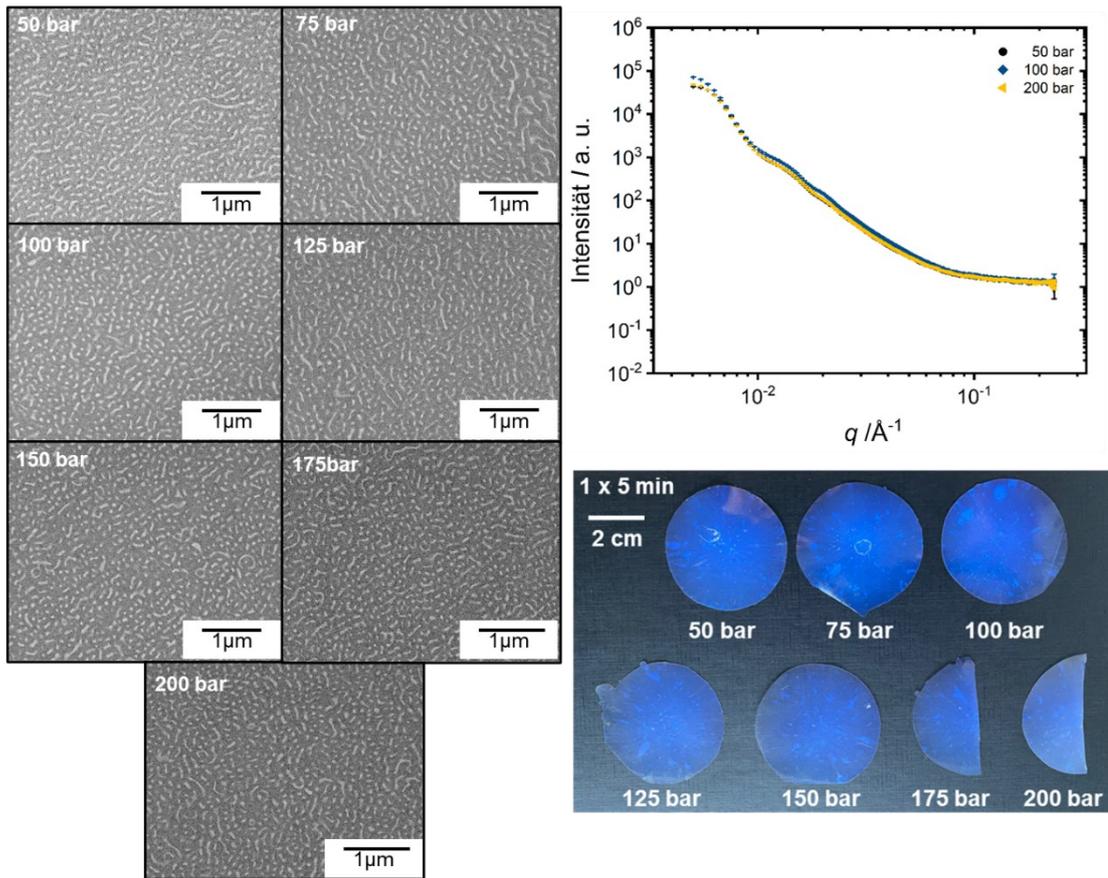


Abbildung 4-13: Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Schmelze-Scher-Verfahrens anhand von (A) TEM-Aufnahmen der Mikrostruktur unterstützt durch (B) SAXS-Messungen. Weiterhin zeigen die (C) photographischen Aufnahmen die Ausdehnung und das optische Erscheinungsbild der Filme im Vergleich.

Bei der Betrachtung des Erscheinungsbilds der Filme wird ersichtlich, dass die Fließfähigkeit des Polymers bis zu einer Temperatur von 150 °C deutlich eingeschränkt ist. Erst bei 160 °C wird ein runder Film ohne ausgefranste Ränder erhalten. Ein Unterschied ist ebenfalls in der Größe des Filmes zu beobachten. Hier nimmt mit steigender Temperatur die Ausdehnung des Polymers zu, wobei von 170 bis 200 °C lediglich geringe Änderungen zu sehen sind. Der Vergleich der TEM-Aufnahmen bestätigt diesen Trend. Hier kann ab 160 °C von einer eindeutigen Phasenseparation gesprochen werden, was anhand des Kontrastes der beiden Phasen beurteilt werden kann. Bei den hellen Bereichen handelt es sich um PHEMA-Domänen und bei den dunklen entsprechend um das PS. Die getroffene Aussage zur Mikrostruktur wurde zusätzlich anhand von SAXS-Messungen bekräftigt. Generell werden die SAXS-Daten im Folgenden ausschließlich qualitativ betrachtet, da der Größenbereich der Mikrostruktur nicht mehr vollständig abgebildet werden kann und wir uns hier an der Nachweisgrenze der Methode befinden. Es ist zwar eine Entwicklung von der Probe bei 125 °C zur Probe bei 150 °C zu erkennen, jedoch sind keine eindeutigen Reflexe nachweisbar (Abbildung 4-13, schwarze und blaue Kurve). Die Mikrostruktur verändert sich zwischen 160 °C und 200 °C nicht signifikant. Da sich die Ausdehnung des Films zwischen 180 °C und 200 °C kaum unterscheidet (Abbildung 4-13, gelbe und rote Kurve), wurde die Mikrostruktur des 180 °C und des 200 °C Films ebenfalls mittels SAXS analysiert. Beide Filme zeigen vergleichbare Reflexe, mit dem Unterschied, dass die Domänen des 200 °C Films minimal größer sind. Demnach eignen sich alle Temperaturen über 160 °C bis zur Grenze von 200°C zur Herstellung der mikrostrukturierten Filme, wobei mit steigender Temperatur eine stärker ausgeprägte Phasenseparation zu verzeichnen ist. Für die anschließenden Versuche wurde eine Temperatur von 180 °C verwendet, da sowohl die Stabilität des BCPs über die kurze Behandlungszeit noch gewährleistet werden konnte als auch die beste Phasenseparation erhalten wurde.

Nachfolgend wurde der Einfluss des angelegten Pressdrucks bei 180 °C untersucht. Hierbei wurde in einem Intervall von 25 bar ein BCP-Film erzeugt. Untersucht wird der Druckbereich von 50 bis 200 bar mit einer gleichbleibenden Haltezeit von 5 min. Anhand des Übersichtsbilds der Filme (Abbildung 4-14) wird klar, dass visuell keine signifikanten Unterschiede in der Ausdehnung oder dem Erscheinungsbild wahrnehmbar sind. Diese Aussage trifft ebenso auf die TEM-Aufnahmen zu. Um dies zu bestätigen, wurden erneut SAXS-Messungen zur Beurteilung herangezogen, welche diese Aussage unterstützen.

A



B

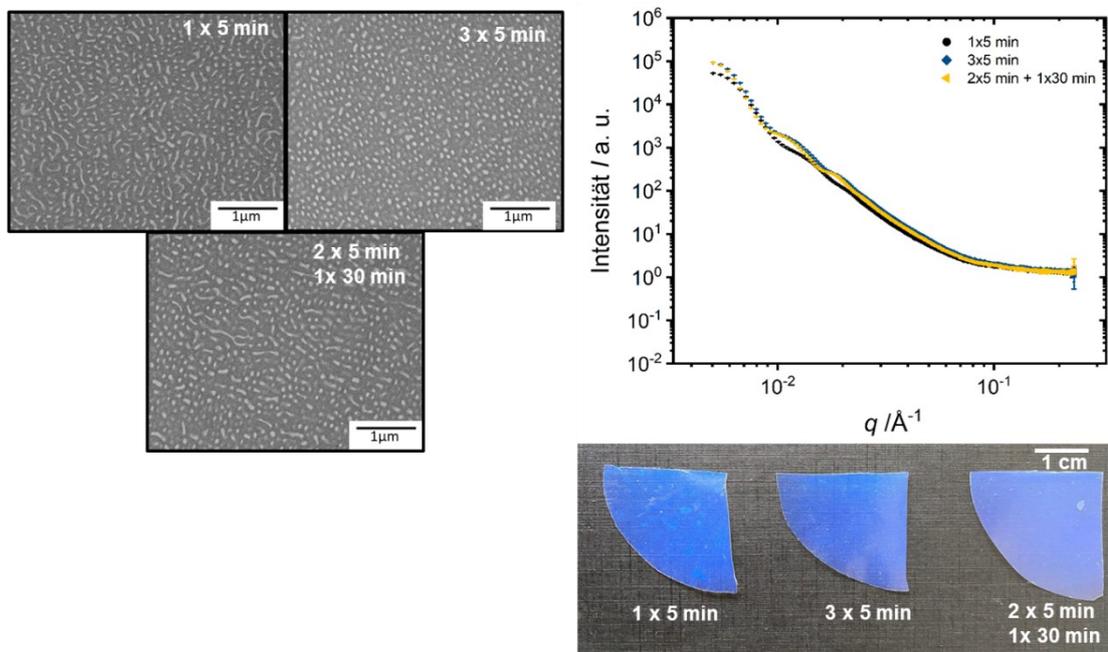


Abbildung 4-14: Darstellung der Druck- und Zeitabhängigkeit des Schmelze-Scher-Verfahrens anhand von TEM-Aufnahmen der Mikrostruktur unterstützt durch die SAXS-Messungen. Weiterhin zeigen die fotografischen Aufnahmen die Ausdehnung und das optische Erscheinungsbild der Filme im Vergleich.

Dadurch bedingt, dass die Scherkraft am stärksten zu Beginn, beim Anlegen des Anpressdrucks, auf die Polymerschmelze einwirkt und anschließend nur der statische Druck vorherrscht, wurde ebenfalls die Abhängigkeit der Mikrophasenseparation von der Anzahl der Pressvorgänge analysiert. Dazu wurde der Film nach dem Pressvorgang in kleine Stücke zerbrochen und erneut verpresst. Abbildung 4-14 stellt ebenfalls die Ergebnisse der Filme nach einem und drei Pressvorgängen von 5 min dar, sowie einen Film mit drei Pressvorgängen, wobei der letzte für 30 min gehalten wurde. Nach einem Pressvorgang ist eine deutliche Inhomogenität im Film erkennbar, die hingegen nach drei Vorgängen nicht mehr ersichtlich ist. Die Probe mit einer Haltezeit von 30 min wirkt homogener und glatter, weshalb zunächst angenommen wurde, dass das Einnehmen eines Gleichgewichtes für die Probe am ehesten möglich war. Aus diesem Grund wurden für spätere Versuche die Behandlung mit drei Pressvorgängen und einer Haltezeit für den letzten Zyklus von 30 min als Standardprozedur verwendet. Bei der nachträglichen Untersuchung der Proben mittels SAXS und TEM wird deutlich, dass sich die Strukturen der Proben, welche drei Zyklen durchlaufen sind, nicht voneinander differenzieren und somit die Haltezeit des letzten Zyklus keinen Einfluss auf die Mikrostruktur nimmt. Anhand der TEM-Aufnahmen sind allgemein keine signifikanten Änderungen der Struktur erkennbar, dennoch zeigen die SAXS-Daten eine deutliche Verbesserung in der Ausprägung der Struktur. Nach drei Zyklen sind die Reflexe deutlich zu erkennen, während sie zuvor bei nur einem Zyklus schwach ausgeprägt waren (Abbildung 4-14 B).

Im vergangenen Abschnitt wurde die Etablierung des Schmelze-Scher-Verfahrens zur Herstellung freistehender phasenseparierter BCP-Filme vorgestellt. Diese wurde anhand von vergleichbaren HMW BCPs mit PHEMA-Anteilen von ~30 vol.% durchgeführt. Beim Vergleich mit dem HMW BCP PS₇₂-*b*-PHEMA₂₈²⁰¹ der Cellulose-Serie aus Abbildung 4-11 wird deutlich, dass die Phasenseparation von der zuvor berichteten Kugelmorphologie abweicht und eine Mischstruktur mit zylindrischen Strukturelementen erhalten wird (siehe Abbildung 4-15). Somit ist anzunehmen, dass sich die Mikrostruktur mit 30 vol.% PHEMA-Anteil im Übergang von der Zylindermorphologie in den lamellaren Bereich befindet. Um dies zu überprüfen, wurde die Versuchsreihe fortgeführt und BCPs mit höheren PHEMA-Anteilen untersucht. Diese aufgestellte Hypothese lässt sich anhand der Mikrostrukturen mit steigendem PHEMA-Anteil bestätigen (siehe Abbildung 4-15). Im Zuge dessen wurde schließlich mit einem PHEMA Anteil von 51 vol.% eine deutliche lamellare Struktur erhalten, bei der sich die Lamellen jedoch isotrop verhalten und somit keine Fernanordnung aufweisen. Es wird vermutet, dass die prozessbedingte Isotropie der Strukturelemente für die interpenetrierende Netzwerkstruktur im Bereich von 40 bis 48 vol.% verantwortlich ist. Bei der Untersuchung waren zudem keine eindeutigen komplexen Strukturelemente (wie z.B. HPL, G, DD, O⁷⁰) nachweisbar. Somit erhalten wir schließlich isotrope phasenseparierte BCP-Filme, die ausschließlich der homogenen Dichteverteilung zu unterliegen scheinen. Grund hierfür ist, dass durch die verminderte Kettenbeweglichkeit und ohne richtungsgebenden Impuls keine hochgeordneten lamellaren Strukturen gebildet werden können.

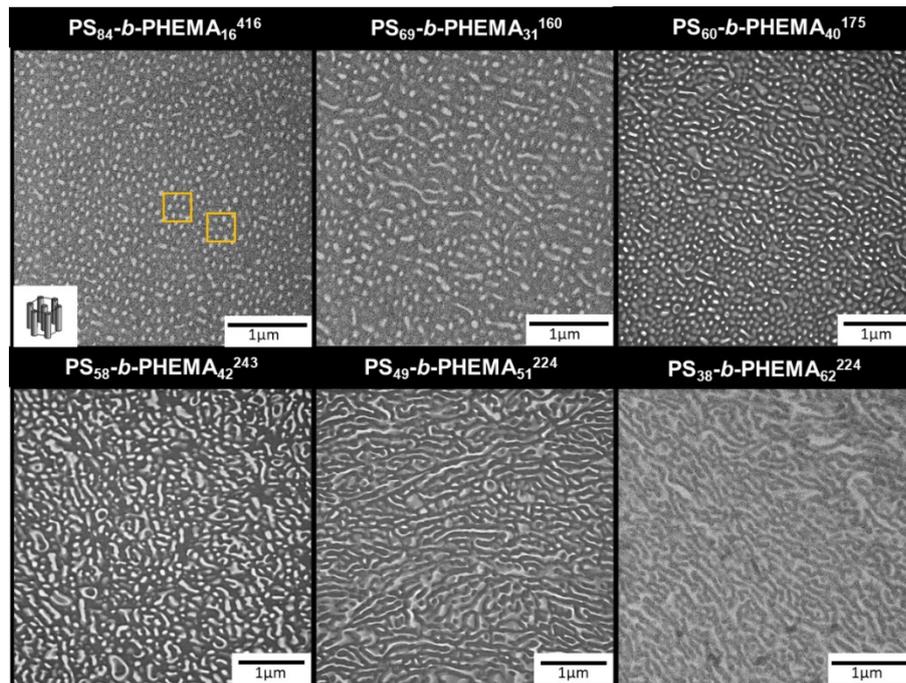


Abbildung 4-15: Darstellung der Mikrostruktur von HMW-BCPs mit aufsteigendem Volumenanteil des PHEMA-Blocks.

Um herauszufinden, ob die Isotropie durch den multidirektionalen Scher-Prozess von der Mitte nach außen zu verschulden ist, werden die zu Beginn des Kapitels untersuchten BCPs mit mittlerem Molekulargewicht ebenfalls dem Schmelze-Scher-Verfahren unterzogen. Hierbei wird ein farbloser, transparenter Film erhalten. Beim Vergleich der Mikrostrukturen (Abbildung 4-5 und Abbildung 4-16) wird deutlich, dass die unzureichende Fernanordnung durch den Scher-Prozess und der vergleichsweise kurzen Haltezeit von 30 min verursacht wird. So können bei den untersuchten BCP-Filmen die gleichen Strukturelemente mit gleichen Domänengrößen mittels SAXS- und TEM-Untersuchungen nachgewiesen werden, jedoch ist die Anordnung undefiniert, was zu weniger ausgeprägten bzw. verbreiterten Reflexen führt. Die erhaltene lamellare Struktur ist vergleichbar zu der Struktur aus Abbildung 4-16, die für zwei Tage thermisch behandelt wurde und ebenfalls keine Fernanordnung der Lamellen aufweist.

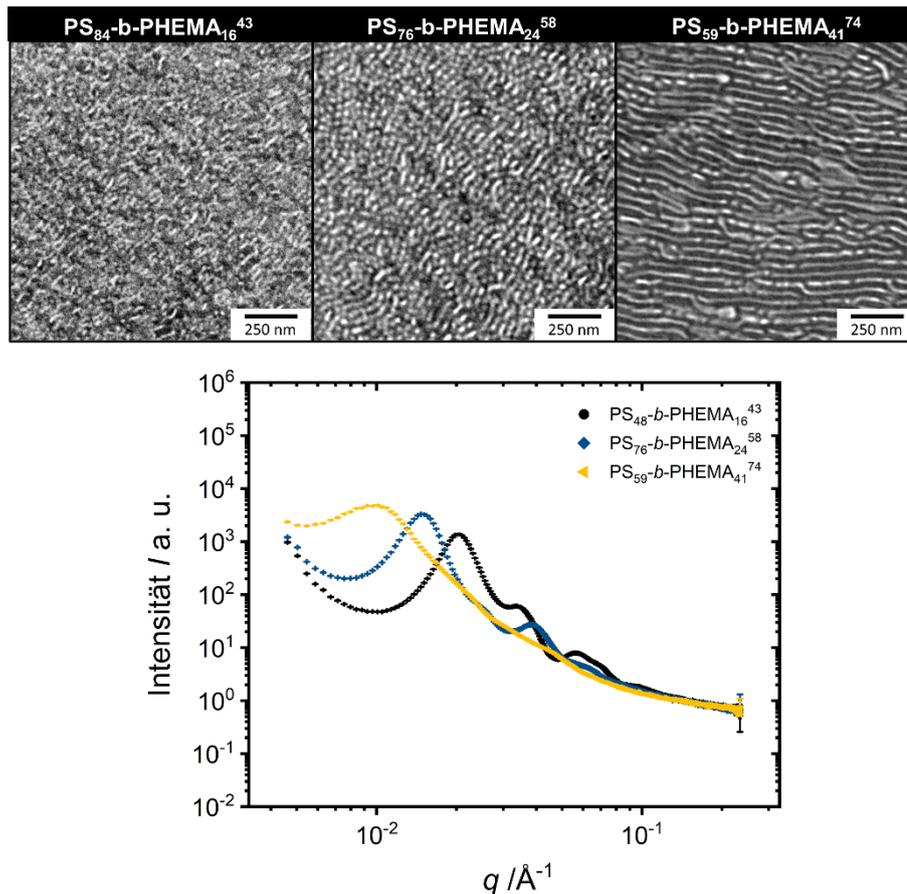


Abbildung 4-16: Darstellung der Mikrostrukturen der PS-*b*-PHEMA BCPs mit mittlerem Molekulargewicht ($<100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) erhalten mittels Schmelze-Scher-Verfahren anhand von TEM-Aufnahmen und der SAXS-Messungen zum Vergleich mit dem Lösungsmittel-basierten Prozess aus Abbildung 4-5.

Eine verbesserte Fernordnung der Strukturen im Schmelze-Scher-Verfahren kann zukünftig durch eine richtungsabhängige Scherung erhalten werden. Der Effekt des richtungsgebenden Impulses wird eindrucksvoll anhand der 2021 veröffentlichten Arbeiten von Oh *et al.* dargestellt, der die Herstellung einer unidirektionalen lamellaren Mikrostruktur durch das Walzen mit 5 mm s^{-1} , dem *Shear-Rolling* Prozess, erzeugte.⁶⁷⁶ Weiterhin wurde erst kürzlich eine Simulationsarbeit der scherinduzierten Phasenseparation durch Nam *et al.* veröffentlicht, die sich mit der Entwicklung der Mikrostruktur eines Triblockcopolymer mit richtungsabhängiger Scherung auseinandersetzt.⁶⁷⁷ Ebenfalls interessant ist die Arbeit von Lee *et al.*, welche 2023 veröffentlicht wurde. Hier wurde durch ein thermales Stempelverfahren der ebene BCP-Film in eine wellenartige Struktur überführt und anschließend durch ein zweistufiges thermisches Annealing in eine unidirektionale Mikrostruktur überführt.²³⁴ Bei beiden präparativen Arbeiten wurden die Verfahren ausschließlich auf BCPs mit $\sim 50 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ angewendet, was die Untersuchung des Verhaltens von HMW BCPs zu einem wissenschaftlich interessanten Thema für zukünftige Forschungsarbeiten macht.

Im Verlauf der vielseitigen Studien hat sich gezeigt, dass die Phasenseparation der HMW BCPs durch die Löslichkeit und die Beweglichkeit der Ketten beeinträchtigt wird. Um das Verhalten der HMW BCPs mit deutlich höherem PHEMA-Anteil ebenfalls einschätzen zu können, wird hier

für das Polymer $PS_{60}\text{-}b\text{-}PHEMA_{40}$ ¹⁷⁵ exemplarisch der Vergleich der Mikrostrukturen mit den verschiedenen Methoden dargestellt. Gegenüber gestellt wird das Schmelze-Scher-Verfahren und die Lösungsmittel-basierten Methoden mit und ohne Cellulose, anders als zuvor wurde allerdings zur Löslichkeitsverbesserung, nach den Erkenntnissen aus Kapitel 4.1.1, etwas DMF hinzugefügt (THF/DMF mit 10/1). DMF zeigt generell phasenvermittelnde Eigenschaften auf und übt durch das gute Löslichkeitsvermögen von PHEMA einen positiven Effekt auf die Mikrophasenseparation aus. Abbildung 4-17 zeigt die verwendeten Methoden in dieser Arbeit und stellt die erhaltenen Mikrostrukturen aus den jeweiligen Verfahren, anhand von TEM-Aufnahmen, gegenüber. So wurde mit dem Schmelze-Scher-Verfahren eine homogene co-kontinuierliche Struktur und mit den Lösungsmittel-basierten Methoden vorwiegend lamellare Strukturen erhalten. Dennoch sind bei beiden BCP-Filmen neben den Lamellen ebenfalls co-kontinuierliche Phasen zu erkennen. Anhand der erhaltenen Daten konnten die zuvor beobachteten Phänomene in der Studie zum Effekt der Cellulose erneut erfolgreich bestätigt werden. Der Film mit Cellulose stabilisiert metastabile Zustände und lässt somit die Koexistenz verschiedener Morphologien zu. Bei den Filmen ohne Cellulose werden Mischstrukturen weitestgehend umgangen und eine homogenere lamellare Struktur ausgebildet, welches auf Kosten der Fernordnung geschieht. So zeigt beispielsweise der Film mit Cellulose deutlich größere, ausgerichtete Lamellen-Stapel dafür aber häufiger klar definierte co-kontinuierliche Bereiche.

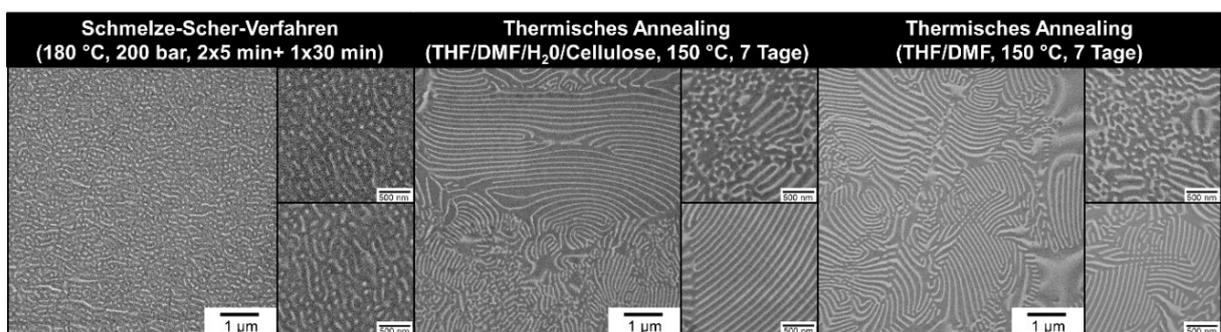


Abbildung 4-17: Gegenüberstellung der drei verschiedenen Herstellungsmethoden zur Bildung eines mikrophasenseparierten BCP-Films am Beispiel von $PS_{60}\text{-}b\text{-}PHEMA_{40}$ ¹⁷⁵ anhand der TEM-Aufnahmen.

Beim Vergleich der co-kontinuierlichen Mikrostruktur des Schmelze-Scher-Verfahrens mit denen der Lösungsmittel-basierten Filme wird deutlich, dass sie einer anderen Natur sind und demnach unterschiedlichen Anordnungsmechanismen, mit voneinander abweichenden Energiebeiträgen, entspringen. Wie bereits beschrieben, weist der Film des Schmelze-Scher-Verfahrens keine eindeutigen Strukturelemente einer komplexen Struktur auf, welche jedoch in den co-kontinuierlichen Phasen der Lösungsmittel-basierten Filme erkannt werden können. Darüber hinaus weisen die Mikrostrukturen aus der Lösung eine deutlich definiertere Packung und eine stärkere Phasenkrümmung auf, die gleichzeitig der in der Theorie beschriebenen konstanten mittleren Krümmung $\langle H \rangle$ entsprechen würde (Kapitel 2.2.2), um den energetisch günstigsten Zustand zu gewährleisten. Obwohl die Filme aus dem Schmelze-Scher-Verfahren

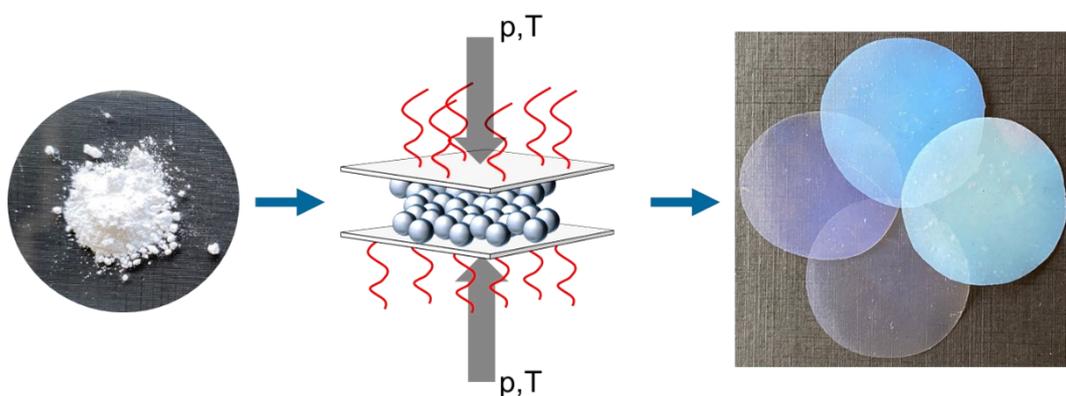
offensichtlich keine Gleichgewichtsstruktur im herkömmlichen Sinne darstellen, zeigen sie dennoch eine ausgeprägte Mikrostruktur, die durch den gesamten Film hinweg homogen verteilt ist. Ebenfalls weisen sie keine „Marmorierung“ bzw. Körnung durch aneinander liegende Phasen auf, wie es oft bei herkömmlich phasenseparierenden Systemen zu beobachten ist (siehe THF/DMF Film Abbildung 4-17), was ein Hinweis auf eine ungeordnete hyperuniforme Struktur ist.⁶⁷⁸

In den letzten Jahren erlangte die Theorie der ungeordneten hyperuniformen Strukturen durch ihre interessanten optoelektronischen Eigenschaften Einzug im Feld der Materialwissenschaften. Auch im Bereich der Blockcopolymere wurde kürzlich die erste Simulations-basierte Analyse des Phasenverhaltens durchgeführt.⁴⁵³ Diese beruht auf der grundlegenden Betrachtung und Modellierung von ungeordneten hyperuniformen Zweiphasensystemen durch Chen *et al.*⁴⁵⁴ Die Gruppe um Cheng hat ebenfalls im letzten Jahr ihre Erkenntnisse in einem umfassenden Übersichtsartikel über die Entwicklung der Phasenseparation mit verschiedenen Ausschlussregionen im Fourier-Raum zusammengetragen und stellen den Bezug zu den resultierenden Streueigenschaften her.⁴⁵⁰ Zuvor wurde eine solche ungeordnete hyperuniforme Struktur aus Blockcopolymeren an realen Systemen nicht nachgewiesen. Überzeugt von der Annahme, dass es sich bei den Schmelze-Scher-basierten Mikrostrukturen um solche hyperuniformen Strukturen handelt, wird im Weiteren auf die Eigenschaften dieser freistehenden, phasenseparierten BCP-Filme im Hinblick auf die Anwendung als photonisches Material eingegangen.

4.1.3 Hochmolekulare PS-*b*-PHEMA Blockcopolymere als photonische Materialien

Photonische Materialien sind per Definition Materialien, die aufgrund ihrer geometrischen Struktur und der damit einhergehenden Variation der Permittivität ε ($n \approx \sqrt{\varepsilon}$) in der Lage sind mit Licht in Wechselwirkung zu treten und es zu manipulieren (siehe Kapitel 2.4). Blockcopolymere besitzen durch die Verknüpfung zweier Materialien mit definierter Domänengröße, die besten Voraussetzungen, den Bereich der photonischen Materialien zu bedienen. Allerdings sind hierbei einige Anforderungen zu berücksichtigen. Um einen PhC zu erhalten, der beispielsweise mit dem sichtbaren Licht interagiert und eine Farbe erzeugt, benötigt es eine Mikrostruktur die eine Periodizität in der Größenordnung $\lambda_{Farbe}/2$ besitzt. Zudem müssen die verwendeten Polymere einen deutlichen Unterschied im Brechungsindex aufweisen, um eine vollständige photonische Bandlücke auszubilden, weshalb BCPs oft Anwendung als Template finden, da die inverse Struktur mit Luft den größtmöglichen Brechungsindexkontrast Δn aufweist. Ein vergleichbares Ergebnis kann mit einem geringen Δn durch eine entsprechend hohe Anzahl an Perioden erhalten werden, was mit einer hochgeordneten, defektfreien Mikrostruktur einhergeht. Die Herstellung von hochgeordneten Systemen wird allerdings mit zunehmendem Molekulargewicht immer schwieriger, aufgrund der zunehmenden Kettenverschlaufungen und der damit einhergehenden verringerten Kettenbeweglichkeit. Aus diesem Grund haben Bürsten-Polymere, mit ihren besseren viskoelastischen Eigenschaften, lineare BCP-Systeme im Bereich der PhC abgelöst.^{73, 425}

Basierend auf den erhaltenen photonischen Eigenschaften der Cellulose-induzierten mikrostrukturierten HMW BCP-Filme und des vergleichbaren Verhaltens zu PS-*b*-P4VP, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Herstellung von photonischen Materialien aus PS-*b*-PHEMA BCP angestrebt. Ziel der Studie war es, zunächst komplexe oder lamellare Strukturen mit einer Periodizität größer ~ 190 nm zu erzeugen, die mit Licht des sichtbaren Bereichs interagieren. Es erfolgte eine systematische Untersuchung von BCPs mit steigendem Molekulargewicht. Hierzu wurde, wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, die Synthese von HMW PS-*b*-PHEMA angepasst, um höhere PHEMA-Anteile zu erhalten und das Schmelze-Scher-Verfahren zur Herstellung phasenseparierter BCP-Filme etabliert. In Schema 4-3 ist der Prozess zur Herstellung der photonischen Materialien schematisch dargestellt.



Schema 4-3: Schematische Darstellung des Schmelze-Scher-Verfahrens ausgehend vom BCP Pulver über die Heißpresse (p,T) zu den photonischen BCP-Filmen.

Zunächst wurde die HMW BCP Versuchsreihe (Kapitel 4.1.1) mit einem angestrebten PHEMA-Volumenanteil von 30 % und steigendem Molekulargewicht anhand ihres optischen Erscheinungsbildes und der TEM-Aufnahmen einiger ausgewählter Filme beurteilt. Abbildung 4-18 gibt die erhaltenen Filme unterteilt in größer und kleiner 25 vol.% PHEMA-Anteil mit zunehmendem Molekulargewicht wieder.

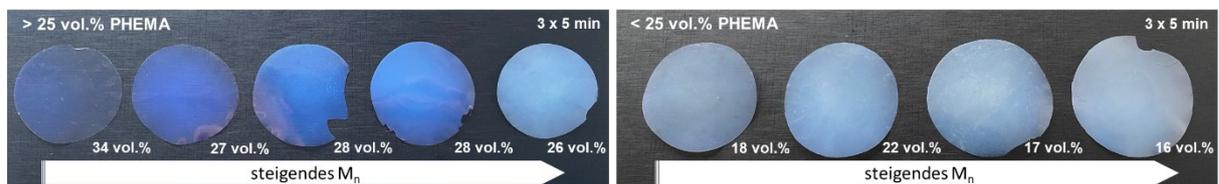


Abbildung 4-18: Abbildung der PS-*b*-PHEMA Versuchsreihe mit angestrebtem Volumenanteil des PHEMAS von 30 vol.% mit zunehmendem Molekulargewicht und abnehmendem PHEMA-Anteil von links nach rechts.

Es ist ersichtlich, dass die Filme mit mehr als 25 vol.% PHEMA-Anteil eine bläulichere Farbgebung aufweisen, Filme mit Anteilen darunter haben ein grüliches Erscheinungsbild, was auf eine stärkere diffuse Streuung hinweist. Hier konnten bei den Filmen mit 16 und 17 vol.% PHEMA hexagonal angeordnete Zylinder nachgewiesen werden, welche mit 18 vol.% PHEMA bereits nicht mehr eindeutig nachweisbar waren. Mit steigendem PHEMA-Anteil wird der Film zunehmend transparent, was zum einen daran liegt, dass der effektive Brechungsindex abnimmt und zusätzlich die Streuzentren/Reflexionsflächen abnehmen, da die Struktur von einem zweiphasigen in ein co-kontinuierliches System übergeht.

Im weiteren Verlauf der Studie wurden BCPs mit PHEMA-Anteilen nahe 50 vol.% angestrebt, um in den lamellaren Bereich zu gelangen. Auch wenn aufgrund der kinetischen Limitierung der Erhalt von HMW BCPs mit hohen PHEMA-Anteilen nicht trivial war, konnten durch stückweise Annäherung die gewünschten Materialien erfolgreich erhalten werden. Hierbei zeigten Polymere mit Volumenanteilen im Bereich von 20 bis 62 vol.% und Molekulargewichten über $140 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ eine definierte Wechselwirkung mit dem sichtbaren Licht. Tabelle 4-3 gibt eine Übersicht der erhaltenen Polymere mit den visuell wahrnehmbaren Farben ihrer verpressten Filme wieder. Hierbei stimmen die zu erkennenden Trends mit der Bragg-Gleichung überein (vgl. Kapitel 2.4). Es wird mit steigendem Molekulargewicht eine Rotverschiebung, bathochromer Effekt, der reflektierten Farbe beobachtet. Weiterhin ist eine Blauverschiebung, hypsochromer Effekt, aufgrund der Abnahme des n_{eff} mit zunehmendem PHEMA-Anteil zu erkennen. Da die Synthese der HMW BCPs aufgrund der Löslichkeit limitiert ist, konnte nicht der gesamte Spektralbereich des sichtbaren Lichts abgedeckt werden. In Folgearbeiten könnte die Limitierung durch die Etablierung einer RDRP in nicht-selektiven Lösungsmitteln umgangen werden, beispielsweise durch die effektive photo-iniferter Polymerisation in DMF.⁷⁵ Weiterhin können, ähnlich wie in zahlreichen Arbeiten zu photonischen Materialien aus PS-*b*-P2VP oder PS-*b*-P4VP bereits angewendet, Additive (organische Moleküle, Homopolymere, Nanopartikel etc.) hinzugefügt werden, um unter anderem die Domänen zu erweitern oder den Δn zu erhöhen.⁴¹⁰ Dies ist jedoch zukünftigen Arbeiten vorbehalten.

Tabelle 4-3: Übersicht der HMW BCPs unterteilt in Abhängigkeit der PHEMA-Volumenanteile und gelistet mit aufsteigendem Molekulargewicht. Dargestellt sind ebenfalls die berechneten Molekulargewichte und der Volumenanteil basierend auf ¹H-NMR und den THF-GPC Daten des PS-Homopolymers. Die Bestimmung des \mathcal{D} erfolgt anhand der DMF-GPC. Weiterhin ist die mit dem Auge wahrgenommene Farbgebung angegeben.

Polymer	$M_{n,cal} / \text{kg mol}^{-1}$	\mathcal{D}	$\varphi_{PHEMA} / \text{vol.}\%$	Farbe
$\varphi_{PHEMA} < 40 \text{ vol.}\%$				
PS ₈₅ - <i>b</i> -PHEMA ₃₅ ¹⁴⁰	140	1,27	0,35	Violett
PS ₇₀ - <i>b</i> -PHEMA ₃₀ ¹⁴⁵	145	1,13	0,30	Violett
PS ₇₆ - <i>b</i> -PHEMA ₂₄ ¹⁷⁴	174	1,33	0,24	Blau
PS ₇₉ - <i>b</i> -PHEMA ₂₁ ¹⁹¹	191	1,37	0,21	Blau-grün

PS ₈₀ - <i>b</i> -PHEMA ₂₀ ¹⁹⁵	195	1,26	0,20	Blau
PS ₇₄ - <i>b</i> -PHEMA ₂₆ ²⁷⁶	276	1,28	0,26	Türkis
PS ₇₃ - <i>b</i> -PHEMA ₂₇ ²⁸¹	281	1,32	0,27	Türkis
$\varphi_{PHEMA} > 40 \text{ vol. -\%}$				
PS ₆₀ - <i>b</i> -PHEMA ₄₀ ¹⁷⁵	175	1,17	0,40	Violett
PS ₄₉ - <i>b</i> -PHEMA ₅₁ ²²⁴	224	1,24	0,51	Blau-intensiv
PS ₃₈ - <i>b</i> -PHEMA ₆₂ ²³²	232	1,34	0,62	Blau
PS ₅₈ - <i>b</i> -PHEMA ₄₂ ²⁴³	243	1,29	0,42	Blau
PS ₅₂ - <i>b</i> -PHEMA ₄₈ ³²⁰	320	1,33	0,48	Türkis
$\varphi_{PHEMA} < 20 \text{ vol. -\%}$				
PS ₈₂ - <i>b</i> -PHEMA ₁₈ ³⁰⁷	307	1,16	0,18	diffus
PS ₈₅ - <i>b</i> -PHEMA ₁₅ ³⁴¹	341	1,19	0,15	diffus
PS ₈₄ - <i>b</i> -PHEMA ₁₆ ⁴²⁹	429	1,11	0,16	diffus

Da die Brillanz der optischen Eigenschaften der BCPs mit >40 vol.% intensiver wahrgenommen wurde und diese eine regelmäßigere Mikrostruktur als die BCPs mit <40 vol.% aufwiesen, wurde im weiteren Verlauf der Fokus auf die BCPs mit hohem PHEMA-Anteil gelegt. Abbildung 4-19 gibt die Mikrostrukturen anhand von REM-Aufnahmen wieder. Weiterhin sind die dazugehörigen Auf- und Durchsichten der freistehenden BCP-Filme dargestellt.

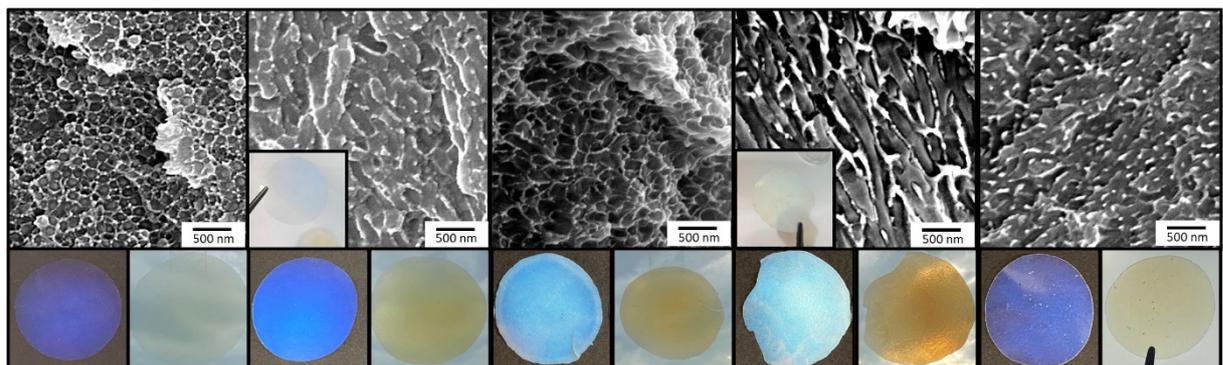


Abbildung 4-19: Darstellung der BCP-Filme mit PHEMA-Anteilen >40 vol.%. Die REM-Aufnahmen stellen die Mikrostrukturen der BCP Filme PS₆₀-*b*-PHEMA₄₀¹⁷⁵, PS₄₉-*b*-PHEMA₅₁²²⁴, PS₅₈-*b*-PHEMA₄₂²⁴³, PS₅₂-*b*-PHEMA₄₈³²⁰ und PS₄₈-*b*-PHEMA₅₂²³² von links nach rechts dar und geben Aufschluss über den Ordnungsgrad der Struktur. Die Photographien geben das Erscheinungsbild der Filme in Aufsicht und Durchsicht wieder.

Zur Untersuchung der optoelektronischen Eigenschaften wurden sowohl die Transmissions- als auch die Reflexionsspektren der Polymerfilme aufgenommen, welche in Abbildung 4-20 dargestellt sind.

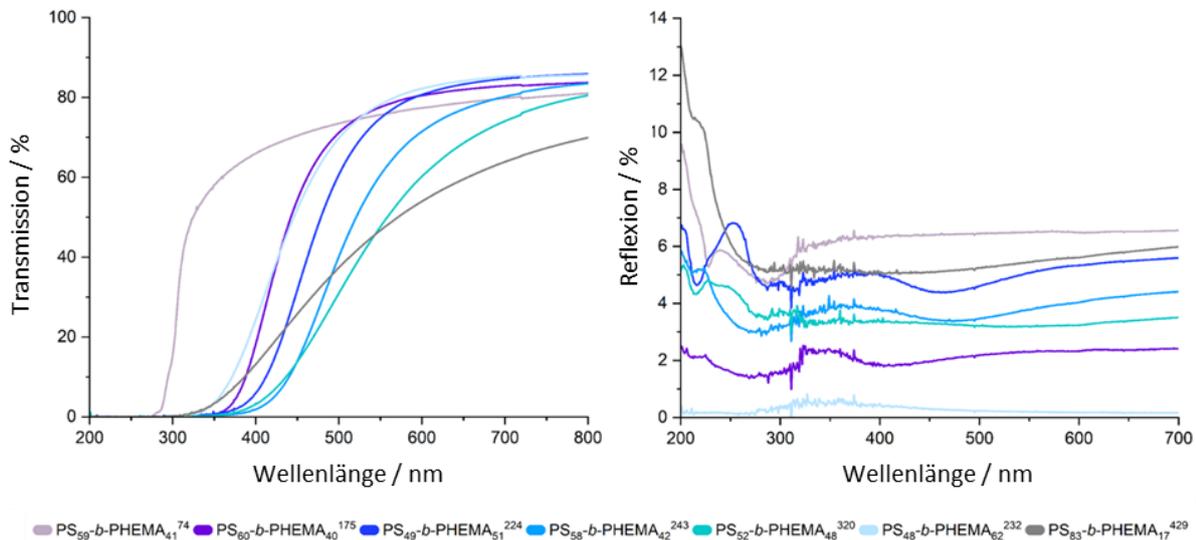


Abbildung 4-20: UV/VIS spektroskopische Untersuchungen der PS-*b*-PHEMA BCP-Filme hergestellt mit dem Schmelze-Scher-Verfahren. Transmissionsspektrum aufgenommen im 180° Winkel zum einfallenden Strahl mit Probe im 90° Winkel zum Strahl (Normale) (A). Reflexionsspektrum aufgenommen mit *Universal Measurements Accessory* (UMA) mit Probenversatz von 10° zur Normalen und Detektion bei 20° (B).

Abbildung 4-20 A zeigt die Transmissionsspektren der BCP-Filme, die scharfe Absorptionskanten aufweisen, wie sie bei Halbleitern mit Bandstruktur üblich sind (vgl. Kapitel 2.4). Mit steigendem Molekulargewicht konnte ebenfalls ein eindeutiger bathochromer Versatz der Spektren gemessen werden. Da die Absorption ebenfalls durch die chemische Struktur vom Polymer verursacht werden kann (siehe Kapitel 2.4), wurde zusätzlich ein farbloser, transparenter BCP-Film (PS₅₉-*b*-PHEMA₄₁⁷⁴) mit Domänengrößen im Bereich von 54 nm als Referenz vermessen, der im Graphen durch die hellgraue Linie repräsentiert wird. Die Absorptionskante der Referenz liegt bei ~300 nm, welche der Absorption des reinen PS-*b*-PHEMAs entspricht. Um den photonischen Charakter besser nachweisen zu können, wurde ebenfalls ein HMW BCP mit nur 17 vol.% vermessen. Die Absorptionskante ist abgeflacht und lässt eindeutig Wellenlängen unterhalb von 400 nm zu. Ebenfalls ist die Durchlässigkeit des längerwelligen Lichts vermindert, was das Erscheinungsbild der Filme (Abbildung 4-18) schon vermuten ließ. Somit kann mit Hilfe der Einordnung zunächst eine definierte Wechselwirkung des Lichtes mit der Struktur nachgewiesen werden. Ein weiteres charakteristisches Merkmal eines photonischen Materials ist die definierte Reflexion des verbotenen Wellenlängenbereiches, die jedoch nur bei konstruktiver Interferenz und ausreichend hohem Brechungsindex auftritt. Abbildung 4-20 B gibt die Reflexionsspektren wieder. In der Tat weisen die Spektren der Filme eine erhöhte Reflexion des zu erwartenden Wellenlängenbereiches auf, auch wenn sie nur sehr gering ausfällt. Die geringe Intensität ist wahrscheinlich dem niedrigen Brechungsindex ($n_{\text{eff}} = \sim 1,55$) als auch der nicht hochgeordneten geometrischen Struktur zu zuschreiben, wobei letzteres die Wahrscheinlichkeit von

destruktiven Interferenzen erhöht. Neben den Reflexen im sichtbaren Bereich sind zusätzlich deutliche Reflexe unter 300 nm zu sehen, die eventuell Rückschlüsse auf die Anteile der geometrischen Struktur geben, worauf hier jedoch nicht weiter eingegangen wird, da die ergänzende Analytik nicht zur Verfügung stand und die SAXS, wie bereits zuvor erwähnt, den Messbereich nicht abdecken konnte. Weiterhin ist auffällig, dass die dünnere Referenz (hellgrau) mit der lamellaren Mikrostruktur mit Domänengrößen unterhalb von 50 nm eine geringere Transmission sowie eine höhere Reflexion im Vergleich zu den photonischen Filmen aufweist, was sich entgegen der Annahme verhält.

Weitere Merkmale der photonischen Materialien sind die variierenden Interaktionen mit dem sichtbaren Licht in Abhängigkeit des Einfallswinkels sowie der Polarisation des Lichtes. Um dies zu überprüfen wurden zusätzlich winkelabhängige UV/VIS-Messungen durchgeführt. Abbildung 4-21 zeigt exemplarisch am Beispiel des BCPs $PS_{49}\text{-}b\text{-}PHEMA_{51}$ ²²⁴ das winkelabhängige Verhalten bei der Verwendung von unpolarisiertem und p- sowie s-polarisiertem Licht. Anhand des Transmissions- und Reflexionsspektrums wird deutlich, dass diese Merkmale ebenfalls in diesem Film vorhanden sind.

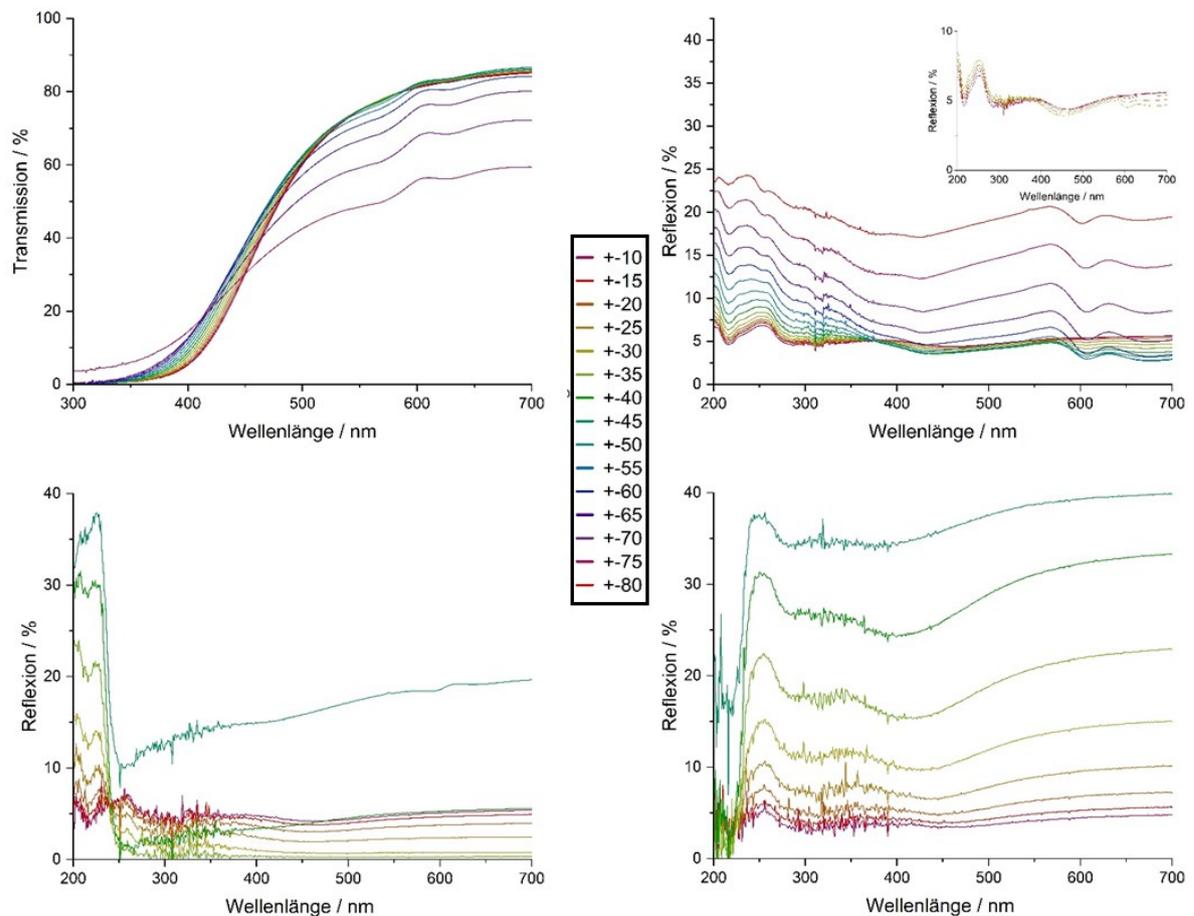


Abbildung 4-21: Winkelabhängige UV/VIS spektroskopische Untersuchungen des $PS_{49}\text{-}b\text{-}PHEMA_{51}$ ²²⁴ BCP-Films. Transmissionsspektrum (A) und Reflexionsspektrum (B) mit unpolarisiertem Licht. Reflexionsspektrum mit s- (C) sowie p-polarisiertem Licht (D). Die Proben wurden winkelabhängig mit UMA vermessen und die Gradzahl benennt den Probenversatz von der Normalen, wobei die Transmission 180° zum Strahl und die Reflexionen beim doppelten Einfallswinkel detektiert wird.

Dem Transmissionspektrum ist ein sukzessiver Versatz der Absorptionskante zu niedrigeren Wellenlängen mit kleinerem Einfallswinkel zu entnehmen. Zudem wird die erwartete Abnahme in der Transmission mit erhöhter Wegstrecke durch den Film beobachtet. Nicht erwartungsgemäß sind jedoch die Resonanzphänomene oberhalb von 500 nm, die sowohl im Transmissions- als auch im Reflexionsspektrum zu beobachten sind. Im Reflexionsspektrum ist zunächst, bei der senkrechten Aufsicht, eine signifikante Reflexion im UV-Bereich zu sehen ~ 250 nm, gefolgt von einer schwach ausgeprägten Bande im violetten-blauen Bereich ~ 410 nm, welche für die Blaufärbung verantwortlich ist. Im Anschluss ist wieder ein leichter Anstieg in der Reflexion (500-700 nm) zu erkennen der hingegen in der Farbgebung keinen wahrnehmbaren Beitrag leistet. Mit abnehmendem Betrachtungswinkel verschiebt sich die blaue Bande in den violetten Bereich und der Anteil im langwelligen Bereich nimmt ab. Weiterhin erscheinen zwei zunächst schwach ausgeprägte Banden bei 570 nm (grünlich-gelb) und 630 nm (orange). So ist bei einem Betrachtungswinkel von 45° kaum noch ein Blauanteil zu erkennen, worauf im Anschluss die Reflexion im UV-Bereich deutlich zunimmt, begleitet von der Zunahme und stärkeren Ausprägung der langwelligen Banden (Abbildung 4-21 B). Das beschriebene Verhalten wird durch das Erscheinungsbild der Filme, welche in Abbildung 4-22 dargestellt sind, unterstützt.



Abbildung 4-22: BCP-Filme sortiert nach Molekulargewicht angefangen mit dem transparenten PS_{65} -*b*- $PHEMA_{35}$ ¹⁴⁰ a), PS_{60} -*b*- $PHEMA_{40}$ ¹⁷⁵ b), PS_{49} -*b*- $PHEMA_{51}$ ²²⁴ c), PS_{58} -*b*- $PHEMA_{42}$ ²⁴³ d) und dem türkisenen PS_{52} -*b*- $PHEMA_{48}$ ³²⁰ e).

Die Graphen in der Abbildung 4-21 C und D zeigen die Spektren aufgenommen mit s- und p-polarisiertem Licht. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Probe unterschiedlich mit den polarisierten Anteilen interagiert. Während das p-polarisierte Licht die Wellenlängen des UV-Bereiches stark reflektiert, wird der s-polarisierte Anteil des Lichts vollständig absorbiert. Beide Polarisations Ebenen zeigen die Reflexion im blauen Spektralbereich, die mit abnehmendem Einfallswinkel eine Verschiebung in den violetten Bereich aufweist. Zudem scheinen beide Polarisierungen miteinander zu interferieren, da die zu erkennenden Resonanzen im langwelligen Bereich aus Abbildung 4-21 B erst durch die Anwesenheit beider Polarisierungen entsteht, zuvor jedoch nichts auf die Entwicklung hinweist (siehe Abbildung 4-21 C und D). Hier weisen die Spektren beider Polarisations Ebenen lediglich einen Anstieg und stetigen Verlauf im langwelligen Bereich auf. Anhand der UV/VIS-Messungen konnte bereits eine Korrelation

zwischen der Mikrostruktur und dem Erscheinungsbild der Filme nachgewiesen werden. Zuvor zeigten die REM-Aufnahmen (Abbildung 4-19) eine regelmäßige Struktur, die auf co-kontinuierliche Phasen hindeuten. Besonders regelmäßig erschien hierbei der Film des PS₆₀-*b*-PHEMA₄₀¹⁷⁵ BCPs. Zur besseren Beurteilung der Mikrostrukturen wurden ebenfalls TEM-Aufnahmen der im Fokus stehenden Dünnschichten angefertigt, welche die Zuordnung der Phasen zulässt (siehe Abbildung 4-23). Die hellen Bereiche identifizieren die PHEMA-Domänen und die dunklen Bereiche repräsentieren das PS. Es ist eine deutliche Phasenseparation zu sehen, jedoch ohne eine wiederkehrende geometrische Struktureinheit, dennoch wirken die Strukturen regelmäßig. Um die Regelmäßigkeit beurteilen zu können, wurden die TEM-Aufnahmen mit Hilfe der Software Image J in das jeweilige Fourier-Bild transferiert. Die Bilder des Fourier-Raums unterstützen die Regularität der Struktur und zeigen Strukturelemente mit vergleichbarer Dimension und Abständen zueinander an, welches auf eine hyperuniforme Struktur hinweist. Je regelmäßiger die Struktur, desto definierter ist die Fourier-Funktion, welche wiederum Rückschlüsse auf die zu erwartende Streu- und Dichtefunktion des abgebildeten Bereichs zulässt. Am definiertesten ist der Fourier-Raum der Filme PS₆₀-*b*-PHEMA₄₀¹⁷⁵ und PS₄₉-*b*-PHEMA₅₁²²⁴. Diese besaßen ebenfalls ausgeprägtere Reflexionen bei den UV/VIS-Analysen und wiesen eine reinere Farbgebung auf. Die zweidimensionale Bildgebung lässt aufgrund der undefinierten Struktur keine Beurteilung der dreidimensionalen Struktur zu. Die einzigen Hinweise auf die co-kontinuierliche Struktur sind wenige ineinander übergreifende Domänen als auch generell die dichte Packung der Strukturelemente. Neben der Farbgebung der Filme konnte weiterhin ein Fluoreszenz-Effekt wahrgenommen werden, weshalb der Versuch angestrebt wurde, die dreidimensionale Struktur mittels konfokaler Fluoreszenzmikroskopie nachzuweisen. Ähnlich wie bei der SAXS, wo das obere Limit der Messmethode erreicht wurde, ist bei dieser Methode das untere Limit erreicht, weswegen die Auflösung von Strukturen unter 200 nm nur schwer möglich ist. Dennoch gelang es erfolgreich mittels *z-stack* Aufnahmen der Filme zu erhalten und eine Netzwerkstruktur für die PS-*b*-PHEMA Filme mit PHEMA-Anteilen größer 40 vol.% nachzuweisen. Beim PS₆₀-*b*-PHEMA₄₀¹⁷⁵ Film, welches das geringste Molekulargewicht besitzt, ist ein höheres Rauschen zu erkennen, was auf die zuvor erwähnte Limitierung zurückzuführen ist. Des Weiteren sind die Fluoreszenz-Aufnahmen bei gleichen Intensitätseinstellungen dargestellt. Hier zeigen Filme, die weniger transparent sind und somit eine höhere Streuung aufweisen, eine stärkere Fluoreszenz.

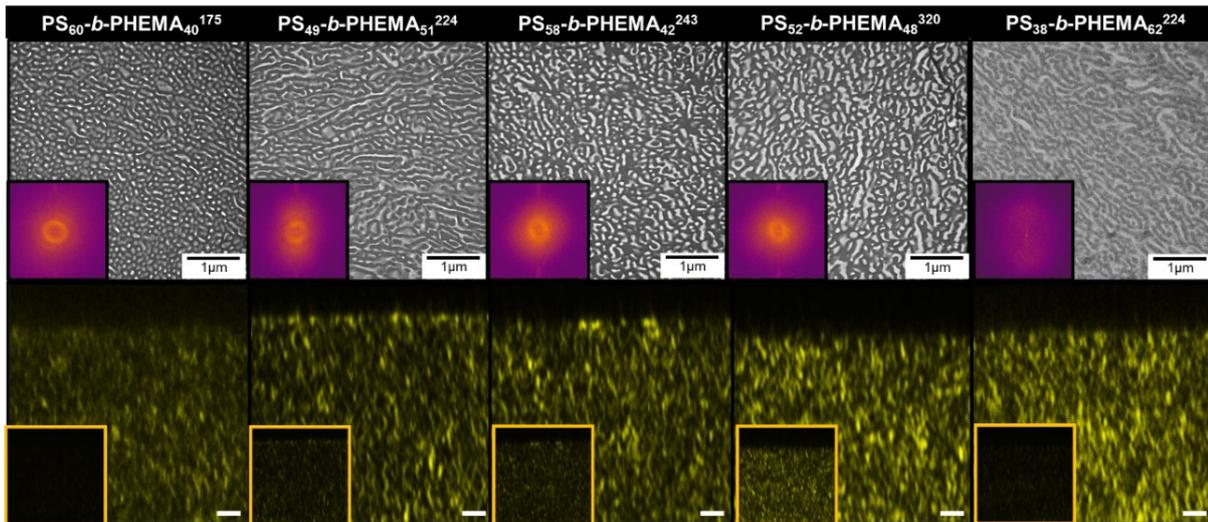


Abbildung 4-23: Visualisierung der Mikrostruktur der PS-*b*-PHEMA Filme. TEM-Aufnahmen mit PHEMA-Domänen in hell und PS-Domänen in dunkel, sowie die Fourier-Transformation der dargestellten Aufnahmen (obere Reihe). Konfokale Fluoreszenzmikroskopie vom Querschnitt mittels z-stack Aufnahme mit optimierten Intensitäten sowie in klein bei gleicher Intensitätseinstellung (untere Reihe).

Die Analysen der Domänengrößen erfolgten aufgrund der Unregelmäßigkeiten mittels Image J Software unter Verwendung der Feret-Dimensionsgrößen. In Tabelle 4-4 sind die erhaltenen Größen der zuvor diskutierten Filme aufgelistet. Wird davon ausgegangen, dass $d_{F(min),PHEMA}$ die beste Näherung der Domänengröße des PHEMAS darstellt, ergibt sich beispielsweise für PS₄₉-*b*-PHEMA₅₁²²⁴ eine Periodengröße von 123 nm, was mit der Größe von $a_{\lambda refl.} = 126$ nm, welche über die Bragg-Gleichung ermittelt wurde, übereinstimmt. Die Domänengrößen der anderen Filme sind allerdings alle überbestimmt, befinden sich aber in der Größenordnung um mit dem sichtbaren Licht zu interagieren. Die größeren Abweichungen könnten an der größeren Varianz in den Strukturgrößen und somit höheren Unordnung des Systems liegen, sowie an der Qualität der Aufnahmen. Weiterhin ist zu beachten, dass im Fall von komplexen nanostrukturierten Materialien ebenfalls Anomalien der Materialeigenschaften (n und ϵ) auftreten können und somit die berechneten Werte über die Bragg-Gleichung nicht mehr valide sind.

Tabelle 4-4: Übersicht der BCP-Filme mit den erhaltenen Reflexionswellenlängen sowie der sich daraus ergebenden Ebenenabstände berechnet anhand der Bragg-Gleichung und n_{eff} sowie die durch die Bildanalysen erhaltenen Volumenanteile vom PHEMA, die Feret-Durchmesser sowie die minimalen Feret-Durchmesser. Dimension der Periode $a_{F(min)}$ mit $d_{F(min),PHEMA}/\phi_{PHEMA}$.

Polymer	$\lambda_{refl.}/$ nm	$a_{\lambda refl.}/$ nm	Vol.%	$d_{F,PHEMA}/$ nm	$a_{F(min)}/$ nm
PS ₅₉ - <i>b</i> -PHEMA ₄₁ ⁷⁴	229-287 (239)	79	43.6	39,7 (10,3)	24
PS ₆₀ - <i>b</i> -PHEMA ₄₀ ¹⁷⁵	272-404 (325)	107	42.9	115,5 (63,2)	147

PS ₄₉ - <i>b</i> -PHEMA ₅₁ ²²⁴	216-287 (252)	84	47.6	183,0 (58,7)	123
	289-462 (381)	126			
PS ₅₈ - <i>b</i> -PHEMA ₄₂ ²⁴³	229-270 (225)	74	42.7	161,1 (83,9)	196
	288-466 (374)	123			
PS ₅₂ - <i>b</i> -PHEMA ₄₈ ³²⁰	281-311 (227)	75	46.4	196,6 (98,8)	213
	326-533 (403)	133			
PS ₄₈ - <i>b</i> -PHEMA ₆₂ ²³²	275-495 (374)	124	44.8	189,2 (89,2)	199
PS ₈₃ - <i>b</i> -PHEMA ₁₇ ⁴²⁹	213-269 (214)	69	13.6	61,2 (37,9)	279

Um die Natur der Fluoreszenz näher zu analysieren, wurde zunächst versucht die fluoreszierende Phase zu identifizieren. Durch die selektive Färbung der PHEMA-Domäne mit einer methanolischen Rhodamin-Lösung konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei der fluoreszierenden Domäne eindeutig um das PHEMA handelt (siehe Abbildung 4-24).

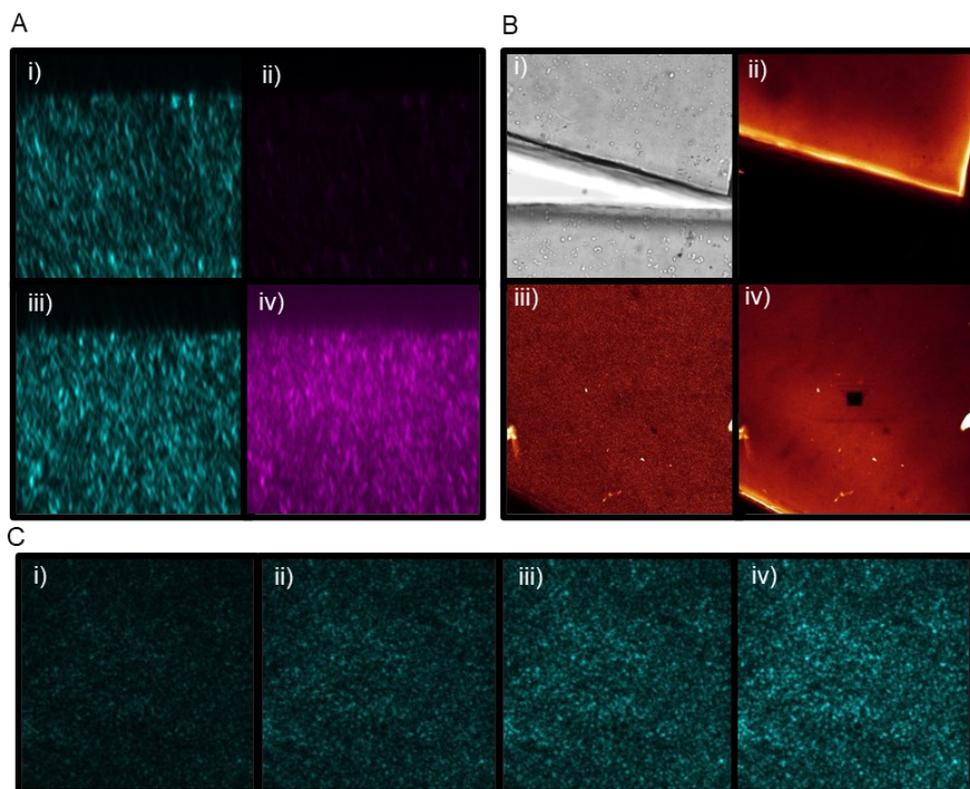


Abbildung 4-24: Konfokale fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen des PS₄₉-*b*-PHEMA₅₁²²⁴ Films. A: Direkte Gegenüberstellung eines unbehandelten BCP Films (i,ii) mit einem Film, der mit einer methanolischen Rhodamin-Lösung infiltrierte (iii,iv) bei 405 nm und bei 638 nm (i,iii) anhand des Querschnitt mittels *z-stack* Aufnahme. B: Nachweis auf makroskopischer Ebene im direkten Vergleich anhand einer Durchsicht- und Fluoreszenzaufnahme (i,ii) und Indiz für die strukturinduzierte Fluoreszenz durch die Gegenüberstellung der Fluoreszenz nach lokalem Einbrennen mit dem Laser bei 405 nm (iii) und 638 nm (iv). C: Lineares Intensitätsverhalten mit Steigerung der Intensitätsstärke des Lasers.

Weiterhin zeigt die Langzeitstabilität der Fluoreszenz, dass es sich nicht um ein herkömmliches Fluorophor, wie beim Rhodamin, handelt. Dies wird durch die Linearität der Intensität mit steigender Laserintensität unterstützt (siehe Abbildung 4-24). Die Fluoreszenz wird zudem von einem relativ breiten Wellenlängenbereich induziert ($\lambda_{ex} = 405 - 640 \text{ nm}$), was für einen komplexeren Ursprung der Fluoreszenz spricht und den Effekt einer Lichtleitung vermittelt. Bei einem klassischen Lichtleiter wird das Licht über das optisch dichtere Material geleitet, welches hier die PS-Domäne darstellt. Da jedoch die PHEMA-Domäne die Fluoreszenz zeigt, deuten die Phänomene auf eine durch Clusterbildung induzierte Emission (CTE) hin, welche oft bei polarisierbaren Strukturen (C-O), die in ihren Freiheitsgraden eingeschränkt vorliegen, beobachtet werden kann, wie z.B. bei elektro-gesponnenen PAN-Fasern.^{679, 680}

Um die Fluoreszenz etwas genauer zu beurteilen, wurden zusätzlich zu den Mikroskopieaufnahmen fluoreszenz-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Hierzu wurden die Anregungs- und Emissionsspektren der verschiedenen BCP-Filme aufgenommen, welche der Abbildung 4-25 zu entnehmen sind. Zur Referenzierung wurde ebenfalls das PS und PS-*b*-PHEMA Pulver vermessen, um den Einfluss der Mikrostruktur beurteilen zu können. Die Anregungs- und Emissionsspektren der Pulver zueinander unterscheiden sich bis auf die zusätzliche Bande, die als leichte Schulter bei ca. 285 nm im Anregungsspektrum zu erkennen ist und der abnehmenden Fluoreszenz, kaum. Die Filme, welche lediglich in der Struktur variieren, zeigen einen deutlichen Unterschied im Anregungsspektrum. Interessanterweise weisen die nicht photonischen Filme PS₅₉-*b*-PHEMA₄₁⁷⁴ (Hellgrau) und PS₈₃-*b*-PHEMA₁₇⁴²⁹ (Dunkelgrau) eine stark verminderte Anregung im Bereich des Polystyrols auf, welches unabhängig von der Zusammensetzung des BCPs ist. Weiterhin ist zu erkennen, dass die HMW BCPs zusätzliche Absorptionsbanden im Bereich von 280 bis 350 nm zeigen, welche sich zueinander nur marginal unterscheiden. Alle Polymerproben zeigen keine signifikante Anregung durch Licht der Wellenlängen im Bereich von 350 bis 550 nm. Bei der Betrachtung der zugehörigen Emissionsspektren ist eine vergleichbare Abhängigkeit zu beobachten. Die Pulver sowie der nanostrukturierte Film des PS₅₉-*b*-PHEMA₄₁⁷⁴ weisen bei der Emission den gleichen Spektralbereich auf, allerdings ist die Emission bei dem Film stark vermindert. Die HMW BCPs zeigen ebenfalls bei der Emission einen breiteren Wellenlängenbereich. Zudem zeigen sie eine deutlich stärkere Fluoreszenz im Vergleich zum PS₅₉-*b*-PHEMA₄₁⁷⁴, was jedoch an der Größenordnung der Struktur und somit eventuell am internen Reflexionsvermögen liegen könnte, da auch der Film PS₈₃-*b*-PHEMA₁₇⁴²⁹ eine deutlich erhöhte Emission aufweist. Um den Einfluss der zusätzlichen Banden der HMW BCPs zu beurteilen, wurden die Emissionsspektren mit einer Anregungswellenlänge von 310 nm vermessen, welche in Abbildung 4-25 B mit unterbrochenen Linien dargestellt sind. Es ist zu erkennen, dass die Emission mit steigendem Molekulargewicht immer mehr in den bathochromen Bereich verschoben werden kann.

