

# UV-REAKTIVE FLEXIBLE POLYNORBORNENE MIT VERÄNDERBAREM BRECHUNGSINDEX

**Diplomarbeit**

von

**Roman Führer**

**Institut für Chemie der Kunststoffe  
Montanuniversität Leoben**

unter Mitarbeit der

**Polymer Competence Center Leoben GmbH**



Betreuung: Univ. Prof. Mag. Dr. techn. Wolfgang Kern



Leoben, Juli 2009

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

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

---

Datum

---

Unterschrift

## Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war es, an ausgewählten photoreaktiven Polymeren Zwei-Photonen-Strukturierungen durchzuführen. Zusätzlich sollten diese Polymere vernetzbar sein, um den Materialanforderungen für den Einsatz als Wellenleitermaterial gerecht zu werden. Es wurden sechs verschiedene Norbornen-Copolymere mit drei verschiedenen photoreaktiven Seitenketten synthetisiert und charakterisiert. Diese Polymere enthalten Arylestergruppen, die unter UV-Licht eine Photo-Fries Reaktion und/oder eine Extrusion von  $\text{CO}_2$  („Decarboxylierung“) zeigen, wie mit UV/VIS und FT-IR Spektroskopie nachgewiesen wurde. Ellipsometrische Messungen ergaben, dass bei allen Polymeren durch die Photoreaktion eine Erhöhung des Brechungsindexes eintrat. Zwei-Photonen-Strukturierungen wurden mit einem gepulsten Ti:Saphir Laser bei 600 nm und 800 nm Wellenlänge durchgeführt. Die eingeschriebenen Wellenleiter waren bei vier Polymeren im Phasenkontrastmikroskop erkennbar während bei zwei Polymeren eine Zerstörung des Materials eintrat. Die Thiol-En-Vernetzung der Polynorbornene konnte sowohl thermisch als auch photochemisch initiiert werden, wobei die Vernetzungsgrade der thermischen Initiierung die der photochemischen weit überstiegen. Aufgrund des photochemisch induzierten Brechungsindex-Anstieges und der erfolgreichen Durchführung der Zwei-Photonen-Strukturierung sind diese Materialien für die Herstellung von Wellenleitern oder optischen Speichermedien geeignet.

## Abstract

In this study new photoreactive polymers, based on polynorbornene, were investigated with the aim to create large refractive index changes under two-photon conditions. In order to obtain flexible materials suitable for 3D patterning, strategies for crosslinking of the polynorbornene backbone were assessed. Six functionalized polynorbornenes bearing aryl ester groups in the side chain were synthesised and characterised. Under UV irradiation, a photo-Fries reaction and/ or a photo-decarboxylation (extrusion of CO<sub>2</sub>) proceeded as evidenced by FTIR and UV spectroscopy. Ellipsometry showed that the refractive index of the polymers increased significantly as a result of the photoreaction. Experiments aiming at two-photon patterning of these polymers using a Ti:sapphire laser (600 – 800 nm) succeeded to write 3D waveguides. The waveguide structures were revealed by phasecontrast microscopy. Moreover, the thiol-ene reaction was employed to crosslink the polynorbornene-backbone using thermal and photochemical initiators. The large increase in the refractive index and the possibility to create 3D patterns under two-photon conditions makes these polymers good candidates for optical applications such as holographic recording and fabrication of optical elements, e.g. waveguides.

# Danksagung

Ich möchte mich bei meinen Betreuern Herrn Univ. Prof. Mag. Wolfgang Kern und Frau DI Ute Daschiel sehr herzlich für ihre zahlreichen Hilfestellungen und Ratschläge, durch die diese Arbeit ermöglicht wurde, bedanken.

Mein Dank gilt ganz besonders den Kollegen der Arbeitsgruppe von Prof. Wolfgang Kern, besonders Sabine Bichler, Mathias Edler, Thomas Grießer und Sandra Schlögl, die mir stets bei Fragen mit viel Geduld zur Seite gestanden sind.

Weiters möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Chemie der Kunststoffe für das nette Arbeitsklima bedanken.

Für die Durchführungen der Brechungsindexmessungen und TPA Strukturierungen bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des Joanneum Research in Weiz, Dr. Georg Jakopic, Dr. Volker Schmidt und Dr. Valentin Satzinger.

Für die Synthese von verwendeten Polynorbornenen möchte ich mich bei Thomas Bauer und für die zugehörigen GPC Messungen bei Josefine Hobisch, beide tätig an der TU Graz, Institut für chemische Technologie von Materialien, bedanken.

Für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit sei dem Polymer Competence Center Leoben Dank ausgesprochen.

Für die großartige Unterstützung und Geduld bei meinem Studium und meinen ausgedehnten außerstudentischen Tätigkeiten möchte ich mich bei meinen Eltern, meiner Freundin und meinen Freunden bedanken.

# Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Theorie.....	2
2.1	Zwei-Photonen Absorption (TPA).....	2
2.1.1	Z-Scan Technik [9].....	4
2.2	Zwei-Photonen-Strukturierung .....	5
2.3	Photoreaktionen.....	6
2.3.1	Photo-Fries Reaktion .....	6
2.3.2	Decarboxylierungsreaktion .....	7
2.4	Ringöffnende-Metathesepolymerisation (ROMP) .....	8
2.5	Optische Wellenleiter.....	9
2.6	Brechungsindex.....	10
2.6.1	Ellipsometrie [27,28] .....	11
2.8	Ethersynthese.....	15
3.	Ergebnisse und Diskussion.....	16
3.1	Synthese UV-reaktiver Polymere .....	16
3.1.1	Photoreaktive Seitenketten.....	16
3.1.2	Copolymere 1-3 .....	18
3.1.3	Copolymere 4-6 .....	23
3.2	UV Belichtung mittels Quecksilber- Mitteldruckdampfampe .....	28
3.2.1	Allgemeines .....	28
3.2.2	FTIR – Messungen.....	30
3.2.2.1	Copolymer 1-3 .....	30
3.2.2.2	Copolymere 4-6 .....	40
3.2.2.6	Zusammenfassung der Ergebnisse der IR Messungen .....	45
3.2.3	UV/VIS Messungen.....	45
3.2.3.1	Copolymere 1-3 .....	46

3.2.3.4	Copolymer 4 – 6.....	48
3.2.4	Brechungsindexmessungen.....	49
3.2.4.1	Copolymere 1-3 .....	50
3.2.4.4	Copolymer 4-6 .....	53
3.3	TPA – Strukturierungen .....	56
3.3.1	Copolymere 1-3 .....	56
3.3.2	Copolymere 4-6 .....	61
3.4	Thiol–En–Vernetzungen .....	68
3.4.1	Thermische Initiierung der Thiol-En–Reaktion.....	69
3.4.2	Optische Initiierung der Thiol – Ene – Reaktion.....	74
4.	Zusammenfassung.....	78
5.	Experimenteller Teil.....	80
5.1	Verwendete Geräte und Methoden.....	80
5.1.1	Spincoating .....	80
5.1.2	Belichtung.....	80
5.1.3	Infrarotspektroskopie.....	80
5.1.4	UV/VIS-Spektroskopie .....	81
5.1.5	NMR-Spektroskopie.....	81
5.1.6	Ellipsometriemessungen .....	81
5.1.7	Dünnschichtchromatographie.....	81
5.1.8	Säulenchromatographie .....	81
5.1.9	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	82
5.1.10	Mikroskop.....	82
5.2	Synthesen.....	82
5.2.2	Polymerisation von P4, P5 und P6.....	83
6.	Literaturverzeichnis .....	84

## 1. Einleitung

Aufgrund der schnellen Entwicklung der Elektronikbranche werden immer höhere Materialanforderungen gestellt. Um die immer größer werdenden Datenmengen auf dem Gebiet der Telekommunikation übertragen und speichern zu können, müssen neue Möglichkeiten geschaffen werden.

Eine alternative Möglichkeit der Datenübertragung gegenüber den herkömmlichen auf Kupfer basierenden Systemen bieten optische Wellenleiter. Anstelle von Elektronen dienen bei Wellenleitern Photonen zum Übertragen von Daten. Dadurch kann die Übertragungsgeschwindigkeit bzw. Übertragungsrate auf über 10 GBit/s erhöht werden. Weitere Vorteile des Systems entstehen durch den geringen Platzbedarf, die geringe Störanfälligkeit und die vernachlässigbar kleine Wärmeentwicklung.

Eine Realisierungsmöglichkeit von Wellenleitern bietet die Zwei-Photonen Absorption (TPA, „Two-Photon-Absorption“). [1, 2, 3, 4]Der Vorteil dieser Technologie ist das Arbeiten bei einer Wellenlänge bei der das Material nicht absorbiert. Nur im Brennpunkt des Laserstrahls erfolgt die gewünschte Anregung der photoaktiven Materialien und die daraus folgende Reaktion (z.B. Initiation einer Polymerisation, chemische Umlagerungen). Die daraus resultierende chemische Veränderung kann zu einem Brechungsindexunterschied vom belichteten Material zum Umgebungsmaterial führen. In nur einem Arbeitsschritt können dreidimensionale Strukturen wie Wellenleiter in das Polymer eingeschrieben werden.

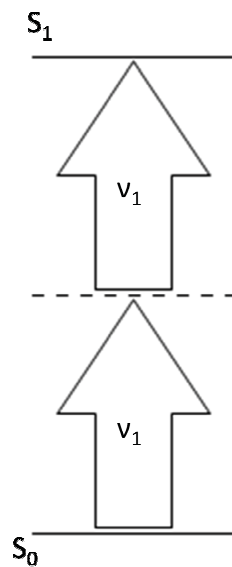
Der erste Abschnitt dieser Arbeit umfasst Versuche, TPA-Materialien mittels Ringöffnender-Metathese-Polymerisation (ROMP) [7] herzustellen und anschließend in diesen Polymeren Brechungsindexänderungen zu erzielen. Die photochemischen Umlagerungsreaktionen werden durch Bestrahlung mittels UV Licht (Hg- Lampe) erzielt und mithilfe von FT-IR und UV-VIS verfolgt. Die Brechungsindexmessungen werden durch Ellipsometriemessungen erfasst. Im zweiten Abschnitt dieser Arbeit werden Zwei-Photonen Strukturierungen mithilfe eines optisch gepumpten fs Titan-Saphir Lasers durchgeführt.



## 2. Theorie

### 2.1 Zwei-Photonen Absorption (TPA)

Im Gegensatz zur Ein-Photonen Absorption werden bei der Zwei-Photonen Absorption pro Molekül zwei Photonen simultan absorbiert. Über das Erreichen eines virtuellen Energiezustandes, welcher eine Lebensdauer von nur einigen Femtosekunden hat, ist es möglich den angeregten Zustand mit der doppelten Frequenz der Ein-Photonen Absorption zu erreichen. In Abbildung 1 entspricht  $S_0$  dem Grundzustand,  $S_1$  dem ersten angeregten Zustand, die strichlierte Linie dem virtuellen Energiezustand [4].



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung der Zwei-Photonen Absorption

Die nötige Energie, um den angeregten Zustand zu erreichen, ist in Gleichung 1 angegeben.

$$E(S1) - E(S0) = h \times 2\nu_1$$

**Gleichung 1**

Hierbei entspricht  $\nu_1$  der Wellenlänge,  $h$  der Planckschen Konstante und  $E$  die jeweilige Energie der Zustände.

Wie aus Gleichung 2 zu entnehmen ist, entspricht die Zwei-Photonen Absorption keinem linearen Prozess. Die Wahrscheinlichkeit des Absorptionsprozesses und damit auch die Absorptionsrate  $\left(\frac{dW}{dt}\right)$  nimmt direkt proportional mit dem Quadrat der Intensität des eingestrahlten Lichtes zu. Aus diesem Grund resultiert die Möglichkeit, eine hervorragende dreidimensionale Auflösung zu erreichen.

$$\frac{dW}{dt} = \frac{8\pi^2\omega}{c^2n^2} I^2 \text{Im}[\chi^{(3)}]$$

**Gleichung 2**

$\left(\frac{dW}{dt}\right)$  entspricht der Energie, die vom Licht pro Volumseinheit pro Zeiteinheit auf das Medium übertragen wird.  $\omega$  ist die Frequenz,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $n$  der Brechungsindex des Mediums,  $I$  die Intensität des Laserstrahls und  $\chi^{(3)}$  ein Tensor dritten Ranges der die optische Suszeptibilität dritter Ordnung darstellt [4].

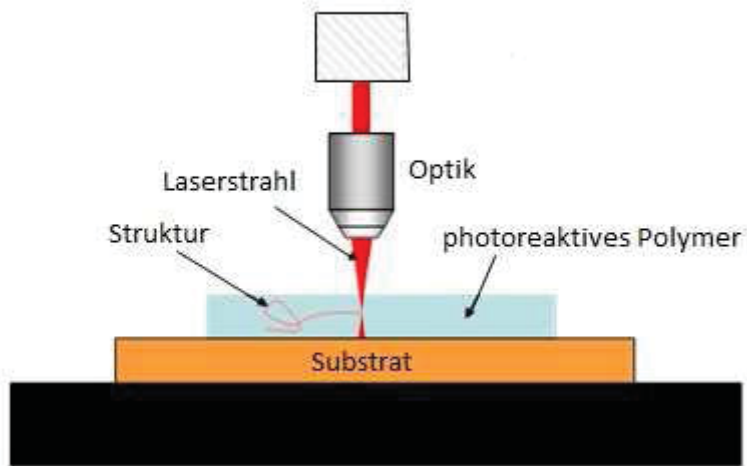
Der große Vorteil gegenüber dem Ein-Photonen Prozess besteht darin, dass die Absorption nur im Brennpunkt des Lasers geschieht und damit dreidimensionale Strukturen in nur einem Arbeitsschritt eingeschrieben werden können (siehe Abbildung 2).

Der Wirkungsquerschnitt  $\delta$  der Zwei-Photonen Absorption ist in Gleichung 3 angegeben [8]:

$$\delta = \frac{h\nu\alpha_0}{N_A d_0 \times 10^{-3}}$$

**Gleichung 3**

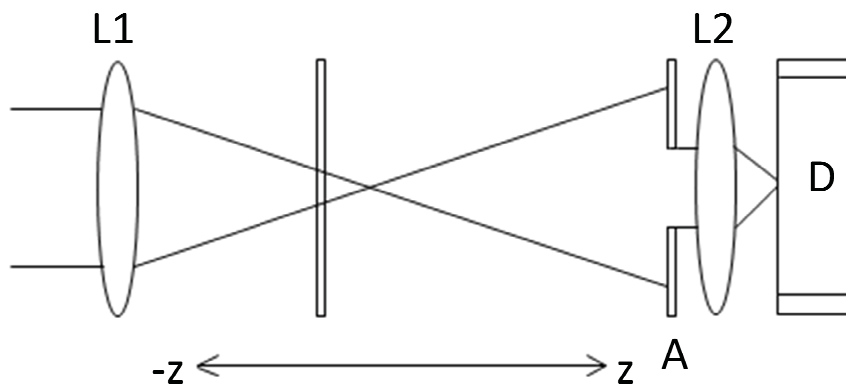
Wie aus Gleichung 3 ersichtlich, ist der Wirkungsquerschnitt abhängig von der Energie des eingestrahlten Lichtes  $h\nu$ , dem Zwei-Photonenabsorptionskoeffizienten  $\alpha_0$ , der Konzentration  $d_0$  und der Avogadro-Zahl  $N_A$ .



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung der Erzielung dreidimensionaler Strukturen mit Zwei-Photonen-Absorption

### 2.1.1 Z-Scan Technik [9]

Mithilfe der Z-Scan Technik ist es möglich den Wirkungsquerschnitt eines Mediums zu bestimmen.



**Abbildung 3:** Versuchsaufbau der Z-Scan Technik.

Die Transmission wird wie in Abbildung 3 mittels Photodetektor von  $-z$  bis  $z$  aufgenommen. Die Probe wird entlang der Strahlachse durch den Focus des Lasers gefahren. Der Wirkungsquerschnitt

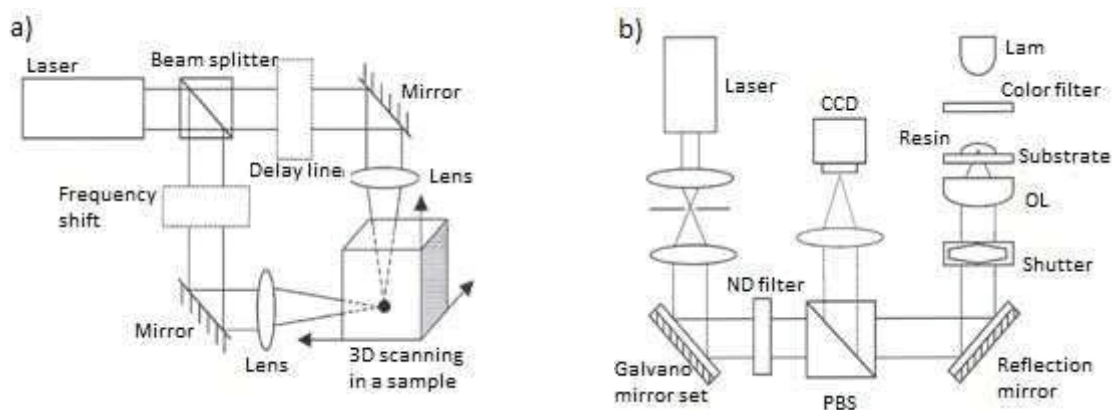
kann anhand des hiermit bestimmten Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizienten  $\alpha_0$  berechnet werden. In Abbildung 3 entspricht L1 der Linse 1, L2 der Linse 2, A der Apertur und D dem Detektor.

## 2.2 Zwei-Photonen-Strukturierung

Für die Versuche wird ein Titan:Saphir Laser verwendet, der aufgrund der kurzen Lebensdauer des virtuellen Energiezustandes im Femtosekundenbereich gepulst ist.

Grundsätzlich stehen zwei Anordnungsmöglichkeiten zur Verfügung:

- Cross-Beam Anordnung (Abbildung 4 links)
- Single-Beam Anordnung (Abbildung 4 rechts)



**Abbildung 4: Cross-beam und Single-beam Anordnung**

Bei der Cross-Beam Anordnung wird der Laserstrahl durch einen Splitter getrennt und trifft erst im Focal Spot wieder zusammen. Ein wesentlich einfacherer Aufbau ergibt sich bei der Single-Beam Anordnung, da nur ein Strahl über zahlreiche Spiegel und Linsen reflektiert und fokussiert wird. Im Brennpunkt des Strahles, der sich genau im Substrat befindet, wird der entsprechende Zwei-Photonen initiierte Prozess verursacht. Das bei unserem Kooperationspartner Joanneum Research (INP) verwendete Lasersystem ist in Abbildung 5 gezeigt. Die Belichtungswellenlänge kann bei diesem Lasersystem zwischen 300 und 600nm variiert werden.



Abbildung 5: TPA Laser bei unserem Kooperationspartner Joanneum Research Weiz

## 2.3 Photoreaktionen

### 2.3.1 Photo-Fries Reaktion

Die Fries Reaktion wurde bereits 1908 von Fries und Finck entdeckt [10]. Der aromatische Ester wird in Anwesenheit von Aluminiumchlorid zu ortho- bzw. para- Hydroxyketonen umgewandelt (siehe Abbildung 6).

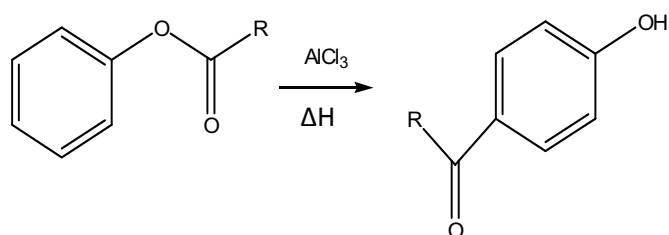
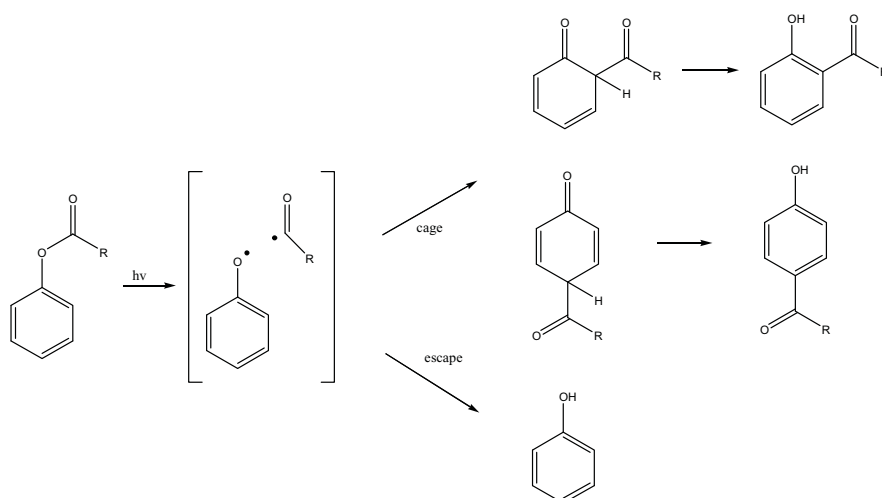


Abbildung 6: Allgemeiner Ablauf der Fries Reaktion [11]

Die Photo-Fries Reaktion wurde 1960 von Anderson und Reese entdeckt[12]. Die durch UV-Licht induzierte Fries Reaktion erfolgt im Gegensatz zur klassischen Fries Reaktion radikalisch und ohne Friedel-Crafts-Katalysatoren wie Aluminiumchlorid[13]. Der genaue Mechanismus der Photo-Fries Reaktion an aromatischen Estern ist in Abbildung 7 gezeigt.



**Abbildung 7: Mechanismus der Photo-Fries Umlagerung [11]**

Die aromatischen Ester werden durch die Absorption vom  $S_0$  in den angeregten Singulettzustand  $S_1$  ( $\pi\text{-}\pi^*$ ) angeregt [14]. In diesem angeregten Zustand ist eine Spaltung der C-O Bindung, aber auch eine Rückkehr in den Ausgangszustand möglich. Die dadurch entstandenen Radikale können zur Ausgangsverbindung oder zu ortho- oder para- Cyclohexadienon- Derivaten rekombinieren. Aus den Cyclohexadienon-Addukte entsteht durch Tautomerie des Hydroxy-Keton. Als Escape-Produkt wird hauptsächlich Phenol gebildet. Zusätzlich können auch sehr geringe Anteile an Carbonsäuren und Kohlenwasserstoffen gebildet werden [15]. Mithilfe des Lösungsmittels kann der Anteil der Nebenprodukte beeinflusst werden.

### 2.3.2 Decarboxylierungsreaktion

In aromatischen Estern tritt die Decarboxylierungsreaktion als Konkurrenzreaktion zur Photo-Fries Reaktion auf. Erste Untersuchungen fanden von Finnegan und Knudsen statt [16]. Auch bei dieser Reaktion wird der Ester durch UV-Licht in den angeregten Singulettzustand angeregt. Aus diesem Zustand heraus bildet sich, wie in Abbildung 8 gezeigt, über einen konzertierten Mechanismus (nicht radikalisch) ein Kohlenwasserstoff und als Nebenprodukt Kohlendioxid. Es wurde gezeigt, dass durch intramolekulare sterische Effekte (große Substituenten am Phenylring) und durch intermolekulare Interaktionen (z.B. in einer Polymermatrix) die Decarboxylierungsreaktion begünstigt und gleichzeitig die Photo-Fries Reaktion zurück gedrängt wird [17, 18].

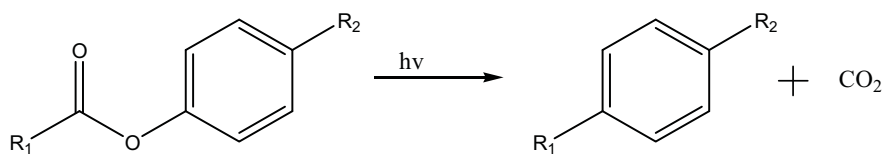


Abbildung 8: Allgemeiner Ablauf der Decarboxylierungsreaktion von aromatischen Estern

## 2.4 Ringöffnende-Metathesepolymerisation (ROMP)

Die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) hat sich in den letzten Jahren zu einer wichtigen Polymersiationsmethode in der Materialwissenschaft entwickelt. Das Wort Metathese stammt aus dem Griechischen und bedeutet so viel wie Umlagerung und Versetzung. Die ROMP wurde 1971 von Herrisson und Chauvin erstmals beschrieben [19].

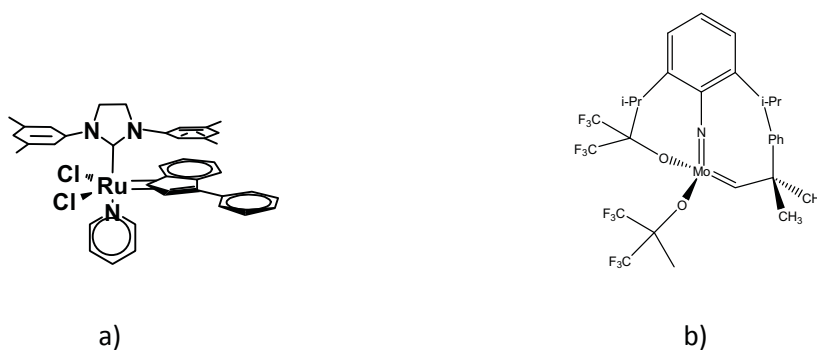
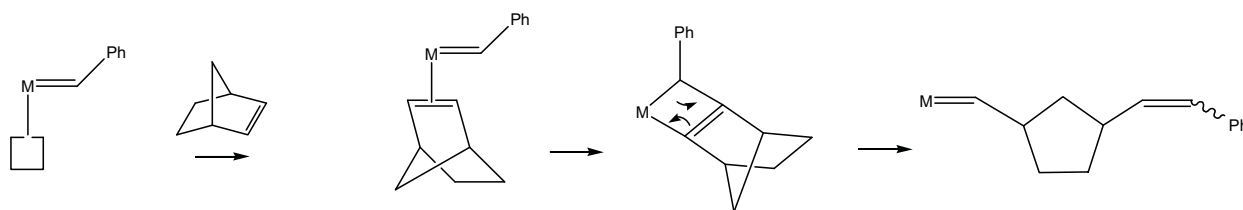


Abbildung 9: ROMP Initiatoren, a) Grubbs, b) Schrock

Neben den Initiatoren auf Ru-Basis (Grubbs-Initiatoren) werden auch noch weitere Metallalkylen-Initiatoren auf Mo-Basis (Schrock-Initiatoren) verwendet (siehe Abbildung 9)[20,21]. Ein Großteil der Initiatoren wird thermisch angesteuert und arbeitet bereits bei Raumtemperatur. Daher ist für ein gutes Ergebnis der Polymerisation nur eine geringe Temperaturerhöhung nötig. Neben der thermischen Initiierung sind auch photoaktivierbare Systeme auf Wo-Basis sowie Ru-Aren- und Os-Aren-Komplexe bekannt [22]. Der Nachteil dieser Systeme ist die schlechte thermische Beständigkeit.



**Abbildung 10: Am Beispiel von Norbornen ist die ringöffnende Polymerisation zu Polynorbornenen gezeigt. [23]**

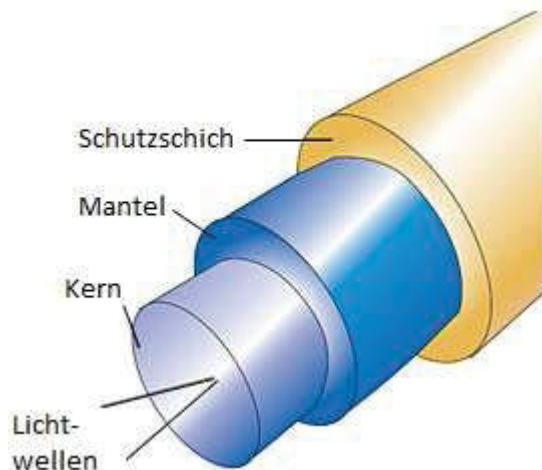
Die Initiierung der Reaktion geschieht aufgrund des Strebens der Alkylidenkomplexe mit ungesättigten Substraten Metallacyclen zu bilden[23]. Über eine [2+2]-Cycloaddition kommt es zur Bildung eines Metallacyclobutanringes welcher sich unter der Formung zweier Doppelbindungen öffnet. Dieser reversible Prozess kann zu einem neuen Olefin bzw. zu einer neuen Alkylidenverbindung führen und in weiterer Folge zu Polymeren. Das Reaktionsgleichgewicht verschiebt sich aufgrund der hohen Ringspannung bei bicyclischen Norbornen in Richtung des Olefins, wodurch das Polymer wachsen kann (vergleiche Abbildung 10)[24].

## 2.5 Optische Wellenleiter

Zur Übertragung von optischen Wellen werden transparente Materialien wie Glasfasern und diverse Kunststoffe herangezogen. Aufgrund der flexiblen Eigenschaften, der einfacheren Verarbeitbarkeit, der Kompaktheit und der Möglichkeit Komponenten miteinander zu verknüpfen, bieten polymere Systeme gegenüber herkömmlichen Systemen aus Glasfasern große Vorteile. Neben dem Haupteinsatzgebiet der Telekommunikation werden solche Systeme auch in der Mess- und Sensortechnik sowie in der Beleuchtungstechnik immer häufiger eingesetzt.

Ein Wellenleiter, wie in Abbildung 11 gezeigt, ist aus einem Kern und Mantelmaterial aufgebaut, die einen unterschiedlichen Brechungsindex aufweisen. Um eine Totalreflexion und damit eine Wellenleitung zu erreichen, ist ein höherer Brechungsindex des Kerns gegenüber dem Mantel erforderlich.





**Abbildung 11: Aufbau eines Lichtwellenleiters**

## 2.6 Brechungsindex

Der Brechungsindex ( $n$ ), auch Brechzahl genannt, beschreibt das Verhalten von elektromagnetischen Wellen beim Treffen auf eine Grenzfläche unterschiedlicher Medien. Die Brechzahl ist, wie in Gleichung 4 angegeben, das Verhältnis der Vakuumlichtgeschwindigkeit ( $c_0$ ) zur Geschwindigkeit im Medium ( $c_m$ ).

$$n = \frac{c_0}{c_m}$$

**Gleichung 4**

Die Unterschiede der Brechzahl bei Polymeren ergeben sich aus der Packungsdichte, dem freien Volumen und der Polarisierbarkeit [24, 25]. Polymere mit hoher Packungsdichte bzw. hoher Polarisierbarkeit besitzen einen hohen Brechungsindex. Daher besitzen aromatische gegenüber aliphatischen Kunststoffen einen höheren Brechungsindex. Aus diesen Eigenschaften heraus kann Einfluss auf die Brechzahl der Kunststoffe genommen werden.

Die Snellius-Gleichung (Gleichung 5) beschreibt den Zusammenhang zwischen Einfallswinkel ( $\Theta$ ) und Brechungswinkel ( $\Theta'$ ) und der Ausbreitungsgeschwindigkeiten von elektromagnetischen Wellen beim

Mediumübergang ( $n$  zu  $n'$ ). Als optisch dünneres Medium bezeichnet man es bei einer niedrigeren Brechzahl, als optisch dichter bezeichnet man das Medium bei höherer Brechzahl.

$$\frac{\sin \theta}{\sin \theta'} = \frac{n'}{n} = \frac{c}{c'}$$

Gleichung 5

Überschreitet der Einfallswinkel beim Übergang von einem optisch dichteren Medium zu einem optisch dünneren Medium den Grenzwinkel, kommt es zur Totalreflexion. Der gesamte Lichtstrahl wird reflektiert und kann nicht mehr in das optisch dünnere Medium übergehen [26]. Abbildung 12 zeigt sowohl den Fall der Totalreflexion (blaue Linie), als auch den Fall der Lichtbrechung (rote Linie) bei geringerem Einfallswinkel.

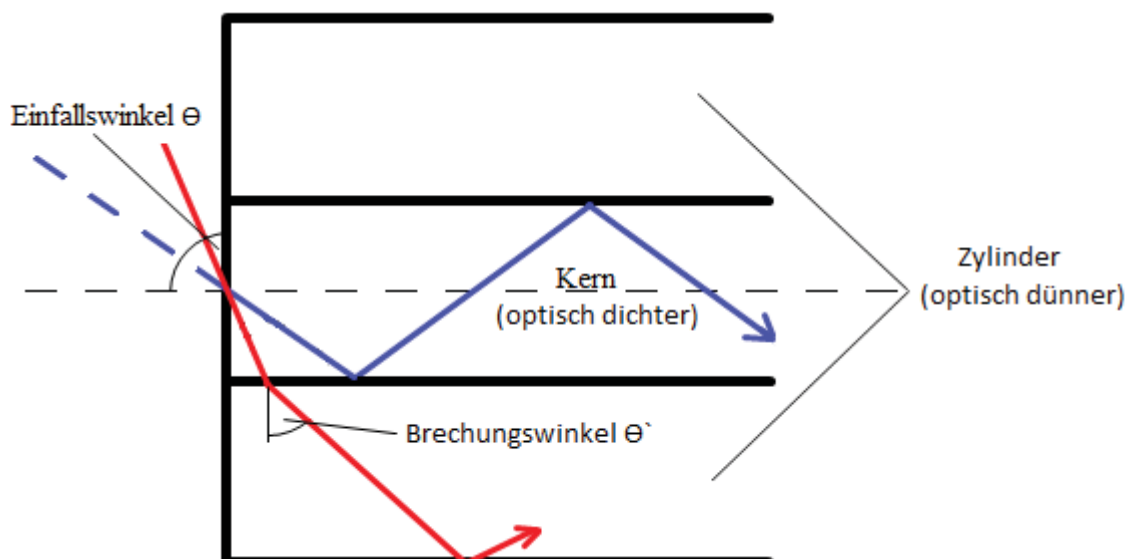
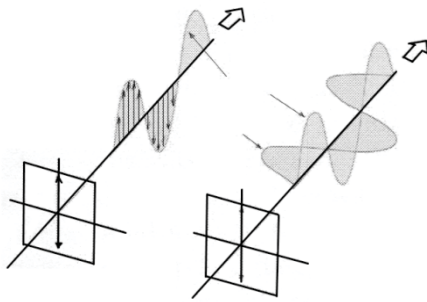


Abbildung 12: Totalreflexion und Brechung in einem Lichtleiter

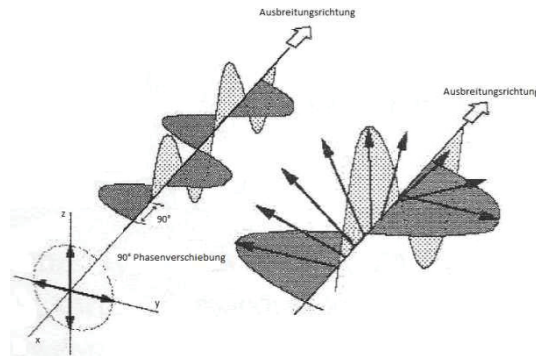
### 2.6.1 Ellipsometrie [27,28]

Mithilfe der Ellipsometrie können anhand der Polarisationsänderung eines reflektierten Lichtstrahles Schichtdicken und optische Konstanten von dünnen isotropen Schichten gemessen werden. Beim Auftreffen von linear polarisiertem Licht auf eine Oberfläche tritt eine parallele und normale Phasenverschiebung auf. Zwei linear polarisierte Strahlen verursachen ein linear polarisiertes Licht

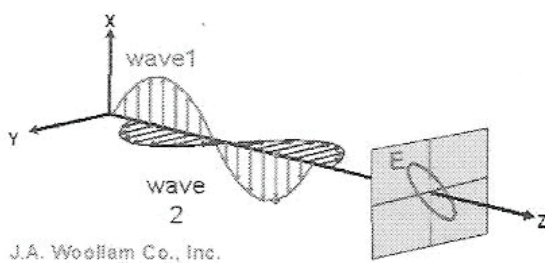
(Abbildung 13). Zwei linear polarisierte, um  $90^\circ$  verschobene Strahlen verursachen ein kreisförmig polarisiertes Licht (Abbildung 14). Entspricht die Phasenverschiebung nicht genau  $90^\circ$ , entsteht ein elliptisch polarisiertes Licht (Abbildung 15). Elliptisch polarisiertes Licht kann ebenfalls durch zwei Phasen unterschiedlicher Amplituden und einer Phasenverschiebung um  $90^\circ$  entstehen (Abbildung 16).



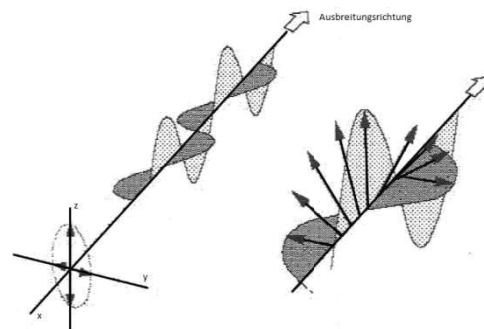
**Abbildung 13: Linear polarisierter Lichtstrahl**



**Abbildung 14: Kreisförmig polarisiertes Licht**



**Abbildung 15: Elliptisch polarisierter Lichtstrahl**

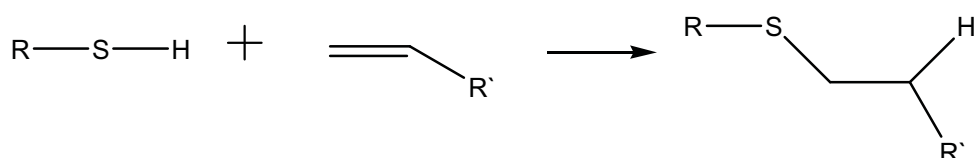


**Abbildung 16: Elliptisch polarisiertes Licht**

Die Reflexion von Licht an einer Oberfläche kann in einen senkrechten und einen parallelen Teil zerlegt werden. Beim Auftreffen entsteht eine Phasenverschiebung dieser Komponenten, wodurch der austretende Strahl elliptisch polarisiert ist. Ist die Schichtdicke bekannt, können anhand der Polarisation optische Konstanten wie der Brechungsindex und Absorptionsfaktor bestimmt werden. Auf diesen Ansätzen beruht das Verfahren der Ellipsometrie, das entweder mit monochromatischem oder mit polychromatischem Licht durchgeführt wird. Im letzteren Fall spricht man von „spektroskopischer Ellipsometrie“.

## 2.7 Thiol-En Reaktion

Die Thiol-En Reaktion (Abbildung 17) ist eine schnelle und einfache Möglichkeit, verschiedene multifunktionelle Thiole mit Alkenen zu verknüpfen. Einer der großen Vorteile dieser Reaktion ist die Möglichkeit, die Polymerisation sowohl in Luft als auch unter Inertgas Atmosphäre durchzuführen. Erste Arbeiten mit wurden bereits 1930 bis 1950 durchgeführt[29,30,31].



**Abbildung 17: Thiol-En Reaktion von Thioether**

Wie in Abbildung 18 gezeigt, findet die Thiol-En Reaktion als radikalische Addition in zwei Stufen statt [32]: Durch H-Abstraktion eines Thiols durch ein Karbonradikal entsteht ein Thiylradikal. Das Thiylradikal reagiert mit einem Alken unter Bildung eines Thioethers und eines kohlenstoffzentrierten Radikals. Dieses Radikal reagiert mit einem weiteren Thiol unter Bildung eines weiteren Thiylradikals. Abbruch (Termination) erfolgt durch eine Radikal – Radikal Paarung.

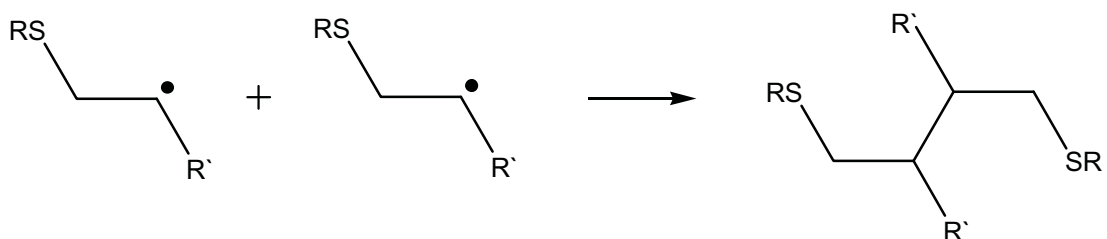
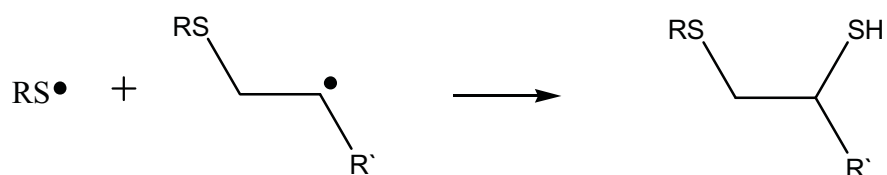
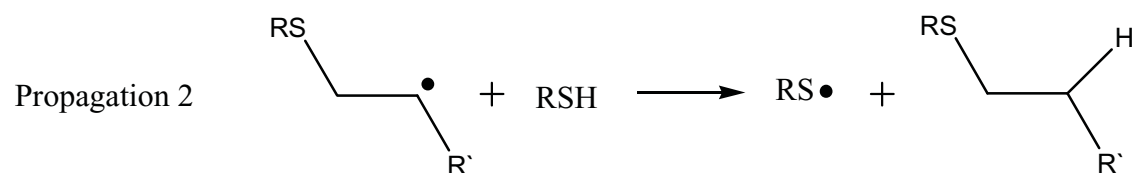
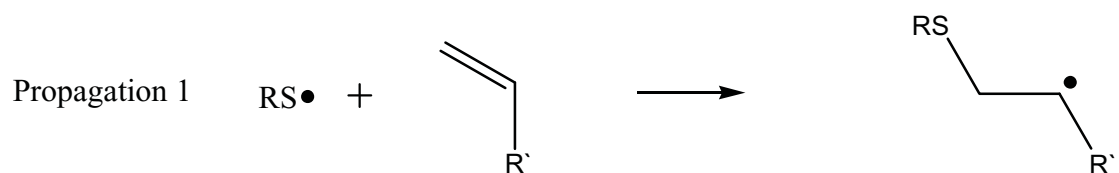
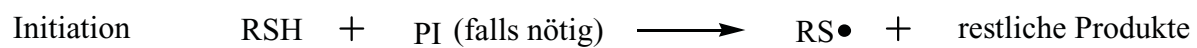
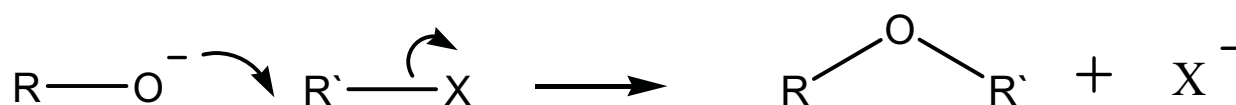


Abbildung 18: Mechanismus der Thiol-Ene Reaktion [33]

Morgan et al [34] zeigte, dass die Umsatzrate direkt mit der Elektronendichte des Alkens steigt.

## 2.8 Ethersynthese

Die Ethersynthese ist eine organische Reaktion, bei der aus einem organischen Halogenid und einem Alkohol ein Ether gebildet wird. Diese Synthese wurde 1950 von Alexander Williamson entwickelt. Weitere Möglichkeiten zur Ethersynthese sind die säurekatalysierte Kondensation von Alkoholen und die Addition von Alkoholen an Doppelbindungen[35]. Aufgrund der hohen Ausbeute wird in den meisten Fällen die Williamson-Synthese angewendet.



**Abbildung 19: Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Williamson-Ethersynthese [35]**

Der Ablauf der Williamson-Synthese geschieht in zwei Stufen. Zunächst wird ein Alkali-Alkoholat gebildet, welches in einer zweiten Stufe mit einem Halogenalkan umgesetzt wird und der Ether als Reaktionsprodukt erhalten wird [36].

## **3. Ergebnisse und Diskussion**

### **3.1 Synthese UV-reaktiver Polymere**

Die verwendeten Polymere wurden mit der ringöffnenden Metathesepolymerisation hergestellt. Aus zwei Gründen wurden Polynorbornene als Hauptkette gewählt: Es können mit einfachen Schritten die photoreaktiven Seitengruppen an das Norbornen gekoppelt werden und das ungesättigte Polymer kann zusätzlich vernetzt werden, um bessere Materialeigenschaften zu erreichen. Die Vernetzung wurde mithilfe der Thiol-En Reaktion durchgeführt.

#### **3.1.1 Photoreaktive Seitenketten**

Es wurden drei unterschiedliche photoreaktive Esterverbindungen (E1 bis E3) als Seitenketten gewählt. Der Absorptionsbereich von E1 und E2 liegt im Bereich von 300nm, wobei der Bereich bei E3 bei 400 nm liegt und damit deutlich höher ist. Daraus ergeben sich bei der Zwei-Photonen Absorption die Strukturierungswellenlängen von 600 bzw. 800nm. In Abbildung 20 bis Abbildung 22 sind die photoreaktiven Seitenketten mit ihren dazugehörigen Photoreaktionen dargestellt.

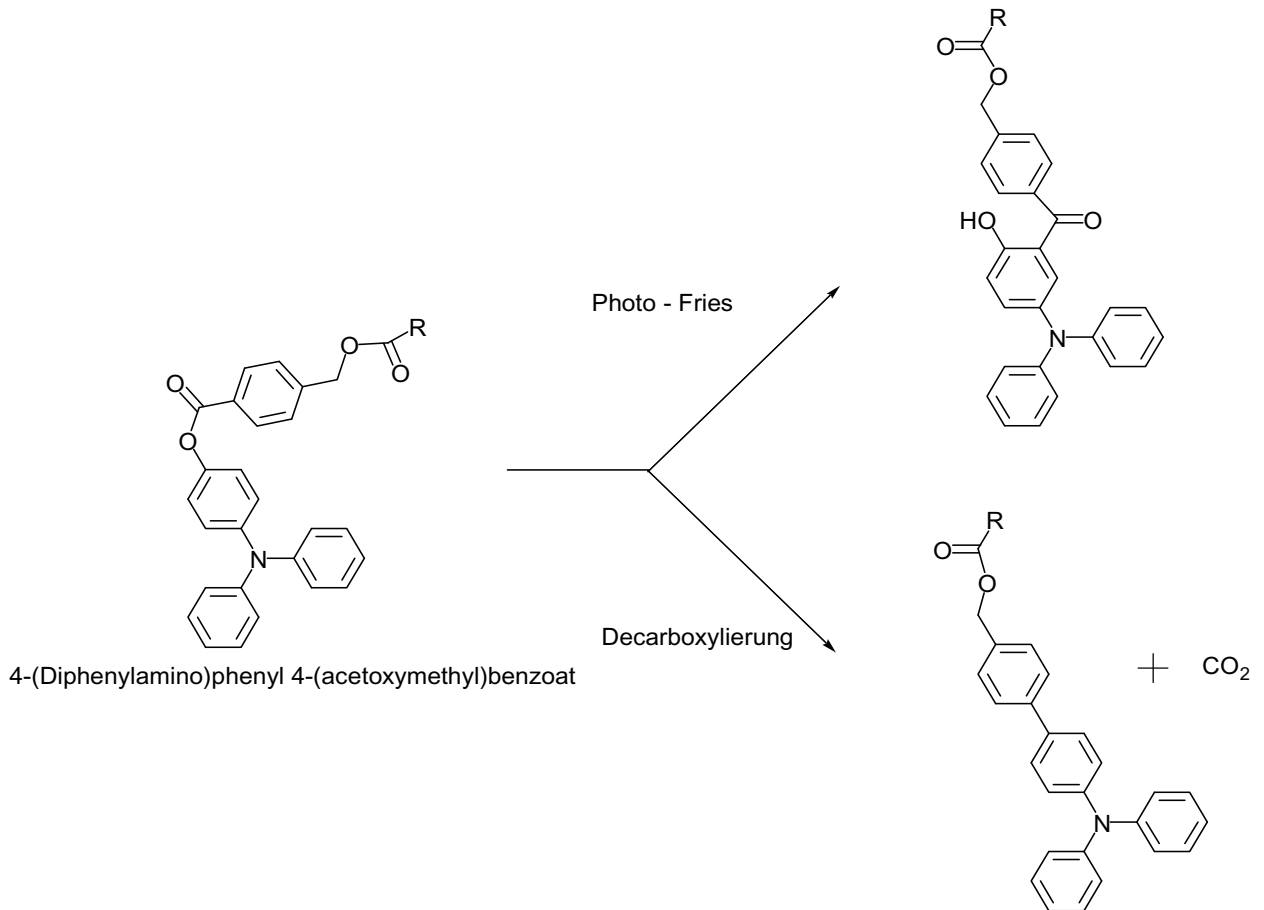


Abbildung 20: E1 mit dazugehörigen Photoreaktionen (R = Polymer-Hauptkette)

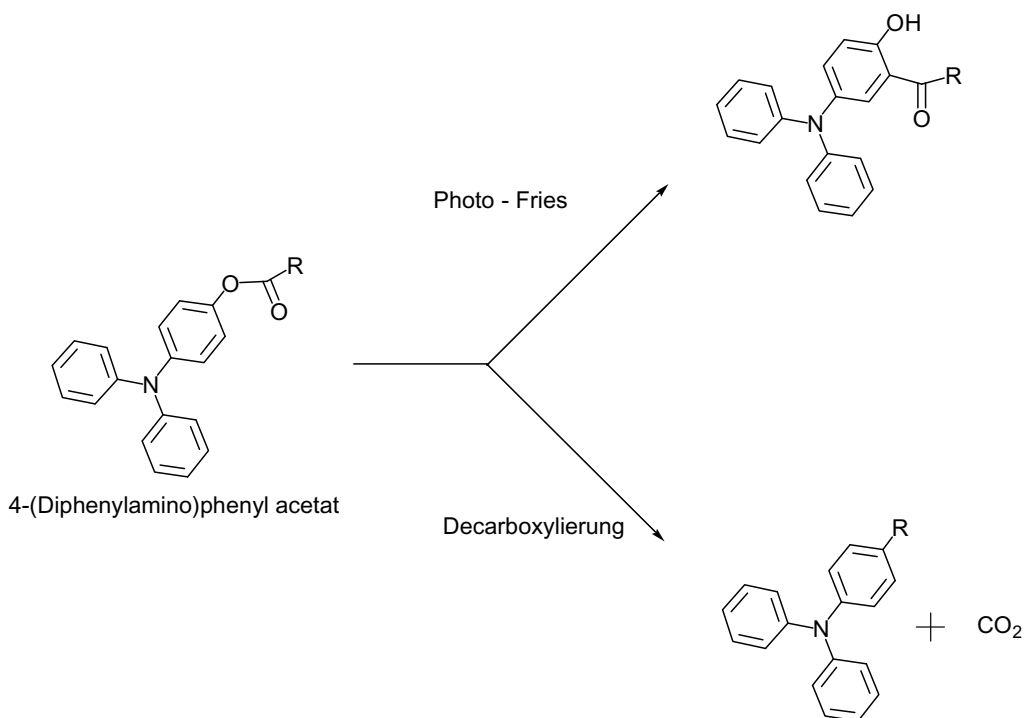


Abbildung 21: E2 mit dazugehörigen Photoreaktionen (R = Polymer-Hauptkette) [37]



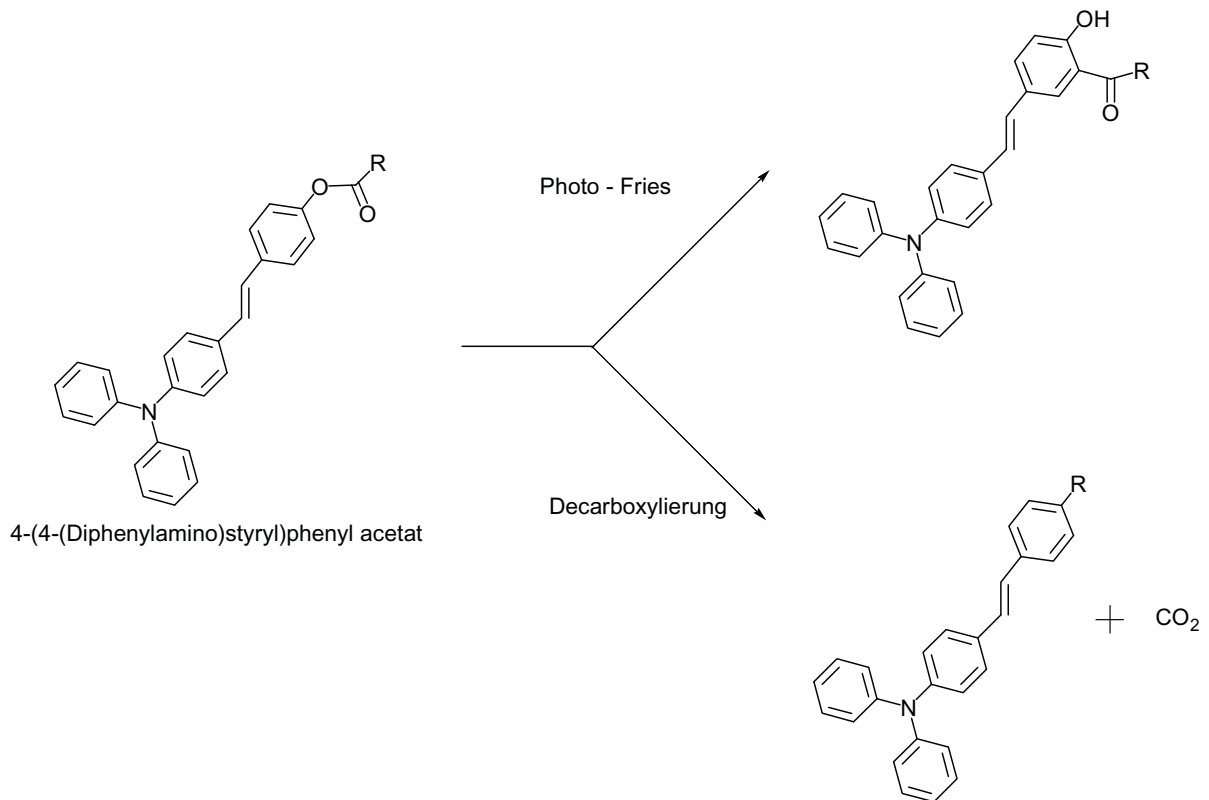
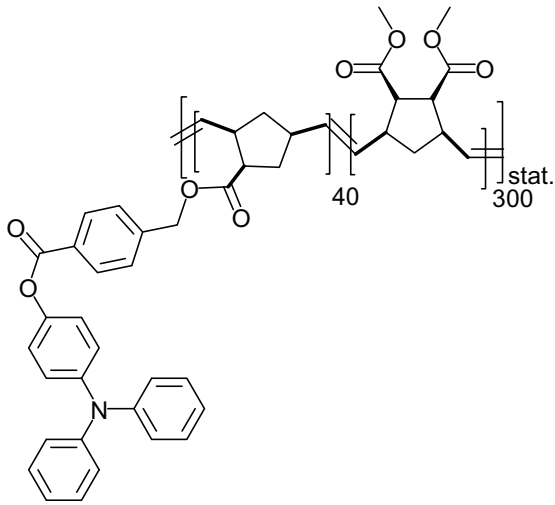


Abbildung 22: E3 mit dazugehörigen Photoreaktionen (R = Polymer-Hauptkette)

### 3.1.2 Copolymere 1-3

Die Polymere P1, P2 und P3, wie in Abbildung 23, Abbildung 25 und Abbildung 27 gezeigt, wurden aus früheren Arbeiten von Thomas Bauer und Ute Daschiel übernommen. Die in den Abbildungen gezeigten Verhältnisse der einzelnen Monomere entsprechen den bei der Synthese eingesetzten Mengen, die tatsächliche Verteilung wurde anhand von NMR-Messungen (vergleiche Abbildung 24, Abbildung 26 und Abbildung 28) bestimmt.

P1:



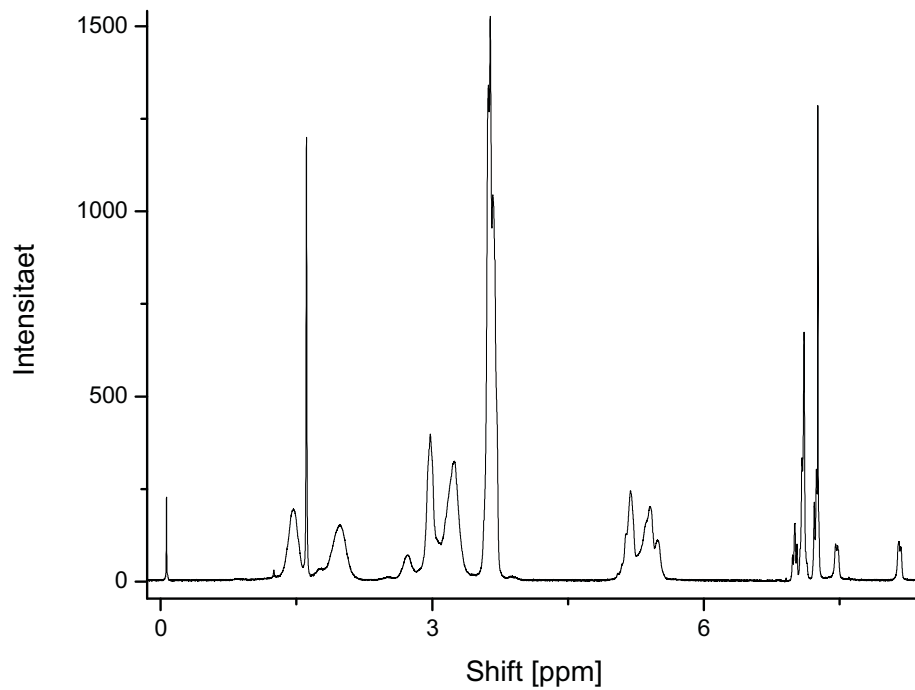
Poly[(4-((4-(diphenylamino)phenoxy)carbonyl)benzyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat)-co-(dimethyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat)]

**Abbildung 23: Polymer 1**

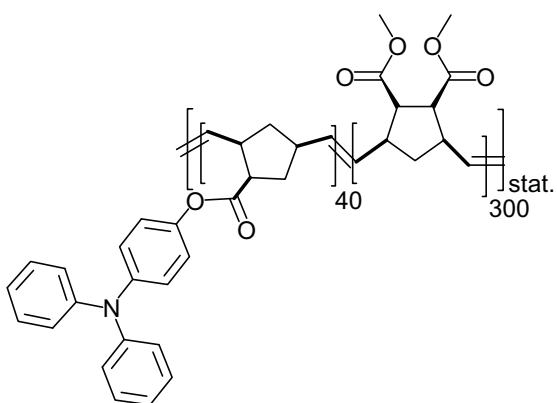
Die NMR Messung von P1 (Abbildung 24) ergab folgendes Ergebnis:

H-NMR ( $\delta$ , 20°C, CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 8.18 (d, 2H), 7.47 (d, 2H), 7,27-7,24 (m, 6H), 7.14-7.08 (m, 6H), 7.02 (m, 2H), 5.50-5.19 (bm, 20 H), 3.64 (s, 48H), 3.24-2.72 (bm, 35 H), 1.98 (br, 10 H), 1.46 (br, 10 H).

Damit ist ersichtlich, dass der Norbornendimethylester-Anteil ca. achtfach so groß ist wie der Anteil an photoreaktivem Monomer in Polymer P1, und entspricht somit sehr gut dem verwendeten Verhältnis.

Abbildung 24:  $^1\text{H}$  NMR von Polymer P1

P2:



Poly[(4-(diphenylamino)phenyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat)-co(dimethyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat)]

Abbildung 25: Polymer 2

Die NMR Messung von P2 (Abbildung 26) ergab folgendes Ergebnis:

H-NMR ( $\delta$ , 20°C, CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 7,70-7,26 (m, 8H), 6,91-7,07 (bm, 6H), 5,19-5,48 (bm, 12H), 3,64(t, 30H), 3,25(s, 10H), 3,30(s, 10H), 2,73 (s, 1H), 1,97(s, 5H), 1,56(m, 11H)

Damit ist ersichtlich, dass der Norbornendimethylester-Anteil fünffach so groß ist wie der Anteil an photoreaktivem Monomer in Polymer P2.