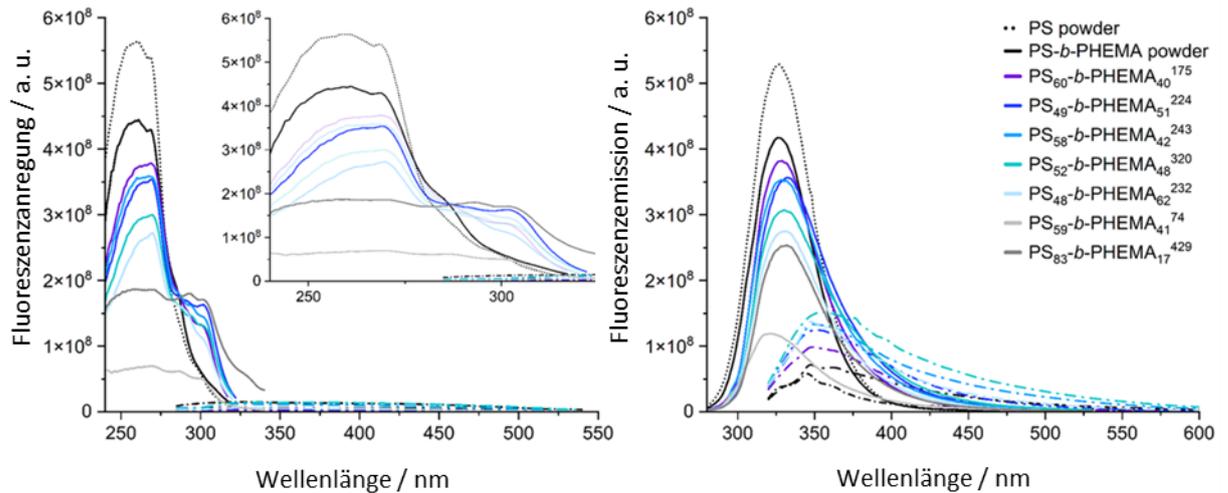


Abbildung 4-25: Charakteristische Fluoreszenzeigenschaften untersucht mittels Anregungsspektren (links) im Wellenlängenbereich von 240 bis 317 nm (fett) und 285 bis 540 nm (gestrichelt) und Emissionsspektren (rechts) bei einer Wellenlänge von 270 nm (fett) und 310 nm (gestrichelt). Die Vergrößerung der Anregungsspektren verdeutlicht die unterschiedlichen Merkmale aufgrund der Mikrostruktur im Vergleich zum Polymerpulver (schwarze Linien).

Beim Vergleich des Anregungsspektrums mit dem Transmissionsspektrum (siehe Abbildung 4-25), welches invertiert dem Absorptionsspektrum entspricht, wird deutlich, dass die vollständige Absorption im Bereich von 325 nm bis zur jeweiligen Absorptionskante vorwiegend durch die Mikrostrukturierung hervorgerufen wird. Zudem deutet das erweiterte Anregungsspektrum sowie der verbreiterte Emissionsbereich bei gleichen chemischen Strukturelementen auf eine Überlagerung ähnlicher Energieniveaus hin, welches letztendlich zu einer Bandstruktur führt.

Mit den hier vorgestellten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe des etablierten Schmelze-Scher-Verfahrens freistehende BCP-Filme wahrscheinlich mit einer ungeordneten hyperuniformen Struktur aus HMW PS-*b*-PHEMA ($\varphi_{PHEMA} > 40$ vol.%) hergestellt werden konnten, welche komplexe photonische Eigenschaften aufweisen. Hierunter gehört der Erhalt von Absorptionskanten wie bei einem Halbleiter, eine erweiterte Fluoreszenz eventuell in Form des CTEs, sowie den Erhalt einer schwachen Reflexionsfarbe, die der Stop-Bande entspricht sowie interessante Resonanz-Effekte.

Auch wenn die Farbgebung aufgrund des geringen n_{eff} nicht der Farbintensität der üblichen BCP-basierten photonischen Materialien entspricht, kann das System dennoch als Sensor, bevorzugt in Transmission, verwendet werden. Aufgrund der gegensätzlichen Polaritäten und der PS-Domäne als Hauptkomponente, lassen sich stabile, reversibel-quellbare Filme herstellen, die als Freisetzungssysteme oder einfach nur als Lösungsmittelsensoren fungieren. Abbildung 4-26 A zeigt hierzu die Quellung mit Methanol für die verschiedenen photonischen Filme nach 3 min sowie nach 10 min. Die co-kontinuierliche Struktur der BCP-Filme macht die vollständige und schnelle Quellung der $\sim 150 \mu\text{m}$ dicken Filme erst möglich. Beim Quellvorgang dringt das polare Lösungsmittel ausschließlich in die PHEMA-Phasen ein, hierdurch nimmt Δn zu, was trotz eines geringeren n_{eff} im Vergleich zum unbehandelten Film, zu einer Vergrößerung der photonischen Bandlücke und zu einer bathochromen Verschiebung führt. Aufgrund der

Reorganisation der PHEMA-Ketten kann eine geringe Farbänderung im ersten Zyklus eines Quellvorgangs wahrgenommen werden. Da die PS-Phase jedoch die PHEMA-Domänen begrenzt und diese die Struktur beibehält, fallen die Änderungen sehr gering aus. Bei den nachfolgenden Quellvorgängen kann eine schnellere Lösungsmittelaufnahme sowie eine gleichbleibende Farbgebung nach dem Trocknen beobachtet werden. Der $PS_{48}\text{-}b\text{-PHEMA}_{62}^{232}$ Film zeigt aufgrund des hohen PHEMA Gehaltes (>60 vol.-%) kein reversibles Verhalten. Es wurde ebenfalls exemplarisch das Farbverhalten des $PS_{49}\text{-}b\text{-PHEMA}_{51}^{224}$ Films bei der Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel verfolgt. Hier konnten in Abhängigkeit zur Affinität mit dem Lösungsmittel sowie des Brechungsindex unterschiedliche Farbänderungen wahrgenommen werden. Zusätzlich wurde der Erhalt der Strukturgrößen und Strukturelemente mittels AFM nachgewiesen, welches der Abbildung 4-26 C zu entnehmen ist. Es ist zu beobachten, dass die PHEMA-Phase herausquillt, aber die grundlegende Struktur gleichbleibt. Dass die Phase im Randbereich nicht komplett die ursprüngliche Ebene mit der PS-Phase einnimmt, entspricht der physikalischen Logik, da die PHEMA Ketten aufgrund der entstandenen Kante und dem anschließenden Quellen einen höheren Freiheitsgrad erlangen und in dem zur Verfügung stehenden Raum den energetisch günstigsten Zustand einnehmen. Dies ist jedoch im Film durch das dreidimensionale *Confinement* der stabilen PS-Phase nicht möglich.

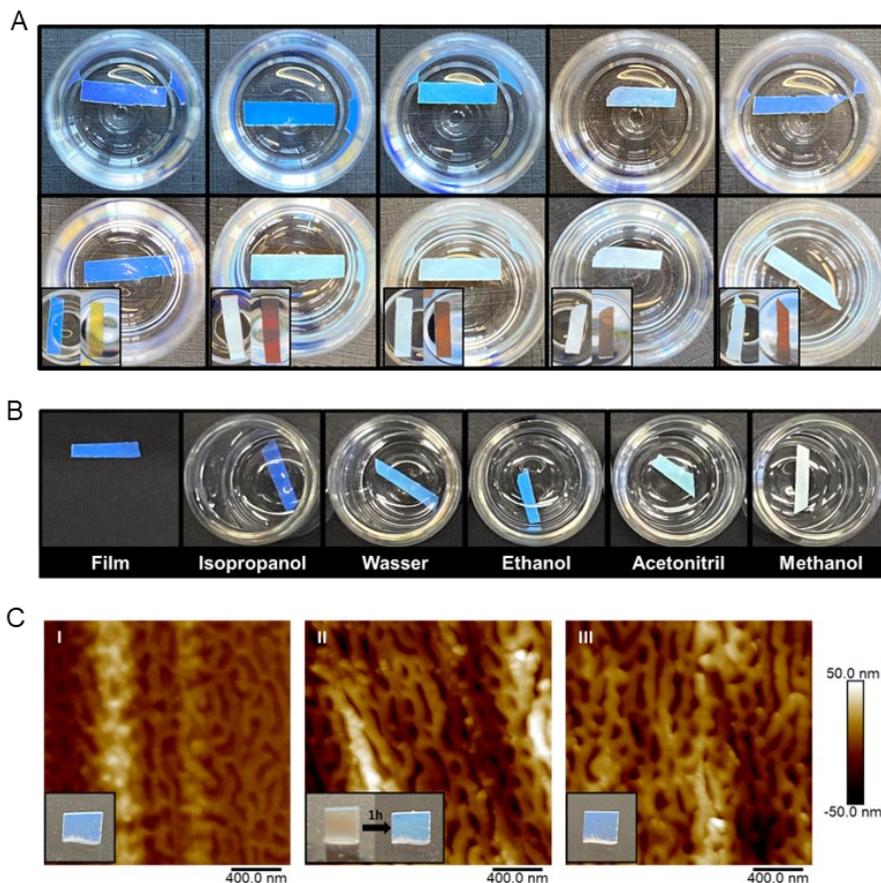
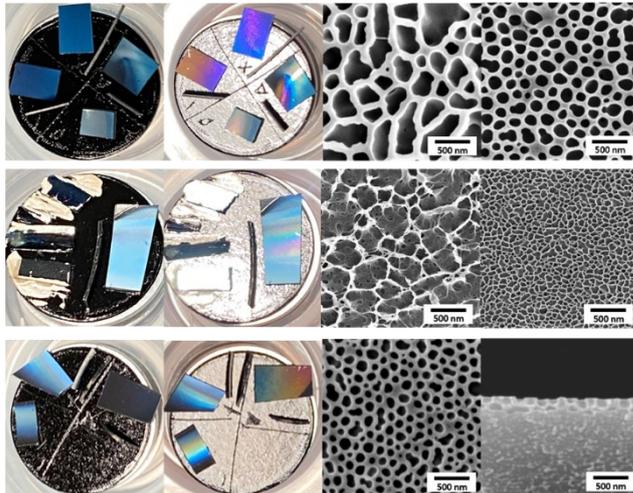


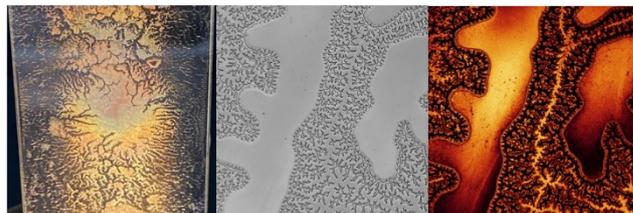
Abbildung 4-26: Stimuli-responsives Verhalten von $PS\text{-}b\text{-PHEMA}$ BCPs via Schmelze-Scher-Verfahren. A: Gezeigt sind die BCP Filme $PS_{60}\text{-}b\text{-PHEMA}_{40}^{175}$, $PS_{49}\text{-}b\text{-PHEMA}_{51}^{224}$, $PS_{58}\text{-}b\text{-PHEMA}_{42}^{243}$, $PS_{52}\text{-}b\text{-PHEMA}_{48}^{320}$ und $PS_{48}\text{-}b\text{-PHEMA}_{52}^{232}$ von links nach rechts im trockenen Zustand und nach 10 min in Methanol als Aufsicht, sowie nach 1 h in Aufsicht und Durchsicht. B: Lösemittelabhängige Responsivität exemplarisch am BCP-Film $PS_{49}\text{-}b\text{-PHEMA}_{51}^{224}$. C: AFM-Aufnahmen im Querschnitt des Films vor und nach der Quellung des BCP-Films $PS_{49}\text{-}b\text{-PHEMA}_{51}^{224}$ in Methanol.

Neben den hier vorgestellten neuartigen mikrostrukturierten Filmen konnten die HMW BCP ebenfalls zur Herstellung optisch aktiver Dünnschichten, Mizellen sowie Gelen (siehe Abbildung 4-27) verwendet werden, welches im Folgenden nur visualisiert wird, jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht systematisch untersucht wurde.

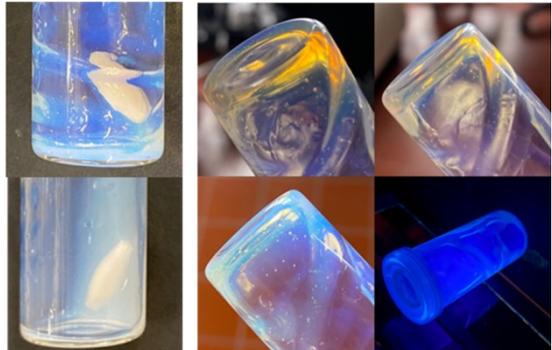
Dünnsfilm auf PS selektiver Oberfläche



Dünnsfilm zwischen Objektträger



Gel



Mizellen

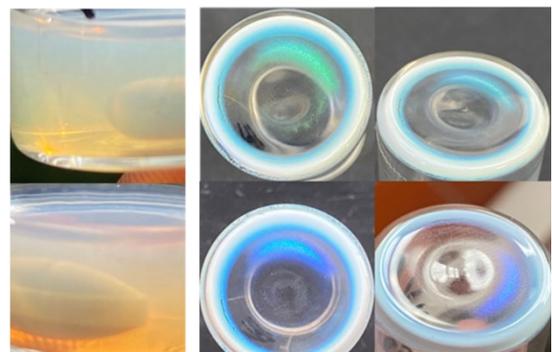


Abbildung 4-27: Photographische Aufnahmen von PS-*b*-PHEMA Dünnsfilmen, Gelen und Mizellen.

Anhand der Dünnsfilme auf PS selektiver Oberfläche kann bereits erahnt werden, dass sich diese Polymere ebenfalls hervorragend für Membranen eignen, welches ebenfalls der Fokus des nächsten Kapitels darstellt

4.1.4 Anwendung der Click-Blockcopolymeren in der Membrantechnik

Bereits in Kapitel 4.1.1 wurde die neue Synthesestrategie zur Herstellung von Blockcopolymeren via Thiol-Maleimid Click-Reaktion präsentiert. Mit dem modularen Konzept wird eine günstigere und technisch weniger aufwendige Herstellung von amphiphilen BCPs mit bereits industriell etablierten Polymerisationstechniken ermöglicht, allein durch geringfügige Anpassungen. So ist der Vertrieb von verschiedenen funktionalisierten Homopolymeren für etablierte Systeme denkbar. Der Kunde erhält hierdurch die Möglichkeit, flexibel nach Bedarf die BCPs mittels einer einfachen und skalierbaren Synthese herzustellen und dies ohne Schutzgas bei normalen Umgebungsbedingungen. Diese etablierte Synthesestrategie führte zu

engverteilten PS-*b*-PHEMA BCPs mit Molekulargewichten $>100\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, welche generell geeignet zur Herstellung der SNIPS-Membranen sein sollten. Wie bereits zuvor schon angemerkt (siehe Kapitel 4.1.1), unterscheiden sich die physikochemischen Eigenschaften im Vergleich zu den sequenziellen BCPs nachweisbar, was zum einen auf die Änderung der Taktizität beider Blöcke zurückzuführen ist und zum anderen der Einfluss der Click-Verbindungsstelle auf das Separationsverhalten nicht zu unterschätzen ist, wie die Literatur zeigt.^{681, 682} Somit war zu überprüfen, ob sich die erhaltenen Click-BCPs in hochgeordnete SNIPS-Membranen überführen lassen oder hierfür eine aufwendige Anpassung der Parameter notwendig ist.

Zur Beurteilung der Qualität der synthetisierten Blockcopolymeren dient oft die Herstellung einer stark verdünnten Mizellen-Lösung und die anschließende Charakterisierung der gebildeten Mizellen mittels TEM. Bereits bei der Herstellung der Mizellen-Lösung konnte nach kurzer Zeit visuell ein unterschiedliches Verhalten der BCPs beobachtet werden. Die Click-BCPs besaßen eine deutlich geringere c_{CMC} im Vergleich zu den sequenziell hergestellten BCPs. Damit ging eine schnelle Aggregatbildung einher, wodurch eine anisotrope Mizellen-Lösung entstand. Die Gegenüberstellung mit den HMW BCPs der photonischen Materialien, welche nicht nur deutlich größer sind, sondern zudem einen deutlich höheren Packungsgrad besitzen, macht das stark abweichende Verhalten deutlich, denn bei vergleichbaren Konzentrationen, wiesen die sequenziellen Polymere eine stabile Mizellen-Lösung auf, bei der selbst nach einem Tag keine visuell wahrnehmbaren Aggregate zu verzeichnen waren. Abbildung 4-28 zeigt exemplarisch die Mizellen des PS-*b*-PHEMAs im Vergleich zu den PS-*click*-PHEMA. Hierbei weisen die HMW PS-*b*-PHEMA monomodale sphärische Mizellen auf, wohingegen die Click-BCPs zusätzlich zu den monomodalen sphärischen Mizellen bereits nach wenigen Minuten nanostrukturierte Aggregate sowie *rod-like* und Tripod-Mizellen aufwiesen. Da es sich bei den Aggregaten um hochgeordnete Architekturen handelt, bestehen keine Bedenken, dass diese BCPs ebenfalls eine hochgeordnete Membran erzeugen.

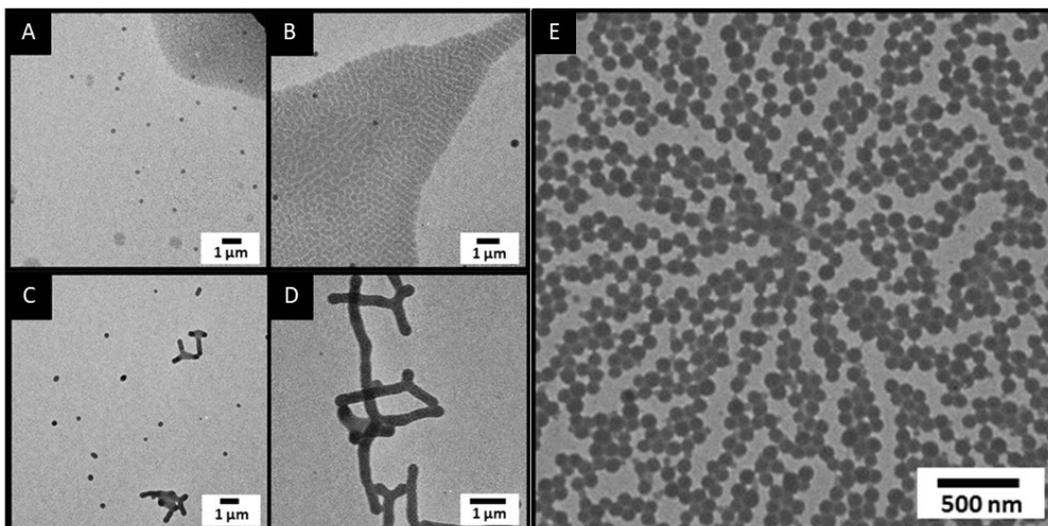


Abbildung 4-28: TEM-Aufnahmen der BCP-Strukturen und Mizellen von PS₁₀₄₅-*b*-PHEMA₁₈₅ (A, B) und PS₇₂₇-*b*-PHEMA₁₁₉ (C, D) hergestellt durch die Zugabe von Methanol zu einer THF-Polymerlösung (0,01 gew.%) sowie von hochmolekularem PS₁₄₆₈-*b*-PHEMA₂₀₇ synthetisiert über sequenzielle anionische Polymerisation und hergestellt als 0,05 gew.% Mizellenlösung. Sphärische Mizellenstrukturen sind trotz hoher Mizellendichte zu sehen.

Die Herstellung der SNIPS-Membran erfolgte nach den etablierten Parametern von S. Schöttner³³⁶ mit jeweils nur einem Versuch auf Polyester-Nonwoven als auch Cellulose-Blättern aus Linters. Weiterhin wurde überprüft, ob LiCl als Salzzusatz im Austausch zum umweltschädlichen CuCl₂ ebenfalls vergleichbar effizient angewendet werden kann, wie bereits von Schöttner in Form der Amin-haltigen SNIPS-Membranen gezeigt wurde.³³⁹ An dieser Stelle lag der Fokus stets in der sukzessiven Optimierung des Fußabdrucks durch die Verwendung nachhaltigerer Materialien und umweltfreundlichen Substanzen, soweit wie möglich.

Zunächst wurden 30 gew.%ige Polymerlösungen der BCPs PS₇₂₇-*b*-PHEMA₁₁₉ (89/11 gew.%), PS₁₀₄₅-*b*-PHEMA₁₈₅ (86/14 gew.%) sowie des reproduzierten PS'₁₀₄₅-*b*-PHEMA'₁₈₅ (86/14 gew.%) und des Terblockcopolymer PS₇₂₇-*b*-PHEMA₂₀₇-*b*-PTFEMA₁₇ (72/25/3 gew.%) mit einem Lösungsmittelgemisch aus THF/DMF/Dioxan (2/1/1 gew.%), hergestellt. Anschließend wurden entsprechend die Salzlösungen hinzugegeben, wodurch Polymerlösungen mit 19,2 - 21,7 gew.% mit jeweils 0,1 gew.% LiCl erhalten wurden. Beim reproduzierten PS'₁₀₄₅-*b*-PHEMA'₁₈₅ wurde neben der LiCl-haltigen Lösung ebenfalls eine Lösung mit 0,05 gew.% CuCl₂ angesetzt. Anschließend wurden die Polymerlösungen mittels SNIPS-Prozesses in Membranen überführt (siehe Kapitel 2.3). Hierbei ist die Luftfeuchtigkeit ein essenzieller Parameter und sollte einen Wert von 40 % relativer Luftfeuchtigkeit (r.H.) nicht überschreiten, da sonst keine ausreichende Triebkraft zur Bildung der wohldefinierten Membranen vorhanden ist. Bereits mit den ersten Versuchen konnten mit einer Verdampfungszeit von 10 s erfolgreich wohldefinierte isoporöse Membranen erhalten werden. Zunächst werden die Membranen auf den Polyester-Nonwoven betrachtet. Das Blockcopolymer mit nur 11 gew.% PHEMA zeigt zwar einen isoporösen Charakter, weist aber aufgrund des geringen PHEMA-Anteils keine hcp-Struktur auf. Die beiden Polymere mit 14 gew.% PHEMA bilden Membranen mit hexagonal gepacktem Zylinder, welche nach der Theorie zu einer hohen Selektivität bei optimalem Wasserfluss führen. In Abbildung 4-29 sind die Membranen der beiden Polymere dargestellt. Beim Vergleich der BCP-Membran mit LiCl wird deutlich, wie sich der geringste Unterschied in der Konzentration bei der Verwendung hochviskoser Polymerlösungen auf die Membranstruktur auswirken kann. Da es sich beim PS'₁₀₄₅-*b*-PHEMA'₁₈₅ um ein Replikat des PS₁₀₄₅-*b*-PHEMA₁₈₅ handelt, bestehend aus den gleichen Homopolymeren, wird die gleiche Grundstruktur von hexagonal dicht gepackten Poren erwartet. Diese Struktur ist zusätzlich neben einer Netzwerkstruktur zu erkennen und weist die gleiche Porengröße von 34±3 nm auf, was für eine gute Reproduzierbarkeit spricht. Bedingt dadurch, dass sich die Polymerlösungen in einem hochviskosen, gerade noch fließfähigen Zustand befinden und die Lösung des Replikat-BCPs eine minimal höhere Konzentration aufweist, wird der Grund für die unregelmäßige Oberfläche die höhere Konzentration sein, wodurch die Struktur nicht den Gleichgewichtszustand erreicht, bevor die vorherrschende Struktur durch das Verdampfen und Fällen im Nichtlösungsmittel eingefroren wird. Die Netzwerkstruktur weist neben den hcp-Poren, verwandte Strukturelemente zu den komplexen Strukturen (Gyroid und HPL) auf, welches für die Beurteilung der Separationseigenschaften im Folgenden noch eine Rolle spielt. Die dritte Membran in Abbildung 4-29 zeigt das Replikat auf der Basis von CuCl₂, welches eine Mischstruktur aus hcp-Poren und einer charakteristischen lamellaren Struktur, bei der die Lamellen in regelmäßigen Abständen miteinander verbunden sind, besitzt, wie es bei der HPL-Struktur im Bulkfilm der Fall ist. Artverwandte komplexe

Strukturen sind in dem Konzentrationsbereich bei amphiphilen BCPs nicht unüblich und in der Literatur beispielsweise für PS-*b*-PEO beschrieben.^{221, 222}

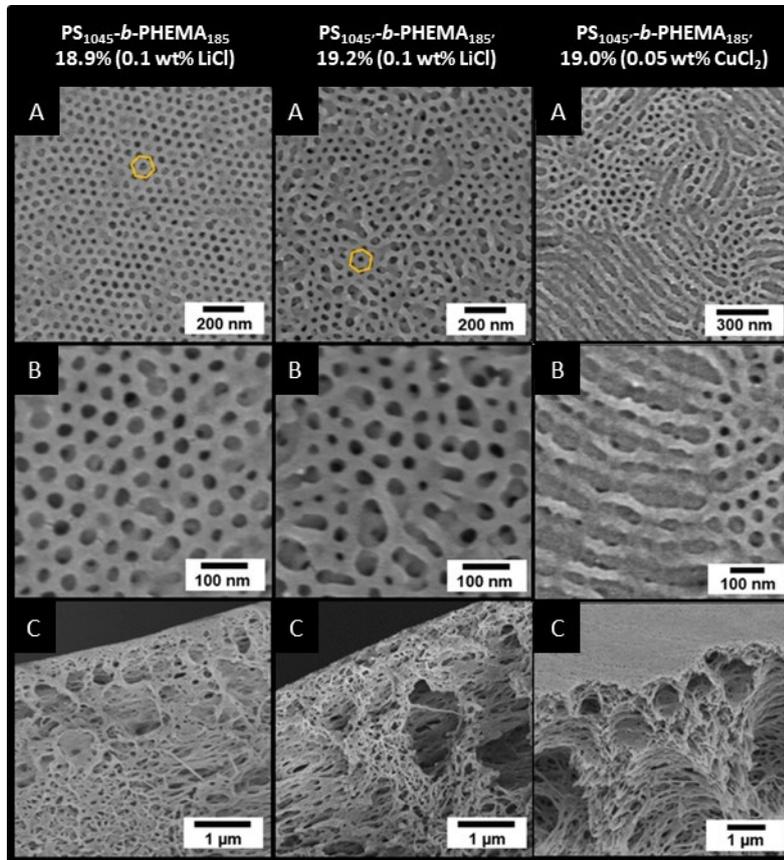


Abbildung 4-29: REM-Aufnahmen von der Oberfläche (A), Poren (B) und Querschnitt (C) der SNIPS Membranen auf Polyester-Nonwoven-Substrat aus dem synthetisierten PS-*b*-PHEMA (Zielkonzentration 19 gew.%) hergestellt mit LiCl (0,1 gew.%) und CuCl₂ (0,05 gew.%) Salzlösungen.

Bei näherer Betrachtung der Porenstruktur ist zu erkennen, dass es sich bei der Struktur nicht um die üblichen stehenden Zylinder handelt (siehe Kapitel 2.3, Abbildung 2-14), denn bei einigen Poren kann direkt eine darunterliegende versetzte Porenstruktur wahrgenommen werden. Zudem sind des Öfteren ovale Poren zu sehen, die in zwei Poren münden, welches eher auf eine hochgeordnete komplexe Netzwerkstruktur hindeutet, die schließlich im Replikat durch das nicht Erreichen des Gleichgewichtszustands deutlich zu erkennen ist. Die veränderten Struktureigenschaften sind zunächst nicht nachteilig, solange die Oberfläche die isoporöse hcp-Struktur aufweist. Ganz im Gegenteil, die Netzwerkstruktur könnte sogar den Vorteil eines verbesserten Wasserflusses und einer höheren Stabilität der Membran mit sich bringen, da komplexe Strukturen hierfür in der Literatur bekannt sind.²²² Die hier beschriebene Netzwerkstruktur kann zum einen aufgrund der hohen Tendenz der Aggregatbildung bis hin zur Kristallisation, welche für die Click-BCPs nachgewiesen wurde und zum anderen durch die hohe Viskosität der Polymerlösung verursacht worden sein.⁵⁵ Die abweichende Membranstruktur durch den veränderten Salzzusatz kann zunächst durch die unterschiedliche Natur der Ionen erklärt werden. Ursprünglich wurde angenommen, dass es sich bei dem Li⁺

Kation um ein monovalentes dekomplexierendes und beim Cu^{2+} Kation als bivalentes um ein komplexierendes Kation handelt. Dennoch wurde beim Einsatz von LiCl ein starker Anstieg der Viskosität beobachtet, jedoch nicht beim CuCl_2 . Grundsätzlich handelt es sich bei den ternären Lösungsmittelsystemen mit Polymer um sehr komplexe Systeme, weshalb die Konzentration des Salzes im definierten Lösungsmittelsystem eine große Rolle spielt. Nach neusten Erkenntnissen ist LiCl in der Lage, mit THF ebenfalls Komplexe wie $\text{Li}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_4$, $[\text{LiCl}(\text{THF})]_n$, $\text{Li}_4\text{Cl}_4(\text{THF})_6$ und $\text{Li}_4\text{Cl}_4(\text{THF})_6$ zu bilden. Demnach wird angenommen, dass dies mit den Polymeren ebenfalls geschieht, welches den starken Viskositätsanstieg erklären würde.⁶⁸³ Der Grund für den geringen Anstieg beim Zusatz von CuCl_2 kann auf die geringe Konzentration des Salzes (0,05 gew.%), welches aufgrund der Vorarbeiten von Schöttner *et al.*³³⁶ gewählt wurde, zurückgeführt werden, da CuCl_2 ebenfalls eine Anomalie in der Viskosität bei Polymeren hervorrufen kann.⁶⁸⁴ In anderen Arbeiten zum SNIPS-Prozess wurden ebenfalls höhere Konzentrationen von 0,1-0,75 gew.% verwendet.^{333, 341, 612} Weiterhin berichten Wang *et al.* 2018, dass mit der Formulierung nach Schöttner *et al.* ebenfalls isoporöse integrale Membranen ohne Salzzusatz hergestellt werden können, verwenden jedoch in Folgearbeiten wieder einen Salzzusatz. Im Grunde spielt vor allem die Viskosität der Rakellösung eine Rolle, die ebenfalls den Ordnungsgrad der Mizellen in der Polymerlösung anzeigt, was wiederum ausschlaggebend für die resultierende Membranstruktur ist. Hierbei darf die Viskosität nicht zu hoch gewählt werden, da sonst keine Einstellung des Gleichgewichts erfolgen kann und eine inhomogene Oberflächenstruktur generiert wird. Bei einer zu niedrigen Viskosität kollabiert das System schneller, was meist zu einer verminderten Porosität führt, so auch in dem System dieser Arbeit.

Die hier vorgestellten PS-*b*-PHEMA Membranen auf Polyester-Nonwoven wurden zusätzlich auf ihre Funktion als Membran mit Hilfe der Wasserflussmessungen überprüft. Hierbei zeigen alle drei Membranen gute Wasserflüsse ($> 350 \text{ L bar}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ at 0,5 bar) auf. Anhand der Untersuchung zur Stabilisierung des Wasserflusses innerhalb der ersten Stunde wird ersichtlich, dass die Membran aus dem Replikat PS₁₀₄₅-*b*-PHEMA₁₈₅, tatsächlich kein Gleichgewichtszustand eingenommen hat, da ein deutlicher Abfall des Wasserflusses in der ersten Stunde nachgewiesen wurde. Der Wasserfluss stabilisiert sich jedoch bei einem vergleichbaren Wert, der dennoch den Spitzenwert mit $608 \text{ L bar}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ bei 0,5 bar darstellt. Die anderen Membranen zeigen dagegen kaum eine Änderung im Wasserfluss. Da die PS₁₀₄₅-*b*-PHEMA₁₈₅ Membran einen durchweg konstanten Wasserfluss aufzeigte, wurde zusätzlich die Stabilität der Membran durch die sukzessive Erhöhung des Transmembrandrucks auf 2,7 bar getestet, der den höchsten stabilen einstellbaren Arbeitsdruck darstellte. Hierbei wurde weiterhin ein Wasserfluss von $191 \text{ L bar}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ bei einem Transmembrandruck von 2,7 bar erhalten. Somit konnte eine sehr gute Performance der Membranen nachgewiesen werden, obwohl noch keine Optimierung der SNIPS-Parameter vorgenommen wurde, was für eine gute Reproduzierbarkeit der PS-*b*-PHEMA Membran und dem SNIPS-Prozess spricht, sowie der Qualität der Click-Synthesestrategie.

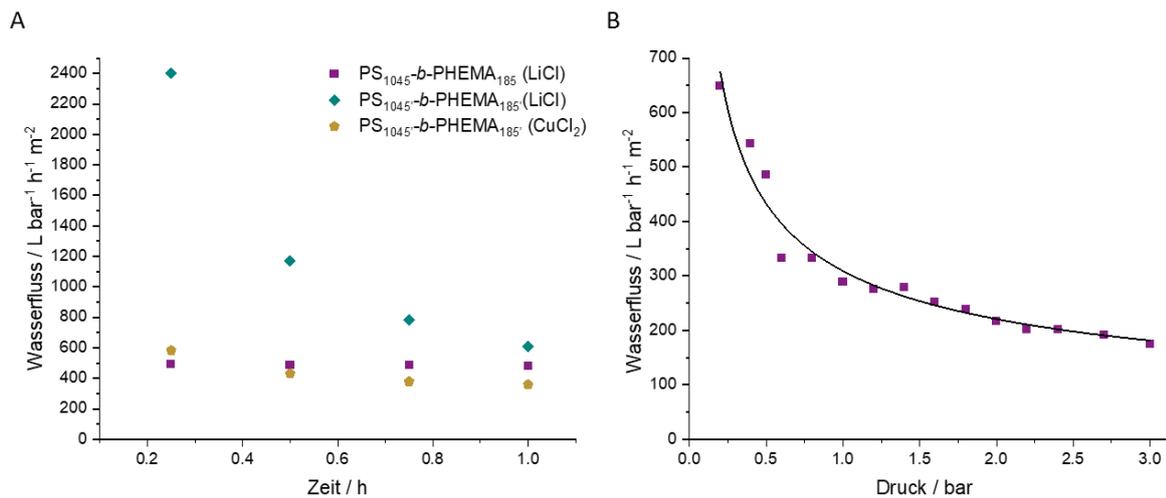


Abbildung 4-30: Wasserflussmessungen mit PS-*b*-PHEMA Membranen auf Polyester-Nonwoven-Substrat als Funktion der Zeit (A) und des Drucks (B) für die PS₁₀₄₅-*b*-PHEMA₁₈₅ (LiCl) Membran mit einem allometrischen Fit (schwarze Kurve; R^2 : 0.96). Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.³⁶⁸ Copyright © 2023 Plank et.al. Published by American Chemical Society.

Neben dem Polyester-Nonwoven wurden ebenfalls Linters Cellulose-Substrate getestet. Aus der vorangegangenen Arbeit von S. Schöttner, welcher Substrate aus *Northern Bleached Sulfate Kraft Pulp* (NBSK) verwendete, die hauptsächlich aus Kiefernfasern bestehen, ging hervor, dass das Cellulose-Substrat Einfluss auf die Organisation der Membran zeigt.³³⁶ Er erhielt in direkter Nähe zur Faseroberfläche hochgeordnete hcp-Porenstrukturen. Hieraus folgte die systematische Betrachtung des BCP-Systems mit der reinsten Cellulose, den Linters Baumwollfasern, die bereits im Kapitel 4.1.2 vorgestellt wurde und der Literatur zu entnehmen ist.⁶²² Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Cellulose einen nachweisbaren Einfluss auf die Stabilität der metastabilen Strukturen, auf die Fernordnung, welche auf eine Reichweite von 10 μm nachgewiesen wurde sowie auf die Ausrichtung der Mikrostruktur hat, die sogar bei unpolaren Polymeren, wie dem PS-*b*-PBd, aufgezeigt werden konnte. Um den Nachweis des Einflusses der Linters Faser ebenfalls auf den SNIPS-Prozess nachzuweisen, wurden Membranen auf Linters Cellulose-Substraten hergestellt. Die Substrate wurden vom Arbeitskreis von Prof. Biesalski produziert und zur Verfügung gestellt. Auf dem ersten Blick konnten keine wohldefinierten Membranen erzeugt werden, da nur vereinzelt hochgeordnete Strukturen an der Oberfläche mit Hilfe der REM-Untersuchung wahrgenommen werden konnten. Hier zeigt die Oberflächenaufnahme in Abbildung 4-31 A exemplarisch den dichten Film, der eine unregelmäßige Porenstruktur aufweist, welche eher an eine NIPS-Membran erinnert. Bei der Untersuchung der Querschnitte wird jedoch deutlich, dass die Unterstruktur dichter und hochgeordneter im Vergleich zur herkömmlichen SNIPS-Membran erscheint. Die Struktur der Membran ist im Vergleich zum Polyestersubstrat invertiert (siehe Abbildung 4-31 B, ii) und iii)). Dies wird besonders durch die hochgeordnete Netzwerkstruktur nahe des Cellulose-Substrats hervorgehoben, welche in Abbildung 4-31 B v) und vi) vergrößert für zwei Membranen dargestellt ist.

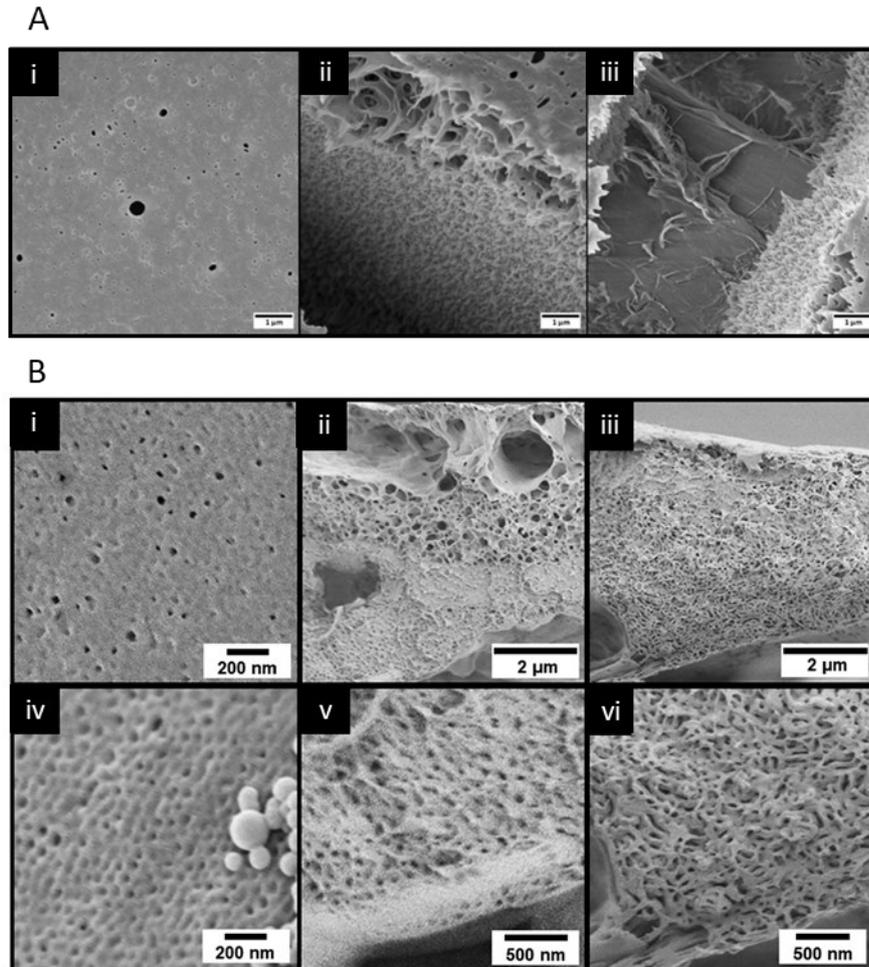


Abbildung 4-31:A: Die REM-Aufnahme (i) zeigt eine unregelmäßige poröse Oberfläche, was darauf hindeutet, dass keine regelmäßige Struktur gebildet wurde. Die Aufnahmen (i) und (ii) weisen hingegen darauf hin, dass nur die Oberfläche unregelmäßig ist, während die darauffolgende Schicht eine geordnete Porenstruktur besitzt. Die Querschnitte zeigen die Grenzfläche zum Cellulosesubstrat und dass die geordnete Polymerstruktur bis dorthin reicht. B: REM-Aufnahmen von Oberfläche (i, iv) und Querschnitt (ii, iii), sowie dessen Vergrößerungen (v, vi) der PS₁₀₄₅-*b*-PHEMA₁₈₅ (19.2 gew.% in THF/DMF/DOX mit einem Verhältnis von 2:1:1; LiCl) SNIPS Membran auf Cellulosesubstrat. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.³⁶⁸ Copyright © 2023 Plank et.al. Published by American Chemical Society.

Zuvor wurde die Struktur der Membran nicht signifikant durch das Polyester-Substrat beeinflusst, wodurch die tragende Triebkraft für die Ausbildung der Struktur das Verdampfen des Leichtsieders darstellte. Solange die Verdampfung des Lösungsmittels mit ausreichend hohem Dampfdruck stattfindet, wird eine isoporöse Struktur ausgebildet. Diese wird durch das Verdampfen des Lösungsmittels gleichzeitig stabilisiert, wodurch sie auch bei der Fällung im Nichtlösungsmittel erhalten bleibt. Bei dem Cellulose-Substrat ist eindeutig die Interaktion der Cellulose mit dem Polymer die Haupttriebkraft für die gebildete Mikrostruktur. Dies wird deutlich bei der $\sim 2 \mu\text{m}$ dicken nanoporösen hochgeordneten Netzwerkstruktur in der direkten Umgebung zur Cellulose. Das System ist so stabil, dass die obere Schicht dem Fällungsprozess nachgegeben hat. Die gewonnenen Erkenntnisse aus den ersten Versuchen mit dem Linters-Substrat zeigen die Chance auf hochfunktionale nanoporöse Membranen. Diese besteht

vorwiegend aus Cellulose mit einer sehr dünnen, aber stabilen BCP-Schicht. Hierzu wäre lediglich eine Anpassung der Viskosität oder der Spalthöhe des Rakels notwendig.

Abschließend wird in diesem Kapitel auf die Membran aus dem Terpolymer PS₇₂₇-*b*-PHEMA₂₀₇-*b*-PTFEMA₁₇ (72/25/3 gew.%) eingegangen. Bei der Erarbeitung des modularen BCP Systems spielte zudem die Möglichkeit einer intrinsischen Porenfunktionalisierung eine Rolle. Hierbei eignen sich die RDRPs hervorragend zum Einbringen von Monomeren mit spezifischen Funktionen. Die ausschlaggebende Überlegung war, dass ein kurzer dritter funktionaler Block nach dem PHEMA-Segment kaum einen Einfluss auf die allgemeinen Separationseigenschaften im SNIPS-Prozess aufweisen sollte, sodass die aufwendige Parameterfindung umgangen werden kann. Um diesen Ansatz auf die Probe zu stellen, wurde sich für das PTFEMA als dritten kurzen Block entschieden, welches aufgrund seiner chemischen Struktur den größten Einfluss auf die Separationseigenschaften des BCPs aufweisen würde. Für die Machbarkeitsstudie wurde ein PTFE-Block mit 10 Einheiten angestrebt, jedoch einer mit 17 Einheiten erhalten. Zur Herstellung der SNIPS-Membran wurden die gleichen Parameter verwendet und ebenfalls beide Substrate getestet. Die REM-Aufnahmen der erhaltenen Membranen sind der Abbildung 4-32 zu entnehmen. Die Aufnahmen zeigen deutlich, dass die Parameter des SNIPS-Prozesses nicht zur Herstellung einer isoporösen Membran aus dem Terpolymer geeignet waren. Dennoch kann mit beiden Substraten eine poröse Struktur erhalten werden, die sich wie bereits beim PS-*b*-PHEMA stark voneinander unterscheiden. Die Membran auf dem Polyester-Substrat zeigt eine feinporöse Struktur, die hochgeordnet in der Nähe des Polyesters ist und größere Poren in der Nähe von der Oberfläche aufweist, welche allerdings in eine nanoporöse Oberfläche mit undefinierter Porenverteilung (22 bis 120 nm) mündet (Abbildung 4-32 A). Die Cellulose zeigt im Fall des Terblockcopolymeres erneut einen deutlichen Effekt auf das Separationsverhalten im Vergleich zum Polyester auf. Es wird eine homogenere poröse Struktur erhalten, deren Porengrößen mit 40 bis 130 nm auf der Oberfläche jedoch größer ausfallen (Abbildung 4-32 B). Der Querschnitt weist ebenfalls auf eine offenerporigere Struktur hin. Um die Qualität der BCPs zu verdeutlichen, sind ebenfalls die Mizellen (53±4 nm) dargestellt (Abbildung 4-32 C). Aufgrund des PTFEMA-Segments tendieren die Mizellen im Gegensatz zum reinen PS-*b*-PHEMA nicht zur Aggregation. Es wird davon ausgegangen, dass der PTFEMA-Block, wie zu erwarten ist, einen abschirmenden Effekt aufweist.

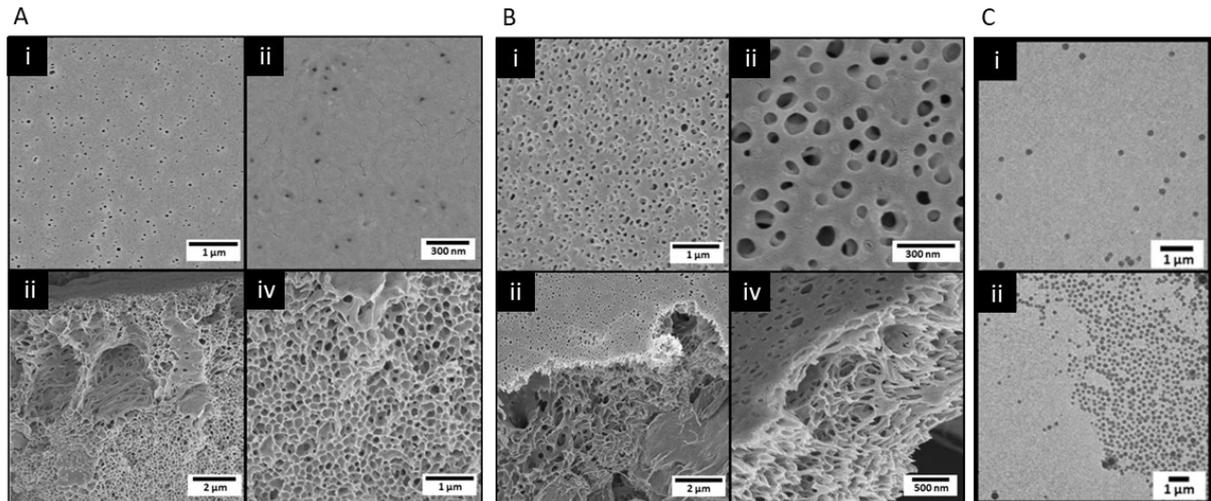


Abbildung 4-32: REM-Aufnahmen der NIPS-Membranen hergestellt mit LiCl auf Polyester-Nonwoven-Substrat (A), die eine unregelmäßige Oberfläche mit Porengrößen von 22 bis 120 nm aufweisen. REM-Aufnahmen der NIPS-Membranen hergestellt mit LiCl auf Cellulosesubstrat (B), die eine unregelmäßige Oberfläche mit dicht gepackten Poren mit Größen von 40 bis 130 nm aufweisen. Im Querschnitt sind netzwerkartige Strukturen zu sehen. REM-Aufnahmen von Mizellen hergestellt aus PS-*b*-PHEMA-*b*-PTFEMA (C). Diese bilden eine uniforme Mizellenstruktur mit einer durchschnittlichen Größe von 53 ± 4 nm, was auf eine geringe Kontamination an übrigen Homopolymeren hindeutet und den amphiphilen Charakter des Polymers unterstreicht.

Somit konnte anhand der abweichenden Membranbildungseigenschaften erneut die effektive Funktionalisierung des PS-*b*-PHEMA BCPs durch ein drittes PTFEMA-Segment gezeigt werden. Aufgrund des stark abweichende Separationsverhalten trotz des kurzen PTFEMA-Blocks, muss an dieser Stelle eine Parameterfindung für dieses BCP erfolgen, um die SNIPS-Architektur zu erhalten. Da der Fokus in dieser Arbeit nur auf der Etablierung der Synthesestrategie und der Überprüfung der Anwendbarkeit der hieraus bezogenen Polymere im SNIPS-Prozess lag, wurden an dieser Stelle keine weiteren Untersuchungen der Systeme angestrebt. Die Terblock-Systeme für Membranen mit einer zusätzlichen Porenfunktion wird somit Folgearbeiten vorbehalten.

4.1.5 Zusammenfassung und Ausblick PS-*b*-PHEMA System

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte durch die Einführung einer neuen modularen Blockcopolymersynthese dem Weg zur Kommerzialisierung der SNIPS-Membran ein Schritt nähergekommen werden. Mit der hier vorgestellten neuartigen Synthese des Blockcopolymers PS-*b*-PHEMA durch die Thiol-Maleimid-Click Reaktion wird die Synergie aus etablierten Polymerisationsverfahren genutzt, um effizienter wohldefinierte amphiphile Blockcopolymere herzustellen. Herausforderungen bestanden bei dieser Aufgabenstellung darin, Molekulargewichte im Bereich von mindestens 100 kg mol^{-1} zu erreichen und gleichzeitig ein wohldefiniertes Polymer hervorzubringen, sowie einen direkten Übertrag der SNIPS-Parameter zu gewährleisten. Weiterhin steht im Sinne der Nachhaltigkeit der Austausch synthetischer Materialien und toxischer Substanzen im Fokus. Eine zentrale Rolle stellt hierbei die Cellulose als umweltfreundliche Variante des Polymerfließ dar. Hierzu galt es im Rahmen dieser Arbeit die komplexen Wechselwirkungen des PS-*b*-PHEMAS mit der Cellulose zu erfassen und das Potential für die Membranherstellung zu erörtern.

Es konnte erfolgreich, durch die Synergie der anionischen Polymerisation und der ATRP als Vertreter der RDRPs hochmolekulares PS-*b*-PHEMA mit Molekulargewichten bis zu 173 kg mol^{-1} hergestellt und ein reproduzierbares Verfahren nachgewiesen werden. Anhand der neuen Strategie wurde die Polymerisation für den Anwender stark vereinfacht unter gleichzeitiger Einsparung enormer Energiekosten, da die Synthese nun unter Normalbedingungen durchgeführt werden kann. Da das Homopolymer mit wenig Aufwand, durch die etablierten Verfahren hergestellt werden kann, steht einem einfachen *Up-Scaling* nichts im Weg, da die Click-Reaktion als unkritisch zu betrachten ist. Die erhaltenen Blockcopolymere konnten direkt mit den etablierten Parametern der Literatur in die gewünschte isoporöse integrale Membran überführt werden. Auch der erfolgreiche Austausch des toxischen CuCl_2 durch LiCl konnte ohne weitere Optimierungsschritte durchgeführt werden. Die erhaltenen Membranen weisen ein hohen und stabilen Wasserfluss von $608 \text{ Lbar}^{-1}\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$ auf. Weiterhin konnte die Stabilität der Membran unter einem Transmembranendruck von 2,7 bar nachgewiesen werden. Abseits des PS-*b*-PHEMA BCPs konnte weiterhin die Synthese des Terpolymers PS-*b*-PHEMA-*b*-PTFEMA gezeigt werden. Die Anwendung des SNIPS Prozesses liefert poröse Membranen, jedoch ohne die isoporöse hochgeordnete Oberflächenstruktur. Zum Erhalt der klassischen SNIPS-Membran müssen zukünftig die Parameter des Prozesses für dieses BCP-System etabliert werden. Im Zuge der Untersuchungen des SNIPS Prozesses wurde ebenfalls das Separationsverhalten unter Verwendung eines Cellulose-Substrats bestehend aus Linters-Fasern betrachtet. Es wurde im Gegensatz zur charakteristischen isoporösen integralen Membranstruktur, eine hochgeordnete dichte Membran mit einer nanoskaligen Netzwerkstruktur erhalten, deren Selbstanordnung ersichtlich vom Cellulose-Substrat induziert wurde und nicht durch das Verdampfen des Lösungsmittels, wie es bei herkömmlichen SNIPS-Membranen der Fall ist. Die hochgeordnete Membranstruktur entspricht in erster Linie nicht der gewünschten Struktur und wurde daraufhin nicht auf ihre weiterführenden Eigenschaften untersucht, jedoch zeigen die erhaltenen Daten ein hohes Potential für zukünftige Membransysteme. Die ersten Ergebnisse weisen darauf hin, dass bei der Verwendung von geringeren Polymermengen eine durchgehend hochgeordnete nanoporöse Membran erhalten werden könnte, die, nach der Theorie, neben einem hohen Wasserfluss

ebenfalls eine besonders hohe Stabilität aufweisen sollte. Zukünftig wäre hiermit die Herstellung von umweltfreundlicheren, hocheffizienten nanoporösen Cellulose-Membranen möglich.

Die nachweisliche Wechselwirkung der Cellulose wurde im Rahmen der Arbeit ebenfalls näher betrachtet. Dies erfolgte mittels systematischer Untersuchung der Mikrophasenseparation anhand von PS-*b*-PHEMA, welches über die anionische Polymerisation hergestellt wurde. Hierbei konnte eine Beschleunigung des Separationsverhaltens durch einen induktiven Effekt der Cellulose, wahrgenommen werden. Deutlich wird dies durch die beobachtete weitreichende (10 μm), hochgeordnete, lamellare Mikrostruktur in direkter Umgebung der Faser, die sich je nach Beschaffenheit der Faser parallel oder senkrecht ausrichtet. Ebenfalls kann eine Stabilisierung von metastabilen Phasen sowie ein richtungsgebender Effekt bei amphiphilen, sowie unpolaren BCPs nachgewiesen werden. Darüber hinaus zeigen hochmolekulare Blockcopolymerer, die zuvor kinetisch eingefrorene Mizellenstrukturen ausbildeten, nach der Einführung der Cellulose ausgeprägte lamellare Strukturen. Somit konnte eindeutig die ausgeprägte Wechselwirkung von Cellulose mit dem amphiphilen BCP nachgewiesen werden, welches in Zukunft verstärkt in der Herstellung von komplexen Hybridmaterialien Verwendung finden könnte.

Mit der Versuchsreihe zur Untersuchung der Mikrostruktur von hochmolekularen Blockcopolymeren in Gegenwart von Cellulose konnte ein photonischer Charakter des Polymers aufgezeigt werden. Diesen galt es unabhängig von der Cellulose zu betrachten, weshalb nach einem geeigneten Verfahren zur Herstellung phasenseparierter Polymere gesucht wurde. Anforderungen hierbei war es, eine zweite Triebkraft einzuführen, um die Separation der hochmolekularen BCPs zu induzieren, ähnlich zur Interaktion mit der Cellulose. In dieser Arbeit wurde für diesen Zweck, das zur Herstellung von photonischen kolloidalen Kristallen etablierte Schmelze-Scher-Verfahren herangezogen. Im Rahmen dieser Arbeit ist es erfolgreich gelungen, dieses Verfahren systematisch für lineare Blockcopolymerer zu untersuchen und schließlich zu etablieren. Hierbei zeigten vor allem BCPs mit PHEMA Anteilen von 30-50 vol.% eine deutliche Farbgebung, welche sich von violett bis türkis erstreckt. Diese Polymerfilme wiesen anders als die bekannten hochgeordneten photonischen Kristalle keine hochgeordnete Struktur auf, dafür eine Korngrenzen-freie, homogene Struktur, die in alle Raumrichtungen gleich ausgeprägt war und durch den gesamten Film reichte. Es konnte ebenfalls eine Struktur- und Winkelabhängigkeit der Reflexion, Fluoreszenz und Transmission nachgewiesen werden, die jedoch nicht annähernd vergleichbar zu den üblichen betrachteten Systemen ist. Es liegt anhand der neusten Erkenntnisse der aktuellen Forschung nahe, dass es sich hierbei um ungeordnete hyperuniforme Strukturen handeln könnte, die die Wissenschaft in Zukunft zu neuartigen Metamaterialien mit noch unbekanntem Eigenschaften führt. Durch die Verwendung des etablierten Verfahrens gelang es zudem, reversible *Stimuli*-responsive, freistehende photonische Filme herzustellen.

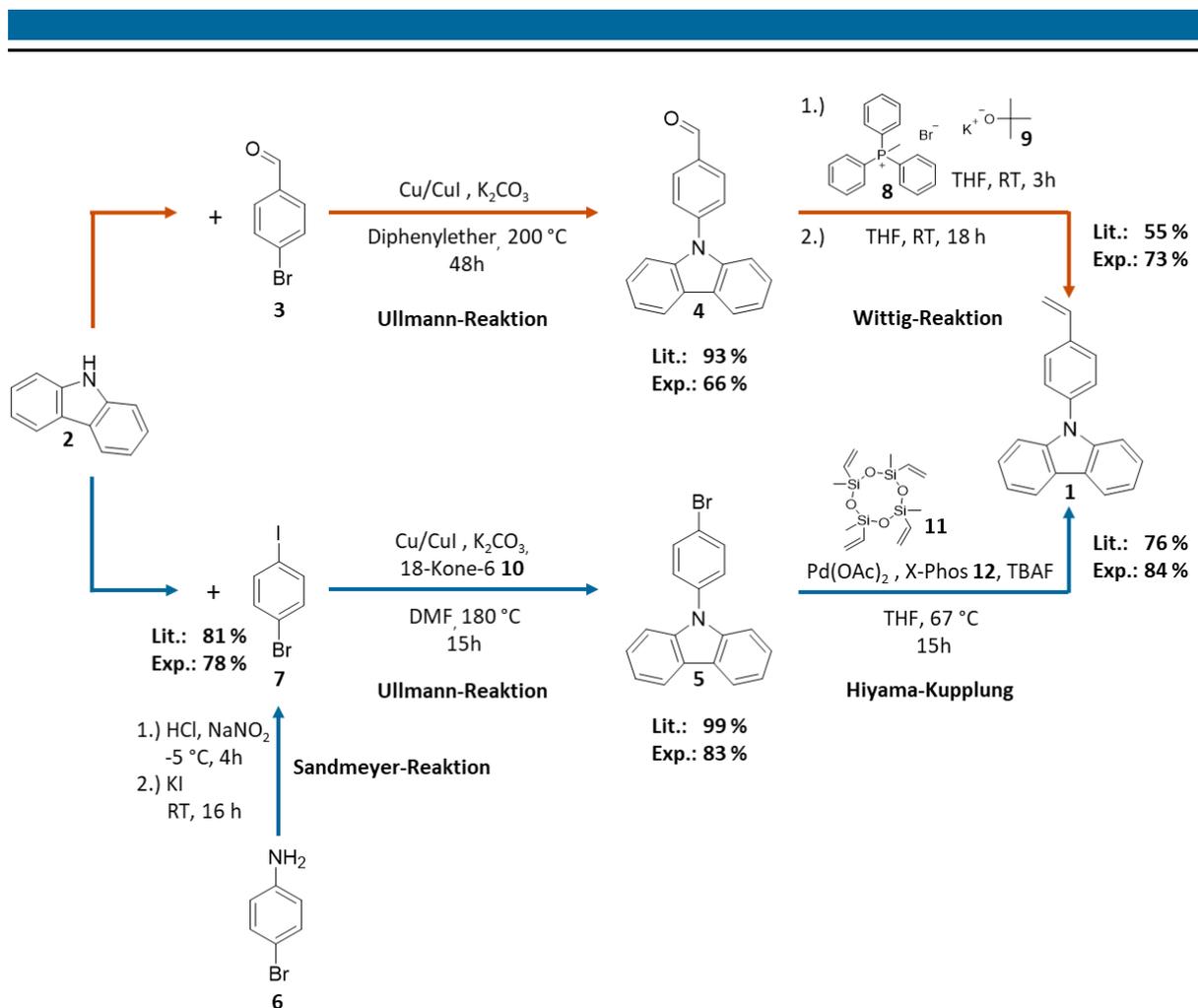
4.2 Herstellung Carbazol-haltiger Blockcopolymere als Lochleiter

In diesem Kapitel wird zunächst die Etablierung einer Syntheseroute des lochleitenden Monomerbausteins *N*-(*p*-Vinylphenyl)carbazol (VPhCbz) behandelt. Im Anschluss werden die Ergebnisse zur anionischen Polymerisation des synthetisierten VPhCbz vorgestellt und verschiedene Parameter, die Einfluss auf den kontrollierten Charakter der Polymerisation nehmen, diskutiert. Es folgen die Ergebnisse zur Blockcopolymersynthese basierend auf VPhCbz mit variierenden Molekulargewichten, Zusammensetzungen und Blocklängenverhältnissen sowie die grundlegende Charakterisierung der polymeren Eigenschaften.

4.2.1 Monomersynthese von *N*-(*p*-Vinylphenyl)carbazol

Der in diesem Abschnitt im Fokus stehende leitfähige Monomerbaustein VPhCbz ist einerseits nicht kommerziell erhältlich und andererseits sind solche organischen Bausteine in Eigenleistung meist deutlich günstiger, reiner und in größeren Mengen herzustellen. Zudem ist die Validierung der in der Literatur^{133, 685} dargestellten Syntheserouten ebenfalls von großem Interesse, da für die Rentabilität großtechnischer Anwendungen die Synthesen möglichst einfach zu halten sind sowie gute Ausbeuten aufweisen sollten.

In dieser Arbeit wurden zwei Synthesestrategien zur Herstellung des lochleitenden Monomerbausteins, 9-(4-Ethylphenyl)-9*H*-carbazol **1**, ebenfalls VPhCbz genannt, auf ihre Machbarkeit und Effizienz, im Rahmen der Forschungsarbeit von Jan Rettig, untersucht. Bei der ersten Synthesestrategie (Schema 4-4; orangefarbene Syntheseroute) handelt es sich um eine an Kang *et al.*¹³³ angelehnte zweistufige Syntheseroute. Hierbei wird im ersten Schritt Carbazol **2** mit 4-Brom-benzaldehyd **3** über die kupferkatalysierte Ullmann-Reaktion zum 4-(9*H*-Carbazol-9-yl)benzaldehyd **4** umgesetzt und der Aldehydbaustein **4** anschließend mittels Wittig-Reaktion zum gewünschten Monomerbaustein **1** überführt. Die zweite Synthesestrategie (Schema 4-4; blaue Syntheseroute) beruht auf der im Jahr 2018 publizierte Hiyama-Kupplung von Yang *et al.*⁶⁸⁵, welche ausgehend vom 9-(4-Bromophenyl)-9*H*-carbazol **5** zum Monomerbaustein **1** führte. Bei dieser Strategie handelt es sich um eine dreistufige Syntheseroute, bei der ausgehend vom 4-Brom-anilin **6** das 1-Brom-4-iod-benzol **7** über eine Sandmeyer-Reaktion hergestellt wird. Anschließend wird das entstandene aromatische Halogenid **7** selektiv mit dem Carbazol **2** mittels kupferkatalysierter Ullmann-Reaktion in die Monomervorstufe 9-(4-Bromophenyl)-9*H*-carbazol **5** überführt. Die erhaltene Vorstufe **5** wird anschließend über die bekannte Hiyama-Kupplung⁶⁸⁵ zum Monomer **1** umgesetzt.



Schema 4-4: Synthesestrategien zur Herstellung des Monomerbausteins 9-(4-Ethylphenyl)-9H-carbazol (VPhCbz), zum einen über die Aldehyd-Syntheseroute (orangefarbene Syntheseroute) und zum anderen über die Halogenid-Syntheseroute (blaue Syntheseroute) mit den in der Literatur und experimentell erhaltenen Ausbeuten.

Beide Synthesestrategien führen mit guter Ausbeute zu dem gewünschten Monomerbaustein VPhCbz. Hierbei beträgt die Ausbeute für die Aldehyd-Syntheseroute (Schema 4-4; orangefarbene Syntheseroute) 48 % über zwei Stufen und die der Halogenid-Syntheseroute (Schema 4-4; blaue Syntheseroute) 54 % über drei Stufen sowie 70 % über zwei Stufen ausgehend vom 1-Brom-4-iod-benzol **7**. Die Untersuchungen der Syntheserouten führten zu dem Schluss, dass aus Gründen der Reproduzierbarkeit und Stabilität der Monomervorstufen **4** und **5** die Halogenid-Syntheseroute die zuverlässigere Strategie darstellt.

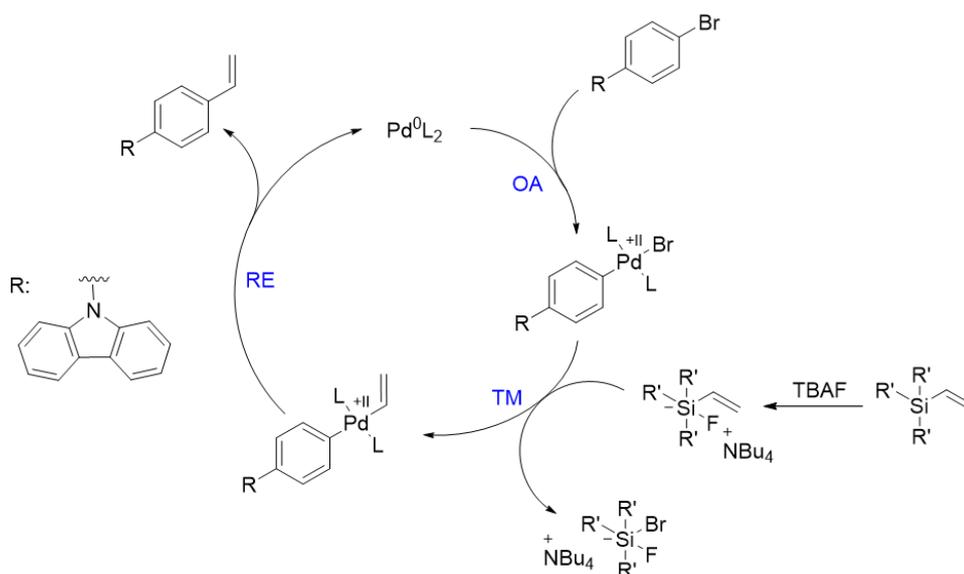
Die im Rahmen des Forschungspraktikums von J. Rettig erworbenen Ergebnisse zeigen, dass der Umsatz der Ullmann-Reaktion zum 4-(9H-Carbazol-9-yl)benzaldehyd **4**, beim *Up-Scaling* der Reaktion auf das 13,7-fache, von 66 % auf nur 21 % sinkt. Die Abtrennung des Carbazols **2** von der Monomervorstufe **4** gelang bei der säulenchromatographischen Reinigung der zweiten Reaktion nicht vollständig, somit wurde der Umsatz anhand des ¹H-NMR-Spektrums der vereinigten Fraktionen mit den Substanzen **2** und **4** bestimmt. Die erhaltene Mischfraktion wurde erneut umgesetzt und enthielt in etwa die 2-fache Ansatzgröße im Vergleich zum Vorversuch. Im Folgenden wurde der Reaktionsfortschritt mittels ¹H-NMR Spektroskopie

untersucht, da sich die Substanzen **2** und **4** kaum im Laufverhalten bei der Dünnschichtchromatographie (DC) unterscheiden. Die Reaktion wies nach 144 Stunden 16,7 % Carbazol auf, weswegen erneut ein entgastes Gemisch aus Katalysator (Cu/CuI, K₂CO₃) und Brombenzaldehyd **3** hinzugefügt wurde. Nach 72 Stunden (insgesamt 216 Stunden) wurde ein vergleichbarer Umsatz des Carbazols zum Vorversuch mit 96 % erhalten. An dieser Stelle ist positiv zu bewerten, dass der Umsatz der Reaktion zum Produkt verschoben werden kann, dennoch zeigt sie nicht die notwendige Reproduzierbarkeit. Weiterhin fällt die Diskrepanz der hohen Ausbeute der Literatur mit 93 % im Vergleich zum Vorversuch mit 66 % auf (vgl. Schema 4-4), die auf die säulenchromatographische Reinigung zurückzuführen ist, da die Rohausbeute in Kombination mit dem ¹H-NMR-Spektrum auf einen Umsatz von etwa 93 % hinweist. Der hohe Verlust kann aufgrund von oxidativen Prozessen auf der Säule, die beim Eluieren mit einem Gemisch aus Hexan/Essigester 1:4 verursacht wurden zurückgeführt werden. Unterstützend hierzu beschreibt Kang *et al.*¹³³, dass nur unter Verwendung von Dichlormethan als Eluent das Produkt erhalten wird, was die Annahme unterstützt. Die hier vorgestellte Reaktion kann unter Verwendung von Komplexbildnern, wie im Beispiel der Ullmann-Reaktion der Halogenid-Syntheseroute durch 18-Krone-6 oder dem von Xi *et al.*⁶⁸⁶ untersuchten Di(pyridin-2-yl)propane-1,3-dion unterstützt werden, wodurch eine bessere Reproduzierbarkeit, kürzere Reaktionszeiten und mildere Reaktionsbedingungen angestrebt werden können. Dennoch wird die Verwendung von DCM als Eluent, die schlechte Abtrennbarkeit des Carbazols, sowie die hohe Reaktivität des Zwischenprodukts zur Findung einer lukrativen Syntheseroute als negativ bewertet.

Mit dem Hinblick, dass das Monomer in der anionischen Polymerisation und in elektrischen Prozessen Einsatz finden soll, ist die Reinheit von großer Bedeutung, da sie die Kontrolle der Polymerisation und die Defektstruktur im elektrischen System maßgeblich beeinflusst. Hier weist die Halogenid-Syntheseroute die besten Voraussetzungen auf, da die Abtrennung der Edukte und Nebenprodukte vollständig möglich ist. Die Retentionszeit des 9-(4-Bromophenyl)-9H-carbazols **5** bei der säulenchromatographischen Reinigung unterscheidet sich deutlich zu denen der anderen Bestandteile des Reaktionsgemisches. Somit überzeugt die Halogenid-Syntheseroute nicht nur mit der Reinheit, sondern es sprechen ebenfalls die Ausbeuten der einzelnen Reaktionsschritte für die Strategie.