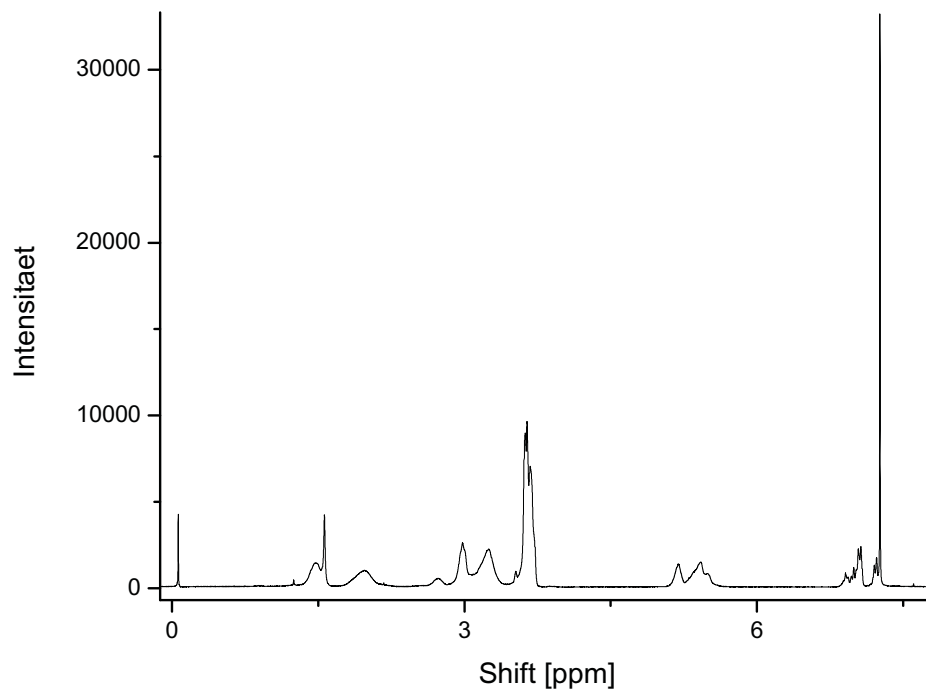
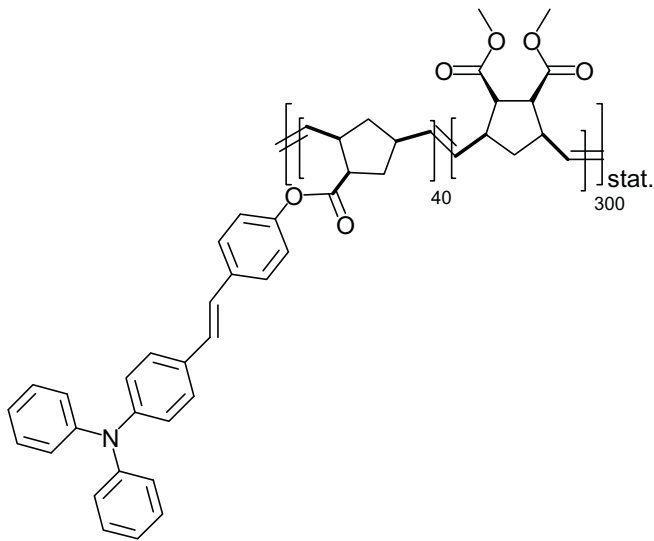


Abbildung 26: <sup>1</sup>H NMR von Polymer P2

P3:



Poly[(4-(4-(diphenylamino)styryl)phenyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate)-  
co(dimethyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxylat)]

### Abbildung 27: Polymer 3

Die NMR Messung von P3 (Abbildung 28) ergab folgendes Ergebnis:

H-NMR ( $\delta$ , 20°C, CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): 7,46 (d, 2H), 7,35 (d, 2H), 7,24 (m, 12H), 7,12 (d, 2H), 7,03 (t, 6H), 5,19-5,50 (m, 14H), 3,65 (t, 36H), 2,98-3,25 (m, 25H), 1,975 (s, 8H), 1,48 (s, 6H)

Damit ist ersichtlich, dass der Norbornendimethylester-Anteil sechsfach so groß ist wie der Anteil an photoreaktivem Monomer in Polymer 3.

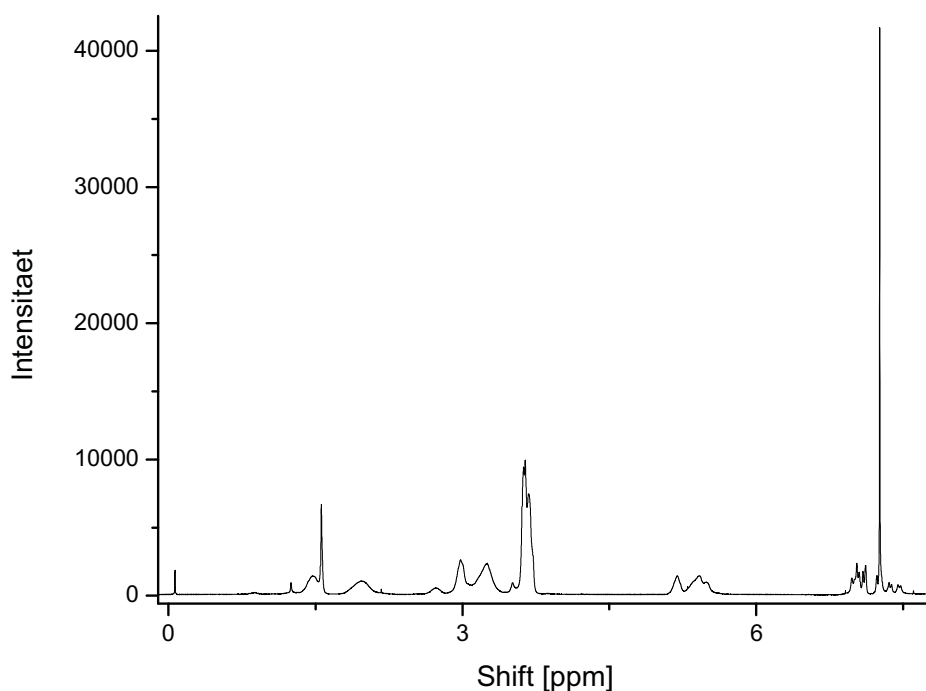


Abbildung 28:  $^1\text{H}$  NMR von Polymer P3

### 3.1.3 Copolymere 4-6

Für die Polymere P4 bis P6 wurde ein Norbornendipropylether synthetisiert. Ziel dieser Synthese war es, einen Norbornenether zu erhalten, der für die Copolymerisation mit dem funktionellen Monomer geeignet ist. Die dafür verwendete Williamson-Synthese ist in Abbildung 29 gezeigt. In Gegenwart von Natriumhydrid reagiert 5-Norbornen-2,3-dimethanol mit 1-Brompropan zu Norbornendipropylether [38]. Das erhaltene Produkt wurde anhand einer NMR Messung charakterisiert.

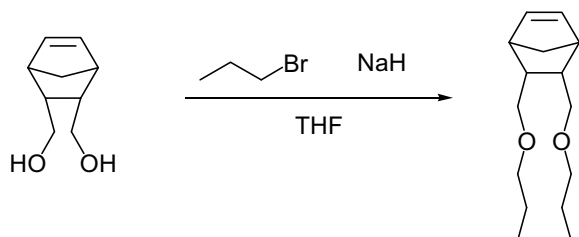
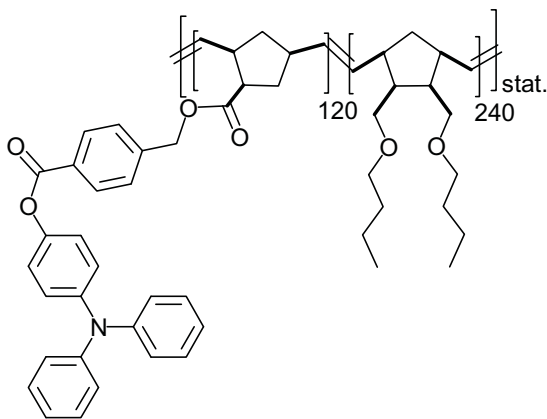


Abbildung 29: Synthese von Norbornendipropylether

P4, P5 und P6 (Abbildung 30, Abbildung 32 und Abbildung 34) wurden neu polymerisiert. Bei diesen Polymeren wurde der Anteil der photoaktiven Gruppen deutlich erhöht, um eine Erhöhung der Photoreaktivität zu bewirken. Als Comonomer wurde bei P1 bis P3 ein Dimethylester verwendet, dessen Esterbanden im Infrarotspektrum sich mit denen des reaktiven Arylesters überlagern. Deshalb wurde für P4-P6 ein Norbornenether hergestellt, der als Comonomer für die Polymersynthese diente.

Die Verteilung der erhaltenen Copolymere wurden anhand von NMR Messungen (Abbildung 31, Abbildung 33 und Abbildung 35) bestimmt.

P4:



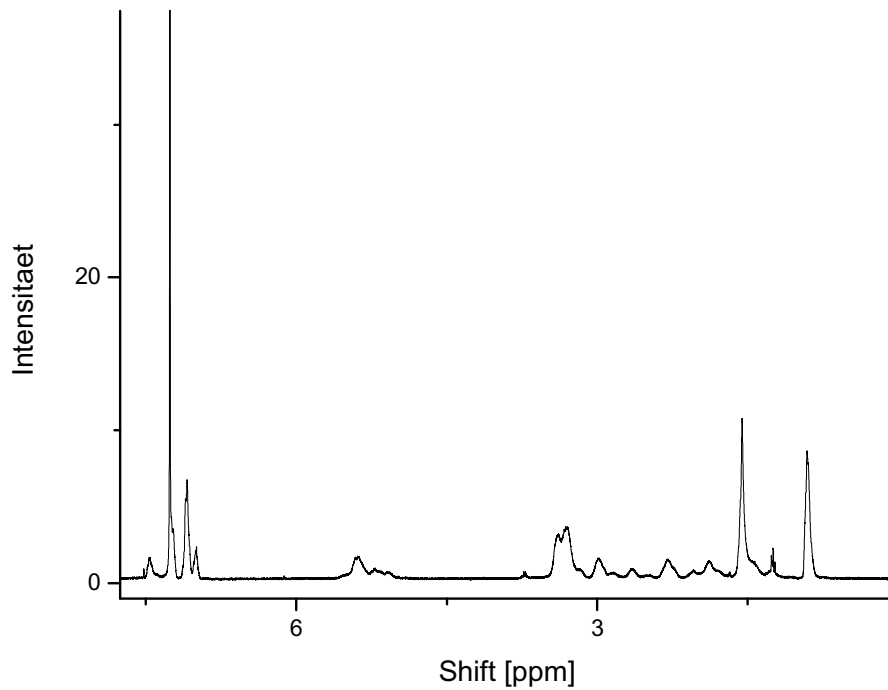
Poly[(4-((4-(diphenylamino)phenoxy)carbonyl)benzyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylat)- co-(2,3-bis(butoxymethyl)bicyclo[2.2.1]heptan)]

**Abbildung 30: Polymer 4**

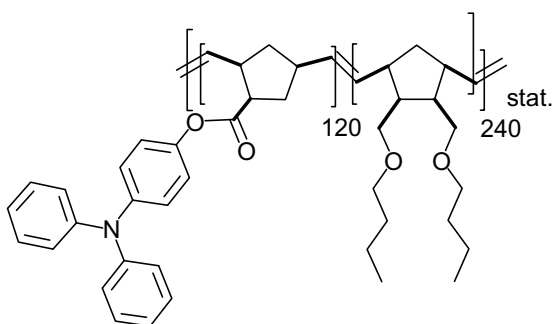
Die NMR Messung von P4 (Abbildung 31) ergab folgendes Ergebnis:

H-NMR ( $\delta$ , 20°C, CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 8,15 (d, 2H), 2,46 (s, 2H), 2,23 (d, 4H), 7,09 (d, 8H), 7,0 (d, 2H), 5,34 (m, 7H), 5,12 (d, 2H), 3,31 (m, 12H), 2,98 (s, 4H), 2,64 (s, 2H), 2,29 (s, 4H), 1,89 (m, 9H), 1,56 (m, 19H), 0,91 (s, 12H)

Damit ist ersichtlich, dass in Polymer 4 das Verhältnis von Ethermonomer zu photoreaktiven Monomer 2 zu 1 ist.

Abbildung 31:  $^1\text{H}$  NMR von Polymer P4

P5:



Poly[(4-(diphenylamino)phenyl bicyclo[2.2.1]heptan-2-carboxylat)-co-(2,3-bis(butoxymethyl)bicyclo[2.2.1]heptan)]

Abbildung 32: Polymer 5



Die NMR Messung von P5 (Abbildung 33) ergab folgendes Ergebnis:

H-NMR ( $\delta$ , 20°C, CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7,21 (bm, 6H), 7,05 (m, 1H), 5,38 (m, 6H), 3,30 (d, 12H), 3,12 (d, 4H), 2,66 (m, 5H), 2,29 (s, 5H), 2,12 (s, 2H), 2,10 (s, 4H), 1,55 (m, 19H), 0,91 (m, 12H)

Damit ist ersichtlich, dass in Polymer 5 das Verhältnis von Ethermonomer zu photoreaktiven Monomer 2 zu 1 ist.

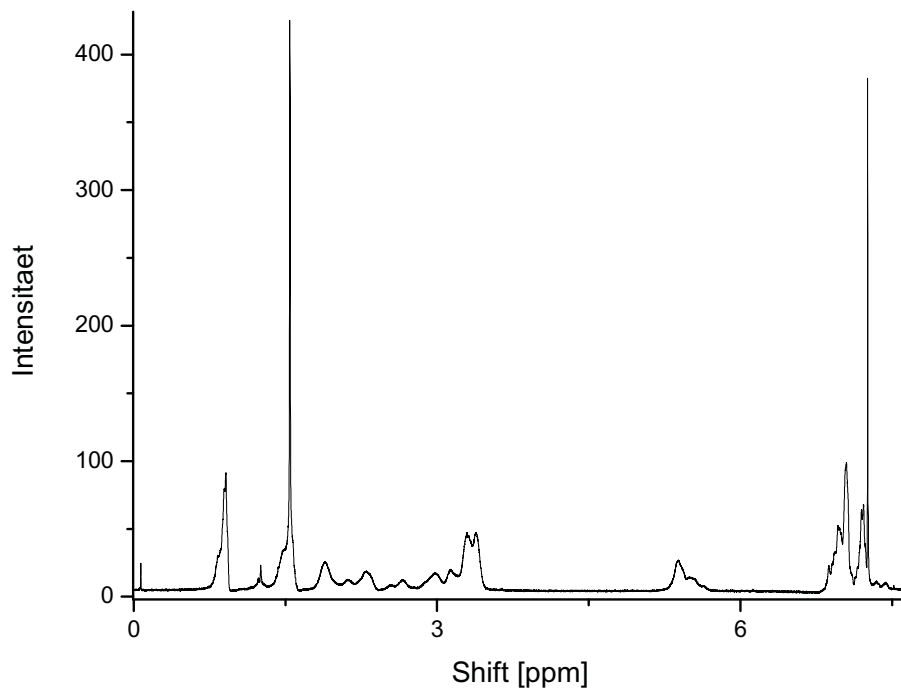
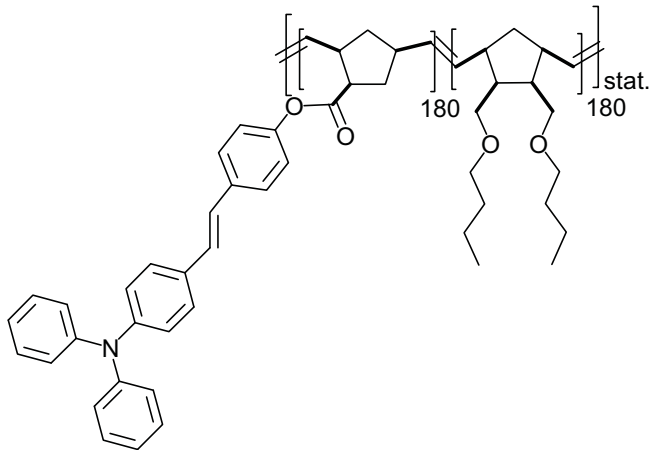


Abbildung 33: <sup>1</sup>H NMR von Polymer P5

P6:



Poly[(4-(4-(diphenylamino)styryl)phenyl bicyclo[2.2.1]heptan-2-carboxylat)-co-(2,3-bis(butoxymethyl)bicyclo[2.2.1]heptan)]

**Abbildung 34: Polymer 6**

Die NMR Messung von P6 (Abbildung 35) ergab folgendes Ergebnis:

H-NMR ( $\delta$ , 20°C, CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7,43 (d, 2H), 7,35 (d, 2H), 7,24 (m, 6H), 7,02 (bm, 10H), 5,50 (bd, 4H), 3,31 (d, 6H), 3,16 (s, 1H), 2,98 (s, 2H), 2,66 (s, 1H), 2,29 (d, 3H), 1,9 (s, 3H), 1,55 (m, 10H), 1,26 (m, 1H), 0,91 (d, 8H)

Damit ist ersichtlich, dass in Polymer 6 das Verhältnis von Ethermonomer zu photoreaktiven Monomer 1 zu 1 ist.

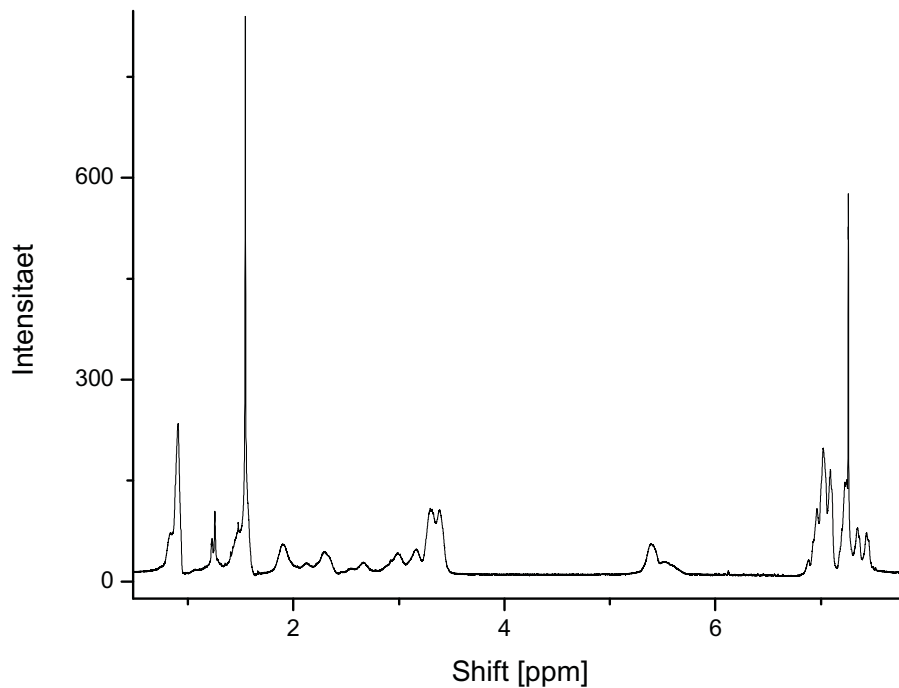


Abbildung 35:  $^1\text{H}$  NMR von Polymer P6

## 3.2 UV Belichtung mittels Quecksilber- Mitteldruckdampfampe

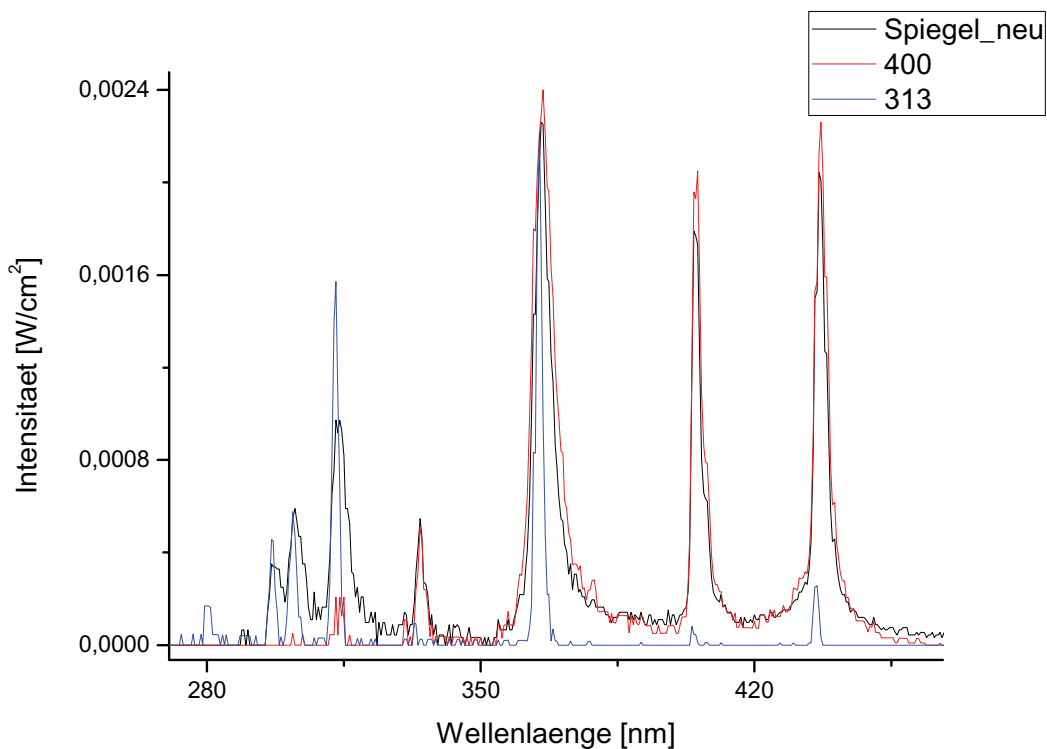
### 3.2.1 Allgemeines

Die verschiedenen Polymere wurden mit einer Hg- Mitteldruckdampfampe belichtet und der Verlauf der Photoreaktion mit FTIR und UV/VIS verfolgt. Dazu wurden die Polymere in Dichlormethan gelöst und auf  $\text{CaF}_2$  Plättchen aufgecoatet.

Die Belichtungen erfolgten in einer Belichtungskammer unter Stickstoffatmosphäre. Um das Verhalten der Photoreaktionen bei verschiedenen Wellenlängen zu untersuchen, wurden die Belichtungen mit verschiedenen UV – Filtern durchgeführt (Abbildung 36). Im Hinblick auf die Möglichkeit der TPA-Strukturierungen wurden unter anderem Filter mit einer Durchlässigkeit im Bereich zwischen 300 und 400 nm verwendet. Zusätzlich wurden mit allen Polymeren Belichtungen ohne Filter (Abbildung 36) und mit 254nm Filter (Abbildung 36) durchgeführt.

Um den zeitlichen Verlauf der photochemischen Reaktionen zu dokumentieren, wurden jeweils nach wenigen Sekunden bis zu einigen Minuten Belichtungszeit FTIR und UV/VIS Messungen durchgeführt.

Zur quantitativen Auswertung der Photoreaktionen wurde die C=O Streckschwingung der Esterbanden im Vergleich zur C=O Streckschwingung der Ketobanden ausgewertet. Anhand der Höhe der Absorptionsbanden konnte eine Abschätzung der photochemischen Umsetzung erfolgen.



**Abbildung 36: Filter 313, Filter 400 und polychromatisches Spektrum ohne Filter der Hg-Mitteldruckdampflampe**

Wie man aus Abbildung 36 entnehmen kann, werden beim Filter 313 Wellenlängen unter ca. 280nm fast vollkommen gefiltert und damit Photoreaktionen in diesem Bereich ausgeschlossen. Beim Filter 400 werden Wellenlängen und Photoreaktionen unter 350 nm ausgeschlossen.

Nachstehende Tabelle zeigt die Leistungsdichte der verwendeten Hg-Lampe und der Filter.

**Tabelle 1: Leistungsdichte der Hg- Mitteldruckdampfampe mit und ohne Filter**

Filter	Leistungsdichte [mW/cm <sup>2</sup> ]
ohne Filter	97,4
313	17,8
400	43,3

### 3.2.2 FTIR – Messungen

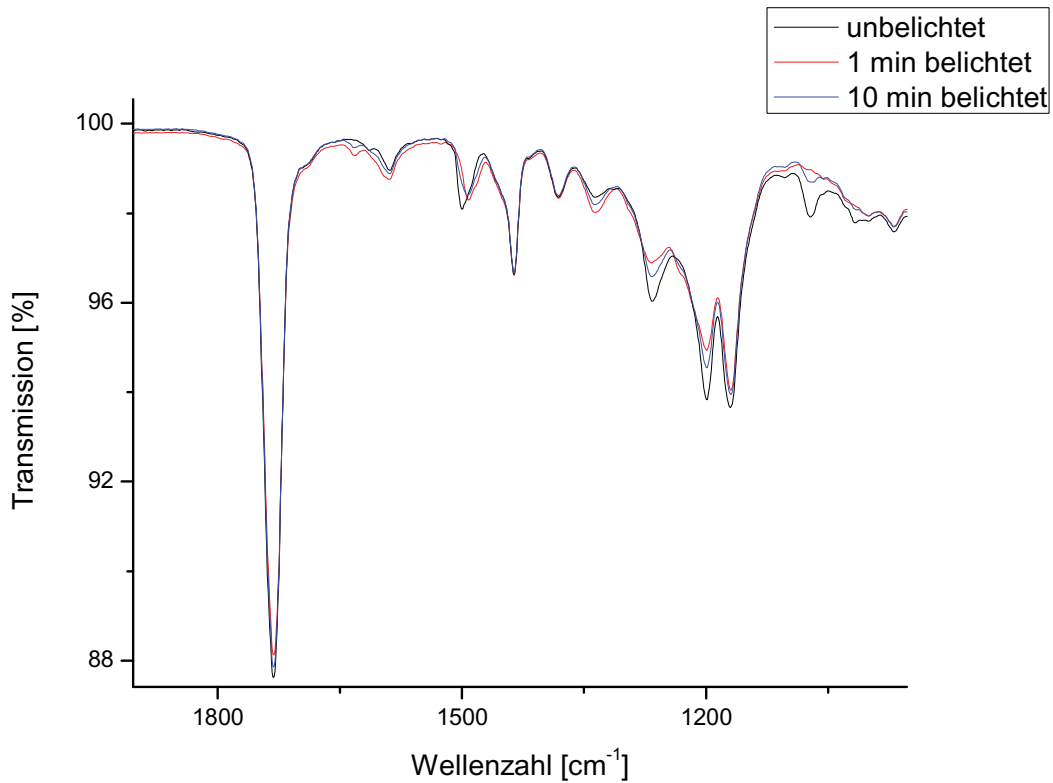
Die gezeigten FTIR-Spektren in dieser Arbeit sind im Transmissionsmodus abgebildet. Die quantitativen Auswertungen wurden anhand der Absorptions-Spektren vorgenommen da hier das Lambert-Beersche Gesetz linear ist.

#### 3.2.2.1 Copolymer 1-3

Das Polymer 1 (Abbildung 23) wurde ohne Filter bzw. mit den Filtern 254nm und 313nm belichtet. Die FTIR Messungen wurden jeweils nach 15sec, 30sec, 1min, 2min, 4min und 10min durchgeführt.

Bandenabnahmen sind aufgrund der Photo-Fries Umlagerung im Bereich der Esterbanden zu erwarten. Bandenzunahmen sind bei der OH-Schwingungsbande und Ketobande zu erwarten.

In Abbildung 37 sind die FTIR–Messungen an Polymer P1 nach 1 und 10 Minuten Belichtungszeit ohne Filter gezeigt.



**Abbildung 37: FT-IR Spektren von P1 unbelichtet, 1min und 10 min ohne Filter belichtet (ohne Filter)**

**Tabelle 2: FT-IR Banden von P1 [39, 40]**

$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu$ (Literatur) [cm <sup>-1</sup> ]	Änderung nach Belichtung	Zuordnung
1072, 1170	1050-1160	Abnahme	sym. C-O-Ar stretching
1200, 1265	1185-1275	Abnahme	asym. C-O-Ar stretching
1337	1300	Zunahme	C-CO-C
1500	1500	Abnahme	aromatische C=C
1632	1610-1665	Zunahme	-C=O stretching (o-Hydroxy Ketone an Aromaten)
1730	1705-1740	Abnahme	-C=O stretching (Phenylester)

Wie aus Abbildung 37 und Tabelle 2 ersichtlich ist, ist eine Abnahme der Esterbanden zu erkennen. Eine geringe Zunahme ist bei der Ketogruppe zu erkennen, was auf ein Photo-Fries Produkt hinweist. Es ist keine neue Bande, die auf eine Hydroxygruppe (3300-3500) zurückzuführen ist, vorhanden.

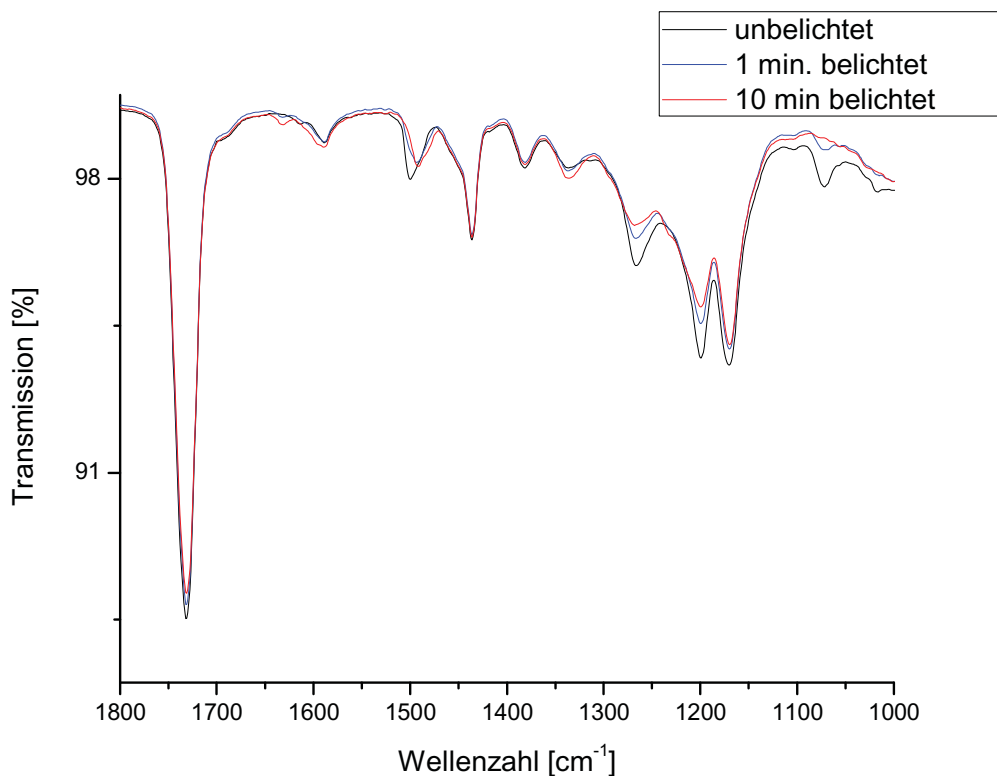
Daher kann man davon ausgehen, dass die Decarboxylierung die bevorzugte Reaktion ist, während die Photo-Fries Reaktion nur in geringem Maße stattfindet.

**Tabelle 3: Gemessene Werte der Peakhöhe der C=O Streckschwingung des Esters ( $1731\text{cm}^{-1}$ ) unbelichtet, 1 und 10 min. polychromatisch belichtet (P1)**

Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Height unbelichtet [%]	Height 1 min. belichtet [%]	Height 10 min. belichtet [%]
1731	100	97	94

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, kommt es zu einer Abnahme der ursprünglichen Esterbande nach 10 Minuten von ca. 6%. Da sich weitere Esterbanden in der Hauptkette des Polymers befinden, beträgt der Anteil des photoreaktiven Esters nur ca. ein Zehntel. Daher ergibt sich ein berechneter Umsatz des photoreaktiven Esters von 57%.

In Abbildung 37 sind die FTIR – Messungen des Polymers P1 nach 1 und 10 Minuten Belichtungszeit mit dem 313nm Filter abgebildet.



**Abbildung 38: FT-IR Spektren von P1 unbelichtet, 1min und 10 min belichtet (Filter 313)**

Wie aus Abbildung 37 und Abbildung 38 ersichtlich, sind die Photoreaktionen der beiden Belichtungen mit Filter 313 und ohne Filter identisch. Da bei einer Belichtung mit Filter 313 Photoreaktionen beobachtet werden können, kann von einer möglichen TPA Strukturierung bei 600nm ausgegangen werden.

**Tabelle 4: Gemessene Werte der Peakhöhe der C=O Streckschwingung des Esters ( $1731\text{cm}^{-1}$ ) unbelichtet, 1 und 10 min. bei 1 313nm belichtet ( P1)**

Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Height unbelichtet	Height 1 min. belichtet	Height 10 min. belichtet
1731	0,0604	0,0584	0,0548

Aus Tabelle 4 geht eine Abnahme der ursprünglichen Esterbande von ca. 9% hervor. Daraus ergibt sich eine Abnahme des photoreaktiven Esteranteils von 88%. Damit ist der Umsatz gegenüber der polychromatischen Belichtung noch gestiegen, was die Möglichkeit einer TPA Strukturierung bei 600nm verdeutlicht.

Das Polymer 2 (Abbildung 23) wurde ohne Filter, sowie mit den Filtern 254nm und 313nm belichtet. Die FTIR Messungen wurden jeweils nach 15sec, 30sec, 1min, 2min, 4min 10min und 30min durchgeführt.

Aufgrund der Photoreaktionen sind Änderungen bei den Esterbanden, Ketobanden und OH-Schwingungsbanden zu erwarten.

In Abbildung 39 sind die FTIR – Messungen des Polymers P2, nach 1 und 10 Minuten ohne Filter belichtet abgebildet.



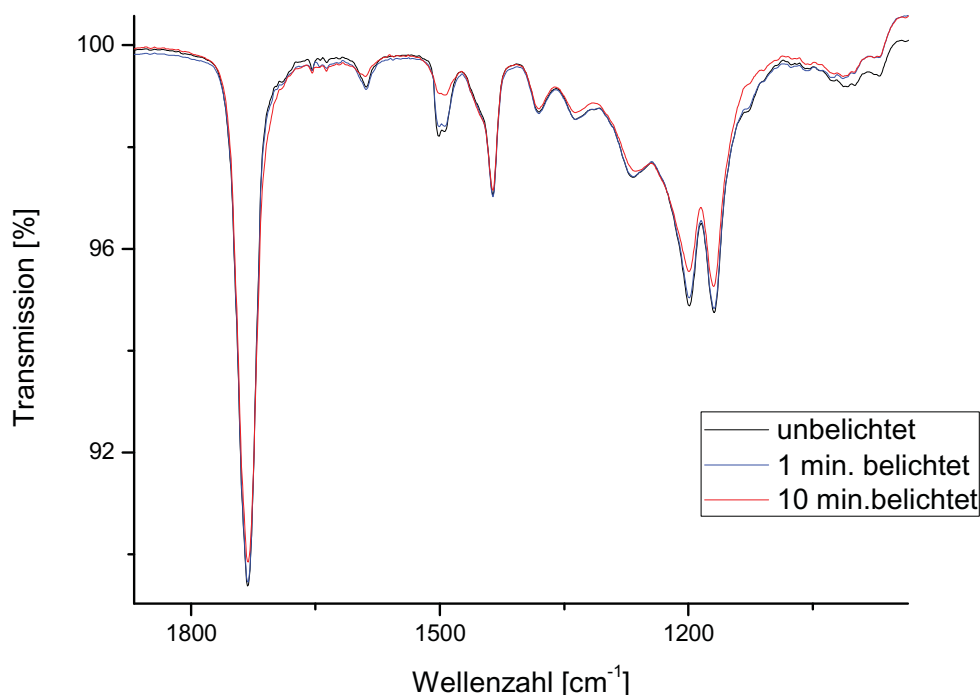


Abbildung 39: FT-IR Spektren von P2 unbelichtet, 1min und 10 min belichtet (ohne Filter)

Tabelle 5: FT-IR Banden von P2 belichtet und unbelichtet ohne Filter [39, 40]

$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu$ (Literatur) [cm <sup>-1</sup> ]	Änderung nach Belichtung	Zuordnung
1169	1050-1160	Abnahme	sym. C-O-Ar stretching
1200	1185-1275	Abnahme	asym. C-O-Ar stretching
1268, 1337,1381	1250-1360, 1180-1280	keine Änderung	N-Ar (=C-N)
1494, 1501	1500	Abnahme	aromatische C=C
1588	1580	Abnahme	C=C; weiter konjugierte Aromaten
1731	1705-1740	Abnahme	-C=O stretching (Phenylester)

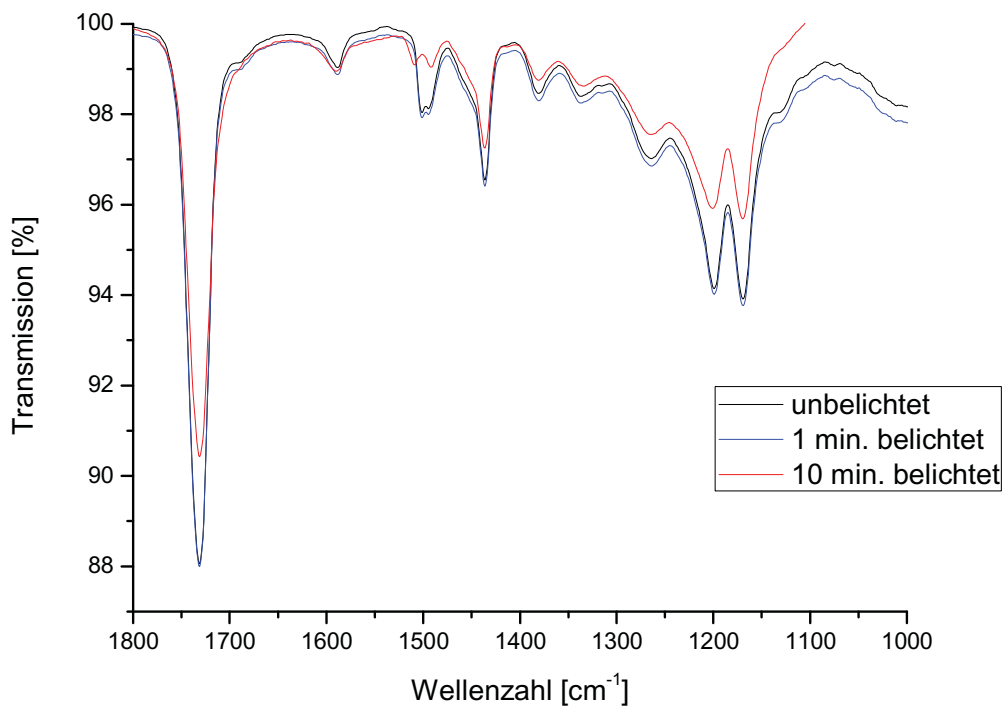
Wie in Abbildung 39 und Tabelle 5 gezeigt, kommt es zu einer Abnahme der Esterbanden. Jedoch gibt es keine Zunahme von Banden, welche auf eine Photo-Fries Reaktion hinweisen könnten. Als photochemische Reaktion wird daher nur die Decarboxylierung vorgeschlagen.

**Tabelle 6: Gemessene Werte der Peakhöhe der C=O Streckschwingung des Esters ( $1731\text{cm}^{-1}$ ) unbelichtet, 1 und 10 min. ohne Filter belichtet (P2)**

Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Height unbelichtet [%]	Height 1 min. belichtet [%]	Height 10 min. belichtet [%]
1731	100	94	89

Die Abnahme von ca. 11% der Esterbande bei  $1731\text{cm}^{-1}$  ist in Tabelle 6 ersichtlich. Da sich nur 2/17 des Esters in der photoreaktiven Seitenkette befindet, ergibt sich daraus eine Abnahme von 91%.

In Abbildung 40 sind die FTIR – Messungen des Polymers P2 nach 1 und 10 Minuten Belichtungszeit mit dem 313nm Filter abgebildet.



**Abbildung 40: FT-IR Spektren von P2 unbelichtet, 1min und 10 min mit belichtet (Filter 313)**

**Tabelle 7: Gemessene Werte der Peakhöhe der C=O Streckschwingung des Esters ( $1731\text{cm}^{-1}$ ) unbelichtet, 1 und 10 min. bei 313nm belichtet (P1)**

Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Height unbelichtet [%]	Height 1 min. belichtet [%]	Height 10 min. belichtet [%]
1731	100	99	97,5

Tabelle 7 zeigt eine Abnahme der Peakhöhe von nur 2,5%, was eine Abnahme des photoreaktiven Anteils von 21% ausmacht. Der Umsatz gegenüber der polychromatischen Belichtung ist damit deutlich gesunken. Daher wird davon ausgegangen, dass eine TPA Strukturierung bei 600nm kaum möglich sein wird.

Das Polymer 3 (Abbildung 27) wurde polychromatisch bzw. mit den Filtern 254nm und 313nm belichtet. Da ein Absorptionsmaximum bei 400nm erwartet wird, wurde zusätzlich der 400nm Filter verwendet. Die FTIR Messungen wurden jeweils nach 15sec, 30sec, 1min, 2min, 4min 10min und 30min durchgeführt.

Abnahme der Esterbanden bzw. Zunahme der Ketobanden und OH-Schwingungsbanden werden aufgrund der Photo-Fries Reaktion erwartet.

In Abbildung 41 sind die FTIR – Messungen des Polymer P3 nach 1 und 10 Minuten Belichtungszeit ohne Filter abgebildet.

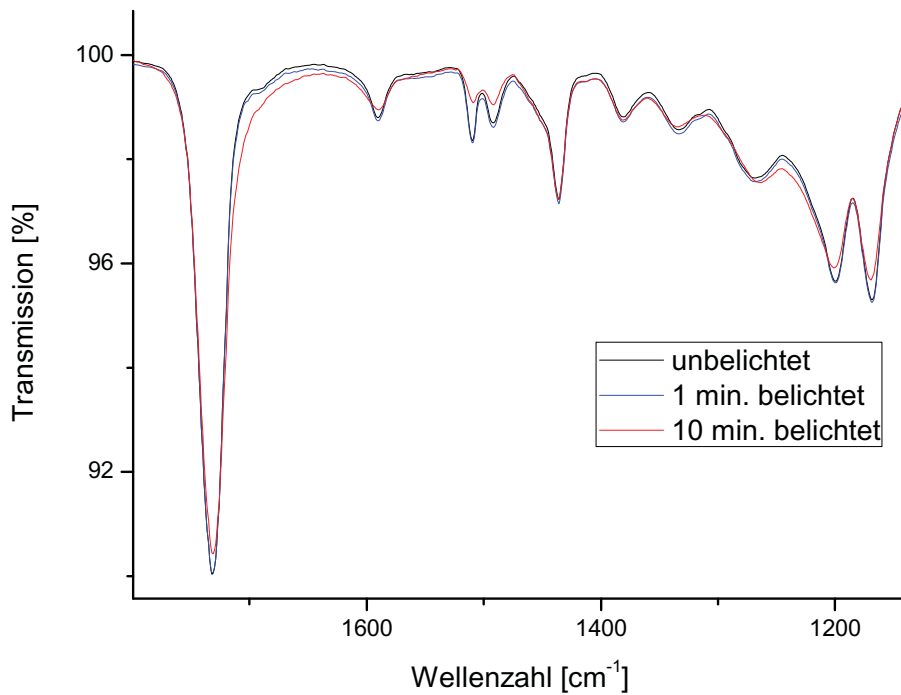


Abbildung 41: FT-IR Spektren von P3 unbelichtet, 1min und 10 min belichtet (ohne Filter)

Tabelle 8: FT-IR Banden von P3 belichtet und unbelichtet ohne Filter [39, 40]

$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu$ (Literatur) [cm <sup>-1</sup> ]	Änderung nach Belichtung	Zuordnung
1168	1050-1160	keine	sym. C-O-Ar stretching
1200	1185-1275	keine	asym. C-O-Ar stretching
1269,1330	1180-1280 1250-1360	keine	N-Ar (=C-N)
1492, 1509	1500	deutliche Abnahme	aromatische C=C
1589	1580	geringe Abnahme	C=C; weiter konjugierte Aromaten
1731	1705-1740	Abnahme	-C=O stretching (Phenylester)

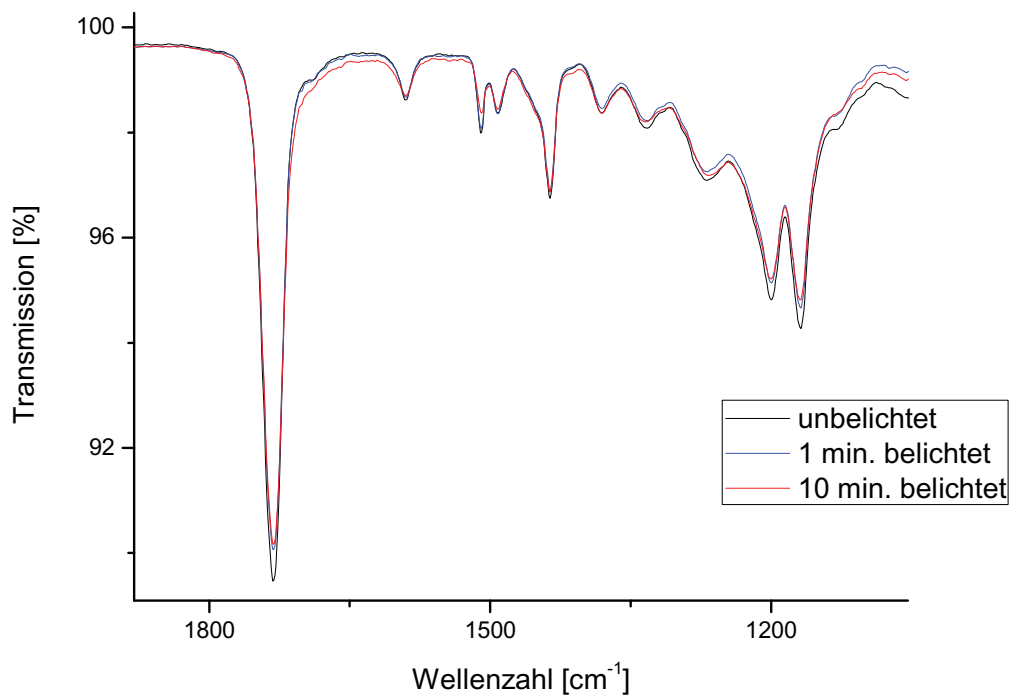
Wie in Abbildung 41 und Tabelle 8 zu sehen ist, ist eine Abnahme der Ester-Banden deutlich zu erkennen. Es ist jedoch keine Zunahme von Keto- bzw. Aldehyd-Banden zu erkennen, was darauf hinweist, dass keine Photo-Fries-Produkte gebildet wurden. Es kann daher darauf geschlossen werden, dass die Decarboxylierung die vorherrschende Reaktion ist.

**Tabelle 7: Gemessene Werte der Peakhöhe der C=O Streckschwingung des Esters ( $1731\text{cm}^{-1}$ ) unbelichtet, 1 und 10 min. polychromatisch belichtet (P3)**

Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Height unbelichtet [%]	Height 1 min. belichtet [%]	Height 10 min. belichtet [%]
1731	100	99	96

Aus Tabelle 7 ist eine Abnahme von ca. 4% erkennbar. Aufgrund des geringeren Anteils des photoreaktiven Esters im Polymer 2 ergibt sich ein Umsatz von 36%.

In Abbildung 42 sind die FTIR – Messungen des Polymers P3 nach 1 und 10 Minuten Belichtungszeit mit dem Filter 400 abgebildet.



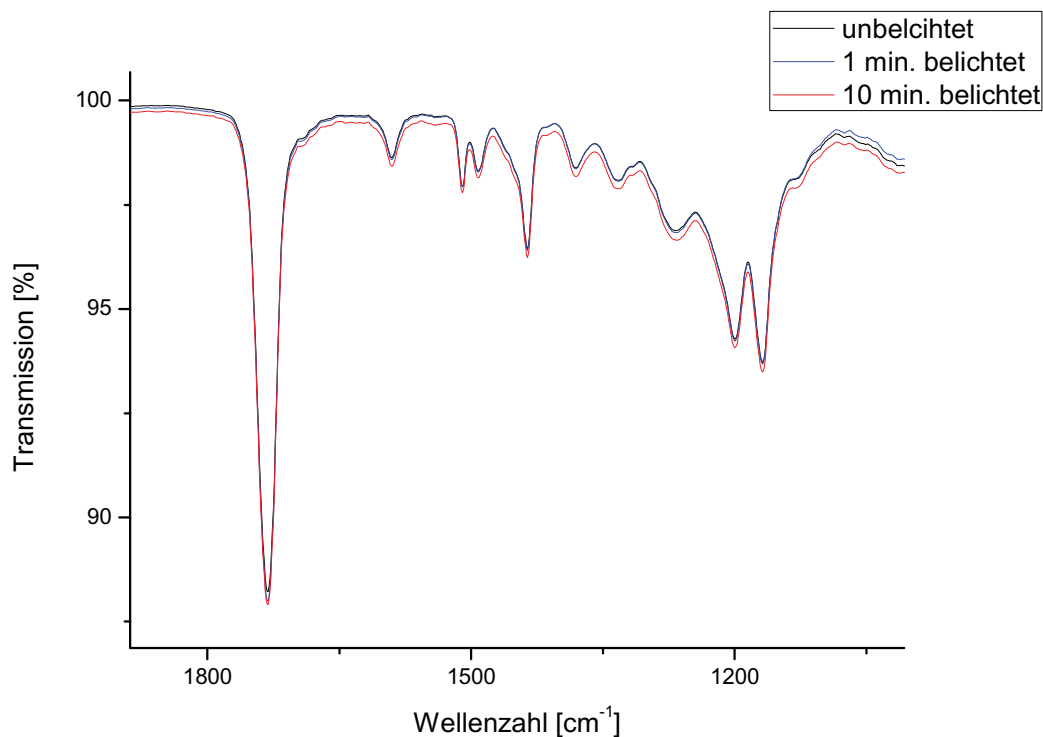
**Abbildung 42: FT-IR Spektren von P3 unbelichtet, 1min und 10 min belichtet (Filter 400)**

**Tabelle 9: Gemessene Werte der Peakhöhe der C=O Streckschwingung des Esters ( $1731\text{cm}^{-1}$ ) unbelichtet, 1 und 10 min. bei 400nm belichtet, von P3**

Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Height unbelichtet [%]	Height 1 min. belichtet [%]	Height 10 min. belichtet [%]
1731	100	93	92

Aus Tabelle 9 ergibt sich eine Esterbandenabnahme von ca. 8%. Daraus ergibt sich bei einer Belichtung mit dem 400nm Filter ein Umsatz von ca. 70% des photoreaktiven Anteils und damit ein deutlicher Anstieg im Vergleich zu dem polychromatisch belichteten Polymer. Eine TPA Strukturierung bei 800nm könnte daher zu guten Erfolgen führen.

In Abbildung 43 sind die FTIR – Messungen des Polymers P3 nach 1 und 10 Minuten Belichtungszeit mit dem 313nm Filter abgebildet.



**Abbildung 43: FT-IR Spektren von P3 unbelichtet, 1min und 10 min belichtet (Filter 313)**

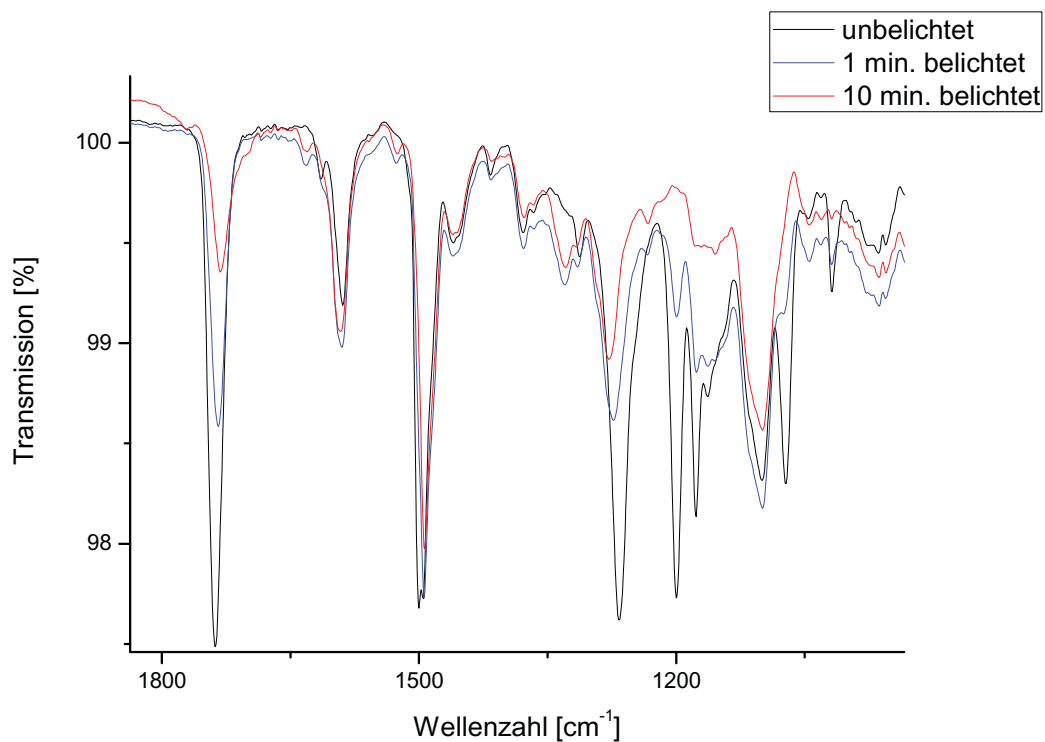
Wie aus Abbildung 43 zu sehen ist, sind bei Belichtungen mit Filter 313 keine photochemischen Umsätze zu erkennen. Daher zeigt sich das Polymer P3 für eine TPA Strukturierung mit einer Wellenlänge von 600nm als ungeeignet.

## 3.2.2.2 Copolymere 4-6

Das Polymer 4 (Abbildung 30) wurde ohne Filter belichtet. Die FTIR Messungen wurden jeweils nach 15sec, 30sec, 1min, 2min, 4min und 10min durchgeführt.

Da in Polymer 4 die selbe funktionelle Gruppe wie in Polymer 1 enthalten ist, wird eine Abnahme der Esterbande und eine Zunahme der Ketogruppen erwartet.

In Abbildung 37 sind die FTIR – Messungen des Polymers P4 nach 1 und 10 Minuten Belichtungszeit ohne Filter abgebildet.



**Abbildung 44: FT-IR Spektren von P4 unbelichtet, 1min und 10 min belichtet (ohne Filter)**

**Tabelle 10: FT-IR Banden von P4 belichtet und unbelichtet ohne Filter [39, 40]**

$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu$ (Literatur) [cm <sup>-1</sup> ]	Änderung nach Belichtung	Zuordnung
1072,1178	1050-1160	Abnahme	sym. C-O-Ar stretching
1200, 1266	1185-1275	Abnahme	asym. C-O-Ar stretching
1330, 1378	1300	Zunahme	C-CO-C, mehrere Banden
1500	1500	keine	aromatische C=C
1590	1580	keine	C=C; weiter konjugierte Aromaten
1630	1610-1665	geringe Zunahme	-C=O stretching (o-Hydroxy Ketone an Aromaten)
1738	1705-1740	Abnahme	-C=O stretching (Phenylester)
2856, 2934, 2962	2840-2975	keine	aliphatische -C-H stretching

Da der Ester aus der Hauptkette (P1) durch einen Ether ersetzt wurde, ist die Abnahme der Esterbanden sehr deutlich zu sehen. Die Zunahme der Ketogruppen ist ebenfalls zu erkennen.

**Tabelle 11: Gemessene Werte der Peakhöhe der C=O Streckschwingung des Esters (1731cm<sup>-1</sup>), unbelichtet, 1 und 10 min. ohne Filter belichtet (P4)**

Bande [cm <sup>-1</sup> ]	Height unbelichtet [%]	Height 1 min. belichtet [%]	Height 10 min. belichtet [%]
1731	100	47	50

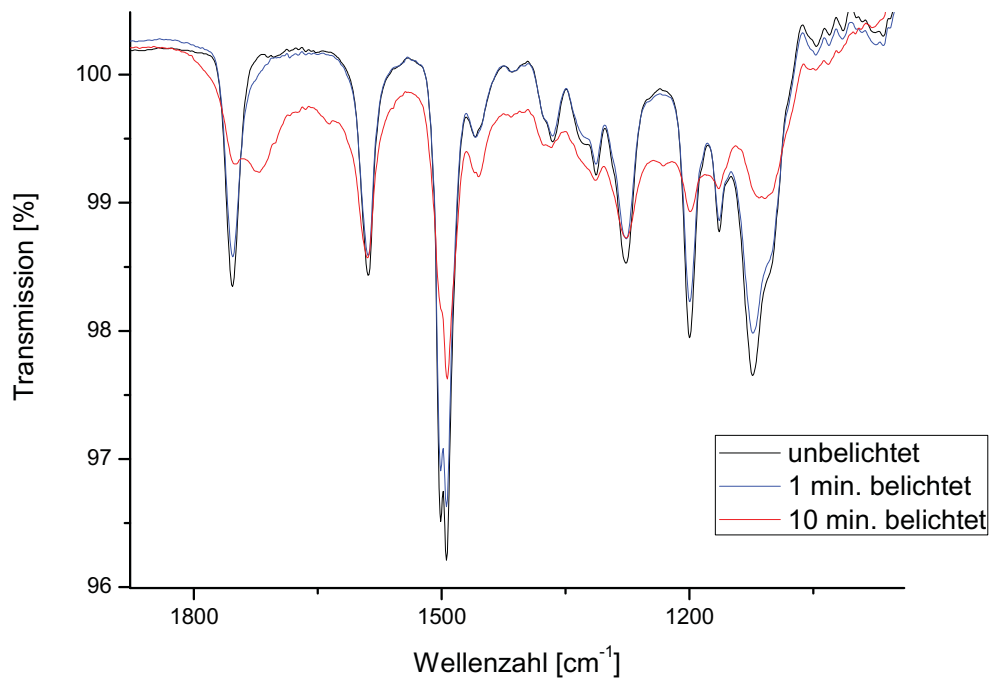
Aus Tabelle 11 ist ein Rückgang der Esterbande von ca. 50% erkennbar. Da sich ein weiterer, nicht photoreaktiver Ester in der Seitenkette befindet, ergibt sich ein Umsatz für den photoreaktiven Anteil von 100%. Durch die Erhöhung des photoreaktiven Anteils im Polymer konnte gegenüber P1 eine deutliche Umsatzsteigerung erzielt werden.

Polymer 5 (Abbildung 32) wurde ohne Filter belichtet. Die FTIR Messungen wurden jeweils nach 15sec, 30sec, 1min, 2min, 4min und 10min durchgeführt.



Es werden Veränderungen im Bereich der Estergruppen erwartet. Wie bei Polymer 2 werden auch hier keine sehr großen Änderungen und daher nur geringe Photoreaktionen erwartet.

In Abbildung 45 sind die FTIR – Messungen, des Polymers 5 nach 1 und 10 Minuten Belichtungszeit ohne Filter abgebildet.



**Abbildung 45: FT-IR Spektren von P5 unbelichtet, 1min und 10 min belichtet (ohne Filter)**

**Tabelle 12: FT-IR Banden von P5 belichtet und unbelichtet ohne Filter [39, 40]**

$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu$ (Literatur) [cm <sup>-1</sup> ]	Änderung nach Belichtung	Zuordnung
1120	1050-1160	Abnahme	sym. C-O-Ar stretching
1200	1185-1275	Abnahme	asym. C-O-Ar stretching
1279, 1311, 1370	1250-1360, 1180-1280	keine Änderung	N-Ar (=C-N)
1495	1500	Abnahme	aromatische C=C
1588	1580	Abnahme	C=C; weiter konjugierte Aromaten
1750	1750-1800	Abnahme	-C=O stretching (Phenylester)

Eine Verringerung der Esterbanden ist ersichtlich, jedoch keine Zunahmen welche auf Photoreaktionen schließen könnten. Daher kann darauf geschlossen werden, dass sowohl die Photofries Reaktion als auch die Decarboxylierung in diesem Polymer nur in sehr geringem Maße ablaufen.