Es zeigte sich im Verlauf der Bachelorarbeit von M. Cedzich, dass alleine die Kosten der Edukte und der Lösungsmittel zur Reinigung des Produktes den Kauf des Monomervorläufers **5** rechtfertigt (25 g für 193 €, 12/2020), wobei Arbeitszeit und Energiekosten noch nicht berücksichtigt sind.⁶⁸⁷ Aus Gründen der Rentabilität wurde im Verlauf der weiteren Arbeiten ausschließlich die in 2018 von Yang *et al.* veröffentlichte Hiyama-Vinylierung des kommerziell erhältlichen 9-(4-Bromophenyl)-9H-carbazols **5** nach dem in Schema 4-5 dargestellten Reaktionsmechanismus durchgeführt. Hierbei dient Palladium, welches von X-Phos **12** als Liganden koordinativ umgeben ist als Katalysatorsystem. Die Kreuzkupplungsreaktion beginnt mit der oxidativen Addition (OA), welche die Insertion des Katalysator Komplexes in die Aryl-Halogenid-Bindung beschreibt und die Oxidation der Pd⁰-Spezies zur Pd²⁺-Spezies zur Folge hat. Es folgt der Transmetallierungsschritt (TM), bei dem eine Vinylgruppe des zuvor durch Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) aktivierten Vinylgruppendonors mit dem Bromid des

Palladiumkomplexes substituiert wird. Abschließend erfolgt die reduktive Eliminierung (RE), wodurch das Produkt erhalten und der Pd⁰-Katalysatorkomplex zurückgewonnen wird.



Schema 4-5: Reaktionsmechanismus einer palladiumkatalysierten Vinylierung von Arylhalogeniden unter Verwendung kommerziell erhältlicher Organosilane in Anlehnung an die Literatur⁶⁸⁸⁻⁶⁹⁰.

Die hier erworbenen Erkenntnisse über die beiden Synthesestrategien spiegeln sich ebenfalls im heutigen Markt der Monomervorläufer **4** und **5** wider. So kosten 5 g des Aldehyd-Vorläufers **4** 228,00 € (TCI, 12/2022) und 5 g des bevorzugten Halogenid-Vorläufers **5** lediglich 34,00 € (TCI, 12/2022).

Im Rahmen dieser Arbeit konnte erfolgreich mit der Hiyama-Vinylierung eine kostengünstige Syntheseroute des VPhCbz etabliert werden, die auch bei der Übertragung auf größere Ansätze nicht an Effektivität verliert.

4.2.2 Anionische Polymerisation von *N*-(*p*-Vinylphenyl)carbazol

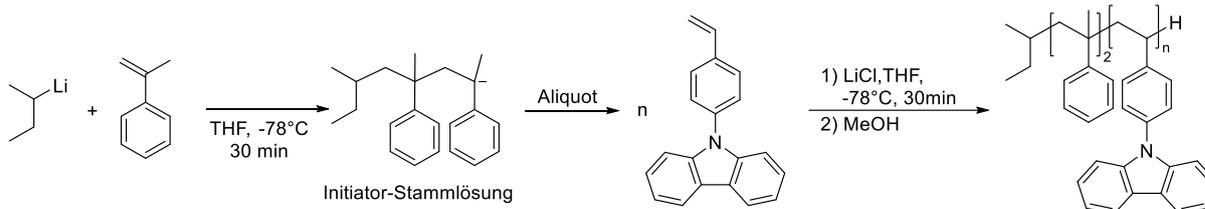
Der folgende Abschnitt befasst sich mit der anionischen Polymerisation des synthetisierten Monomerbausteins VPhCbz. Ein ionisches Polymerisationsverfahren bietet sich zur Herstellung von Blockcopolymeren für elektrische Bauteile an, da es eines der reinsten Verfahren darstellt. Die Reinheit spielt in diesem Anwendungsgebiet eine große Rolle, da bereits kleinste Verunreinigungen, wie beispielsweise Katalysatorrückstände, die Performance der Polymere stark beeinträchtigen. In der Literatur wurde der hier verwendete Baustein nur selten beschrieben (87 Treffer in Referenzen; 52 Patente, 12/2022 Scifinder)⁶⁹¹, was darauf hinweist, dass die kontrollierte Polymerisation nicht trivial ist. Dennoch zeigt der Phenylcarbazol-Baustein als Substruktur eine hohe Trefferquote (17 000 Treffer in Referenzen, 12/2022 Scifinder)⁶⁹¹, welcher vorwiegend als OLED-, Solarzellen- oder Transistoren-Material Anwendung in der Optoelektronik findet. Die anionische Polymerisation des VPhCbz-Bausteins wurde zuvor nur von Kang *et al.* im Jahr 2012 beschrieben. Er präsentierte zunächst

eindrucksvoll drei VPhCbz-*b*-P2VP Blockcopolymere mit unterschiedlichen Blockverhältnissen, wobei das Polymer, welches eine lamellare Struktur ausbildet (PVPhCbz/P2VP: 59/41), sehr gute elektrische Eigenschaften aufweist.¹³³ In seiner darauffolgenden Publikation aus dem Jahr 2013 befasste er sich mit der anionischen Polymerisation von 2-Vinylcarbazolen und beschreibt hier den VPhCbz-Baustein als nicht kontrolliert polymerisierbar, mit der Begründung, dass zu breite Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden.¹³² Es werden in beiden Publikationen, Polydispersitätsindices im Bereich von 1,18 bis 1,23 angegeben, welche sich für eine Carbazol-Funktionalität in einem akzeptablen Bereich befinden. Der im Jahr 2017 erschienene Review¹⁰⁵ der Gruppe Lee, hier ist Kang als Co-Autor gelistet, bestätigt wiederum den anionischen Charakter der Polymerisation von VPhCbz mit der Aussage, dass keine Nebenreaktionen stattfinden. Publikationen im Bereich der kontrollierten Polymerisation von Carbazol-haltigen Polymeren weisen keine niedrigeren Polydispersitäten, als die hier beschriebenen, auf.⁶⁹²⁻⁶⁹⁶ Nur das von Kang *et al.* weiterverfolgte Monomer *N*-phenyl-2-vinylcarbazol zeigt einen lebenden Polymerisationscharakter mit Polydispersitäten von $\bar{D} < 1,1$.^{697, 698}

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst die sequenzielle anionische Polymerisation des VPhCbz nach Kang *et al.* etabliert. Zudem wurden Blockcopolymere mit Styrol, 2-Vinylpyridin und 4-Vinylpyridin hergestellt. Abschließend zu den Synthesen wurde der Charakter der Polymerisation anhand der Datenlage beurteilt und die Eigenschaften der Blockcopolymere verglichen.

4.2.2.1 Homopolymerisation

Im Folgenden wurde die Homopolymerisation des synthetisierten VPhCbz angestrebt. Hierzu wurden die bereits publizierten Parameter von Kang *et al.* als Ausgangspunkt verwendet. Beim VPhCbz handelt es sich um ein Styrol-Derivat, das in *para* Position mit dem Stickstoff eines Carbazol-Bausteins verknüpft ist. Da es sich bei dem Stickstoff, ähnlich zum 2- und 4-Vinylpyridin, um einen starken Elektronen-Akzeptor handelt, kann es, wie bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben, zu verschiedenen Nebenreaktionen während der Initiation und Propagation kommen. Um Nebenreaktionen dieser Art zu verhindern, wird die Polymerisation unter Verwendung eines sterisch anspruchsvollen Initiatorsystems **23** und in Gegenwart von LiCl durchgeführt. Die Polymerisation des VPhCbz wird durch einen aliquoten Anteil einer blutroten Initiatorstammlösung **23**, die Anionen des α -Methylstyrols enthält, initiiert (siehe Schema 4-6). Die Monomerlösung färbte sich durch die Zugabe des Initiators dunkelorangebraun. Um die Polymerisation zu beenden, wird entgastes Methanol hinzugegeben, wobei sich die Reaktionslösung entfärbte und eine klare bis leicht getrübe Polymerlösung erhalten wurde.



Schema 4-6: Reaktionsschema der anionischen Polymerisation zur Herstellung von Poly(VPhCbz) ausgehend vom Initiatorsystem *sec*-BuLi und α -Methylstyrol .

Die ersten Untersuchungen zur Homopolymerisation von PVPhCbz, die im Rahmen der Bachelorthesis von Markus Cedzisch durchgeführt wurden, wiesen auf eine lineare Abhängigkeit zwischen dem eingesetzten Monomer/Initiator Verhältnissen und den erhaltenen Molekulargewichten hin. Ebenfalls werden die angestrebten Molekulargewichte von 26, 40 und 76 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ näherungsweise erreicht, welches in Anbetracht der erhöhten Fehlerquellen, durch die Herstellung der Stammlösung, sehr präzise ist (vgl. Abbildung 4-33). Es wurden Ausbeuten zwischen 50 und 62 % erhalten, die für eine quantitative anionische Polymerisation sehr gering ausfallen. Die hohen Verluste können auf die Fällung und Filtration (Rückstände im Filterpapier) zurückgeführt werden, da $^1\text{H-NMR}$ Untersuchungen verschiedener Reaktionslösungen nach 15, 30 und 60 min keine Monomersignale aufwiesen und die erreichten Molekulargewichte auf einen vollständigen Umsatz hinwiesen. Im Folgenden wurde, wenn nicht anders gekennzeichnet, eine Reaktionszeit von 30 min zur Herstellung des PVPhCbz verwendet.

Die in Abbildung 4-33 A dargestellten Molekulargewichtsverteilungen zeigen einen bimodalen Verlauf, was zunächst ein Indiz für Nebenreaktionen ist. Bei näherer Betrachtung der Hauptverteilungen (Abbildung 4-33 B) ist zu sehen, dass selbst mit steigendem Molekulargewicht die Molekulargewichtsverteilung der Hauptverteilungen einer Gauß'schen Verteilung folgt, mit Polydispersitätsindices unter 1,05, welches gegen einen Kontrollverlust und Nebenreaktionen während des Kettenwachstums der anionischen Polymerisation spricht. Vielmehr lässt dies auf Nebenreaktionen nach abgeschlossenem Kettenwachstum schließen, da die zweite Verteilung nahezu basisliniengetrennt ist und das zahlenmittlere Molekulargewicht einen Wert größer dem 2,5-fachen der Hauptverteilung annimmt. Der Massenanteil der zweiten Molekulargewichtsverteilung steigt zudem mit zunehmendem Molekulargewicht der Hauptverteilung von 24 gew.% ($26 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) auf 44 gew.% ($76 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$).

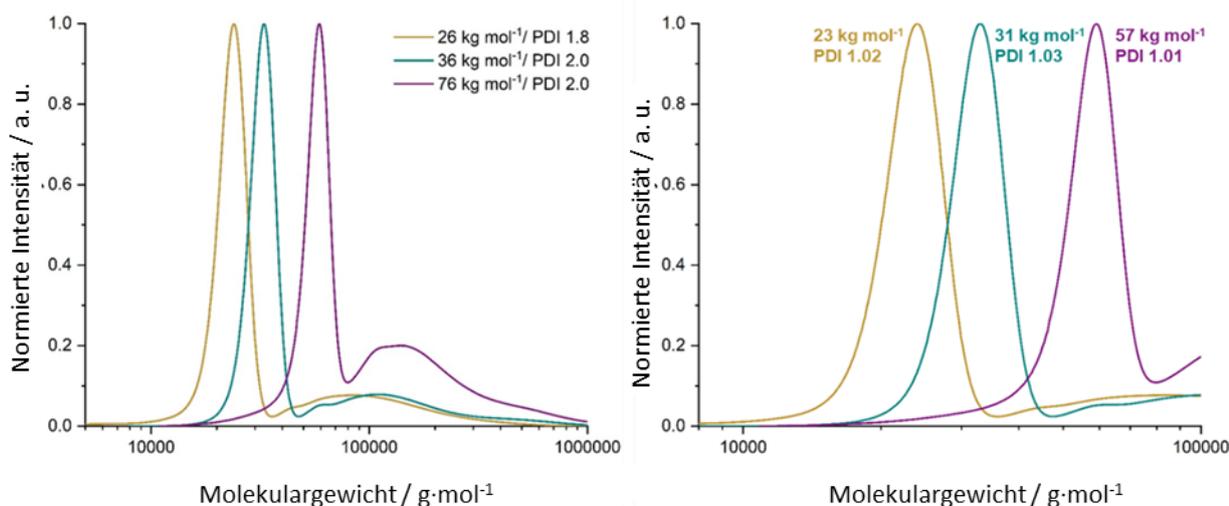


Abbildung 4-33: Molekulargewichtsverteilungen (GPC-Messung in THF gegen PS-Standard) synthetisierter PVPhCbz Homopolymere mit den angestrebten Molekulargewichten 26, 40 und 76 kg·mol⁻¹ (links) nach 2 h Reaktionszeit und Lagerung über Nacht, bevor die Fällung des Polymers in Methanol vorgenommen wurde. Darstellung der Hauptverteilung der Homopolymere mit den dazugehörigen Polydispersitäten (rechts).

Eine weitere Ursache für die bimodale Molekulargewichtsverteilung kann die Bildung von Aggregaten darstellen, welche aufgrund von Dimerbildung der Carbazoleinheiten gefördert wird.^{699, 700} Allgemein wird eine verminderte Löslichkeit des Polymers nach vollständiger Trocknung verzeichnet. Diese Beobachtung unterstützt die Annahme einer nachträglichen Aggregatbildung. Ein Aufbrechen dieser Aggregate bzw. Carbazol-Dimerstrukturen ist in der Literatur durch ein Annealing oberhalb des Schmelzpunktes des Carbazols bei 250 °C beschrieben.⁷⁰⁰ Das vollständige Aufbrechen der Aggregate für die GPC-Messung ist somit nicht möglich, da sich die molekularen Wechselwirkungen erst ab einer Temperatur oberhalb der T_g des PVPhCbz (214-219 °C) vollständig aufweichen und gängige GPC-Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid (DMF, Sdp.: 153 °C), Dimethylacetamid (DMAc, Sdp.: 165 °C) und Chlorbenzol (C₆H₄Cl, Sdp.: 132 °C), Siedepunkte unterhalb von 200 °C besitzen.

Da die verminderte Löslichkeit sowie der Anteil der zweiten hochmolekularen Molekulargewichtsverteilung mit steigendem Molekulargewicht zunehmen, wurde folgend das Verhalten des Homopolymers mit niedrigeren Molekulargewichten untersucht (Abbildung 4-34). Der Abbildung 4-34 ist zu entnehmen, dass die Auswirkungen von Nebenreaktionen bzw. Aggregatbildungen erst bei einem Molekulargewicht oberhalb von 7,9 kg·mol⁻¹ ($PD_n=29$) zu beobachten sind. Weiterhin ist anzumerken, dass die zweite, höhermolekulare Gewichtsverteilung bei den kurzkettingen PVPhCbz Polymeren ($M_n=2,5$ bis 26,8 kg·mol⁻¹) einen Wert des 4- bis 5-fachen des Molekulargewichtes der ersten Verteilung aufweist. Zudem wurde der Einfluss verschiedener Parameter, wie die Salzkonzentration, die Reaktionszeit und die Veränderung der aktiven Anionenspezies (vgl. Abbildung 4-34) untersucht, welche jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Molekulargewichtsverteilung und somit keine Limitierung während der Polymerisation zeigt, welches die Annahme einer Aggregatbildung unterstützt.

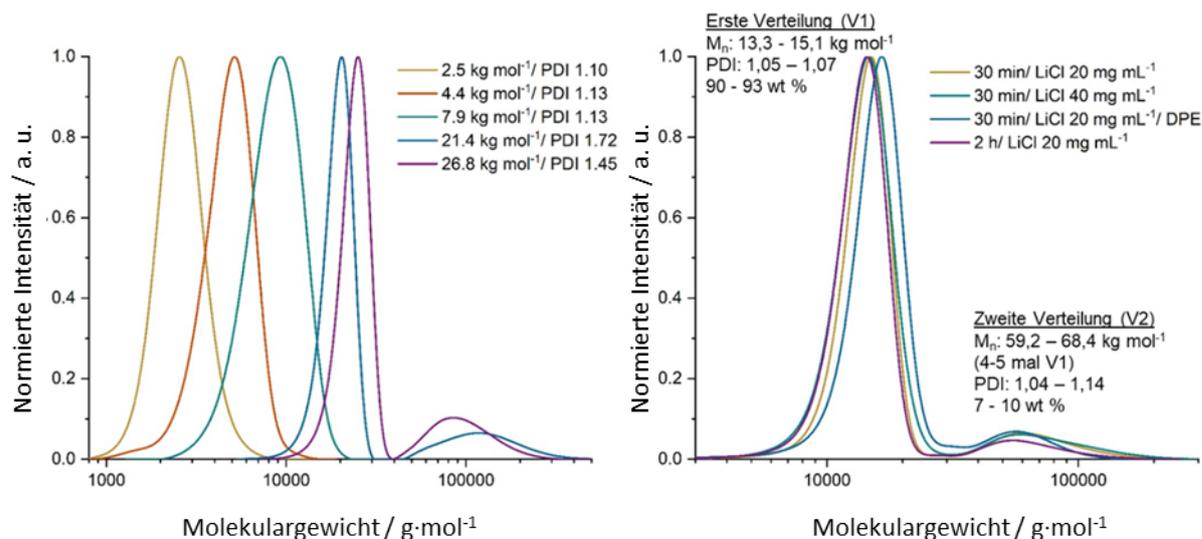


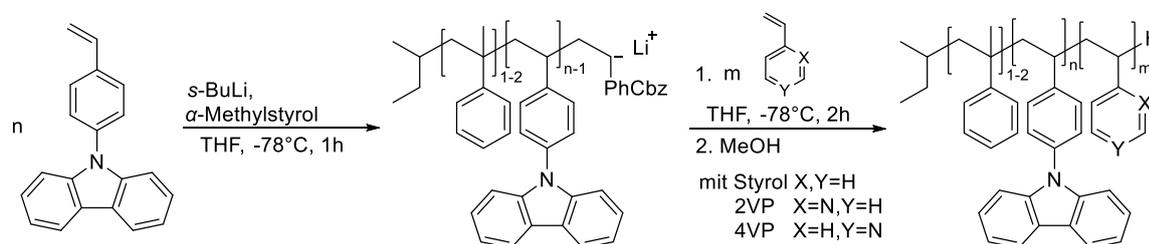
Abbildung 4-34: Molekulargewichtsverteilungen (GPC-Messung in THF gegen PS-Standard) der synthetisierten PVPhCbz Homopolymere mit Molekulargewichten unterhalb von 30 kg·mol⁻¹ nach 30 min Reaktionszeit (links) und direkter Fällung des Polymers in Methanol. Darstellung der Reproduzierbarkeit trotz Änderung verschiedener Parameter, welche einen deutlichen Einfluss auf die Reaktivität des Anions besitzt.

Zusammenfassend konnte das Vorhandensein einer Kontrolle bei der Homopolymerisation, des in der Arbeit synthetisierten VPhCbz nachgewiesen und die Reaktionsbedingungen optimiert werden. Dennoch ist ab einem Polymerisationsgrad von 29, nach dem Fällern und dem Trocknen des Polymers, eine bimodale Molekulargewichtsverteilung zu verzeichnen, die auf eine Aggregatbildung und/oder auf Nebenreaktionen des aktiven Kettenendes nach vollständigem Umsatz der Monomere zurückzuführen ist. Im Folgenden wurde weiterführend die sequenzielle Synthese von verschiedenen Blockcopolymeren mit VPhCbz näher untersucht.

4.2.2.2 Sequenzielle Blockcopolymerere

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die sequenzielle anionische Polymerisation der Blockcopolymerere PVPhCbz-*b*-P2VP, PVPhCbz-*b*-P4VP und PVPhCbz-*b*-PS angestrebt. Das literaturbekannte PVPhCbz-*b*-P2VP dient hierbei als Ausgangspunkt. Die Neuerung beim *N*-(*p*-Vinylphenyl)carbazol (VPCz) 1 BCP liegt in der Verwendung von 4-Vinylpyridin, welches höhere intermolekulare Wechselwirkungen als das 2-Vinylpyridin aufweist und somit gleichzeitig bessere elektronische Eigenschaften verspricht.⁴⁸² Weiterhin kann die P4VP-Phase angelehnt an die Literatur^{490, 701} mit verschiedensten *small molecules* dotiert werden, welche in dem oft isotropen Polymersystem fest verankert werden. Auf diese Weise wird gleichzeitig dem problematischen *Leaching*-Prozess in organischen Bauelementen entgegengewirkt. Das PVPhCbz-*b*-PS BCP, ebenfalls nicht in der Literatur beschrieben, dient zum Vergleich der elektrischen Eigenschaften mit einem nichtleitenden jedoch strukturell ähnlichen, Blocksegment.

Da die Reaktivitäten aller Monomere recht hoch ist und in einem ähnlichen pK_s -Bereich ($pK_s=42-35$) liegen, ist die Wahl des ersten Monomers zunächst offen. Da es sich bei dem VPhCbz allerdings um einen Feststoff handelt und dieser nicht weiterführend, außer über Kristallisation, gereinigt werden kann, liegt es nahe, diesen zuerst einzusetzen und somit Kettenabbrüche bei der Zugabe vom zweiten Monomer zu verhindern. Somit erfolgt die Synthese der Carbazol-haltigen BCPs zunächst über die Homopolymerisation des PVPhCbz (siehe Schema 4-7). Aus den vorangegangenen Untersuchungen der Homopolymerisation geht hervor, dass eine Polymerisationszeit für den ersten Block von einer Stunde ausreichend ist. Durch anschließende Zugabe des zweiten Monomers wird das Blockcopolymer gebildet. Die Polymerisation wurde durch die Zugabe von Methanol abgebrochen. Schema 4-7 zeigt das Reaktionsschema der angestrebten Blockcopolymeren PVPhCbz-*b*-P2VP, PVPhCbz-*b*-P4VP und PVPhCbz-*b*-PS.



Schema 4-7: Reaktionsschema zur Herstellung der Blockcopolymeren PVPhCbz-*b*-PS, PVPhCbz-*b*-P2VP und PVPhCbz-*b*-P4VP.

Die ersten Polymerisationen der Blockcopolymeren erfolgten im Rahmen von studentischen Arbeiten (Bachelorarbeit von Markus Cedzich, Forschungspraktikum von Lukas Laux). Angestrebt wurde die Synthese von BCPs mit Molekulargewichten von $40 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ und einem Blockverhältnis von 50 gew.%. Zunächst wurden nur Ausbeuten von $<70 \%$ erhalten, welche für eine quantitative anionische Polymerisation sehr gering ausfallen. Dennoch konnte die Synthese der gewünschten BCPs eindeutig in allen drei Fällen mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen werden, welches der Abbildung 4-35 entnommen werden kann.

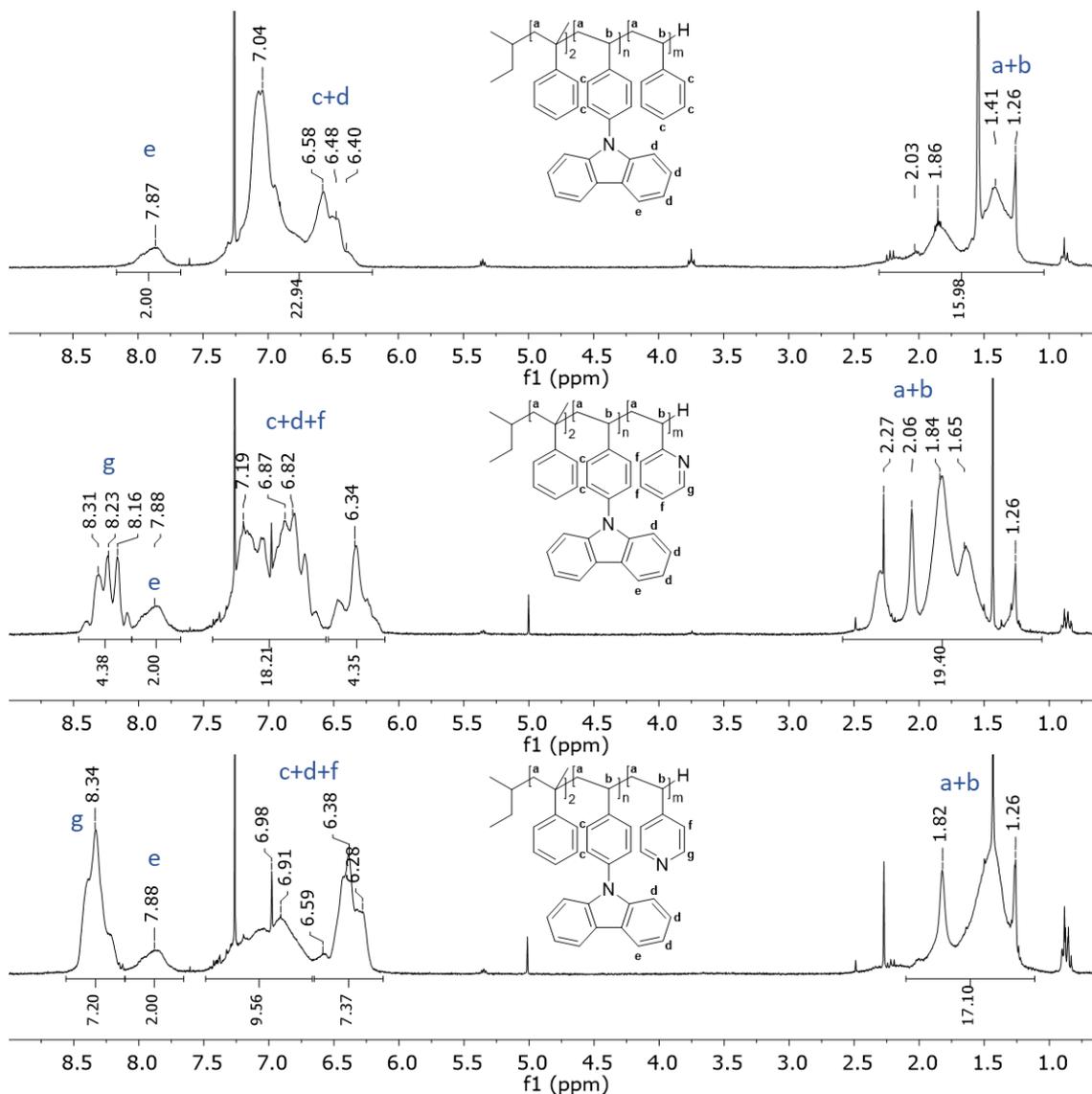


Abbildung 4-35: $^1\text{H-NMR}$ Spektren der Carbazol-haltigen BCPs PVPhCbz-*b*-PS, PVPhCbz-*b*-P2VP und PVPhCbz-*b*-P4VP aufgenommen in CDCl_3 .

Die über die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren berechneten Massenanteile der einzelnen Segmente weisen eine sehr gute Näherung der angestrebten BCPs auf, welches im Einklang mit den erhaltenen Molekulargewichten ist, die auf Basis des jeweiligen PVPhCbz-Homopolymers berechnet wurden (Tabelle 4-5). Die dennoch beobachteten Abweichungen können auf Nebenreaktionen, Messungenauigkeiten bei der Herstellung aufgrund des höheren technischen Aufwands oder auf Ungenauigkeiten durch die Analysenmethoden zurückgeführt werden.

Tabelle 4-5: Über NMR-Spektroskopie ermittelte Stoffmengenanteile x_i , Massenanteile w_i und Molekulargewichte M_n der PVPhCbz Diblockcopolymeren.

Polymer	$x_{\text{PVPhCbz}}/\%$	$w_{\text{PVPhCbz}}/\text{gew.}\%$	$M_{n,\text{PVPhCbz}}(\text{GPC})/\text{kg mol}^{-1}$	$\mathcal{D}_{\text{PVPhCbz}}$	$M_{n,\text{BCP}}(\text{NMR})/\text{kg mol}^{-1}$	\mathcal{D}_{BCP}
PVPhCbz- <i>b</i> -PS	27,9	50,0	18,4	2,78	36,5	2,28
PVPhCbz- <i>b</i> -P2VP	18,0	36,6	17,3	1,71	47,4	1,13
PVPhCbz- <i>b</i> -P4VP	21,0	40,5	16,0	2,11	38,9	-

Die Blockcopolymeren wurden weiterhin mittels THF-GPC untersucht. Hier wiesen die BCPs PVPhCbz-*b*-PS und PVPhCbz-*b*-P2VP eine multi- bzw. bimodale Verteilung auf (vgl. Abbildung 4-36). Beide BCPs zeigen eine niedermolekulare Verteilung bei ca. $20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ die auf Abbruchreaktionen durch die Zugabe des zweiten Monomers hindeuten. Zugleich kann dieses Phänomen auftreten, wenn es zu Nebenreaktionen aufgrund des aktiveren, sich bildenden Kettenendes kommt. Die Analyse des PVPhCbz-*b*-P4VP ist aufgrund des komplexierenden Charakters nicht mit der THF-GPC möglich. Messungen in DMF haben keinen visuellen Unterschied im Elutionsdiagramm gezeigt, weshalb keine Aussage über die Molekulargewichtsverteilung des PVPhCbz-*b*-P4VP BCPs getroffen werden kann.

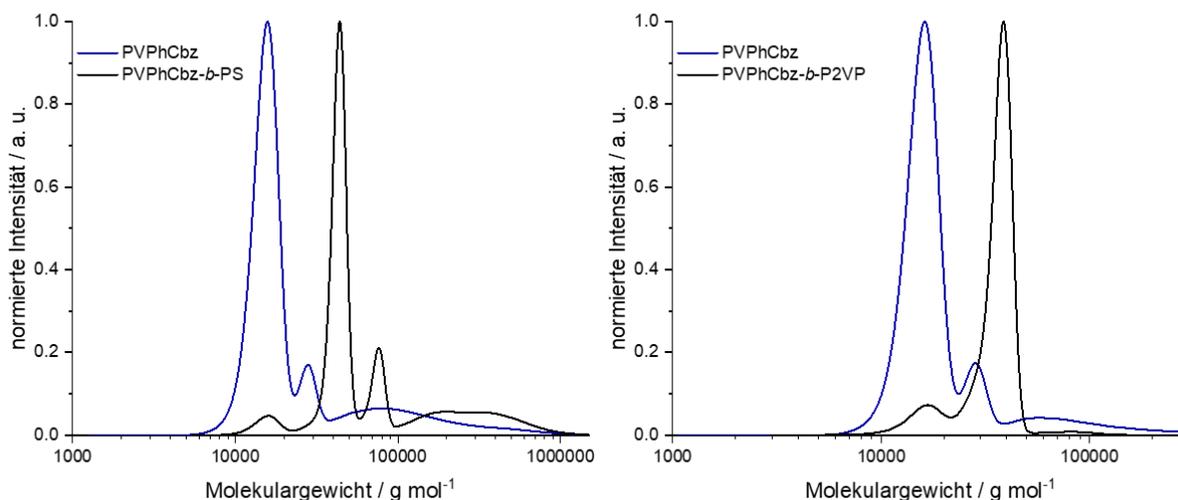


Abbildung 4-36: Molekulargewichtsverteilungen der synthetisierten Carbazol-haltigen BCPs mit (A) dem PVPhCbz-*b*-PS (Schwarz) sowie des entsprechenden PVPhCbz-Blocks (Blau) und (B) PVPhCbz-*b*-P2VP (Schwarz) sowie des entsprechenden PVPhCbz-Blocks (Blau).

Im Zuge dieser Arbeiten zeigte sich, dass die Weiterverfolgung der Synthese des PVPhCbz-*b*-P4VP BCPs aufgrund der eingeschränkten Analytik nicht zielführend ist, weshalb an dieser Stelle aufgrund von Ressourceneinteilung weitere Synthese unterlassen wurden.

Es folgte eine systematische Betrachtung des PVPhCbz-*b*-PS, da bei diesem BCP die Effekte der Nebenreaktion eindeutig wahrnehmbar waren. Zur weiteren Untersuchung wurde die Synthese von 20 kg·mol⁻¹ und 40 kg·mol⁻¹ mit jeweils drei verschiedenen Gewichtsanteilen des PVPhCbz angestrebt. Hierbei wurde mit steigendem Molekulargewicht und größer werdenden Anteilen an PVPhCbz eine deutliche Zunahme der Nebenreaktionen beobachtet, was bereits am *D* erkannt werden kann. Die neuen Synthesen zeigten Ausbeuten im Bereich von 81-100 %, welche im normalen Bereich liegen. Anhand der erhaltenen Ergebnisse wird vermutet, dass die Nucleophilie des Styrol-Anions zu stark ist und somit das Anion Nebenreaktionen mit dem Carbazol eingeht, weshalb bei einem längeren PVPhCbz-Block die Wahrscheinlichkeit höher ist, dass das Anion mit dem Carbazol reagieren kann. Interessant ist hierbei weiterhin, dass dennoch klar definierte Molekulargewichtsverteilungen zu sehen sind. Dies spricht für die bevorzugte Polymerisation und eine anschließende Nebenreaktion.

Tabelle 4-6: Charakteristische Daten der PVPhCbz-*b*-PS BCPs mit den anhand der ¹H-NMR-Spektren ermittelten Gewichtsanteilen sowie den THF-GPC basierten Molekulargewichten M_n der PVPhCbz Diblockcopolymeren.

Polymer	w _{soill} / gew.%	w _{PVPhCbz} / gew.%	$M_{n,PVPhCbz}$ (GPC)/ kg mol ⁻¹	$\bar{D}_{PVPhCbz}$	$M_{n,BCP}$ (GPC)/ kg mol ⁻¹	\bar{D}_{BCP}
PVPhCbz ₇ - <i>b</i> -PS ₉₃	15	0,07	2,5	1,1	31	1,02
PVPhCbz ₂₉ - <i>b</i> -PS ₇₁	50	0,29	7,9	1,14	25	1,46
PVPhCbz ₈ - <i>b</i> -PS ₉₂	15	0,08	4,4	1,13	65	1,12
PVPhCbz ₄₀ - <i>b</i> -PS ₆₀	50	0,40	18,8	1,04	69	2,39

Nachfolgend wurde das literaturbekannte PVPhCbz-*b*-P2VP betrachtet.¹³³ In Bezug auf den lebenden Charakter der Polymerisation wurden in der Literatur widersprüchliche Aussagen getroffen. Um hier eine eindeutige Einschätzung des Polymerisationsverhaltens zu erlangen, wird die Synthese des PVPhCbz-*b*-P2VP mit steigendem Molekulargewicht betrachtet. Hier werden selbst bei höheren Molekulargewichten niedrige Polydispersitätsindices erhalten. Dennoch ist ein leichter Anstieg der \bar{D} -Werte zu verzeichnen. Weiterhin zeigt sich anhand der Versuchsreihe, dass die Synthese reproduzierbar und robust gegenüber geringfügigen Änderungen der Polymerisationsparameter ist.

Tabelle 4-7: Auflistung der charakteristischen Daten der PVPhCbz-*b*-P2VP BCPs Versuchsreihe, wie das M_n und \mathcal{D} der Homo- und Blockcopolymeren. Weiterhin wurde eine Versuchsreihe zum Einfluss verschiedener Parameter durchgeführt, bei der verschiedene Salzkonzentrationen, die Zeitabhängigkeit und die Verwendung von DPE untersucht wurde.

Polymer	$w_{\text{soll}}/\text{gew.}\%$	$w_{\text{PVPhCbz}}/\text{gew.}\%$	$M_{n,\text{PVPhCbz}}(\text{GPC})/\text{kg mol}^{-1}$	$\mathcal{D}_{\text{PVPhCbz}}$	$M_{n,\text{BCP}}(\text{GPC})/\text{kg mol}^{-1}$	\mathcal{D}_{BCP}
PVPhCbz- <i>b</i> -P2VP ¹¹	50	43	4,5	1,12	11,4	1,08
PVPhCbz- <i>b</i> -P2VP ¹³	50	56	8,3	1,25	13	1,11
PVPhCbz- <i>b</i> -P2VP ³⁴	50	39	16,5	1,17	33,8	1,15
PVPhCbz- <i>b</i> -P2VP ⁴⁹	50	42	24,6	1,33	48,5	1,2
Variation in der Polymerisation – erwartetes M_n von 29 kg mol ⁻¹ und 50 gew.%						
PVPhCbz- <i>b</i> -P2VP	41 (2xSalz, 30min)		14,4	1,43	29,9	1,15/1,18
PVPhCbz- <i>b</i> -P2VP	42 (1xSalz, 1h)		14,8	1,39	30,4	1,11/1,23
PVPhCbz- <i>b</i> -P2VP	40 (1x Salz, 2h)		13,6	1,28	29,2	1,11/1,22
PVPhCbz- <i>b</i> -P2VP	40 (1xSalz,1h, DPE)		15,8	1,27	34	-/1,29

Trotz der guten Reproduzierbarkeit können Nebenprodukte in Form von abgebrochenem Homopolymer sowie anhand einer leichten Schulter zu höheren Molekulargewichten im Elutionsdiagramm beobachtet werden (siehe Abbildung 4-37).

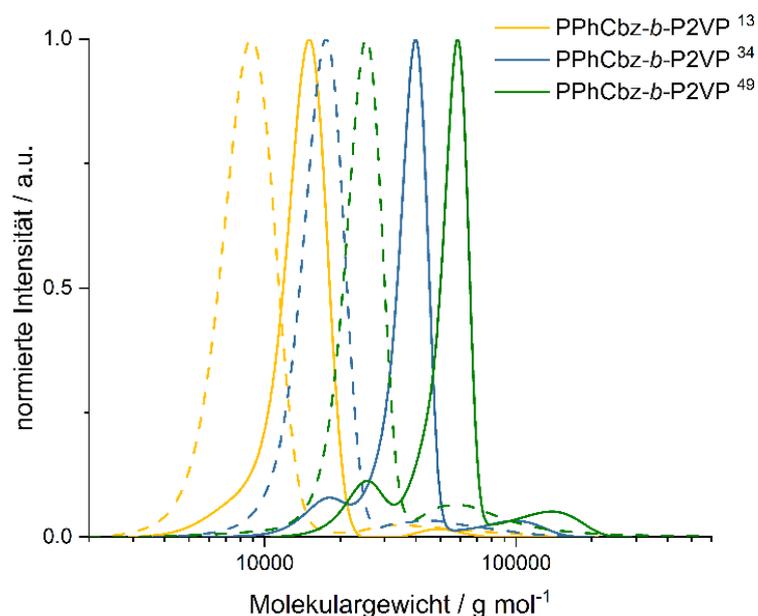


Abbildung 4-37: Molekulargewichtsverteilungen der synthetisierten PVPhCbz-*b*-P2VP (Line) und ihre dazugehörigen Homopolymere PVPhCbz (gestrichelte Linie) gemessen mit der THF-GPC.

Die in diesem Kapitel dargestellten Daten weisen darauf hin, dass die anionische Polymerisation der PVPhCbz BCPs zu definierten Blockcopolymeren möglich ist. Dennoch zeigt nur das BCP PVPhCbz-*b*-P2VP auch bei höheren PVPhCbz-Anteilen einen kontrollierten Charakter. Mit dem Hinblick auf die Anwendung sollten die geringfügigen Nebenreaktionen bei der Polymerisation des PVPhCbz-*b*-P2VP jedoch keine Nachteile aufweisen. Aufgrund der vielversprechenden elektronischen Eigenschaften, die durch Kang *et al.* berichtet wurden,¹³³ ist somit die Erprobung der Polymere in der vorgesehenen Anwendung als Lochleiter oder leitendes Additiv/Grenzflächenvermittler in der Perowskit-Solarzelle weiterhin von großem Interesse.

4.2.3 Charakterisierung der physikochemischen Eigenschaften der PVPhCbz Homo- und Blockcopolymeren

Um die charakteristischen Eigenschaften der synthetisierten Carbazol-haltigen Blockcopolymeren zu vervollständigen, werden im Folgenden die thermischen Daten sowie die ersten Untersuchungen zur Phasenseparation und zu den optoelektronischen Eigenschaften vorgestellt.

4.2.3.1 Thermische Daten

Die thermischen Daten werden mittels thermogravimetrischer Untersuchung (TGA) und dynamischer Differenzkalorimetrie (*differential scanning calorimetry* -DSC) ermittelt. Der Abbildung 4-38 sind die ermittelten Thermogramme der DSC- (A) und TGA-Messungen (B) zu entnehmen.

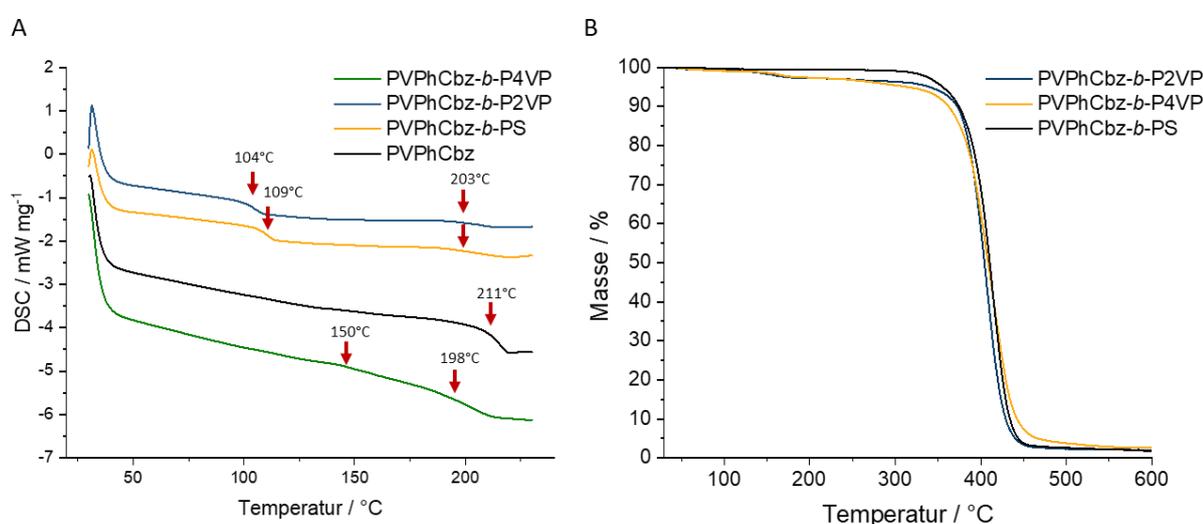


Abbildung 4-38: Bestimmung der charakteristischen thermischen Daten bestimmt mit A: DSC und B: TGA.

Die Thermogramme der DSC-Messungen zeigen erwartungsgemäß zwei T_gs für die Blockcopolymeren und eine T_g von 211 °C für das PVPhCbz Homopolymer. Dieser Wert ist mit geringfügigen Abweichungen in den Graphen der BCPs (194 – 213 °C) wiederzufinden. Die Diskrepanz ist auf die unterschiedlichen Molekulargewichte und Blocklängen des PVPhCbz zurückzuführen, sowie auf mögliche Wechselwirkungen mit dem zweiten Polymersegment. Ebenfalls stimmen die thermischen Übergänge der zweiten Blöcke mit der Literatur überein.^{133, 702} Für die Segmente der BCPs wurden folgende T_g-Bereiche erhalten: PS 108-110 °C, P2VP 102-105 °C und P4VP 148-150 °C. Die mittels TGA bestimmten Degradationstemperaturen der BCPs unterscheiden sich nicht stark voneinander und sind mit 355 °C für PVPhCbz-b-PS, 340 °C für PVPhCbz-b-P2VP und 314 °C für PVPhCbz-b-P4VP vergleichbar zu den von Kang *et al.* publizierten Werten.¹³³

Die thermischen Daten sind essenziell für die Untersuchungen der Morphologie von Blockcopolymeren. Aufgrund der hohen T_gs ist die Verarbeitbarkeit zu vollständig phasenseparierenden Filmen äußerst aufwendig, da Temperaturen über 200 °C unter inerter Atmosphäre technisch schwer umsetzbar sind. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden ebenfalls Bulkfilme hergestellt, die jedoch zu spröde waren, um erfolgreich Dünnschnitte

anzufertigen. Zudem zeigte die Fertigung der Bulkfilme aus Chlorbenzol teilweise keine vollständige Entfernung des Lösungsmittels. Aus diesem Grund wurde im Folgenden zunächst die Morphologie der mizellaren Lösungen betrachtet.

4.2.3.2 Morphologische Untersuchungen

Das Separationsverhalten von Blockcopolymeren ist äußerst komplex. Sind bereits merklich Unterschiede zwischen amphiphilen und unpolaren BCPs zu erkennen, wie zuvor anhand vom PS-*b*-PHEMA und PS-*b*-PB dargestellt, folgen in diesem Kapitel, mit der Untersuchung der PVPhCbz BCPs, Polymere die zusätzlich der Kristallisation fähig sind.

Die PVPhCbz zeichneten sich bereits in den ersten Untersuchungen in der Bachelorarbeit von Markus Cedzich als herausfordernd ab. Die zunächst in THF hergestellten BCPs waren nach der Fällung und Trocknung teilweise nicht mehr vollständig in THF löslich. Hier wurde das Lösen mit Hitze einwirkung unterstützt. Um das molekulargewichtsabhängige Kristallisationsverhalten nachzuweisen, wurden 0,5 gew.%ige Lösungen aus verschiedenen PVPhCbz Homopolymeren ($25/35/72 \text{ kg mol}^{-1}$) in Chloroform hergestellt. Die erhaltenen und filtrierten Lösungen wurden jeweils auf ein kohlebeschichtetes Kupfernetz appliziert und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels elektronenmikroskopisch betrachtet. In Abbildung 4-39 sind die erhaltenen TEM-Aufnahmen dargestellt.

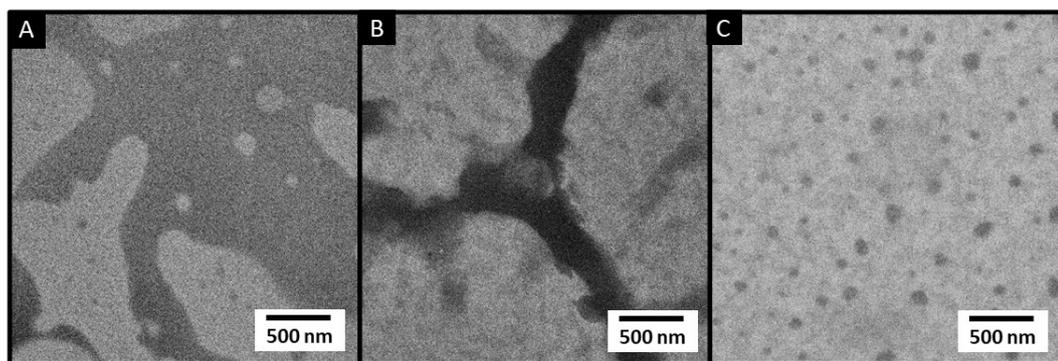


Abbildung 4-39: Darstellung des Aggregationsverhaltens der PVPhCbz Homopolymere in Abhängigkeit des Molekulargewichtes (A: 25 kg mol^{-1} , B: 35 kg mol^{-1} , C: 72 kg mol^{-1}).

Die TEM-Aufnahmen (Abbildung 4-39) zeigen eine deutliche Zunahme der Aggregatbildung mit steigendem Molekulargewicht. Vermitteln die Aufnahmen des Polymeres mit 25 kg mol^{-1} noch eine homogene Filmbildung (Abbildung 4-39 A), ergibt sich bereits für das Polymer mit 35 kg mol^{-1} ein Netzwerk mit deutlich verdichteten Bereichen (Abbildung 4-39 B). Polymere mit 72 kg mol^{-1} weisen nur noch einzelne unregelmäßige sphärische Gebilde auf, was auf eine gleichmäßige Kristallitbildung hindeutet (Abbildung 4-39 C). Ausgehend von diesen Beobachtungen ergab sich für die Konzeptionalisierung der nachfolgenden Blockcopolymeren eine maximale Blocklänge des PVPhCbz von 25 kg mol^{-1} .

Die ersten Untersuchungen der mizellaren Strukturen der Blockcopolymeren PVPhCbz-*b*-P4VP und PVPhCbz-*b*-PS fanden im Rahmen der Bachelorarbeit von Marcus Cedzich statt. Die Mizellen des PVPhCbz-*b*-PS BCPs aus einer 0,1 gew.%igen Chloroform-Lösung wiesen

einheitliche Mizellengrößen von 186 ± 31 nm auf (Abbildung 4-40 A), welche im Inneren ein oder mehrere hellere Kerne besitzen. Aufgrund der Löslichkeiten der einzelnen Blöcke und der Fähigkeit zur Kristallisation des PVPhCbz, wird angenommen, dass sich der PVPhCbz Block im Kern befindet. Das PVPhCbz-*b*-P4VP zeigt ebenfalls gleichmäßige Mizellen bzw. Vesikel mit 91 ± 14 nm (Abbildung 4-40 B). Auch wenn die Mizellen eine homogene Einheitsgröße aufweisen, deuten die Strukturen darauf hin, dass es sich nicht um Primärmizellen handelt und erste Aggregationseffekte zu erkennen sind.

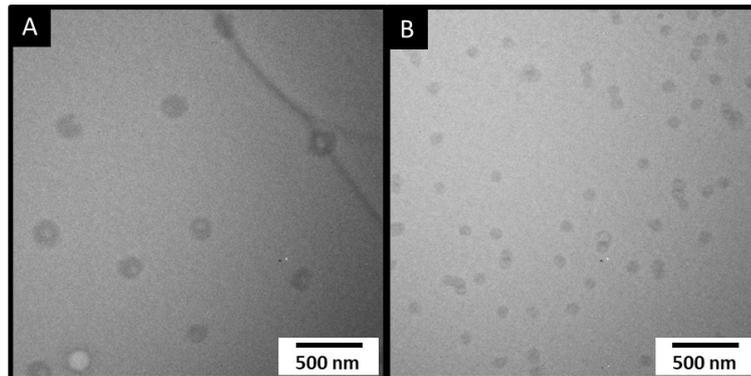


Abbildung 4-40: TEM-Aufnahmen der erhaltenen Mizellen für die BCPs PVPhCbz-*b*-PS (A) und PVPhCbz-*b*-P4VP (B) aus einer 0,1 gew.%igen Lösung mit Chloroform.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden die mizellaren Lösungen mit 0,05 gew.% in Chloroform hergestellt. Die Annahme des Einsetzens der Aggregation und somit der Überschreitung der c_{CMC} konnte anhand der neuen Versuchsreihen eindeutig nachgewiesen werden, da die Mizellen bei niedrigerer Konzentration deutlich kleiner waren (< 70 nm). Im Folgenden ist ein Auszug der TEM-Aufnahmen der erhaltenen Mizellen bzw. der Morphologie dargestellt. Aufgrund der schlechten Auflösung der TEM-Aufnahmen wird an dieser Stelle auf eine quantitative Größenaussage verzichtet und die Bilder ausschließlich qualitativ betrachtet.

Untersucht wurden alle drei erhaltenen BCPs PVPhCbz-*b*-PS, PVPhCbz-*b*-P2VP und PVPhCbz-*b*-P4VP. Abbildung 4-41 zeigt die TEM-Aufnahmen von zwei verschiedenen PVPhCbz-*b*-PS, die sich deutlich im Molekulargewicht und im PVPhCbz-Anteil unterscheiden.

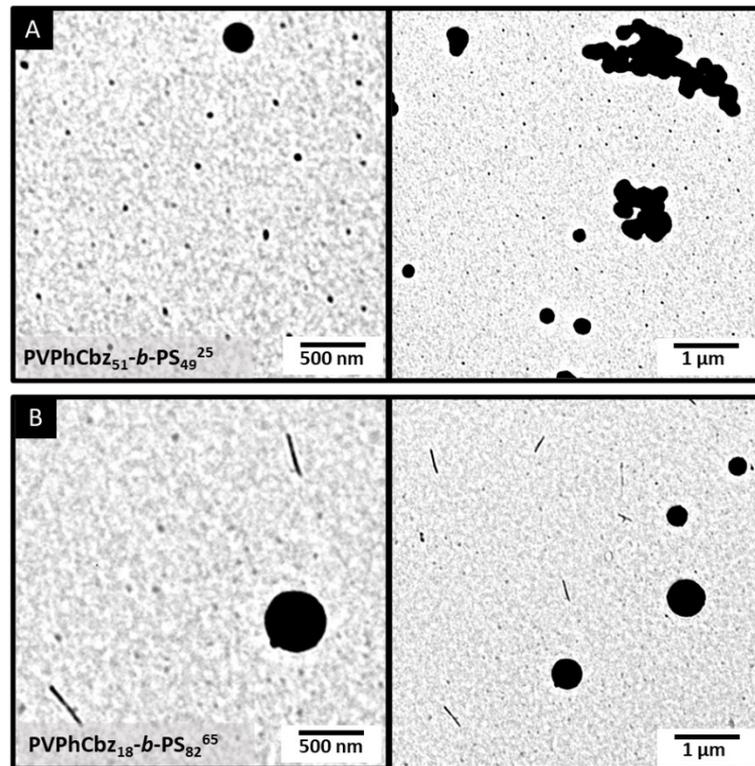


Abbildung 4-41: Mizellare Strukturen der PVPhCbz-*b*-PS BCPs aus einer 0,05 gew%igen Lösung aus Chloroform.

In beiden Fällen sind größere sphärische Aggregate (>400 nm) zu sehen, die sich wiederum makroskopisch anlagern. Neben diesen Ansammlungen sind weiterhin kleine Mizellen bzw. Kristallite zu erkennen, die sich in der Größenordnung der zu erwartenden Primärmizellen befinden (<70 nm). Weiterhin sind beim BCP PVPhCbz₁₈-*b*-PS₈₂⁶⁵ vermehrt nadelförmige Strukturen neben sphärischen Strukturen zu erkennen, was auf den geringen PVPhCbz-Anteil von 18 gew.% zurückgeführt werden kann. Zur Bestätigung dieser Annahme bedarf es jedoch weiterer Untersuchungen, wie z.B. durch die systematische Betrachtung von Mizellen mit verschiedenen Volumenanteilen und Konzentrationen. Allgemein spiegelt die hohe Varianz der Strukturen die Ergebnisse der Molekulargewichtsverteilung aus Kapitel 4.2.2 wider.

Das PVPhCbz-*b*-P2VP zeigte hingegen ein engverteiltes Molekulargewicht (siehe Kapitel 4.2.2), was sich in der einheitlichen Mizellen-Bildung anhand der elektronenmikroskopischen Aufnahmen wahrnehmen lässt, wie der Abbildung 4-42 zu entnehmen ist.

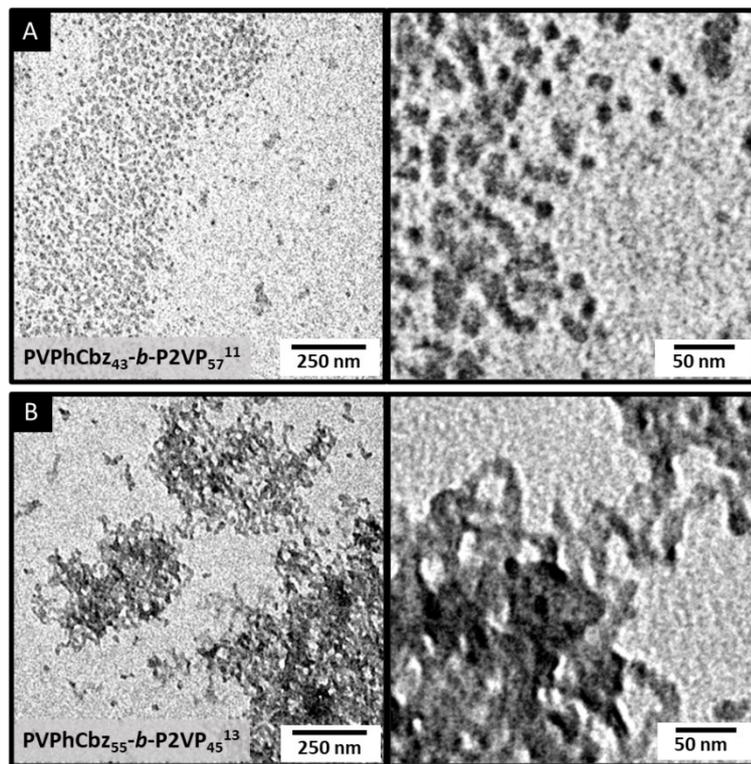


Abbildung 4-42: Mizellare Strukturen der PVPhCbz-*b*-P2VP BCPs aus einer 0,05 gew%igen Lösung aus Chloroform.

Allgemein lassen sich bei den BCPs mit geringem Molekulargewicht ($\sim 10 \text{ kg mol}^{-1}$) mizellare Strukturen erkennen, wohingegen die BCPs mit höheren Molekulargewichten ($30 \text{ kg mol}^{-1} - 49 \text{ kg mol}^{-1}$) bereits dichte strukturierte Filme ausbilden. Abbildung 4-42 visualisiert die mizellaren Strukturen der PVPhCbz-*b*-P2VP BCPs, welche mit einem geringeren PVPhCbz-Anteil (43 gew.%) zunächst sphärische und vereinzelt *worm-like* Mizellen ausbilden. Mit steigendem PVPhCbz-Anteil (55 gew.%) sind vorwiegend *worm-like* Mizellen vorzufinden, welche eine hohe Tendenz zur Aggregation aufweisen. Besonders interessant ist zudem die Brückenbildung (Abbildung 4-42 B) unter den Aggregaten, die an das Kristallisationsverhalten im Perowskit unter Polymerzusatz erinnert (vgl. Kapitel 2.5.3.) Die unter den gleichen Bedingungen hergestellten PVPhCbz-*b*-P2VP BCPs mit Molekulargewichten größer 30 kg mol^{-1} resultierten in dichten Filmen, welche der Abbildung 4-43 zu entnehmen sind.

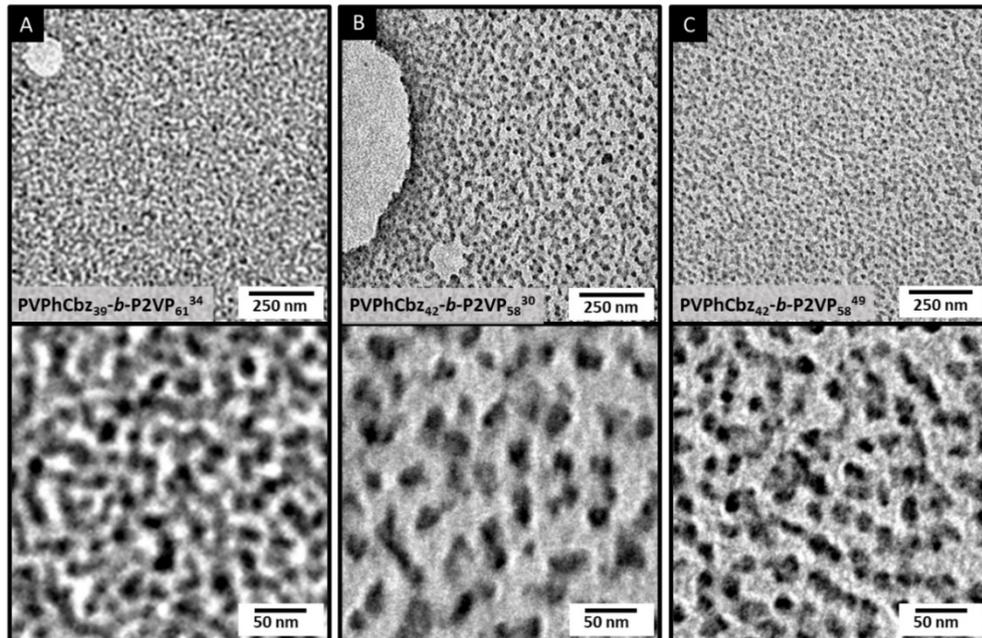


Abbildung 4-43: Mikrostrukturen der PVPhCbz-*b*-P2VP BCPs aus einer 0,05 gew%igen Lösung aus Chloroform.

Anhand dieser Aufnahmen kann ebenfalls bestätigt werden, dass die helleren Domänen dem PVPhCbz zugehörig sind, da sie mit der Erhöhung des PVPhCbz-Anteils zunehmen. Aufgrund der zeitlichen Begrenzung dieser Arbeit und der anwendungsorientierten Strategie wurden ausschließlich Polymere mit dem gewünschten PVPhCbz-Anteil von 40-50 gew.% hergestellt. Das hergestellte BCP soll in Zukunft an den Grenzflächen für die effektive Elektronenweiterleitung eingesetzt werden, weshalb eine kontinuierliche Struktur angestrebt wird. Die Netzwerkstrukturen werden meistens mit Anteilen von 30-50 gew.% erzeugt. Der Abbildung 4-43 ist zu jedem BCP eine Übersichtsaufnahme der Struktur zu entnehmen sowie ein Zoom-In. Bei der Betrachtung der höchsten Vergrößerung sind deutlich ungeordnete Netzwerkstrukturen zu erkennen, die keiner Gleichgewichtsstruktur angehören. Aufgrund der geringen Qualität der TEM-Aufnahmen, die entweder durch das Aufladen der Proben zustande kam oder durch einen ungeeigneten Zustand des Gerätes, können keine weiteren Aussagen über die Strukturen getätigt werden. Für zukünftige Untersuchungen sollten die Messungen aus diesem Grund optimiert und mit einem hochauflösenden TEM durchgeführt werden.

Abschließend sind in Abbildung 4-44 die Messungen des PVPhCbz-*b*-P4VP dargestellt. Dieses verhält sich zunächst vergleichbar zum PVPhCbz-*b*-P2VP, was die Mizellen- und Filmbildung betrifft.

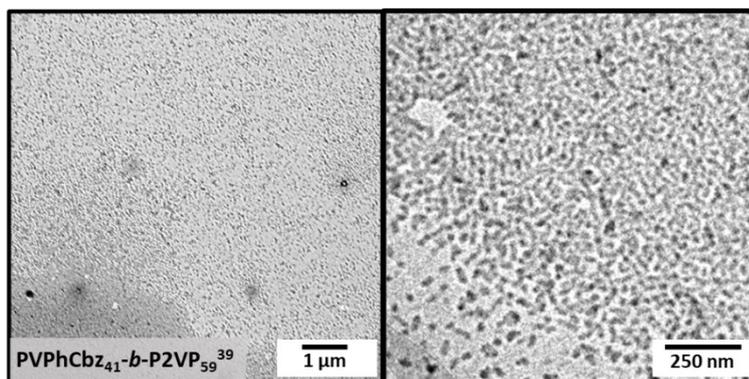


Abbildung 4-44: Mizellare Strukturen der PVPhCbz-*b*-P4VP BCPs aus einer 0,05 gew%igen Lösung aus Chloroform.

Das in diesem Kapitel dargestellte Phasenverhalten zeigt ein vergleichbares Verhalten mit dem von Kang *et al.* publizierten Daten für das PVPCbz-*b*-P2VP.¹³³

Um abschließend die elektrochemische Aktivität der in dieser Arbeit synthetisierten Carbazol-haltigen Blockcopolymeren nachzuweisen, werden im Folgenden die optoelektronischen Eigenschaften anhand der Absorption und der Cyclovoltammetrie (CV) untersucht.

4.2.3.3 Charakterisierung der optoelektronischen Eigenschaften

Im Folgenden sind die ersten Untersuchungen zu den optoelektronischen Eigenschaften anhand der Exzitations- und Emissionsspektren sowie cyclovoltammetrischen Untersuchungen dargestellt.

In Abbildung 4-45 A sind die Exzitationsspektren der Carbazol-haltigen Polymere dargestellt, welche sich nicht signifikant voneinander unterscheiden. Es ist eine deutliche Absorptionskante zu erkennen, deren Wellenlängen $\lambda_{a,e}$ mit dem graphischen Tangentenverfahren bestimmt wurden. Anschließend wurden mittels der Planck-Einstein-Beziehung (Gleichung 4-1) unter Verwendung der Planck'schen Konstante h und der Lichtgeschwindigkeit c die Bandlücken bestimmt. Die erhaltenen Werte sind der Tabelle 4-8 zu entnehmen.

$$E_g = \frac{h \cdot c}{\lambda_{a,e}} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

Weiterhin sind in der Abbildung 4-45 B die Emissionsspektren der Polymere dargestellt, welche sich ebenfalls nicht signifikant voneinander unterscheiden. Sie zeigen jeweils zwei Maxima auf, wobei sich das Erste im Bereich von 350-354 nm und das Zweite bei 366 nm befindet. Hierbei handelt es sich um eine Emission im UV-Bereichs.

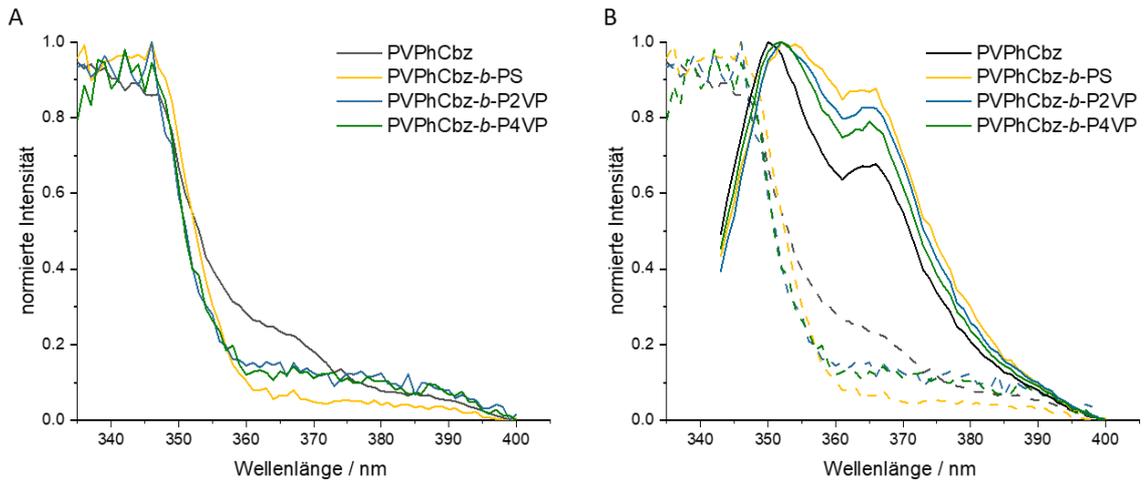


Abbildung 4-45: Exzitations- und Emissionsspektrum der verschiedenen Carbazol-haltigen Polymere.

Besonders interessant für elektronische Übergänge sind neben der Größe der Bandlücke ebenfalls die LUMO- sowie HOMO-Energie des Systems, welches maßgeblich entscheidend für das Anwendungsgebiet der untersuchten Polymere ist. Diese beiden Energien lassen sich experimentell unter Verwendung der Cyclovoltammetrie bestimmen. Hierzu wurde zunächst das Oxidationspotential E_{Ox} in Acetonitril mit Bu_4NClO_4 als Leitsalz ermittelt. Da die Onset-Werte nicht eindeutig bei allen Graphen bestimmt werden konnten, wurden zur besseren Vergleichbarkeit bei allen Auswertungen das Maximum verwendet. Anschließend wurde unter Verwendung der Gleichung 4-2 die HOMO-Energie berechnet, wobei eine Korrektur anhand des ermittelten Oxidationspotentials des Ferrocens von 0,165 V (k) vorgenommen wurde. Die jeweils erhaltenen Werte sind der Tabelle 4-8 zu entnehmen.

$$E_{HOMO} = -(E_{Ox} + k + 4,4)eV$$

Gleichung 4-2

In Abbildung 4-46 sind beispielhaft die Cyclovoltammogramme der verschiedenen Polymere dargestellt. Der erste Graph zeigt das elektrochemische Verhalten des Monomers (A) und ist den Graphen der verschiedenen Polymere gegenübergestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Stromstärke mit verminderter Löslichkeit des Polymers abnimmt. Die hier dargestellten Graphen der Polymere sind dem Anhang ebenfalls separat zu entnehmen.

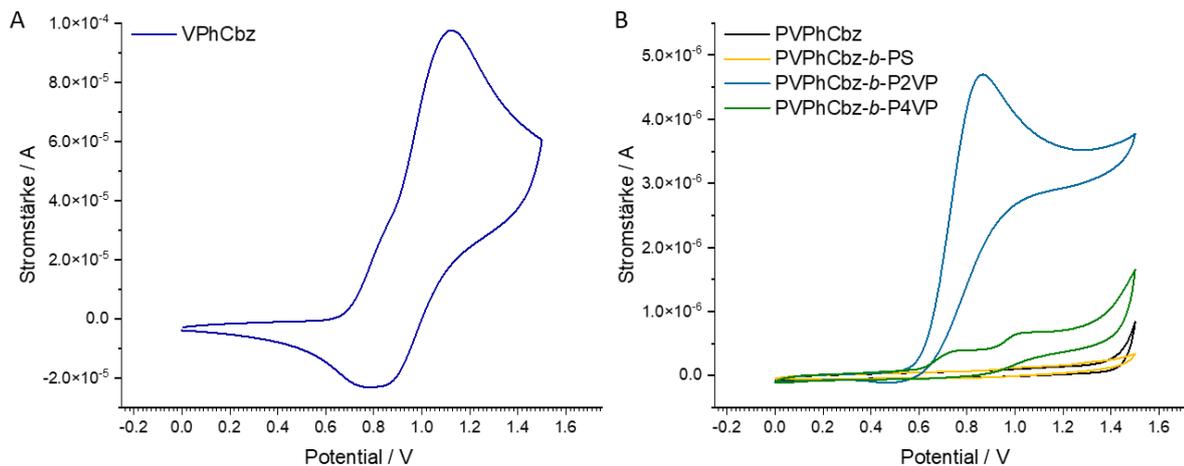


Abbildung 4-46: Cyclovoltammogramme der verschiedenen Carbazol-haltigen Polymere in Acetonitril (0,5 mM) mit 0,1 M Bu₄NClO₄ als Leitsalz und einer Ag/AgNO₃ Referenzelektrode.

Tabelle 4-8: Charakteristische Daten der optoelektronischen Eigenschaften der verschiedenen Carbazol-haltigen Substanzen mit der Absorptionskante $\lambda_{a,e}$, der Energie der Bandlücke E_g , sowie der Oxidations- und Reduktionspotentiale.

	$\lambda_{a,e}/$ nm	$E_g/$ eV	$E_{Ox1}/$ V	$E_{Ox2}/$ V	$E_{Red}/$ V	$U_{HOMO}/$ eV	$U_{LUMO,cal}/$ eV
VPhCbz	-	-	0,65	0,96	0,69	-5,36	-
PVPhCbz	356	3,48	-	0,99	0,81	-5,39	-1,91
PVPhCbz- <i>b</i> -PS	358	3,46	0,83	1,14	0,74	-5,54	-2,10
PVPhCbz- <i>b</i> -P2VP	355	3,49	0,71	-	0,50	-5,27	-1,78
PVPhCbz- <i>b</i> -P4VP	351	3,53	0,58	0,85	0,74	-5,25	-1,72

Alle Polymere, bis auf das PVPhCbz-*b*-P2VP, zeigen ähnlich zum Monomer zwei Oxidationspotentiale. Das PVPhCbz-*b*-P2VP, welches bereits bei Kang *et al.* sehr gute Eigenschaften für elektrische Bauteile aufwies, besitzt nur ein Oxidationspeak und einen schwach ausgeprägten Peak für das Reduktionspotential. Dennoch zeigt das Cyclovoltammogramm bis auf den ersten Aktivierungszyklus einen gleichbleibenden Kurvenverlauf über 10 Zyklen, welches zunächst für gleichbleibende elektrische Eigenschaften spricht (vgl. Abbildung 4-47). Die Ursache für den schwach ausgeprägten Reduktionspeak kann auf einen zu langsamen Elektronentransport hinweisen, was in Zukunft mit weiterführenden elektronischen Untersuchungen näher untersucht wird. Weiterhin muss die Methode der CV-Messungen angepasst werden und die Potentiale im Dünnschicht gemessen werden, um die BCPs vergleichen zu können. Deshalb handelt es sich bei den hier vorgestellten Messungen ausschließlich um eine grobe Abschätzung der BCP-Systeme.