**Tabelle 13: Gemessene Werte der Peakhöhe der C=O Streckschwingung des Esters (1731cm<sup>-1</sup>), unbelichtet, 1 und 10 min. ohne Filter belichtet (P5)**

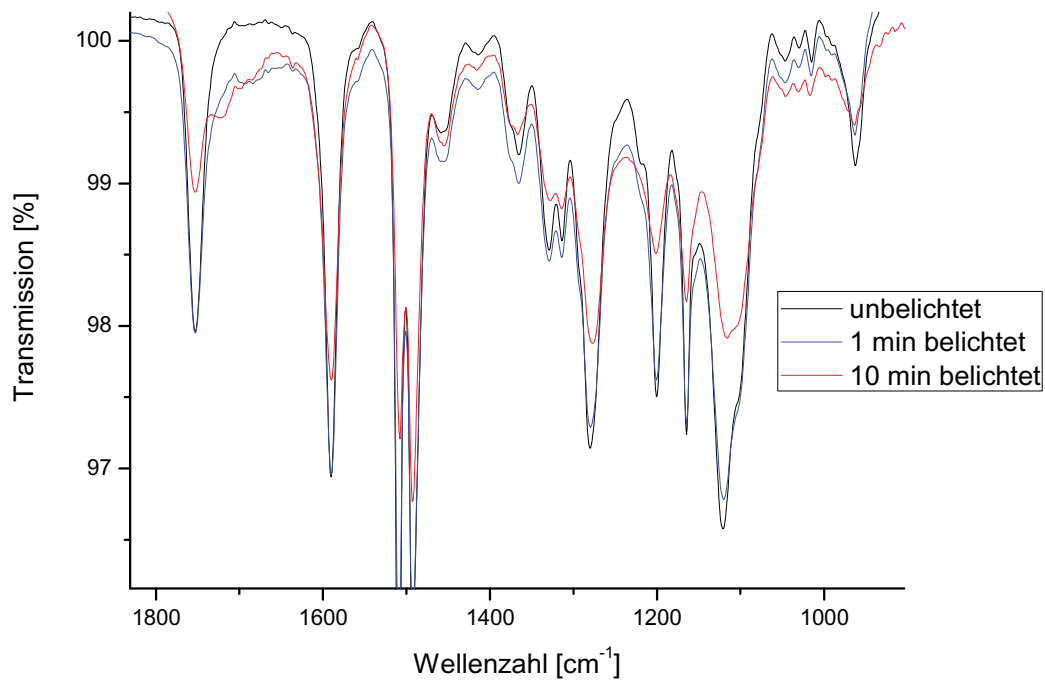
Bande [cm <sup>-1</sup> ]	Height unbelichtet	Height 1 min. belichtet	Height 10 min. belichtet
1753	100	91	60

Tabelle 13 zeigt eine Abnahme der Esterbande von ca. 40%. Im Vergleich zu P2 ist der Umsatz zurückgegangen, was auf ein noch geringeres TPA Strukturierungspotential hinweist.

Das Polymer 6 (Abbildung 34) wurde ohne Filter belichtet. Die FT-IR Messungen wurden jeweils nach 15sec, 30sec, 1min, 2min, 4min 10min und 30min durchgeführt.

Abnahme der Esterbanden bzw. Zunahme der Ketobanden wie bei Polymer 3 werden erwartet.

In Abbildung 46 sind die FTIR – Messungen des Polymers P6 nach 1 und 10 Minuten Belichtungszeit ohne Filter abgebildet.



**Abbildung 46: FT-IR Spektren von P6 unbelichtet, 1min und 10 min belichtet (ohne Filter)**

**Tabelle 14: FT-IR Banden von P6 belichtet und unbelichtet ohne Filter [39, 40]**

$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu$ (Literatur) [cm <sup>-1</sup> ]	Änderung nach Belichtung	Zuordnung
1120, 1164	1050-1160	Abnahme	sym. C-O-Ar stretching
1200	1185-1275	Abnahme	asym. C-O-Ar stretching
1280, 1312, 1325	1180-1280 1250-1360	keine	N-Ar (=C-N)
1493, 1510	1500	Abnahme	aromatische C=C
1590	1580	geringe Abnahme	C=C; weiter konjugierte Aromaten
1750	1705-1740	Abnahme	-C=O stretching (Phenylester)

Es ist eine Abnahme der Esterbanden ersichtlich. Eine Zunahme der Photo-Fries Produkte ist nicht zu erkennen. Es kann aus diesem Grund davon ausgegangen werden, dass die Decarboxylierung die dominierende Reaktion in diesem Polymer ist.

**Tabelle 15: Gemessene Werte der Peakhöhe der C=O Streckschwingung des Esters ( $1731\text{cm}^{-1}$ ) unbelichtet, 1 und 10 min. ohne Filte, belichtet (P6)**

Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Height unbelichtet	Height 1 min. belichtet	Height 10 min. belichtet
1753	100	90	80

Tabelle 15 zeigt einen Rückgang der Peakhöhe auf ca. 20%. Die Erhöhung des photoreaktiven Anteils hat keine Verbesserung des Umsatzes im Vergleich zu P3 gebracht.

### 3.2.2.6 Zusammenfassung der Ergebnisse der IR Messungen

Die FT-IR Messungen vor und nach der Bestrahlung mittels einer Hg-Mitteldruckdampfampe und einem 313nm Filter zeigten bei P1 einen photochemischen Umsatz von 88%. P2 zeigte sich bei der Belichtung mit dem 313nm Filter mit 21% deutlich weniger reaktiv. Die Polymere P3 und P6 zeigten bei Belichtungen mittels 313nm keine Photoreaktion. Umsätze von 70% konnten jedoch bei der Bestrahlung mit dem 400nm Filter erreicht werden. Bei Polymer P1 und P4 zeigte sich eine geringe Zunahme der Ketogruppe, was auf ein Photo-Fries Produkt hinweist. Keines der verwendeten Polymere zeigte eine Bande im Bereich  $3300\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ , was auf eine Hydroxidgruppe hinweisen könnte. Daher kann man davon ausgehen, dass die Decarboxylierung die bevorzugte Reaktion ist, während die Photo-Fries Reaktion nur in untergeordnetem Maße stattfindet.

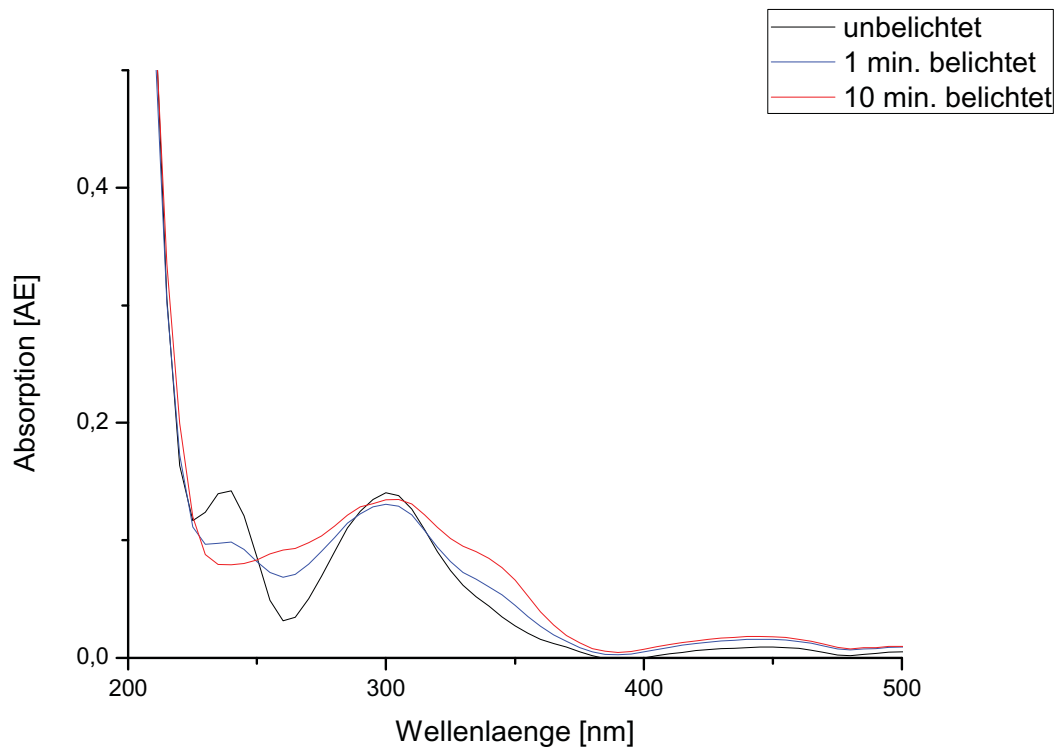
### 3.2.3 UV/VIS Messungen

Die Polymere P1 bis P6 wurden für die Messungen der Absorptionsspektren mit Dichlormethan in Lösung gebracht und auf  $\text{CaF}_2$  Plättchen aufgecoatet. Es wurden wie bei den FT-IR Messungen Spektren vor und nach dem Belichten aufgenommen.

Da die Zwei-Photonen Absorption bei 600 und 800nm durchgeführt wird, ist der Absorptionsbereich bei 300 und 400nm von besonderem Interesse. Aufgrund der Anregung des delokalisierten Systems des N,N-Diphenylaminophenols ist ein Absorptionsmaximum bei 300nm zu erwarten[37].

## 3.2.3.1 Copolymere 1-3

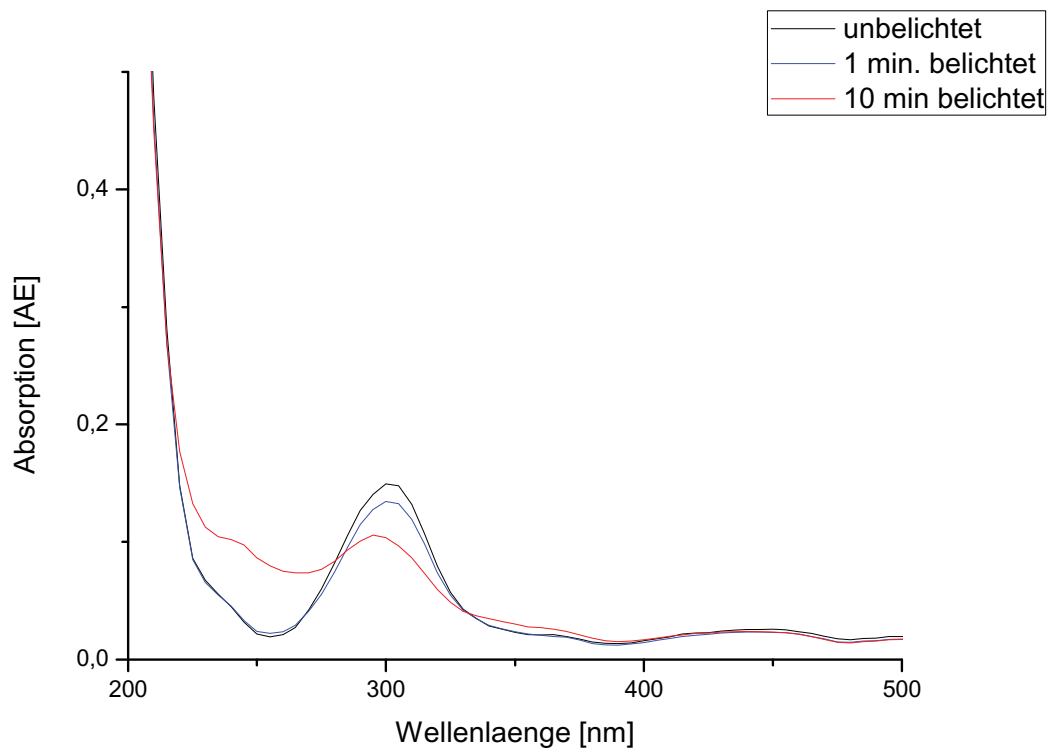
Abbildung 47 zeigt die UV-VIS-Absorptionsspektren von Polymer P1 unbelichtet bzw. ohne Filter belichtet.



**Abbildung 47: UV-VIS-Absorptionsspektren von P1 unbelichtet, 1 und 10 min. ohne Filter belichtet**

Wie in Abbildung 47 zu sehen, zeigt das Polymer P1 ein Absorptionsmaximum bei ca. 300nm. Das Material ist daher für eine TPA Strukturierung bei 600nm geeignet. Auch nach einigen Minuten Belichtungszeit bleibt das Absorptionsmaximum erhalten.

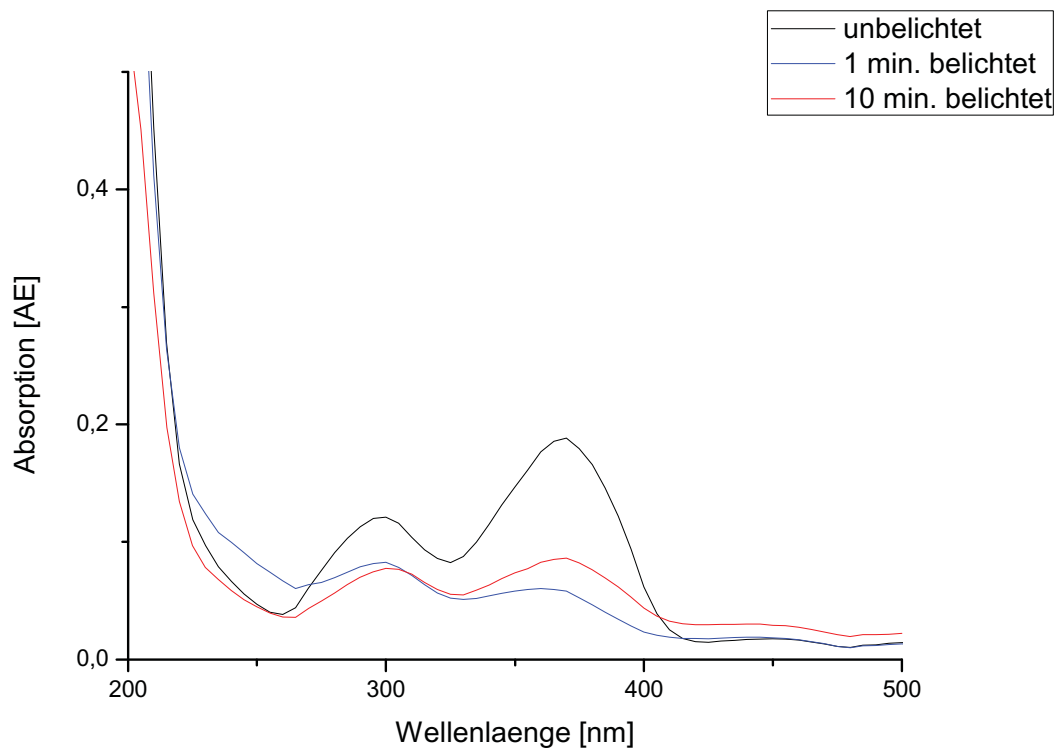
Auf Abbildung 48 sind die UV-VIS-Absorptionsspektren von Polymer P2 unbelichtet und ohne Filter belichtet zu sehen.



**Abbildung 48: UV-VIS-Absorptionsspektren von P2 unbelichtet, 1 und 10 min. ohne Filter belichtet**

Wie bei Polymer P1 ist auch bei Polymer P2 ein Absorptionsmaximum bei 300 nm zu sehen, was auf eine mögliche TPA Strukturierung bei 600nm hinweisen könnte. Schon nach kurzer Belichtungszeit ist jedoch eine deutliche Abnahme des Absorptionsmaximums zu sehen.

In Abbildung 49 sind die UV-VIS-Absorptionsspektren von Polymer P2 unbelichtet und ohne Filter belichtet abgebildet.

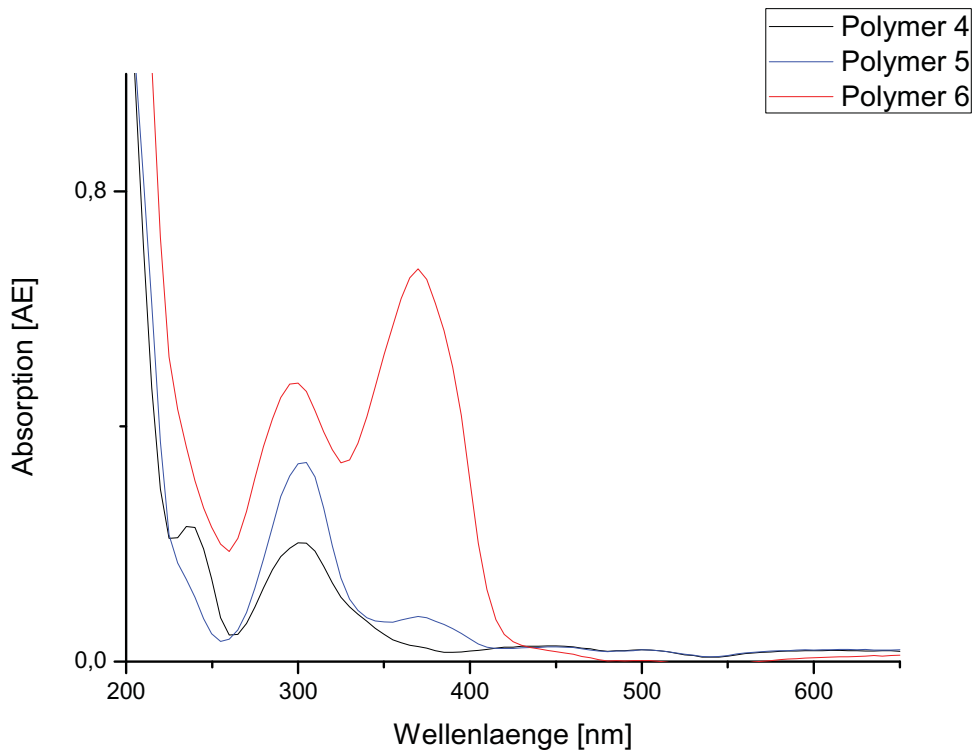


**Abbildung 49: UV-VIS-Absorptionsspektren von P3 unbelichtet, 1 und 10 min. ohne Filter belichtet**

Wie aus Abbildung 49 ersichtlich, weist das Polymer P3 zwei Absorptionsmaxima bei ca. 300nm und bei 380nm auf. Das Absorptionsmaximum bei 380nm nimmt bei höheren Wellenlängen stark ab, sodass bei 400nm nur noch eine geringe Absorption zu sehen ist. Die Möglichkeit zur Strukturierung bei 800nm nimmt damit ab.

#### 3.2.3.4 Coplymere 4 – 6

Es werden ähnliche Absorptionsbanden wie bei den Polymeren P1 bis P3 erwartet. Aufgrund des höheren Anteils an Chromophoren in der Seitenketten wird eine größere Absorption erwartet.



**Abbildung 50: UV-VIS-Absorptionsspektren von P4 – P6**

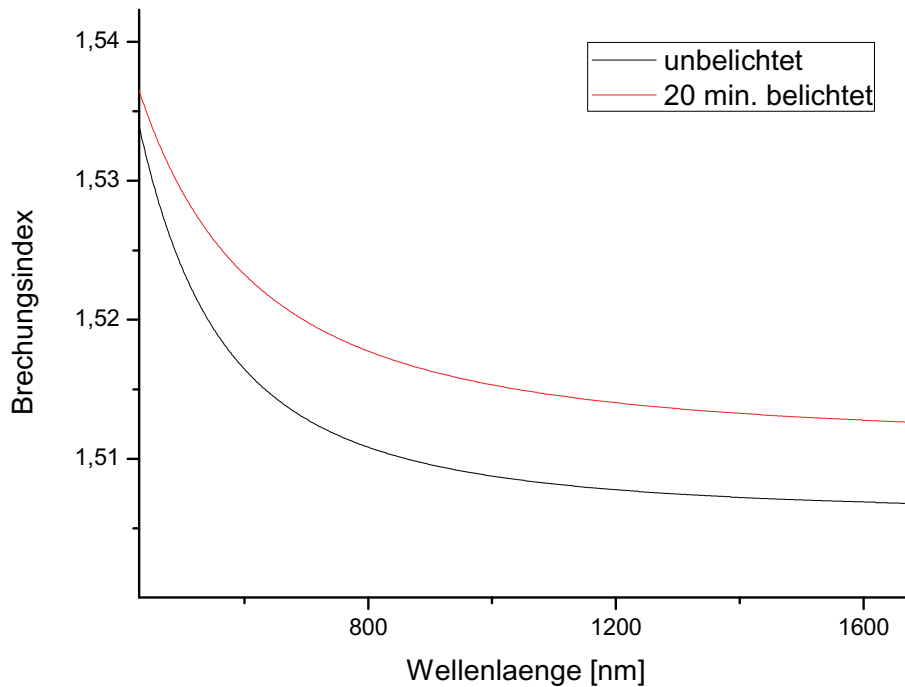
Wie in Abbildung 50 zu sehen, weist das Polymer P6 bei 300nm die intensivste Absorptionsbande auf. Auch die Absorption bei 400nm ist deutlich angestiegen, was auf eine mögliche Strukturierung bei 800nm hindeutet. Das Absorptionsmaximum bei Polymer P4 ist am geringsten, was aber auf unterschiedliche Schichtdicken zurückzuführen sein könnte.

### 3.2.4 Brechungsindexmessungen

Die Änderung des Brechungsindex wurde mittels Ellipsometrie von allen 6 Polymeren vor und nach dem Belichten gemessen. Dafür wurden die Polymere mit Dichlormethan in Lösung gebracht und anschließend auf Siliziumplättchen aufgedünnt. Die Proben wurden jeweils 20 Minuten mit polychromatischem UV-Licht belichtet.

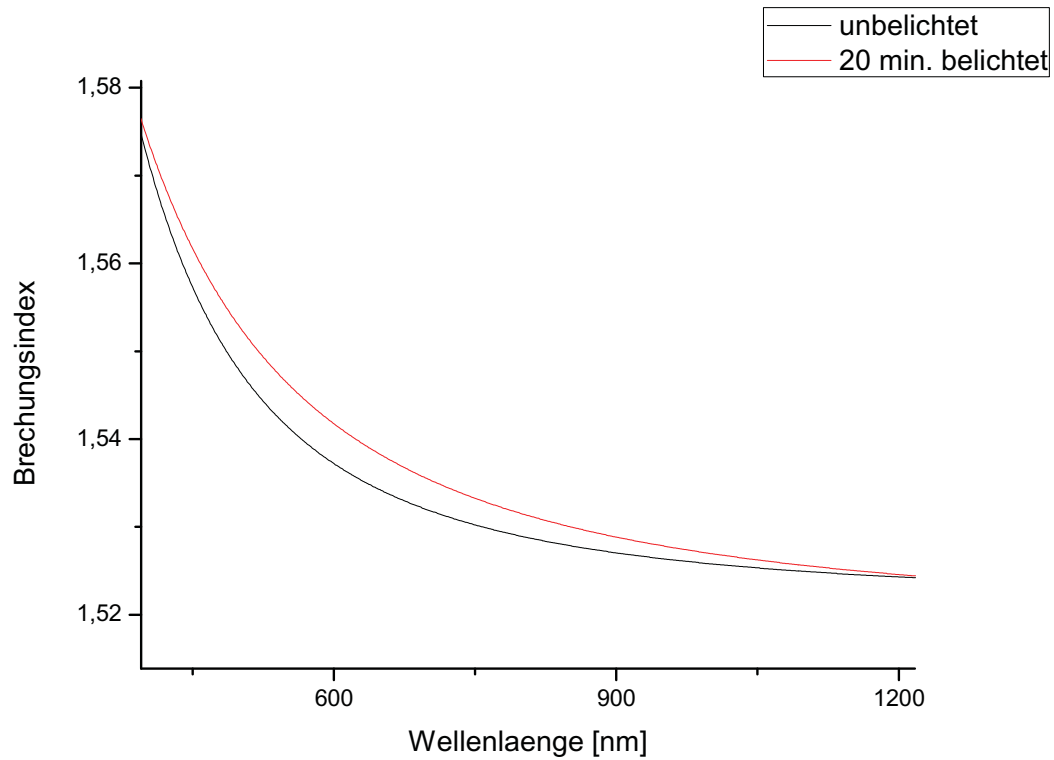


## 3.2.4.1 Copolymere 1-3



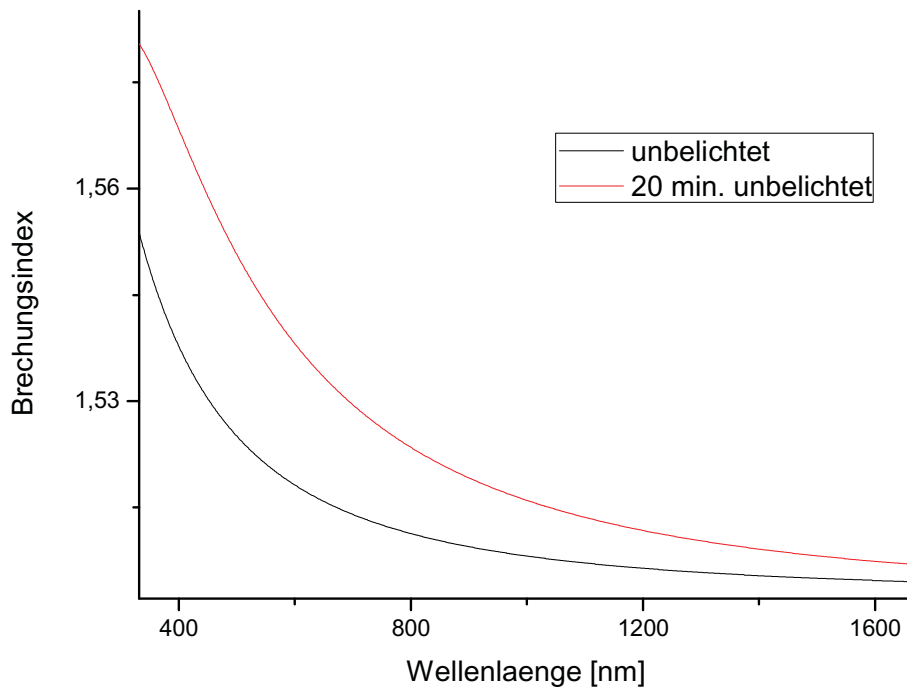
**Abbildung 51: Brechungsindexänderung von Polymer P1 ohne Filter belichtet und unbelichtet**

Wie aus Abbildung 51 ersichtlich, ist ein Brechungsindexunterschied von ca. 0,006 zu erkennen. Diese hohe Brechungsindexänderung ist auf eine photochemische Umsetzung des Polymers zurückzuführen.



**Abbildung 52: Brechungsindex von Polymer P2 ohne Filter belichtet und unbelichtet**

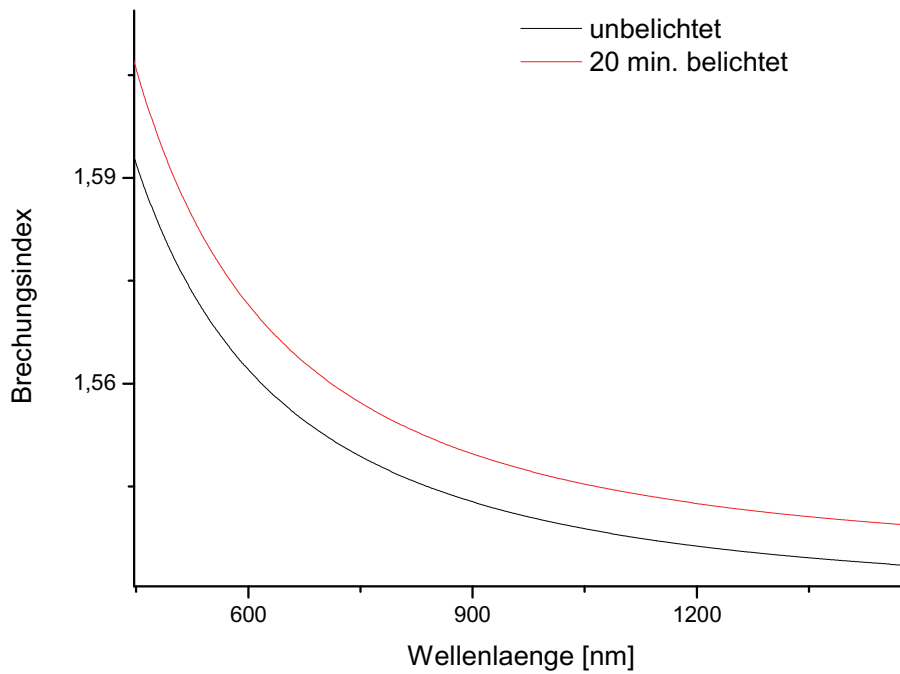
Abbildung 52 zeigt den Brechungsindexunterschied des Polymers P2 vor und nach dem Belichten. Im Wellenlängenbereich 600nm beträgt der Brechungsindexunterschied ca. 0,004.



**Abbildung 53: Brechungsindexänderung von Polymer P3 ohne Filter belichtet und unbelichtet**

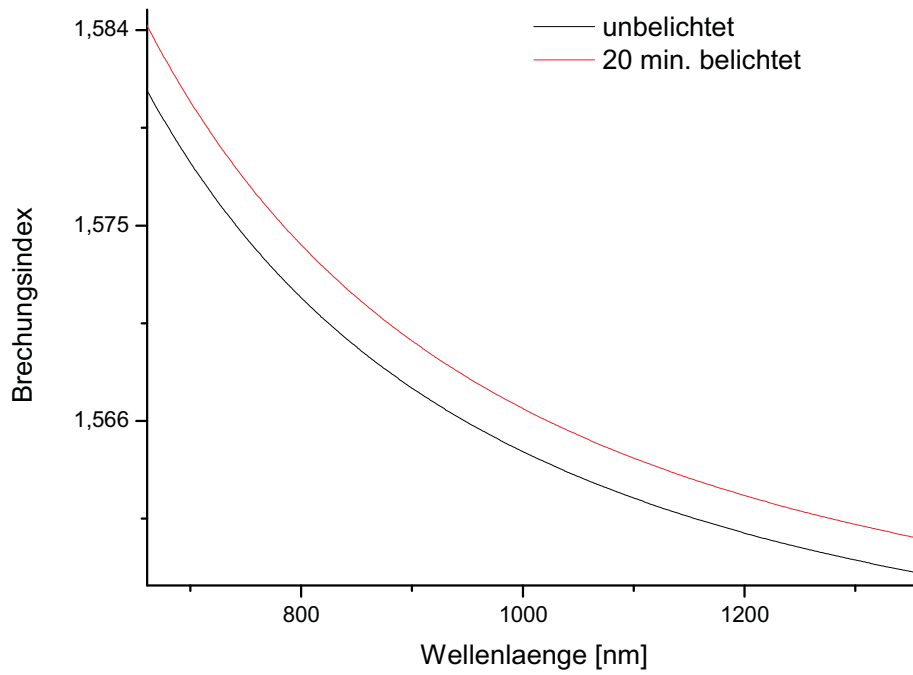
Der Brechungsindexhub ist, wie in Abbildung 53, mit ca. 0,025 sehr groß. Der große Brechungsindexunterschied kommt aufgrund der photochemischen Umsetzungen zustande.