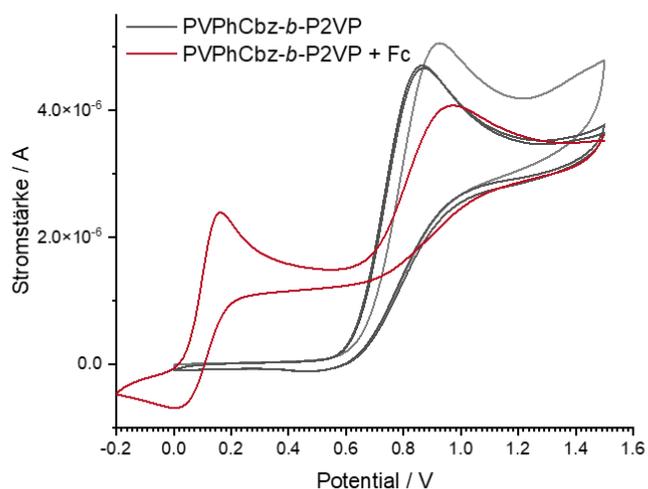


Abbildung 4-47: Cyclovoltammogramme des PVPhCbz-*b*-P2VP BCPs mit dem 1. Zyklus in grau, sowie dem 5. und 10. Zyklus in Schwarz. In Rot ist der Graph mit Ferrocen als Referenz dargestellt. Die Messungen wurden in Acetonitril (0,5 mM) mit Bu₄NClO₄ als Leitsatz und einer Ag/AgNO₃ Referenzelektrode durchgeführt.

Generell entsprechen die erhaltenen optoelektronischen Daten der Polymere den charakteristischen Eigenschaften von modifizierten Carbazol-Polymeren bzw. Substanzen und wird durch die Literatur unterstützt.¹³³ Bei der Bestimmung des Onset-Oxidationspotential des in Abbildung 4-47 dargestellten PVPhCbz-*b*-P2VP wird nach Abzug des Korrekturfaktors ein Potential von 0,42 V erhalten, das sogar geringer ist, als das niedrigste von Kang *et al.* beschriebene Potential mit 0,46 V. Ein geringeres Onset-Potential spiegelt eine niedrigere Energiebarriere wider, welches eine gute Voraussetzung für einen effektiven Ladungstransport darstellt.

4.2.4 Zusammenfassung und Ausblick der Carbazol-haltigen Blockcopolymeren

In dieser Arbeit stand neben dem amphiphilen System PS-*b*-PHEMA ebenfalls das Motiv des Carbazols im Fokus. Das übergeordnete Ziel bestand darin, Carbazol-haltige BCPs basierend auf der anionischen Polymerisation für zukünftige Arbeiten im Bereich der Perowskit-Solarzellen zugänglich zu machen, da sie mit der Reinheit der Polymere bestechen, was essenziell für optoelektronische Anwendungen ist. So war der erste Schritt für diesen Zweck den richtigen Monomerbaustein zu finden, da sich Carbazol-Motive, wie das Vinylcarbazol, oft nicht für die anionische Polymerisation eignen.

Nach ausgiebiger Literaturrecherche wurde basierend auf der Arbeit von Kang *et al.* der Baustein PhVCbz verfolgt. Hier galt es zunächst eine reproduzierbare Syntheseroute für das Monomer zu etablieren. Neben der literaturbekannten Route über den Aldehyd-Vorläufer, 4-(9H-Carbazol-9-yl)benzaldehyd, überzeugt vor allem die Synthesestrategie über die Hiyama-Kupplung durch die kostengünstige Vorstufe des 9-(4-Bromophenyl)-9H-carbazols. Weiterhin wurden mit dieser Route Ausbeuten von bis zu 84% realisiert und die Abtrennung von Nebenprodukten gestaltete sich einfacher als bei der Aldehyd-Route, was zu einer sehr hohen Reinheit des Produktes führte. Zudem zeigte die Halogenid-Route keinerlei Probleme bei der Skalierung zu größeren Ansätzen.

Um die Natur der anionischen Polymerisation des Monomerbausteins beurteilen zu können, wurde sowohl die Polymerisation von Homopolymeren als auch von verschiedenen Blockcopolymeren systematisch untersucht. Dies war von Bedeutung, da die Literatur nicht klar wiedergibt, ob es sich hierbei tatsächlich um eine lebende Polymerisation handelt. Generell konnte bei der Homopolymerisation ein kontrollierter Charakter nachgewiesen und definierte Molekulargewichte von bis zu 60 kg mol⁻¹ hergestellt werden. Dennoch finden ab einem Polymerisationsgrad von 29 (~8 kg mol⁻¹) Nebenreaktionen statt oder eine Aggregatbildung setzt ein, was sich durch eine zweite Molekulargewichtsverteilung bei höheren Molekulargewichten bemerkbar macht und somit die Polydispersitäten erhöht. Die schmalen ersten Molekulargewichtsverteilungen ($\mathcal{D} < 1,1$) weisen jedoch darauf hin, dass die Polymerisation kinetisch bevorzugt wird. Da die Polymere erst nach der Fällung und Trocknung auf ihr Molekulargewicht untersucht wurden und eine längere Reaktionszeit (2 h) im Vergleich zu einer kürzeren (30 min) keine deutliche Erhöhung der zweiten Molekulargewichtsverteilung zeigt, ist an dieser Stelle nicht auszuschließen, dass es sich bei der zweiten Verteilung um Aggregate handelt, die eine Stabilität bis über 200 °C aufweisen können.

Bei der Herstellung der Blockcopolymeren wird anhand des PVPhCbz-*b*-PS und PVPhCbz-*b*-P2VP deutlich, dass es bei der Zugabe des zweiten Monomers in jedem Fall geringfügig zu Abbruchreaktionen kommt, dennoch wurden definierte Molekulargewichtsverteilungen der BCPs erhalten. Allgemein sind Polymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen $\mathcal{D} < 1,3$ generierbar, jedoch ist dies vom Polymerisationsgrad, dem PVPhCbz-Anteil und dem BCP-System abhängig. So zeigt das PVPhCbz-*b*-P2VP, welches generell eine höhere Löslichkeit aufweist, enge Gewichtverteilungen mit Polydispersitäten im Bereich von 1,08-1,23 bei Molekulargewichten bis zu 49 kg mol⁻¹. Im Fall des PVPhCbz-*b*-PS lassen sich ebenfalls engverteilte Polymere bis zu 65 kg mol⁻¹ herstellen, dies ist jedoch nur für BCPs mit bis zu 20 gew. % PVPhCbz möglich. Bei größeren Blockanteilen des PVPhCbz werden schließlich multimodale Molekulargewichtsverteilungen erhalten.

Beim PVPhCbz-*b*-P2VP zeigt die zeitabhängige Entwicklung des Polydispersitätsindex, im Vergleich zum PVPhCbz, deutlich, dass es sich um eine Nebenreaktion handelt. Hier zeigt die Probenentnahme nach 30 min und 2 h eine Zunahme der Polydispersität mit $D_{30\text{min}}$ 1,11 zu $D_{2\text{h}}$ 1,23. Weiterhin zeigt der Verlauf der Molekulargewichtsverteilungen PVPhCbz-*b*-PS während der sequenziellen Synthese deutlich, dass es sich um Nebenreaktionen am Aromatensystem des Carbazols handeln muss, wie sie in Kapitel 2.1.1 aufgezeigt wurden. Hier ist zum einen zu sehen, dass sich die komplette Molekulargewichtsverteilung des PVPhCbz, trotz Schulter, als Einheit zu höheren Molekulargewichten verschoben hat. Weiterhin kam es bei der Polymerisation des zweiten Blocks nicht zu einer Verbreiterung der Verteilung, sondern zu einer multimodalen Molekulargewichtsverteilung. Dies zeigt, dass die Polymerisation energetisch bevorzugt wird und es nur abseits von der Polymerisation zu Nebenreaktionen kommt. Das Gesamtbild vermittelt den Eindruck, dass die Nebenreaktion mit steigender Nukleophilie des Anions (PS > P2VP > VPhCbz) zunimmt und zu Nebenreaktionen am VPhCbz führt. Dies kann durch stark verdünnte Lösungen unterdrückt werden, dennoch nimmt die Wahrscheinlichkeit der Nebenreaktion mit steigender Kettenlänge zu, was durch die experimentellen Daten deutlich wurde. Ein Ansatz, um die BCP-Synthese zu verbessern, wäre zum einen die Umkehr der Blocksequenzen und zum anderen könnten Additive, wie Diethylzink oder andere Lewis-Säuren verwendet werden, die das Anion am Ende der Polymerisation stabilisieren und eine abschirmende Funktion aufweisen. Weiterhin ist die Verwendung von VPhCbz-Derivaten mit sterisch anspruchsvollen Gruppen an den reaktiven Zentren in Betracht zu ziehen.

Die synthetisierten Polymere wurden abschließend auf ihre charakteristischen Eigenschaften untersucht und mit der Literatur verglichen. Hierbei zeigten sie die zu erwartenden thermischen und optoelektronischen Eigenschaften, sowie eine deutlich wahrnehmbare Phasenseparation. Mit einer Zersetzungstemperatur von >300 °C sind sie hervorragend für elektrochemische Anwendungen geeignet. Zudem weist das PVPhCbz-*b*-P2VP mit ~40 gew.% PVPhCbz eine Onset-Oxidationspotential von 0,42 V auf, welches eine niedrige Energiebarriere für die Lochinjektion darstellt und somit vielversprechend für einen effizienten Ladungstransport an den Grenzflächen ist. Einen Nachteil dieser Polymersysteme stellt jedoch die hohe T_g im Bereich von 194-213 °C dar. Sie gestaltet die Verarbeitung des BCPs schwierig und resultiert in einem brüchigen Material. Ebenfalls erschwert die hohe Übergangstemperatur die Phasenseparation, weshalb diese nur aus lösungsmittelbasierten Verfahren erhalten werden kann. Um diesen Nachteil zu umgehen, wurde in dieser Arbeit ein weiterer Ansatz zur Herstellung von Carbazol-haltigen BCPs verfolgt. Hierbei handelt es sich um eine *grafting-to* Methode basierend auf der Verwendung eines PS-*b*-PB als Polymerrückgrads. Mittels Hydrosilylierung wurden VPhCbz-Einheiten an das PB-Rückgrad angebracht. Hierbei dient das Polybutadien-basierte Rückgrad an dem die Carbazol-Einheiten sitzen, zur Erhöhung der Flexibilität der Polymerkette und somit zur Erniedrigung der T_g von ~200 °C auf einen Wert von 88 °C. Da die Arbeiten zu dieser Route nicht abgeschlossen sind, wurde an dieser Stelle darauf verzichtet die Thematik in dieser Arbeit mit aufzunehmen. Zudem ist die Hydrosilylierung in Verbindung mit dem P2VP evtl. nicht zugänglich, was eine Herstellung des BCPs mit den vielversprechendsten elektrochemischen Eigenschaften, bestehend aus P2VP und VPhCbz, erschwert. Ein weiterer interessanter Ansatz stellt die Herstellung von BCPs basierend auf Carbazol-haltigem Silacyclobutan dar. Diese Polymerklasse zeichnet sich durch eine hohe Stabilität und Flexibilität aus und verspricht gleichzeitig eine niedrige T_g , die meist im Bereich von 40-60 °C liegt.

In Zukunft ist die Anwendung der BCPs als Additiv in der Perowskitesolarzelle von Interesse, da bereits gezeigt wurde, dass geringe Anteile (<5%) von einfachen BCPs durchaus die Stabilität

und elektrischen Eigenschaften der aktiven Schicht verbessern können. Zudem können die synthetisierten Carbazol-haltigen BCP durch eine Postfunktionalisierung den Anforderungen entsprechend modifiziert werden, welches sie besonders interessant für zukünftige Projekte macht.

4.3 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche funktionale Blockcopolymersysteme untersucht, die mit geringem Massenanteil das Potential aufweisen in zukünftige Anwendungen, wie im Bereich der Membrantechnologie oder der Solarzellentechnik eine Schlüsselrolle zu spielen. Hierbei handelt es sich zum einen um das amphiphile BCP PS-*b*-PHEMA und zum anderen um die elektro-aktiven Carbazol-haltigen BCPs. Im Fokus stand neben der Syntheseroute sowohl die Selbstassemblierung als auch die selektive Responsivität der Polymere, welche essenziell für die Anwendung sind.

Das Blockcopolymer PS-*b*-PHEMA prägt bereits seit 2016 das Feld der SNIPS-Membranen. Hierbei handelt es sich um eine neue Membrantechnologie, die ihren Ursprung bei den kommerziellen NIPS-Membranen findet. Mit der neuen Generation von Polymermembranen gilt es mit Hilfe der integralen asymmetrischen isoporösen Struktur eine selektive Trennung zu erhalten, welche auch im Bereich kleiner 50 nm effektiv ist und somit den immer steigenden Anforderungen durch die erhöhte Umweltverschmutzung gerecht wird. Um die Kommerzialisierung dieser Technologie voranzutreiben, sind Optimierungen im Bereich der Membranstabilität, sowie der Skalierbarkeit der Synthese und des Prozesses notwendig.

In dieser Arbeit wurde erfolgreich eine alternative Syntheseroute zur Herstellung von funktionalen Blockcopolymeren mittels Thiol-Maleimide-Clickchemie etabliert. Hierbei konnten Nachteile der ursprünglichen sequenziellen anionischen Polymerisation, wie Reaktionstemperaturen von -78°C , hoher Reinigungsaufwand der polaren Monomere, oder die eingeschränkte Zugänglichkeit funktionaler Monomere, umgangen werden. Der geschickte Einsatz der anionischen Polymerisation für den unpolaren Block, sowie der RDRP für den funktionalen/hydrophilen Block ermöglichte, durch die Einführung von funktionellen Gruppen, die Synthese von hochmolekularen Click-Blockcopolymeren (bis zu 173 kg mol^{-1} mit \bar{D} 1,13). Vorteile dieser Synthesestrategie sind Reaktionen bei Raumtemperatur oder höher, geringer Reinigungsaufwand bei den Monomeren, sowie ein breiteres Spektrum an Monomeren. Zudem handelt es sich bei der Herstellung der einzelnen Blöcke um etablierte industrielle Verfahren, die mit geringfügigen Anpassungen direkt zugänglich sind. Die Strategie überzeugt durch ein modulares Baukastensystem basierend auf einer vielseitigen Auswahl an funktionalisierten Homopolymeren. Dieses ermöglicht dem Verbraucher nach Bedarf maßgeschneidert BCPs mit geringem technischem Aufwand unter Standardbedingungen und innerhalb von wenigen Stunden herzustellen. Zudem sind keine limitierenden Faktoren für das Up-Scaling der Click-Reaktion zu erwarten.

Weiterführend konnte gezeigt werden, dass sich die Click-BCPs zur Herstellung von SNIPS-Membranen unter der Verwendung der literaturbekannten Prozessparameter eignen. Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, dass sich die Separationseigenschaften von denen der sequenziell hergestellten BCPs unterscheiden, dennoch entsteht eine stabile integrale asymmetrische isoporöse Struktur. Die Membranen weisen zudem einen Wasserfluss von bis zu $608 \text{ Lbar}^{-1}\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$ auf und die Stabilität konnte bis zu einem Transmembranendruck von 2,7 bar nachgewiesen werden. Der Wasserfluss entspricht dem der literaturbekannten Werte. Durch weitere Optimierung der Prozessparameter kann der Wasserfluss zunehmend erhöht werden. Um den Prozess umweltfreundlicher zu gestalten, wurde das toxische CuCl_2 durch LiCl ausgetauscht und die Verwendung von Cellulose als Substrat für den SNIPS-Prozess untersucht. Die Cellulose-basierten Membranen müssen hinsichtlich der Prozessparameter optimiert werden, zeigen aber ein hohes Potential für neue Kompositmembranen mit einem deutlich

geringeren BCP-Anteil im Vergleich zu den herkömmlichen SNIPS Membranen. Die PS-*b*-PHEMA BCPs weisen in den Untersuchungen eine starke Wechselwirkung mit dem Cellulose-Substrat auf, welches zu einer ausgeprägten Mikrostruktur mit einer Reichweite von mehreren μm führt. Dieses Phänomen wurde bereits in vorherigen Arbeiten in der Arbeitsgruppe um Rehahn und Gallei beobachtet, weswegen im Rahmen dieser Arbeit nähere Untersuchungen diesbezüglich angestrebt wurden.

Die Untersuchungen des Separationsverhaltens der BCPs in Gegenwart von Cellulose zeigte, dass die Cellulose zu einer schnelleren Phasenseparation beiträgt. Hier konnte bereits nach 2 Tagen eine ausgeprägte homogene Mikrostruktur erreicht werden, die mit der Standardbehandlung erst nach 7 Tagen erreicht wurde. Zudem stellt die Cellulose eine Art "Kristallisationskeim" dar, da sie die Orientierung der Struktur in einer Umgebung von bis zu 10 μm beeinflusst. Es konnte gezeigt werden, dass nicht nur die Oberflächenchemie, sondern auch die Grenzfläche an sich Ursprung dieser Phänomene ist. Dies konnte anhand der Orientierung der Mikrostruktur an intakten und offenen Cellulosefasern gezeigt werden. Intakte Fasern mit einer Wachsschicht wiesen eine senkrecht auf die Faser stehende lamellare Struktur auf und aufgebrochene Fasern mit der freiliegenden funktionalen Cellulose zeigten die zu erwartende parallel ausgerichtete Mikrostruktur auf. Besonders interessant war das Vermögen der Cellulose die Phasenseparation der HMW BCPs zu induzieren, denn selbst nach 7 Tagen wiesen die BCPs mit der Standardmethode nur sphärische Strukturen auf, die sich in Anwesenheit der Cellulose zu Lamellen transformieren und photonische Filme generieren.

Inspiziert von den photonischen Eigenschaften wurde ein neues Separationsverfahren, basierend auf dem in der Arbeitsgruppe um Rehahn und Gallei entwickelten Schmelze-Scher-Verfahren für kolloidale Kristalle für die Blockcopolymeren etabliert. Es wird in dieser Arbeit eine systematische Untersuchung der Mikrostruktur in Abhängigkeit der Prozessparameter gezeigt, sowie die Zugänglichkeit von freistehenden photonischen Blockcopolymerfilmen innerhalb von 15 min aus einem lösungsmittelfreien Prozess. Das Phasenverhalten unterscheidet sich von den bekannten Phasengleichgewichten, führt dennoch zu einer homogenen Dichteverteilung der einzelnen Blöcke, welches durch die photonischen Eigenschaften bestätigt wird. Es wird die Hypothese aufgestellt, dass es sich bei den entstandenen Netzwerkstrukturen um ungeordnete hyperuniforme Struktur handelt, da ein nahezu isotroper Film ohne Phasenkorngrenzen erhalten wird, der besondere optische Eigenschaften aufweist. Zum Nachweis dieser Hypothese bedarf es sehr hohem instrumentellen Aufwand, sowie spezieller Simulationsfähigkeiten, weswegen der Beweis dieser Hypothese noch aussteht. Photonische Filme werden mithilfe von HMW BCPs aus PS-*b*-PHEMA, die einen PHEMA-Volumenanteil von 30-50 vol.% aufweisen, erzielt. Anschließend konnte gezeigt werden, dass sich die photonischen Filme als responsives Material im Bereich der Sensorik oder für Freisetzungssysteme eignen.

Abschließend wurde die Entwicklung eines geeigneten Carbazol-haltigen Blockcopolymerensystems angestrebt, das die neue Generation der Solarzellen als Additiv verbessern soll. Carbazole sind durch ihre guten Lochtransporteigenschaften bekannt und finden deshalb Anwendung im Bereich der Grenzfläche zwischen der aktiven Schicht und der Elektrode einer Solarzelle. Weiterhin konnte anhand erster Arbeiten aus der Literatur zu BCPs in Perowskit Solarzellen gezeigt werden, dass BCPs als Additive zur Stabilität und zu einer homogeneren Kristallstruktur beitragen. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, eine reproduzierbare und skalierbare Syntheseroute zur Herstellung des VPhCbz zu etablieren.

Nachfolgend konnte eine kontrollierte anionische Polymerisation durch die Herstellung engverteilter Homo- und Blockcopolymere nachgewiesen werden, dennoch sind geringfügige Nebenreaktionen zu verzeichnen, weshalb in diesem Fall nicht von einer lebenden Polymerisation gesprochen werden kann. Es wird in Abhängigkeit von der Nukleophilie (PS>P2VP>PVPhCbz) des Anions eine Zunahme der Nebenreaktion wahrgenommen. Weiterhin ist davon auszugehen, dass in diesem System die Bildung von unlöslichen Aggregaten eine Rolle spielt, was sich im Löslichkeitsverhalten widerspiegelt. Die besten Eigenschaften werden für das PVPhCbz-*b*-P2VP erhalten. Es zeigt eine gute Löslichkeit in herkömmlichen Lösungsmitteln (THF, Chloroform, Chlorbenzol, Acetonitril). Zudem besitzt es mit 0,42 V ein deutlich geringeres Oxidationspotential im Vergleich zum reinen PVPhCbz und zum PVPhCbz-*b*-PS, welches vielversprechend für die Anwendung in elektronischen Bauteilen ist. Allgemein zeigen die Blockcopolymere die zu erwartenden thermischen und optoelektronischen Eigenschaften. Zukünftig ist die Anwendung des PVPhCbz-*b*-P2VPs in der Perowskit-Solarzelle zu untersuchen und weitere System mit geringeren Glasübergangstemperaturen zu etablieren.

5 Experimententeil

5.1 Analytische Charakterisierungsmethoden

5.1.1.1 ¹H-NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern Avance II, III (300 MHz) oder DRX 500 (500 MHz) der Firma *Bruker BioSpin GmbH* (Billerica, Massachusetts, USA) bei einer Temperatur von 300 K aufgenommen. Standardmessungen wurden bei 300 MHz in deuteriertem Chloroform CDCl₃ oder Pyridin-*d*₅ gemessen. Für quantitative Aussagen wurden die Spektren bei 500 MHz aufgenommen. Als interner Standard dient die chemische Verschiebung des verwendeten deuterierten Lösungsmittels, welche in parts per million (ppm) angegeben wird.

$$\delta_{1H} (\text{CHCl}_3) = 7,26 \text{ ppm}$$

$$\delta_{1H} (\text{Pyridin}) = 8,74 \text{ ppm}$$

Zur Auswertung der NMR-Spektren wird das Programm *MestReNova* der Firma MESTRELAB RESEARCH (Santiago de Compostela, Spanien) verwendet.

5.1.1.2 Atmospheric pressure chemical ionization (APCI)- Massenspektrometrie:

Die APCI-MS-Messungen wurden mit dem Massenspektrometer Impact II der Firma *Bruker Daltonik GmbH* (Bremen, Deutschland) durchgeführt. Als Analysator diente hierbei ein Quadrupol-Flugzeitmassenspektrometer.

5.1.1.3 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Standard GPC-Messungen wurden in THF (mobile Phase; Flussrate 1 mL·min⁻¹) auf einem SDV-Säulenset von PSS Polymer (SDV 10³, SDV 10⁵ und SDV 10⁶) bei 30 °C durchgeführt. Für die Kalibrierung wurden PS-Standards (von Polymer Standard Service - PSS, Mainz, Deutschland) verwendet. Die GPC-Messungen der polaren Polymere (-CN, -OH) wurden in DMF mit 3 g·L⁻¹ Lithiumchlorid (mobile Phase; Flussrate 1 mL·min⁻¹) auf einem GRAM-Säulenset von PSS (GRAM 30, GRAM 1000, GRAM 1000) bei 50 °C durchgeführt. Zur Kalibrierung wurde ein PMMA-Standard (von PSS, Mainz, Deutschland) verwendet. Als Detektoren wurden sowohl der Brechungsindexdetektor (RID) als auch der UV/VIS-Detektor (UVD) verwendet. Alle GPC-Messungen wurden an einem GPC/SEC System der Firma AGLILENT TECHNOLOGIES (Santa Clara, Kalifornien, USA) durchgeführt. Zur Auswertung wurde die Software *WinGPC UniChrom* der Firma PSS verwendet.

5.1.1.4 Dynamische Differenzialkalorimetrie (DSC)

Die thermischen Eigenschaften der Polymere werden mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl.: *differential scanning calorimetry*, DSC) analysiert. Die DSC-Messungen wurden mit einer DSC-1 von METTLER TOLEDO (Gießen, Deutschland) in einem Temperaturbereich von -100 bis 250 °C und einer Heizrate von 20, 10 oder 2 K·min⁻¹ unter Stickstoff durchgeführt.

5.1.1.5 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die TGA-Messungen wurden an einer TGA 1 der Firma METTLER TOLEDO (Gießen, Deutschland) unter Stickstoff- oder Sauerstoffatmosphäre (20 mL min⁻¹) durchgeführt. Die Polymerproben wurden mit einer Heizrate von 10 K·min⁻¹ im Temperaturbereich von 30 °C bis 600 °C auf Abbauprozesse untersucht.

5.1.1.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Aufnahmen wurden an einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop (HREM) Philips XL30 FEG (Philips; Amsterdam, Niederlande) mit einer Betriebsspannung von 10 – 15 kV und einem Sekundärelektronen-Detektor aufgenommen. Die Probenteller wurden vorher mit einem Q300T D Sputter-Coater der Firma QUORUM TECHNOLOGIES (Laughton, Vereinigtes Königreich) mit ca. 10 nm Gold oder 3-5 nm Platin/Palladium beschichtet.

5.1.1.7 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Experimente zur Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden an einem Zeiss EM 10 oder EM 10 CR (Oberkoch, Deutschland) bei 60 kV durchgeführt. Die gezeigten Bilder wurden mit einer Slow-Scan-CCD-Kamera (Tröndle TRS; Moorenweis, Deutschland) oder einem MegaView II (Olympus; Shinjuku, Japan) im Hellfeldmodus aufgenommen.

5.1.1.8 Auswertung Image J -Feret Durchmesser

Zur Auswertung der TEM-Aufnahmen wurde die Software Image J 1.54f (Wayne Rasband und Mitwirkende, National Institute of Health, USA) verwendet. Hierbei wurde das Graustufenbild mit der *Threshold*-Funktion bearbeitet, um die Strukturelemente herauszuarbeiten. Anschließend wurden die Ausmaße der Strukturelemente mit der Funktion „*Analyze Particles*“ ausgegeben. Für die Bestimmung der Strukturelemente der photonischen Materialien wurde die Feret Durchmesser angegeben, da es sich um eine unregelmäßige Struktur handelte. Der Feret Durchmesser entspricht dem längsten Abstand zwischen zwei beliebigen Punkten entlang der Auswahlgrenze, meist zwei parallelen Tangenten wie bei einer Schieblehre. Der MinFeret bzw. Feret_{min} ist der minimale Feret-Durchmesser.



Abbildung 5-1: Schematische Darstellung zur Bestimmung eines Partikels unter Verwendung des Feret-Maßes.

5.1.1.9 Rasterkraftmikroskop (AFM - Atomic Force Microscope)

Die Veränderung der Oberflächentopographie durch den Quellprozess des PS-*b*-PHEMA Polymerfilms wurde mit Hilfe eines Bruker Dimension Icon AFM (Bruker, Deutschland) untersucht. Alle Messungen wurden unter Umgebungsbedingungen mittels Silizium-Cantilever (Modell HQ NSC19 Al BS von MikroMasch) mit einer Resonanzfrequenz von 75 kHz und einer Federkonstante von 2,8 N/m im Nicht-Kontakt-Modus durchgeführt. Die Höhendifferenz wurde mit der integrierten Software NanoScope 9.40 extrahiert.

5.1.1.10 UV-VIS Spektroskopie

Transmission- bzw. Absorptionsspektren sowie Reflexionsspektren im Bereich von 200 bis 800 nm wurden mit einem Agilent Cary 5000 UV/VIS-NIR-Spektrometer (Agilent, Vereinigte Staaten) aufgenommen, welches mit einem Universalmessgerät (UMA) ausgestattet ist. Die Hintergrundkorrektur erfolgte durch die Bestimmung einer 100% und 0% Transmissionsmessung. Die Schrittweite betrug 1 nm, und die Akkumulationszeit 0,1 s.

5.1.1.11 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS- *Small-angle X-ray scattering*)

Die Messungen zur Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) der Polymerfilme wurden mit einer Xeuss 2 Anlage (XENOCs, Grenoble, Frankreich) durchgeführt. Es wurde die K_{α} -Linie einer Kupfer-Röntgenröhre mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ verwendet, monochromatisiert, durch einen Röntgenspiegel fokussiert und durch ein Lochblenden-Kollimationssystem gebündelt. Das Streubild wurden mit einem Pilatus 3R 1 M 2D-Detektor (DECTRIS AG, Baden-Daettwil, Schweiz) aufgezeichnet. Da alle Proben isotrop streuten, wurden die Daten radial gemittelt, so dass sich die Intensität in Abhängigkeit vom Betrag des Streuvektors $q = (4 \pi / \lambda) \sin \theta$ ergibt, wobei 2θ den Streuwinkel bezeichnet. Bei einem gegebenen Proben-Detektor-Abstand von 2,5 m betrug der zugängliche Bereich der Streuvektoren $0,006 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0,23 \text{ \AA}^{-1}$. Die q -Skalierung wurde durch die Vermessung von Silberbehenat als Referenzmaterial kalibriert. Weiterhin ist zu erwähnen, dass der Probenhalter mit Aluminiumfolie abgedichtet wurde. Zur Datenauswertung wurden zunächst die gemessenen Peakpositionen untersucht und die jeweiligen Verhältnisse zueinander betrachtet. Hieraus

wurden vier verschiedene Morphologien abgeleitet: kubisch-raumzentrierte gepackte Kugeln, 2D hexagonal geordnete Zylinder, kubische Gyroide oder Lamellen. Für die Kugeln bzw. Zylinderstrukturen wurden die Daten anschließend jeweils mit dem entsprechenden Form- und Strukturformmodell simuliert, um die Abmessungen der verschiedenen Phasen zu erhalten. Bei gyroiden und lamellaren Strukturen wurden die Daten durch eine Folge von Gauß-Funktionen beschrieben, wobei die theoretischen Spitzenpositionsverhältnisse festgelegt wurden.

5.1.1.12 Fluoreszenzspektroskopie

Photolumineszenzmessungen der Blockcopolymer-Filme und der Polymerpulver wurden mit einem Fluorolog3-Spektrofluorometer FL3 22 (Horiba Jobin Yvon) durchgeführt, das mit einem doppelten Czerny-Turner-Monochromatoren, einer 450-W-Xenonlampe und einem R928P-Photomultiplier mit Photonen-zähl-system ausgestattet ist. Alle Emissionsspektren wurden um die Empfindlichkeit des Photomultipliers korrigiert, sowie alle Anregungsspektren um die Intensität der Anregungsquelle.

5.1.1.13 Wasserfluss-Messungen

Die Wasserpermeabilität und die Stabilisierung des Wasserflusses der PS-*b*-PHEMA Membranen wurde mit Hilfe einer Dead-End-Filtrationszelle durch Anlegen eines konstanten Drucks von 0,5 bar über 1 h untersucht. Weiterhin wurde, durch Variation des Drucks zwischen 0,2 und 2,7 bar, die mechanische Stabilität anhand der Wasserflusswerte untersucht. Die Membranen wurden vor der Wasserflussmessung 30 min in Milli-Q-Wasser gelagert, um den Gleichgewichtszustand der gequollenen Membran zu erreichen.

5.1.1.14 Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (CLSM)

Zur Abschätzung der Gleichmäßigkeit der Mikrostruktur durch den Blockcopolymerfilm und der Fluoreszenz wurden konfokal-mikroskopische Aufnahmen der 100 bis 150 μm dicken Polymerfilme mit verschiedenen Anregungswellenlängen vorgenommen.

- Cyan: Anregungswellenlänge 405 nm, Emission 408 – 448 nm, PMT Gain 1000
- Gelb: Anregungswellenlänge 552 nm, Emission 560 – 610 nm, PMT Gain 850
- Rot: Anregungswellenlänge 640 nm, Emission 650 – 700 nm, HyD Gain 300

Hierzu wurden die Filme zwischen zwei mikroskopische Deckgläser gelegt und mit Immersionsöl (Typ F Leica) zur optischen Anpassung versehen. Die Deckgläser wurden zusammen mit der Probe in einem Probenhalter platziert, und die Abbildung erfolgte mit dem HCX PL APO CS 63x/1.32 OIL Objektiv des CLSM Leica TCS SP8 (Wetzlar, Deutschland). Es

werden Aufnahmen der XY- und XZ-Ebene gemacht, um einen ausreichenden Eindruck der räumlichen Anordnung zu erhalten.

5.1.1.15 UV/VIS Spektrometer –*Microplate Reader*

Die Fluoreszenzmessungen wurden mit einer BMG LABTECH 96 der Firma CLARIOstar auf einer transparenten Well Platte durchgeführt. Es wurden jeweils 0.2 mL einer Substanzlösung in Chloroform mit einer Konzentration von 10 mg mL^{-1} in ein Well gegeben. die Platte wurde anschließend in den *Microplate Reader* gegeben. Die Anregungsspektren wurden im Anregungswellenlängenbereich von 320 bis 400 nm mit einer Schrittweite von 1 nm gemessen. Das Emissionsspektrum wurde im Bereich von 343 bis 400 nm mit einer Schrittweite von 1 nm aufgenommen unter Verwendung einer Anregungswellenlänge von 320 nm.

5.1.1.16 Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA)

Zur Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften wurden zwei ausgewählte PS-*b*-PHEMA Polymerfilme mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) unter Verwendung eines ARES-Rheometers (TA Instrument, New Castle, Vereinigte Staaten) mit einer Platten-Platten Messgeometrie und Stickstoff-Atmosphäre untersucht. Mit Hilfe eines dynamisch-mechanischen Analysators MCR702e (Anton Paar, Graz, Österreich) wird das Speicher- und Verlustmodul, G' und G'' , aufgezeichnet. Hieraus wird ebenfalls die komplexe Viskosität ermittelt η^* . Die Bestimmung der Schermodule erfolgte bei einer Temperatur von 180 °C im Frequenzbereich 0,02 bis 20 Hz. Um Alterungsprozesse durch die Messungen auszuschließen, wird eine 10-fach Bestimmung vorgenommen.

5.1.1.17 Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrischen Bestimmungen wurden bei 25 °C mit einem GAMRY Interface 1010B Potentiostat in einer elektrochemischen Dreielektrodenzelle durchgeführt. Es wurden eine Glaskohlenstoff-Arbeits Elektrode, eine Platin-Gegenelektrode und eine Ag/AgNO₃-Referenzelektrode verwendet. Die Scans wurden bei 50 mV/s im Bereich von 0-1,5 V unter Stickstoff durchgeführt, und als Lösungsmittel wurde trockenes Acetonitril verwendet; das Lösungsmittel wurde vor der Verwendung 5-10 Minuten lang mit Stickstoff gesättigt. Als Elektrolyt wurde 0,1 M Bu₄NClO₄ verwendet. Das Polymer wurde in einer Konzentration von 0,5 mM zugegeben; Ferrocen wurde als interner Standard nach dem Experiment zugegeben.

5.2 Synthese und Preparationsvorschriften zu den PS-*b*-PHEMA Systemen

5.2.1 Sequenzielle anionische Polymerisation

5.2.1.1 Sequenzielle anionische Polymerisation von Styrol und 2-(Trimethylsilyloxy)ethyl-methacrylat

Im Folgenden wird die Herstellung der PS-*b*-PHEMA BCPs über die sequenzielle anionische Polymerisation exemplarisch anhand der Synthese des PS₇₁-*b*-P(HEMA-TMS)₂₉ mit einem Molekulargewicht von 61 Kg·mol⁻¹ beschrieben.

In einer Ampulle werden 1,75 g Styrol (16,8 mmol) in 60 mL trockenem THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wird die Polymerisation durch die Zugabe von 26,9 µL *s*-BuLi (0,035 mmol, 1,3 M Lösung in Hexan) initiiert und zwei Stunden zur Gewährleistung eines vollständigen Umsatzes gerührt. Es wird ein aliquoter Teil der Reaktionslösung entnommen, durch die Zugabe von Methanol abgebrochen und zur Charakterisierung des Molekulargewichts mittels GPC verwendet. Im nächsten Schritt werden 12,3 µL DPE (0,070 mmol) hinzugegeben und die Reaktionslösung für 30 min bei RT gerührt. Nach weiteren 30 min bei 78 °C werden 1,25 mL HEMA-TMS (5,7 mmol, gelagert bei -18°C) hinzugegeben, die Reaktionslösung über Nacht gerührt und anschließend mit Methanol terminiert. Das Polymer wird in einem 10-fachen Überschuss an Wasser gefällt, filtriert und unter vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5.2.1.2 Entschützung von PS-*b*-P(HEMA-TMS)

Es werden 2 g PS-*b*-P(HEMA-TMS) in 50 mL THF gelöst und anschließend 5,5 mL HCL (2 M) hinzugegeben. Die Lösung wird über Nacht gerührt und das Polymer in einem 10-fachen Überschuss an Wasser gefällt, filtriert und unter vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Im Falle, dass mehr als 5 mol.-% der initialen TMS-Gruppen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden können, wird die Entschützung wiederholt. Im Fall der HMW PS-*b*-PHEMA BCPs wird ein Lösemittelgemisch aus THF/DMF (10:1) verwendet.

Tabelle 5-1: Charakteristische Daten der synthetisierten PS-*b*-PHEMA BCPs. Die BCPs werden als PS₇₆-*b*-PHEMA₂₄¹⁷⁴ bezeichnet. Die tiefgestellten Zahlen bezeichnen den Volumenanteil in % und die hochgestellten Zahlen das entsprechende berechnete Molekulargewicht in kg mol⁻¹.

1. Polymer-Versuchsserie					
	Polymer	$M_{n,SEC}^a$	$M_{n,cal}^b$	\bar{D}^a	$\varphi_{PHEMA,cal}^b$
1.1	PS ₈₄ - <i>b</i> -PHEMA ₁₆ ⁴³	43	43	1,03	16
1.2	PS ₇₀ - <i>b</i> -PHEMA ₃₀ ⁴⁷	45	47	1,05	30
1.3	PS ₆₅ - <i>b</i> -PHEMA ₃₅ ⁴⁵	50	45	1,17	35
1.4	PS ₄₉ - <i>b</i> -PHEMA ₅₁ ⁵⁰	44	50	1,06	51
1.5*	PS ₆₂ - <i>b</i> -PHEMA ₃₈ ⁵²	59	52	1,48	38

2. Polymer-Versuchsserie

	Polymer	$M_{n,SEC}^a$	$M_{n,cal}^b$	\bar{D}^a	$\varphi_{PHEMA,cal}^b$
2.1	PS ₈₇ - <i>b</i> -PHEMA ₁₃ ⁵⁰	54	50	1,13	13
2.2	PS ₇₆ - <i>b</i> -PHEMA ₂₄ ⁵⁸	57	58	1,08	24
2.3	PS ₇₁ - <i>b</i> -PHEMA ₂₉ ⁶¹	58	61	1,05	29
2.4	PS ₅₉ - <i>b</i> -PHEMA ₄₁ ⁷⁴	68	74	1,05	41
2.5	PS ₈₆ - <i>b</i> -PHEMA ₁₄ ¹⁷¹	199	171	1,26	14
2.6	PS ₇₉ - <i>b</i> -PHEMA ₂₁ ¹⁸⁸	209	188	1,12	21
2.7	PS ₇₂ - <i>b</i> -PHEMA ₂₈ ²⁰¹	216	201	1,14	28

3. Polymer-Versuchsserie – Hochmolekulare PS-*b*-PHEMA

	Polymer	$M_{n,SEC}^a$	$M_{n,cal}^b$	\bar{D}^a	$\varphi_{PHEMA,cal}^b$
3.1	PS ₇₀ - <i>b</i> -PHEMA ₃₀ ¹⁴⁵	143	145	1,13	30
3.2	PS ₇₂ - <i>b</i> -PHEMA ₂₈ ²²⁸	190	228	1,15	28
3.4	PS ₇₃ - <i>b</i> -PHEMA ₂₇ ²²⁴	250	224	1,19	27
3.5	PS ₇₈ - <i>b</i> -PHEMA ₂₂ ³³¹	229	331	1,25	22
3.6	PS ₈₃ - <i>b</i> -PHEMA ₁₇ ⁴¹⁵	415	415	1,17	17
3.7	PS ₇₆ - <i>b</i> -PHEMA ₂₄ ¹⁷⁴	161	174	1,33	24
3.8	PS ₈₀ - <i>b</i> -PHEMA ₂₀ ¹⁹⁵	190	195	1,26	20
3.9	PS ₇₅ - <i>b</i> -PHEMA ₃₅ ¹⁴⁰	138	140	1,27	35
3.10	PS ₆₀ - <i>b</i> -PHEMA ₄₀ ¹⁷⁵	185	175	1,17	40
3.11 _{Blau}	PS ₈₀ - <i>b</i> -PHEMA ₂₀ ¹⁹⁵	190	195	1,26	20
3.12 _{Blau}	PS ₄₉ - <i>b</i> -PHEMA ₅₁ ²²⁴	250	224	1,24	51
3.13 _{Blau}	PS ₄₈ - <i>b</i> -PHEMA ₆₂ ²³²	229	232	1,34	62
3.14 _{Blau}	PS ₅₈ - <i>b</i> -PHEMA ₄₂ ²⁴³	264	243	1,29	42
3.15 _{Auqa-grün}	PS ₇₄ - <i>b</i> -PHEMA ₂₆ ²⁰¹	274	276	1,28	26

3.16 _{Auqa-grün}	PS ₇₃ - <i>b</i> -PHEMA ₂₇ ²⁸¹	257	281	1,32	27
3.17 _{Farblos}	PS ₈₂ - <i>b</i> -PHEMA ₁₈ ³⁰⁶	308	306	1,16	18
3.18 _{Auqa-grün}	PS ₅₂ - <i>b</i> -PHEMA ₄₈ ³²⁰	350	320	1,33	48
3.19 _{Farblos}	PS ₈₅ - <i>b</i> -PHEMA ₁₅ ³⁴¹	315	341	1,19	15
3.20 _{Farblos}	PS ₈₃ - <i>b</i> -PHEMA ₁₇ ⁴²⁹	415	429	1,11	17

5.2.1.3 Benzoylierung von PS-*b*-PHEMA zur Charakterisierung mittels THF-GPC

Für die Charakterisierung mittels GPC werden die Hydroxylgruppen des PHEMAs mit einer stabileren Gruppe als TMS geschützt. Hierfür werden 40 mg des BCPs in 1 mL Pyridin gelöst. Anschließend wird eine Lösung aus 900 mg Benzoesäureanhydrid in 1 mL Pyridin hinzugegeben. Die Lösung wird für drei Tage bei RT gerührt, anschließend mehrfach in Methanol gefällt, filtriert und unter vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5.2.1.4 Sequenzielle anionische Polymerisation von PS-*b*-PBd (unpolares Vergleichssystem)

Die folgende Synthesevorschrift ist exemplarisch für das PS₇₂-*b*-PBd₂₈ mit einem Molekulargewicht von 56 Kg·mol⁻¹ beschrieben. In einer Ampulle werden 1,0 g Styrol (9,6 mmol) in 40 mL THF gelöst und die Lösung anschließend auf -78 °C gekühlt. Anschließend wird die Polymerisation durch die Zugabe von 18,0 µL *s*-BuLi (0,026 mmol, 1,4 M Lösung in Hexan) initiiert und zur Gewährleistung eines vollständigen Umsatzes für zwei Stunden gerührt. Nach einer Probenentnahme zur Charakterisierung des Molekulargewichts mittels GPC, werden 2,15 g einer vorgekühlten Butadien-Lösung (5,1 mmol, 13gew.-% in Hexan) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und durch die Zugabe von entgastem Methanol abgebrochen. Das Polymer wird in einem 10-fachen Überschuss an Methanol gefällt, filtriert und unter vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Tabelle 5-2: Charakteristische Daten der synthetisierten PS-*b*-PBd Blockcopolymeren.

Polymer	M _{n, SEC} ^a / Kg·mol ⁻¹	M _{n, cal} ^b / Kg·mol ⁻¹	Đ ^a	φ _a PHEMA, cal ^b
PS ₇₂ - <i>b</i> -PBd ₂₈ ⁵⁶	64,0	56,0	1,03	28
PS ₆₄ - <i>b</i> -PBd ₃₆ ⁵³	64,0	53,0	1,04	36

5.2.1.5 Herstellung von PS-*b*-PHEMA und PS-*b*-PB Bulk-Filmen

Für die Herstellung der BCP-Bulk-Filme (mit und ohne Fasern) werden Stammlösungen von jedem Polymer in THF (100 mg·mL⁻¹) vorbereitet. Zusätzlich wird eine Faser-haltige Suspension mit einer Konzentration von 6,8 mg·mL⁻¹ hergestellt, indem 30 mg trockene Cellulosefasern in 4,4 mL einer THF/Wasser Mischung (10:1) suspendiert werden. Für jedes Polymer werden hierbei drei verschiedene Filme präpariert: (a) 0,7 mL Polymerlösung und 0,3 mL THF, (b) 0,7 mL Polymerlösung und 0,3 mL THF/Wasser Mischung (10:1) und (c) 0,7 mL Polymerlösung und 0,3 mL Fasersuspension. Nach Verdampfung des Lösungsmittels werden die Polymerfilme folgendem Temperaturprogramm zur Trocknung unterzogen: 2 h bei 40 °C, 5 h bei 65 °C und sieben Tage bei 150 °C. Einige Vorversuche sind bei kürzerem Temperaturprogramm gelaufen. Weitere Details sind an dieser Stelle der wissenschaftlichen Publikation zu entnehmen.

5.2.2 Synthese von PS-*b*-PHEMA Blockcopolymeren über den modularen Click-Ansatz

5.2.2.1 Anionische Polymerisation von Styrol mit Ethylensulfid-Endgruppenfunktionalisierung

Die folgende Synthesevorschrift ist exemplarisch für PS₁₀₄₅-ES mit einem Molekulargewicht von 109 Kg·mol⁻¹ beschrieben. In einer Ampulle werden 1,58 g Styrol (15,2 mmol, 962 Äq.) in 60 mL Cyclohexan gelöst. Die Polymerisation wird durch die Zugabe von 12,2 µL *s*-BuLi (0,0158 mmol, 1,3 M Lösung in Hexan, 1 Äq.) initiiert und zur Gewährleistung eines vollständigen Umsatzes über Nacht gerührt. Anschließend wird eine Probe der Polymerisationslösung entnommen, durch die Zugabe von Methanol abgebrochen und bis zur weiteren Charakterisierung über die Rasterelektronenmikroskopie bei RT aufbewahrt.

Im nächsten Schritt werden 2 µL Ethylensulfid (0,035 mmol, 2,2 Äq.) zur Polymerisationslösung hinzugegeben und diese für eine Stunde bei RT gerührt. Das Polymer wird durch einen 10-fachen Überschuss an Methanol gefällt, filtriert und unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 1,5 g erhalten (95,6 %; M_n: 84,2 Kg·mol⁻¹; *D*: 1,08). Die Ergebnisse der weiteren Homopolymere sind in **Tabelle 5-3** zusammengefasst.

Tabelle 5-3: Charakteristische Daten der mit Ethylensulfid funktionalisierten Homopolymere.

Polymer	M _{n, SEC} / kg·mol ⁻¹	M _{n, MALDI-TOF} / kg·mol ⁻¹	<i>D</i>
PS ₃₂₈ -ES	32,9	34,2	1,18
PS ₃₆₉ -ES	37,9	38,4	1,20
PS ₇₂₇ -ES	53,5	75,7	1,16
PS ₁₀₄₅ -ES	84,2	109	1,08

5.2.2.2 ATRP von 2-(Trimethylsiloxy)ethylmethacrylat

Die folgende Synthesevorschrift ist exemplarisch für das Maleimid-haltige P(HEMA-TMS)₁₈₅ mit einem Molekulargewicht von 38 Kg·mol⁻¹ beschrieben. Unter Argonatmosphäre werden 102,5 mg (0,286 mmol, 1Äq.) 2-bromo-2-methylpropionic acid 2-(3,5-dioxo-10-oxa-4-azatricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]-dec-8-ene-4-yl) ethyl ester, 23,2 mL (107 mmol, 374 äq.) HEMA-TMS und 23,8 mL Anisol in einen Schlenkkolben überführt. Die Reaktionsmischung wird mittels *freeze-pump-thaw* Methode entgast und auf 90 °C erhitzt. Anschließend wird die Polymerisation durch die Zugabe von 4,29 mL einer Cu^I(TMEDA)₂Br-Lösung (0,2 M in Anisol, 0,86 mmol) initiiert. Nach drei Stunden wird die Reaktion durch Eintauchen in ein Eisbad abgebrochen, die Polymerisationslösung über eine basische Aluminiumoxid-Säule gegeben und unter vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz eingengt. Es wurden 8,52 g (39,4 % via ¹H-NMR; M_n: 23,6 Kg·mol⁻¹; D: 1,35) einer Gelb-farbigen hochviskosen bis glasartigen Substanz erhalten.

Im Allgemeinen werden die kontrolliert radikalischen Polymerisationen in einem Temperaturbereich von 70-90 °C durchgeführt, da bei höheren Temperaturen vermehrt die Spaltung der Schutzgruppe des Maleimids stattfindet (retro-Diels-Alder).

Tabelle 5-4: Charakteristische Daten der funktionalisierten P(HEMA-TMS) Homopolymere.

Polymer	M _{n, SEC} / Kg·mol ⁻¹	M _{n, MALDI-TOF} / Kg·mol ⁻¹	D
P(HEMA-TMS) ₂₄₅	40,8	49,5	1,22
P(HEMA-TMS) ₇₈	12,4	15,7	1,37
P(HEMA-TMS) ₁₈₅	23,6	37,5	1,35
P(HEMA-TMS) ₁₁₉	14,4	24,2	1,21
P(AEMA-Boc) ₁₈	6,2	4,0	1,31
P(HEMA-TMS) _{207-b} -PTFEMA ₁₇	36,7	50,0	1,30

5.2.2.3 Thiol-Maleimid Michael Additions-Reaktion von PS_{1045-b}-P(HEMA-TMS)₁₈₅

Unter Umgebungsbedingungen werden 900 mg (0,0082 mmol, 1 Äq.) PS-ES in 10 mL DCM gelöst. Anschließend wird eine Lösung aus 310 mg (0,0082 mmol, 1 Äq.) entschütztem Maleimid-tragendem P(HEMA-TMS) in 10 mL DCM und 0,8 mL Triethylamin (TEA) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird unter vermindertem Druck eingengt, in THF überführt und in einem 10-fachen Überschuss an Wasser gefällt. Im letzten Schritt wird das erhaltene PS-*b*-P(HEMA-TMS) filtriert und unter vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden 0,991 g (81,9 %; M_n: 88,5 kg·mol⁻¹; D: 1,14) eines farblosen Feststoffs erhalten. Die Ergebnisse der weiteren Michael-Additions-Reaktionen sind Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. zu entnehmen.

Tabelle 5-5: Charakteristische Daten der Click-P(HEMA-TMS) Homopolymere.

Polymer	$M_n, \text{SEC}^a / \text{Kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	D^a	$M_n, \text{cal} / \text{Kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	$W_{P1/P2/P3}$
PS ₃₂₈ - <i>b</i> -PHEMA ₂₄₅	54,7	1,14	68,3	0,51/0,49
PS ₃₂₈ - <i>b</i> -PHEMA ₇₈	42,0	1,06	42,2	0,75/0,24
PS ₇₂₇ - <i>b</i> -PHEMA ₁₁₉	72,3	1,18	83,0	0,89/0,11
PS ₁₀₄₅ - <i>b</i> -PHEMA ₁₈₅	99,1	1,18	128,0	0,86/0,14
PS' ₁₀₄₅ - <i>b</i> -PHEMA' ₁₈₅	96,6	1,18	128,0	0,86/0,14
PS ₃₆₉ - <i>b</i> -PAEMA ₁₈	39,3	1,22	62,0	0,74/0,26
PS ₇₂₇ - <i>b</i> -PHEMA ₂₀₇ - <i>b</i> -PTFEMA ₁₇	75,3	1,29	124,0	0,72/0,25/0,03

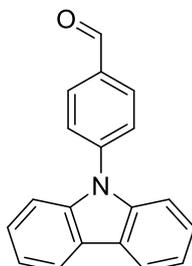
5.2.2.4 Exemplarische Herstellung einer Membran aus PS₁₀₄₅-*b*-P(HEMA-TMS)₁₈₅

250 mg des erhaltenen Blockcopolymers werden in einer Mischung aus THF/DMF/1,4-Dioxan (1000 mg, 2:1:1 gew.%) gelöst. Nachdem eine farblose Lösung erhalten wird, wird das Salz-Additiv (52,5 mg einer 2,4 gew.%igen LiCl Lösung (THF / DMF / DOX 2:1:1 gew.%) hinzugegeben, resultierend in einer 19,2 gew.%igen Lösung mit 0,1 gew.% LiCl. Die Polymerlösung wird auf einem mit THF konditioniertem Substrat gerakelt. Das Rakel besitzt eine Aussparung von 200 µm. Nach einer Verdampfungszeit von 10 s wird das System durch die Überführung in Wasser eingefroren und die erhaltene Membran zunächst bei RT und anschließend bei 40 °C unter vermindertem Druck über Nacht getrocknet.

5.3 Synthese und Preparationsvorschriften zu den Carbazol-haltigen Polymeren

5.3.1 Synthese des 9-(4-Ethylphenyl)-9H-carbazol - Aldehyd-Synthesestrategie

5.3.1.1 4-(9H-Carbazol-9-yl)benzaldehyd (4)



Es werden 3,16 g 4-Brom-benzaldehyd **3** (17,10 mmol; 1,43 Äq.), 2 g Carbazol **2** (11,96 mmol; 1 Äq.), 3,79 g K_2CO_3 (27,39 mmol; 2,29 Äq.), 0,152 g Cu (2,39 mmol, 0,2 Äq) und 0,228 g CuI (1,20 mmol; 0,1 Äq.) unter Schlenk-Bedingungen in einen 100 mL Kolben vorgelegt und in 14 mL Diphenylether suspendiert. Um den Ausschluss von Sauerstoff zu gewährleisten, wird für 15-30 min Argon durch das Reaktionsgemisch geleitet. Mit Hilfe eines Aluminium-Heizblocks wird das Gemisch auf 200 °C erhitzt und für 48 Stunden zur Reaktion gebracht. Anschließend wird mittels Destillation unter Vakuum der Diphenylether vollständig entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (DCM) aufgenommen. Um anorganische Salze und Kupfer zu entfernen, wird das Gemisch zunächst filtriert und anschließend das Filtrat dreimal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die organische Phase wird bis zur Trockne eingengt, wobei 11,4 g einer bräunlichen Lösung erhalten werden, die bei Kälte zu kristallisieren beginnt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohprodukts (Kieselgel, *n*-Hexan(Hex)/Essigester(EE) 4:1) werden 2,129 g 4-(9H-Carbazol-9-yl)-benzaldehyd **4** (7,85 mmol; 66 %) erhalten. Durch Kristallisation werden aus Aceton/Wasser (10:1) leicht gelbliche Kristalle erhalten.

1H -NMR (300 MHz, RT, $CDCl_3$): δ = 10,13 (s, 1H, C₁-H), 8,15 (m, 2H, C₁₀-H), 8,14 (pd, $^3J_{3,4}$ = 8,3 Hz, 2H, C₃-H), 7,80 (pd, $^3J_{3,4}$ = 8,3 Hz, 2H, C₄-H), 7,49 (m, 2H, C₇-H), 7,44 (2H, C₈-H), 7,34 (2H, C₉-H) ppm.

R_f -Wert: (Hex/EE 4:1, V:V) = 0,52

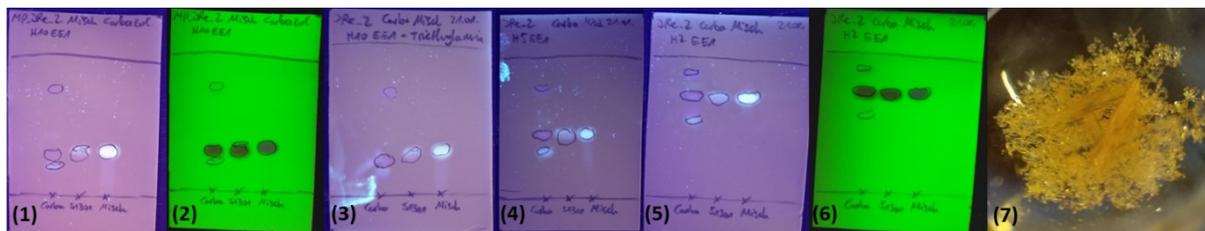
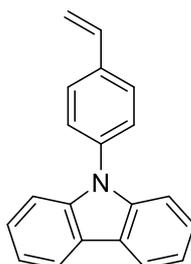


Abbildung 5-2: Reaktions-DCs von 4-(9H-Carbazol-9-yl)benzaldehyd **4**. Vergleich des Carbazols **2** (erste Substanz), der Produktfraktion des 13,7-fachen Ansatzes (zweite Substanz) und der Produktfraktion des Vorversuches (dritte Substanz): (1) Hexan/EE 10:1 bei 366 nm (2) Hexan/EE 10:1 bei 254 nm (3) Hexan/EE 10:1 + Triethylamin bei 366 nm (4) Hexan/EE 5:1 bei 366 nm (5) Hexan/EE 2:1 bei 366 nm (6) Hexan/EE 2:1 bei 254 nm (7) umkristallisierte Produktfraktion des Vorversuches.

5.3.1.2 9-(4-Ethylphenyl)-9H-carbazol (1) - Aldehyd-Synthesestrategie



Unter Verwendung der Schlenk-Technik wird in einem Schlenkkolben eine Kalium-*tert*-butanolat Lösung bestehend aus 1,780 g Kalium-*tert*-butanolat **9** (KOtBu) (15,9 mmol; 4,78 Äq.) und 20 mL trockenem THF hergestellt. In einem zweiten Schlenkkolben wird eine Lösung bestehend aus 1,943 g Methyl-triphenylphosphoniumbromid **8** (5,44 mmol; 1,64 Äq.) und 18 mL THF vorbereitet. Beide Lösungen werden durch das Durchleiten von Argon (15-30 min) von gelöstem Sauerstoff befreit. Anschließend werden 10 mL der KOtBu-Lösung (0,89 g, 2,39 mmol, 2,39 Äq.) mit einer Spritze entnommen und langsam zur Methyl-triphenylphosphoniumbromid-Lösung zugegeben. Hierbei entsteht eine tiefgelbe Lösung (Ylid), die für drei Stunden gerührt wird. In einem dritten Schlenkkolben wird eine Lösung aus 0,9 g 4-(9H-Carbazol-9-yl)benzaldehyd **4** und 15 mL THF hergestellt und ebenfalls Argon durchgeleitet. Die Aldehyd-Lösung wird mittels Spritze vollständig zur bereits auf 0 °C abgekühlten Ylid-Lösung gespritzt. Das nun waldgrüne Reaktionsgemisch wird für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit ist die Mischung beige-gelb und weißes Triphenylphosphin ist ausgefallen. Die Reaktion wird mit 2 mL 2 M Salzsäure abgebrochen, anschließend mit DCM verdünnt und filtriert, um die unlöslichen Bestandteile abzutrennen. Die organische Phase (Filtrat) wird dreimal mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mit reinem Hexan säulenchromatographisch aufgereinigt. Es werden 0,65 g weißes, kristallines Produkt erhalten (2,41 mmol, 73 %).

¹H-NMR (300 MHz, RT, CDCl₃): δ = 8,03 (m, 2H₁₁), 7,51 (pd, ³J_{4,5} = 8,4 Hz, 2H₄), 7,40 (pd, ³J_{4,5} = 8,4 Hz, 2H₅), 7,31 (m, 2H₈), 7,29 (m, 2H₉), 7,17 (m, 2H₁₀), 6,71 (dd, ³J_{1,2} = 17,6 Hz, ³J_{1,2} = 10,9 Hz, 1H₂), 5,73 (dd, ³J_{1,2} = 17,6 Hz, ²J_{1,1'} = 0,8 Hz, 1H_{1'}), 5,24 (dd, ³J_{1,2} = 10,8 Hz, ²J_{1,1'} = 0,8 Hz, 1H₁) ppm.

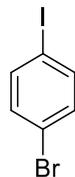
¹³C-NMR (500 MHz, RT, CDCl₃): δ = 140,95 (C7), 137,24 (C6), 136,86 (C3), 136,12 (C2), 127,71 (C5), 127,22 (C4), 126,08 (C9), 123,56 (C12), 120,44 (C11), 120,10 (C10), 114,83 (C1), 109,93 (C8) ppm.

R_F-Wert (Hex) = 0,35; R_F-Wert (Hex/EE 4:1, V:V) = 0,84

[M+H⁺]_{Erwartet} = 270,13 / [M+H⁺]_{Exp.} = 270,13.

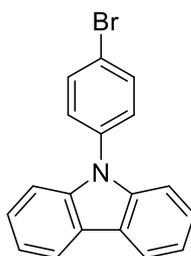
5.3.2 Synthese des 9-(4-Ethylphenyl)-9H-carbazol - Halogenid-Synthesestrategie

5.3.2.1 1-Brom-4-iod-benzol (7)



Es werden 34,4 g 4-Bromanilin **6** (200,0 mmol, 1 Äq.) in einem 2 L Becherglas vorgelegt und mit 42 mL konzentrierter Salzsäure (507,1 mmol, 2,5 Äq.) versetzt. Das Gemisch wird anschließend mittels Salz-Eisbad auf -5 °C gekühlt. Anschließend werden langsam 13,8 g Natriumnitrit (200,0 mmol, 1 Äq.) gelöst in 80 mL VE-Wasser zum 4-Bromanilin hinzugegeben. Hierbei darf die Temperatur des Reaktionsgemisches 0 °C nicht überschreiten. Nach zweistündiger Reaktionszeit wird eine Kaliumiodid-Lösung bestehend aus 33,2 g Kaliumiodid (200,0 mmol, 1 Äq.) und 166 mL VE-Wasser zur gelben Reaktionslösung getropft, ebenfalls so langsam, dass die Reaktionstemperatur 5 °C nicht überschreitet. Achtung eine starke Schaumbzw. Gasentwicklung ist zu erwarten. Das nun braune Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt. Hierbei erfolgen die ersten 2 Stunden unter Kühlung. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und der Filterkuchen gründlich mit Wasser gewaschen. Das erhaltene Produkt wird mit Diethylether aus dem Feststoff extrahiert, die vereinten organischen Phasen mit 2 M Salzsäure, gesättigter NaHCO₃-, NaCl- sowie Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen und abschließend über MgSO₄ getrocknet. Der Diethylether wird unter vermindertem Druck entfernt, wobei 44,0 g (155,5 mmol, 78 %) orangefarbenes Rohprodukt erhalten werden, welches rein genug für die direkte Weiterverarbeitung ist. Das Rohprodukt wird zusätzlich säulenchromatographisch mit Hexan aufgereinigt wobei 25,0 g farbloses 1-Brom-4-iodbenzol (88,4 mmol, 44 %) erhalten werden.

5.3.2.2 9-(4-Bromophenyl)-9H-carbazol (5)



Es werden 8,8 g 4-Bromiodbenzol (31,1 mmol, 1,3 Äq.), 4,0 g Carbazol (23,9 mmol, 1,0 Äq.), 13,2 g K_2CO_3 (95,7 mmol, 4,0 Äq.), 1,37 g Cu (21,5 mmol, 0,9 Äq.), 2,21 g 18-Krone-6 (8,4 mmol, 0,35 Äq.) und 100 mL *N,N*-Dimethylformamid (DMF) unter Argonatmosphäre in einen ausgeheizten Schlenkcolben gegeben. Anschließend wird für 15-30 min Argon durch die Suspension geleitet, um den Ausschluss von Sauerstoff zu gewährleisten. Das Reaktionsgemisch wird anschließend unter Rückfluss auf 180 °C erhitzt und für 15 Stunden gerührt. Das auf Raumtemperatur abgekühlte rote Reaktionsgemisch wird filtriert und der Filterkuchen mit 100 mL DMF gewaschen. Das Filtrat wird anschließend mit 200 mL VE-Wasser versetzt. Hierbei färbt sich die Lösung zunächst grün und es fällt ein weißer Feststoff aus. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, in DCM aufgenommen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck werden 8,53 g Rohprodukt erhalten. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung des Produkts mit reinem Hexan werden 6,41 g (83 %) weißes Produkt erhalten. Nach Kristallisation aus Hexan werden 4,60 g große weiße Kristalle erhalten.

1H -NMR (300 MHz, RT, $CDCl_3$): δ = 8,19 ppm (d, 2H₉, $^3J_{H-H}$ =7,19 Hz), 7,74 ppm (d, 2H₂, $^3J_{H-H}$ =8,49 Hz), 7,46 ppm (d, 2H₃, $^3J_{H-H}$ =8,77 Hz), 7,43 – 7,38 ppm (m, 2H₈), 7,38-7,27 ppm (m, 4H_{6,7})

R_f(Hex) = 0,31

APCI-MS: [M+H]⁺ = 370,01 m/z, 324,02 m/z

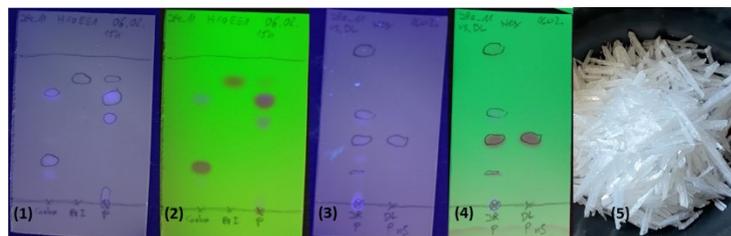
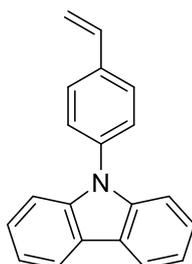


Abbildung 5-3: DC unter UV-Licht nach 15 h mit Hexan/EE 10:1 bei (1) 254 nm und bei (2) 366 nm. Vergleich zwischen Rohprodukt und Produkt mit Hexan bei (3) 254 nm und bei (4) 366 nm. (5) kristallisierte Produktfraktion.

5.3.2.3 9-(4-Ethylphenyl)-9H-carbazol (1)– Halogenid-Synthesestrategie



In einem ausgeheizten 250 mL Zweihals-Schlenk-Kolben werden im Argongegenstrom 8,41 g Bromphenylcarbazol (26,1 mmol, 1Äq.), 0,506 g Dicyclohexyl[2',4',6'-tris(propan-2-yl)[1,1'-biphenyl]-2-yl]phosphan (X-Phos) (1,06 mmol, 0,04 Äq.) und 0,126 g Palladium(II)acetat (0,56 mmol, 0,02 Äq.) vorgelegt. Das Feststoffgemisch wird durch dreimaligen Gasaustausch unter Schlenk-Bedingungen von Sauerstoff befreit. Der Kolben wird mit einem ausgeheizten Rückflusskühler versehen. Anschließend werden 52,5 mL TBAF (1,0 M in THF; 52,5 mmol, 2 Äq.) und 4,5 mL 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxan (D₄^v) (13,0 mmol, 0,5 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei 67 °C zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von 427,5 mL VE-Wasser gequencht. Die erhaltene Suspension wird dreimal mit DCM extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und über Mg₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des DCMs unter vermindertem Druck werden 20,3 g eines viskosen orangefarbenen Öls (288 %) erhalten. Das Öl wird säulenchromatographisch mit Hexan aufgereinigt, wobei 6,67 g des VPhCbz **1** (24,8 mmol, 95 %) erhalten werden. Das Produkt wird aus Hexan umkristallisiert. Hierbei werden 5,62 g Vinylphenylcarbazol (20,9 mmol, 80 %) in Form von farblosen nadelförmigen Kristallen erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, RT, CDCl₃): δ = 8,07 (m, 2H₁₁), 7,56 (pd, ³J_{4,5} = 8,4 Hz, 2H₄), 7,45 (pd, ³J_{4,5} = 8,4 Hz, 2H₅), 7,35 (m, 2H₈), 7,22 (m, 2H₉), 7,17 (m, 2H₁₀), 6,76 (dd, ³J_{1,2} = 17,6 Hz, ³J_{1,2} = 10,9 Hz, 1H₂), 5,78 (dd, ³J_{1,2} = 17,6 Hz, ²J_{1,1} = 0,7 Hz, 1H_{1'}), 5,29 (dd, ³J_{1,2} = 10,9 Hz, ²J_{1,1'} = 0,5 Hz, 1H₁) ppm.

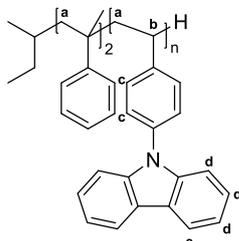
DC: R_f = 0,22 (n-Hexan)



Abbildung 5-4: Kristallisierte Produktfraktion des Monomers VPhCbz.

5.3.3 Sequenzielle anionische Polymerisation von Carbazol-haltigen BCPs

5.3.3.1 Synthese von PVPhCbz

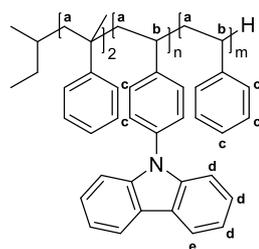


In eine Ampulle werden 60 mL trockenes THF und durch die Zugabe von 1 mL LiCl-Stammlösung (11,5 mg mL⁻¹) und 0,1 mL *s*-BuLi austitriert. 290 mg 9-(4-Vinylphenyl)carbazol (1,08 mmol, 222,8 Äq.) werden lyophilisiert und in THF gelöst. Anschließend wird die Lösung für 30 min auf -80 °C gekühlt und die Polymerisation durch die Zugabe von 0,19 mL der Initiator-Stammlösung (4,8 μmol *s*-BuLi, 9,7 μmol AMS) gestartet. Die Reaktionslösung wird für zwei Stunden bei -78 °C gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe eines Tropfens Methanol gestoppt. Das Polymer wird in 600 mL Methanol gefällt. Das Produkt wird abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es werden 0,18 g (62 %) PVPhCbz als weißer Feststoff erhalten

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, RT): 8,17-7,66 (m, 2H_c), 7,62-6,59 (m, 15H_{c,d}), 2,09-1,15 (m, 3H_{a,b}) ppm.