## 3.2.4.4 Copolymer 4-6



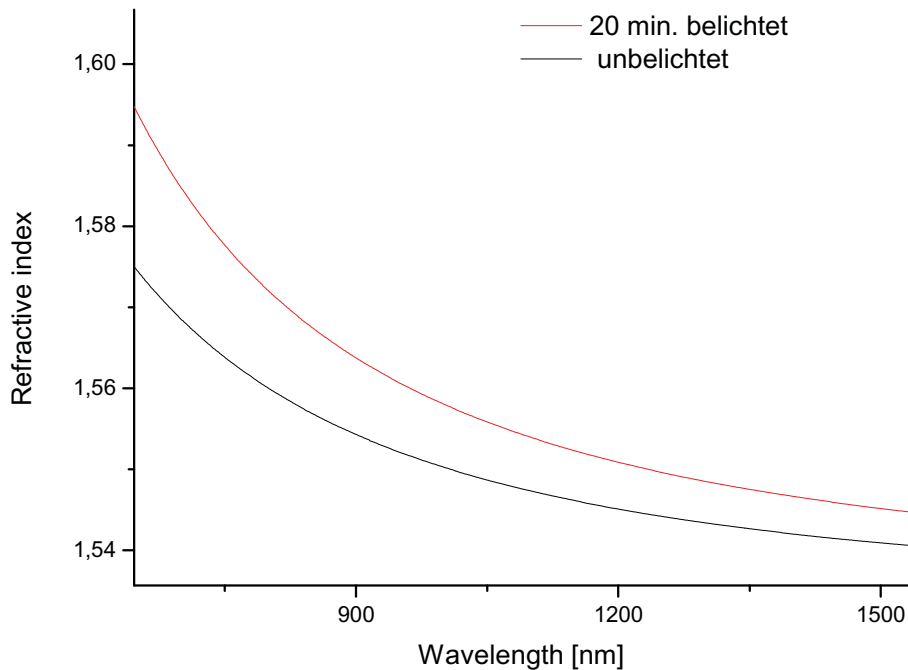
**Abbildung 54: Brechungsindexänderung von Polymer P4 ohne Filter belichtet und unbelichtet**

Der Brechungsindexunterschied beträgt, wie aus Abbildung 54 ersichtlich, ca. 0,007. Der Brechungsindexhub ist damit ungefähr in der Größenordnung von Polymer 1.



**Abbildung 55: Brechungsindexänderung von Polymer P5 ohne Filter belichtet und unbelichtet**

Wie aus Abbildung 55 zu erkennen ist, beträgt der Brechungsindexunterschied nur ca. 0,002. Damit ist der Brechungsindexunterschied im Vergleich zu Polymer P2 um die Hälfte gesunken.



**Abbildung 56: Brechungsindexänderung von Polymer P6 ohne Filter belichtet und unbelichtet**

Abbildung 56 zeigt einen Brechungsunterschied von 0,009. Damit ist der noch immer sehr hohe Brechungsindexhub jedoch im Vergleich zu Polymer P3 deutlich gesunken.

#### 3.2.4.7 Zusammenfassungen – Brechungsindexmessungen

Bei allen Polymeren konnte ein für TPA – Strukturierungen ausreichend großer Brechungsindexhub festgestellt werden. Die höchste Änderung des Brechungsindex wurde durch Belichtung der Polymere P3 und P6 erreicht. Der Brechungsindexhub ist bei Polymer P2 und P4 am geringsten. Trotz des deutlich größeren photoreaktiven Anteils bei den Polymeren P4 bis P6, kam es zu keinem höheren Brechzahlhub. Bei den Polymeren P5 und P6 hat sich der Brechungsindexunterschied sogar verkleinert. Daher kann darauf geschlossen werden, dass eine Erhöhung der Konzentrationen der photoreaktiven Gruppen keinen positiven Einfluss auf den Brechungsindexunterschied hat.

### 3.3 TPA-Strukturierungen

Die Polymere P1, P2, P4 und P5 wurden jeweils bei 600nm und die Polymere P3 und P6 bei 800nm strukturiert.

In einer ersten Versuchsreihe wurden die Proben P1 bis P3 mit Dichlormethan in Lösung gebracht und anschließend auf ein Glasplättchen gerakelt. Zusätzlich wurde Polymer P2 auf eine Folie aufgebracht, um Querschnittsabbildungen zu erhalten.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden die Proben P4 bis P6 auf Glasplättchen, und für zusätzliche Versuche auf brechbares Rigid-Flex Material getropft. Als Lösungsmittel wurde ebenfalls Dichlormethan verwendet.

Die Charakterisierung wurde mithilfe von Phasenkontrastmikroskopie durchgeführt. Mit dieser Technik können Brechungsindexunterschiede und damit eingeschriebene Wellenleitersysteme sichtbar gemacht werden.

#### 3.3.1 Copolymere 1-3

Bei den durchgeführten Strukturierungsexperimenten mit P1 wurde eine Wellenlänge von 300nm und eine Laserleistung im Bereich von 500 bis 1200  $\mu\text{W}$  verwendet. Die Wellenleiter wurden jeweils in eine Tiefe von 25 $\mu\text{m}$ , mit einer Feedrate von 20mm/min und einer Länge von 2mm eingeschrieben. Abbildung 58 bis Abbildung 59 zeigen die erhaltenen Aufnahmen der eingeschriebenen Wellenleiterstrukturen mittels Phasenkontrastmikroskopie.

In einem 1. Versuch (Abbildung 57) wurde eine Laserleistung von 500 $\mu\text{W}$  in 100 $\mu\text{W}$  Schritten bis 1200 $\mu\text{W}$  erhöht. Zusätzlich wurde eine 1200 $\mu\text{W}$  Begrenzungslinie eingebrannt.



**Abbildung 57: Wellenleiter von P1 mit der Leistung 500 bis 1200µW und Begrenzungslinie mit 1200µW**

Bei den Strukturen 1200µW und 1100µW sind deutliche Verbrennungsspuren zu sehen. Unter 1100µW sind eingeschriebene Wellenleiter zu erkennen.

In einem 2. Versuch wurde die Laserleistung von 800µW in 20µW Schritten bis 900µW erhöht. Zusätzlich wurde eine 1200µW Begrenzungslinie vor die 800µW-Linie gesetzt.



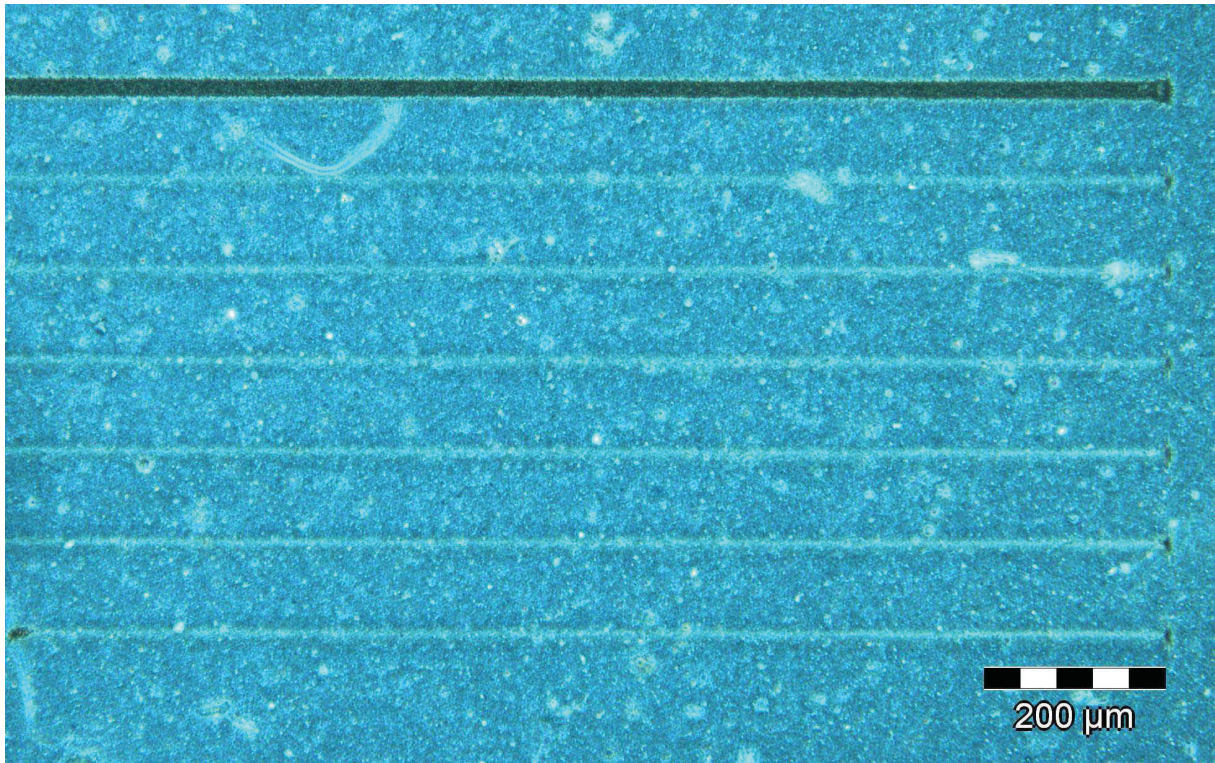
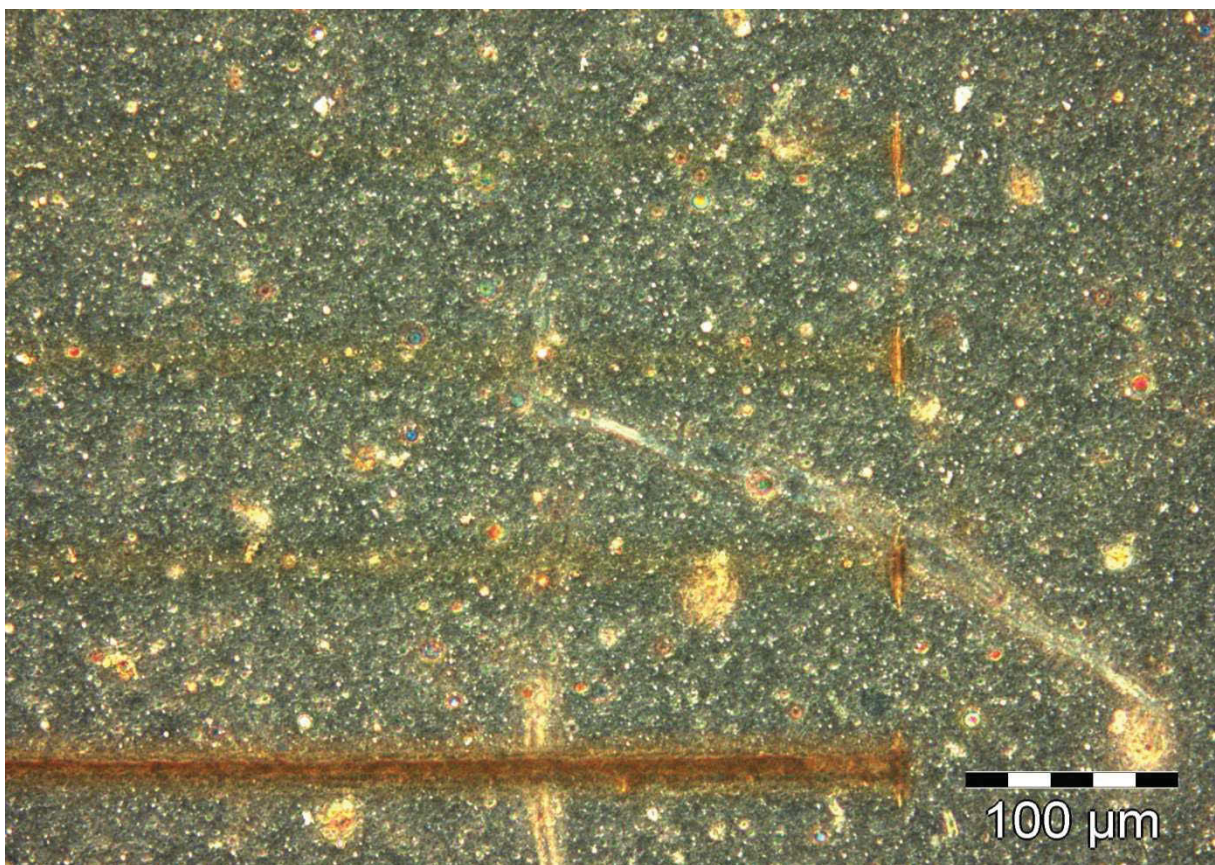


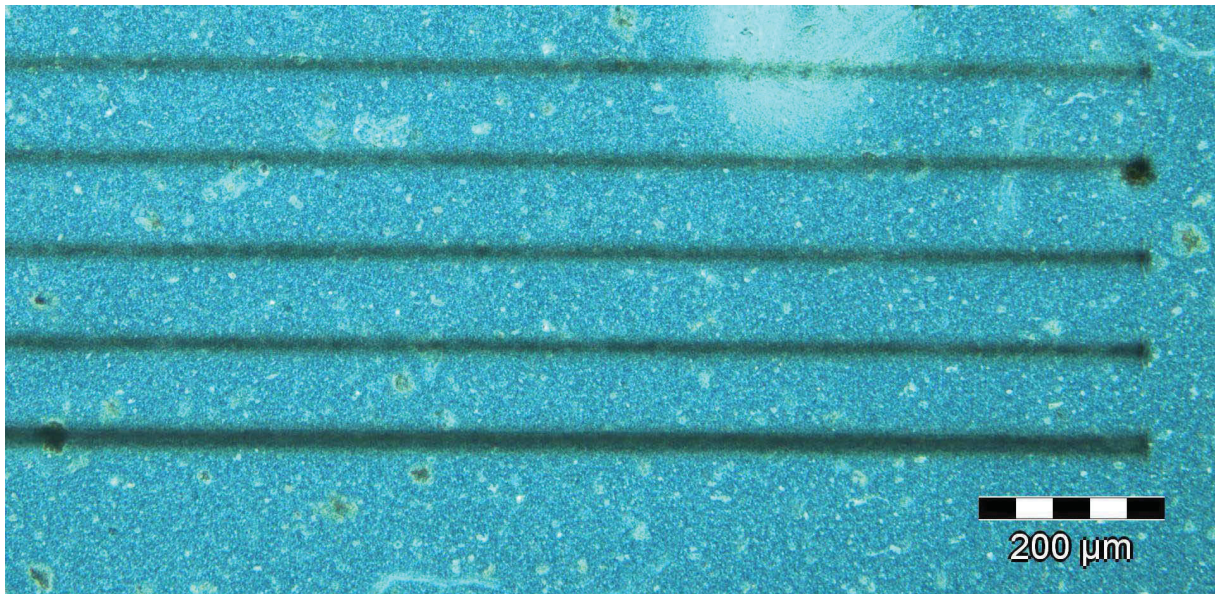
Abbildung 58: Wellenleiter von P1 mit der Leistung 900 bis 800μW und Begrenzungslinie mit 1200μW



**Abbildung 59: Wellenleiter von P1 mit der Leistung 900 bis 860 $\mu$ W und Begrenzungslinie mit 1200 $\mu$ W**

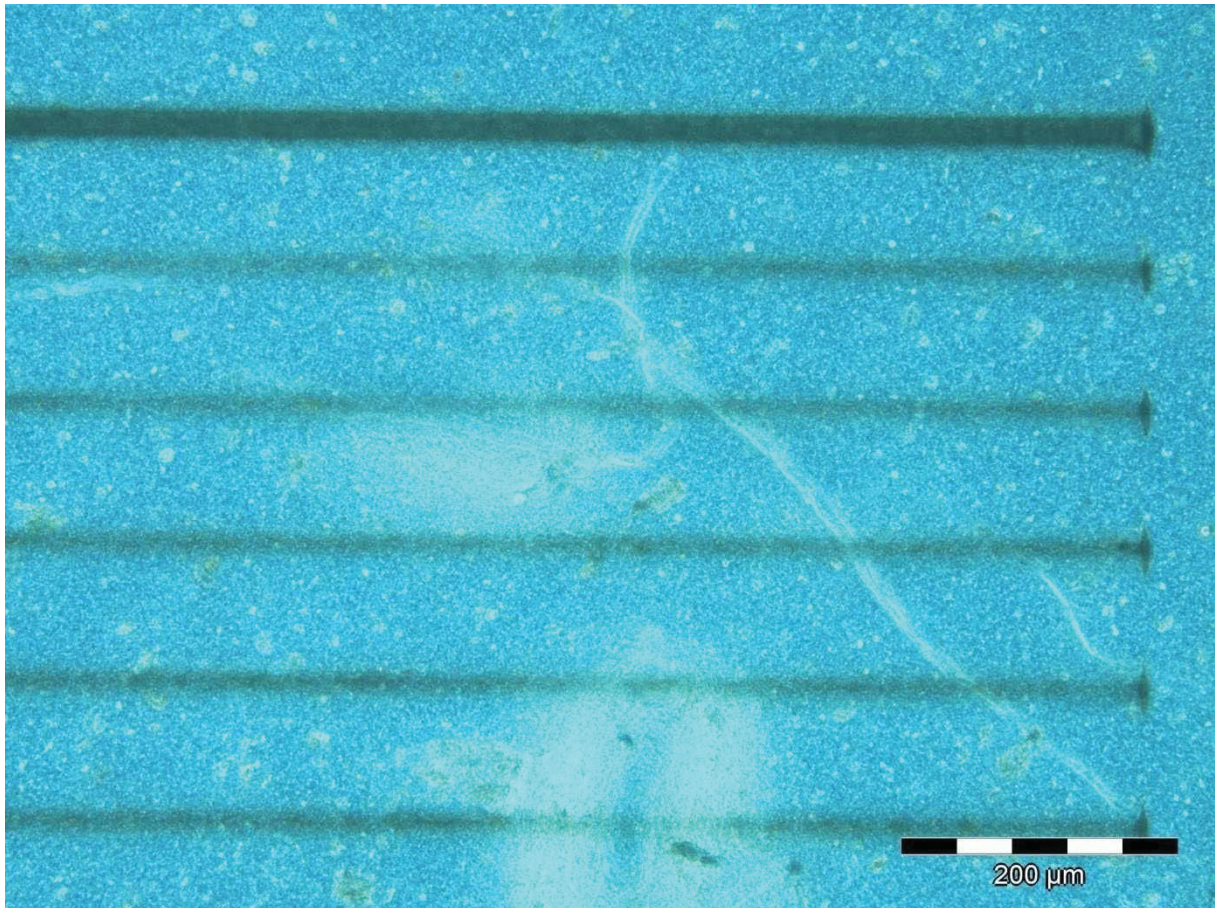
Wie in Abbildung 58 und Abbildung 59 zu sehen, sind Wellenleiter im Bereich zwischen 800 und 900 $\mu$ W zu erkennen. Verbrennungen sind lediglich bei der Begrenzungslinie zu sehen.

Bei den Strukturierungsversuchen von Polymer 2 wurde eine Laserleistung von 950 $\mu$ W bis 790 $\mu$ W mit einer Steigerung um jeweils 20 $\mu$ W eingestellt.



**Abbildung 60: Strukturierungen von P2 mit einer Leistung von 950 $\mu$ W bis 870 $\mu$ W und Begrenzungslinie mit 1200 $\mu$ W**

In Abbildung 60 sind bei allen Strukturierungslinien Verbrennungen zu sehen. Die Laserleistung in diesem Bereich führt daher zu keinem positiven Ergebnis.



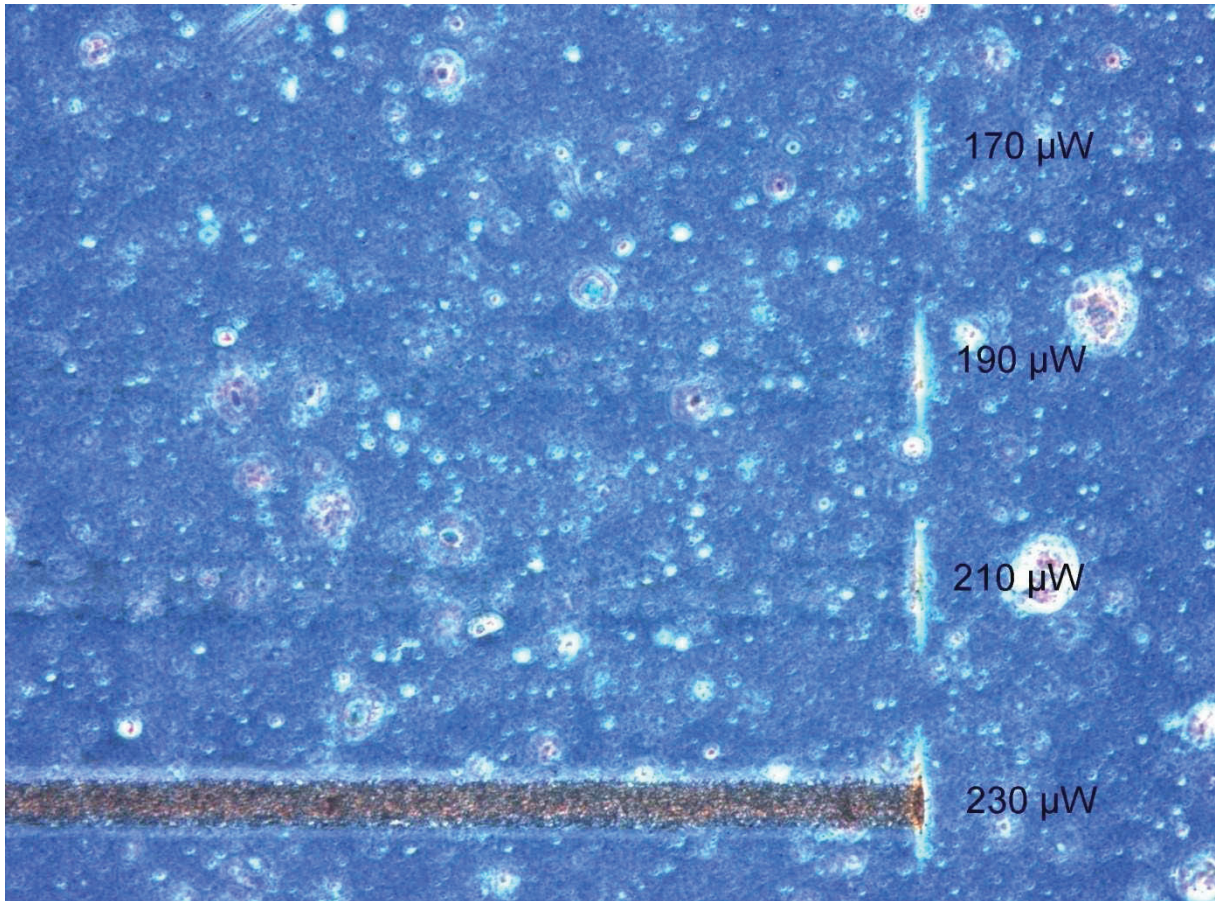
**Abbildung 61: Strukturierungen von P2 mit einer Leistung von  $790\mu\text{W}$  bis  $890\mu\text{W}$  und Begrenzungslinie mit  $1200\mu\text{W}$**

Wie in Abbildung 61 zu sehen, sind bei der Begrenzungslinie deutliche Verbrennungen zu sehen. Strukturierungslinien mit Leistungen von  $790\mu\text{W}$  bis  $830\mu\text{W}$  heben sich eindeutig von der Begrenzungslinie ab. Ob es sich dabei um Wellenleiter handelt, kann ohne weitere Untersuchungen nicht gesagt werden.

Polymer P2, aufgetragen auf eine Folie, führte zu keinen erfolgreichen Querschnittsaufnahmen. Dies kann einerseits mit schlechten Schnitteigenschaften und einer lichtundurchlässigen Oberfläche zu tun haben, andererseits könnte es sich bei den eingeschriebenen Strukturen um keine Wellenleiter handeln.

Mit P3 wurden insgesamt zwei Strukturierungsversuche durchgeführt, um die idealen Einstellungen zu finden. Im ersten Versuch wurde die Laserleistung von  $130\mu\text{W}$  bis  $250\mu\text{W}$  bei einer Feedrate von

20mm/min variiert. Im zweiten Versuch wurde bei einer Lasersleistung von 250 $\mu$ W die Feedrate von 2 bis 19 mm/min in 2mm/min-Schritten erhöht.

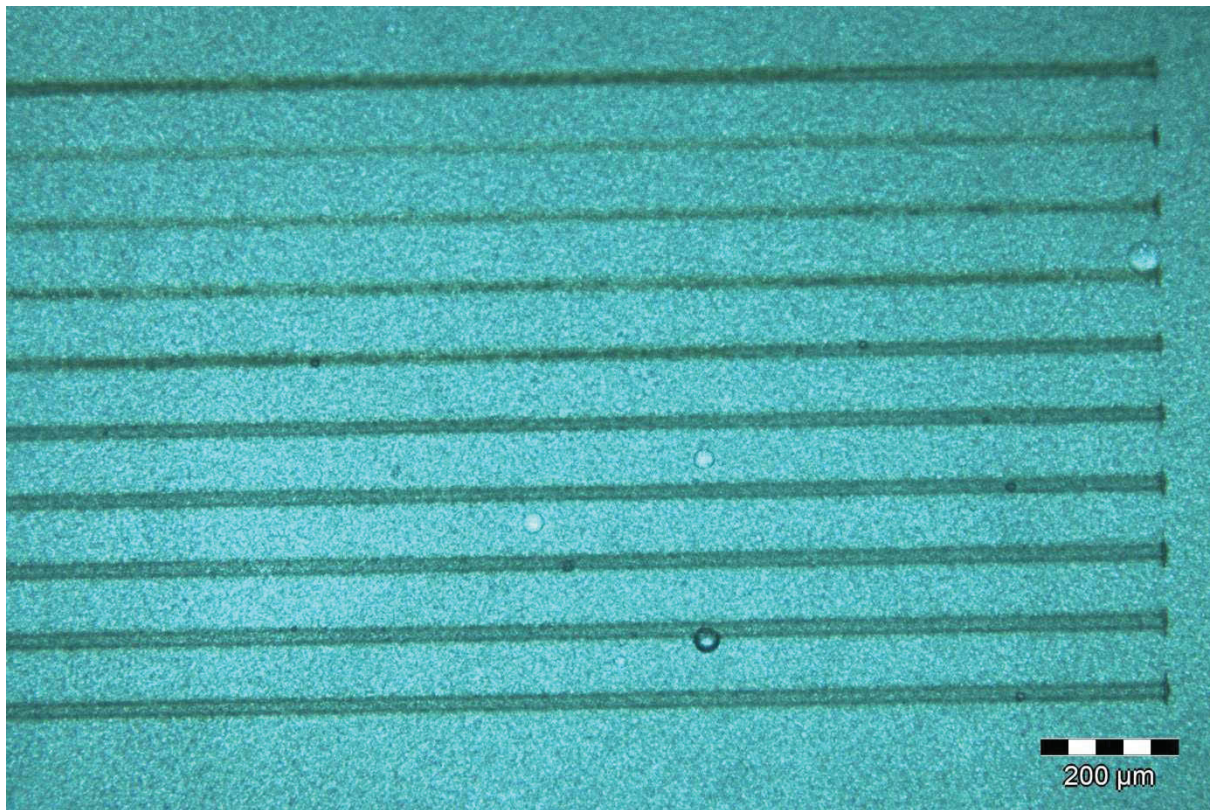


**Abbildung 62: Strukturierungen von P3 mit einer Leistung von 170 $\mu$ W bis 230 $\mu$ W**

Im Laserleistungsbereich unter 230  $\mu$ W und bei einer Feedrate von 20mm/min konnten erfolgreich Strukturen eingeschrieben werden.

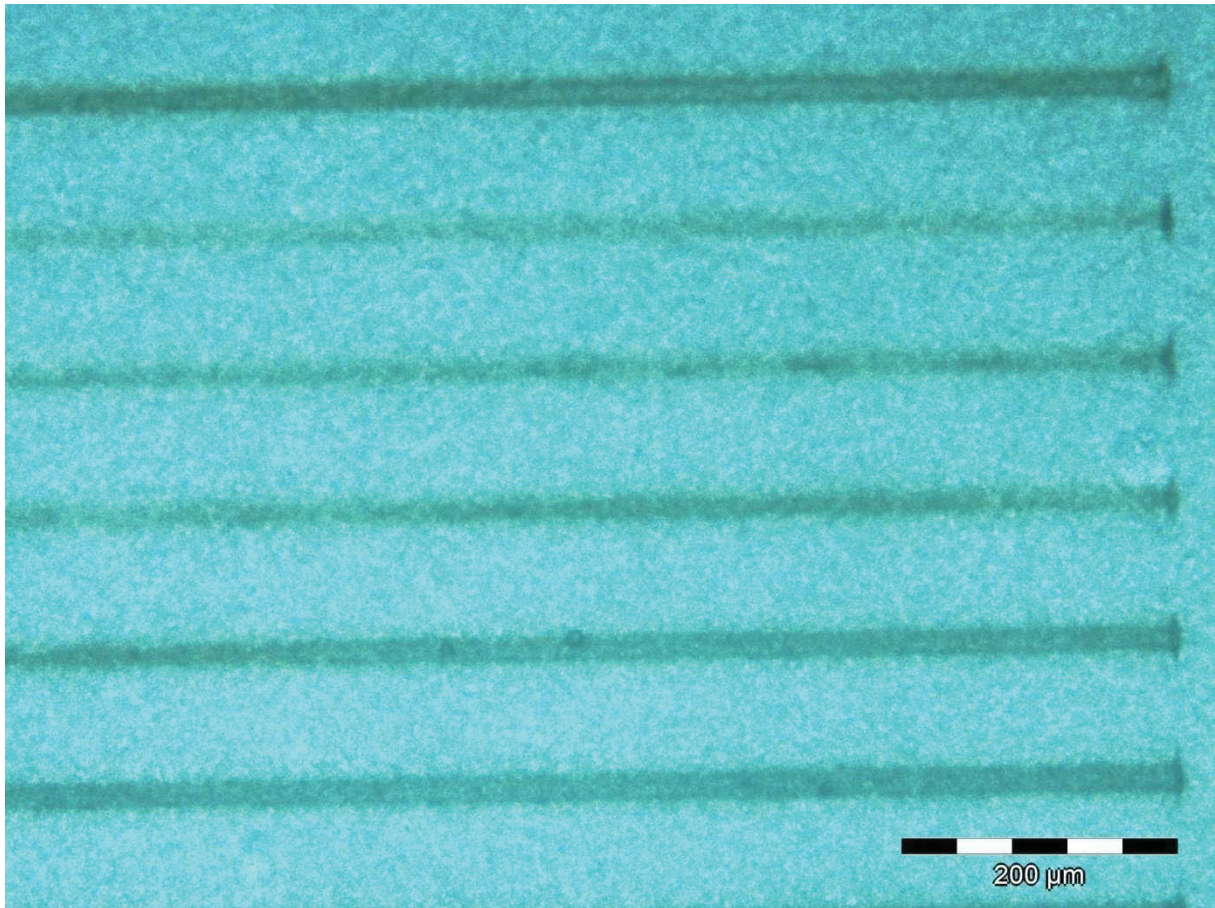
### 3.3.2 Copolymere 4-6

Mit P4 wurden zwei Versuche mit verschiedenen Leistungsstufen durchgeführt. Im ersten Versuch wurde die Laserleistung von 700 $\mu$ W bis 1100 $\mu$ W in Schritten von 50 $\mu$ W erhöht. Im zweiten Versuch wurde eine Laserleistung von 680 $\mu$ W bis 800 $\mu$ W mit einer Steigerung von 20 $\mu$ W verwendet.



**Abbildung 63: Strukturierungen von P4 mit einer Leistung von 700 $\mu$ W bis 1100 $\mu$ W**

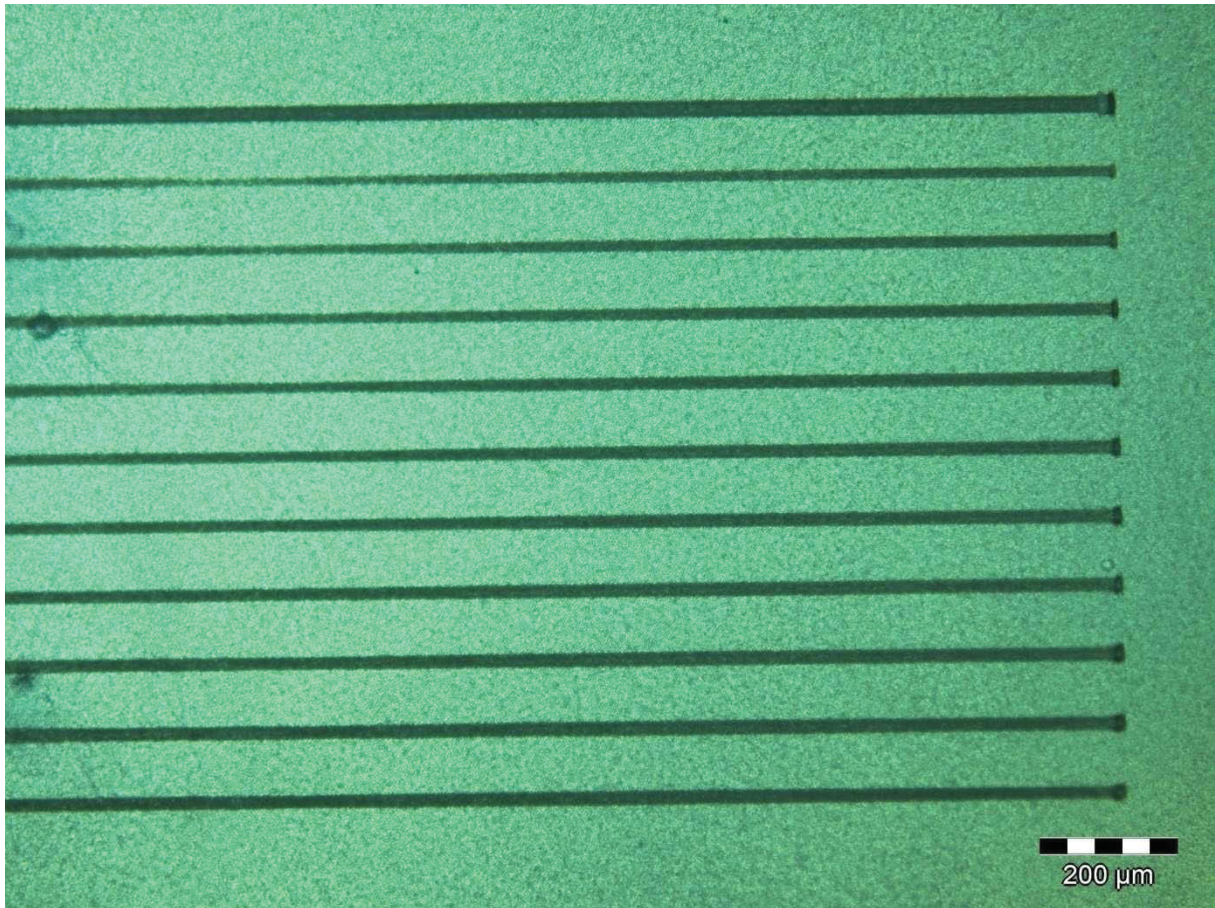
Abbildung 63 zeigt den ersten Strukturierungsversuch bei einer Leistung von 700 $\mu$ W bis 1100 $\mu$ W. Im Bereich von 700 $\mu$ W bis 800 $\mu$ W sind Wellenleiter mit einem Durchmesser von ca. 20 $\mu$ m zu erkennen. Im höheren Leistungsbereich sind Verbrennungen erkennbar.



**Abbildung 64: Strukturierungen von P4 mit einer Leistung von 680 $\mu$ W bis 600 $\mu$ W und Begrenzungslinie mit 1100 $\mu$ W**

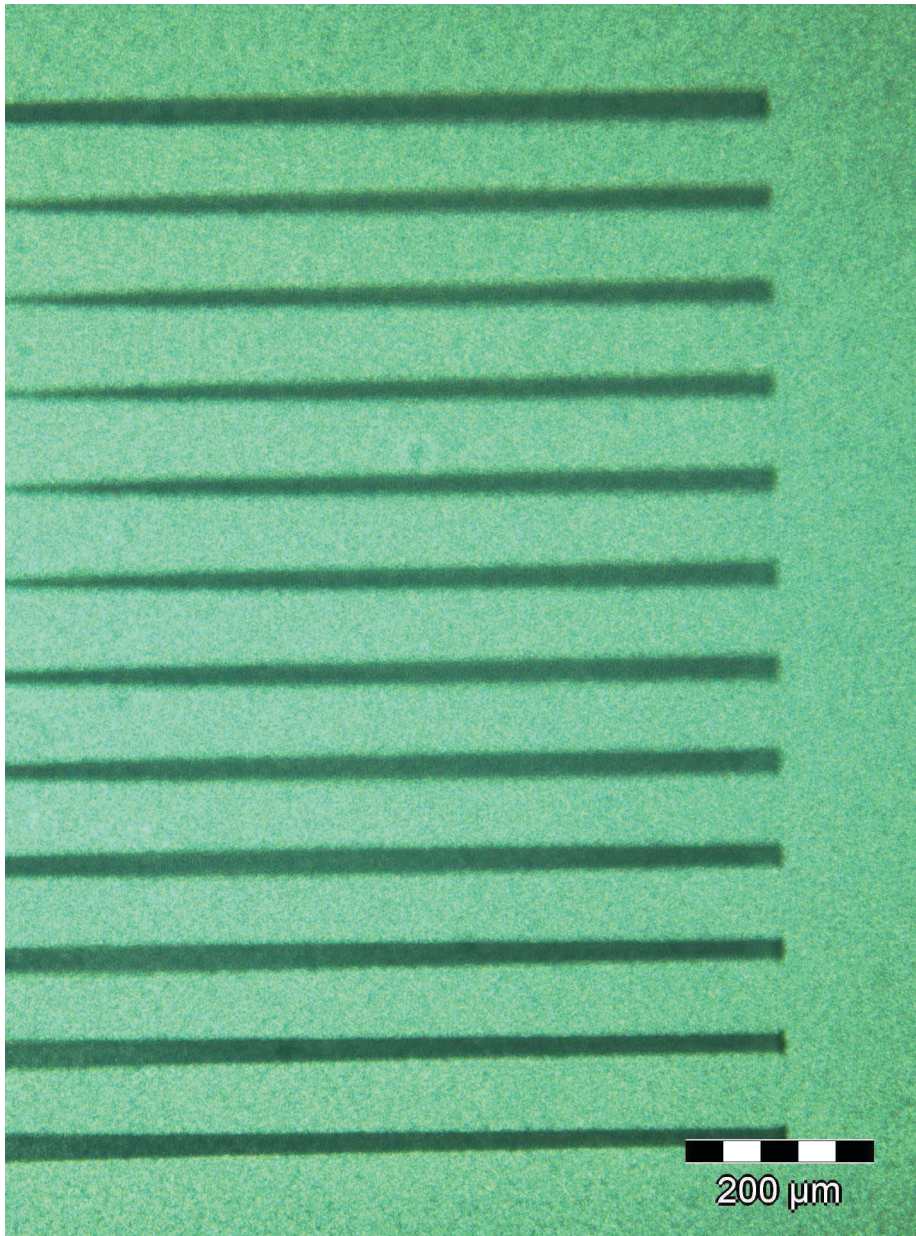
Wie Abbildung 64 zeigt, konnten im Bereich von 640 bis 680 $\mu$ W erfolgreich Wellenleiter eingeschrieben werden. Im Vergleich zu Polymer 1 konnte mit der Erhöhung des photoreaktiven Anteils keine Verbesserung erzielt werden. Der Leistungsbereich einer erfolgreichen Strukturierung wurde gegenüber Polymer 1 deutlich verschmälert.

Strukturierungsversuche von 100 $\mu$ W bis 1100  $\mu$ W wurden mit P5 in drei Versuchsreihen durchgeführt. Die erste Versuchsreihe diente zum groben Abtasten des Leistungsbereiches. Zwei weitere Versuchsreihen wurden mit geringerer Leistungssteigerung durchgeführt.



**Abbildung 65: Strukturierungen von P5 mit einer Leistung von 1100 $\mu$ W bis 650 $\mu$ W und Begrenzungslinie mit 1100 $\mu$ W**

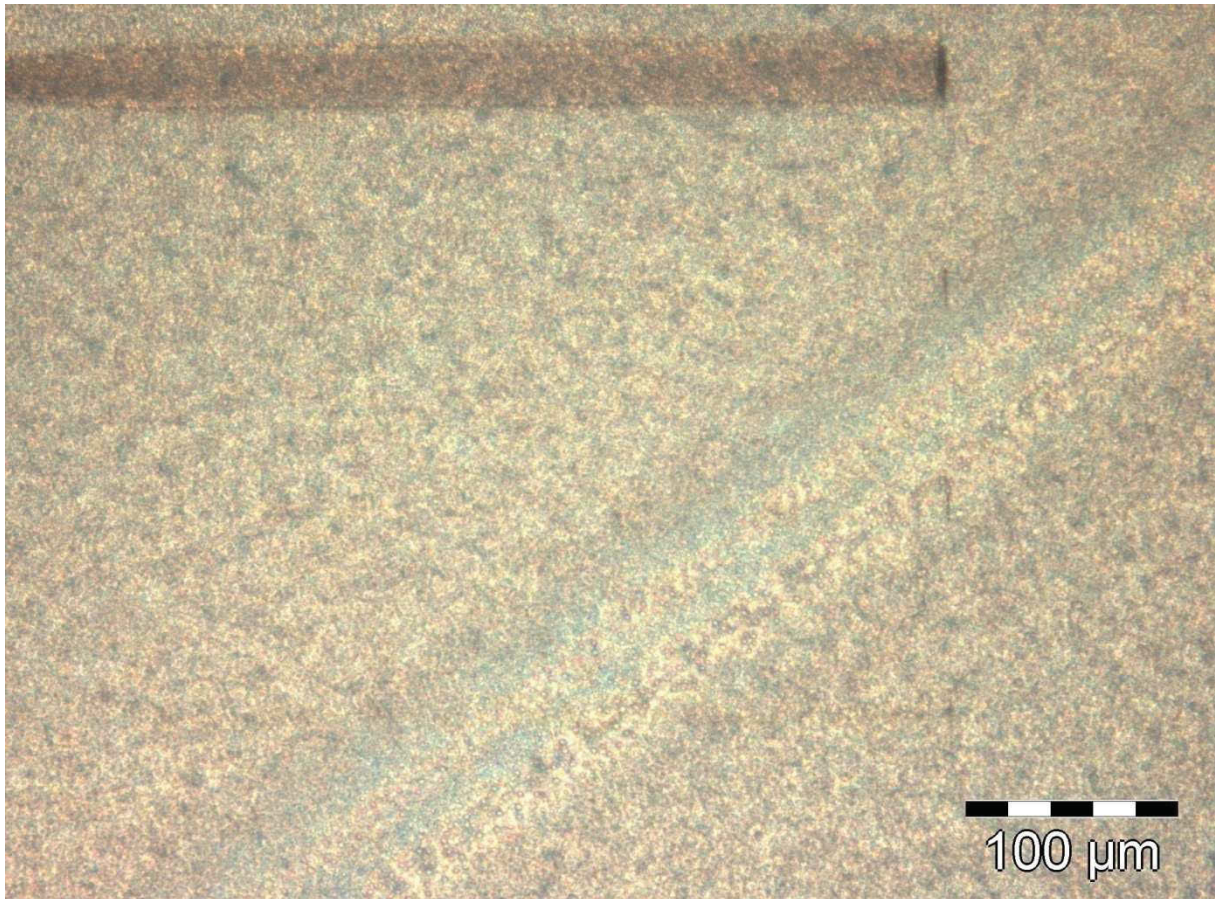
Aus Abbildung 65 ist ersichtlich, dass alle Strukturierungsversuche zu Verbrennungen geföhrt haben.



**Abbildung 66: Strukturierungen von P5 mit einer Leistung von  $700\mu\text{W}$  bis  $500\mu\text{W}$  und Begrenzungslinien mit  $1100\mu\text{W}$**

Wie aus Abbildung 66 erkennbar ist, sind auch hier alle Strukturen verbrannt.



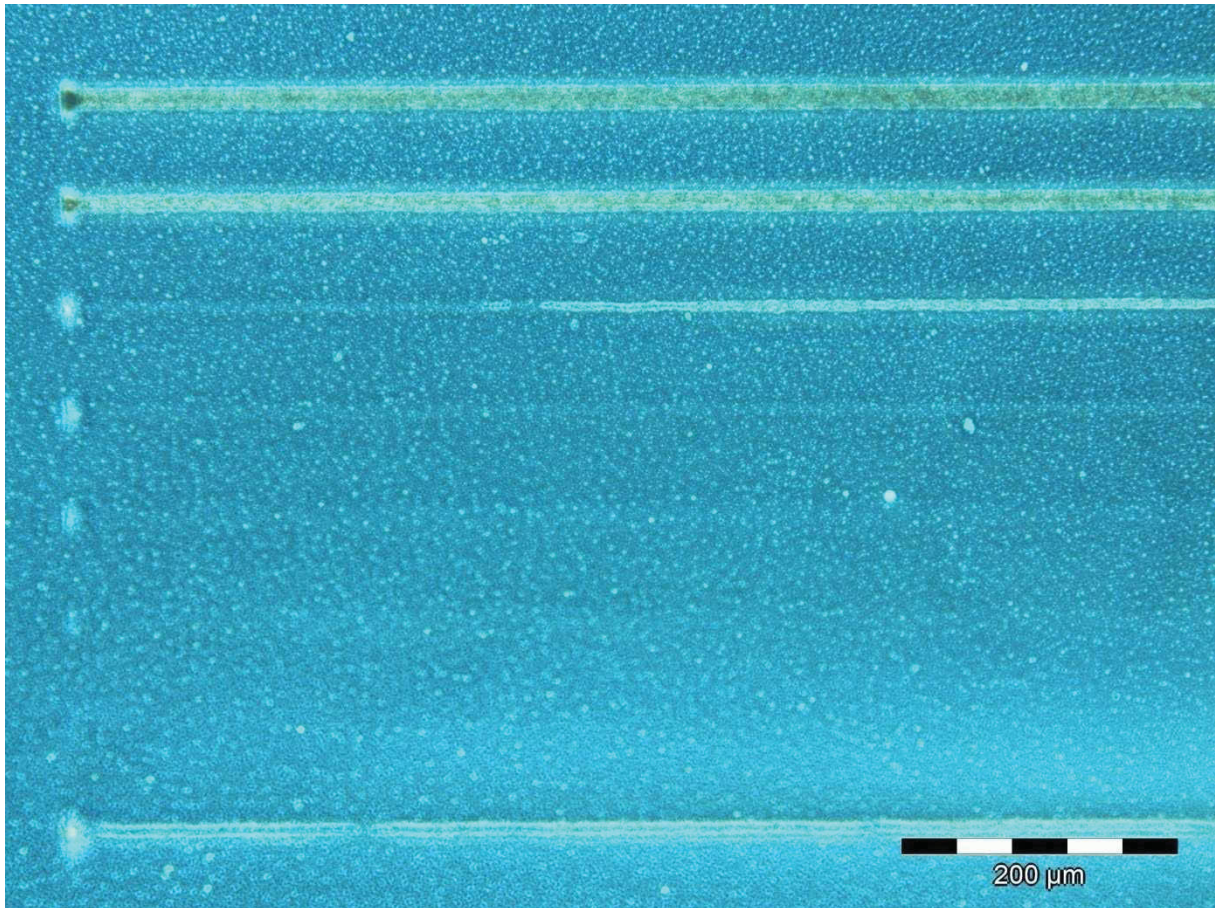


**Abbildung 67: Strukturierungen von P5 mit einer Leistung von 100 $\mu$ W bis 300 $\mu$ W und Begrenzungslinie mit 1100 $\mu$ W**

Abbildung 67 zeigt, dass bei einer Verringerung der Leistung, keine Brechungsindexunterschiede erkennbar sind.

Im Vergleich zu Polymer 2 konnte durch die Erhöhung des photoreaktiven Anteils keine Verbesserung und keine erfolgreiche Strukturierung erzielt werden.

Es wurden mit P6 zwei Strukturierungsversuche durchgeführt. Um Querschnittsabbildungen zu erhalten, wurde für die zweite Versuchsreihe ein brechbares Rigid-Flex-Material anstelle des Glasplättchens, verwendet.



**Abbildung 68: Strukturierungen von P6 mit einer Leistung von 300 $\mu$ W bis 150 $\mu$ W und Begrenzungslinie 300  $\mu$ W**

Strukturierungen sind wie Abbildung 68 zeigt, nur sehr schwach zu sehen. Auch hier konnte im Vergleich zu Polymer 3 keine Verbesserung erzielt werden.



**Abbildung 69: Strukturierungsversuche von P6 auf Rigid-Flex-Material**

Abbildung 69 zeigt eine schräg aufgenommene Querschnittsabbildung eines Strukturierungsversuches mit Polymer 6 auf dem Rigid-Flex-Material.

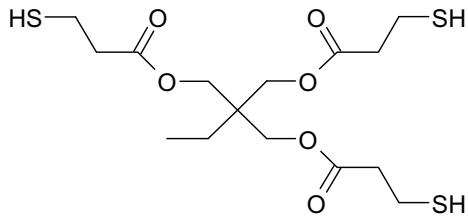
Strukturierungen können entlang der Seitenwand sichtbar gemacht werden. Lichtsignale können aufgrund schlechter Querschnittsoberflächen und der damit verbundenen Lichtbrechung nicht sichtbar gemacht werden.

### **3.4 Thiol-En-Vernetzung**

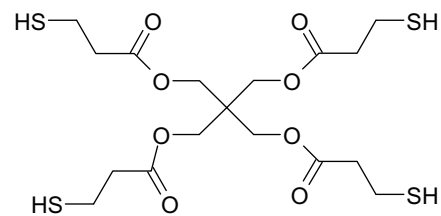
Ziel war es, durch die Vernetzung der in der Polymerhauptkette vorhandenen Doppelbindungen, die Polymereigenschaften flexibler zu gestalten. Mithilfe der Thiol-En-Reaktion lassen sich solche Vernetzungen mit sehr einfachen Mitteln umsetzen.

Neben einer thermischen Initiierung wurde auch mit UV Licht im langwelligen Bereich versucht, die Reaktion in Gang zu setzen.

Als Vernetzer wurden zwei Arten von Thiolverbindungen verwendet (Abbildung 70)



T3: Trimethylolpropan-tris-3-mercaptopropionat

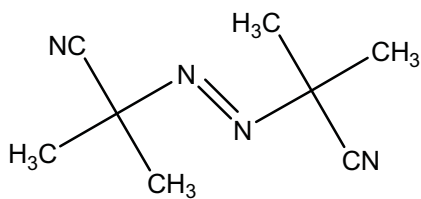


T4: Pentaerythritol  
tetrakis-3-mercaptopropionat

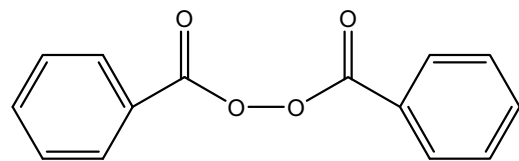
**Abbildung 70: Thiol-Verbindungen**

### 3.4.1 Thermische Initiierung der Thiol-En-Reaktion

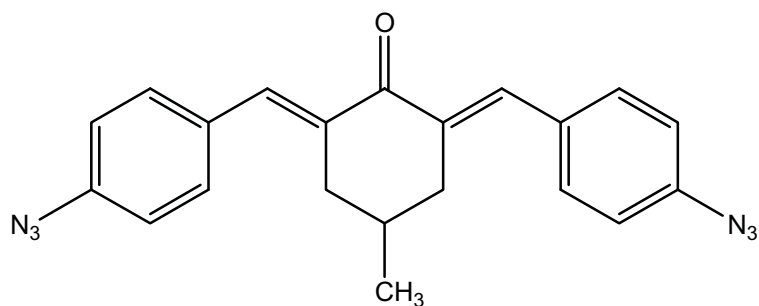
Als thermische Initiatoren wurden AIBN, Dibenzoylperoxid und 2,6-Bis(4-azidobenzyliden)-4-methylcyclohexanon (Abbildung 71) verwendet.



Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN)



Dibenzoylperoxid



2,6-Bis(4-azidobenzyliden)-4-methylcyclohexanon

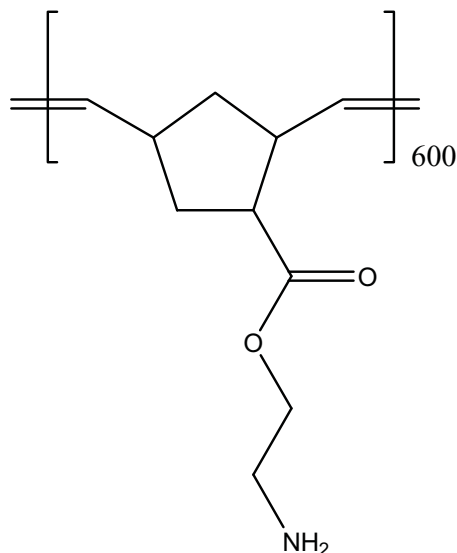
**Abbildung 71: AIBN, Dibenzoylperoxid und 2,6-Bis(4-azidobenzyliden)-4-methylcyclohexanon**

Bei den Vernetzungsversuchen wurden die Initiatormenge von 2 bis 6 Gewichtsprozent und die Vernetzermenge von 2 bis 6 Doppelbindungsequivalenten variiert. Als Lösungsmittel wurden neben Dichlormethan auch Dioxan und Toluol ausgetestet. Es wurden Vernetzungstemperaturen von 80 bis 140°C verwendet.

In einer ersten Versuchsreihe wurde die Abnahme des SH – Peaks als Hinweis für eine erfolgreiche Vernetzung herangezogen. In weiteren Versuchsreihen wurden zusätzlich Entwicklungsversuche durchgeführt, um den Vernetzungsgrad zu bestimmen.

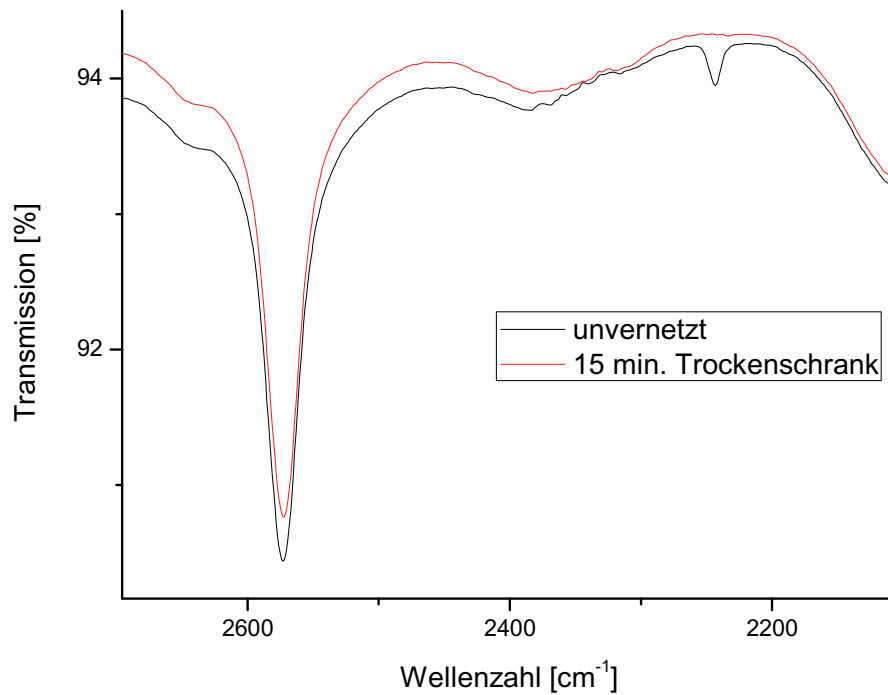
Für die Versuche wurden die Polymere in Lösung gebracht, mit dem Initiator und Vernetzer vermischt und auf CaF<sub>2</sub>-Plättchen aufgecoatet.

In einer ersten Versuchsreihe wurde ein aus früheren Synthesen erhaltenes Polymer (Abbildung 71) mit AIBN bei 80°C im Trockenschrank vernetzt. Als Lösungsmittel wurden Toluol und Dioxan verwendet. Der zeitliche Verlauf der Vernetzung wurde mittels FTIR verfolgt. Abbildung 73 zeigt die FTIR Messungen des mit T3 vernetzten Polynorbornens.



Poly(2-aminoethyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylat)

**Abbildung 72: Polynorbornen für den Vernetzungsversuch unter Anwendung der Thiol-En-Reaktion**

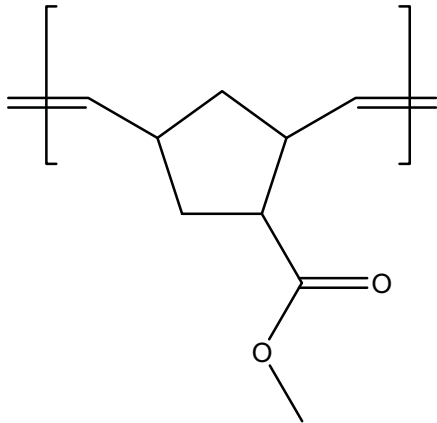


**Abbildung 73: FT-IR Spektrum von Poly(2-aminoethyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate) 15 min. vernetzt mit AIBN und T3**

Die Abnahme des SH – Peaks (2243 nm) [66] ist bereits nach wenigen Minuten im Trockenschrank zu sehen und nach ca. 15 Minuten bereits zur Gänze verschwunden.

Es konnte kein eindeutiger Trend aufgrund des verwendeten Vernetzers (T3 und T4) oder des Lösungsmittels festgestellt werden.

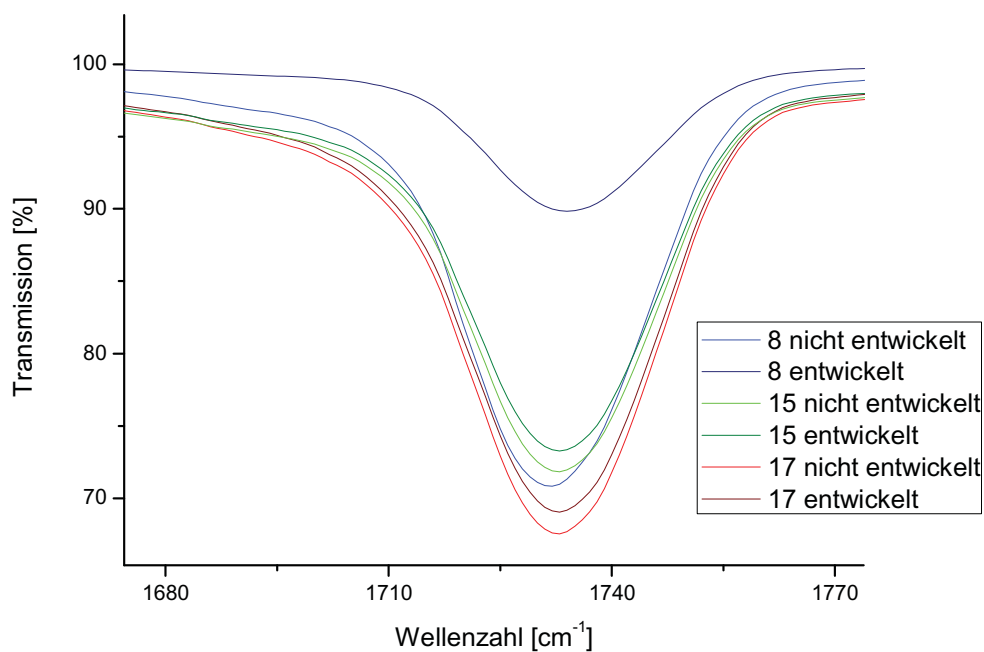
Für eine weitere Versuchsreihe wurde ein Polymer (Abbildung 74) durch ringöffnende Metathesepolymerisation synthetisiert.