#	$M_{n, PPhCbz}$ / kg mol ⁻¹	\bar{D}	U/ %	T _g / °C
PPhCbz (MP_MC_10)	73	2,36	62	215
PPhCbz (MP_MC_11)	35	2,56	51	214
PPhCbz (MP_MC_12)	26	2,02	48	211

5.3.3.2 Synthese von PVPhCbz-*b*-PS



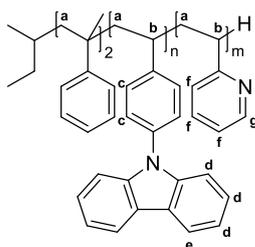
Es werden 40 mL trockenes THF in eine Ampulle überkondensiert und anschließend durch die Zugabe von 1 mL LiCl-Stammlösung (11,5 mg·mL⁻¹) und 0,1 mL *s*-BuLi austitriert. Im Anschluss werden 202,5 mg 9-(4-Vinylphenyl)carbazol (0,75 mmol, 74 Äq.) lyophilisiert und in THF gelöst, für 30 min auf -80 °C gekühlt und die Polymerisation durch die Zugabe von 0,5 mL Initiator-Stammlösung (10,06 μmol *s*-BuLi, 20,12 μmol AMS) initiiert. Anschließend wird die Reaktionslösung für eine Stunde bei -80 °C gerührt. Es werden 2 mL der Reaktionslösung entnommen und durch Zugabe von trockenem Methanol terminiert. Daraufhin werden 0,23 mL Styrol (2,01 mmol, 192 Äq.) zur Reaktionslösung gegeben und somit der zweite Block initiiert. Das Reaktionsgemisch wird für zwei Stunden bei -80 °C gerührt, durch die Zugabe von Methanol abgebrochen und in einem 10-fachen Überschuss an Methanol gefällt. Das Produkt wird abfiltriert, mit Methanol nachgewaschen und unter vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz bei 40 °C getrocknet. Es werden 239,5 mg (59 %) eines spröden, farblosen Pulvers erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, RT): 8,06-7,69 (m, 2H_e), 7,23-6,28 (m, 15H_{c,d}), 1,99-1,18 (m, 3H_{a,b}) ppm.

#	$M_{n,PPhCbz}/$ kg mol ⁻¹	\bar{D}	$M_{n,BCP}/$ kg mol ⁻¹	\bar{D}	$w_{PPhCbz}/$ gew. %	U/ %	$T_g/$ °C
PPhCbz-<i>b</i>-PS							
PPhCbz- <i>b</i> -PS (MP2_21)	n.a.	n.a.	26,1	1,10	21	87,4	109/ 207
PPhCbz- <i>b</i> -PS (MP2_25)	2,45	1,10	31,2	1,02	17	100	109/ 213
PPhCbz- <i>b</i> -PS (MP2_23)	n.a.	n.a.	55,2	1,06	20	89,9	108/ 207
PPhCbz- <i>b</i> -PS (MP2_27)	4,39	1,13	65,2	1,13	18	97,1	109/ 205
PPhCbz- <i>b</i> -PS (MP2_24)	n.a.	n.a.	48,0	1,65	37	81,5	109/ -

PPhCbz- <i>b</i> -PS (MP_LL_P1.2)	18,4	2,78	49,7	2,28	51	59,5	109/ 194
PPhCbz- <i>b</i> -PS (MP2_32)	8,17	1,03	23,9	1,35	48	79,1	n.a.
PPhCbz- <i>b</i> -PS (MP2_26)	7,94	1,13	25,4	1,47	51	92,1	110/ 196
PPhCbz- <i>b</i> -PS (MP2_22)	~14,3	n.a.	50,0	1,75	47	95,3	108/ 198
PPhCbz- <i>b</i> -PS (MP2_28)	21,4	1,71	68,7	3,09	63	88,5	109/ 203

5.3.3.3 Synthese von PVPPhCbz-*b*-P2VP

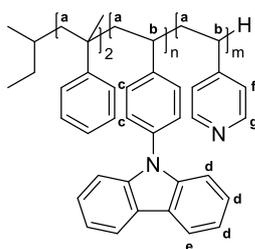


In eine Ampulle werden 40 mL trockenes THF und durch die Zugabe von 1 mL LiCl-Stammlösung ($11,5 \text{ mg mL}^{-1}$) und 0,1 mL *s*-BuLi austitriert. 204,2 mg 9-(4-Vinylphenyl)carbazol (0,76 mmol, 74 Äq.) werden lyophilisiert und in THF gelöst. Anschließend wird die Lösung für 30 min auf $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und die Polymerisation durch die Zugabe von 0,51 mL der Initiator-Stammlösung ($10,42 \mu\text{mol s-BuLi}$, $20,84 \mu\text{mol AMS}$) gestartet. Die Reaktionslösung wird für eine Stunde bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Daraufhin wird eine Probe der Reaktionslösung entnommen und durch Zugabe von trockenem Methanol abgebrochen. Es werden 0,21 mL 2-Vinylpyridin ($1,94 \text{ mmol}$, 190 Äq.) zur Reaktionslösung gegeben und somit die Polymerisation des zweiten Blocks gestartet. Das Reaktionsgemisch wird für zwei Stunden bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, durch Zugabe von Methanol abgebrochen und in einem 10-fachen Überschuss an Wasser gefällt. Danach wird das Reaktionsgemisch filtriert, mit Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Es werden 245,5 mg (60 %) eines spröden, farblosen Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, RT): 8,46-8,05 (m, 1H_g), 8,05-7,70 (m, 2H_e), 7,35-6,11 (m, 13H_{c,d,f}), 2,41- 1,21 (m, 3H_{a,b}) ppm.

#	$M_{n,PPhCbz}/$ kg mol ⁻¹	\bar{D}	$M_{n,BCP}/$ kg mol ⁻¹	\bar{D}	$w_{PPhCbz}/$ gew-%	$U/$ %	$T_g/$ °C
PPhCbz- <i>b</i> -P2VP							
PPhCbz- <i>b</i> -P2VP (MP_LL-P2.1)	17,3	1,73	31,4	1,13	38	60,1	104/ 203
PPhCbz- <i>b</i> -P2VP (MP2_11)	4,55	1,12	11,4	1,09	45	96,3	104/ 211
PPhCbz- <i>b</i> -P2VP (MP2_12)	Monomer & Dimer	-	9,80	1,13	5	58,0	105/ 208
PPhCbz- <i>b</i> -P2VP (MP2_14)	8,29	1,25	13,1	1,11	55	57,1	106/ 192
PPhCbz- <i>b</i> -P2VP (MP2_15)	16,5	1,17	33,8	1,15	40	86,1	104/ 203
PPhCbz- <i>b</i> -P2VP (MP2_16)	24,6	1,33	48,5	1,20	42	83,9	104/ 205
PPhCbz- <i>b</i> -P2VP (MP2_17)	14,4	1,43	29,8/ 30,9	1,15/ 1,18	41	84,0	102/ 199
PPhCbz- <i>b</i> -P2VP (MP2_18)	14,8	1,34	30,4/ 31,2	1,11/ 1,23	41	100	102/ 196
PPhCbz- <i>b</i> -P2VP (MP2_19)	13,7	1,28	29,2/ 30,2	1,11/ 1,22	39	100	103/ 196
PPhCbz- <i>b</i> -P2VP (MP2_20)	15,8	1,27	34,0	1,30	40	82,8	103/ 199

5.3.3.4 Synthese von PVPhCbz-*b*-P4VP



Es werden 40 mL THF in eine Ampulle überkondensiert und durch die Zugabe von 1 mL LiCl-Stammlösung (11,5 mg mL⁻¹) und 0,1 mL *s*-BuLi austitriert. Es werden 201,8 mg 9-(4-Vinylphenyl)carbazol (0,74 mmol, 74 Äq.) lyophilisiert und in THF gelöst. Anschließend wird die Lösung für 30 min auf -80 °C gekühlt und die Polymerisation durch die Zugabe von 0,52 mL der Initiator-Stammlösung (10,42 μmol *s*-BuLi, 20,84 μmol AMS) gestartet. Die Reaktionslösung wird für eine Stunde bei -80 °C gerührt. Daraufhin wird eine Probe entnommen und durch die Zugabe von Methanol terminiert. Zu der Reaktionslösung werden 0,20 mL 4-Vinylpyridin (1,90 mmol, 190 Äq.) hinzugegeben und somit der zweite Block gestartet. Das Reaktionsgemisch wird für zwei Stunden bei -80 °C gerührt, durch Zugabe von Methanol abgebrochen und das Polymer in einem 10-fachen Überschuss an Methanol gefällt. Danach wird das Reaktionsgemisch filtriert, mit Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz bei 40 °C getrocknet. Es werden 276,7 mg (69 %) eines spröden, farblosen Pulvers erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, RT): 8,55-8,11 (m, 2H_g), 8,09-7,69 (m, 2H_e), 7,36-6,66 (m, 12H_{c,d,f}), 1,98- 1,19 (m, 3H_{a,b}) ppm.

#	$M_{n,PPhCbz}/$ kg mol ⁻¹	\bar{D}	$M_{n,BCP}/$ kg mol ⁻¹	\bar{D}	$w_{PPhCbz}/$ gew-%	$U/$ %	$T_g/$ °C
PPhCbz- <i>b</i> -P4VP							
PPhCbz- <i>b</i> -P4VP (MP_MC_06)	11,0	1,41	13,1	2,6	62	33,3	150/ 198
PPhCbz- <i>b</i> -P4VP (MP_LL_P3.2)	16	2,11	-	-	42	69,1	148/ -

6 Literaturverzeichnis

- (1) Maršolek, I. Radio in Deutschland 1923-1960. Zur Sozialgeschichte eines Mediums. *Geschichte und Gesellschaft* **2001**, 27 (H. 2), 207-239.
- (2) Dietsche, K.-H. Geschichte des Dieselmotors. *Grundlagen Fahrzeug-und Motorentechnik* **2017**, 10-21.
- (3) Müllhaupt, R. Hermann Staudinger and the origin of macromolecular chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43 (9), 1054-1063.
- (4) Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Adv.* **2017**, 3 (7), e1700782.
- (5) Cole, M.; Lindeque, P.; Halsband, C.; Galloway, T. S. Microplastics as contaminants in the marine environment: a review. *Mar. Pollut. Bull.* **2011**, 62 (12), 2588-2597.
- (6) Rillig, M. C. Microplastic in terrestrial ecosystems and the soil? *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46 (12), 6453-6454.
- (7) Law, K. L.; Thompson, R. C. Microplastics in the seas. *Science* **2014**, 345 (6193), 144-145.
- (8) Saldívar-Guerra, E.; Vivaldo-Lima, E. Introduction to Polymers and Polymer Types. In *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, Saldívar-Guerra, E. V.-L., Eduardo Ed.; 2013; pp 1-14.
- (9) Umweltbundesamt: *Kunststoffabfälle - Kunststoffe - Produktion, Verwendung und Verwertung* 2019. 2023. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/ressourcen-abfall/verwertung-entsorgung-ausgewaehlter-abfallarten/kunststoffabfaelle#textpart-1> (accessed 2023 26.02.2023).
- (10) Lindner, C.; Schmitt, J.; Hein, J. *Stoffstrombild Kunststoffe in Deutschland 2019*; CONVERSIO, 2020. <https://www.vci.de/ergaenzende-downloads/kurzfassung-stoffstrombild-kunststoffe-2019.pdf>.
- (11) Oh, J.; Shin, M.; Kim, I. S.; Suh, H. S.; Kim, Y.; Kim, J. K.; Bang, J.; Yeom, B.; Son, J. G. Shear-Rolling Process for Unidirectionally and Perpendicularly Oriented Sub-10-nm Block Copolymer Patterns on the 4 in Scale. *ACS Nano* **2021**, 15 (5), 8549-8558. DOI: 10.1021/acsnano.1c00358.
- (12) Appold, M. Bio-inspirierte photonische Materialien auf der Basis ultrahochmolekularer Blockcopolymeren. 2019.
- (13) Dolan, J. A.; Wilts, B. D.; Vignolini, S.; Baumberg, J. J.; Steiner, U.; Wilkinson, T. D. Optical properties of gyroid structured materials: from photonic crystals to metamaterials. *Adv. Optical Mater.* **2015**, 3 (1), 12-32. DOI: 10.1002/adom.201400333.
- (14) Liberman-Martin, A. L.; Chu, C. K.; Grubbs, R. H. Application of bottlebrush block copolymers as photonic crystals. *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, 38 (13), 1700058. DOI: 10.1002/marc.201700058.
- (15) Yu, H. Photoresponsive liquid crystalline block copolymers: From photonics to nanotechnology. *Progr. Polym. Sci.* **2014**, 39 (4), 781-815. DOI: 10.1016/j.propolymsci.2013.08.005.
- (16) Kim, S. E.; Kim, D. H.; Kim, S. Y. Facile and Fast Interfacial Engineering Using a Frustrated Interfacial Self-Assembly of Block Copolymers for Sub-10-nm Block Copolymer Nanopatterning. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, 2202690. DOI: 10.1002/adfm.202202690.
- (17) Wang, C.; Song, Z.; Zhao, D.; Awni, R. A.; Li, C.; Shrestha, N.; Chen, C.; Yin, X.; Li, D.; Ellingson, R. J. Improving performance and stability of planar perovskite solar cells through grain boundary passivation with block copolymers. *Sol. RRL* **2019**, 3 (9), 1900078.
- (18) Hu, D.; Fu, J.; Chen, S.; Li, J.; Yang, Q.; Gao, J.; Tang, H.; Kan, Z.; Duan, T.; Lu, S. Block copolymers as efficient cathode interlayer materials for organic solar cells. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2021**, 15 (3), 571-578. DOI: 10.1007/s11705-020-2010-1.

-
- (19) Benner, N. L.; McClellan, R. L.; Turlington, C. R.; Haabeth, O. A.; Waymouth, R. M.; Wender, P. A. Oligo (serine ester) charge-altering releasable transporters: Organocatalytic ring-opening polymerization and their use for in vitro and in vivo mRNA delivery. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (21), 8416-8421. DOI: 10.1021/jacs.9b03154.
- (20) Radjabian, M.; Abetz, V. Advanced porous polymer membranes from self-assembling block copolymers. *Progr. Polym. Sci.* **2020**, *102*, 101219. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101219.
- (21) Rahman, M. M. Selective swelling and functionalization of integral asymmetric isoporous block copolymer membranes. *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42* (16), 2100235. DOI: 10.1002/marc.202100235.
- (22) Kim, J. H.; Jin, H. M.; Yang, G. G.; Han, K. H.; Yun, T.; Shin, J. Y.; Jeong, S. J.; Kim, S. O. Smart Nanostructured Materials based on Self-Assembly of Block Copolymers. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (2), 1902049. DOI: 10.1002/adfm.201902049.
- (23) Schacher, F. H.; Rupa, P. A.; Manners, I. Funktionale Blockcopolymer: nanostrukturierte Materialien mit neuen Anwendungsmöglichkeiten. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *124* (32), 8020-8044. DOI: 10.1002/ange.201200310.
- (24) Feng, H.; Lu, X.; Wang, W.; Kang, N.-G.; Mays, J. W. Block copolymers: Synthesis, self-assembly, and applications. *Polymers* **2017**, *9* (10), 494. DOI: 10.3390/polym9100494.
- (25) Tritschler, U.; Pearce, S.; Gwyther, J.; Whittell, G. R.; Manners, I. 50th anniversary perspective: Functional nanoparticles from the solution self-assembly of block copolymers. *Macromolecules* **2017**, *50* (9), 3439-3463. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b02767.
- (26) Wang, W.; Lu, W.; Kang, N.-G.; Mays, J.; Hong, K. Thermoplastic elastomers based on block, graft, and star copolymers. In *Elastomers*, Vol. 7; Rijeka: InTech 2017. DOI 10.5772/intechopen.68586.
- (27) Allen, P.; Downer, J.; Hastings, G.; Melville, H.; Molyneux, P.; Urwin, J. New methods of preparing block copolymers. *Nature* **1956**, *177* (4516), 910-912. DOI: 10.1038/177910a0.
- (28) Woodward, A. E.; Smets, G. The preparation and characterization of block copolymers. *J. Polym. Sci.* **1955**, *17* (83), 51-64. DOI: 10.1002/pol.1955.120178304.
- (29) Kelley, D. J.; Tobolsky, A. V. Anionic Copolymerization of Isoprene and Styrene. II. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81* (7), 1597-1600. DOI: 10.1021/ja01516a021
- (30) Leibler, L. Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules* **1980**, *13* (6), 1602-1617. DOI: 10.1021/ma60078a047.
- (31) Khandpur, A. K.; Foerster, S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K. Polyisoprene-polystyrene diblock copolymer phase diagram near the order-disorder transition. *Macromolecules* **1995**, *28* (26), 8796-8806. DOI: 10.1021/ma00130a012.
- (32) Matsen, M. W.; Bates, F. S. Origins of complex self-assembly in block copolymers. *Macromolecules* **1996**, *29* (23), 7641-7644. DOI: 10.1021/ma960744q.
- (33) Helfand, E.; Tagami, Y. Theory of the interface between immiscible polymers. II. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56* (7), 3592-3601.
- (34) Steube, M.; Johann, T.; Plank, M.; Tjaberings, S.; Gröschel, A. H.; Gallei, M.; Frey, H.; Müller, A. H. Kinetics of Anionic Living Copolymerization of Isoprene and Styrene Using in Situ NIR Spectroscopy: Temperature Effects on Monomer Sequence and Morphology. *Macromolecules* **2019**, *52* (23), 9299-9310. DOI: 10.1021/acs.macromol.9b01790.
- (35) Steube, M.; Plank, M.; Gallei, M.; Frey, H.; Floudas, G. Building bridges by blending: Morphology and mechanical properties of binary tapered diblock/multiblock copolymer blends. *Macromol. Chem. Phys.* **2021**, *222* (4), 2000373. DOI: 10.1002/macp.202000373.
- (36) Steube, M.; Johann, T.; Barent, R. D.; Müller, A. H.; Frey, H. Rational design of tapered multiblock copolymers for thermoplastic elastomers. *Progr. Polym. Sci.* **2022**, *124*, 101488. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2021.101488.

-
- (37) Wang, W.; Lu, W.; Goodwin, A.; Wang, H.; Yin, P.; Kang, N.-G.; Hong, K.; Mays, J. W. Recent advances in thermoplastic elastomers from living polymerizations: Macromolecular architectures and supramolecular chemistry. *Progr. Polym. Sci.* **2019**, *95*, 1-31. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2019.04.002.
- (38) Eagan, J. M.; Xu, J.; Di Girolamo, R.; Thurber, C. M.; Macosko, C. W.; LaPointe, A. M.; Bates, F. S.; Coates, G. W. Combining polyethylene and polypropylene: Enhanced performance with PE/i PP multiblock polymers. *Science* **2017**, *355* (6327), 814-816.
- (39) Ruzette, A.-V.; Leibler, L. Block copolymers in tomorrow's plastics. *Nat. Mater.* **2005**, *4* (1), 19-31.
- (40) Self, J. L.; Zervoudakis, A. J.; Peng, X.; Lenart, W. R.; Macosko, C. W.; Ellison, C. J. Linear, graft, and beyond: multiblock copolymers as next-generation compatibilizers. *JACS Au* **2022**, *2* (2), 310-321.
- (41) Yang, G. G.; Choi, H. J.; Han, K. H.; Kim, J. H.; Lee, C. W.; Jung, E. I.; Jin, H. M.; Kim, S. O. Block copolymer nanopatterning for nonsemiconductor device applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (10), 12011-12037.
- (42) Cook, A. B.; Clemons, T. D. Bottom-up versus top-down strategies for morphology control in polymer-based biomedical materials. *Adv. NanoBiomed Res.* **2022**, *2* (1), 2100087.
- (43) Semenov, A. Contribution to the theory of microphase layering in block-copolymer melts. *Zh. Eksp. Teor. Fiz* **1985**, *88* (4), 1242-1256.
- (44) Bates, F. S.; Schulz, M. F.; Khandpur, A. K.; Förster, S.; Rosedale, J. H.; Almdal, K.; Mortensen, K. Fluctuations, conformational asymmetry and block copolymer phase behaviour. *Faraday Discuss.* **1994**, *98*, 7-18.
- (45) Matsen, M. W.; Schick, M. Self-assembly of block copolymers. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1* (3), 329-336.
- (46) Elbs, H.; Drummer, C.; Abetz, V.; Krausch, G. Thin film morphologies of ABC triblock copolymers prepared from solution. *Macromolecules* **2002**, *35* (14), 5570-5577.
- (47) Matsen, M. W.; Griffiths, G. H.; Wickham, R. A.; Vassiliev, O. N. Monte Carlo phase diagram for diblock copolymer melts. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124* (2), 024904. DOI: 10.1063/1.2140286.
- (48) Shi, A.-C.; Li, B. Self-assembly of diblock copolymers under confinement. *Soft Matter* **2013**, *9* (5), 1398-1413. DOI: 10.1039/C2SM27031E.
- (49) Werner, J. G.; Rodríguez-Calero, G. G.; Abruña, H. D.; Wiesner, U. Block copolymer derived 3-D interpenetrating multifunctional gyroidal nanohybrids for electrical energy storage. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (5), 1261-1270.
- (50) Sun, J.; Li, B.; Hu, L.; Guo, J.; Ling, X.; Zhang, X.; Zhang, C.; Wu, X.; Huang, H.; Han, C. Hybrid Block Copolymer/Perovskite Heterointerfaces for Efficient Solar Cells. *Adv. Mater.* **2023**, *35* (1), 2206047.
- (51) Lodge, T. P. Block copolymers: past successes and future challenges. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204* (2), 265-273.
- (52) Cummins, C.; Lundy, R.; Walsh, J. J.; Ponsinet, V.; Fleury, G.; Morris, M. A. Enabling future nanomanufacturing through block copolymer self-assembly: A review. *Nano Today* **2020**, *35*, 100936.
- (53) Torres, J.; Dhas, N.; Longhi, M.; García, M. C. Overcoming biological barriers with block copolymers-based self-assembled nanocarriers. Recent advances in delivery of anticancer therapeutics. *Front. Pharmacol.* **2020**, 1840.
- (54) Peinemann, K.-V.; Abetz, V.; Simon, P. F. W. Asymmetric superstructure formed in a block copolymer via phase separation. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (12), 992-996. DOI: 10.1038/nmat2038.
- (55) Foroutani, K.; Ghasemi, S. M. How does Micro-and Macro-Phase Separation of Block Copolymers Affect the Formation of Integral Asymmetric Isoporous Membranes? A Review on Effective Factors. *Macromol. Mater. Eng.* **2022**, 2200084. DOI: 10.1002/mame.202200084.

- (56) Guo, L.; Wang, Y.; Steinhart, M. Porous block copolymer separation membranes for 21st century sanitation and hygiene. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (11), 6333-6348.
- (57) Lane, M. K. M.; Rudel, H. E.; Wilson, J. A.; Erythropel, H. C.; Backhaus, A.; Gilcher, E. B.; Ishii, M.; Jean, C. F.; Lin, F.; Muellers, T. D. Green chemistry as just chemistry. *Nat. Sustain.* **2023**, *6* (5), 502-512.
- (58) Mahaffy, P. G.; Matlin, S. A.; Holme, T. A.; MacKellar, J. Systems thinking for education about the molecular basis of sustainability. *Nat. Sustain.* **2019**, *2* (5), 362-370.
- (59) Keijer, T.; Bakker, V.; Slootweg, J. C. Circular chemistry to enable a circular economy. *Nat. Chem.* **2019**, *11* (3), 190-195.
- (60) Schattling, P.; Jochum, F. D.; Theato, P. Multi-stimuli responsive polymers—the all-in-one talents. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (1), 25-36.
- (61) Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N. V. Nanostructured functional materials prepared by atom transfer radical polymerization. *Nat. Chem.* **2009**, *1* (4), 276-288.
- (62) Nabiyan, A.; Max, J. B.; Schacher, F. H. Double hydrophilic copolymers—synthetic approaches, architectural variety, and current application fields. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51* (3), 995-1044.
- (63) Burnett, G. Block and graft copolymers. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1959**, *10* (1), 103-122.
- (64) Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. Polymerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78* (11), 2656-2657.
- (65) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. Block copolymer thermodynamics: theory and experiment. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41* (1), 525-557.
- (66) Helfand, E.; Wasserman, Z. R. Block copolymer theory. 4. Narrow interphase approximation. *Macromolecules* **1976**, *9* (6), 879-888.
- (67) Solomon, D. H. Genesis of the CSIRO polymer group and the discovery and significance of nitroxide-mediated living radical polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43* (23), 5748-5764.
- (68) Matyjaszewski, K.; Gaynor, S.; Greszta, D.; Mardare, D.; Shigemoto, T. 'Living' and controlled radical polymerization. *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8* (4), 306-315.
- (69) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine) ruthenium (II)/methylaluminum bis (2, 6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization. *Macromolecules* **1995**, *28* (5), 1721-1723.
- (70) Chiefari, J.; Chong, Y.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P.; Mayadunne, R. T.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process. *Macromolecules* **1998**, *31* (16), 5559.
- (71) Pearson, S.; St Thomas, C.; Guerrero-Santos, R.; d'Agosto, F. Opportunities for dual RDRP agents in synthesizing novel polymeric materials. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (34), 4916-4946. DOI: 10.1039/C7PY00344G.
- (72) Dau, H.; Jones, G. R.; Tsogtgerel, E.; Nguyen, D.; Keyes, A.; Liu, Y.-S.; Rauf, H.; Ordonez, E.; Puchelle, V.; Basbug Alhan, H.; et al. Linear Block Copolymer Synthesis. *Chem. Rev.* **2022**, *122* (18), 14471-14553. DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00189.
- (73) Wang, Z.; Chan, C. L. C.; Parker, R. M.; Vignolini, S. The Limited Palette for Photonic Block-Copolymer Materials: A Historical Problem or a Practical Limitation? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (22), e202117275.
- (74) An, Z. 100th anniversary of macromolecular science viewpoint: achieving ultrahigh molecular weights with reversible deactivation radical polymerization. *ACS Macro Lett.* **2020**, *9* (3), 350-357.
- (75) Carmean, R. N.; Sims, M. B.; Figg, C. A.; Hurst, P. J.; Patterson, J. P.; Sumerlin, B. S. Ultrahigh molecular weight hydrophobic acrylic and styrenic polymers through organic-phase photoiniferter-mediated polymerization. *ACS Macro Lett.* **2020**, *9* (4), 613-618.

-
- (76) Yokozawa, T.; Ohta, Y. Transformation of step-growth polymerization into living chain-growth polymerization. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (4), 1950-1968.
- (77) Sutthasupa, S.; Shiotsuki, M.; Sanda, F. Recent advances in ring-opening metathesis polymerization, and application to synthesis of functional materials. *Polym. J.* **2010**, *42* (12), 905-915.
- (78) Binder, W. H.; Sachsenhofer, R. 'Click'chemistry in polymer and materials science. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28* (1), 15-54. DOI: 10.1002/marc.200600625.
- (79) Arslan, M.; Tasdelen, M. A. Click chemistry in macromolecular design: complex architectures from functional polymers. *Chem. Afr.* **2019**, *2* (2), 195-214.
- (80) Geng, Z.; Shin, J. J.; Xi, Y.; Hawker, C. J. Click chemistry strategies for the accelerated synthesis of functional macromolecules. *J. Polym. Sci.* **2021**, *59* (11), 963-1042.
- (81) Ren, J. M.; McKenzie, T. G.; Fu, Q.; Wong, E. H.; Xu, J.; An, Z.; Shanmugam, S.; Davis, T. P.; Boyer, C.; Qiao, G. G. Star polymers. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (12), 6743-6836.
- (82) Feng, C.; Li, Y.; Yang, D.; Hu, J.; Zhang, X.; Huang, X. Well-defined graft copolymers: from controlled synthesis to multipurpose applications. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (3), 1282-1295.
- (83) Szwarc, M. *Living polymers and mechanisms of anionic polymerization*; Springer-Verlag Berlin, 2005.
- (84) Minko, S. Grafting on solid surfaces: "grafting to" and "grafting from" methods. In *Polymer surfaces and interfaces: characterization, modification and applications*, Stamm, M. Ed.; 2008; pp 215-234.
- (85) Harries, C. D. *Untersuchungen über die Natürlichen und Künstlichen Kautschukarten*; Springer Berlin, 1919.
- (86) Ziegler, K.; Bähr, K. Über den vermutlichen Mechanismus der Polymerisationen durch Alkalimetalle (Vorläufige Mitteilung). *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **1928**, *61* (2), 253-263.
- (87) Ziegler, K.; Jakob, L.; Wollthan, H.; Wenz, A. Die ersten Einwirkungsprodukte von Alkalimetallen auf Butadiene. *Liebigs Ann. Chem.* **1934**, *511* (1), 64-88.
- (88) Scott, N. D.; Walker, J. F. Dihydronaphthalene Polymers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1940**, *32* (3), 312-315.
- (89) Baskaran, D.; Müller, A. H. E. Anionic Vinyl Polymerization. In *Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications*, Müller, A. H. E., Matyjaszewski, K. Eds.; 2009; pp 1-56.
- (90) Darling, T. R.; Davis, T. P.; Fryd, M.; Gridnev, A. A.; Haddleton, D. M.; Ittel, S. D.; Matheson Jr, R. R.; Moad, G.; Rizzardo, E. Living polymerization: Rationale for uniform terminology. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38* (10), 1706-1708.
- (91) Fellows, C. M.; Jones, R. G.; Keddie, D. J.; Luscombe, C. K.; Matson, J. B.; Matyjaszewski, K.; Merna, J.; Moad, G.; Nakano, T.; Penczek, S. Terminology for chain polymerization (IUPAC Recommendations 2021). *Pure Appl. Chem.* **2022**, *94* (9), 1093-1147.
- (92) Sadek, H.; Fuoss, R. M. Electrolyte-Solvent Interaction. VI. Tetrabutylammonium Bromide in Nitrobenzene-Carbon Tetrachloride Mixtures. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76* (23), 5905-5909.
- (93) Fuoss, R. M. Ionic association. III. The equilibrium between ion pairs and free ions. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (19), 5059-5061.
- (94) Winstein, S.; Clippinger, E.; Fainberg, A. H.; Robinson, G. C. Salt effects and ion-pairs in solvolysis. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76* (9), 2597-2598.
- (95) Fumino, K.; Stange, P.; Fossog, V.; Hempelmann, R.; Ludwig, R. Gleichgewicht zwischen Kontakt- und solvensseparierten Ionenpaaren in Mischungen von protischen ionischen Flüssigkeiten und molekularen Lösungsmitteln durch Polarität kontrolliert. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *47* (125), 12667-12670.
- (96) Hogen-Esch, T.; Smid, J. Solvent-separated ion pairs of carbanions. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87* (3), 669-670.
- (97) Esch, T. H.-.; Smid, J. Studies of contact and solvent-separated ion pairs of carbanions. I. Effect of temperature, counterion, and solvent. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88* (2), 307-318.

- (98) Smid, J. Structure of ion pair solvation complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11* (2), 112-127.
- (99) Baskaran, D.; Müller, A. H. Anionic vinyl polymerization—50 years after Michael Szwarc. *Progr. Polym. Sci.* **2007**, *32* (2), 173-219.
- (100) Baskaran, D.; Müller, A. Anionic Polymerization of Polar Vinyl Monomers. **2012**.
- (101) Quirk, R. Anionic polymerization. In *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, Saldívar-Guerra, E. V.-L., Eduardo Ed.; 2013; pp 127-162.
- (102) Wakefield, B. J. *The Chemistry of Organolithium Compounds*; Elsevier, 2013.
- (103) Bordwell, F. G. Equilibrium acidities in dimethyl sulfoxide solution. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21* (12), 456-463.
- (104) Leibig, D.; Morsbach, J.; Grune, E.; Herzberger, J.; Müller, A. H. E.; Frey, H. Die lebende anionische Polymerisation: Quicklebendig seit 60 Jahren. *Chem. Unserer Zeit* **2017**, *51* (4), 254-263.
- (105) Kim, M. J.; Yu, Y. G.; Kang, N. G.; Kang, B. G.; Lee, J. S. Precise synthesis of functional block copolymers by living anionic polymerization of vinyl monomers bearing nitrogen atoms in the side chain. *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, *218* (12), 1600445.
- (106) Zhang, X.; Hogen-Esch, T. E. Synthesis and living anionic polymerization of 9, 9-dimethyl-2-vinylfluorene. *Macromolecules* **2000**, *33* (25), 9176-9178.
- (107) Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I. Polylactones, 19. Anionic polymerization of L-lactide in solution. *Makromol. Chem.* **1990**, *191* (5), 1057-1066.
- (108) Sekiguchi, H.; Froyerd, G. Anionic polymerization mechanism of n-carboxy- α -amino acid anhydrides. In *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1975; Wiley Online Library: Vol. 52, pp 157-171.
- (109) De Gunzburg, A.; Favier, J. C.; Hémerly, P. Anionic polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane in aqueous emulsion I: Preliminary results and kinetic study. *Polym. Int.* **1994**, *35* (2), 179-188.
- (110) Peters, M.; Belu, A.; Linton, R.; Dupray, L.; Meyer, T.; DeSimone, J. Termination of living anionic polymerizations using chlorosilane derivatives: a general synthetic methodology for the synthesis of end-functionalized polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (12), 3380-3388.
- (111) Baulu, N.; Langlais, M.; Ngo, R.; Thuilliez, J.; Jean-Baptiste-dit-Dominique, F.; d'Agosto, F.; Boisson, C. Switch from Anionic Polymerization to Coordinative Chain Transfer Polymerization: a Valuable Strategy to Make Olefin Block Copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *134* (26), e202204249.
- (112) Zhang, C.; Yang, Y.; He, J. Direct transformation of living anionic polymerization into raft-based polymerization. *Macromolecules* **2013**, *46* (10), 3985-3994.
- (113) Guo, X.; Choi, B.; Feng, A.; Thang, S. H. Polymer synthesis with more than one form of living polymerization method. *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39* (20), 1800479.
- (114) Acar, M. H.; Matyjaszewski, K. Block copolymers by transformation of living anionic polymerization into controlled/"living" atom transfer radical polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200* (5), 1094-1100.
- (115) Gebert, W.; Hinz, J.; Sinn, H. Umlagerungen bei der durch Lithiumbutyl initiierten Polyreaktion der Diene Isopren und Butadien. *Makromol. Chem.* **1971**, *144* (1), 97-115.
- (116) Worsfold, D.; Bywater, S. Lithium alkyl initiated polymerization of isoprene. Effect of cis/trans isomerization of organolithium compounds on polymer microstructure. *Macromolecules* **1978**, *11* (3), 582-586.
- (117) Bywater, S.; Worsfold, D. J. Polymer and Chain End Structure in Anionic Diene Polymerization. In *Advances in Elastomers and Rubber Elasticity*, Lal, J., Mark, J. E. Eds.; Springer, 1986; pp 37-49.
- (118) Zundel, T.; Teyssié, P.; Jérôme, R. New ligands for the living isotactic anionic polymerization of methyl methacrylate in toluene at 0 C. 1. Ligation of butyllithium by lithium silanolates. *Macromolecules* **1998**, *31* (8), 2433-2439.

-
- (119) Kitayama, T.; Shinozaki, T.; Sakamoto, T.; Yamamoto, M.; Hatada, K. Living and highly syndiotactic polymerization of methyl methacrylate and other methacrylates by tert-butylolithiumtrialkylaluminium in toluene. *Makromol. Chem.* **1989**, *15* (S19891), 167-185.
- (120) Jozaghkar, M. R.; Ziaee, F.; Jalilian, S. M. Synthesis, kinetic study and characterization of living anionic polymerized polystyrene in cyclohexane. *Iran. Polym. J.* **2022**, 1-14. DOI: 10.1007/s13726-021-01009-5.
- (121) Wang, J. S.; Jerome, R.; Warin, R.; Teyssie, P. Anionic polymerization of (meth) acrylic monomers. 12. Effect of lithium chloride on the stereochemistry of the anionic polymerization of methyl methacrylate in THF and in a 9/1 toluene/THF mixture. *Macromolecules* **1993**, *26* (22), 5984-5990.
- (122) Appold, M.; Mari, C.; Lederle, C.; Elbert, J.; Schmidt, C.; Ott, I.; Stühn, B.; Gasser, G.; Gallei, M. Multi-stimuli responsive block copolymers as a smart release platform for a polypyridyl ruthenium complex. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (5), 890-900.
- (123) Appold, M.; Gallei, M. Bio-inspired structural colors based on linear ultrahigh molecular weight block copolymers. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1* (2), 239-250.
- (124) Sankhala, K.; Koll, J.; Abetz, V. Facilitated Structure Formation in Isoporous Block Copolymer Membranes upon Controlled Evaporation by Gas Flow. *Membranes* **2020**, *10* (5), 83. DOI: 10.3390/membranes10050083.
- (125) Kobayashi, M.; Ishizone, T.; Nakahama, S. Additive effect of triethylborane on anionic polymerization of N, N-dimethylacrylamide and N, N-diethylacrylamide. *Macromolecules* **2000**, *33* (12), 4411-4416.
- (126) André, X.; Benmohamed, K.; Yakimansky, A. V.; Litvinenko, G. I.; Müller, A. H. Anionic polymerization and block copolymerization of N, N-diethylacrylamide in the presence of triethylaluminum. Kinetic investigation using in-line FT-NIR spectroscopy. *Macromolecules* **2006**, *39* (8), 2773-2787.
- (127) Mayer, J. Development of novel cross-linking strategies for block copolymer membranes. 2019.
- (128) Kang, B.-G.; Kang, N.-G.; Lee, J.-S. Living anionic polymerization of styrene derivatives containing triphenylamine moieties through introduction of protecting group. *Macromolecules* **2010**, *43* (20), 8400-8408.
- (129) Krasnoselskaya, I. G.; Erussalimsky, B. L. Automodification of poly (2-vinylpyridyl) lithium and its consequences for the block copolymerization processes. *Acta Polym.* **1986**, *37* (2), 72-75.
- (130) Natori, I. Anionic polymerization of N-vinylcarbazole with alkyllithium as an initiator. *Macromolecules* **2006**, *39* (18), 6017-6024.
- (131) Limburg, W.; Yanus, J.; Williams, D.; Goedde, A.; Pearson, J. Anionic polymerization of N-ethyl-2-vinylcarbazole and N-ethyl-3-vinylcarbazole. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1975**, *13* (5), 1133-1139.
- (132) Kang, N.-G.; Hur, Y.-H.; Changez, M.; Kang, B.-G.; Yu, Y.-G.; Lee, J.-S. Effect of substituted groups on the living anionic polymerization of 2-vinylcarbazole derivatives. *Polymer* **2013**, *54* (21), 5615-5625.
- (133) Kang, N. G.; Cho, B.; Kang, B. G.; Song, S.; Lee, T.; Lee, J. S. Structural and electrical characterization of a block copolymer-based unipolar nonvolatile memory device. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (3), 385-390. DOI: 10.1002/adma.201103862 From NLM Medline.
- (134) Hahm, S. G.; Kang, N. G.; Kwon, W.; Kim, K.; Ko, Y. G.; Ahn, S.; Kang, B. G.; Chang, T.; Lee, J. S.; Ree, M. Programmable Bipolar and Unipolar Nonvolatile Memory Devices Based on Poly (2-(N-carbazolyl) ethyl methacrylate) End-Capped with Fullerene. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (8), 1062-1066.
- (135) Cho, Y.-S.; Lee, J.-S.; Cho, G. Anionic polymerization of 2-(N-carbazolyl) ethyl methacrylate. *Polymer* **2002**, *43* (4), 1197-1202.
- (136) Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives. *Macromolecules* **2012**, *45* (10), 4015-4039.

- (137) Matyjaszewski, K.; Spanswick, J. Controlled/living radical polymerization. *Mater. Today* **2005**, *8* (3), 26-33. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(05\)00745-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)00745-5).
- (138) Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Moad, G. Terminology for reversible-deactivation radical polymerization previously called "controlled" radical or "living" radical polymerization (IUPAC Recommendations 2010). *Pure Appl. Chem.* **2009**, *82* (2), 483-491.
- (139) Tang, W.; Matyjaszewski, K. Effects of initiator structure on activation rate constants in ATRP. *Macromolecules* **2007**, *40* (6), 1858-1863.
- (140) Shipp, D. A.; Wang, J.-L.; Matyjaszewski, K. Synthesis of acrylate and methacrylate block copolymers using atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* **1998**, *31* (23), 8005-8008.
- (141) Peng, C.-H.; Kong, J.; Seeliger, F.; Matyjaszewski, K. Mechanism of halogen exchange in ATRP. *Macromolecules* **2011**, *44* (19), 7546-7557.
- (142) Tang, W.; Matyjaszewski, K. Effect of ligand structure on activation rate constants in ATRP. *Macromolecules* **2006**, *39* (15), 4953-4959.
- (143) Matyjaszewski, K. Current status and outlook for ATRP. *European Polymer Journal* **2024**, 113001. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.113001>.
- (144) Smets, G. New developments and future of synthetic polymer chemistry. *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52* (2), 253-263.
- (145) Quémener, D.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M. H. RAFT and click chemistry: A versatile approach to well-defined block copolymers. *Chem. Commun.* **2006**, (48), 5051-5053. DOI: 10.1039/B611224B.
- (146) Bamford, C. H.; Jenkins, A. D. The coupling of polymers. Part 1.—Size distributions and intrinsic viscosities. *Trans. Faraday Soc.* **1960**, *56*, 907-931.
- (147) Bamford, C. H.; Jenkins, A. D.; Wayne, R. P. The coupling of polymers. Part 2.—Vinyl polymers and block copolymers. *Trans. Faraday Soc.* **1960**, *56*, 932-942.
- (148) Bamford, C. H.; Jenkins, A. D. Termination reaction in vinyl polymerization: Preparation of block copolymers. *Nature* **1955**, *176* (4471), 78.
- (149) Kolb, H. C.; Finn, M.; Sharpless, K. B. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (11), 2004-2021. DOI: 10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2004::AID-ANIE2004>3.0.CO;2-5.
- (150) 2022, T. N. P. i. C. Nobel Prize Outreach AB 2022, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2022/press-release/> (accessed 07.10.2022).
- (151) Xi, W.; Scott, T. F.; Kloxin, C. J.; Bowman, C. N. Click chemistry in materials science. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (18), 2572-2590.
- (152) Posner, T. Beiträge zur Kenntniss der ungesättigten Verbindungen. II. Ueber die Addition von Mercaptanen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38* (1), 646-657.
- (153) Gress, A.; Völkel, A.; Schlaad, H. Thio-click modification of poly [2-(3-butenyl)-2-oxazoline]. *Macromolecules* **2007**, *40* (22), 7928-7933.
- (154) Hoyle, C. E.; Bowman, C. N. Thiol-ene click chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (9), 1540-1573. DOI: 10.1002/anie.200903924.
- (155) Sato, T.; Okaya, T. Regulation in free-radical polymerization of vinyl acetate and synthesis of end-group modified poly (vinyl alcohol) s. *Makromol. Chem.* **1993**, *194* (1), 163-173.
- (156) Briehl, H. Kunststoffe. In *Chemie der Werkstoffe*, Springer, 2021; pp 131-242.
- (157) Koo, S. P.; Stamenović, M. M.; Prasath, R. A.; Inglis, A. J.; Du Prez, F. E.; Barner-Kowollik, C.; Van Camp, W.; Junker, T. Limitations of radical thiol-ene reactions for polymer-polymer conjugation. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48* (8), 1699-1713.
- (158) Nair, D. P.; Podgorski, M.; Chatani, S.; Gong, T.; Xi, W.; Fenoli, C. R.; Bowman, C. N. The thiol-Michael addition click reaction: a powerful and widely used tool in materials chemistry. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (1), 724-744.

- (159) Yorulmaz Avsar, S.; Kyropoulou, M.; Di Leone, S.; Schoenenberger, C.-A.; Meier, W. P.; Palivan, C. G. Biomolecules turn self-assembling amphiphilic block co-polymer platforms into biomimetic interfaces. *Front. Chem.* **2019**, 645. DOI: 10.3389/fchem.2018.00645.
- (160) Sun, Y.; Liu, H.; Cheng, L.; Zhu, S.; Cai, C.; Yang, T.; Yang, L.; Ding, P. Thiol Michael addition reaction: a facile tool for introducing peptides into polymer-based gene delivery systems. *Polym. Int.* **2018**, 67 (1), 25-31. DOI: 10.1002/pi.5490.
- (161) Shibata, M.; Hashimoto, Y. High performance thermosetting bismaleimide resins via thiol-maleimide “click” reaction. *Eur. Polym. J.* **2017**, 93, 561-571.
- (162) Vandenberg, J.; Ranieri, K.; Junkers, T. Synthesis of (Bio)-Degradable Poly (β -thioester)s via Amine Catalyzed Thiol–Ene Click Polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, 213 (24), 2611-2617.
- (163) Wu, H.; LeValley, P. J.; Luo, T.; Kloxin, A. M.; Kiick, K. L. Manipulation of glutathione-mediated degradation of thiol–maleimide conjugates. *Bioconjugate Chem.* **2018**, 29 (11), 3595-3605. DOI: 10.1021/acs.bioconjchem.8b00546.
- (164) Lahnsteiner, M.; Kastner, A.; Mayr, J.; Roller, A.; Keppler, B. K.; Kowol, C. R. Improving the stability of maleimide–thiol conjugation for drug targeting. *Chem. Eur. J.* **2020**, 26 (68), 15867-15870.
- (165) Huang, W.; Wu, X.; Gao, X.; Yu, Y.; Lei, H.; Zhu, Z.; Shi, Y.; Chen, Y.; Qin, M.; Wang, W. Maleimide–thiol adducts stabilized through stretching. *Nat. Chem.* **2019**, 11 (4), 310-319. DOI: 10.1038/s41557-018-0209-2.
- (166) Northrop, B. H.; Frayne, S. H.; Choudhary, U. Thiol–maleimide “click” chemistry: evaluating the influence of solvent, initiator, and thiol on the reaction mechanism, kinetics, and selectivity. *Polym. Chem.* **2015**, 6 (18), 3415-3430. DOI: 10.1039/C5PY00168D.
- (167) Baldwin, A. D.; Kiick, K. L. Tunable degradation of maleimide–thiol adducts in reducing environments. *Bioconjugate Chem.* **2011**, 22 (10), 1946-1953. DOI: 10.1021/bc200148v.
- (168) Fontaine, S. D.; Reid, R.; Robinson, L.; Ashley, G. W.; Santi, D. V. Long-term stabilization of maleimide–thiol conjugates. *Bioconjugate Chem.* **2015**, 26 (1), 145-152.
- (169) Opsteen, J. A.; van Hest, J. C. Modular synthesis of ABC type block copolymers by “click” chemistry. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45 (14), 2913-2924. DOI: 10.1002/pola.22047.
- (170) Glassner, M.; Delaittre, G.; Kaupp, M.; Blinco, J. P.; Barner-Kowollik, C. (Ultra) fast catalyst-free macromolecular conjugation in aqueous environment at ambient temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (17), 7274-7277.
- (171) Inglis, A. J.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. Ultra-fast RAFT-HDA click conjugation: an efficient route to high molecular weight block copolymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30 (21), 1792-1798.
- (172) Vandewalle, S.; Billiet, S.; Driessen, F.; Du Prez, F. E. Macromolecular coupling in seconds of triazolinedione end-functionalized polymers prepared by RAFT polymerization. *ACS Macro Lett.* **2016**, 5 (6), 766-771.
- (173) Billiet, S.; De Bruycker, K.; Driessen, F.; Goossens, H.; Van Speybroeck, V.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Triazolinediones enable ultrafast and reversible click chemistry for the design of dynamic polymer systems. *Nat. Chem.* **2014**, 6 (9), 815-821.
- (174) Yang, J.; Luo, K.; Pan, H.; Kopečková, P.; Kopeček, J. Synthesis of biodegradable multiblock copolymers by click coupling of RAFT-generated heterotelechelic polyHPMA conjugates. *React. Funct. Polym.* **2011**, 71 (3), 294-302.
- (175) Vandewalle, S.; Van De Walle, M.; Chattopadhyay, S.; Du Prez, F. Polycaprolactone-b-poly (N-isopropylacrylamide) nanoparticles: Synthesis and temperature induced coacervation behavior. *Eur. Polym. J.* **2018**, 98, 468-474.
- (176) Inglis, A. J.; Sinnwell, S.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. Ultrafast click conjugation of macromolecular building blocks at ambient temperature. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48 (13), 2411-2414.

- (177) Omurtag, P. S.; Gunay, U. S.; Dag, A.; Durmaz, H.; Hizal, G.; Tunca, U. Diels-Alder Click Reaction for the Preparation of Polycarbonate Block Copolymers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51* (10), 2252-2259.
- (178) Fleischmann, S.; Komber, H.; Appelhans, D.; Voit, B. I. Synthesis of functionalized NMP initiators for click chemistry: a versatile method for the preparation of functionalized polymers and block copolymers. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208* (10), 1050-1060.
- (179) Kempf, C. N.; Smith, K. A.; Pesek, S. L.; Li, X.; Verduzco, R. Amphiphilic poly (alkylthiophene) block copolymers prepared via externally initiated GRIM and click coupling. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (6), 2158-2163.
- (180) Erothu, H.; Kolomanska, J.; Johnston, P.; Schumann, S.; Deribew, D.; Toolan, D. T.; Gregori, A.; Dagron-Lartigau, C.; Portale, G.; Bras, W. Synthesis, thermal processing, and thin film morphology of poly (3-hexylthiophene)-poly (styrenesulfonate) block copolymers. *Macromolecules* **2015**, *48* (7), 2107-2117.
- (181) Reuther, J. F.; Siriwardane, D. A.; Kulikov, O. V.; Batchelor, B. L.; Campos, R.; Novak, B. M. Facile synthesis of rod-coil block copolymers with chiral, helical polycarbodiimide segments via postpolymerization CuAAC "click" coupling of functional end groups. *Macromolecules* **2015**, *48* (10), 3207-3216.
- (182) Kempe, K.; Killops, K. L.; Poelma, J. E.; Jung, H.; Bang, J.; Hoogenboom, R.; Tran, H.; Hawker, C. J.; Schubert, U. S.; Campos, L. M. Strongly phase-segregating block copolymers with sub-20 nm features. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2* (8), 677-682.
- (183) Kempe, K.; Wylie, R. A.; Dimitriou, M. D.; Tran, H.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S.; Hawker, C. J.; Campos, L. M.; Connal, L. A. Preparation of non-spherical particles from amphiphilic block copolymers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54* (6), 750-757.
- (184) Higashihara, T.; Faust, R. Synthesis of novel block copolymers comprised of polyisobutylene and poly (vinylferrocene) segments. *Macromolecules* **2007**, *40* (21), 7453-7463.
- (185) Sinnwell, S.; Inglis, A. J.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. An atom-efficient conjugation approach to well-defined block copolymers using RAFT chemistry and hetero Diels-Alder cycloaddition. *Chem. Commun.* **2008**, (17), 2052-2054.
- (186) Mishra, A. K.; Park, J.; Joseph, K. V.; Maiti, S.; Kwak, J.; Choi, C.; Hyun, S.; Kim, J. K. Synthesis and self-assembly of amphiphilic and biocompatible poly (vinyl alcohol)-block-poly (l-lactide) copolymer. *Polymer* **2016**, *100*, 28-36.
- (187) Golas, P. L.; Tsarevsky, N. V.; Sumerlin, B. S.; Walker, L. M.; Matyjaszewski, K. Multisegmented block copolymers by 'click' coupling of polymers prepared by ATRP. *Aust. J. Chem.* **2007**, *60* (6), 400-404.
- (188) Durmaz, H.; Dag, A.; Altintas, O.; Erdogan, T.; Hizal, G.; Tunca, U. One-pot synthesis of ABC type triblock copolymers via in situ click [3+2] and Diels-Alder [4+2] reactions. *Macromolecules* **2007**, *40* (2), 191-198.
- (189) Lee, I.; Bates, F. S. Synthesis, structure, and properties of alternating and random poly (styrene-*b*-butadiene) multiblock copolymers. *Macromolecules* **2013**, *46* (11), 4529-4539.
- (190) Pan, H.; Yang, J.; Kopečková, P.; Kopeček, J. Backbone degradable multiblock N-(2-hydroxypropyl) methacrylamide copolymer conjugates via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization and thiol-ene coupling reaction. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (1), 247-252.
- (191) You, Y.-Z.; Zhou, Q.-H.; Manickam, D. S.; Wan, L.; Mao, G.-Z.; Oupický, D. Dually responsive multiblock copolymers via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization: synthesis of temperature- and redox-responsive copolymers of poly (N-isopropylacrylamide) and poly (2-(dimethylamino) ethyl methacrylate). *Macromolecules* **2007**, *40* (24), 8617-8624.
- (192) Seiffert, S.; Kummerlöwe, C.; Vennemann, N. *Lechner, Gehrke, Nordmeier-Makromolekulare Chemie*; Springer Spektrum Berlin, 2020.

-
- (193) Czeslik, C.; Seemann, H.; Winter, R. Thermodynamik. *Basiswissen Physikalische Chemie* **2009**, 41-113.
- (194) Meyer, K. H. Über die Mischungsentropie von Systemen mit langkettigen Verbindungen und ihre statistische Erklärung. *Z. Phys. Chem.* **1939**, *44* (1), 383-391.
- (195) Flory, P. J. Thermodynamics of high polymer solutions. *J. Chem. Phys.* **1942**, *10* (1), 51-61.
- (196) Huggins, M. L. Solutions of long chain compounds. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9* (5), 440-440.
- (197) Tapavicza, S. V.; Prausnitz, J. M. Thermodynamik von Polymerlösungen: Eine Einführung. *Chemie Ingenieur Technik* **1975**, *47* (13), 552-562.
- (198) Hückel, E. Zur Theorie binärer Lösungen. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1936**, *42* (10), 753-778.
- (199) Bates, F. S. Polymer-polymer phase behavior. *Science* **1991**, *251* (4996), 898-905.
- (200) Chen, Y.; Xiong, S. Directed self-assembly of block copolymers for sub-10 nm fabrication. *Int. J. Extreme Manuf.* **2020**, *2* (3), 032006.
- (201) Sinturel, C.; Bates, F. S.; Hillmyer, M. A. High χ -low N block polymers: how far can we go? *ACS Macro Lett.* **2015**, *4* (9), 1044-1050.
- (202) Huang, C.; Zhu, Y.; Man, X. Block copolymer thin films. *Phys. Rep.* **2021**, *932*, 1-36.
- (203) Matsen, M. W.; Bates, F. S. Block copolymer microstructures in the intermediate-segregation regime. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106* (6), 2436-2448.
- (204) Fredrickson, G. H.; Helfand, E. Fluctuation effects in the theory of microphase separation in block copolymers. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87* (1), 697-705.
- (205) Meier, D. J. Theory of block copolymers. I. Domain formation in A-B block copolymers. In *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.*, 1969; Wiley Online Library: Vol. 26, pp 81-98.
- (206) Krause, S. Microphase separation in block copolymers. Zeroth approximation including surface free energies. *Macromolecules* **1970**, *3* (1), 84-86.
- (207) Leary, D. F.; Williams, M. C. Statistical thermodynamics of ABA block copolymers. II. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1973**, *11* (2), 345-358.
- (208) Helfand, E. Theory of inhomogeneous polymers: Fundamentals of the Gaussian random-walk model. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62* (3), 999-1005.
- (209) Helfand, E.; Wasserman, Z. Statistical thermodynamics of microdomain structures in block copolymer systems. *Polym. Eng. Sci.* **1977**, *17* (8), 582-586.
- (210) Helfand, E.; Wasserman, Z. Block copolymer theory. 5. Spherical domains. *Macromolecules* **1978**, *11* (5), 960-966.
- (211) Helfand, E.; Wasserman, Z. Block copolymer theory. 6. Cylindrical domains. *Macromolecules* **1980**, *13* (4), 994-998.
- (212) Milner, S. T.; Witten, T.; Cates, M. A parabolic density profile for grafted polymers. *EPL Europhys. Lett.* **1988**, *5* (5), 413.
- (213) Semenov, A. Microphase separation in diblock-copolymer melts: ordering of micelles. *Macromolecules* **1989**, *22* (6), 2849-2851.
- (214) Hasegawa, H.; Tanaka, H.; Yamasaki, K.; Hashimoto, T. Bicontinuous microdomain morphology of block copolymers. 1. Tetrapod-network structure of polystyrene-polyisoprene diblock polymers. *Macromolecules* **1987**, *20* (7), 1651-1662.
- (215) Foerster, S.; Khandpur, A. K.; Zhao, J.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Bras, W. Complex phase behavior of polyisoprene-polystyrene diblock copolymers near the order-disorder transition. *Macromolecules* **1994**, *27* (23), 6922-6935.
- (216) Matsen, M. W.; Schick, M. Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72* (16), 2660.
- (217) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. Block copolymers-designer soft materials. *Phys. Today* **2000**, 52.
- (218) Thomas, E. L.; Anderson, D. M.; Henkee, C. S.; Hoffman, D. Periodic area-minimizing surfaces in block copolymers. *Nature* **1988**, *334* (6183), 598-601.
- (219) Meuler, A. J.; Hillmyer, M. A.; Bates, F. S. Ordered network mesostructures in block polymer materials. *Macromolecules* **2009**, *42* (19), 7221-7250.

- (220) Matsen, M. W.; Bates, F. S. Conformationally asymmetric block copolymers. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1997**, *35* (6), 945-952.
- (221) Jain, S.; Bates, F. S. Consequences of nonergodicity in aqueous binary PEO– PB micellar dispersions. *Macromolecules* **2004**, *37* (4), 1511-1523.
- (222) Jain, S.; Gong, X.; Scriven, L. E.; Bates, F. S. Disordered network state in hydrated block-copolymer surfactants. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96* (13), 138304. DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.138304.
- (223) Vassiliev, O. N.; Matsen, M. W. Fluctuation effects in block copolymer melts. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118* (16), 7700-7713.
- (224) Tyler, C. A.; Morse, D. C. Orthorhombic F d d d Network in Triblock and Diblock Copolymer Melts. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94* (20), 208302.
- (225) Matsen, M. W. Effect of architecture on the phase behavior of AB-type block copolymer melts. *Macromolecules* **2012**, *45* (4), 2161-2165.
- (226) Matsen, M. W.; Beardsley, T. M. Field-theoretic simulations for block copolymer melts using the partial saddle-point approximation. *Polymers* **2021**, *13* (15), 2437.
- (227) Matsen, M. W.; Beardsley, T. M.; Willis, J. D. Fluctuation-Corrected Phase Diagrams for Diblock Copolymer Melts. *Phys. Rev. Lett.* **2023**, *130* (24), 248101.
- (228) Werner, J. G.; Li, Y.; Wiesner, U. Block-Copolymer-Architected Materials in Electrochemical Energy Storage. *Small Sci.* **2023**, 2300074.
- (229) Xiang, L.; Li, Q.; Li, C.; Yang, Q.; Xu, F.; Mai, Y. Block copolymer self-assembly directed synthesis of porous materials with ordered bicontinuous structures and their potential applications. *Adv. Mater.* **2023**, *35* (5), 2207684.
- (230) Gowd, E. B.; Koga, T.; Endoh, M. K.; Kumar, K.; Stamm, M. Pathways of cylindrical orientations in PS-b-P4VP diblock copolymer thin films upon solvent vapor annealing. *Soft Matter* **2014**, *10* (39), 7753-7761.
- (231) Gong, J.; Ahn, H.; Kim, E.; Lee, H.; Park, S.; Lee, M.; Lee, S.; Kim, T.; Kwak, E.-A.; Ryu, D. Y. Rapid structural reorganization in thin films of block copolymer self-assembly. *Soft Matter* **2012**, *8* (13), 3570-3575.
- (232) van Zoelen, W.; Asumaa, T.; Ruokolainen, J.; Ikkala, O.; Ten Brinke, G. Phase behavior of solvent vapor annealed thin films of PS-b-P4VP (PDP) supramolecules. *Macromolecules* **2008**, *41* (9), 3199-3208.
- (233) Hur, Y. H.; Kang, B.-G. Thermally induced self-assembly of poly (4-(tert-butyl)dimethylsiloxy) styrene-b-2-vinylpyridine) with extremely reduced roughness of patterns. *Eur. Polym. J.* **2021**, *157*, 110653.
- (234) Lee, S. E.; Kim, S.; Park, J. H.; Jin, H. J.; Kim, H. S.; Kim, J. H.; Jin, H. M.; Kim, B. H. Directed self-assembly of block copolymer thin films via momentary thickness gradients. *J. Polym. Sci.* **2023**, *61* (21), 2758-2768.
- (235) Feng, H.; Dolejsi, M.; Zhu, N.; Yim, S.; Loo, W.; Ma, P.; Zhou, C.; Craig, G. S.; Chen, W.; Wan, L. Optimized design of block copolymers with covarying properties for nanolithography. *Nat. Mater.* **2022**, *21* (12), 1426-1433.
- (236) Nowak, S. R.; Yager, K. G. Photothermally directed assembly of block copolymers. *Adv. Mater. Interfaces* **2020**, *7* (5), 1901679.
- (237) Mastroianni, S. E.; Epps III, T. H. Interfacial manipulations: controlling nanoscale assembly in bulk, thin film, and solution block copolymer systems. *Langmuir* **2013**, *29* (12), 3864-3878.
- (238) Jung, W. B.; Jang, S.; Cho, S. Y.; Jeon, H. J.; Jung, H. T. Recent Progress in Simple and Cost-Effective Top-Down Lithography for ≈ 10 nm Scale Nanopatterns: From Edge Lithography to Secondary Sputtering Lithography. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (35), 1907101.
- (239) Kim, K. H.; Huh, Y.; Song, I.; Ryu, D. Y.; Son, J. G.; Bang, J. Recent advances in block copolymer self-assembly: From the lowest to the highest. *J. Polym. Sci.* **2024**, *62* (4), 679.
- (240) Matsushita, Y.; Hayashida, K.; Takano, A. Jewelry Box of Morphologies with Mesoscopic Length Scales–ABC Star-shaped Terpolymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31* (18), 1579-1587.

- (241) Brinkmann, S. Doctoral Thesis, Mainz, 1998.
- (242) Abetz, V.; Goldacker, T. Formation of superlattices via blending of block copolymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21* (1), 16-34.
- (243) Castelletto, V.; Hamley, I. W. Morphologies of block copolymer melts. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2004**, *8* (6), 426-438.
- (244) Schmolka, I. R.; Raymond, A. J. Micelle formation of polyoxyethylene-polyoxypropylene surfactants. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1965**, *42* (12Part2), 1088-1091.
- (245) Sasaki, W.; Shah, S. Availability of drugs in the presence of surface-active agents I critical micelle concentrations of some oxyethylene oxypropylene polymers. *J. Pharm. Sci.* **1965**, *54* (1), 71-74.
- (246) Kabanov, A. V.; Chekhonin, V. P.; Alakhov, V. Y.; Batrakova, E. V.; Lebedev, A. S.; Melik-Nubarov, N. S.; Arzhakov, S. A.; Levashov, A. V.; Morozov, G. V.; Severin, E. S. The neuroleptic activity of haloperidol increases after its solubilization in surfactant micelles: micelles as microcontainers for drug targeting. *FEBS Lett.* **1989**, *258* (2), 343-345.
- (247) Selb, J.; Gallot, Y. Micelle formation in polystyrene-poly (vinyl-N-alkylpyridinium bromide) block copolymer solutions in methanol-water mixtures. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1975**, *13* (10), 615-619.
- (248) Noolandi, J.; Hong, K. M. Theory of block copolymer micelles in solution. *Macromolecules* **1983**, *16* (9), 1443-1448.
- (249) Nagarajan, R.; Ganesh, K. Block copolymer self-assembly in selective solvents: Spherical micelles with segregated cores. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90* (10), 5843-5856.
- (250) Chu, B. Structure and dynamics of block copolymer colloids. *Langmuir* **1995**, *11* (2), 414-421.
- (251) Förster, S.; Zisenis, M.; Wenz, E.; Antonietti, M. Micellization of strongly segregated block copolymers. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104* (24), 9956-9970.
- (252) Alexandridis, P. Poly (ethylene oxide)/poly (propylene oxide) block copolymer surfactants. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1997**, *2* (5), 478-489.
- (253) Zhang, L.; Shen, H.; Eisenberg, A. Phase separation behavior and crew-cut micelle formation of polystyrene-b-poly (acrylic acid) copolymers in solutions. *Macromolecules* **1997**, *30* (4), 1001-1011.
- (254) Jain, N. J.; Aswal, V.; Goyal, P.; Bahadur, P. Micellar structure of an ethylene oxide-propylene oxide block copolymer: a small-angle neutron scattering study. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (43), 8452-8458.
- (255) Riess, G. Micellization of block copolymers. *Progr. Polym. Sci.* **2003**, *28* (7), 1107-1170.
- (256) Smart, T.; Lomas, H.; Massignani, M.; Flores-Merino, M. V.; Perez, L. R.; Battaglia, G. Block copolymer nanostructures. *Nano Today* **2008**, *3* (3-4), 38-46. DOI: 10.1016/S1748-0132(08)70043-4.
- (257) Blanazs, A.; Armes, S. P.; Ryan, A. J. Self-assembled block copolymer aggregates: from micelles to vesicles and their biological applications. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30* (4-5), 267-277. DOI: 10.1002/marc.200800713.
- (258) Holder, S. J.; Sommerdijk, N. A. New micellar morphologies from amphiphilic block copolymers: disks, toroids and bicontinuous micelles. *Polym. Chem.* **2011**, *2* (5), 1018-1028. DOI: 10.1039/C0PY00379D.
- (259) Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1976**, *72*, 1525-1568. DOI: <https://doi.org/10.1039/F29767201525>
- (260) Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. Theory of self-assembly of lipid bilayers and vesicles. *Biochim. Biophys. Acta, Biomembr.* **1977**, *470* (2), 185-201. DOI: [https://doi.org/10.1016/0005-2736\(77\)90099-2](https://doi.org/10.1016/0005-2736(77)90099-2).
- (261) Leibler, L.; Orland, H.; Wheeler, J. C. Theory of critical micelle concentration for solutions of block copolymers. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79* (7), 3550-3557.

- (262) Deaton, T. A.; Aydin, F.; Li, N. K.; Chu, X.; Dutt, M.; Yingling, Y. G. Dissipative Particle Dynamics Approaches to Modeling the Self-Assembly and Morphology of Neutral and Ionic Block Copolymers in Solution. In *Foundations of Molecular Modeling and Simulation: Select Papers from FOMMS 2018*, 2021; Springer: pp 75-100.
- (263) Hamley, I. W.; Castelletto, V. Small-angle scattering of block copolymers: in the melt, solution and crystal states. *Progr. Polym. Sci.* **2004**, *29* (9), 909-948.
- (264) Alexandridis, P.; Spontak, R. J. Solvent-regulated ordering in block copolymers. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1999**, *4* (2), 130-139. DOI: 10.1016/S1359-0294(99)00022-9.
- (265) Chevalier, X.; Pound-Lana, G.; Correia, C. G.; Cavalaglio, S.; Cabannes-Boué, B.; Restagno, F.; Miquelard-Garnier, G.; Roland, S.; Navarro, C.; Fleury, G. Self-organization and dewetting kinetics in sub-10 nm diblock copolymer line/space lithography. *Nanotechnol.* **2023**, *34* (17), 175602.
- (266) Russell, S. T.; Bae, S.; Subramanian, A.; Tiwale, N.; Doerk, G.; Nam, C.-Y.; Fukuto, M.; Yager, K. G. Priming self-assembly pathways by stacking block copolymers. *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1), 6947.
- (267) Qi, H.; Zhou, H.; Tang, Q.; Lee, J. Y.; Fan, Z.; Kim, S.; Staub, M. C.; Zhou, T.; Mei, S.; Han, L. Block copolymer crystalsomes with an ultrathin shell to extend blood circulation time. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 3005.
- (268) Cabral, H.; Miyata, K.; Osada, K.; Kataoka, K. Block copolymer micelles in nanomedicine applications. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (14), 6844-6892.
- (269) Zhao, T.; Elzatahry, A.; Li, X.; Zhao, D. Single-micelle-directed synthesis of mesoporous materials. *Nat. Rev. Mater.* **2019**, *4* (12), 775-791.
- (270) Wang, Y.; Zhao, Q.; Haag, R.; Wu, C. Biocatalytic Synthesis Using Self-Assembled Polymeric Nano- and Microreactors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (52), e202213974.
- (271) Gröschel, A. H.; Müller, A. H. Self-assembly concepts for multicompartment nanostructures. *Nanoscale* **2015**, *7* (28), 11841-11876.
- (272) Löbbling, T. I.; Borisov, O.; Haataja, J. S.; Ikkala, O.; Gröschel, A. H.; Müller, A. H. Rational design of ABC triblock terpolymer solution nanostructures with controlled patch morphology. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (1), 12097.
- (273) Wong, C. K.; Qiang, X.; Müller, A. H.; Gröschel, A. H. Self-Assembly of block copolymers into internally ordered microparticles. *Progr. Polym. Sci.* **2020**, *102*, 101211.
- (274) Belluati, A.; Jimaja, S.; Chadwick, R. J.; Glynn, C.; Chami, M.; Happel, D.; Guo, C.; Kolmar, H.; Bruns, N. Artificial cell synthesis using biocatalytic polymerization-induced self-assembly. *Nat. Chem.* **2023**, 1-11.
- (275) Yu, B.; Sun, P.; Chen, T.; Jin, Q.; Ding, D.; Li, B.; Shi, A.-C. Confinement-induced novel morphologies of block copolymers. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96* (13), 138306.
- (276) Yu, B.; Li, B.; Jin, Q.; Ding, D.; Shi, A.-C. Confined self-assembly of cylinder-forming diblock copolymers: effects of confining geometries. *Soft Matter* **2011**, *7* (21), 10227-10240.
- (277) Xu, Y.; Xie, N.; Li, W.; Qiu, F.; Shi, A.-C. Phase behaviors and ordering dynamics of diblock copolymer self-assembly directed by lateral hexagonal confinement. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137* (19).
- (278) Li, W.; Liu, M.; Qiu, F.; Shi, A.-C. Phase diagram of diblock copolymers confined in thin films. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (17), 5280-5288.
- (279) Sevink, G.; Zvelindovsky, A. Confined sphere-forming block copolymers: phase behavior and the role of chain architecture. *Macromolecules* **2009**, *42* (21), 8500-8512.
- (280) Zhao, F.; Xu, Z.; Li, W. Self-Assembly of Asymmetric Diblock Copolymers under the Spherical Confinement. *Macromolecules* **2021**, *54* (24), 11351-11359.
- (281) Yan, N.; Zhu, Y.; Jiang, W. Self-assembly of AB diblock copolymer confined in a soft nanodroplet: A combination study by Monte Carlo simulation and experiment. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120* (46), 12023-12029.

-
- (282) Yabu, H.; Higuchi, T.; Jinnai, H. Frustrated phases: polymeric self-assemblies in a 3D confinement. *Soft Matter* **2014**, *10* (17), 2919-2931.
- (283) Xu, J.; Russell, T. P.; Ocko, B. M.; Checco, A. Block copolymer self-assembly in chemically patterned squares. *Soft Matter* **2011**, *7* (8), 3915-3919.
- (284) Luo, M.; Epps III, T. H. Directed block copolymer thin film self-assembly: emerging trends in nanopattern fabrication. *Macromolecules* **2013**, *46* (19), 7567-7579.
- (285) Albert, J. N.; Epps III, T. H. Self-assembly of block copolymer thin films. *Mater. Today* **2010**, *13* (6), 24-33.
- (286) Sivaniah, E.; Hayashi, Y.; Matsubara, S.; Kiyono, S.; Hashimoto, T.; Fukunaga, K.; Kramer, E.; Mates, T. Symmetric diblock copolymer thin films on rough substrates. Kinetics and structure formation in pure block copolymer thin films. *Macromolecules* **2005**, *38* (5), 1837-1849.
- (287) Wu, Y.; Cheng, G.; Katsov, K.; Sides, S. W.; Wang, J.; Tang, J.; Fredrickson, G. H.; Moskovits, M.; Stucky, G. D. Composite mesostructures by nano-confinement. *Nat. Mater.* **2004**, *3* (11), 816-822.
- (288) Weisbord, I.; Segal-Peretz, T. Revealing the 3D Structure of Block Copolymers with Electron Microscopy: Current Status and Future Directions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**.
- (289) Stewart-Sloan, C. R.; Thomas, E. L. Interplay of symmetries of block polymers and confining geometries. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47* (4), 630-646.
- (290) Arsenault, A. C.; Rider, D. A.; Tétreault, N.; Chen, J. I.-L.; Coombs, N.; Ozin, G. A.; Manners, I. Block copolymers under periodic, strong three-dimensional confinement. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (28), 9954-9955.
- (291) Higuchi, T.; Tajima, A.; Motoyoshi, K.; Yabu, H.; Shimomura, M. Frustrated phases of block copolymers in nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (42), 8044-8046.
- (292) Ruan, X.; Ge, S.; Jiao, Z.; Zhan, W.; Wang, Y. Bioaccumulation and risk assessment of potential toxic elements in the soil-vegetable system as influenced by historical wastewater irrigation. *Agric. Water Manag.* **2023**, *279*, 108197.
- (293) Zheng, Y.; Vanderzalm, J.; Hartog, N.; Escalante, E. F.; Stefan, C. The 21st century water quality challenges for managed aquifer recharge: Towards a risk-based regulatory approach. *Hydrogeol. J.* **2023**, *31* (1), 31-34.
- (294) Edition, F. Guidelines for drinking-water quality. *WHO Chron.* **2011**, *38* (4), 104-108.
- (295) Kurwadkar, S.; Kanel, S. R.; Nakarmi, A. Groundwater pollution: Occurrence, detection, and remediation of organic and inorganic pollutants. *Water Environ. Res.* **2020**, *92* (10), 1659-1668.
- (296) Singh, S.; Bhagwat, A. Microplastics: A potential threat to groundwater resources. *Groundw. Sustain. Dev.* **2022**, 100852.
- (297) Nunes, S. P.; Culfaz-Emecen, P. Z.; Ramon, G. Z.; Visser, T.; Koops, G. H.; Jin, W.; Ulbricht, M. Thinking the future of membranes: Perspectives for advanced and new membrane materials and manufacturing processes. *J. Membr. Sci.* **2020**, *598*, 117761. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117761.
- (298) Mulder, M. *Basic principles of membrane technology*; Springer science & business media, 2012.
- (299) Koros, W. J.; Fleming, G. K. Membrane-based gas separation. *J. Membr. Sci.* **1993**, *83* (1), 1-80.
- (300) Sanders, D. F.; Smith, Z. P.; Guo, R.; Robeson, L. M.; McGrath, J. E.; Paul, D. R.; Freeman, B. D. Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review. *Polymer* **2013**, *54* (18), 4729-4761.
- (301) Ismail, A. F.; Khulbe, K. C.; Matsuura, T. Gas separation membranes. *Switz. Springer* **2015**, *10*, 973-978.
- (302) Wang, J.; Tian, K.; Li, D.; Chen, M.; Feng, X.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Van der Bruggen, B. Machine learning in gas separation membrane developing: Ready for prime time. *Sep. Purif. Technol.* **2023**, 123493.

- (303) Valappil, R. S. K.; Ghasem, N.; Al-Marzouqi, M. Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review. *J. Ind. Eng. Chem.* **2021**, *98*, 103-129.
- (304) Hägg, M.-B.; Deng, L.; Dai, Z. Membranes in gas separation. In *Handbook of Membrane Separations*, CRC press, 2023; pp 61-101.
- (305) Qiu, Y.; Depuydt, S.; Ren, L.-F.; Zhong, C.; Wu, C.; Shao, J.; Xia, L.; Zhao, Y.; Van der Bruggen, B. Progress of ultrafiltration-based technology in ion removal and recovery: enhanced membranes and integrated processes. *ACS EST Water* **2023**, *3* (7), 1702-1719.
- (306) Maroufi, N.; Hajilary, N. Nanofiltration membranes types and application in water treatment: a review. *Sustain. Water Resour. Manag.* **2023**, *9* (5), 142.
- (307) Van der Horst, H.; Hanemaaijer, J. Cross-flow microfiltration in the food industry. State of the art. *Desalination* **1990**, *77*, 235-258.
- (308) Loeb, S.; Sourirajan, S. Sea water demineralization by means of an osmotic membrane. In *Adv. Chem.*, Vol. 38; ACS Publications, 1962.
- (309) Loeb, S.; Sourirajan, S.; Turbak, A. F. *Synthetic Membranes: Volume I Desalination*; ACS Publications, 1981.
- (310) Glater, J. The early history of reverse osmosis membrane development. *Desalination* **1998**, *117* (1-3), 297-309. DOI: 10.1016/S0011-9164(98)00122-2.
- (311) Kim, J. Recent progress on improving the sustainability of membrane fabrication. *J. Membr. Sci. Res.* **2020**, *6* (3), 241-250. DOI: 10.22079/JMSR.2019.106501.1260.
- (312) Yalcinkaya, F.; Boyraz, E.; Maryska, J.; Kucerova, K. A review on membrane technology and chemical surface modification for the oily wastewater treatment. *Mater.* **2020**, *13* (2), 493. DOI: 10.3390/ma13020493.
- (313) Remanan, S.; Sharma, M.; Bose, S.; Das, N. C. Recent advances in preparation of porous polymeric membranes by unique techniques and mitigation of fouling through surface modification. *ChemistrySelect* **2018**, *3* (2), 609-633.
- (314) Kaya, D.; Keçeci, K. Track-etched nanoporous polymer membranes as sensors: a review. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (3), 037543. DOI: 10.1149/1945-7111/ab67a7.
- (315) Ma, T.; Janot, J. M.; Balme, S. Track-etched nanopore/membrane: from fundamental to applications. *Small Methods* **2020**, *4* (9), 2000366.
- (316) Sartowska, B.; Starosta, W.; Apel, P.; Orelovitch, O.; Blonskaya, I. Polymeric track etched membranes-application for advanced porous structures formation. *Acta Phys. Pol., A* **2013**, *123* (5), 819-821.
- (317) Peinemann, K. V.; Abetz, V.; Simon, P. F. Asymmetric superstructure formed in a block copolymer via phase separation. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (12), 992-996. DOI: 10.1038/nmat2038.
- (318) Hansen, C. M. The universality of the solubility parameter. *Industrial & engineering chemistry product research and development* **1969**, *8* (1), 2-11.
- (319) Hildebrand, J.; Scott, R. Solutions of nonelectrolytes. *Annual Review of Physical Chemistry* **1950**, *1* (1), 75-92.
- (320) Liang, K.; Li, X.; Wang, L.; Xie, Z.; Wang, Q.; Wang, K.; Wu, J.; Yu, H.; Qiu, X. Double stimuli-responsive isoporous block copolymer membranes upon phase separation strategies. *J. Membr. Sci.* **2023**, *669*, 121277.
- (321) Abetz, V. Isoporous block copolymer membranes. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36* (1), 10-22. DOI: 10.1002/marc.201400556.
- (322) Stropnik, C.; Germic, L.; Zerjal, B. Morphology variety and formation mechanisms of polymeric membranes prepared by wet phase inversion. *Journal of applied polymer science* **1996**, *61* (10), 1821-1830.
- (323) Stropnik, C.; Car, A. Some aspects of polymeric asymmetric porous membranes formation by wet-phase separation method. *Desalination* **2006**, *199* (1-3), 130-132.
- (324) Nunes, S. P.; Sougrat, R.; Hooghan, B.; Anjum, D. H.; Behzad, A. R.; Zhao, L.; Pradeep, N.; Pinnau, I.; Vainio, U.; Peinemann, K.-V. Ultraporous films with uniform nanochannels by block copolymer micelles assembly. *Macromolecules* **2010**, *43* (19), 8079-8085.

- (325) Marques, D. S.; Vainio, U.; Chaparro, N. M.; Calo, V. M.; Bezahd, A. R.; Pitera, J. W.; Peinemann, K.-V.; Nunes, S. P. Self-assembly in casting solutions of block copolymer membranes. *Soft Matter* **2013**, *9* (23), 5557-5564.
- (326) Yu, H.; Qiu, X.; Moreno, N.; Ma, Z.; Calo, V. M.; Nunes, S. P.; Peinemann, K. V. Self-assembled asymmetric block copolymer membranes: bridging the gap from ultra-to nanofiltration. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *127* (47), 14143-14147. DOI: 10.1002/anie.201505663.
- (327) Rangou, S.; Buhr, K.; Filiz, V.; Clodt, J. I.; Lademann, B.; Hahn, J.; Jung, A.; Abetz, V. Self-organized isoporous membranes with tailored pore sizes. *J. Membr. Sci.* **2014**, *451*, 266-275.
- (328) Radjabian, M.; Abetz, C.; Fischer, B.; Meyer, A.; Abetz, V. Influence of solvent on the structure of an amphiphilic block copolymer in solution and in formation of an integral asymmetric membrane. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (37), 31224-31234. DOI: 10.1021/acsami.6b15199.
- (329) Jung, A.; Filiz, V.; Rangou, S.; Buhr, K.; Merten, P.; Hahn, J.; Clodt, J.; Abetz, C.; Abetz, V. Formation of integral asymmetric membranes of AB diblock and ABC triblock copolymers by phase inversion. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34* (7), 610-615. DOI: 10.1002/marc.201200770.
- (330) Clodt, J. I.; Rangou, S.; Schröder, A.; Buhr, K.; Hahn, J.; Jung, A.; Filiz, V.; Abetz, V. Carbohydrates as additives for the formation of isoporous PS-b-P4VP diblock copolymer membranes. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34* (2), 190-194.
- (331) Gallei, M.; Rangou, S.; Filiz, V.; Buhr, K.; Bolmer, S.; Abetz, C.; Abetz, V. The Influence of Magnesium Acetate on the Structure Formation of Polystyrene-block-poly (4-vinylpyridine)-Based Integral-Asymmetric Membranes. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214* (9), 1037-1046.
- (332) Clodt, J. I.; Bajer, B.; Buhr, K.; Hahn, J.; Filiz, V.; Abetz, V. Performance study of isoporous membranes with tailored pore sizes. *J. Membr. Sci.* **2015**, *495*, 334-340. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.07.041.
- (333) Yang, C.-Y.; Zhu, G.-D.; Yi, Z.; Zhou, Y.; Gao, C.-J. Critical contributions of additives on the fabrication of asymmetric isoporous membranes from block copolymers: A review. *Chem. Eng. J.* **2021**, *424*, 128912.
- (334) Hamta, A.; Ashtiani, F. Z.; Karimi, M.; Moayedfard, S. Asymmetric block copolymer membrane fabrication mechanism through self-assembly and non-solvent induced phase separation (SNIPS) process. *Sci. Rep.* **2022**, *12* (1), 1-10. DOI: 10.1038/s41598-021-04759-7.
- (335) Schöttner, S.; Hossain, R.; Rüttiger, C.; Gallei, M. Ferrocene-modified block copolymers for the preparation of smart porous membranes. *Polymers* **2017**, *9* (10), 491. DOI: 10.3390/polym9100491.
- (336) Schöttner, S.; Schaffrath, H.-J.; Gallei, M. Poly (2-hydroxyethyl methacrylate)-Based Amphiphilic Block Copolymers for High Water Flux Membranes and Ceramic Templates. *Macromolecules* **2016**, *49* (19), 7286-7295. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01803.
- (337) Zhang, Z.; Rahman, M. M.; Abetz, C.; Abetz, V. High-performance asymmetric isoporous nanocomposite membranes with chemically-tailored amphiphilic nanochannels. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (19), 9554-9566. DOI: 10.1039/D0TA01023E.
- (338) Zhang, Z.; Rahman, M. M.; Abetz, C.; Bajer, B.; Wang, J.; Abetz, V. Quaternization of a polystyrene-block-poly (4-vinylpyridine) isoporous membrane: an approach to tune the pore size and the charge density. *Macromol. Rapid Commun.* **2019**, *40* (3), 1800729. DOI: 10.1002/marc.201800729.
- (339) Schöttner, S.; Brodrecht, M.; Uhlein, E.; Dietz, C.; Breitzke, H.; Tietze, A. A.; Buntkowsky, G.; Gallei, M. Amine-containing block copolymers for the bottom-up preparation of functional porous membranes. *Macromolecules* **2019**, *52* (7), 2631-2641. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b02758.

- (340) Höhme, C.; Filiz, V.; Abetz, C.; Georgopoulos, P.; Scharnagl, N.; Abetz, V. Postfunctionalization of Nanoporous Block Copolymer Membranes via Click Reaction on Polydopamine for Liquid Phase Separation. *ACS Applied Nano Materials* **2018**, *1* (7), 3124-3136. DOI: 10.1021/acsanm.8b00289.
- (341) Wang, J.; Rahman, M. M.; Abetz, C.; Abetz, V. Tuning the size selectivity of isoporous membranes for protein fractionation via two scalable post treatment approaches. *J. Membr. Sci.* **2020**, *614*, 118535. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118535.
- (342) Shiohara, A.; Prieto-Simon, B.; Voelcker, N. H. Porous polymeric membranes: Fabrication techniques and biomedical applications. *J. Mater. Chem. B* **2021**, *9* (9), 2129-2154.
- (343) Mocan, M.; Wahdat, H.; van der Kooij, H. M.; de Vos, W. M.; Kamperman, M. Systematic variation of membrane casting parameters to control the structure of thermo-responsive isoporous membranes. *J. Membr. Sci.* **2018**, *548*, 502-509. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.11.047.
- (344) Shevate, R.; Karunakaran, M.; Kumar, M.; Peinemann, K.-V. Polyanionic pH-responsive polystyrene-b-poly (4-vinyl pyridine-N-oxide) isoporous membranes. *J. Membr. Sci.* **2016**, *501*, 161-168. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.11.038.
- (345) Zhang, Z. Isoporous Block Copolymer Membranes with Charged Nanochannels. Staats- und Universitätsbibliothek Hamburg Carl von Ossietzky, 2020.
- (346) Shu, Z.; Wang, W.-j.; Zuo, Y.-y.; Yi, Z.; Zhou, Y.; Gao, C.-j. Isoporous membrane with glucose mediated toughness and protein sieving prepared from novel block copolymers containing boronic acid moieties. *J. Membr. Sci.* **2022**, *647*, 120285.
- (347) Droumaguet, B.; Le Grande, D. Diblock and Triblock Copolymers as Nanostructured Precursors to Functional Nanoporous Materials: From Design to Application. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15* (50), 58023-58040.
- (348) Shu, Z.; Li, H.-z.; Shi, Y.; Zuo, D.-y.; Yi, Z.; Gao, C.-j. Dual sugar and temperature responsive isoporous membranes for protein sieving with improved separation coefficient and decreased denaturation. *J. Membr. Sci.* **2023**, *672*, 121450.
- (349) Zhang, Q.; Gu, Y.; Li, Y. M.; Beaucage, P. A.; Kao, T.; Wiesner, U. Dynamically responsive multifunctional asymmetric triblock terpolymer membranes with intrinsic binding sites for covalent molecule attachment. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (11), 3870-3876.
- (350) Bucher, T.; Filiz, V.; Abetz, C.; Abetz, V. Formation of thin, isoporous block copolymer membranes by an upscalable profile roller coating process—A promising way to save block copolymer. *Membranes* **2018**, *8* (3), 57. DOI: 10.3390/membranes8030057.
- (351) Belfort, G. Membrane filtration with liquids: A global approach with prior successes, new developments and unresolved challenges. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *131* (7), 1908-1918. DOI: 10.1002/ange.201809548.
- (352) Zhou, J.; Wang, Y. Selective swelling of block copolymers: an upscalable greener process to ultrafiltration membranes? *Macromolecules* **2019**, *53* (1), 5-17. DOI: 10.1021/acs.macromol.9b01747.
- (353) Zhai, Y.; Li, C.; Gao, L. Degradable block copolymer-derived nanoporous membranes and their applications. *Giant* **2023**, 100183.
- (354) Adam, M. R.; Othman, M. H. D.; Kurniawan, T. A.; Puteh, M. H.; Ismail, A.; Khongnakorn, W.; Rahman, M. A.; Jaafar, J. Advances in adsorptive membrane technology for water treatment and resource recovery applications: A critical review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, *10* (3), 107633.
- (355) Ahmad, N. N. R.; Ang, W. L.; Teow, Y. H.; Mohammad, A. W.; Hilal, N. Nanofiltration membrane processes for water recycling, reuse and product recovery within various industries: A review. *J. Water Proc. Eng.* **2022**, *45*, 102478.
- (356) Kammakam, I.; Lai, Z. Next-generation ultrafiltration membranes: A review of material design, properties, recent progress, and challenges. *Chemosphere* **2023**, 137669.
- (357) Shoshaa, R.; Ashfaq, M. Y.; Al-Ghouti, M. A. Recent developments in ultrafiltration membrane technology for the removal of potentially toxic elements, and enhanced antifouling performance: A review. *Environ. Technol. Innov.* **2023**, 103162.

- (358) Warkiani, M. E.; Bhagat, A. A. S.; Khoo, B. L.; Han, J.; Lim, C. T.; Gong, H. Q.; Fane, A. G. Isoporous micro/nanoengineered membranes. *ACS Nano* **2013**, *7* (3), 1882-1904. DOI: 10.1021/nn305616k.
- (359) Grzetic, D. J.; Cooper, A. J.; Delaney, K. T.; Fredrickson, G. H. Modeling microstructure formation in block copolymer membranes using dynamical self-consistent field theory. *ACS Macro Lett.* **2022**, *12* (1), 8-13.
- (360) Cooper, A. J.; Grzetic, D. J.; Delaney, K. T.; Fredrickson, G. H. Investigating microstructure evolution in block copolymer membranes. *J. Chem. Phys.* **2024**, *160* (7).
- (361) Frieß, F. V.; Hu, Q.; Mayer, J.; Gemmer, L.; Presser, V.; Balzer, B. N.; Gallei, M. Nanoporous Block Copolymer Membranes with Enhanced Solvent Resistance via UV-Mediated Cross-Linking Strategies. *Macromol. Rapid Commun.* **2022**, *43* (3), 2100632. DOI: 10.1002/marc.202100632.
- (362) Gemmer, L.; Niebuur, B.-J.; Dietz, C.; Rauber, D.; Plank, M.; Frieß, F. V.; Presser, V.; Stark, R. W.; Kraus, T.; Gallei, M. Polyacrylonitrile-containing amphiphilic block copolymers: self-assembly and porous membrane formation. *Polym. Chem.* **2023**, *14* (42), 4825-4837.
- (363) Rangou, S.; Appold, M.; Lademann, B.; Buhr, K.; Filiz, V. Thermally and Chemically Stable Isoporous Block Copolymer Membranes. *ACS Macro Lett.* **2022**, *11* (9), 1142-1147.
- (364) Keskin, D.; Clodt, J. I.; Hahn, J.; Abetz, V.; Filiz, V. Postmodification of PS-*b*-P4VP diblock copolymer membranes by ARGET ATRP. *Langmuir* **2014**, *30* (29), 8907-8914.
- (365) Saleem, S.; Rangou, S.; Abetz, C.; Lademann, B.; Filiz, V.; Abetz, V. Block Copolymer Membranes from Polystyrene-*b*-poly (solketal methacrylate)(PS-*b*-PSMA) and Amphiphilic Polystyrene-*b*-poly (glyceryl methacrylate)(PS-*b*-PGMA). *Polymers* **2017**, *9* (6), 216. DOI: 10.3390/polym9060216.
- (366) Saleem, S.; Rangou, S.; Abetz, C.; Filiz, V.; Abetz, V. Isoporous Membranes from Novel Polystyrene-*b*-poly (4-vinylpyridine)-*b*-poly (solketal methacrylate)(PS-*b*-P4VP-*b*-PSMA) Triblock Terpolymers and Their Post-Modification. *Polymers* **2019**, *12* (1), 41. DOI: 10.3390/polym12010041.
- (367) Wang, W.-J.; Wu, T.; Zuo, Y.-Y.; Shu, Z.; Shi, Y.; Yi, Z.; Gao, C.-J. Mechanically strong, anti-fouling and pH-resistant isoporous membranes prepared from chemically designed new block copolymers. *J. Membr. Sci.* **2022**, *648*, 120338.
- (368) Plank, M.; Frieß, F. V.; Bitsch, C. V.; Pieschel, J.; Reitenbach, J.; Gallei, M. Modular Synthesis of Functional Block Copolymers by Thiol–Maleimide “Click” Chemistry for Porous Membrane Formation. *Macromolecules* **2023**, *56* (4), 1674-1687.
- (369) Stefik, M.; Guldin, S.; Vignolini, S.; Wiesner, U.; Steiner, U. Block copolymer self-assembly for nanophotonics. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (15), 5076-5091.
- (370) Johansen, V. E.; Onelli, O. D.; Steiner, L. M.; Vignolini, S. Photonics in nature: from order to disorder. In *Functional surfaces in biology III: Diversity of the physical phenomena*, Gorb, S. N., Gorb, E. V. Eds.; Springer, 2017; pp 53-89.
- (371) Zhu, C.; Tian, L.; Cheng, W.; Gu, Z. Bio-inspired photonic crystals: Tailoring the dielectric building blocks to control the light propagation. *BMEMat* **2023**, e12056.
- (372) Klöckl, I. *Grundlagen, Pigmente und Farbmittel*; Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2020.
- (373) Saranathan, V.; Narayanan, S.; Sandy, A.; Dufresne, E. R.; Prum, R. O. Evolution of single gyroid photonic crystals in bird feathers. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2021**, *118* (23), e2101357118.
- (374) Teyssier, J.; Saenko, S. V.; Van Der Marel, D.; Milinkovitch, M. C. Photonic crystals cause active colour change in chameleons. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (1), 6368.
- (375) Luke, S. M.; Vukusic, P. An introduction to biomimetic photonic design. *EPL Europhys. News* **2011**, *42* (3), 20-23.
- (376) Flickr. <https://www.flickr.com/photos/jsjgeology/30031743972> (accessed 2024 04.04.2024).
- (377) Latscha, H. P.; Kazmaier, U.; Klein, H. Photochemie. In *Organische Chemie: Chemie-Basiswissen II*, Springer, 2023; pp 401-405.

- (378) Wöhrle, D. Was ist Licht? Photonen, Licht, Stoff- und Energieumwandlungen. Teil 1 von 2. *Chem. Unserer Zeit* **2015**, *49* (6), 386-401.
- (379) Jun, J. V.; Chenoweth, D. M.; Petersson, E. J. Rational design of small molecule fluorescent probes for biological applications. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18* (30), 5747-5763.
- (380) Fairbanks, B. D.; Macdougall, L. J.; Mavila, S.; Sinha, J.; Kirkpatrick, B. E.; Anseth, K. S.; Bowman, C. N. Photoclick chemistry: a bright idea. *Chem. Rev.* **2021**, *121* (12), 6915-6990.
- (381) Ge, J.; Yin, Y. Responsive photonic crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (7), 1492-1522.
- (382) Lee, J. H.; Koh, C. Y.; Singer, J. P.; Jeon, S. J.; Maldovan, M.; Stein, O.; Thomas, E. L. 25th anniversary article: ordered polymer structures for the engineering of photons and phonons. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (4), 532-569.
- (383) Lonergan, A.; O'Dwyer, C. Many facets of photonic crystals: From optics and sensors to energy storage and photocatalysis. *Adv. Mater. Technol.* **2023**, *8* (6), 2201410.
- (384) Biswas, U.; Nayak, C.; Rakshit, J. K. Fabrication techniques and applications of two-dimensional photonic crystal: history and the present status. *Opt. Eng.* **2023**, *62* (1), 010901-010901.
- (385) Karaman, M.; Kooi, S. E.; Gleason, K. K. Vapor deposition of hybrid organic-inorganic dielectric Bragg mirrors having rapid and reversibly tunable optical reflectance. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (6), 2262-2267.
- (386) Wang, Z.; Zhang, J.; Xie, J.; Li, C.; Li, Y.; Liang, S.; Tian, Z.; Wang, T.; Zhang, H.; Li, H. Bioinspired water-vapor-responsive organic/inorganic hybrid one-dimensional photonic crystals with tunable full-color stop band. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (21), 3784-3790.
- (387) Macfarlane, R. J.; Kim, B.; Lee, B.; Weitekamp, R. A.; Bates, C. M.; Lee, S. F.; Chang, A. B.; Delaney, K. T.; Fredrickson, G. H.; Atwater, H. A. Improving brush polymer infrared one-dimensional photonic crystals via linear polymer additives. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (50), 17374-17377.
- (388) Wen, B.; Yang, J.; Hu, C.; Cai, J.; Zhou, J. Top-Down Fabrication of Ordered Nanophotonic Structures for Biomedical Applications. *Adv. Mater. Interfaces* **2023**, 2300856.
- (389) Ding, H.; Zhang, Q.; Gu, H.; Liu, X.; Sun, L.; Gu, M.; Gu, Z. Controlled microstructural architectures based on smart fabrication strategies. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (2), 1901760.
- (390) Wang, J.; Pinkse, P. W.; Segerink, L. I.; Eijkel, J. C. Bottom-up assembled photonic crystals for structure-enabled label-free sensing. *ACS Nano* **2021**, *15* (6), 9299-9327.
- (391) Butt, M. A.; Kazanskiy, N. L. Two-dimensional photonic crystal heterostructure for light steering and TM-polarization maintaining applications. *Laser Phys.* **2021**, *31* (3), 036201.
- (392) Chaudhary, V. S.; Kumar, D.; Pandey, B. P.; Kumar, S. Advances in photonic crystal fiber-based sensor for detection of physical and biochemical parameters—A review. *IEEE Sens. J.* **2022**, *23* (2), 1012-1023.
- (393) Takeoka, Y. Stimuli-responsive opals: colloidal crystals and colloidal amorphous arrays for use in functional structurally colored materials. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (38), 6059-6074.
- (394) Armstrong, E.; O'Dwyer, C. Artificial opal photonic crystals and inverse opal structures—fundamentals and applications from optics to energy storage. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (24), 6109-6143.
- (395) Lonergan, A.; McNulty, D.; O'Dwyer, C. Tetrahedral framework of inverse opal photonic crystals defines the optical response and photonic band gap. *J. Appl. Phys.* **2018**, *124* (9).
- (396) Li, Z.-Y.; Wang, J.; Gu, B.-Y. Creation of partial band gaps in anisotropic photonic-band-gap structures. *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1998**, *58* (7), 3721.

-
- (397) Saranathan, V.; Osuji, C. O.; Mochrie, S. G.; Noh, H.; Narayanan, S.; Sandy, A.; Dufresne, E. R.; Prum, R. O. Structure, function, and self-assembly of single network gyroid (I 4132) photonic crystals in butterfly wing scales. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2010**, *107* (26), 11676-11681.
- (398) Sheng, Q.; Chen, H.; Mao, W.; Cui, C.; Che, S.; Han, L. Self-Assembly of Single-Diamond-Surface Networks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (28), 15236-15242.
- (399) Cersonsky, R. K.; Antonaglia, J.; Dice, B. D.; Glotzer, S. C. The diversity of three-dimensional photonic crystals. *Nat. Commun.* **2021**, *12* (1), 2543.
- (400) Fenzl, C.; Hirsch, T.; Wolfbeis, O. S. Photonic crystals for chemical sensing and biosensing. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (13), 3318-3335.
- (401) Nucara, L.; Greco, F.; Mattoli, V. Electrically responsive photonic crystals: a review. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (33), 8449-8467.
- (402) Lee, Y. J.; Braun, P. V. Tunable inverse opal hydrogel pH sensors. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (7-8), 563-566.
- (403) Yablonovitch, E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58* (20), 2059.
- (404) John, S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58* (23), 2486.
- (405) Scherer, A.; Painter, O.; Vuckovic, J.; Loncar, M.; Yoshie, T. Photonic crystals for confining, guiding, and emitting light. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **2002**, *1* (1), 4-11.
- (406) Joannopoulos, J. D.; Villeneuve, P. R.; Fan, S. Photonic crystals: putting a new twist on light. *Nature* **1997**, *386* (6621), 143-149.
- (407) Muhammad; Lim, C. From photonic crystals to seismic metamaterials: A review via phononic crystals and acoustic metamaterials. *Arch. Comput. Methods Eng.* **2022**, *29* (2), 1137-1198.
- (408) Johnson, S. G.; Joannopoulos, J. D. *Photonic crystals: the road from theory to practice*; Springer Science & Business Media, 2001.
- (409) Joannopoulos, J. D.; Johnson, S. G.; Winn, J. N.; Meade, R. D. *Photonic Crystals: Molding The Flow Of Light*; Princeton University Press, 2008.
- (410) Liu, S.; Yang, Y.; Zhang, L.; Xu, J.; Zhu, J. Recent progress in responsive photonic crystals of block copolymers. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (47), 16633-16647.
- (411) Colvin, V. L. From opals to optics: Colloidal photonic crystals. *MRS Bull.* **2001**, *26* (8), 637-641.
- (412) Edrington, A. C.; Urbas, A. M.; DeRege, P.; Chen, C. X.; Swager, T. M.; Hadjichristidis, N.; Xenidou, M.; Fetters, L. J.; Joannopoulos, J. D.; Fink, Y. Polymer-based photonic crystals. *Adv. Mater.* **2001**, *13* (6), 421-425.
- (413) Fudouzi, H.; Xia, Y. Colloidal crystals with tunable colors and their use as photonic papers. *Langmuir* **2003**, *19* (23), 9653-9660.
- (414) Stein, A.; Li, F.; Denny, N. R. Morphological control in colloidal crystal templating of inverse opals, hierarchical structures, and shaped particles. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (3), 649-666.
- (415) González-Urbina, L.; Baert, K.; Kolaric, B.; Pérez-Moreno, J.; Clays, K. Linear and nonlinear optical properties of colloidal photonic crystals. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (4), 2268-2285.
- (416) Fink, Y.; Urbas, A. M.; Bawendi, M. G.; Joannopoulos, J. D.; Thomas, E. L. Block copolymers as photonic bandgap materials. *J. Light. Technol.* **1999**, *17* (11), 1963-1969.
- (417) Kang, Y.; Walish, J. J.; Gorishnyy, T.; Thomas, E. L. Broad-wavelength-range chemically tunable block-copolymer photonic gels. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (12), 957-960.
- (418) Yoon, J.; Lee, W.; Thomas, E. L. Self-assembly of block copolymers for photonic-bandgap materials. *MRS Bull.* **2005**, *30* (10), 721-726.
- (419) Yavitt, B. M.; Gai, Y.; Song, D.-P.; Winter, H. H.; Watkins, J. J. High Molecular Mobility and Viscoelasticity of Microphase-Separated Bottlebrush Diblock Copolymer Melts. *Macromolecules* **2017**, *50* (1), 396-405.

- (420) Sveinbjörnsson, B. R.; Weitekamp, R. A.; Miyake, G. M.; Xia, Y.; Atwater, H. A.; Grubbs, R. H. Rapid self-assembly of brush block copolymers to photonic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2012**, *109* (36), 14332-14336.
- (421) Liberman-Martin, A. L.; Chang, A. B.; Chu, C. K.; Siddique, R. H.; Lee, B.; Grubbs, R. H. Processing Effects on the Self-Assembly of Brush Block Polymer Photonic Crystals. *ACS Macro Lett.* **2021**, *10* (12), 1480-1486.
- (422) Liberman, L.; Coughlin, M. L.; Weigand, S.; Bates, F. S.; Lodge, T. P. Phase behavior of linear-bottlebrush block polymers. *Macromolecules* **2022**, *55* (7), 2821-2831.
- (423) Bloesch, S. E.; Scannelli, S. J.; Alaboalirat, M.; Matson, J. B. Complex polymer architectures using ring-opening metathesis polymerization: Synthesis, applications, and practical considerations. *Macromolecules* **2022**, *55* (11), 4200-4227.
- (424) Cui, S.; Zhang, B.; Shen, L.; Bates, F. S.; Lodge, T. P. Core-Shell Gyroid in ABC Bottlebrush Block Terpolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (47), 21719-21727.
- (425) Wang, Z.; Chan, C. L. C.; Zhao, T. H.; Parker, R. M.; Vignolini, S. Recent Advances in Block Copolymer Self-Assembly for the Fabrication of Photonic Films and Pigments. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9* (21), 2100519.
- (426) Lequieu, J.; Quah, T.; Delaney, K. T.; Fredrickson, G. H. Complete photonic band gaps with nonfrustrated ABC bottlebrush block polymers. *ACS Macro Lett.* **2020**, *9* (7), 1074-1080.
- (427) Xu, Z.; Dong, Q.; Li, W. Architectural Design of Block Copolymers. *Macromolecules* **2024**.
- (428) Park, S. J.; Bates, F. S.; Dorfman, K. D. Single gyroid in H-shaped block copolymers. *Phys. Rev. Mater.* **2023**, *7* (10), 105601.
- (429) Angelopoulou, P. P.; Moutsios, I.; Manesi, G.-M.; Ivanov, D. A.; Sakellariou, G.; Avgeropoulos, A. Designing high χ copolymer materials for nanotechnology applications: A systematic bulk vs. thin films approach. *Progr. Polym. Sci.* **2022**, 101625.
- (430) Li, S.; Lin, H.; Meng, F.; Moss, D.; Huang, X.; Jia, B. On-demand design of tunable complete photonic band gaps based on Bloch mode analysis. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (1), 14283.
- (431) Zhao, T. H.; Jacucci, G.; Chen, X.; Song, D. P.; Vignolini, S.; Parker, R. M. Angular-independent photonic pigments via the controlled micellization of amphiphilic bottlebrush block copolymers. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (47), 2002681.
- (432) Song, D.-P.; Zhao, T. H.; Guidetti, G.; Vignolini, S.; Parker, R. M. Hierarchical photonic pigments via the confined self-assembly of bottlebrush block copolymers. *ACS Nano* **2019**, *13* (2), 1764-1771.
- (433) Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Milner, S. T.; Graessley, W. W. Packing length influence in linear polymer melts on the entanglement, critical, and reptation molecular weights. *Macromolecules* **1999**, *32* (20), 6847-6851.
- (434) Ferry, J. D. *Viscoelastic properties of polymers*; John Wiley & Sons, 1980.
- (435) Doi, M.; Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*; Oxford University Press, 1988.
- (436) Vatankhah-Varnosfaderani, M.; Keith, A. N.; Cong, Y.; Liang, H.; Rosenthal, M.; Sztucki, M.; Clair, C.; Magonov, S.; Ivanov, D. A.; Dobrynin, A. V. Chameleon-like elastomers with molecularly encoded strain-adaptive stiffening and coloration. *Science* **2018**, *359* (6383), 1509-1513.
- (437) Sivokhin, A.; Orekhov, D.; Kazantsev, O.; Otopkova, K.; Sivokhina, O.; Chesnokov, Y.; Smirnov, M.; Ovchinnikov, A.; Makhov, I. High-molecular weight bottlebrushes via continuous flow photoiniferter polymerization of macromonomers. *Polym. Chem.* **2023**, *14* (27), 3186-3195.
- (438) Appold, M.; Grune, E.; Frey, H.; Gallei, M. One-step anionic copolymerization enables formation of linear ultrahigh-molecular-weight block copolymer films featuring vivid structural colors in the bulk state. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (21), 18202-18212.

- (439) Cai, Z.; Li, Z.; Ravaine, S.; He, M.; Song, Y.; Yin, Y.; Zheng, H.; Teng, J.; Zhang, A. O. From colloidal particles to photonic crystals: Advances in self-assembly and their emerging applications. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (10), 5898-5951.
- (440) Winter, T.; Bitsch, M.; Müller, F.; Voskian, S.; Hatton, T. A.; Jacobs, K.; Presser, V.; Gallei, M. Redox-responsive 2-aminoanthraquinone core-shell particles for structural colors and carbon capture. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3* (9), 4651-4660.
- (441) Siegwardt, L.; Gallei, M. Complex 3D-Printed Mechanochromic Materials with Iridescent Structural Colors Based on Core-Shell Particles. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33* (15), 2213099.
- (442) Shang, G.; Eich, M.; Petrov, A. Photonic glass based structural color. *APL Photonics* **2020**, *5* (6), 060901.
- (443) Alvarez-Fernandez, A.; Cummins, C.; Saba, M.; Steiner, U.; Fleury, G.; Ponsinet, V.; Guldin, S. Block copolymer directed metamaterials and metasurfaces for novel optical devices. *Adv. Opt. Mater.* **2021**, *9* (16), 2100175.
- (444) Hur, K.; Francescato, Y.; Giannini, V.; Maier, S. A.; Hennig, R. G.; Wiesner, U. Three-dimensionally isotropic negative refractive index materials from block copolymer self-assembled chiral gyroid networks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (50), 11985-11989.
- (445) Hur, K.; Hennig, R. G.; Wiesner, U. Exploring periodic bicontinuous cubic network structures with complete phononic bandgaps. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (40), 22347-22352.
- (446) Jo, S.; Park, H.; Jun, T.; Kim, K.; Jung, H.; Park, S.; Lee, B.; Lee, S.; Ryu, D. Y. Symmetry-breaking in double gyroid block copolymer films by non-affine distortion. *Appl. Mater. Today* **2021**, *23*, 101006.
- (447) Florescu, M.; Torquato, S.; Steinhardt, P. J. Complete band gaps in two-dimensional photonic quasicrystals. *Phys. Rev. B Condens. Matter* **2009**, *80* (15), 155112.
- (448) Gkantzounis, G.; Amoah, T.; Florescu, M. Hyperuniform disordered phononic structures. *Phys. Rev. B Condens. Matter* **2017**, *95* (9), 094120.
- (449) Sellers, S. R.; Man, W.; Sahba, S.; Florescu, M. Local self-uniformity in photonic networks. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 14439.
- (450) Shi, W.; Keeney, D.; Chen, D.; Jiao, Y.; Torquato, S. Computational design of anisotropic stealthy hyperuniform composites with engineered directional scattering properties. *Phys. Rev. E* **2023**, *108* (4), 045306.
- (451) Jain, A.; Bollinger, J. A.; Truskett, T. M. Inverse methods for material design. *AIChE J.* **2014**, *60*, 2732-2740.
- (452) De Rosa, C.; Auriemma, F.; Diletto, C.; Di Girolamo, R.; Malafronte, A.; Morvillo, P.; Zito, G.; Rusciano, G.; Pesce, G.; Sasso, A. Toward hyperuniform disordered plasmonic nanostructures for reproducible surface-enhanced Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (12), 8061-8069.
- (453) Chen, D.; Klatt, M. A.; Fredrickson, G. H. Emergence of Disordered Hyperuniformity in Melts of Linear Diblock Copolymers. *arXiv preprint arXiv:2312.08541* **2023**.
- (454) Chen, D.; Torquato, S. Designing disordered hyperuniform two-phase materials with novel physical properties. *Acta Mater.* **2018**, *142*, 152-161.
- (455) Brutting, W.; Rieß, W. Grundlagen der organischen Halbleiter. *Phys. J.* **2008**, *7* (5), 33.
- (456) Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. J. Electroluminescence in organic crystals. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38* (8), 2042-2043.
- (457) Chiang, C. K.; Fincher Jr, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39* (17), 1098.
- (458) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, (16), 578-580.
- (459) Shirakawa, H. Die Entdeckung der Polyacetylenfilme—der Beginn des Zeitalters leitfähiger Polymere (Nobel-Aufsatz). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *113* (14), 2642-2648.

- (460) Thejokalyani, N.; Dhoble, S. J. Novel approaches for energy efficient solid state lighting by RGB organic light emitting diodes – A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *32*, 448-467.
- (461) Samsung. <https://www.samsungdisplay.com/eng/tech/amoled.jsp> (accessed).
- (462) LG. <https://www.lg.com/de/lg-magazine/lg-story/lg-oled-geschichte-tv> (accessed 17.04.2024).
- (463) Audi. <https://www.audi-mediacycenter.com/de/audimediatv/video/die-digitale-oled-lichttechnologie-von-audi-4876> (accessed 12.09.2022).
- (464) Luo, Z.; Wu, S.-T. OLED versus LCD: Who wins? *Opt. Photonics News* **2015**, *2015*, 19-21.
- (465) Horowitz, G. Organic field-effect transistors. *Adv. Mater.* **1998**, *10* (5), 365-377.
- (466) Klauk, H. J. C. S. R. Organic thin-film transistors. **2010**, *39* (7), 2643-2666.
- (467) Yu, K.; Rich, S.; Lee, S.; Fukuda, K.; Yokota, T.; Someya, T. Organic photovoltaics: Toward self-powered wearable electronics. *Proc. IEEE* **2019**, *107* (10), 2137-2154.
- (468) Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. Organic solar cells: An overview. *J. Mater. Res.* **2004**, *19* (7), 1924-1945.
- (469) Almosni, S.; Delamarre, A.; Jehl, Z.; Suchet, D.; Cojocar, L.; Giteau, M.; Behaghel, B.; Julian, A.; Ibrahim, C.; Tetry, L. J. S.; et al. Material challenges for solar cells in the twenty-first century: directions in emerging technologies. **2018**, *19* (1), 336-369.
- (470) Quaschnig, V. *Regenerative Energiesysteme: Technologie–Berechnung–Klimaschutz*; Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2019.
- (471) Wang, Y.; Zhang, S. T.; Li, L.; Yang, X.; Lu, L.; Li, D. Dopant-free passivating contacts for crystalline silicon solar cells: Progress and prospects. *EcoMat* **2023**, *5* (2), e12292.
- (472) Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/cellefficiency.html> (accessed 28.02.2024).
- (473) BINE. <http://www.bine.info/publikationen/themeninfos/publikation/photovoltaik-innovationen/duennschicht-solarzellen/> (accessed 12.09.2022).
- (474) Rawat, S.; Gupta, R.; Gohri, S. Performance assessment of CIGS solar cell with different CIGS grading profile. *Mater. Today* **2023**.
- (475) Scarpulla, M. A.; McCandless, B.; Phillips, A. B.; Yan, Y.; Heben, M. J.; Wolden, C.; Xiong, G.; Metzger, W. K.; Mao, D.; Krasikov, D. CdTe-based thin film photovoltaics: Recent advances, current challenges and future prospects. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2023**, *255*, 112289.
- (476) bn-Mohammed, T.; Koh, S.; Reaney, I.; Acquaye, A.; Schileo, G.; Mustapha, K.; Greenough, R. Perovskite solar cells: An integrated hybrid lifecycle assessment and review in comparison with other photovoltaic technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *80*, 1321-1344.
- (477) Grätzel, M. J. A. o. c. r. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. **2009**, *42* (11), 1788-1798.
- (478) Kim, H. J.; Kim, Y. J.; Han, G. S.; Jung, H. S. Green Solvent Strategies Towards Sustainable Perovskite Solar Cell Fabrication. *Sol. RRL* **2024**.
- (479) Aydın, E.; Allen, T. G.; De Bastiani, M.; Razaq, A.; Xu, L.; Ugur, E.; Liu, J.; De Wolf, S. Pathways toward commercial perovskite/silicon tandem photovoltaics. *Science* **2024**, *383* (6679), eadh3849.
- (480) Shahbazi, M.; Wang, H. Progress in research on the stability of organometal perovskite solar cells. *Sol. Energy* **2016**, *123*, 74-87.
- (481) Saibal, B.; Narayan, R.; Chithiravel, S.; Asha, S. K. Liquid crystalline supramolecular crosslinked polymer complexes of ditopic rylenebisimides and P4VP. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55* (6), 951-959.
- (482) Sharma, A.; Kroon, R.; Lewis, D. A.; Andersson, G. G.; Andersson, M. R. J. A. a. m.; interfaces. Poly (4-vinylpyridine): a new interface layer for organic solar cells. **2017**, *9* (12), 10929-10936.

-
- (483) Sartorio, C.; Campisciano, V.; Chiappara, C.; Cataldo, S.; Scopelliti, M.; Gruttadauria, M.; Giacalone, F.; Pignataro, B. Enhanced power-conversion efficiency in organic solar cells incorporating copolymeric phase-separation modulators. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (9), 3884-3894.
- (484) Li, J.; Liu, H.; Wang, Z.; Bai, Y.; Liu, L.; Wang, F.; Hayat, T.; Alsaedi, A.; Tan, Z. a. J. M. r. c. Broadening the Photoresponse to Near-Infrared Region by Cooperating Fullerene and Nonfullerene Acceptors for High Performance Ternary Polymer Solar Cells. **2018**, *39* (4), 1700492.
- (485) Cheng, P.; Li, G.; Zhan, X.; Yang, Y. Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors. *Nat. Photonics* **2018**, *12* (3), 131.
- (486) Zhang, S.; Qin, Y.; Zhu, J.; Hou, J. J. A. m. Over 14% efficiency in polymer solar cells enabled by a chlorinated polymer donor. **2018**, *30* (20), 1800868.
- (487) Ling, Z.; Nugraha, M. I.; Hadmojo, W. T.; Lin, Y.; Jeong, S. Y.; Yengel, E.; Faber, H.; Tang, H.; Laquai, F.; Emwas, A.-H. Over 19% efficiency in ternary organic solar cells enabled by n-type dopants. *ACS Energy Lett.* **2023**, *8* (10), 4104-4112.
- (488) Schulz, G.; Fischer, F. S. U.; Trefz, D.; Melnyk, A.; Hamidi-Sakr, A.; Brinkmann, M.; Andrienko, D.; Ludwigs, S. The PCPDTBT family: correlations between chemical structure, polymorphism, and device performance. *Macromolecules* **2017**, *50* (4), 1402-1414.
- (489) Zappia, S.; Di Mauro, A. E.; Mastria, R.; Rizzo, A.; Curri, M. L.; Striccoli, M.; Destri, S. Rod-coil block copolymer as nanostructuring compatibilizer for efficient CdSe NCs/PCPDTBT hybrid solar cells. *Eur. Polym. J.* **2016**, *78*, 352-363.
- (490) Deepthi, K.; Amal, R. R.; Rajeev, V.; Unni, K. N.; Gowd, E. B. Directed Assembly of Hierarchical Supramolecular Block Copolymers: A Strategy To Create Donor-Acceptor Charge-Transfer Stacks. *Macromolecules* **2019**, *52* (7), 2889-2899.
- (491) Tsao, H. N.; Cho, D.; Andreasen, J. W.; Rouhanipour, A.; Breiby, D. W.; Pisula, W.; Müllen, K. The influence of morphology on high-performance polymer field-effect transistors. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (2), 209-212.
- (492) Shen, W.; Zhao, Y.; Liu, F. Highlights of mainstream solar cell efficiencies in 2023. *Front. Energ.* **2024**, 1-8.
- (493) Biswas, S.; Kim, H. Solar cells for indoor applications: progress and development. *Polymers* **2020**, *12* (6), 1338.
- (494) Ryu, H. S.; Park, S. Y.; Lee, T. H.; Kim, J. Y.; Woo, H. Y. Recent progress in indoor organic photovoltaics. *Nanoscale* **2020**, *12* (10), 5792-5804.
- (495) Russo, J.; Ray II, W.; Litz, M. S. Low light illumination study on commercially available homojunction photovoltaic cells. *Appl. Energy* **2017**, *191*, 10-21.
- (496) Cui, Y.; Hong, L.; Hou, J. Organic photovoltaic cells for indoor applications: opportunities and challenges. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (35), 38815-38828.
- (497) Wagiman, K. R.; Abdullah, M. N.; Hassan, M. Y.; Radzi, N. H. M.; Kwang, T. C. Lighting system control techniques in commercial buildings: Current trends and future directions. *J. Build. Eng.* **2020**, *31*, 101342.
- (498) Picard, T.; Hong, T.; Luo, N.; Lee, S. H.; Sun, K. Robustness of energy performance of Zero-Net-Energy (ZNE) homes. *Energy Build.* **2020**, *224*, 110251.
- (499) KG, A. G. C. <https://www.asca.com/de/> (accessed 02.03.2024).
- (500) Zhang, G.; Lin, F. R.; Qi, F.; Heumüller, T.; Distler, A.; Egelhaaf, H.-J.; Li, N.; Chow, P. C.; Brabec, C. J.; Jen, A. K.-Y. Renewed prospects for organic photovoltaics. *Chem. Rev.* **2022**, *122* (18), 14180-14274.
- (501) Li, B.; Yang, X.; Li, S.; Yuan, J. Stable block copolymer single-material organic solar cells: progress and perspective. *Energy Environ. Sci.* **2023**, *16*, 723-744.
- (502) Liu, C.; Shao, L.; Chen, S.; Hu, Z.; Cai, H.; Huang, F. Recent Progress in π -Conjugated Polymers for Organic Photovoltaics: Solar Cells and Photodetectors. *Progr. Polym. Sci.* **2023**, 101711.

-
- (503) KG, A. G. C. *Connected and sustainable clothing, powered by solar energy*. <https://www.asca.com/projects/connected-and-sustainable-clothing-powered-by-solar-energy/> (accessed 02.03.2024).
- (504) Massiot, I.; Cattoni, A.; Collin, S. Progress and prospects for ultrathin solar cells. *Nature Energy* **2020**, *5* (12), 959-972.
- (505) Yang, C.; Lunt, R. R. Limits of visibly transparent luminescent solar concentrators. *Adv. Optical Mater.* **2017**, *5* (8), 1600851.
- (506) Bauer, G. H. Solarzellen aus anorganischen und organischen Halbleitern. In *Photovoltaik–Physikalische Grundlagen und Konzepte*, Springer, 2023; pp 155-229.
- (507) Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48* (2), 183-185.
- (508) Yu, G.; Gao, J.; Hummel, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science* **1995**, *270* (5243), 1789-1791.
- (509) Chen, Q.; Huang, H.; Hu, D.; Zhang, C.; Xu, X.; Lu, H.; Wu, Y.; Yang, C.; Bo, Z. Improving the Performance of Layer-by-Layer Processed Organic Solar Cells via Introducing a Wide-Bandgap Dopant into the Upper Acceptor Layer. *Adv. Mater.* **2023**, 2211372.
- (510) Cui, Y.; Zhang, S.; Liang, N.; Kong, J.; Yang, C.; Yao, H.; Ma, L.; Hou, J. Toward Efficient Polymer Solar Cells Processed by a Solution-Processed Layer-By-Layer Approach. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (34), 1802499.
- (511) Li, B.; Zhang, X.; Wu, Z.; Yang, J.; Liu, B.; Liao, Q.; Wang, J.; Feng, K.; Chen, R.; Woo, H. Y. Over 16% efficiency all-polymer solar cells by sequential deposition. *Sci. China Chem.* **2022**, *65* (6), 1157-1163.
- (512) Wang, Y.; Yu, H.; Wu, X.; Zhao, D.; Zhang, S.; Zou, X.; Li, B.; Gao, D.; Li, Z.; Xia, X. Boosting the Fill Factor through Sequential Deposition and Homo Hydrocarbon Solvent toward Efficient and Stable All-Polymer Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12* (48), 2202729.
- (513) Jiang, K.; Zhang, J.; Zhong, C.; Lin, F. R.; Qi, F.; Li, Q.; Peng, Z.; Kaminsky, W.; Jang, S.-H.; Yu, J. Suppressed recombination loss in organic photovoltaics adopting a planar-mixed heterojunction architecture. *Nat. Energy* **2022**, *7* (11), 1076-1086.
- (514) Park, S.; Kim, T.; Yoon, S.; Koh, C. W.; Woo, H. Y.; Son, H. J. Progress in Materials, Solution Processes, and Long-Term Stability for Large-Area Organic Photovoltaics. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (51), 2002217.
- (515) Blom, P. W.; Mihailetchi, V. D.; Koster, L. J. A.; Markov, D. E. Device physics of polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (12), 1551-1566.
- (516) Padinger, F.; Rittberger, R. S.; Sariciftci, N. S. Effects of postproduction treatment on plastic solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13* (1), 85-88.
- (517) Brabec, C. J.; Gowrisanker, S.; Halls, J. J.; Laird, D.; Jia, S.; Williams, S. P. Polymer–fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (34), 3839-3856.
- (518) Wang, E.; Wang, L.; Lan, L.; Luo, C.; Zhuang, W.; Peng, J.; Cao, Y. High-performance polymer heterojunction solar cells of a polysilafluorene derivative. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92* (3).
- (519) Park, S. H.; Roy, A.; Beaupré, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nat. Photonics* **2009**, *3* (5), 297-302.
- (520) Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletete, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M. Toward a rational design of poly (2, 7-carbazole) derivatives for solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (2), 732-742.
- (521) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells—Towards 10% energy-conversion efficiency. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (6), 789-794.
- (522) Zhang, M.; Tsao, H. N.; Pisula, W.; Yang, C.; Mishra, A. K.; Müllen, K. Field-effect transistors based on a benzothiadiazole–cyclopentadithiophene copolymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (12), 3472-3473.

- (523) Scharber, M. C.; Koppe, M.; Gao, J.; Cordella, F.; Loi, M. A.; Denk, P.; Morana, M.; Egelhaaf, H.-J.; Forberich, K.; Dennler, G. Influence of the bridging atom on the performance of a low-bandgap bulk heterojunction solar cell. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (3), 367.
- (524) Liang, Y.; Feng, D.; Wu, Y.; Tsai, S.-T.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. Highly efficient solar cell polymers developed via fine-tuning of structural and electronic properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (22), 7792-7799.
- (525) Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Verhees, W. J.; Knol, J.; Hummelen, J. C.; Van Hal, P. A.; Janssen, R. A. Efficient methano [70] fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *115* (29), 3493-3497.
- (526) Lenes, M.; Wetzelaer, G. J. A.; Kooistra, F. B.; Veenstra, S. C.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. Fullerene bisadducts for enhanced open-circuit voltages and efficiencies in polymer solar cells. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (11), 2116-2119.
- (527) Lenes, M.; Shelton, S. W.; Sieval, A. B.; Kronholm, D. F.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. Electron trapping in higher adduct fullerene-based solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (18), 3002-3007.
- (528) Kooistra, F. B.; Knol, J.; Kastenbergh, F.; Popescu, L. M.; Verhees, W. J.; Kroon, J. M.; Hummelen, J. C. Increasing the open circuit voltage of bulk-heterojunction solar cells by raising the LUMO level of the acceptor. *Org. Lett.* **2007**, *9* (4), 551-554.
- (529) Zhao, J.; Li, Y.; Yang, G.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Ma, W.; Yan, H. Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents. *Nat. Energy* **2016**, *1* (2), 1-7.
- (530) Jin, Y.; Chen, Z.; Xiao, M.; Peng, J.; Fan, B.; Ying, L.; Zhang, G.; Jiang, X. F.; Yin, Q.; Liang, Z. Thick film polymer solar cells based on naphtho [1, 2-c: 5, 6-c] bis [1, 2, 5] thiadiazole conjugated polymers with efficiency over 11%. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (22), 1700944.
- (531) Li, H.; Earmme, T.; Ren, G.; Saeki, A.; Yoshikawa, S.; Murari, N. M.; Subramaniyan, S.; Crane, M. J.; Seki, S.; Jenekhe, S. A. Beyond fullerenes: design of nonfullerene acceptors for efficient organic photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (41), 14589-14597.
- (532) Nielsen, C. B.; Holliday, S.; Chen, H.-Y.; Cryer, S. J.; McCulloch, I. Non-fullerene electron acceptors for use in organic solar cells. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (11), 2803-2812.
- (533) Lin, Y.; Wang, J.; Zhang, Z. G.; Bai, H.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (7), 1170-1174.
- (534) Yuan, J.; Zhang, Y.; Zhou, L.; Zhang, G.; Yip, H.-L.; Lau, T.-K.; Lu, X.; Zhu, C.; Peng, H.; Johnson, P. A. Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core. *Joule* **2019**, *3* (4), 1140-1151.
- (535) Zeng, R.; Zhu, L.; Zhang, M.; Zhong, W.; Zhou, G.; Zhuang, J.; Hao, T.; Zhou, Z.; Zhou, L.; Hartmann, N. All-polymer organic solar cells with nano-to-micron hierarchical morphology and large light receiving angle. *Nat. Commun.* **2023**, *14* (1), 4148.
- (536) Yi, J.; Zhang, G.; Yu, H.; Yan, H. Advantages, challenges and molecular design of different material types used in organic solar cells. *Nat. Rev. Mater.* **2024**, *9* (1), 46-62.
- (537) Shen, Z.; Yu, J.; Lu, G.; Wu, K.; Wang, Q.; Bu, L.; Liu, X.; Zhu, Y.; Lu, G. Surface crystallinity enhancement in organic solar cells induced by spinodal demixing of acceptors and additives. *Energy Environ. Sci.* **2023**.
- (538) *Best Research-Cell Efficiency Chart*. NREL, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed).
- (539) Schmidt-Hansberg, B.; Sanyal, M.; Klein, M. F.; Pfaff, M.; Schnabel, N.; Jaiser, S.; Vorobiev, A.; Müller, E.; Colsmann, A.; Scharfer, P. Moving through the phase diagram: morphology formation in solution cast polymer–fullerene blend films for organic solar cells. *ACS nano* **2011**, *5* (11), 8579-8590.
- (540) Xu, X.-H.; Guo, X.-W.; Cao, Y.; Ren, X.-G.; Chen, J.; Yang, X.-J. Multi-scale simulation of non-equilibrium phase transitions under shear flow in dilute polymer solutions. *Rsc Advances* **2015**, *5* (67), 54649-54657.

- (541) Zhang, G.; Chen, X.-K.; Xiao, J.; Chow, P. C.; Ren, M.; Kupgan, G.; Jiao, X.; Chan, C. C.; Du, X.; Xia, R. Delocalization of exciton and electron wavefunction in non-fullerene acceptor molecules enables efficient organic solar cells. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 3943.
- (542) Kim, Y.; Park, H.; Park, J. S.; Lee, J.-W.; Kim, F. S.; Kim, H. J.; Kim, B. J. Regioregularity-control of conjugated polymers: from synthesis and properties, to photovoltaic device applications. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10* (6), 2672-2696.
- (543) Zhang, Z. G.; Yang, Y.; Yao, J.; Xue, L.; Chen, S.; Li, X.; Morrison, W.; Yang, C.; Li, Y. Constructing a strongly absorbing low-bandgap polymer acceptor for high-performance all-polymer solar cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *129* (43), 13688-13692.
- (544) Shin, I.; Ahn, H. j.; Yun, J. H.; Jo, J. W.; Park, S.; Joe, S. y.; Bang, J.; Son, H. J. High-Performance and Uniform 1 cm² Polymer Solar Cells with D1-A-D2-A-Type Random Terpolymers. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (7), 1701405.
- (545) Li, S.; Yuan, X.; Zhang, Q.; Li, B.; Li, Y.; Sun, J.; Feng, Y.; Zhang, X.; Wu, Z.; Wei, H. Narrow-Bandgap Single-Component Polymer Solar Cells with Approaching 9% Efficiency. *Adv. Mater.* **2021**, *33* (32), 2101295.
- (546) Cheng, Y.; Huang, B.; Mao, Q.; Huang, X.; Liu, J.; Zhou, C.; Zhou, W.; Ren, X.; Kim, S.; Kim, W. Three-in-One Strategy Enables Single-Component Organic Solar Cells with Record Efficiency and High Stability. *Adv. Mater.* **2024**, 2312938.
- (547) Liang, S.; Xiao, C.; Xie, C.; Liu, B.; Fang, H.; Li, W. 13% Single-Component Organic Solar Cells based on Double-Cable Conjugated Polymers with Pendent Y-Series Acceptors. *Adv. Mater.* **2023**, *35* (18), 2300629.
- (548) Basumatary, P.; Agarwal, P. A short review on progress in perovskite solar cells. *Mater. Res. Bull.* **2022**, *149*, 111700.
- (549) Bartel, C. J.; Sutton, C.; Goldsmith, B. R.; Ouyang, R.; Musgrave, C. B.; Ghiringhelli, L. M.; Scheffler, M. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Science Adv.* **2019**, *5* (2), eaav0693.
- (550) Yin, W.-J.; Shi, T.; Yan, Y. Unusual defect physics in CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cell absorber. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104* (6), 063903.
- (551) Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Grancini, G.; Menelaou, C.; Alcocer, M. J.; Leijtens, T.; Herz, L. M.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science* **2013**, *342* (6156), 341-344.
- (552) Muljarov, E. A.; Tikhodeev, S.; Gippius, N.; Ishihara, T. Excitons in self-organized semiconductor/insulator superlattices: PbI-based perovskite compounds. *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1995**, *51* (20), 14370.
- (553) Ponceca Jr, C. S.; Savenije, T. J.; Abdellah, M.; Zheng, K.; Yartsev, A.; Pascher, T. r.; Harlang, T.; Chabera, P.; Pullerits, T.; Stepanov, A. Organometal halide perovskite solar cell materials rationalized: ultrafast charge generation, high and microsecond-long balanced mobilities, and slow recombination. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (14), 5189-5192.
- (554) Dong, Q.; Fang, Y.; Shao, Y.; Mulligan, P.; Qiu, J.; Cao, L.; Huang, J. Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown CH₃NH₃PbI₃ single crystals. *Science* **2015**, *347* (6225), 967-970.
- (555) Stranks, S. D.; Snaith, H. J. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10* (5), 391-402.
- (556) Giorgi, G.; Fujisawa, J.-I.; Segawa, H.; Yamashita, K. Small photocarrier effective masses featuring ambipolar transport in methylammonium lead iodide perovskite: a density functional analysis. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (24), 4213-4216.
- (557) Zhang, Y.; Liu, J.; Wu, X.; Peng, Y.; Han, Z.; Zou, Y. Controllable bandgap-gradient halide perovskite films via dip-coating and halide anion exchange for multispectral photodiodes with high performance. *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11* (34), 11580-11588.

- (558) Kumawat, N. K.; Dey, A.; Kumar, A.; Gopinathan, S. P.; Narasimhan, K.; Kabra, D. Band gap tuning of CH₃NH₃Pb (Br_{1-x} Cl_x)₃ hybrid perovskite for blue electroluminescence. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (24), 13119-13124.
- (559) Zhu, P.; Chen, C.; Dai, J.; Zhang, Y.; Mao, R.; Chen, S.; Huang, J.; Zhu, J. Towards The Commercialization of Perovskite Solar Modules. *Adv. Mater.* **2024**, 2307357.
- (560) Blei. Umwelt Bundesamt, 2019. <https://www.umweltbundesamt.de/blei> (accessed 07.03.2024).
- (561) López-Fernández, I.; Valli, D.; Wang, C. Y.; Samanta, S.; Okamoto, T.; Huang, Y. T.; Sun, K.; Liu, Y.; Chirvony, V. S.; Patra, A. Lead-Free Halide Perovskite Materials and Optoelectronic Devices: Progress and Prospective. *Adv. Funct. Mater.* **2024**, *34* (6), 2307896.
- (562) Liu, G.; Jiang, X.; Feng, W.; Yang, G.; Chen, X.; Ning, Z.; Wu, W. Q. Synergic Electron and Defect Compensation Minimizes Voltage Loss in Lead-Free Perovskite Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62* (39), e202305551.
- (563) Wu, T.; Liu, X.; Luo, X.; Lin, X.; Cui, D.; Wang, Y.; Segawa, H.; Zhang, Y.; Han, L. Lead-free tin perovskite solar cells. *Joule* **2021**, *5* (4), 863-886.
- (564) Turren-Cruz, S.-H.; Pascual, J.; Hu, S.; Sanchez-Diaz, J.; Galve-Lahoz, S.; Liu, W.; Hempel, W.; Chirvony, V. S.; Martinez-Pastor, J. P.; Boix, P. P. Multicomponent Approach for Stable Methylammonium-Free Tin-Lead Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **2024**, *9* (2), 432-441.
- (565) He, J.; Hu, X.; Liu, Z.; Chen, W.; Longo, G. Prospect for Bismuth/Antimony Chalcogenides-Based Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33* (48), 2306075.
- (566) Achoi, M. F.; Aiba, S.; Kato, S.; Kishi, N.; Soga, T. Influence of Post-Annealing on the Properties of Methylammonium Bismuth Iodide Perovskite Solar Cells Through the Hot Immersion Method. *J. Electron. Mater.* **2023**, *52* (1), 351-367.
- (567) Leguy, A. M.; Hu, Y.; Campoy-Quiles, M.; Alonso, M. I.; Weber, O. J.; Azarhoosh, P.; Van Schilfgaarde, M.; Weller, M. T.; Bein, T.; Nelson, J. Reversible hydration of CH₃NH₃PbI₃ in films, single crystals, and solar cells. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (9), 3397-3407.
- (568) Niu, G.; Guo, X.; Wang, L. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (17), 8970-8980.
- (569) Wang, D.; Wright, M.; Elumalai, N. K.; Uddin, A. Stability of perovskite solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, *147*, 255-275.
- (570) Ito, S.; Tanaka, S.; Manabe, K.; Nishino, H. Effects of surface blocking layer of Sb₂S₃ on nanocrystalline TiO₂ for CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (30), 16995-17000.
- (571) Li, H.; Yang, R.; Wang, C.; Wang, Y.; Chen, H.; Zheng, H.; Liu, D.; Zhang, T.; Wang, F.; Gu, P. Corrosive behavior of silver electrode in inverted perovskite solar cells based on Cu: NiOx. *IEEE J. Photovolt.* **2019**, *9* (4), 1081-1085.
- (572) Chu, Q.-Q.; Sun, Z.; Wang, D.; Cheng, B.; Wang, H.; Wong, C.-P.; Fang, B. Encapsulation: The path to commercialization of stable perovskite solar cells. *Matter* **2023**.
- (573) Ganesh, G.; Yasin, A.; Misnon, I. I.; Fakharuddin, A.; Schmidt-Mende, L.; Ab Rahim, M. H.; Thomas, S.; Jose, R. Augmenting stability and performance in perovskite solar cells: A critical review on perovskite-polymer synergy. *Sol. Energy* **2023**, *257*, 266-306.
- (574) Li, C.; Wang, A.; Xie, L.; Deng, X.; Liao, K.; Yang, J.-A.; Li, T.; Hao, F. Emerging alkali metal ion (Li⁺, Na⁺, K⁺ and Rb⁺) doped perovskite films for efficient solar cells: recent advances and prospects. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (42), 24150-24163.
- (575) Saliba, M.; Matsui, T.; Seo, J.-Y.; Domanski, K.; Correa-Baena, J.-P.; Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Tress, W.; Abate, A.; Hagfeldt, A. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (6), 1989-1997.

- (576) Li, H.; Zhang, C.; Gong, C.; Zhang, D.; Zhang, H.; Zhuang, Q.; Yu, X.; Gong, S.; Chen, X.; Yang, J.; et al. 2D/3D heterojunction engineering at the buried interface towards high-performance inverted methylammonium-free perovskite solar cells. *Nat. Energy* **2023**, *8* (9), 946-955. DOI: 10.1038/s41560-023-01295-8.
- (577) Kim, E.-B.; Akhtar, M. S.; Shin, H.-S.; Ameen, S.; Nazeeruddin, M. K. A review on two-dimensional (2D) and 2D-3D multidimensional perovskite solar cells: Perovskites structures, stability, and photovoltaic performances. *J. Photochem. Photobiol. C* **2021**, *48*, 100405.
- (578) Lin, T.; Dai, T.; Li, X. 2D/3D Perovskite: A Step toward Commercialization of Perovskite Solar Cells. *Sol. RRL* **2023**, *7* (7), 2201138.
- (579) Li, X.; Aftab, S.; Hussain, S.; Kabir, F.; Henaish, A.; Al-Sehemi, A. G. Dimensional diversity (0D, 1D, 2D, 3D) in perovskite solar cells: Exploring the potential of mix-dimensional integrations. *J. Mater. Chem. A* **2024**.
- (580) Park, S. M.; Wei, M.; Xu, J.; Atapattu, H. R.; Eickemeyer, F. T.; Darabi, K.; Grater, L.; Yang, Y.; Liu, C.; Teale, S. Engineering ligand reactivity enables high-temperature operation of stable perovskite solar cells. *Science* **2023**, *381* (6654), 209-215.
- (581) Han, T.-H.; Lee, J.-W.; Choi, C.; Tan, S.; Lee, C.; Zhao, Y.; Dai, Z.; De Marco, N.; Lee, S.-J.; Bae, S.-H. Perovskite-polymer composite cross-linker approach for highly-stable and efficient perovskite solar cells. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 520.
- (582) Zhang, H.; Ji, X.; Yao, H.; Fan, Q.; Yu, B.; Li, J. Review on efficiency improvement effort of perovskite solar cell. *Sol. Energy* **2022**, *233*, 421-434.
- (583) Zhang, J.; Tang, S.; Zhu, M.; Li, Z.; Cheng, Z.; Xiang, S.; Zhang, Z. The Role of Grain Boundaries in Organic-Inorganic Hybrid Perovskite Solar Cells and its Current Enhancement Strategies: A Review. *Energy Environ. Mater.* **2024**, e12696.
- (584) Zhang, S.; Ye, F.; Wang, X.; Chen, R.; Zhang, H.; Zhan, L.; Jiang, X.; Li, Y.; Ji, X.; Liu, S. Minimizing buried interfacial defects for efficient inverted perovskite solar cells. *Science* **2023**, *380* (6643), 404-409.
- (585) Park, S. M.; Wei, M.; Lempesis, N.; Yu, W.; Hossain, T.; Agosta, L.; Carnevali, V.; Atapattu, H. R.; Serles, P.; Eickemeyer, F. T. Low-loss contacts on textured substrates for inverted perovskite solar cells. *Nature* **2023**, *624* (7991), 289-294.
- (586) Ma, Y.; Ge, J.; Jen, A. K. Y.; You, J.; Liu, S. Polymer Boosts High Performance Perovskite Solar Cells: A Review. *Adv. Opt. Mater.* **2024**, *12* (1), 2301623.
- (587) Cheng, Q.; Chen, W.; Li, Y.; Li, Y. Recent Progress in Dopant-Free and Green Solvent-Processable Organic Hole Transport Materials for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Adv. Sci.* **2024**, 2307152.
- (588) Mathur, A.; Khamgaonkar, S.; Maheshwari, V. Copolymer Mediated Engineering of Halide Perovskites and Associated Devices: Current State and Future. *Adv. Phys. Res.* **2023**, 2200088.
- (589) Chen, Z.; Cheng, Q.; Chen, H.; Wu, Y.; Ding, J.; Wu, X.; Yang, H.; Liu, H.; Chen, W.; Tang, X.; et al. Perovskite Grain-Boundary Manipulation Using Room-Temperature Dynamic Self-Healing “Ligaments” for Developing Highly Stable Flexible Perovskite Solar Cells with 23.8% Efficiency. *Adv. Mater.* **2023**, *35* (18). DOI: 10.1002/adma.202300513.
- (590) Chen, Z.; Cheng, Q.; Chen, H.; Wu, Y.; Ding, J.; Wu, X.; Yang, H.; Liu, H.; Chen, W.; Tang, X. Perovskite grain-boundary manipulation using room-temperature dynamic self-healing “ligaments” for developing highly stable flexible perovskite solar cells with 23.8% efficiency. *Adv. Mater.* **2023**, *35* (18), 2300513.
- (591) Berton, N.; Nakar, R.; Schmaltz, B. DMPA-containing carbazole-based hole transporting materials for perovskite solar cells: Recent advances and perspectives. *Synth. Met.* **2019**, *252*, 91-106.
- (592) Radhakrishna, K.; Manjunath, S. B.; Devadiga, D.; Chetri, R.; Nagaraja, A. T. Review on Carbazole-Based Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cell. *ACS Applied Energy Materials* **2023**, *6* (7), 3635-3664.