Poly(methyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate)

**Abbildung 74: Synthetisiertes Polymer für Vernetzungsversuche**

Bei diesen Versuchen wurden die Art und Menge des zugegebenen Initiators bzw. Vernetzers variiert. Die Proben wurden 18 Stunden bei 120°C oder 140°C im Trockenschrank vernetzt. Der Vernetzungsgrad wurde anhand der Abnahme des C=O Peaks (1731 nm), nach 30 min. Entwicklung mit Dichlormethan, berechnet. Durch die Messung des Infrarot-Signals kann auf die verbleibende Schichtdicke und somit auf den Vernetzungsgrad geschlossen werden.



**Abbildung 75: Vernetzungsversuche mit Poly(methyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylat) der Proben 8, 15 und 17**

**Tabelle 16: Vernetzungsversuche mit Poly(methyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate)**

Probe	Initiator	Initiator [Gewichts -%]	Vernetzer	Vernetzer [Doppelbingsä.]	Temp. [°]	Vernetzungs- grad [%]
1	AIBN	2	T3	4	120	<b>12</b>
2	AIBN	4	T3	4	120	<b>21</b>
3	AIBN	6	T3	4	120	<b>26</b>
4	AIBN	4	T3	2	120	<b>17</b>
5	AIBN	4	T3	6	120	<b>18</b>
6	Dibenzoylp.	4	T3	4	120	<b>59</b>
7	Dibenzoylp.	T3	T3	4	120	<b>59</b>
8	AIBN	4	T3	4	120	<b>30</b>
9	AIBN	4	T4	6	120	<b>31</b>
10	Dibenzoylp.	4	T4	4	120	<b>68</b>
11	Bisazid.	2	T3	4	140	<b>83</b>
12	Bisazid.	4	T3	4	140	<b>83</b>
13	Bisazid.	6	T3	4	140	<b>81</b>
14	Bisazid.	4	T3	4	120	<b>57</b>
15	Bisazid.	4	T4	4	140	<b>95</b>
16	Dibenzoylp.	4	T3	4	140	<b>81</b>
17	Dibenzoylp.	4	T4	4	140	<b>95</b>
18	Bisazid.	4	T3	4	120	<b>18</b>
19	Bisazid.	4	T4	4	120	<b>6</b>

Wie in Tabelle 16 zu sehen, wurden die höchsten Vernetzungsgrade mit Dibenzoylperoxid und 2,6-Bis(4-azidobenzylidene)-4-methylcyclohexanone bei 140°C erreicht. Bei einer Vernetzungstemperatur von 120° konnten nur mit Dibenzoylperoxid gute Ergebnisse erzielt werden. Es konnte mit dem Vernetzer T4 höhere Vernetzungsgrade festgestellt werden. Eine Erhöhung der Initiatorzugabe über 2% brachte keine Erhöhung des Vernetzungsgrades.



### 3.4.2 Photochemische Initiierung der Thiol-En-Rektion

Zur photochemischen Initiierung der Thiol-En-Rektion wurde Luzirin TPO L der Firma BASF verwendet. Die photochemische Initiierung kann bei den Polymeren P1, P2, P4 und P5 bei einer Wellenlänge von über 360nm, ohne eine photochemische Umlagerungsreaktion in Polymeren auszulösen, gestartet werden.

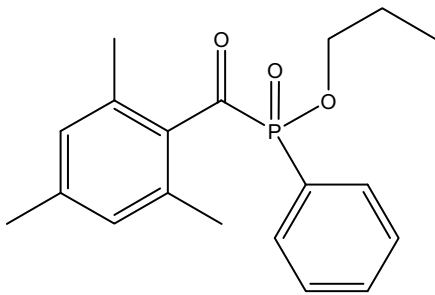


Abbildung 76: Luzirin TPO L

Die Belichtungen wurden mit dem in Abbildung 77 dargestellten Filter belichtet.

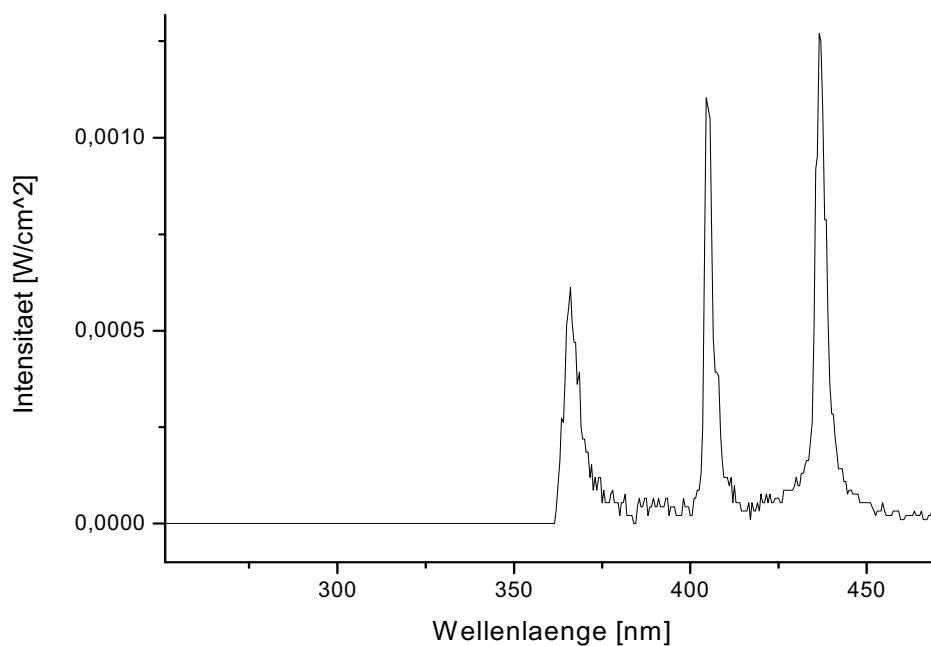
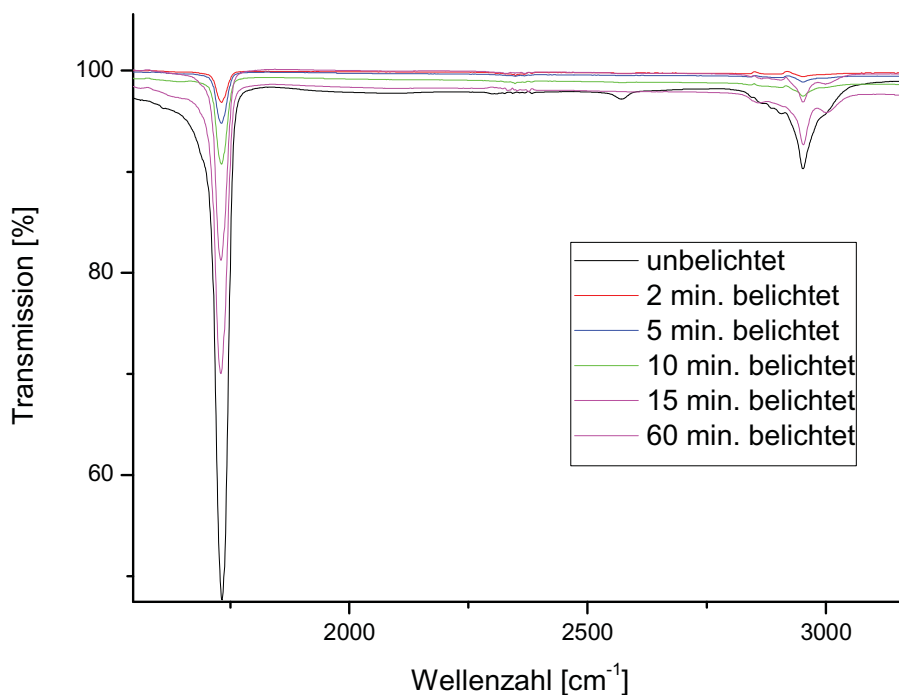


Abbildung 77: Gefiltertes Spektrum mit Wellenlängen über 360nm

Wie in Abbildung 77 zu sehen, werden Wellenlängen unter 360nm weggefiltert.

Bei den Versuchen wurde, wie bei der thermischen Initiierung, Poly(methyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylat) verwendet. Um den zeitlichen Verlauf der Reaktion zu dokumentieren, wurden Proben nach 2, 5, 10, 15 und 60 Minuten Belichtung untersucht. Die Proben wurden mit Filter über 360nm belichtet und anschließend ca. 30 Minuten in Dichlormethan entwickelt. Die Auswertung des erreichten Vernetzungsgrades konnte mittels FT-IR Messung anhand der C=O Bande bei 1731 nm geschehen.



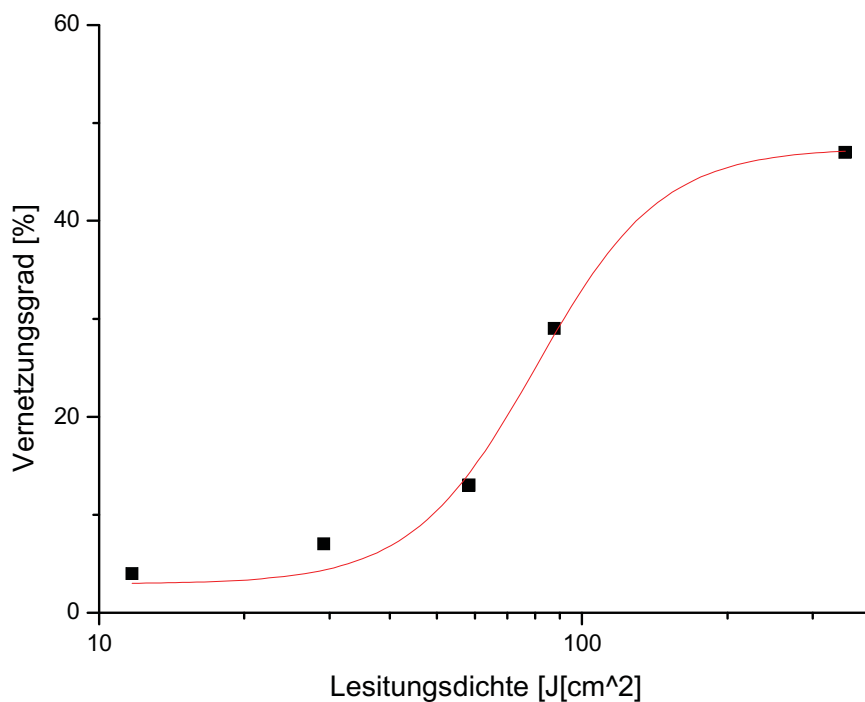
**Abbildung 78: FT-IR Spektrum von Poly(methyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate) vernetzt mit Luzirin**

In Abbildung 78 ist eine Abnahme der C=O (1735nm) Bindungen nach dem Entwickeln zu sehen. Die genauen Berechnungen sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen. Der -SH Peak bei einer Wellenlänge von 2570 nm ist nach dem Belichten noch zu sehen, woraus auf einen nicht reagierten Thiolanteil geschlossen wird.

**Tabelle 17: Vernetzungsgrad von Vernetzungen von RF4 mit Luzirin**

Belichtungszeit [min]	Leistungsdichte [ $\text{J}/\text{cm}^2$ ]	Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Height	Vernetzungsgrad [%]
unbelichtet	0	1732	0,3133	0
2	11,7	1732	0,0136	4
5	29,2	1732	0,0225	7
10	58,4	1732	0,0397	13
15	87,7	1732	0,0908	29
60	350,6	1732	0,1486	47

Wie in Tabelle 2 zu erkennen ist, steigt der Vernetzungsgrad mit steigender Belichtungszeit. Nach einer Stunde Belichtungszeit mit der Hg-Mitteldruckdampfampe konnte ein Vernetzungsgrad von 47% erreicht werden.



**Abbildung 79: Dosis-Wirkungs-Kurve der Vernetzung von Poly(methyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylat) mit Thiol in Gegenwart des Photoinitiators Luzirin**

Abbildung 79 zeigt bei einer Vernetzungszeit von 60 Minuten (Leistungsdichte =  $350\text{J}/\text{cm}^2$ ) ein Abflachen der Wirkungskurve. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass bei längerer oder stärkerer Belichtung kein höherer Vernetzungsgrad erreicht werden kann.

Es konnte gezeigt werden, dass eine Vernetzung mit Luzirin bei hohen Wellenlängen (über  $360\text{nm}$ ) durchgeführt werden kann. Die hohen Vernetzungsgrade der thermischen Vernetzung konnten nicht erreicht werden.

## 4. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, an verschiedenen Polymeren Zwei-Photonen-Strukturierungen mit verschiedenen Wellenlängen durchzuführen. Zusätzlich sollte ein Polymer gefunden werden, welches den flexiblen Materialansprüchen für den Einsatz als Wellenleitermaterial gerecht wird. Diese Materialeigenschaften sollten durch thermische und photochemische Vernetzung erreicht werden.

Es wurden sechs verschiedene Polymere mit drei verschiedenen photoreaktiven Seitenketten mittels NMR, UV/VIS und FT-IR Spektroskopie synthetisiert und charakterisiert. Drei der Polymere konnten bereits aus früheren Arbeiten übernommen werden (P1-P3). Drei weitere Polymere wurden für diese Arbeit neu synthetisiert (P4-P6). Bei den Polymeren handelte es sich um folgende Copolymere:

P1: Poly[(4-((4-(diphenylamino)phenoxy)carbonyl)benzyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate)-co-(dimethyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate)]

P2: Poly[(4-(diphenylamino)phenyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate)-co(dimethyl bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate)]

P3: Poly[(4-(4-(diphenylamino)styryl)phenyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate)-co-(5,6-bis(1-methoxyvinyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-ene)]

P4: Poly[(4-((4-(diphenylamino)phenoxy)carbonyl)benzyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylate)-co-(5,6-bis(butoxymethyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-ene)]

P5: Poly[(4-(diphenylamino)phenyl bicyclo[2.2.1]heptane-2-carboxylate)-co-(2,3-bis(butoxymethyl)bicyclo[2.2.1]heptane)]

P6: Poly[(4-(4-(diphenylamino)styryl)phenyl bicyclo[2.2.1]heptane-2-carboxylate)-co-(2,3-bis(butoxymethyl)bicyclo[2.2.1]heptane)]

In diesen Polymeren sind Arylestergruppen enthalten, die unter UV-Licht eine Photo-Fries Reaktion und/oder eine Extrusion von CO<sub>2</sub> ("Decarboxylierung") zeigen.

Die Photoreaktionen, die in diesen Materialien unter Bestrahlung mit einer Hg-Mitteldruckdampflampe ablaufen, wurden mittels UV/VIS und FT-IR Spektroskopie verfolgt. Mittels Ellipsometriemessungen wurde der Brechungsindexunterschied bestimmt. Zwei-Photonen-Strukturierungen wurden bei 600 und 800nm Wellenlänge durchgeführt.

Die FT-IR Messungen vor und nach der Bestrahlung mittels einer Hg-Mitteldruckdampflampe und einem 313nm Filter zeigten bei P1 einen photochemischen Umsatz von 88%. P2 zeigte sich bei der Belichtung mit dem 313nm Filter mit 21% deutlich weniger reaktiv. Die Polymere P3 und P6 zeigten bei Belichtungen mittels 313nm keine Photoreaktion. Umsätze von 70% konnten jedoch bei der Bestrahlung mit dem 400nm Filter erreicht werden. Damit boten sich für eine TPA-Strukturierung P1 und P4 bei 600nm und P3 und P6 bei 800nm an. Bei Polymer P1 und P4 zeigte sich eine geringe Zunahme der Ketogruppe, was auf ein Photo-Fries Produkt hinweist. Keines der verwendeten Polymere zeigte eine Bande im Bereich  $3300-3500\text{cm}^{-1}$ , was auf eine Hydroxylgruppe hinweisen könnte. Daher kann man davon ausgehen, dass die Decarboxylierung die bevorzugte Reaktion ist, während die Photo-Fries Reaktion nur in geringen Maßen stattfindet.

Ellipsometrische Messungen an dünnen Schichten ergaben für P1, P3, P4 und P6 einen hohen Brechungsindex-Hub. Den höchsten Hub zeigte P3 mit einem Wert von 0,025. Die Polymere P2 und P5 zeigten mit den Werten 0,004 und 0,002 nur sehr geringe Erhöhungen der Brechzahl. Durch eine Erhöhung des photoreaktiven Anteils im Copolymer konnten keine höheren Brechzahlen erreicht werden.

Zwei-Photonen-Strukturierungen konnten erfolgreich bei P1, P3, P4 und P5 durchgeführt werden. Die besten Ergebnisse wurden bei den Strukturierungen mit dem Polymer 1 im Bereich zwischen 700 und  $1000\mu\text{W}$  erreicht. Die Polymere 2 und 5 zeigten sich für eine TPA Strukturierung ungeeignet. In Polymer P3 konnte von 170 bis  $210\mu\text{W}$  strukturiert werden. Eine Erhöhung des photoreaktiven Copolymeranteils brachte keine Verbesserung. Polymer P3 konnte im Bereich von 170 bis  $210\mu\text{W}$  und Polymer P4 im Bereich von 640 bis  $680\mu\text{W}$  strukturiert werden.

Die Thiol-En-Vernetzung konnte sowohl thermisch als auch photochemisch bei Wellenlängen über 360nm initiiert werden. Die thermische Initiierung zeigte sich gegenüber der photochemisch Initiierung als die effektivere Methode. Bei der thermischen Initiierung mit Dibenzoylperoxid und 2,6-Bis(4-azidobenzyliden)-4-methylcyclohexanon konnten Vernetzungsgrade von bis zu 95% erreicht werden, während bei der photochemischen Initiierung ein maximaler Vernetzungsgrad von 47% erreicht wurde.

In dieser Arbeit wurden sechs neue Polymere untersucht, wobei sich herausstellte dass bei vier Polymeren (P1, P3, P4 und P6) ein sehr hoher photochemischer Umsatz erzielt wurde. Gleichzeitig wurde ein sehr großer Anstieg des Brechungsindex erreicht. Darüber hinaus wurde bei diesen Polymeren erfolgreich eine TPA Strukturierung durchgeführt. Aufgrund dieser Eigenschaften zeigen sich diese Materialien geeignet für die Herstellung von Wellenleitern oder optischen Speichermedien.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1 Verwendete Geräte und Methoden

#### 5.1.1 Spincoating

Zum Herstellen dünner Polymerschichten kam ein Spincoater der Firma Electronic Micro Systems LTD, Modell 4000, zum Einsatz.

Die Polymere wurden in Lösung gebracht und anschließend auf Calciumfluorid-Plättchen und undotierte Silizium-Wafern aufgetragen.

#### 5.1.2 Belichtung

Die Belichtung wurde mit einer Quecksilber-Mitteldruckdampfampe der Firma Newport, Modell 66990, mit einer Leistung von 100 Watt, durchgeführt. Es wurden UV-Filter in den Bereichen 254nm, 313nm, 400nm für die Belichtung bei bestimmten Wellenlängen verwendet.

Die Belichtungen wurden in einer Belichtungskammer stets unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

#### 5.1.3 Infrarotspektroskopie

Es wurde ein Fourier-Transform-Infrarotspektrometer der Firma Perkin-Elmer, Modell Spektrum One, verwendet. Der eingebaute pyroelektrische DTGS-Detektor (DTGS = Deuterated Triglycine Sulphate) besitzt eine Auflösung von  $4\text{cm}^{-1}$  und einen Messbereich von  $4000 - 450\text{cm}^{-1}$ . Messungen wurden im Transmissionsmodus auf Calciumfluorid-Plättchen durchgeführt. Die quantitative Auswertung wurde anhand der Transmissionsspektren vorgenommen. Der prozentuelle Umsatz der Photoreaktion wurde anhand der Peakhöhe der C=O Streckschwingung des Esters ( $1731\text{cm}^{-1}$ ) berechnet.

#### **5.1.4 UV/VIS-Spektroskopie**

Für die Messungen wurde ein UV/VIS Spektrometer der Firma Varian, Modell Cary50, verwendet. Das Gerät besitzt einen Messbereich von 190nm bis 1100nm und eine Xenon-Blitzlampe als Lichtquelle. Messungen wurden im Absorptionsmodus auf Calciumfluorid-Plättchen durchgeführt.

#### **5.1.5 NMR-Spektroskopie**

Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Varian, bei 400 MHz und 300MHz durchgeführt.

#### **5.1.6 Ellipsometriemessungen**

Die Brechungsindexmessungen wurden von Georg Jakopic am Joanneum Institut für Nanostrukturierte Materialien und Photonik in Weiz durchgeführt. Es wurde ein VASE Spectroscopic Ellipsometer der Firma Woollam verwendet.

Als Substrat wurden undotierte Silizium-Wafer genutzt.

#### **5.1.7 Dünnschichtchromatographie**

Es wurden Aluminium-Fertigplatten der Firma Roth, Modell N729.1, verwendet. Als Laufmittel wurden Cyclohexan und Essigsäureethylester verwendet. Eine  $\text{KMnO}_4$  Lösung wurde zur Detektion verwendet.

#### **5.1.8 Säulenchromatographie**

Es wurde als stationäre Phase Kieselgel der Firma Merck (0,063 – 0,2 mm) verwendet. Als Laufmittel wurden Cyclohexan und Essigsäureethylester verwendet.



### 5.1.9 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Bestimmung des Zahlenmittels wurde ein Gerät der Firma Merck/Hitachi, Modell L6200-Intelligent Pump verwendet. Der Porendurchmesser der Vorsäule beträgt 8 x 50 mm und jener der Trennsäule 8 x 300 mm. Es wurde ein interferometrischer Differentialrefraktrometer der Firma Wyatt Technology, Modell Optilab DSP zur Detektion verwendet.

#### 5.1.10 Mikroskop

Für die Phasenkontrastaufnahmen wurde ein Mikroskop der Firma Olympus, Modell BX 51, und die Software analySIS, von Soft Imaging System, verwendet.

## 5.2 Synthesen

### 5.2.1 5,6-bis(propoxymethyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-ene

1,17 g NaH wurden in einem Dreihalskolben vorgelegt, evakuiert, belüftet und an einen RF-Kühler angeschlossen. 200mL THF wurden über Kanüle zugegeben und mittels Eisbad gekühlt. 2,5 g 5-Norbornen-2,3-Dimethanol wurden in THF gelöst und langsam zugetropft. Nach einer Stunde Rühren wurden 5,98g Brompropan in THF gelöst und zugegeben. Nachdem die Reaktionslösung 2 Tage bei 65° in einem Ölbad gerührt wurde, konnte das Ende der Reaktion mittels DC kontrolliert werden. Die Reaktionslösung wurde mit 30mL NH<sub>4</sub>Cl – Lösung (5%) gequenchet. Die organische Phase konnte von der wässrigen Phase abgetrennt werden. Die wässrige Phase wurde mit Et<sub>2</sub>O extrahiert und wieder mittels DC kontrolliert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert und einrotiert. Anschließend wurde die Lösung bei 50°C über Nacht in den Trockenschrank gegeben. Die Lösung wurde mittels Säulenchromatographie getrennt.

### 5.2.2 Polymerisation von P4, P5 und P6 – allgemeine Vorschrift

Folgende Mengen wurden für die Polymerisationen eingewogen:

P4: 30 mg von E1, 31 mg von 5,6-bis(propoxymethyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-ene und 0,38mg Katalysator

P5: 100 mg von E2 und 69,8 mg von 5,6-bis(propoxymethyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-ene und 1,15mg Katalysator

P6: 100 mg von E3 und 55 mg von 5,6-bis(propoxymethyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-ene und 0,91mg Katalysator

Der Dimethylester wurde eingewogen, in ein Schlenk-Gefäß gegeben und 3 x evakuiert. 300 mL Dichlormethan wurden im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Nach Zugabe des Katalysators wurde zwei Stunden gerührt. 5mL Ethyl-Vinylether wurden zur Beendigung der Reaktion zugegeben. Nach 15 min. Rühren und anschließendem Einengen der Lösung auf wenige mL konnte in 350 mL Methanol ausgefällt werden. Das Produkt wurde abfiltriert und getrocknet.

Es ergaben sich folgende Ausbeuten:

P4: 30%,

P5: 59%

P6: 59%

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] Ablöte M. et al, *Science*, **281**, 1653 – 1656, (1998)
- [2] Cumpston B.H., Ananthavel S.P., Barlow S., Dyer D.L., Ehrlich J.L., Erskine L.L., Heikal A., Kuebler S.M., Lee I.-Y.S., Mcord-Maughon D., Qin J., Röckel H., Rumi M., Wu X.-L., Marder S.R., Perry J.W., *Nature*, **398**, 51-54, (1999)
- [3] Kuebler S.M. Rumin M., Watanabe T., Braun K., Cumpston B.H., Heikal A.A., Erskine L.L., Thayumanavan A., Barlow S., Marder S.R., Perry J.W., *J. Photopolym. Sci and Tech.*, **14**(4), 657-668, (2001)
- [4] Sun H.B., Kawata S., *APS*, **170**, 169-273, (2004)
- [5] Belfield K.D., *Spectrum* **14**(2), 1-6 (2001)
- [6] Hoyles E. H., Lee T. Y., Roper T., *Polymer Chemistry*, **42**, 5301-5338, (2004)
- [7] Slugovc Ch., *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1283-1297, (2004)
- [8] Bhawalkar J.D., He G.S., Prasad P.N., *Rep Prog Phys*, **59**, 1041, (1996)
- [9] Goswami D., *Optics Communications*, **261**, 158-162, (2006)
- [10] Fries K., Finck G., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **41**, 4271-4284, (1908)
- [11] Kern W., *Photochemie an Polymeren*, 12-13, (2008)
- [12] Blatt A.H., *Chem. Rev.*, **27**, 413-436, (1940)
- [13] Anderson J.C., Reese C.B., *Proc. Chem. Soc.*, 217, (1960)
- [14] Lochbrunner S., Zissler M., Piel J., Riedle E., Spiegel A., Bach T.J., *Chem. Phys.*, **120**, 11634-11639, (2004)
- [15] Bellus D., Hrdlovic P., *Chem. Rev.*, **67**, 599, (1967)
- [16] Finnegan R.A., Knudsen D., *Tetrahedron Lett.*, **9**, 3429, (2001)
- [17] Gu W. Q., Abdallah D.J., Weiss R.G. J., *Photoch. Photobio. A*, **139**, 79-87, (2001)
- [18] Miranda M.A., Galindo F., „Photo-Fries Reaction and Related Processes“, in: *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, Horspool W.M., Ed., 2<sup>nd</sup> edition, CRC Press, Boca Raton, USA, (2004)
- [19] Herisson J.L., Chauvin Y., *Makromolekul. Chem.*, **141**, 161, (1971)
- [20] Grupps R.H., *Handbook of Metathesis*, **1-3**, Wiley-VCH, Weinheim, (2003)
- [21] Schrock R.R., „The Discovery and Development of High-Oxidation State Mo and W Imido Alkylidene Complexes for Alkene Metathesis“: *Handbook of Metathesis*, **1**, Wiley-VCH, Weinheim, (2003)
- [22] van der Schaaf P.A., Hafner A., Mühlebach A., *Angew. Chem.*, **108**, 1974-1977, (1997)
- [23] Slugovc Ch., „Polymerisationsmechanismen“, *ICTOS TU Graz*, 16, (2008)
- [24] Hougham G., Tesoro G., Viehbeck A., Chapple-Sokol J.D., *Macromolecules*, **27**, 5964, (1994)
- [25] Hougham G., Tesoro G., Viehbeck A., *Macromolecules*, **29**, 3453, (1996)
- [26] Tipler P. A., Mosca G., „Physik für Wissenschaftler und Ingenieure“ Elsevier, Deutschland, (2003)
- [27] Röseler A., *Infrared Spectroscopy Ellipsometry*, Akademie Verlag, Berlin, (1990)
- [28] Azzam R.M.A., Bashara N.M., *Ellipsometry and Polarized Light*, North Holland, Amsterdam, (1977)
- [29] Kharasch M.S., Mayo F.R., *Chem. Ind.* **57**, 752, (1983)
- [30] Marvel C.S., Chambers R.R., *Chem. Soc.*, **73**, 1097, (1951)
- [31] Morgan C.R., Ketley A.D.J., *Radiat Cur.*, **7**, 10, (1980)
- [32] Jacobine A.F. „In Radiation Curing in Polymer Science and Technology III“ Fouassier J.D., Rabek J.F., Eds., Elsevier, London, **7**, 219-268, (1993)
- [33] Hoyle Ch. E., Lee T. Y., Roper T., „Thiol-Enes: Chemistry of the Past with Promise for the Future“, *Department of Polymer Science, University of Southern Mississippi*, (2004)
- [34] Morgan C.R., Magnotta A.D.J., *Radiat Cur.*, **7**, 10, (1980)
- [35] Boyd, Robert W., *Organic Chemistry*, Englewood Cliffs, N.J., Prentice Hall, 241-242, (1992)

- [36] Breitmaier E., Jung G., „Organische Chemie“ Thieme Verlag, Stuttgart, 231, (2001)
- [37] Daschiel U., Höfler Th. Jakopic G., Schmidt V., Kern W., Macromol. Chem. Phys., **208**, 1190-1201, (2007)
- [38] Organikum 22. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, (2004)
- [39] Socrates G., „Infrared Characteristic Group Frequencies“, Wiley-VCH Verlag GmbH, (1998)
- [40] Hesse M., Meier H., Zeeh B., „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 7. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, (2005)