- (593) Ren, Z.; Cui, Z.; Shi, X.; Wang, L.; Dou, Y.; Wang, F.; Lin, H.; Yan, H.; Chen, S. Poly (carbazole phosphonic acid) as a versatile hole-transporting material for pin perovskite solar cells and modules. *Joule* **2023**, 7 (12), 2894-2904.
- (594) Grazulevicius, J. V.; Strohriegl, P.; Pielichowski, J.; Pielichowski, K. Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications. *Progr. Polym. Sci.* **2003**, 28 (9), 1297-1353.
- (595) *Spiro-MeOTAD*. Merck KGaA, 2024. <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/search/spiro-meotad?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=Spiro-MeOTAD&type=product> (accessed 09.03.2024).
- (596) Frolova, L. A.; Davlethanov, A. I.; Dremova, N. N.; Zhidkov, I.; Akbulatov, A. F.; Kurmaev, E. Z.; Aldoshin, S. M.; Stevenson, K. J.; Troshin, P. A. Efficient and stable MAPbI₃-based perovskite solar cells using polyvinylcarbazole passivation. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, 11 (16), 6772-6778.
- (597) Zhou, J.; Hua, Y.; Long, B.; Huang, S.; Chen, X. High efficiency and stability of perovskite solar cells using MD-697 doped poly (9-vinyl carbazole) modified interface of PCBM/perovskite layers. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2023**, 34 (14), 1185.
- (598) Mathur, A.; Li, A.; Maheshwari, V. Hydrophobic–Hydrophilic Block Copolymer Mediated Tuning of Halide Perovskite Photosensitive Device Stability and Efficiency. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**.
- (599) Zong, Y.; Zhou, Y.; Zhang, Y.; Li, Z.; Zhang, L.; Ju, M.-G.; Chen, M.; Pang, S.; Zeng, X. C.; Pature, N. P. Continuous grain-boundary functionalization for high-efficiency perovskite solar cells with exceptional stability. *Chem* **2018**, 4 (6), 1404-1415.
- (600) Xiang, W.; Chen, Q.; Wang, Y.; Liu, M.; Huang, F.; Bu, T.; Wang, T.; Cheng, Y.-B.; Gong, X.; Zhong, J. Improved air stability of perovskite hybrid solar cells via blending poly (dimethylsiloxane)–urea copolymers. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5 (11), 5486-5494.
- (601) Tan, K. W.; Moore, D. T.; Saliba, M.; Sai, H.; Estroff, L. A.; Hanrath, T.; Snaith, H. J.; Wiesner, U. Thermally induced structural evolution and performance of mesoporous block copolymer-directed alumina perovskite solar cells. *ACS Nano* **2014**, 8 (5), 4730-4739.
- (602) Hu, D.; Fu, J.; Chen, S.; Li, J.; Yang, Q.; Gao, J.; Tang, H.; Kan, Z.; Duan, T.; Lu, S. Block copolymers as efficient cathode interlayer materials for organic solar cells. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2021**, 15, 571-578.
- (603) Park, S.; Shafian, S.; Lee, J.; Jo, S.; Jeon, S.; Lee, S.; Shangxian, D.; Ahn, H.; Kim, K.; Ryu, D. Y. High-Efficiency Structural Coloration Enabled by Defect-Free Block Copolymer Self-Assembly for a Solar Cell Distributed Bragg Reflector. *Adv. Opt. Mater.* **2023**, 11 (24), 2301357.
- (604) Munir, M.; Arbi, R.; Tan, J.; Oliveira, P.; Lee, S. I.; Scharber, M. C.; Sariciftci, N. S.; Xu, F.; Xu, G.; Turak, A. Leveraging Bromine-Induced Large Stokes Shift in Pyrrolidinium Perovskite Nanoparticles for Improved Organic Photovoltaic Performance. *ACS Appl. Nano Mater.* **2024**.
- (605) Mizuno, H.; Makita, K.; Sai, H.; Mochizuki, T.; Matsui, T.; Takato, H.; Muller, R.; Lackner, D.; Dimroth, F.; Sugaya, T. Integration of Si heterojunction solar cells with III–V solar cells by the Pd nanoparticle array-mediated “Smart Stack” approach. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14 (9), 11322-11329.
- (606) Park, Y.; Han, H.; Lee, H.; Kim, S.; Park, T. H.; Jang, J.; Kim, G.; Park, Y.; Lee, J.; Kim, D. Sub-30 nm 2D Perovskites Patterns via Block Copolymer Guided Self-Assembly for Color Conversion Optical Polarizer. *Small* **2023**, 19 (47), 2300568.
- (607) Zare, M.; Bigham, A.; Zare, M.; Luo, H.; Rezvani Ghomi, E.; Ramakrishna, S. pHEMA: An overview for biomedical applications. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, 22 (12), 6376.
- (608) Ke, B.-B.; Wan, L.-S.; Xu, Z.-K. Controllable construction of carbohydrate microarrays by site-directed grafting on self-organized porous films. *Langmuir* **2010**, 26 (11), 8946-8952.

- (609) Shen, L.; Garland, A.; Wang, Y.; Li, Z.; Bielawski, C. W.; Guo, A.; Zhu, X. Y. Two dimensional nanoarrays of individual protein molecules. *Small* **2012**, *8* (20), 3169-3174. DOI: 10.1002/sml.201200673 From NLM Medline.
- (610) Malmström, J.; Travas-Sejdic, J. Block copolymers for protein ordering. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (14).
- (611) Fontelo, R.; Reis, R. L.; Novoa-Carballal, R.; Pashkuleva, I. Preparation, properties, and bioapplications of block copolymer nanopatterns. *Adv. Healthc. Mater.* **2024**, *13* (1), 2301810.
- (612) Wang, J.; Rahman, M. M.; Abetz, C.; Abetz, V. Bovine serum albumin selective integral asymmetric isoporous membrane. *J. Membr. Sci.* **2020**, *604*, 118074.
- (613) Hirao, A.; Kato, H.; Yamaguchi, K.; Nakahama, S. Polymerization of monomers containing functional groups protected by trialkylsilyl groups. 5. Synthesis of poly (2-hydroxyethyl methacrylate) with a narrow molecular weight distribution by means of anionic living polymerization. *Macromolecules* **1986**, *19* (5), 1294-1299.
- (614) Mori, H.; Hirao, A.; Nakahama, S. Protection and polymerization of functional monomers. 21. Anionic living polymerization of (2, 2-dimethyl-1, 3-dioxolan-4-yl) methyl methacrylate. *Macromolecules* **1994**, *27* (1), 35-39.
- (615) Cheng, J.; Lawson, R. A.; Yeh, W.-M.; Jarnagin, N. D.; Tolbert, L. M.; Henderson, C. L. PS-b-PHEMA: synthesis, characterization, and processing of a high X polymer for directed self-assembly lithography. In *Alternative Lithographic Technologies V*, 2013; International Society for Optics and Photonics: Vol. 8680, p 86801W. DOI: 10.1117/12.2021417.
- (616) Mori, H.; Wakisaka, O.; Hirao, A.; Nakahama, S. Protection and polymerization of functional monomers, 23. Synthesis of well-defined poly (2-hydroxyethyl methacrylate) by means of anionic living polymerization of protected monomers. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195* (9), 3213-3224.
- (617) Lee, D. K.; Kim, Y. W.; Choi, J. K.; Min, B. R.; Kim, J. H. Preparation and characterization of proton-conducting crosslinked diblock copolymer membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107* (2), 819-824.
- (618) Schmidt, V.; Borsali, R.; Giacomelli, C. Nanostructure of polystyrene-b-poly (2-hydroxyethyl methacrylate) and derivatives with phosphonic diacid groups. *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 747-752.
- (619) Cheng, J. Toward sub-10 nm lithographic processes: epoxy-based negative tone molecular resists and directed self-assembly (DSA) of high χ block copolymers. Georgia Institute of Technology, 2013.
- (620) Wu, B.-H.; Zhu, L.-W.; Ou, Y.; Tang, W.; Wan, L.-S.; Xu, Z.-K. Systematic investigation on the formation of honeycomb-patterned porous films from amphiphilic block copolymers. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (4), 1971-1979.
- (621) Wang, J.; Rahman, M. M.; Abetz, C.; Rangou, S.; Zhang, Z.; Abetz, V. Novel post-treatment approaches to tailor the pore size of PS-b-PHEMA isoporous membranes. *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39* (18), 1800435.
- (622) Plank, M.; Hartmann, F.; Kuttich, B.; Kraus, T.; Gallei, M. Self-assembly of amphiphilic poly (2-hydroxyethyl methacrylate)-containing block copolymers in the vicinity of cellulose fibres. *Eur. Polym. J.* **2020**, *141*, 110059.
- (623) Wang, L.; Liang, X.; Xu, G.; Hu, J. Changeable wettability of electrospun membrane by adjusting self-assembly micelles structure of amphiphilic block copolymer. *Nano Select* **2022**, *3* (4), 874-881.
- (624) Roth, P. J.; Boyer, C.; Lowe, A. B.; Davis, T. P. RAFT polymerization and thiol chemistry: a complementary pairing for implementing modern macromolecular design. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32* (15), 1123-1143.
- (625) Thomas, C. S.; Xu, L.; Olsen, B. D. Kinetically controlled nanostructure formation in self-assembled globular protein-polymer diblock copolymers. *Biomacromolecules* **2012**, *13* (9), 2781-2792.

- (626) Ponte, J. F.; Sun, X.; Yoder, N. C.; Fishkin, N.; Laleau, R.; Coccia, J.; Lanieri, L.; Bogalhas, M.; Wang, L.; Wilhelm, S. Understanding how the stability of the thiol-maleimide linkage impacts the pharmacokinetics of lysine-linked antibody–maytansinoid conjugates. *Bioconjugate Chem.* **2016**, *27* (7), 1588-1598. DOI: 10.1021/acs.bioconjchem.6b00117.
- (627) Ferhati, X.; Jiménez-Moreno, E.; Hoyt, E. A.; Salluce, G.; Cabeza-Cabrerizo, M.; Navo, C. D.; Compañón, I.; Akkapeddi, P.; Matos, M. J.; Salaverri, N. Single Mutation on Trastuzumab Modulates the Stability of Antibody–Drug Conjugates Built Using Acetal-Based Linkers and Thiol-Maleimide Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (12), 5284-5294. DOI: 10.1021/jacs.1c07675.
- (628) Le Droumaguet, B.; Mantovani, G.; Haddleton, D. M.; Velonia, K. Formation of giant amphiphiles by post-functionalization of hydrophilic protein–polymer conjugates. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17* (19), 1916-1922.
- (629) Thomas, C. S.; Glassman, M. J.; Olsen, B. D. Solid-state nanostructured materials from self-assembly of a globular protein–polymer diblock copolymer. *ACS Nano* **2011**, *5* (7), 5697-5707.
- (630) Bitsch, C. V. Synthesis of amphiphilic BCPs via thiol-en-click-chemistry. Technische Universität Darmstadt, 2019.
- (631) Kamigaito, M.; Satoh, K. Stereoregulation in living radical polymerization. *Macromolecules* **2008**, *41* (2), 269-276.
- (632) Satoh, K.; Kamigaito, M. Stereospecific living radical polymerization: dual control of chain length and tacticity for precision polymer synthesis. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5120-5156.
- (633) Izzo, L.; Griffiths, P. C.; Nilmini, R.; King, S. M.; Wallom, K.-L.; Ferguson, E. L.; Duncan, R. Impact of polymer tacticity on the physico-chemical behaviour of polymers proposed as therapeutics. *Int. J. Pharm.* **2011**, *408* (1-2), 213-222.
- (634) Park, S.; Kim, Y.; Ahn, H.; Kim, J. H.; Yoo, P. J.; Ryu, D. Y. Giant gyroid and templates from high-molecular-weight block copolymer self-assembly. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 1-9.
- (635) Politakos, N.; Ntoukas, E.; Avgeropoulos, A.; Krikorian, V.; Pate, B. D.; Thomas, E. L.; Hill, R. M. Strongly segregated cubic microdomain morphology consistent with the double gyroid phase in high molecular weight diblock copolymers of polystyrene and poly(dimethylsiloxane). *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2009**, *47* (23), 2419-2427.
- (636) Lyu, X.; Yang, S.; Xiao, A.; Hou, P.; Zhang, W.; Pan, H.; Shen, Z.; Fan, X.; Zhou, Q. Ordered bicontinuous network structures regulated by orientational interactions in a rod-coil block copolymer. *Chinese J. Polym. Sci.* **2024**.
- (637) Lee, H.; Kim, J.; Park, M. J. Exploration of complex nanostructures in block copolymers. *Phys. Rev. Mater.* **2024**, *8* (2), 020302.
- (638) Tulić, S.; Waitz, T.; Čaplovičová, M.; Habler, G.; Vretenár, V.; Susi, T.; Skákalová, V. Catalytic graphitization of single-crystal diamond. *Carbon* **2021**, *185*, 300-313.
- (639) Németh, P.; McColl, K.; Smith, R. L.; Murri, M.; Garvie, L. A.; Alvaro, M.; Pécz, B. I.; Jones, A. P.; Corà, F.; Salzmann, C. G. Diamond-graphene composite nanostructures. *Nano Lett.* **2020**, *20* (5), 3611-3619.
- (640) Moschovas, D.; Manesi, G.-M.; Karydis-Messinis, A.; Zapsas, G.; Ntetsikas, K.; Zafeiropoulos, N. E.; Piryazev, A. A.; Thomas, E. L.; Hadjichristidis, N.; Ivanov, D. A. Alternating gyroid network structure in an abc miktoarm terpolymer comprised of polystyrene and two polydienes. *Nanomater.* **2020**, *10* (8), 1497.
- (641) Lee, H.; Kwon, S.; Min, J.; Jin, S.-M.; Hwang, J. H.; Lee, E.; Lee, W. B.; Park, M. J. Thermodynamically stable plumber's nightmare structures in block copolymers. *Science* **2024**, *383* (6678), 70-76.
- (642) Chu, C.-Y.; Lin, W.-F.; Tsai, J.-C.; Lai, C.-S.; Lo, S.-C.; Chen, H.-L.; Hashimoto, T. Order–order transition between equilibrium ordered bicontinuous nanostructures of double diamond and double gyroid in stereoregular block copolymer. *Macromolecules* **2012**, *45* (5), 2471-2477.
- (643) Bates, F. S. Network Phases in Block Copolymer Melts. *MRS Bull.* **2005**, *30* (7), 525-532.

- (644) Heinze, T.; El Seoud, O. A.; Koschella, A.; Heinze, T.; El Seoud, O. A.; Koschella, A. Production and characteristics of cellulose from different sources. In *Cellulose derivatives: Synthesis, structure, and properties*, Springer Cham, 2018; pp 1-38.
- (645) Saka, S. 2.2 Cotton fibers as natural raw materials for cellulose acetate production. In *Macromolecular Symposia*, 2004; Wiley Online Library: Vol. 208, pp 29-36.
- (646) Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H. P.; Bohn, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (22), 3358-3393. DOI: 10.1002/anie.200460587.
- (647) Merk, S.; Blume, A.; Riederer, M. Phase behaviour and crystallinity of plant cuticular waxes studied by Fourier transform infrared spectroscopy. *Planta* **1997**, *204*, 44-53.
- (648) Wiśniewska, S. K.; Nalaskowski, J.; Witka-Jeżewska, E.; Hupka, J.; Miller, J. D. Surface properties of barley straw. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2003**, *29* (2-3), 131-142.
- (649) Xiao, B.; Sun, X. F.; Sun, R. C. Extraction and characterization of lipophilic extractives from rice straw. I. Chemical composition. *J. Wood Chem. Technol.* **2001**, *21* (4), 397-411.
- (650) España, L.; Heredia-Guerrero, J. A.; Segado, P.; Benítez, J. J.; Heredia, A.; Domínguez, E. Biomechanical properties of the tomato (*Solanum lycopersicum*) fruit cuticle during development are modulated by changes in the relative amounts of its components. *New Phytol.* **2014**, *202* (3), 790-802.
- (651) Inglesby, M. K.; Gray, G. M.; Wood, D. F.; Gregorski, K. S.; Robertson, R. G.; Sabellano, G. P. Surface characterization of untreated and solvent-extracted rice straw. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2005**, *43* (2), 83-94.
- (652) Geminiani, L.; Campione, F. P.; Corti, C.; Luraschi, M.; Motella, S.; Recchia, S.; Rampazzi, L. Differentiating between Natural and Modified Cellulosic Fibres Using ATR-FTIR Spectroscopy. *Heritage* **2022**, *5* (4).
- (653) Pajares, E.; Maestu, J. F.; Fernandez-de-Mendiola, I.; Silvan, U.; Costa, P.; Agirrezabal-Telleria, I.; Tubio, C. R.; Corona-Galván, S.; Lanceros-Mendez, S. Strategies for Improving Sustainability in the Development of High-Performance Styrenic Block Copolymers by Developing Blends with Cellulose Derivatives. *Polymers* **2024**, *16* (6), 856.
- (654) Zhou, J.; Li, H.; Li, Y.; Li, X. V-Shaped amphiphilic polymer brushes grafted on cellulose nanocrystals: Synthesis, characterization and properties. *J. Phys. Chem. Solids* **2021**, *154*, 110056.
- (655) Eskandari, P.; Roghani-Mamaqani, H.; Salami-Kalajahi, M.; Abousalman-Rezvani, Z. Modification of cellulose nanocrystal with dual temperature-and CO₂-responsive block copolymers for ion adsorption applications. *J. Mol. Liq.* **2020**, *310*, 113234.
- (656) Utsel, S.; Bruce, C.; Pettersson, T. r.; Fogelström, L.; Carlmark, A.; Malmström, E.; Wågberg, L. Physical tuning of cellulose-polymer interactions utilizing cationic block copolymers based on PCL and quaternized PDMAEMA. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (12), 6796-6807.
- (657) Kloser, E.; Gray, D. G. Surface grafting of cellulose nanocrystals with poly (ethylene oxide) in aqueous media. *Langmuir* **2010**, *26* (16), 13450-13456.
- (658) Zhang, J.; Li, M.-C.; Zhang, X.; Ren, S.; Dong, L.; Lee, S.; Cheng, H.; Lei, T.; Wu, Q. Surface modified cellulose nanocrystals for tailoring interfacial miscibility and microphase separation of polymer nanocomposites. *Cellulose* **2019**, *26* (7), 4301-4312.
- (659) Tercjak, A.; Gutierrez, J.; Mondragon, G.; Mondragon, I. Cellulose nanocrystals and Au nanoparticles well-dispersed in a poly (styrene-b-ethylene oxide) block copolymer matrix. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (45), 22180-22185.
- (660) Builes, D. H.; Labidi, J.; Eceiza, A.; Mondragon, I.; Tercjak, A. Unsaturated polyester nanocomposites modified with fibrillated cellulose and PEO-b-PPO-b-PEO block copolymer. *Compos. Sci. Technol.* **2013**, *89*, 120-126.
- (661) Kamitakahara, H.; Baba, A.; Yoshinaga, A.; Suhara, R.; Takano, T. Synthesis and crystallization-induced microphase separation of cellulose triacetate-block-poly (γ -benzyl-L-glutamate). *Cellulose* **2014**, *21* (5), 3323-3338.

- (662) Rueda, L.; Saralegui, A.; d'Arlas, B. F.; Zhou, Q.; Berglund, L. A.; Corcuera, M.; Mondragon, I.; Eceiza, A. Cellulose nanocrystals/polyurethane nanocomposites. Study from the viewpoint of microphase separated structure. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *92* (1), 751-757.
- (663) Noormohammadi, F.; Nourany, M.; Sadeghi, G. M. M.; Wang, P.-Y.; Shahsavarani, H. The role of cellulose nanowhiskers in controlling phase segregation, crystallization and thermal stimuli responsiveness in PCL-PEGx-PCL block copolymer-based PU for human tissue engineering applications. *Carbohydr. Polym.* **2021**, *252*, 117219.
- (664) Li, T.; Chen, C.; Brozena, A. H.; Zhu, J.; Xu, L.; Driemeier, C.; Dai, J.; Rojas, O. J.; Isogai, A.; Wågberg, L. Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material. *Nature* **2021**, *590* (7844), 47-56.
- (665) *Biosynthetic Cellulose Solutions by Jenacell*. JeNaCell - An Evonik company, <https://www.jenacell.com/en> (accessed 24.03.2024).
- (666) Hashimoto, T.; Mitsumura, N.; Yamaguchi, D.; Takenaka, M.; Morita, H.; Kawakatsu, T.; Doi, M. Nonequilibrium helical-domain morphology in diblock copolymer systems. *Polymer* **2001**, *42* (20), 8477-8481.
- (667) Ahmed, R.; Patra, S. K.; Hamley, I. W.; Manners, I.; Faul, C. F. Tetragonal and helical morphologies from polyferrocenylsilane block polyelectrolytes via ionic self-assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (7), 2455-2458. DOI: 10.1021/ja312318d From NLM PubMed-not-MEDLINE.
- (668) Siddique, S. K.; Sadek, H.; Lee, T.-L.; Manesi, G.-M.; Avgeropoulos, A.; Wang, C.-W.; Lee, C.-C.; Thomas, E. L.; Ho, R.-M. Topological effect on mechanical properties of self-assembled block copolymer. *Giant* **2024**, *17*, 100205.
- (669) Demirelli, K.; Coşkun, M.; Kaya, E. A detailed study of thermal degradation of poly (2-hydroxyethyl methacrylate). *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *72* (1), 75-80.
- (670) Schäfer, C. G.; Gallei, M.; Hellmann, G. P.; Biesalski, M.; Rehahn, M. Multi-stimuli-responsive elastomeric opal films: Processing, optics, and applications. In *Nanoengineering: Fabrication, Properties, Optics, and Devices X*, 2013; SPIE: Vol. 8816, pp 116-128.
- (671) Schäfer, C. G.; Viel, B.; Hellmann, G. P.; Rehahn, M.; Gallei, M. Thermo-cross-linked elastomeric opal films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (21), 10623-10632.
- (672) Sveinbjornsson, B. R.; Weitekamp, R. A.; Miyake, G. M.; Xia, Y.; Atwater, H. A.; Grubbs, R. H. Rapid self-assembly of brush block copolymers to photonic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2012**, *109* (36), 14332-14336. DOI: 10.1073/pnas.1213055109.
- (673) Yu, Y.-G.; Chae, C.-G.; Kim, M.-J.; Seo, H.-B.; Grubbs, R. H.; Lee, J.-S. Precise synthesis of bottlebrush block copolymers from ω -end-norbornyl polystyrene and poly (4-tert-butoxystyrene) via living anionic polymerization and ring-opening metathesis polymerization. *Macromolecules* **2018**, *51* (2), 447-455.
- (674) Bosq, N.; Guigo, N.; Persello, J.; Sbirrazzuoli, N. Melt and glass crystallization of PDMS and PDMS silica nanocomposites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (17), 7830-7840.
- (675) Li, X.; Becquart, F.; Taha, M.; Majesté, J.-C.; Chen, J.; Zhang, S.; Mignard, N. Tuning the thermoreversible temperature domain of PTMC-based networks with thermosensitive links concentration. *Soft Matter* **2020**, *16* (11), 2815-2828.
- (676) Oh, J.; Shin, M.; Kim, I. S.; Suh, H. S.; Kim, Y.; Kim, J. K.; Bang, J.; Yeom, B.; Son, J. G. Shear-Rolling Process for Unidirectionally and Perpendicularly Oriented Sub-10-nm Block Copolymer Patterns on the 4 in Scale. *ACS Nano* **2021**.
- (677) Nam, C.; Son, J. G.; Kim, Y.; Lee, W. B. Molecular dynamics study of shear-induced lamellar alignment of ABA triblock copolymer thin films. *Soft Matter* **2023**, *19* (23), 4297-4303.
- (678) Puig, J.; Elías, F.; Aragón Sánchez, J.; Cortés Maldonado, R.; Rumi, G.; Nieva, G.; Pedrazzini, P.; Kolton, A. B.; Fasano, Y. Anisotropic suppression of hyperuniformity of elastic systems in media with planar disorder. *Communications Materials* **2022**, *3* (1), 32.

- (679) Zhang, H.; Zhao, Z.; McGonigal, P. R.; Ye, R.; Liu, S.; Lam, J. W.; Kwok, R. T.; Yuan, W. Z.; Xie, J.; Rogach, A. L. Clusterization-triggered emission: Uncommon luminescence from common materials. *Mater. Today* **2020**, *32*, 275-292.
- (680) Tang, Y.; Tang, B. Z. *Aggregation-Induced Emission*; Springer, 2022.
- (681) Yoshimura, T.; Morishita, T.; Agata, Y.; Nagashima, K.; Wylie, K.; Nabae, Y.; Hayakawa, T.; Ouchi, M. Long-Range Ordered Lamellar Formation with Lower Molecular Weight PS-PMMA Block Copolymers: Significant Effects of Discrete Oligopeptides at the Junction. *Macromolecules* **2022**, *55* (6), 2148-2159. DOI: 10.1021/acs.macromol.1c02569.
- (682) Yu, B.; Li, R.; Segalman, R. A. Tuning the Double Gyroid Phase Window in Block Copolymers via Polymer Chain Conformation Near the Interface. *Macromolecules* **2021**, *54* (12), 5388-5396. DOI: 10.1021/acs.macromol.1c00048.
- (683) de Giovanetti, M.; Hopen Eliasson, S. H.; Castro, A. C.; Eisenstein, O.; Cascella, M. Morphological plasticity of LiCl clusters interacting with Grignard reagent in tetrahydrofuran. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145* (30), 16305-16309.
- (684) Hao, C.; Zhao, Y.; Dong, X.; Zhou, Y.; Xu, Y.; Wang, D.; Lai, G.; Jiang, J. Anomalous rheological behavior of poly (1-vinyl-2-pyrrolidone) and CuCl₂ in solution and their interactions in solid composites. *Polym. Int.* **2009**, *58* (8), 906-911. DOI: 10.1002/pi.2611.
- (685) Yang, C. T.; Han, J.; Liu, J.; Li, Y.; Zhang, F.; Yu, H. Z.; Hu, S.; Wang, X. Pd-Catalyzed Vinylation of Aryl Halides with Inexpensive Organosilicon Reagents Under Mild Conditions. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24* (41), 10324-10328.
- (686) Xi, Z.; Liu, F.; Zhou, Y.; Chen, W. CuI/L (L= pyridine-functionalized 1, 3-diketones) catalyzed C–N coupling reactions of aryl halides with NH-containing heterocycles. *Tetrahedron* **2008**, *64* (19), 4254-4259.
- (687) Cedzich, M. Establishment of the anionic polymerization of 9H-(4-vinylphenyl)carbazole. Technische Universität Darmstadt Darmstadt, 2020.
- (688) Netherton, M. R.; Fu, G. C. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of unactivated alkyl electrophiles with organometallic compounds. *Palladium in organic synthesis* **2005**, 85-108.
- (689) Hatanaka, Y.; Hiyama, T. Highly selective cross-coupling reactions of organosilicon compounds mediated by fluoride ion and a palladium catalyst. *Synlett* **1991**, *1991* (12), 845-853.
- (690) Espinet, P.; Echavarren, A. M. The mechanisms of the Stille reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (36), 4704-4734.
- (691) SciFinder. Search in reference for the drawn structure of 9 (4 ethylphenyl)-9H-carbazole. <https://scifinder-n.cas.org/search/reference/670cc708fd476a7ab85294f1/1> (accessed 2022 30.12.2022).
- (692) Watanabe, H.; Kanazawa, A.; Okumoto, S.; Aoshima, S. Role of the Counteranion in the Stereospecific Living Cationic Polymerization of N-Vinylcarbazole and Vinyl Ethers: Mechanistic Investigation and Synthesis of Stereo-Designed Polymers. *Macromolecules* **2022**.
- (693) Migliore, N.; Araya-Hermosilla, E.; Scheutz, G. M.; Sumerlin, B. S.; Pucci, A.; Raffa, P. Synthesis of poly (1-vinylimidazole)-block-poly (9-vinylcarbazole) copolymers via RAFT and their use in chemically responsive graphitic composites. *J. Polym. Sci.* **2022**, *60* (4), 674-687.
- (694) Li, C.; Wang, Y.; Sun, D.; Li, H.; Sun, X.; Ma, D.; Ren, Z.; Yan, S. Thermally activated delayed fluorescence pendant copolymers with electron-and hole-transporting spacers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (6), 5731-5739.
- (695) Vaitusionak, A. A.; Vasilenko, I. V.; Sych, G.; Kashina, A. V.; Simokaitiene, J.; Grazulevicius, J. V.; Kostjuk, S. V. Atom-transfer radical homo- and copolymerization of carbazole-substituted styrene and perfluorostyrene. *Eur. Polym. J.* **2020**, *134*, 109843. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109843.

-
- (696) Eichhorn, J.; Klein, M.; Romanenko, I.; Schacher, F. H. Synthesis of block copolymers containing 3-chloro-2-hydroxypropyl methacrylate by NMP—a versatile platform for functionalization. *Polym. Chem.* **2022**, *13* (30), 4421-4435.
- (697) Wi, D.; Kim, J.; Lee, H.; Kang, N.-G.; Lee, J.; Kim, M.-J.; Lee, J.-S.; Ree, M. Finely tuned digital memory modes and performances in diblock copolymer devices by well-defined lamellar structure formation and orientation control. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (10), 2017-2027.
- (698) Kang, B.-G. Well-Defined ABA Triblock Copolymers Containing Carbazole and Ethynyl Groups: Living Anionic Polymerization, Postpolymerization Modification, and Thermal Cross-Linking. *Macromol. Res.* **2021**, *29* (7), 470-476.
- (699) Lee, K.; Kim, D. A theoretical study of carbazole dimers: Does carbazole form an excimer that undermines the performance of organic light emitting diodes? *Int. J. Quantum Chem.* **2020**, *120* (19), e26363.
- (700) Etherington, M. K.; Kukhta, N. A.; Higginbotham, H. F.; Danos, A.; Bismillah, A. N.; Graves, D. R.; McGonigal, P. R.; Haase, N.; Morherr, A.; Batsanov, A. S. Persistent dimer emission in thermally activated delayed fluorescence materials. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (17), 11109-11117.
- (701) Saibal, B.; Chithiravel, S.; Asha, S. K. P4VP and oligo (phenylenevinylene)-perylenebisimide mixed donor-acceptor supramolecular comb polymer complexes with improved charge carrier mobility. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54* (15), 2403-2412.
- (702) Huang, C.-F.; Kuo, S.-W.; Chen, J.-K.; Chang, F.-C. Synthesis and characterization of polystyrene-*b*-poly (4-vinyl pyridine) block copolymers by atom transfer radical polymerization. *Journal of Polymer Research* **2005**, *12*, 449-456.



7 Anhang

7.1 Analytik Monomersynthese von *N*-(*p*-Vinylphenyl)carbazol

7.1.1 NMR-Spektren

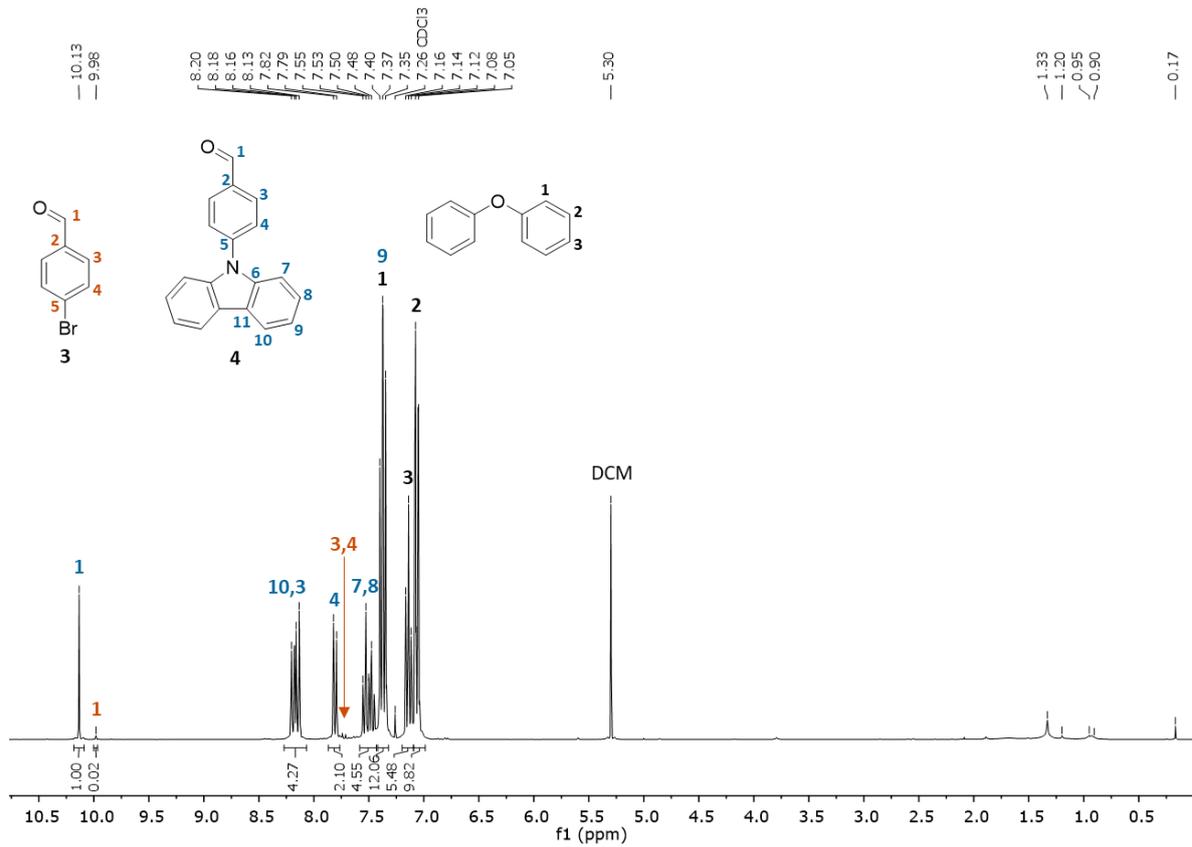


Abbildung 7-1: ¹H-NMR-Spektrum 4-(9H-Carbazol-9-yl)benzaldehyd **4** bei 300 MHz in CDCl₃ (Reaktionsmischung).

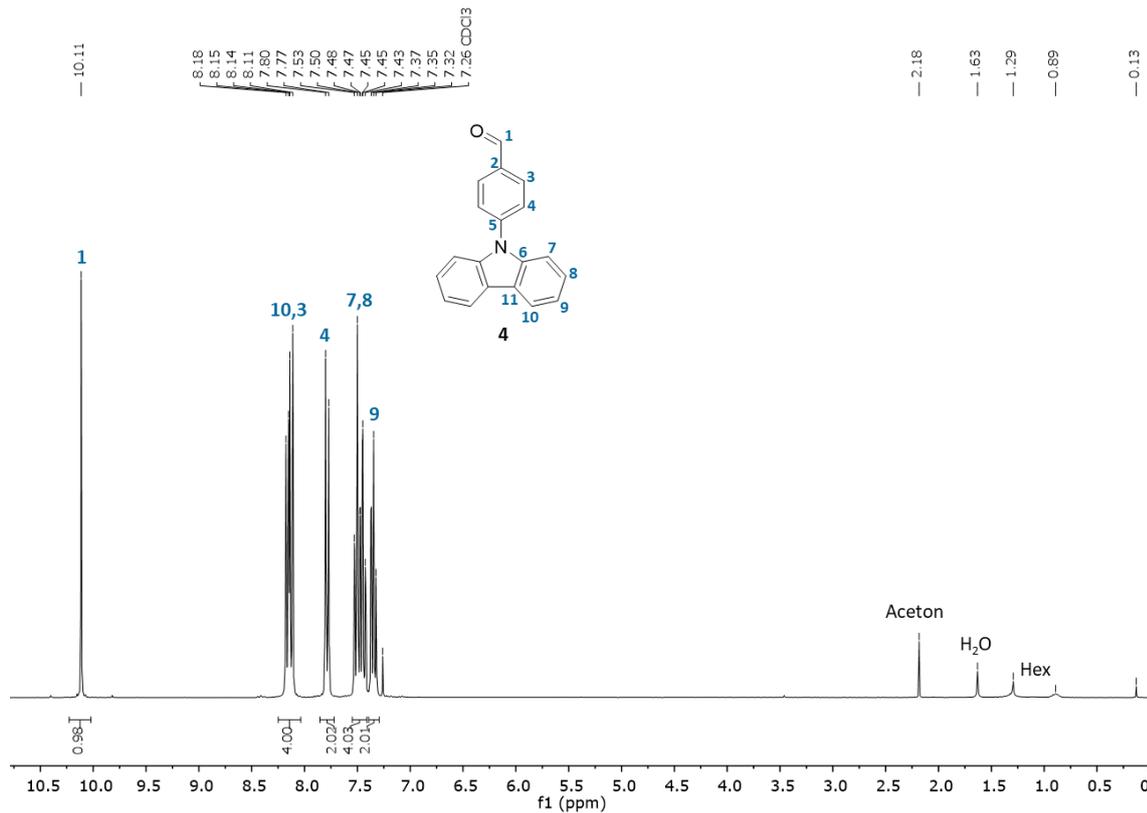


Abbildung 7-2: ¹H-NMR-Spektrum von 4-(9H-Carbazol-9-yl)benzaldehyd 4 bei 300 MHz in CDCl₃ (kristallisiert aus Aceton).

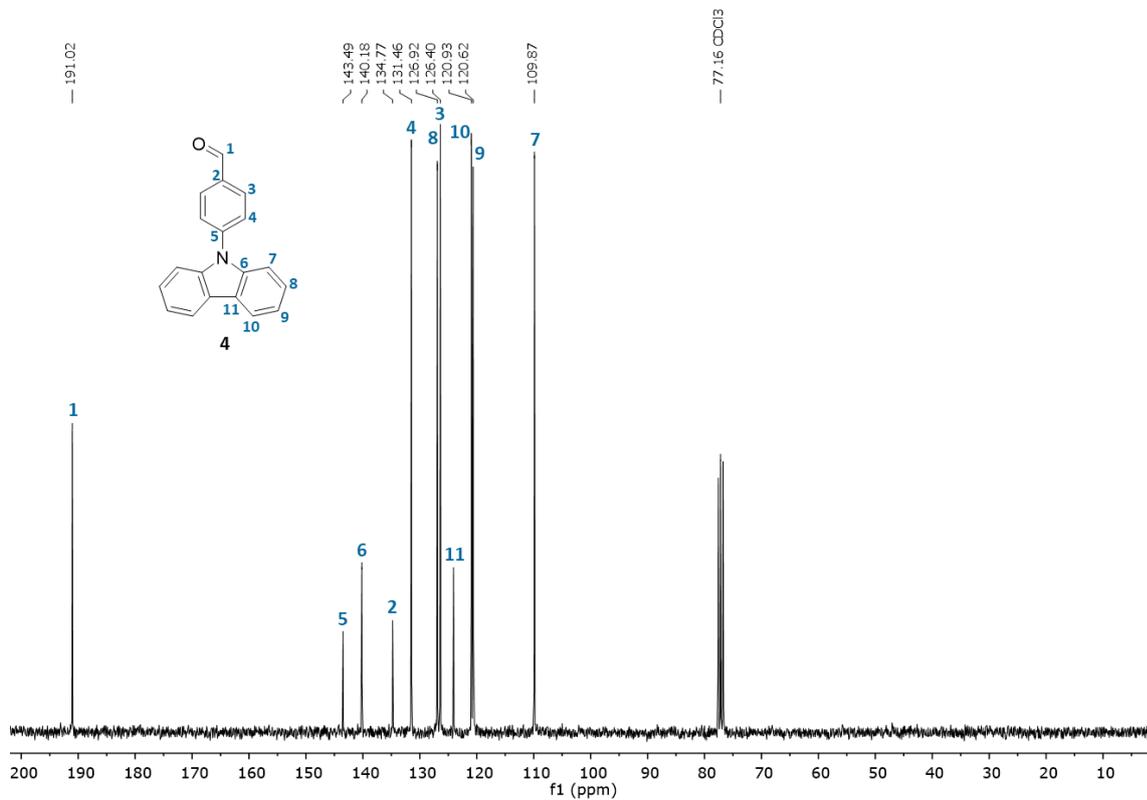


Abbildung 7-3: ¹³C-NMR-Spektrum von 4-(9H-Carbazol-9-yl)benzaldehyd 4 bei 300 MHz in CDCl₃ (kristallisiert aus Aceton).

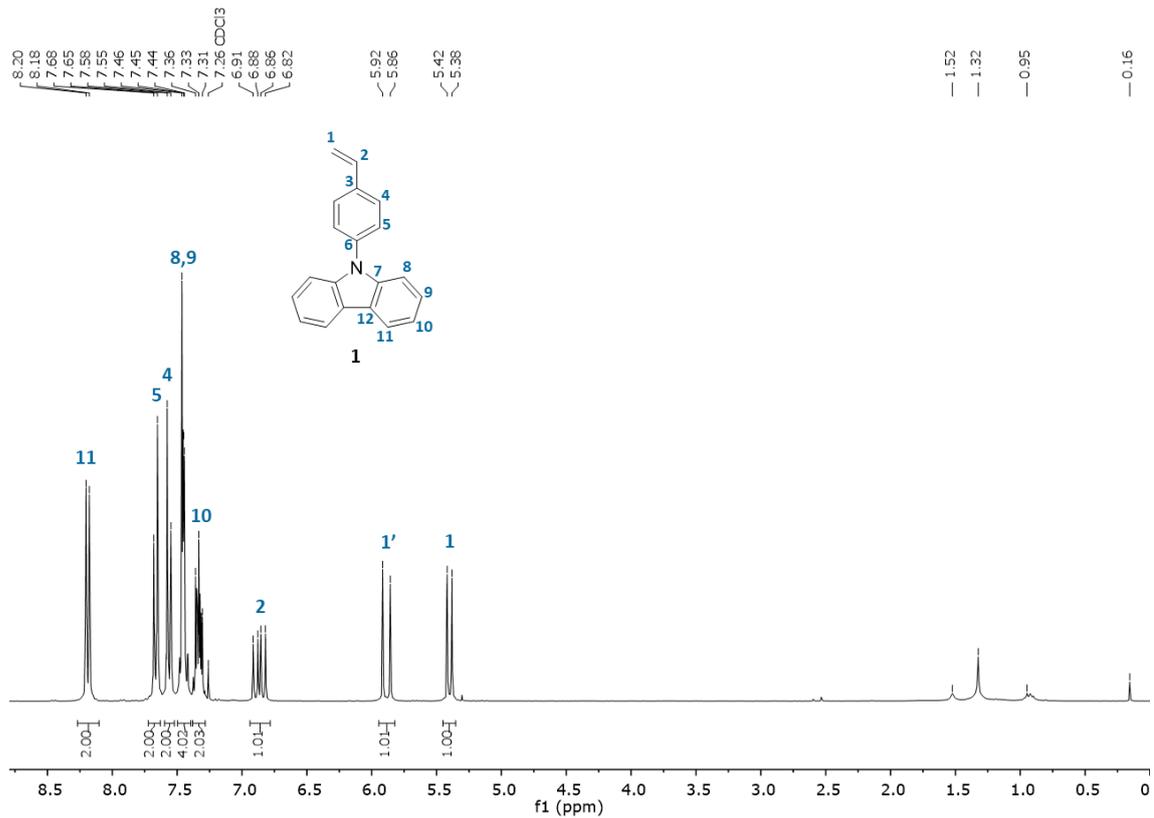


Abbildung 7-4: ¹H-NMR-Spektrum von 9-(4-Ethylphenyl)-9H-carbazol **1** bei 300 MHz in CDCl₃ hergestellt über die Aldehyd-Synthesestrategie.

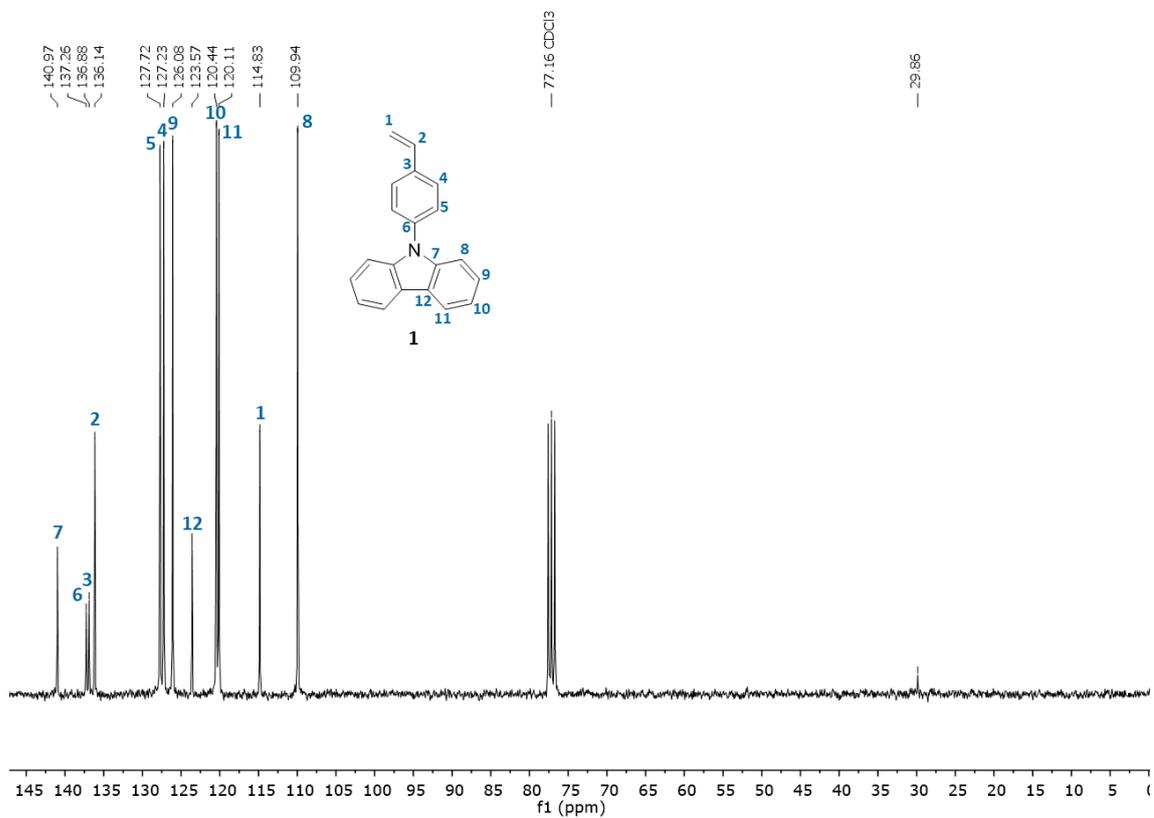


Abbildung 7-5: ¹³C-NMR-Spektrum von 9-(4-Ethylphenyl)-9H-carbazol **1** bei 300 MHz in CDCl₃ hergestellt über die Aldehyd-Synthesestrategie.

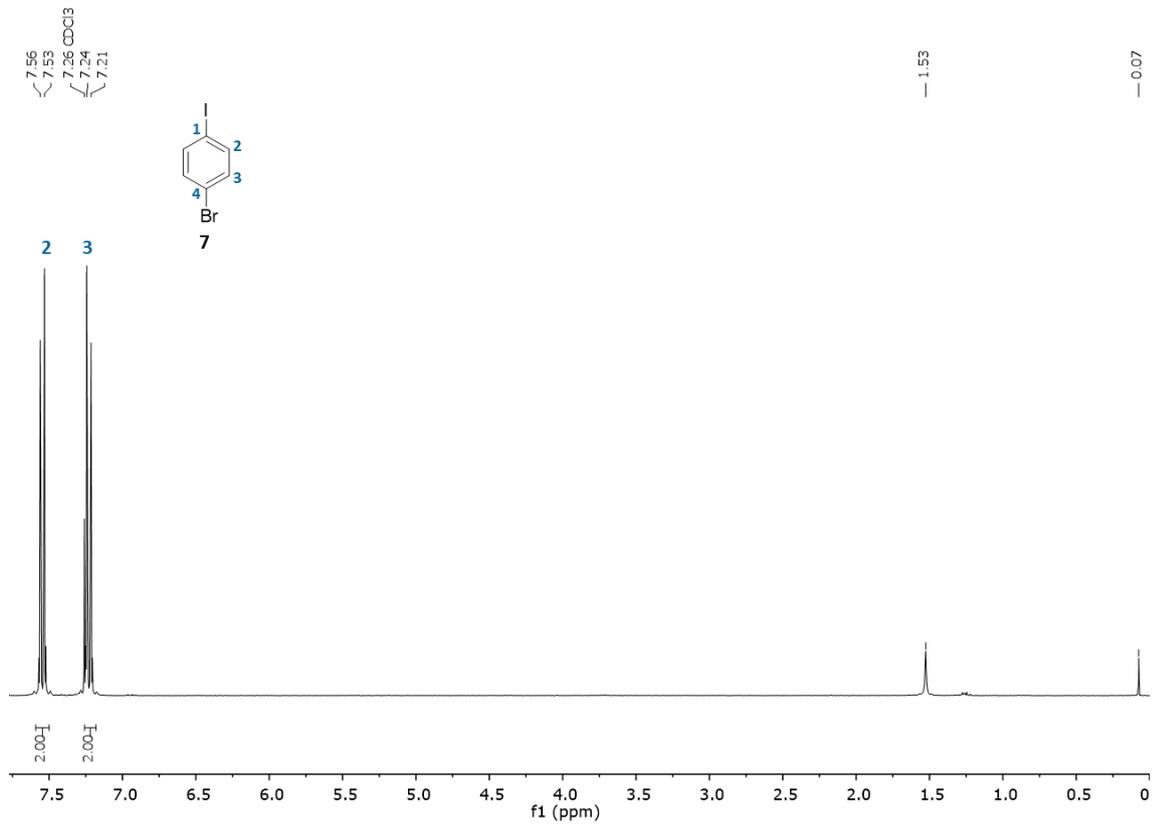


Abbildung 7-6: ¹H-NMR-Spektrum von 1-Brom-4-iod-benzol 7 bei 300 MHz in CDCl₃ (kristallisiert aus Hexan).

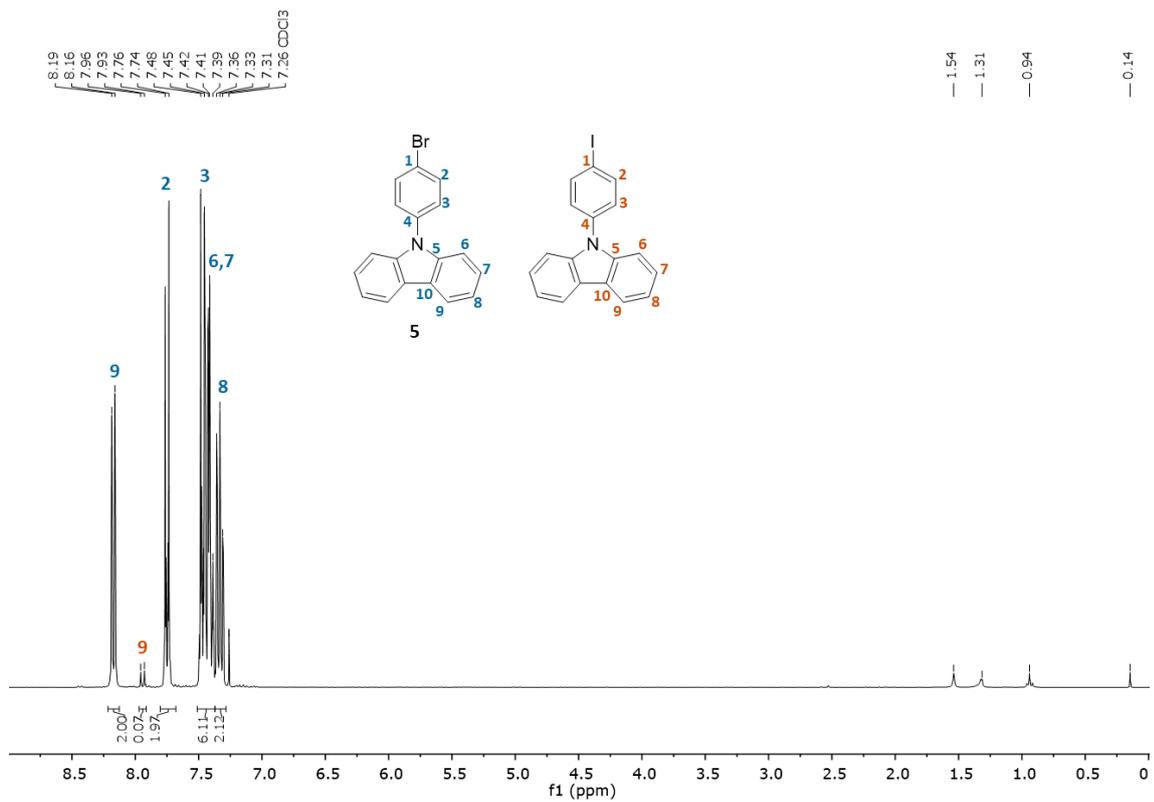


Abbildung 7-7: ¹H-NMR-Spektrum von 9-(4-Bromophenyl)-9H-carbazole 5 bei 300 MHz in CDCl₃ (kristallisiert aus Hexan).

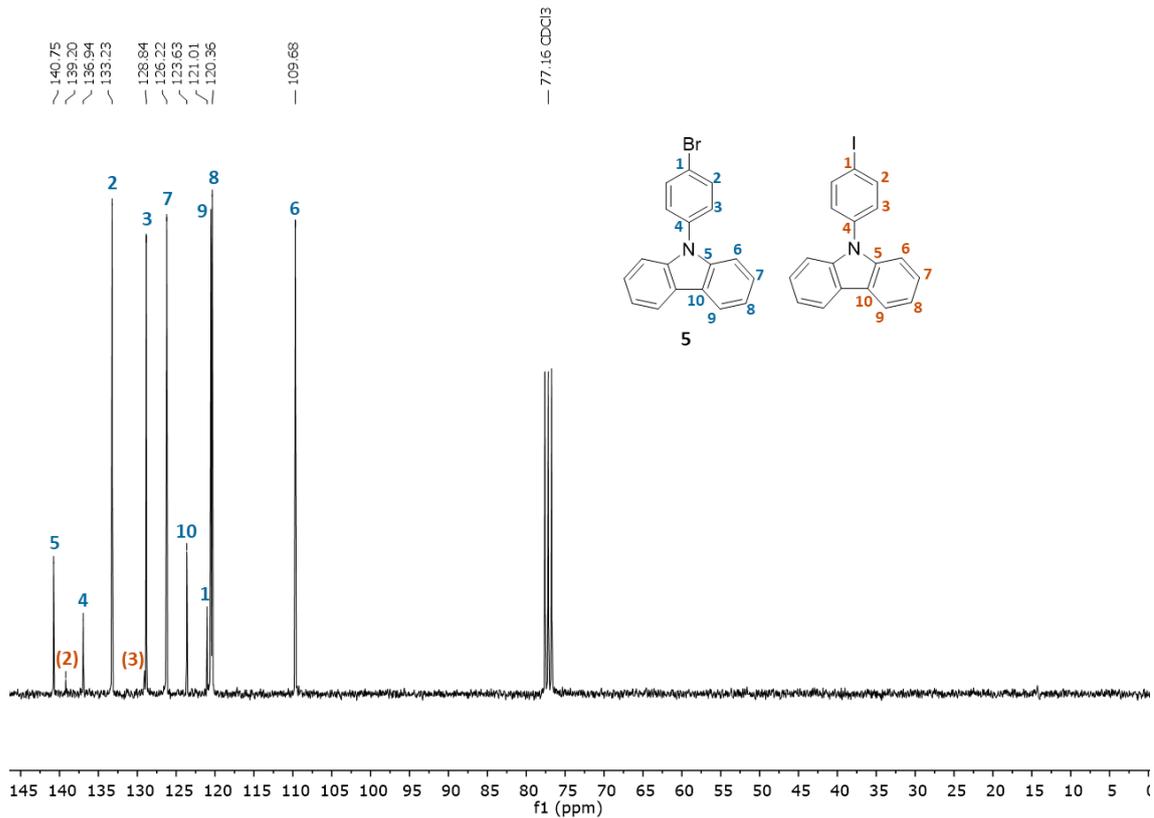


Abbildung 7-8: ¹³C-NMR-Spektrum von 9-(4-Bromophenyl)-9H-carbazol 5 bei 300 MHz in CDCl₃ (kristallisiert in Hexan).

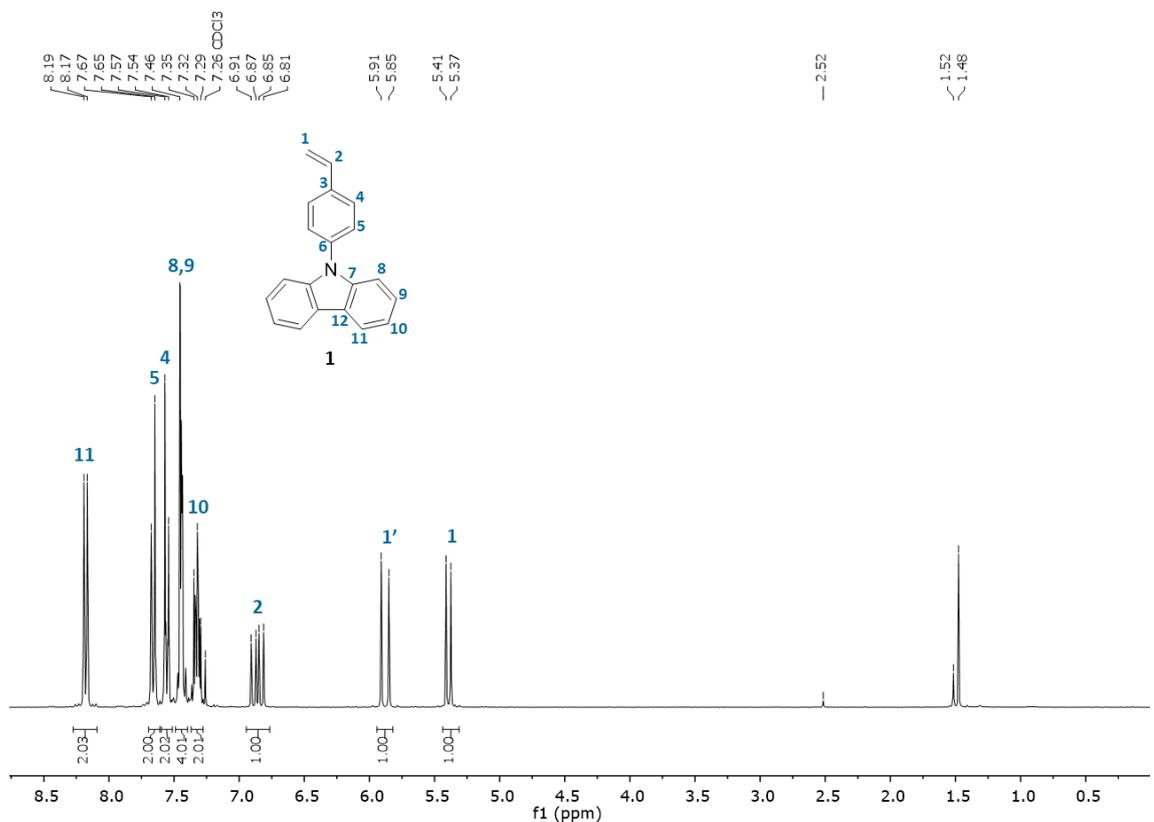


Abbildung 7-9: ¹H-NMR-Spektrum von 9-(4-Ethylphenyl)-9H-carbazol 1 bei 300 MHz in CDCl₃ hergestellt über die Halogenid-Synthesestrategie.

7.1.2 Massenspektren

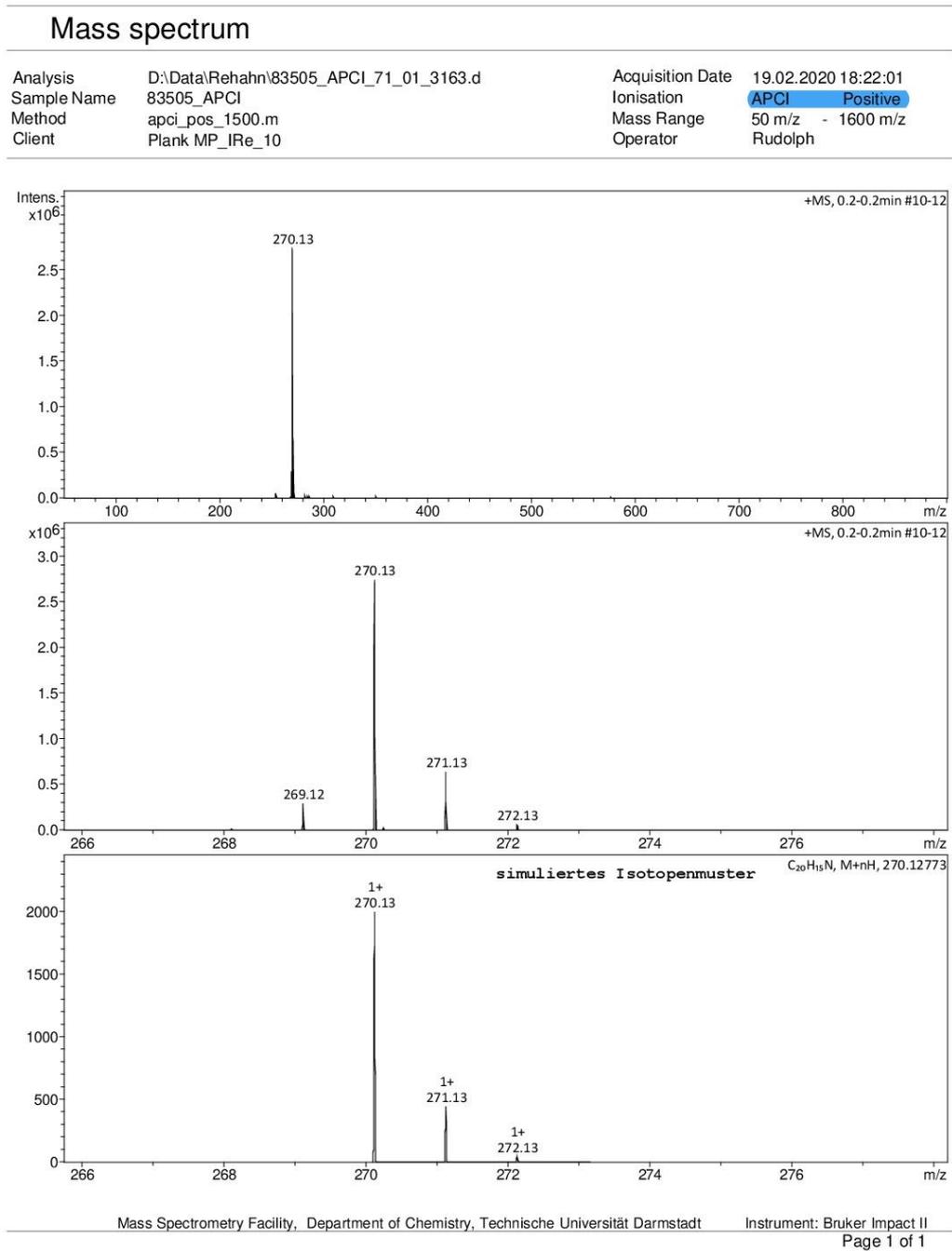
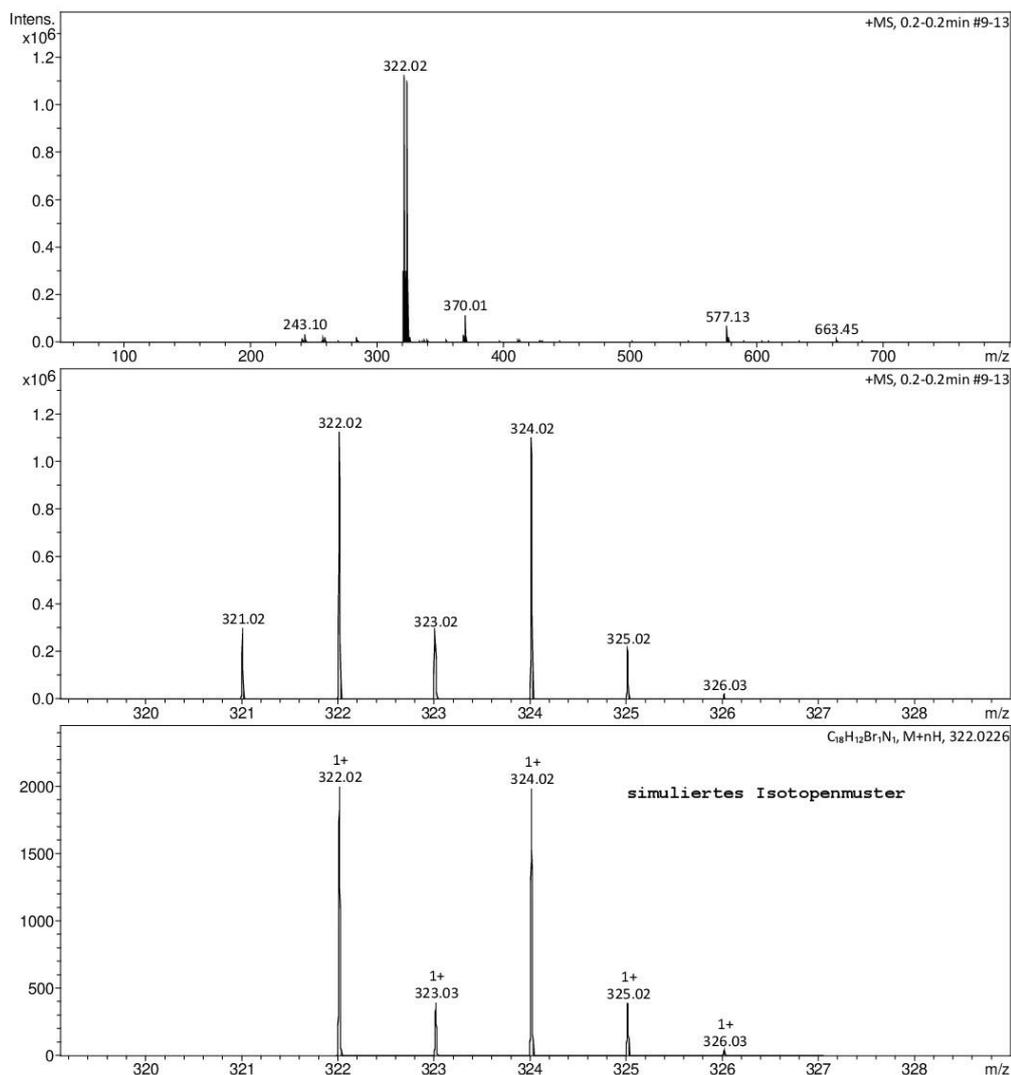


Abbildung 7-10: Massenspektrum von 9-(4-Ethylphenyl)-9H-carbazol **1** (kristallisiert aus Hexan) im positiven APCI-Modus hergestellt über die Aldehyd-Synthesestrategie.

Mass spectrum

Analysis D:\Data\Rehahn\83504_APCI_72_01_3167.d
Sample Name 83504_APCI
Method apci_pos_1500.m
Client Plank MP_IRe_11

Acquisition Date 19.02.2020 18:38:35
Ionisation APCI Positive
Mass Range 50 m/z - 1600 m/z
Operator Rudolph



Mass Spectrometry Facility, Department of Chemistry, Technische Universität Darmstadt

Instrument: Bruker Impact II

Page 1 of 1

Abbildung 7-11: Massenspektrum von 9-(4-Bromophenyl)-9H-carbazole 5 im positiven APCI-Modus (kristallisiert in Hexan).

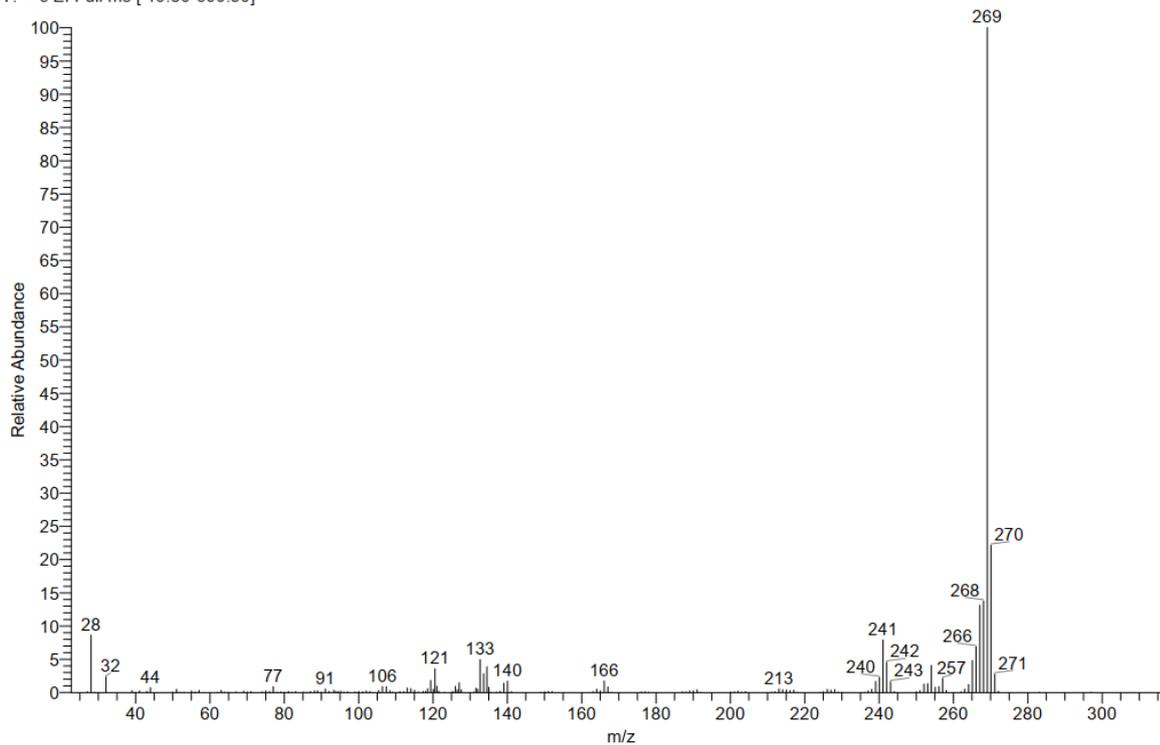
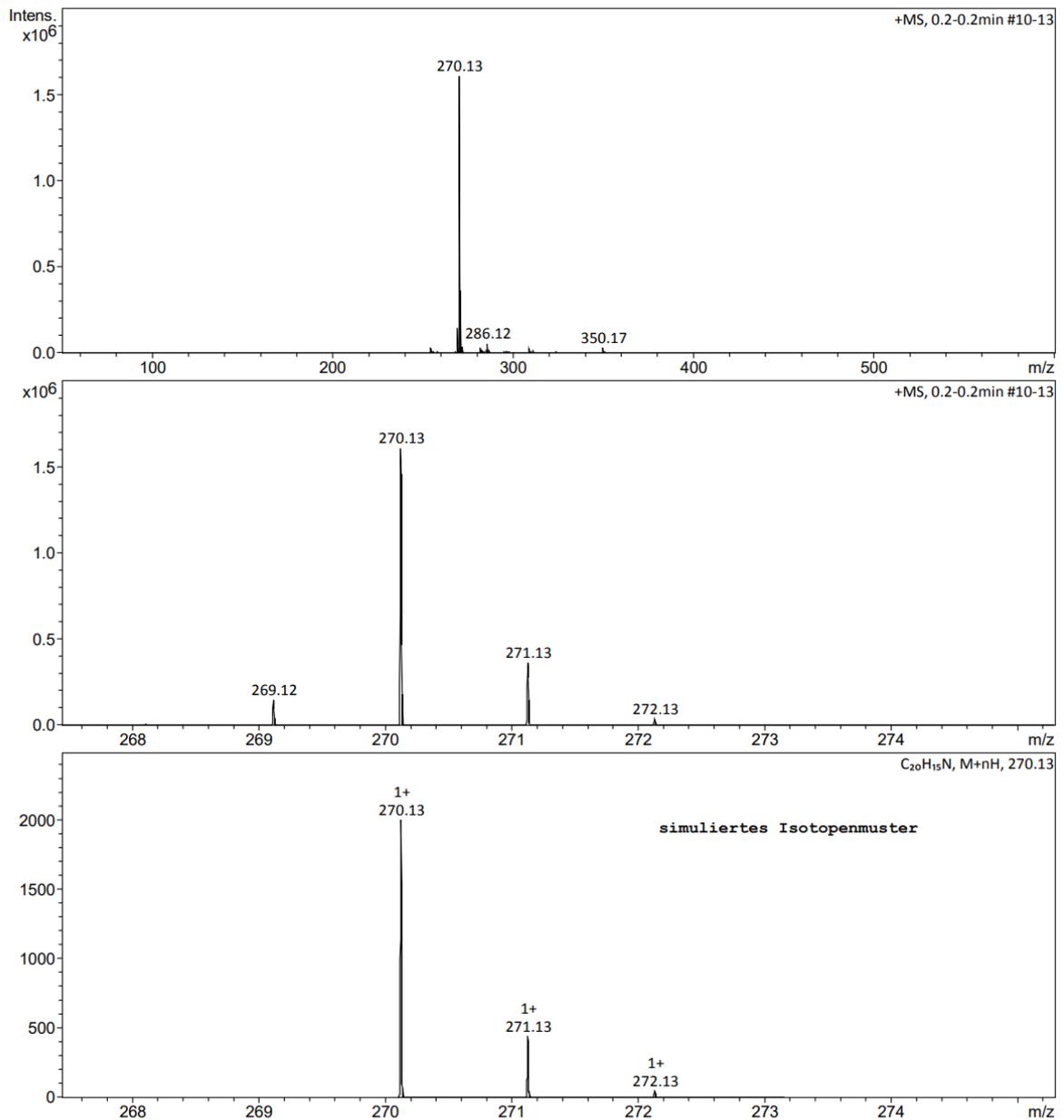


Abbildung 7-12: Massenspektrum von 9-(4-Ethylphenyl)-9H-carbazol **1** (kristallisiert aus Hexan) im positiven EI-Modus hergestellt über die Halogenid-Synthesestrategie.

Mass spectrum

Analysis D:\Data\Rehahn\85397_APCI_P1-B-1_01_6745.d
Sample Name 85397_APCI
Method apci_pos_1500.m
Client Cedzich MPMC_04_PUK

Acquisition Date 06.11.2020 11:21:40
Ionisation APCI Positive
Mass Range 50 m/z - 1600 m/z
Operator Rudolph



Mass Spectrometry Facility, Department of Chemistry, Technische Universität Darmstadt

Instrument: Bruker Impact II

Page 1 of 1

Abbildung 7-13: Massenspektrum von 9-(4-Ethylphenyl)-9H-carbazol **1** (kristallisiert aus Hexan) im positiven APCI-Modus hergestellt über die Halogenid-Synthesestrategie.

7.2 Cyclovoltammogramme

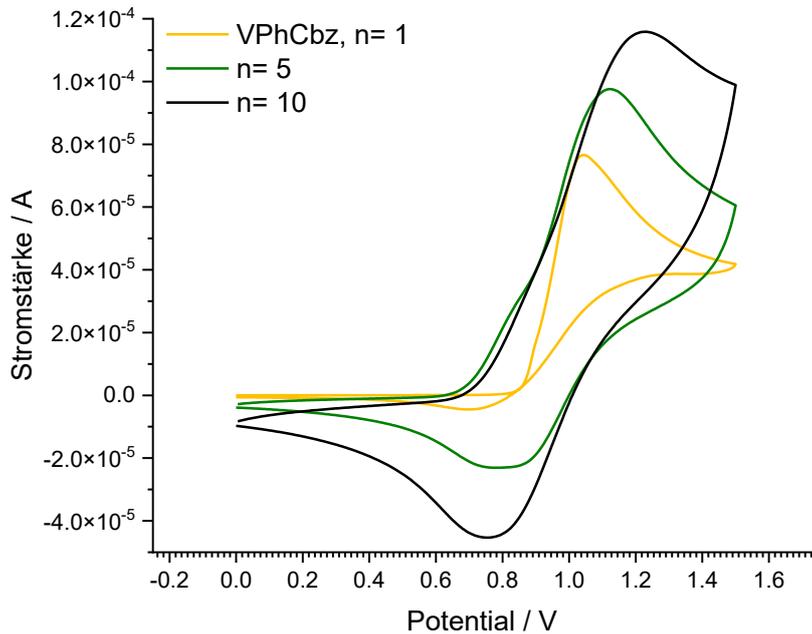


Abbildung 7-14: Cyclovoltammogramm des Monomers VPhCbz in Acetonitril (0,5 mM) mit 0,1 M Bu_4NClO_4 als Leitsalz und einer Ag/AgNO_3 Referenzelektrode mit $\text{Fc}/\text{Fc}^+=0,165\text{V}$ als internen Standard.

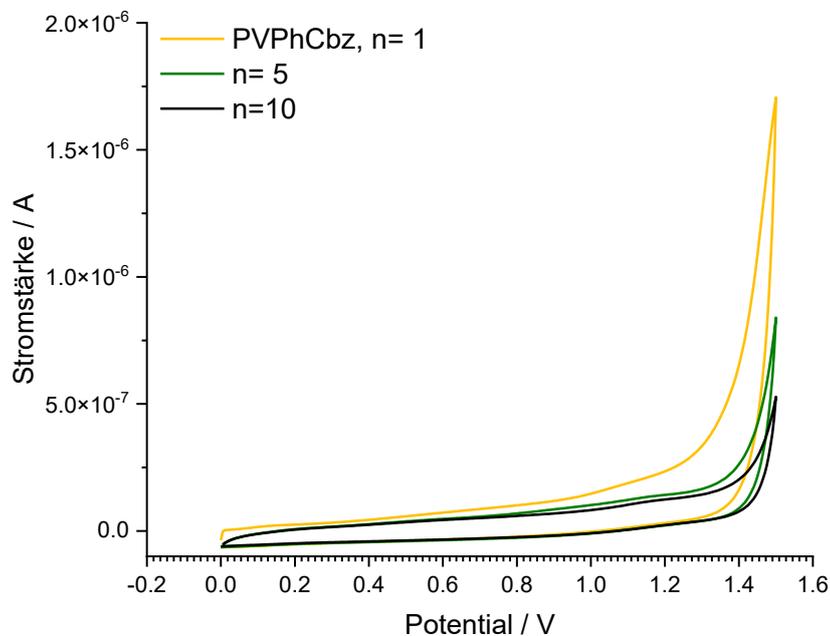


Abbildung 7-15: Cyclovoltammogramme des PVPhCbz Homopolymers in Acetonitril (0,5 mM) mit 0,1 M Bu_4NClO_4 als Leitsalz und einer Ag/AgNO_3 Referenzelektrode mit $\text{Fc}/\text{Fc}^+=0,165\text{V}$ als internen Standard.

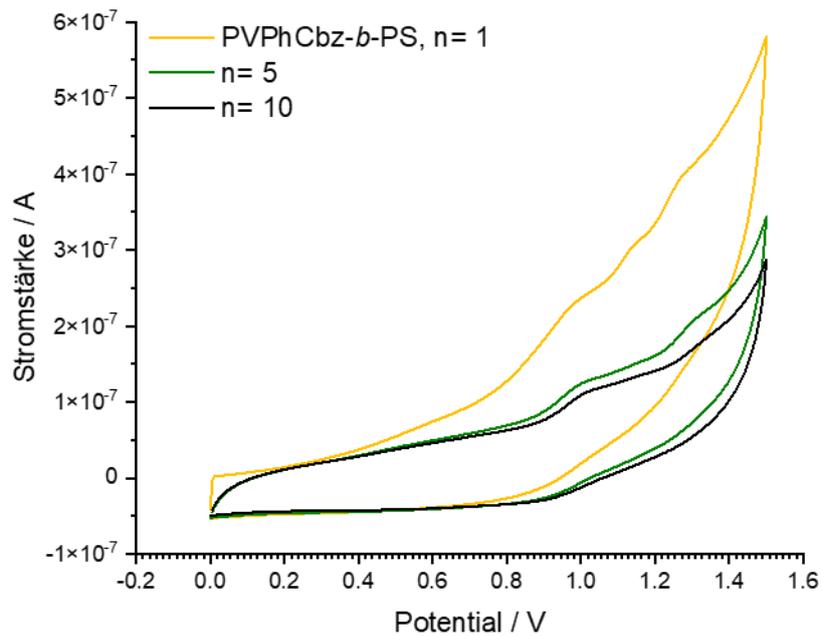


Abbildung 7-16: Cyclovoltammogramme des PVPhCbz-*b*-PS BCPs in Acetonitril (0,5 mM) mit 0,1 M Bu₄NClO₄ als Leitsalz und einer Ag/AgNO₃ Referenzelektrode mit Fc/Fc⁺=0,165V als internen Standard.

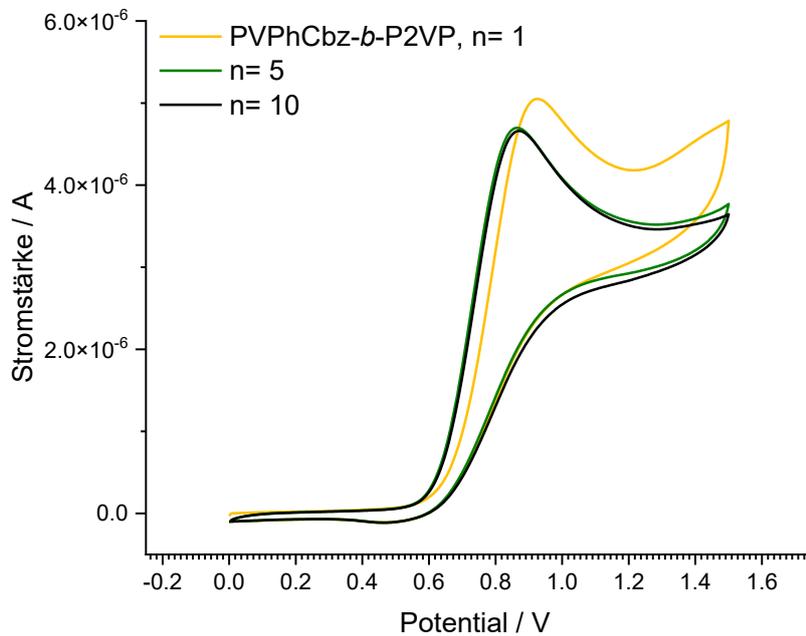


Abbildung 7-17: Cyclovoltammogramme des PVPhCbz-*b*-P2VP BCPs in Acetonitril (0,5 mM) mit 0,1 M Bu₄NClO₄ als Leitsalz und einer Ag/AgNO₃ Referenzelektrode mit Fc/Fc⁺= 0,165V als internen Standard.

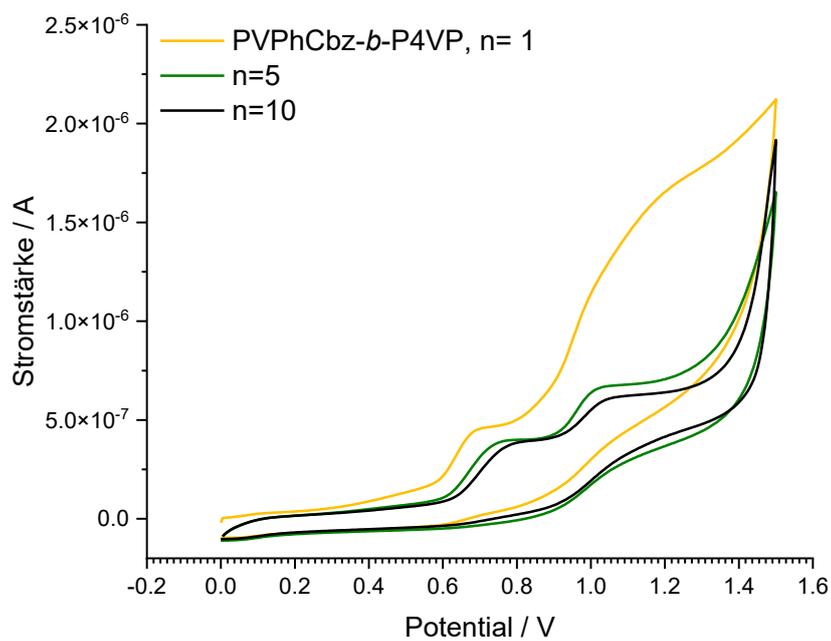


Abbildung 7-18: Cyclovoltammogramme des PVPhCbz-*b*-P4VP BCPs in Acetonitril (0,5 mM) mit 0,1 M Bu₄NClO₄ als Leitsalz und einer Ag/AgNO₃ Referenzelektrode mit Fc/Fc⁺= 0,165V als internen Standard.

8 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2-1:** Darstellung verschiedener Blockcopolymerarchitekturen (links) und Strukturen von möglichen *stimuli*-responsiven Monomeren bzw. funktionellen Einheiten (rechts)..... 4
- Abbildung 2-2:** Darstellung der drei *Grafting*-Techniken am Beispiel einer Polymerbürste, die jeweils mittels der *Grafting From*, *Grafting Onto* und *Grafting Through* Methode hergestellt wird. In Anlehnung an die Literatur.⁸² 6
- Abbildung 2-3:** Darstellung einiger Monomere, die zugänglich für die lebende anionische Polymerisation sind, mit grober Einordnung der Reaktivität über die pK_a -Werte.¹⁰³ Die oberste Gruppe stellt gängige Monomere dar, die einfach mittels Organolithium-Verbindungen, wie *sec*-BuLi, initiiert werden können.⁸⁹ Die mittlere Gruppe zeigt eine Reihe von funktionalen Monomeren, welche zu Nebenreaktionen tendieren.^{100, 104-106} Die letzte Gruppe vermittelt einen Eindruck über cyclische Monomere.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ 12
- Abbildung 2-4:** ATRP-Aktivierungsratenkonstanten für verschiedene Initiatoren mit $Cu^I X/PMDETA$ mit $X = Br$ oder Cl in MeCN bei 35 °C mit tertiärem (rot); sekundärem (blau) und primärem (schwarz) (Pseudo)Halogenid. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.¹³⁹ Copyright © 2007, American Chemical Society..... 18
- Abbildung 2-5:** ATRP-Aktivierungsratenkonstanten für verschiedene Liganden mit Ethyl-2-bromisobutyrat (EtBriB) in Gegenwart von $Cu^I Y$ mit $Y = Br$ oder Cl in MeCN bei 35 °C. Mit Kennzeichnung der Anzahl der Stickstoffatome im Liganden mit N2 (rot), N3 (schwarz), N4 (blau) sowie der Stoffklasse und Struktur des Liganden mit Amin/Imin (ausgefüllt), Pyridin (leer), gemischt (halb-gefüllt) und linear ■; verzweigt Δ , cyclisch O. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.¹⁴² Copyright © 2006, American Chemical Society..... 19
- Abbildung 2-6:** Entwicklung der Phasenseparation mit dem kombinierten Parameter χN für ein symmetrisches Diblockcopolymer mit $f = 0,5$ in Anlehnung an die Literatur.¹⁹⁹ 32
- Abbildung 2-7:** Freie Energie pro Molekül als Funktion des periodischen Abstands d für $\chi Z = 37$ (mit $Z = N$). Dargestellt sind die Beiträge zur freien Energie durch die Grenzflächenenergie, die Kettenstreckung sowie der Lokalisierung der Verknüpfungsstellen mit der Periodizität von $d/bN^{1/2} = 3.1$. Bei der gestrichelten Linie handelt es sich um eine exaktere Berechnung. Die Graphik wurde in Anlehnung an die Literatur erstellt.⁶⁶ 34
- Abbildung 2-8:** Schematische Darstellung des Einflusses der Zusammensetzungs- und Konformationsasymmetrie auf die spontane Krümmung einer Diblockcopolymer-Schmelzgrenzfläche. Der Übersichtlichkeit halber ist nur eine einzige Schnittstelle dargestellt. Die richtige Wahl von $f > 1/2$ und $\epsilon > 1$ verhindert die spontane Krümmung. Die Graphik wurde in Anlehnung an die Literatur erstellt.⁴⁴..... 35

- Abbildung 2-9:** Einblick in das Separationsverhalten eines Diblockcopolymers anhand der Phasendiagramme von PS-*b*-PI. I) Darstellung der hochgeordneten Mikrostrukturen eines Diblockcopolymers von links mit Lamellen (L), Zylindern (C), Kugeln (S) sowie den komplexen Strukturen mit der Gyroid-Struktur und der *Fddd* Phase (O^{70}). Gegenüberstellung des realen Phasendiagramms II) und der Vergleich zum mittels SCFT berechneten III) eines PS-*b*-PI BCPs. IV) Darstellung des berechneten Phasenverhaltens mittels FTS in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades N . Die gepunktete Linie entspricht dem SCFT-Phasendiagramm. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.²²⁷ Copyright © 2023 durch die American Physical Society. 39
- Abbildung 2-10:** Veranschaulichung der Komplexität der Phasendiagramme der Terpolymere. A) Phasendreieck des linearen Terblockcopolymers Polystyrol-*b*-polybutadien-*b*-poly(alkylmethacrylat) (SBM).^{241, 242} Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.²⁴³ Copyright © 2005, von Elsevier. B) Phasendreieck eines Sternblockcopolymers Polyisopren-*arm*-polystyrol-*arm*-poly(2-vinylpyridin) (ISP). Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.²⁴⁰ Copyright © 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 40
- Abbildung 2-11:** Schematischer Phasenübergang bei der Selbstassemblierung von AB-Diblockcopolymeren in Lösung mit steigendem Volumenanteil von Segment A (f_A). Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.²²⁹ © 2022 Wiley-VCH GmbH. 44
- Abbildung 2-12:** Unterteilung unregelmäßiger Mehrkompartimentnanostrukturen basierend auf ihrer Mizellengeometrie und Patch-Morphologie. Die Skalenbalken betragen 200 nm. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.²⁷² Copyright © Tina I. Löblich et al. 45
- Abbildung 2-13:** Kategorisierung von Membrantypen für die Nanofiltration anhand ihrer Materialien (A), ihres Aufbaus (B) und ihrer Porengröße (C). In Anlehnung an die Literatur.³⁰⁵⁻³⁰⁷ 48
- Abbildung 2-14:** Gegenüberstellung von Querschnitt und Aufsicht einer Track-Etching Membran (a, b) und einer SNIPS Membran (c, d). Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.^{316, 317} Copyright © 2013 Polish Physical Society and Copyright © 2007, Springer Nature Limited.. 50
- Abbildung 2-15:** A: Schematische Darstellung des SNIPS-Prozesses, bei dem das Substrat mit einer semikonzentrierten Polymerlösung gerakelt wird. Nach Verdampfen des Leichtsieders wird der Polymerfilm in einem Nichtlösungsmittelbad gefällt und das Lösungsmittel mit dem Nichtlösungsmittel ausgetauscht; B: Ternäres Phasendiagramm eines Polymer/ Lösungsmittel/ Nichtlösungsmittel-Systems mit verschiedenen Kompositionspfaden, gekennzeichnet durch Pfeile und Zahlen mit den korrelierenden Membranstrukturen. REM-Aufnahmen der charakteristischen NIPS-Membranquerschnitte in Abhängigkeit vom Phasenseparationspfad; a) dicht, b) mit Kavernen, c) schwammartig, und d) mizellenartig. (a)-(c) mit Genehmigung verwendet aus Referenz.³²² Copyright © 1996, John Wiley & Sons. (d) mit Genehmigung verwendet aus Referenz.³²³

Copyright © 2006, Elsevier. Schaubild (B) verwendet mit Genehmigung aus Referenz.⁵⁵ Copyright © 2022 Wiley-VCH GmbH..... 51

Abbildung 2-16: A: Darstellung der einzelnen Schritte des SNIPS-Prozesses mit den dazugehörigen Parametern, welche die Eigenschaften der Membran beeinflussen; B: REM-Aufnahmen von Membranoberflächen und deren Beschaffenheit in Abhängigkeit der Lösungsmittelzusammensetzung, Verdampfungszeit und BCP-Konzentration. ⁵⁵ ³²⁷ Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.³²⁷ Copyright © 2013 Elsevier..... 52

Abbildung 2-17: Beispiele für photonischer Materialien in der Natur.³⁷³⁻³⁷⁵ A: Reversibler Farbwechsel des Pantherchamäleon (Maßstab: $c=20\ \mu\text{m}$; d und $e=200\ \text{nm}$). Verwendet mit Genehmigung aus Referenz.³⁷⁴ Copyright © 2015 Jérémie Teyssier et al.; B: Photonische Gyroidstrukturen im Gefieder des Blauflügel Blattvogels (Maßstab: $b-c=20\ \mu\text{m}$; g und $i=2\ \mu\text{m}$; h und $j=500\ \text{nm}$). Verwendet mit Genehmigung aus Referenz.³⁷³ Copyright © 2021 V. Saranathan et al.; C: Der Cyphochilus mit seinem über alle Wellenlängen stark reflektierenden Körper, was durch die ungeordnete Netzwerkstruktur erzeugt wird (Maßstab: $3\ \mu\text{m}$). D: Chrysochroa raja mit einem reflektierenden Panzer, der aus einer lamellaren Schichtstruktur aufgebaut ist (Maßstab: $900\ \text{nm}$) und E: Blauer Morphofalter mit der periodischen, tannenbaumartigen Unterstruktur der Flügel (Maßstab: $1,8\ \mu\text{m}$). C-E Verwendet mit Genehmigung aus Referenz.³⁷⁵ © European Physical Society, EDP Sciences, 2011; F: Opal-Edelstein.³⁷⁶ 55

Abbildung 2-18: Darstellung der vier Mechanismen der Lichtabsorption. Zunächst am Beispiel der idealisierten Reflexion des Weißlichtes (A) sowie anhand der schematischen Darstellung der elektronischen Übergänge im Energiediagramm eines Halbleiters (B) und allen weiteren Chromophoren die über CT verfügen (C) sowie die dazugehörigen Absorptionsspektren (D).³⁷²

57

Abbildung 2-19: Jablonski-Diagramm zur Veranschaulichung von elektronischen Übergängen nach Anregung durch die Einstrahlung von Licht (blauer Pfeil). Dabei wird das Molekül vom Grundzustand (S_0) in einen angeregten Singulett-Zustand (S_1/S_2) überführt. Von dort aus kann der Übergang in einen angeregten Triplettzustand (T_1) mittels Intersystem Crossing (ISC, gestrichelter horizontaler Pfeil) oder die Rückkehr in den Grundzustand stattfinden. Die Relaxation erfolgt schließlich über einen strahlungslosen Übergang (IC: Interne Konversion, gestrichelte vertikale Pfeile) oder unter Aussendung von Strahlung in Form von Fluoreszenz aus dem S_1 Zustand (gelber Pfeil) oder Phosphoreszenz aus dem T_1 Zustand (roter Pfeil).^{379, 380} 58

Abbildung 2-20: Schematische Darstellung eines 1D, 2D und 3D photonischen Kristalls anhand von Lamellen, Zylindern und Kugeln. Hierbei verdeutlichen die unterschiedlichen Farben die periodische Änderung des Brechungsindex. Verwendet mit Genehmigung aus Referenz.⁴⁰⁰ © 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 59

- Abbildung 2-21:** Schematische Darstellung der Beugungsgeometrie am dielektrischen Gitter. In Anlehnung an die Literatur.⁴⁰⁰ 60
- Abbildung 2-22:** Schematische Darstellung des Dispersionsdiagramms ausgehend von der ersten Brillouin-Zone für ein homogenes Material (links) und einem periodisch aufgebauten Material, das einem eindimensionalen Bragg-Spiegel entspricht (rechts). Das Material mit variierender Dielektrizitätsfunktion und einer realen Gitterperiodizität a , weist eine Bandlücke auf, in der es keine Lösung für den Wellenvektor k gibt. In Anlehnung an die Literatur.^{383, 394} . 63
- Abbildung 2-23:** Verschiedene Anwendungsbeispiele für BCPs als photonische Materialien. A: Bottlebrush-Blockcopolymeren-Mikrokugeln mit poröser Struktur, die eine Nahordnung aufweisen. Verwendet mit Genehmigung aus Referenz.⁴³¹ © 2020 The Authors. Published by Wiley-VCH GmbH; B: Photonische Pigmente aus konzentrischen, lamellaren Bottlebrush-Blockcopolymeren-Mikrokugeln. Verwendet mit Genehmigung aus Referenz.⁴³² Copyright © 2019, American Chemical Society ;C: Responsiver photonischer Gel-Film mit lamellarer Struktur bestehend aus PS-*b*-QP2VP. Verwendet mit Genehmigung aus Referenz.⁴¹⁷ Copyright © 2007, Springer Nature Limited. 64
- Abbildung 2-24:** A: Energiediagramm mit den spezifischen Größen einer OPV-Zelle, wie der Energie der Bandlücke (E_g), der Leerlaufspannung (*open-circuit voltage*, V_{oc}), dem Energieverlust durch Rekombination des Exzitons (V_{oc} loss), der Ladungstransferenergie (E_{CT}) sowie der Kurzschlussstromdichte (J_{sc}). Weiterhin ist der Elektronen-Transport über die LUMOs und die Elektronenlochleitung über die HOMOs eingezeichnet. B: Veranschaulichung der Einflussnahme auf das konjugiertes π -System durch die Einführung von EWG und EDG-Motiven in die elektronische Struktur. In Anlehnung an die Literatur.⁵⁰⁰ 69
- Abbildung 2-25:** Darstellung der einzelnen Phasen des Ladungstransports in einer OPV nach der Anregung der aktiven Phasen. In Anlehnung an die Literatur.⁵⁰² 70
- Abbildung 2-26:** Darstellung des Querschnitts verschiedener Arten von Polymersolarzellen. In Anlehnung an die Literatur.^{502, 509} 72
- Abbildung 2-27:** Höchste zertifizierte Wirkungsgrade von organischen Solarzellen (OSCs), die vom National Renewable Energy Laboratory (NREL) (USA) von 2001 bis 2021 bestätigt wurden. Die Entwicklung von OSCs wurde in den folgenden drei Phasen vorangetrieben: (i) die Optimierung der Heteroübergangsmorphologie auf der Grundlage von P3HT:PC61BM; (ii) die Entwicklung neuer Donoren, wie PCDTBT, PTB7-Th, PffBT4T-2OD und PM6; und (iii) die Entwicklung neuer Nicht-Fulleren-Akzeptoren, von der A-D-A-Typ ITIC-Serie bis zur A-DA' D-A-Typ Y6-Serie. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.^{500, 538} Copyright © 2022, American Chemical Society..... 75
- Abbildung 2-28:** A: Schematische Darstellung der molekularen Anordnung während der Lösungsmittelverdampfung mit *nucleation and growth*-Mechanismus eines Polymerblends aus Donor- und Akzeptor-Polymer mit zunehmender Feststoffkonzentration (x_s). Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁵³⁹

Copyright © 2011, American Chemical Society; B: Entwicklung einer simulierten Morphologie einer Polymermischung, die durch spinodale Entmischung beeinflusst wird. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁵⁴⁰ Copyright © 2015, The Royal Society of Chemistry; C: Molekulare und einkristalline Strukturen und Wellenfunktionsverteilung von Y6. Molekulare Struktur von Y6 (i). ii) Molekülpaare im Y6-Einkristall.iii) und iv) Draufsicht und Seitenansicht der erweiterten Kristallstruktur (die blaue Säule ist der Stapel von Endgruppen in b-Richtung, die rosa Säule ist der Stapel von Endgruppen in c-Richtung, und die grüne Säule ist ein Molekülpackungspaar des D-A'-Fragments). Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁵⁴¹ Copyright © 2020, Guichuan Zhang *et al.* 76

Abbildung 2-29: Darstellung des Aufbaus eines linearen D/A-Blockcopolymers im Vergleich zum DA/A *Double-Cable*-Polymer für die Verwendung in Einschicht-Systemen in der OPV (*single-component organic solar cells*, SCOSCs). In Anlehnung an die Literatur.⁵⁰² 77

Abbildung 2-30: Allgemeine Molekularstruktur der drei Generationen von BCPs und eine kurze Zeitleiste der wichtigsten Entwicklungen der drei Generationen von BCP-SMOSCs (*single-material OSCs*) während der letzten 20 Jahre. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁵⁰¹ Copyright © Energy Environ. Sci. 78

Abbildung 2-31: Kubische Perowskit-Struktur für hybride Halogen-Perowskitmaterialien der Formel ABX_3 , wobei im Regelfall A ein organisches oder anorganisches Kation (Grün; $CH_3NH_3^+$, $HC(NH_2)_2^+$, Cs^+), B ein zweiwertiges Metallkation (Grauschwarz; Pb^{2+} , Sn^{2+}) und X ein Halogenid (Lila; Cl, Br, I) darstellen. 79

Abbildung 2-32: Darstellung des Querschnitts verschiedener Arten von Perowskitsolarzellen. In Anlehnung an die Literatur.⁵⁴⁸ 82

Abbildung 2-33: Mikrostruktur des vernetzten Perowskit-Polymerfilms. REM-Aufnahmen des a) $CH_3NH_3PbI_3$ - und b) $CH_3NH_3PbI_3$ -PPC-Films. TEM-Aufnahmen der c) verbundenen Perowskit-Körner bei geringerer Vergrößerung und d) Verbrückung durch den Perowskit-Polymer-Verbund zwischen benachbarten Körnern. Bilder der inversen schnellen Fourier-Transformation (IFFT) des Bereichs e) (1): innerhalb der Perowskit-Polymer-Brücke (Inset: FFT-Analyse von (1)) und f) (2): Grenze des Perowskit-Polymer-Verbunds. g) Schematische Darstellung der einzelnen Phasen von der Lösung (*Intermediate phase*), über die induzierte Kristallisation und der Vernetzung zwischen den Körnern. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁵⁸¹ Copyright © 2019, Tae-Hee Han *et al.* 83

Abbildung 2-34: Flexible Perowskit-Solarzelle mit Selbstheilungscharakter. a) Darstellung des (5-(1,2-dithiolan-3-yl) pentanhydrazids (TA-NI) und die Einordnung in den aktuellen Stand der Forschung in Abhängigkeit vom PCE und der Modulgröße. b) Darstellung des Selbstheilungscharakters anhand des PCE. c) Schematische Darstellung des Mechanismus des Selbstheilungsprozesses. Mit

Genehmigung verwendet aus Referenz.⁵⁹⁰ Copyright © 2023 Wiley-VCH GmbH 84

Abbildung 2-35: Hybride Blockcopolymer/Perowskit-Solarzelle. a) Konfokales PL-Mapping von Kontroll- und Hybrid-Perowskit-Film (Perowskit-Komponente aus $\text{Cs}_{0,05}\text{FA}_{0,85}\text{MA}_{0,10}\text{Pb}(\text{I}_{0,90}\text{Br}_{0,10})_3$). Der Maßstab entspricht $100\ \mu\text{m}$. b) Einordnung in den aktuellen Stand der Forschung, c) Stabilitätsbetrachtung der beiden Filme im Vergleich und d) Veranschaulichung des Ladungstransfers zwischen Perowskit und Polymer. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁵⁰ Copyright © 2022 Wiley-VCH GmbH..... 86

Abbildung 4-1: Darstellung Polymer-spezifischer Daten, hierunter des charakteristischen ^1H -NMR Spektrums aufgenommen in Pyridin- d_5 (Py- d_5) (A), die GPC-Messungen des PS-Homopolymers, des Präkursor-BCPs PS- b -P(HEMA-TMS) sowie des hydrolysierten PS- b -(PHEMA-TMS), gefolgt von den thermischen Analysen der TGA (C) und DSC (D). 91

Abbildung 4-2: Gegenüberstellung der ^1H -NMR-Spektren des HMW PS- b -P(HEMA-TMS), des BCPs nach dem ersten Hydrolysezyklus und nach anschließendem Waschen mit THF, aufgenommen in Pyridin- d_5 . Die TMS-Gruppe am Polymer ist in Blau und das der SiMe_2OH in Grün hervorgehoben. 93

Abbildung 4-3: Darstellung Polymer-spezifischer Daten der Click-BCPs am Beispiel des PS₁₀₄₅- b -PHEMA₁₈₅ (der Index gibt hier jeweils den DP_n an), hierunter (A) die GPC-Messungen der endfunktionalisierten PS- und PHEMA-Homopolymere sowie des geschützten und hydrolysierten BCPs. (B) Weiterhin ist das charakteristische ^1H -NMR-Spektrum in Py- d_5 , dem herkömmlichen BCP PS₁₄₉₂- b -PHEMA₃₆₄ zum Vergleich gegenübergestellt. Das thermische Verhalten beider BCPs ist ebenfalls mittels der (C) TGA- und (D) DSC-Kurven zu entnehmen. Die gestrichelten Linien des Thermogramms der TGA zeigen den ersten Heizlauf an. 100

Abbildung 4-4: Darstellung des Reinigungsverfahrens anhand der GPC-Messungen, welche die Molekulargewichtsverteilung der Click-Reaktion (A) und der verschiedenen Phasen im Reinigungsprozess (B) zeigen. Nach Zugabe von Tris(2-carboxyethyl)phosphin (TCEP), welches die Disulfid-Bindungen spaltet, wurde zur Reinigung zunächst Methanol zugegeben bis die Lösung eine deutliche Trübung zeigte. Die abgetrennte Phase besteht hauptsächlich aus PHEMA-TMS und weniger aus PS (B, MeOH). Nach der Fällung durch Methanol wurde der Mischung Wasser zugesetzt, bis eine klare Phasentrennung auftrat. Die obere Phase und der Niederschlag bestehen hauptsächlich aus PS und weniger aus PHEMA-TMS (B, H₂O). Die restliche DCM-Phase besteht aus reinem Blockcopolymer (B, DCM). 101

Abbildung 4-5: Charakterisierung der Phasenseparation anhand von TEM-Aufnahmen von PS- b -PHEMA mit Molekulargewichten unter $70\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (oben) (a) PS₈₇- b -PHEMA₁₃₅₀ (THF), (b) PS₈₄- b -PHEMA₁₆₄₃ (THF), (c) PS₇₆- b -PHEMA₂₄₅₈ (THF) und (d) PS₅₉- b -PHEMA₄₁₇₄ (THF) mit zugehörigen SAXS-Messungen (unten links). Weiterhin wird ein Überblick über die Morphologien in Abhängigkeit von χN und dem Volumenanteil des PHEMA-Segments (unten rechts) mit

- $\chi_{PS-b-PHEMA} = 0,37$ nach Cheng *et al.* gegeben⁶¹⁵. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁶²² Copyright © 2020 by Elsevier Ltd..... 104
- Abbildung 4-6:** Veranschaulichung der Strukturelemente des phasenseparierten BCPs PS₇₆-*b*-PHEMA₂₄⁵⁸. Die dargestellten TEM-Aufnahmen zeigen die direkt aneinandergrenzenden Phasen. Zur Verdeutlichung einer netzwerkartigen Mikrostruktur sind ebenfalls REM-Aufnahmen der Bruchkante (gebrochen unter flüssigem Stickstoff) dargestellt. Das Diagramm zeigt die SAXS-Kurve mit der Kennzeichnung der Reflexe..... 105
- Abbildung 4-7:** Darstellung charakteristischer Eigenschaften der Cellulose mit (A) REM-Aufnahmen von verschiedenen Cellulose Mikrofibrillen mit *Valonia* spp. (Algen) Cellulose, Baumwollfaser und dem Fichten-Sulfit-Zellstoff und (B) dem strukturellen Aufbau der Baumwoll-Cellulose-Faser im Vergleich zur Cellulose-Faser aus Hölzern. Zudem sind die Einheitszellen der Cellulose I β (links) und Cellulose II (rechts) dargestellt. Anschließend wird die schematische Darstellung des Modells der ausgefranzten Cellulose-Faser gezeigt, die mit den kristallinen Strukturen verschiedener Dimensionen neben den nanokristallinen Strukturen das Vorliegen der Cellulose Struktur und ihre Reaktivität am ehesten beschreibt. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁶⁴⁶ Copyright © 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 106
- Abbildung 4-8:** Darstellung des Einflusses der Cellulosefaser auf die Mikrostruktur. (A) REM-Aufnahmen der Querschnitt Bulkfilme (a) von PS₆₂-*b*-PHEMA₃₈⁵² in Abwesenheit (links, Zylinder) und Anwesenheit (rechts, Lamellen) von Cellulose sowie die (b) Topographie von PS₄₉-*b*-PHEMA₅₁⁵⁰ mit (links) und ohne Fasern (rechts). (B) TEM-Aufnahmen der BCP-Bulkfilme hergestellt aus einer Polymerlösung mit THF (links) und THF/H₂O/Fasern (rechts). Dargestellt sind PS-*b*-PHEMA-Bulkfilme mit Molekulargewichten unter 70 kg·mol⁻¹ (i) PS₈₄-*b*-PHEMA₁₆⁴³ (ii) PS₇₀-*b*-PHEMA₂₀⁴⁷ (iii) PS₆₅-*b*-PHEMA₃₅⁴⁵ (iv) PS₄₉-*b*-PHEMA₅₁⁵⁰. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁶²² Copyright © 2020 by Elsevier Ltd..... 109
- Abbildung 4-9:** TEM-Aufnahmen der Mikrostrukturen von PS-*b*-PB-Bulk-Filmen, die aus einer THF-, THF/H₂O-Polymerlösung und THF/H₂O/Fasersuspension gefertigt wurden (links), mit den entsprechenden SAXS-Messungen (rechts). Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁶²² Copyright © 2020 by Elsevier Ltd.. 110
- Abbildung 4-10:** REM-Aufnahmen der Grenzfläche zwischen Cellulosefaser und BCP (a) PS₇₉-*b*-PHEMA₂₁¹⁸⁸ mit intakter Faser und senkrechter Strukturausbreitung, (b) PS₄₉-*b*-PHEMA₅₁⁵⁰ mit intakter liegender Faser (Querschnitt) und senkrechter Strukturausbreitung, (c) PS₄₉-*b*-PHEMA₅₁⁵⁰ mit intaktem und geschädigtem Bereich der gleichen Faser mit senkrechter und paralleler Strukturausbreitung und (d) PS₇₁-*b*-PHEMA₂₉⁶¹ Faserbruchstücke ohne Schutzschicht mit parallelen Lamellen. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁶²² Copyright © 2020 by Elsevier Ltd..... 111

- Abbildung 4-11:** Exemplarische Darstellung des Phasenseparationsverhaltens von HMW PS-*b*-PHEMA BCPs am Beispiel des Bulkfilm BCPs PS₇₂-*b*-PHEMA₂₈²⁰¹. Der Film wurde jeweils aus einer THF und THF/H₂O-Polymerlösung, sowie aus einer THF/Wasser/Faser/Polymer Suspension hergestellt. Dargestellt ist das makroskopische Erscheinungsbild des Films in Form von Fotografien (mit einem Betrachtungswinkel von ~80° mit einer blauen und ~45° mit violette, orangenen Rückstreuung/Emission) sowie die elektronen-mikroskopische Ansicht durch REM- und TEM-Aufnahmen(links), detaillierten REM-Aufnahmen der drei strukturell unterscheidbaren Regionen (a) lamellare (b) nicht im Gleichgewicht befindliche komplexe und (c) kugelförmige Strukturen sowie ihren entsprechenden TEM-Bildern (Mitte). Die strukturellen Unterschiede zwischen den drei Herstellungsmethoden werden durch die zusätzlichen TEM-Aufnahmen der Filme aus THF und THF/Wasser sowie den SAXS-Messungen (rechts) verdeutlicht. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.⁶²² Copyright © 2020 by Elsevier Ltd..... 113
- Abbildung 4-12:** Darstellung der Dynamischen-Mechanischen Analyse (DMA) exemplarisch anhand eines BCPs mit einem mittleren Molekulargewicht PS₅₉-*b*-PHEMA₄₁⁷⁴ (gelb) und einem HMW BCPs PS₈₄-*b*-PHEMA₁₆⁴²⁹ (blau) mit der bildlichen Veranschaulichung der Verschlaufungen. 114
- Abbildung 4-13:** Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Schmelze-Scher-Verfahrens anhand von (A) TEM-Aufnahmen der Mikrostruktur unterstützt durch (B) SAXS-Messungen. Weiterhin zeigen die (C) fotografischen Aufnahmen die Ausdehnung und das optische Erscheinungsbild der Filme im Vergleich. . 115
- Abbildung 4-14:** Darstellung der Druck- und Zeitabhängigkeit des Schmelze-Scher-Verfahrens anhand von TEM-Aufnahmen der Mikrostruktur unterstützt durch die SAXS-Messungen. Weiterhin zeigen die fotografischen Aufnahmen die Ausdehnung und das optische Erscheinungsbild der Filme im Vergleich. . 117
- Abbildung 4-15:** Darstellung der Mikrostruktur von HMW-BCPs mit aufsteigendem Volumenanteil des PHEMA-Blocks..... 119
- Abbildung 4-16:** Darstellung der Mikrostrukturen der PS-*b*-PHEMA BCPs mit mittlerem Molekulargewicht (<100 kg·mol⁻¹) erhalten mittels Schmelze-Scher-Verfahren anhand von TEM-Aufnahmen und der SAXS-Messungen zum Vergleich mit dem Lösungsmittel-basierten Prozess aus Abbildung 4-5.... 120
- Abbildung 4-17:** Gegenüberstellung der drei verschiedenen Herstellungsmethoden zur Bildung eines mikrophasenseparierten BCP-Films am Beispiel von PS₆₀-*b*-PHEMA₄₀¹⁷⁵ anhand der TEM-Aufnahmen. 121
- Abbildung 4-18:** Abbildung der PS-*b*-PHEMA Versuchsreihe mit angestrebtem Volumenanteil des PHEMAs von 30 vol.% mit zunehmendem Molekulargewicht und abnehmendem PHEMA-Anteil von links nach rechts..... 123
- Abbildung 4-19:** Darstellung der BCP-Filme mit PHEMA-Anteilen >40 vol.%. Die REM-Aufnahmen stellen die Mikrostrukturen der BCP Filme PS₆₀-*b*-PHEMA₄₀¹⁷⁵, PS₄₉-*b*-PHEMA₅₁²²⁴, PS₅₈-*b*-PHEMA₄₂²⁴³, PS₅₂-*b*-PHEMA₄₈³²⁰ und PS₄₈-*b*-

- PHEMA₅₂²³² von links nach rechts dar und geben Aufschluss über den Ordnungsgrad der Struktur. Die Photographien geben das Erscheinungsbild der Filme in Aufsicht und Durchsicht wieder. 125
- Abbildung 4-20:** UV/VIS spektroskopische Untersuchungen der PS-*b*-PHEMA BCP-Filme hergestellt mit dem Schmelze-Scher-Verfahren. Transmissionsspektrum aufgenommen im 180° Winkel zum einfallenden Strahl mit Probe im 90° Winkel zum Strahl (Normale) (A). Reflexionsspektrum aufgenommen mit *Universal Measurements Accessory* (UMA) mit Probenversatz von 10° zur Normalen und Detektion bei 20° (B). 126
- Abbildung 4-21:** Winkelabhängige UV/VIS spektroskopische Untersuchungen des PS₄₉-*b*-PHEMA₅₁²²⁴ BCP-Films. Transmissionsspektrum (A) und Reflexionsspektrum (B) mit unpolarisiertem Licht. Reflexionsspektrum mit s- (C) sowie p-polarisiertem Licht (D). Die Proben wurden winkelabhängig mit UMA vermessen und die Gradzahl benennt den Probenversatz von der Normalen, wobei die Transmission 180° zum Strahl und die Reflexionen beim doppelten Einfallswinkel detektiert wird. 127
- Abbildung 4-22:** BCP-Filme sortiert nach Molekulargewicht angefangen mit dem transparenten PS₆₅-*b*-PHEMA₃₅¹⁴⁰ a), PS₆₀-*b*-PHEMA₄₀¹⁷⁵ b), PS₄₉-*b*-PHEMA₅₁²²⁴ c), PS₅₈-*b*-PHEMA₄₂²⁴³ d) und dem türkisenen PS₅₂-*b*-PHEMA₄₈³²⁰ e). 128
- Abbildung 4-23:** Visualisierung der Mikrostruktur der PS-*b*-PHEMA Filme. TEM-Aufnahmen mit PHEMA-Domänen in hell und PS-Domänen in dunkel, sowie die Fourier-Transformation der dargestellten Aufnahmen (obere Reihe). Konfokale Fluoreszenzmikroskopie vom Querschnitt mittels *z-stack* Aufnahme mit optimierten Intensitäten sowie in klein bei gleicher Intensitätseinstellung (untere Reihe). 130
- Abbildung 4-24:** Konfokale fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen des PS₄₉-*b*-PHEMA₅₁²²⁴ Films. A: Direkte Gegenüberstellung eines unbehandelten BCP Films (i,ii) mit einem Film, der mit einer methanolischen Rhodamin-Lösung infiltriert wurde (iii,iv) bei 405 nm und bei 638 nm (i,iii) anhand des Querschnitt mittels *z-stack* Aufnahme. B: Nachweis auf makroskopischer Ebene im direkten Vergleich anhand einer Durchsicht- und Fluoreszenzaufnahme (i,ii) und Indiz für die strukturinduzierte Fluoreszenz durch die Gegenüberstellung der Fluoreszenz nach lokalem Einbrennen mit dem Laser bei 405 nm (iii) und 638 nm (iv). C: Lineares Intensitätsverhalten mit Steigerung der Intensitätsstärke des Lasers. 131
- Abbildung 4-25:** Charakteristische Fluoreszenzeigenschaften untersucht mittels Anregungsspektren (links) im Wellenlängenbereich von 240 bis 317 nm (fett) und 285 bis 540 nm (gestrichelt) und Emissionsspektren (rechts) bei einer Wellenlänge von 270 nm (fett) und 310 nm (gestrichelt). Die Vergrößerung der Anregungsspektren verdeutlicht die unterschiedlichen Merkmale aufgrund der Mikrostruktur im Vergleich zum Polymerpulver (schwarze Linien). 133

- Abbildung 4-26:** Stimuli-responsives Verhalten von PS-*b*-PHEMA BCPs via Schmelze-Scher-Verfahren. A: Gezeigt sind die BCP Filme PS₆₀-*b*-PHEMA₄₀¹⁷⁵, PS₄₉-*b*-PHEMA₅₁²²⁴, PS₅₈-*b*-PHEMA₄₂²⁴³, PS₅₂-*b*-PHEMA₄₈³²⁰ und PS₄₈-*b*-PHEMA₅₂²³² von links nach rechts im trockenen Zustand und nach 10 min in Methanol als Aufsicht, sowie nach 1 h in Aufsicht und Durchsicht. B: Lösemittelabhängige Responsivität exemplarisch am BCP-Film PS₄₉-*b*-PHEMA₅₁²²⁴. C: AFM-Aufnahmen im Querschnitt des Films vor und nach der Quellung des BCP-Films PS₄₉-*b*-PHEMA₅₁²²⁴ in Methanol. 134
- Abbildung 4-27:** Photographische Aufnahmen von PS-*b*-PHEMA Dünnsfilmen, Gelen und Mizellen. 135
- Abbildung 4-28:** TEM-Aufnahmen der BCP-Strukturen und Mizellen von PS₁₀₄₅-*b*-PHEMA₁₈₅ (A, B) und PS₇₂₇-*b*-PHEMA₁₁₉ (C, D) hergestellt durch die Zugabe von Methanol zu einer THF-Polymerlösung (0,01 gew.%) sowie von hochmolekularem PS₁₄₆₈-*b*-PHEMA₂₀₇ synthetisiert über sequenzielle anionische Polymerisation und hergestellt als 0,05 gew.% Mizellenlösung. Sphärische Mizellenstrukturen sind trotz hoher Mizellendichte zu sehen. 136
- Abbildung 4-29:** REM-Aufnahmen von der Oberfläche (A), Poren (B) und Querschnitt (C) der SNIPS Membranen auf Polyester-Nonwoven-Substrat aus dem synthetisierten PS-*b*-PHEMA (Zielkonzentration 19 gew.%) hergestellt mit LiCl (0,1 gew.%) und CuCl₂ (0,05 gew.%) Salzlösungen. 138
- Abbildung 4-30:** Wasserflussmessungen mit PS-*b*-PHEMA Membranen auf Polyester-Nonwoven-Substrat als Funktion der Zeit (A) und des Drucks (B) für die PS₁₀₄₅-*b*-PHEMA₁₈₅ (LiCl) Membran mit einem allometrischen Fit (schwarze Kurve; R²: 0.96). Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.³⁶⁸ Copyright © 2023 Plank et.al. Published by American Chemical Society. 140
- Abbildung 4-31:** A: Die REM-Aufnahme (i) zeigt eine unregelmäßige poröse Oberfläche, was darauf hindeutet, dass keine regelmäßige Struktur gebildet wurde. Die Aufnahmen (i) und (ii) weisen hingegen darauf hin, dass nur die Oberfläche unregelmäßig ist, während die darauffolgende Schicht eine geordnete Porenstruktur besitzt. Die Querschnitte zeigen die Grenzfläche zum Cellulosesubstrat und dass die geordnete Polymerstruktur bis dorthin reicht. B: REM-Aufnahmen von Oberfläche (i, iv) und Querschnitt (ii, iii), sowie dessen Vergrößerungen (v, vi) der PS₁₀₄₅-*b*-PHEMA₁₈₅ (19.2 gew.% in THF/DMF/DOX mit einem Verhältnis von 2:1:1; LiCl) SNIPS Membran auf Cellulosesubstrat. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz.³⁶⁸ Copyright © 2023 Plank et.al. Published by American Chemical Society. 141
- Abbildung 4-32:** REM-Aufnahmen der NIPS-Membranen hergestellt mit LiCl auf Polyester-Nonwoven-Substrat (A), die eine unregelmäßige Oberfläche mit Porengrößen von 22 bis 120 nm aufweisen. REM-Aufnahmen der NIPS-Membranen hergestellt mit LiCl auf Cellulosesubstrat (B), die eine unregelmäßige Oberfläche mit dicht gepackten Poren mit Größen von 40 bis 130 nm aufweisen. Im Querschnitt sind netzwerkartige Strukturen zu sehen. REM-Aufnahmen von Mizellen hergestellt aus PS-*b*-PHEMA-*b*-PTFEMA (C). Diese

	bilden eine uniforme Mizellenstruktur mit einer durchschnittlichen Größe von 53 ± 4 nm, was auf eine geringe Kontamination an übrigen Homopolymeren hindeutet und den amphiphilen Charakter des Polymers unterstreicht. ...	143
Abbildung 4-33:	Molekulargewichtsverteilungen (GPC-Messung in THF gegen PS-Standard) synthetisierter PVPhCbz Homopolymere mit den angestrebten Molekulargewichten 26, 40 und $76 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (links) nach 2 h Reaktionszeit und Lagerung über Nacht, bevor die Fällung des Polymers in Methanol vorgenommen wurde. Darstellung der Hauptverteilung der Homopolymere mit den dazugehörigen Polydispersitäten (rechts).....	152
Abbildung 4-34:	Molekulargewichtsverteilungen (GPC-Messung in THF gegen PS-Standard) der synthetisierten PVPhCbz Homopolymere mit Molekulargewichten unterhalb von $30 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ nach 30 min Reaktionszeit (links) und direkter Fällung des Polymers in Methanol. Darstellung der Reproduzierbarkeit trotz Änderung verschiedener Parameter, welche einen deutlichen Einfluss auf die Reaktivität des Anions besitzt.....	153
Abbildung 4-35:	^1H -NMR Spektren der Carbazol-haltigen BCPs PVPhCbz- <i>b</i> -PS, PVPhCbz- <i>b</i> -P2VP und PVPhCbz- <i>b</i> -P4VP aufgenommen in CDCl_3	155
Abbildung 4-36:	Molekulargewichtsverteilungen der synthetisierten Carbazol-haltigen BCPs mit (A) dem PVPhCbz- <i>b</i> -PS (Schwarz) sowie des entsprechenden PVPhCbz-Blocks (Blau) und (B) PVPhCbz- <i>b</i> -P2VP (Schwarz) sowie des entsprechenden PVPhCbz-Blocks (Blau).	156
Abbildung 4-37:	Molekulargewichtsverteilungen der synthetisierten PVPhCbz- <i>b</i> -P2VP (Line) und ihre dazugehörigen Homopolymere PVPhCbz (gestrichelte Linie) gemessen mit der THF-GPC.....	159
Abbildung 4-38:	Bestimmung der charakteristischen thermische Daten bestimmt mit A: DSC und B: TGA.	160
Abbildung 4-39:	Darstellung des Aggregationsverhaltens der PVPhCbz Homopolymere in Abhängigkeit des Molekulargewichtes (A: 25 kg mol^{-1} , B: 35 kg mol^{-1} , C: 72 kg mol^{-1}).	161
Abbildung 4-40:	TEM-Aufnahmen der erhaltenen Mizellen für die BCPs PVPhCbz- <i>b</i> -PS (A) und PVPhCbz- <i>b</i> -P4VP (B) aus einer 0,1 gew.%igen Lösung mit Chloroform....	162
Abbildung 4-41:	Mizellare Strukturen der PVPhCbz- <i>b</i> -PS BCPs aus einer 0,05 gew.%igen Lösung aus Chlorofom.	163
Abbildung 4-42:	Mizellare Strukturen der PVPhCbz- <i>b</i> -P2VP BCPs aus einer 0,05 gew.%igen Lösung aus Chlorofom.	164
Abbildung 4-43:	Mikrostrukturen der PVPhCbz- <i>b</i> -P2VP BCPs aus einer 0,05 gew.%igen Lösung aus Chlorofom.	165
Abbildung 4-44:	Mizellare Strukturen der PVPhCbz- <i>b</i> -P4VP BCPs aus einer 0,05 gew.%igen Lösung aus Chlorofom.	166

Abbildung 4-45: Exzitations- und Emissionsspektrum der verschiedenen Carbazol-haltigen Polymere.....	167
Abbildung 4-46: Cyclovoltammogramme der verschiedenen Carbazol-haltigen Polymere in Acetonitril (0,5 mM) mit 0,1 M Bu ₄ NClO ₄ als Leitsalz und einer Ag/AgNO ₃ Referenzelektrode.	168
Abbildung 4-47: Cyclovoltammogramme des PVPhCbz- <i>b</i> -P2VP BCPs mit dem 1. Zyklus in grau, sowie dem 5. und 10. Zyklus in Schwarz. In Rot ist der Graph mit Ferrocen als Referenz dargestellt. Die Messungen wurden in Acetonitril (0,5 mM) mit Bu ₄ NClO ₄ als Leitsatz und einer Ag/AgNO ₃ Referenzelektrode durchgeführt.	169
Abbildung 5-1: Schematische Darstellung zur Bestimmung eines Partikels unter Verwendung des Feret-Maßes.	178
Abbildung 5-2: Reaktions-DCs von 4-(9H-Carbazol-9-yl)benzaldehyd 4 . Vergleich des Carbazols 2 (erste Substanz), der Produktfraktion des 13,7-fachen Ansatzes (zweite Substanz) und der Produktfraktion des Vorversuches (dritte Substanz): (1) Hexan/EE 10:1 bei 366 nm (2) Hexan/EE 10:1 bei 254 nm (3) Hexan/EE 10:1 + Triethylamin bei 366 nm (4) Hexan/EE 5:1 bei 366 nm (5) Hexan/EE 2:1 bei 366 nm (6) Hexan/EE 2:1 bei 254 nm (7) umkristallisierte Produktfraktion des Vorversuches.	187
Abbildung 5-3: DC unter UV-Licht nach 15 h mit Hexan/EE 10:1 bei (1) 254 nm und bei (2) 366 nm. Vergleich zwischen Rohprodukt und Produkt mit Hexan bei (3) 254 nm und bei (4) 366 nm. (5) kristallisierte Produktfraktion.	190
Abbildung 5-4: Kristallisierte Produktfraktion des Monomers VPhCbz..	191
Abbildung 7-1: ¹ H-NMR-Spektrum 4-(9H-Carbazol-9-yl)benzaldehyd 4 bei 300 MHz in CDCl ₃ (Reaktionsmischung).	I
Abbildung 7-2: ¹ H-NMR-Spektrum von 4-(9H-Carbazol-9-yl)benzaldehyd 4 bei 300 MHz in CDCl ₃ (kristallisiert aus Aceton).	II
Abbildung 7-3: ¹³ C-NMR-Spektrum von 4-(9H-Carbazol-9-yl)benzaldehyd 4 bei 300 MHz in CDCl ₃ (kristallisiert aus Aceton).	II
Abbildung 7-4: ¹ H-NMR-Spektrum von 9-(4-Ethylphenyl)-9H-carbazol 1 bei 300 MHz in CDCl ₃ hergestellt über die Aldehyd-Synthesestrategie.....	III
Abbildung 7-5: ¹³ C-NMR-Spektrum von 9-(4-Ethylphenyl)-9H-carbazol 1 bei 300 MHz in CDCl ₃ hergestellt über die Aldehyd-Synthesestrategie.....	III
Abbildung 7-6: ¹ H-NMR-Spektrum von 1-Brom-4-iod-benzol 7 bei 300 MHz in CDCl ₃ (kristallisiert aus Hexan).	IV
Abbildung 7-7: ¹ H-NMR-Spektrum von 9-(4-Bromophenyl)-9H-carbazole 5 bei 300 MHz in CDCl ₃ (kristallisiert aus Hexan).	IV
Abbildung 7-8: ¹³ C-NMR-Spektrum von 9-(4-Bromophenyl)-9H-carbazole 5 bei 300 MHz in CDCl ₃ (kristallisiert in Hexan).	V

-
- Abbildung 7-9:** ^1H -NMR-Spektrum von 9-(4-Ethylphenyl)-9*H*-carbazol **1** bei 300 MHz in CDCl_3 hergestellt über die Halogenid-Synthesestrategie.V
- Abbildung 7-10:** Massenspektrum von 9-(4-Ethylphenyl)-9*H*-carbazol **1** (kristallisiert aus Hexan) im positiven APCI-Modus hergestellt über die Aldehyd-Synthesestrategie.VI
- Abbildung 7-11:** Massenspektrum von 9-(4-Bromophenyl)-9*H*-carbazole **5** im positiven APCI-Modus (kristallisiert in Hexan).VII
- Abbildung 7-12:** Massenspektrum von 9-(4-Ethylphenyl)-9*H*-carbazol **1** (kristallisiert aus Hexan) im positiven EI-Modus hergestellt über die Halogenid-Synthesestrategie. VIII
- Abbildung 7-13:** Massenspektrum von 9-(4-Ethylphenyl)-9*H*-carbazol **1** (kristallisiert aus Hexan) im positiven APCI-Modus hergestellt über die Halogenid-Synthesestrategie.IX
- Abbildung 7-14:** Cyclovoltammogramm des Monomers VPhCbz in Acetonitril (0,5 mM) mit 0,1 M Bu_4NClO_4 als Leitsalz und einer Ag/AgNO_3 Referenzelektrode mit $\text{Fc}/\text{Fc}^+=0,165\text{V}$ als internen Standard.X
- Abbildung 7-15:** Cyclovoltammogramme des PVPPhCbz Homopolymers in Acetonitril (0,5 mM) mit 0,1 M Bu_4NClO_4 als Leitsalz und einer Ag/AgNO_3 Referenzelektrode mit $\text{Fc}/\text{Fc}^+=0,165\text{V}$ als internen Standard.X
- Abbildung 7-16:** Cyclovoltammogramme des PVPPhCbz-*b*-PS BCPs in Acetonitril (0,5 mM) mit 0,1 M Bu_4NClO_4 als Leitsalz und einer Ag/AgNO_3 Referenzelektrode mit $\text{Fc}/\text{Fc}^+=0,165\text{V}$ als internen Standard.XI
- Abbildung 7-17:** Cyclovoltammogramme des PVPPhCbz-*b*-P2VP BCPs in Acetonitril (0,5 mM) mit 0,1 M Bu_4NClO_4 als Leitsalz und einer Ag/AgNO_3 Referenzelektrode mit $\text{Fc}/\text{Fc}^+=0,165\text{V}$ als internen Standard.XI
- Abbildung 7-18:** Cyclovoltammogramme des PVPPhCbz-*b*-P4VP BCPs in Acetonitril (0,5 mM) mit 0,1 M Bu_4NClO_4 als Leitsalz und einer Ag/AgNO_3 Referenzelektrode mit $\text{Fc}/\text{Fc}^+=0,165\text{V}$ als internen Standard.XII

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Übersicht Literatur-bekannter Kupplungsreaktionen für lineare BCPs.....	26
Tabelle 4-1: Auflistung der erhaltenen PS- <i>b</i> -PHEMA BCPs mit steigendem Molekulargewicht und dem PHEMA-Zielvolumenanteil von 30 vol.%. Charakteristische Daten der synthetisierten BCPs mit den ermittelten Molekulargewichten M_n für das PS-Homopolymer und dem Blockcopolymer sowie \bar{D} erhalten mittels DMF-GPC. Die berechneten Werte für das M_n der BCPs basierend auf den THF-GPC Daten des PS-Homopolymers unter Verwendung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums sind dem Exponenten der Bezeichnung des BCPs zu entnehmen.	94
Tabelle 4-2: Übersicht der veröffentlichten Arbeiten zum PS- <i>b</i> -PHEMA BCP mit der verwendeten Synthesestrategie und den charakteristischen Größen, wie den synthetisierten Molekulargewichtsbereich, die erhaltenen Polydispersitäten \bar{D} als auch der Bereich der erreichten PHEMA-Volumenanteile der BCPs.	95
Tabelle 4-3: Übersicht der HMW BCPs unterteilt in Abhängigkeit der PHEMA-Volumenanteile und gelistet mit aufsteigendem Molekulargewicht. Dargestellt sind ebenfalls die berechneten Molekulargewichte und der Volumenanteil basierend auf $^1\text{H-NMR}$ und den THF-GPC Daten des PS-Homopolymers. Die Bestimmung des \bar{D} erfolgt anhand der DMF-GPC. Weiterhin ist die mit dem Auge wahrgenommene Farbgebung angegeben.	124
Tabelle 4-4: Übersicht der BCP-Filme mit den erhaltenen Reflexionswellenlängen sowie der sich daraus ergebenden Ebenenabstände berechnet anhand der Bragg-Gleichung und n_{eff} sowie die durch die Bildanalysen erhaltenen Volumenanteile vom PHEMA, die Feret-Durchmesser sowie die minimalen Feret-Durchmesser. Dimension der Periode $aF(\text{min})$ mit $d F(\text{min}), \text{PHEMA}/\phi\text{PHEMA}$	130
Tabelle 4-5: Über NMR-Spektroskopie ermittelte Stoffmengenanteile x_i , Massenanteile w_i und Molekulargewichte M_n der PVPhCbz Diblockcopolymere.	156
Tabelle 4-6: Charakteristische Daten der PVPhCbz- <i>b</i> -PS BCPs mit den anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ermittelten Gewichtsanteilen sowie den THF-GPC basierten Molekulargewichten M_n der PVPhCbz Diblockcopolymere.	157
Tabelle 4-7: Auflistung der charakteristischen Daten der PVPhCbz- <i>b</i> -P2VP BCPs Versuchsreihe, wie das M_n und \bar{D} der Homo- und Blockcopolymere. Weiterhin wurde eine Versuchsreihe zum Einfluss verschiedener Parameter durchgeführt, bei der verschiedene Salzkonzentrationen, die Zeitabhängigkeit und die Verwendung von DPE untersucht wurde.	158
Tabelle 4-8: Charakteristische Daten der optoelektronischen Eigenschaften der verschiedenen Carbazol-haltigen Substanzen mit der Absorptionskante λ_a, e , der Energie der Bandlücke E_g , sowie der Oxidations- und Reduktionspotentiale.....	168
Tabelle 5-2: Charakteristische Daten der synthetisierten PS- <i>b</i> -PHEMA BCPs. Die BCPs werden als PS ₇₆ - <i>b</i> -PHEMA ₂₄ ¹⁷⁴ bezeichnet. Die tiefgestellten Zahlen bezeichnen den Volumenanteil in % und die hochgestellten Zahlen das entsprechende berechnete Molekulargewicht in kg mol^{-1}	181

Tabelle 5-3: Charakteristische Daten der synthetisierten PS- <i>b</i> -PBd Blockcopolymeren.	183
Tabelle 5-4: Charakteristische Daten der mit Ethylensulfid funktionalisierten Homopolymere.	184
Tabelle 5-5: Charakteristische Daten der funktionalisierten P(HEMA-TMS) Homopolymere.	185
Tabelle 5-6: Charakteristische Daten der Click-P(HEMA-TMS) Homopolymere.....	186

10 Verzeichnis der Schemata

- Schema 2-1:** Mechanismus zur Herstellung des Styrol-Dianions ausgehend vom elementaren Natrium und Naphthalin. Mittels *Single Electron Transfer* (SET) vom Natrium auf das Naphthalin wird das Naphthalid-Radikalanion (dunkelgrüne Lösung) gebildet, welches durch einen erneuten SET auf ein Styrol übertragen wird. Durch die Rekombination zweier Styrol-Radikalanionen wird das bidirektionale Styrol-Dianion (tief orange-farbene Lösung) gebildet.⁸⁹ 7
- Schema 2-2:** Darstellung der grundlegenden Reaktionsschritte einer lebenden anionischen Polymerisation am Beispiel des Polystyrols initiiert durch *sec*-BuLi in Tetrahydrofuran (THF).⁸⁹ 8
- Schema 2-3:** Schematische Darstellung des Fuoss-Winstein-Gleichgewichts, welches die verschiedenen Zustände von Ionenpaaren und ihren Reaktivitäten im Lösungsmittel wiedergibt. Weiterhin sind die Abhängigkeiten von der Ionenkonzentration und dem Lösungsmittel dargestellt. In Anlehnung an die Literatur.^{89, 95} 10
- Schema 2-4:** Darstellung der Einführung verschiedener funktioneller Endgruppen mittels spezifischer Abbruchreagenzien (links)^{104, 110} sowie Funktionalisierung des aktiven Kettenendes zum Transfer der anionischen Polymerisation zu einer weiterführenden kontrollierten Polymerisation (rechts).¹¹¹⁻¹¹⁴ 13
- Schema 2-5:** Nebenreaktionen bei der anionischen Polymerisation von funktionalen Monomeren, wie den Methacrylaten¹⁰⁰, Pyridinderivaten^{100, 129} und anderen N-haltigen aromatischen Monomeren.¹⁰⁵ 14
- Schema 2-6:** Nebenreaktion des Vinylcarbazols aufgrund des elektronenschiebenden mesomeren Effekts des Carbazols. Das anionische Kettenende zersetzt sich durch den instabilen Charakter des Anions zu einer vinylischen Spezies des Initiators bzw. der Polymerkette und einem Carbazol-Anion, welches nicht ausreichend reaktiv ist, um eine Polymerisation zu initiieren.¹³⁰ 15
- Schema 2-7:** Schematische Darstellung der verschiedenen RDRP-Gleichgewichte.¹³⁷ 16
- Schema 2-8:** Mechanismus der ATRP mit Aktivierungs- und Deaktivierungsgleichgewicht, sowie der radikalischen Polymerisation und ihren Abbruchreaktionen (a). Weiterführend die Darstellung der möglichen Elektronenübergänge (b).¹³⁶ 17
- Schema 2-9:** Übersicht verschiedener Thiol-X-Click-Reaktionen, bei denen Thiole mit unterschiedlichen Elektrophilen umgesetzt werden.^{78-80, 151} 22
- Schema 2-10:** Mechanismus der photoinduzierten, radikalischen Thiol-En-Addition.^{80, 157} 23
- Schema 2-11:** Mechanismus der anionischen Thiol-Michael-Addition. Im Gegensatz zur radikalischen Thiol-En-Addition findet die Thiol-Michael-Addition an elektronenarmen Alkenen statt (EWG: electron-withdrawing group).⁸⁰ 24
- Schema 2-12:** Übersicht des Thiol-Maleimid-Systems. Maleimide können mit Thiol-Anionen (oben) oder Thiolen (unten) in einer Thiol-Michael-Addition zu Thiosuccinimiden reagieren. Die Addition ist reversibel und das Gleichgewicht liegt auf der Seite der

Thiosuccinimide, welche instabil sind und in Anwesenheit von Wasser unter Ringöffnung hydrolysieren. ^{165, 167, 168}	24
Schema 4-1: Syntheseroute zur Herstellung des BCPs PS- <i>b</i> -PHEMA über die anionische Polymerisation von Styrol und dem Trimethylsilyl-geschützten 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) initiiert mit <i>s</i> -BuLi.	90
Schema 4-2: Schematische Darstellung der modularen Synthesestrategie der BCPs mittels Thiol-Maleimid-Click-Reaktion der entsprechenden Homopolymere. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz. ³⁶⁸ Copyright © 2023 Plank et.al. Published by American Chemical Society.	98
Schema 4-3: Schematische Darstellung des Schmelze-Scher-Verfahrens ausgehend vom BCP Pulver über die Heißpresse (p,T) zu den photonischen BCP-Filmen.	123
Schema 4-4: Synthesestrategien zur Herstellung des Monomerbausteins 9-(4-Ethylphenyl)-9 <i>H</i> -carbazol (VPhCbz), zum einen über die Aldehyd-Syntheseroute (orangefarbene Syntheseroute) und zum anderen über die Halogenid-Syntheseroute (blaue Syntheseroute) mit den in der Literatur und experimentell erhaltenen Ausbeuten.	147
Schema 4-5: Reaktionsmechanismus einer palladiumkatalysierten Vinylierung von Arylhalogeniden unter Verwendung kommerziell erhältlicher Organosilane in Anlehnung an die Literatur ⁶⁸⁸⁻⁶⁹⁰	149
Schema 4-6: Reaktionsschema der anionischen Polymerisation zur Herstellung von Poly(VPhCbz) ausgehend vom Initiatorsystem <i>sec</i> -BuLi und α -Methylstyrol .	151
Schema 4-7: Reaktionsschema zur Herstellung der Blockcopolymere PVPhCbz- <i>b</i> -PS, PVPhCbz- <i>b</i> -P2VP und PVPhCbz- <i>b</i> -P2VP.....	154

Erklärungen

§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den 18.04.2024

Martina Plank