

ATRP-Pfropfungen von oxidischen Partikeloberflächen

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Reinhard Janke

Geboren am 16. August 1971 in Langenhagen

(2004)

Referent: Prof. Dr. M.L. Hallensleben
Korreferent: Prof. Dr. H. Menzel
Tag der Promotion: 29.01.2004

Der Blick des Forschers fand nicht selten mehr als er zu finden wünschte.

Gotthold Ephraim Lessing

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 1999 bis Januar 2004 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Manfred L. Hallensleben am Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Hannover angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Manfred L. Hallensleben danke ich für die Überlassung dieses interessanten Themas, für seine ständige Diskussionsbereitschaft sowie für die gewährte Freiheit bei der thematischen Ausgestaltung.

Für die Übernahme des Korreferates danke ich Herrn Prof. Dr. Henning Menzel, Institut für Technische Chemie, Abteilung Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Braunschweig.

Herrn Dr. Hellmuth Wurm danke ich für die stete und freundliche Unterstützung in technischen Belangen und für die gute Zusammenarbeit bei der Verwaltung des Chemikalienlagers.

Meinen Kollegen Dr. Vanessa Kunde, Dipl.-Chem. Henrik Böttcher und Dipl.-Chem. Stefan Nuß danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit, das freundliche und kollegiale Klima, sowie für die vielen Diskussionen fachlicher und nichtfachlicher Natur.

Frau Kerstin Janze danke ich für die Vermessung vieler GPC- und TGA-Proben.

Meinem Kollegen und guten Freund Herrn Dipl.-Chem. Carsten Tintemann aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover bin ich sowohl für die Durchführung verschiedener BET- und Röntgen Pulverdiffraktometrie-Messungen als auch für die Vermittlung an die richtigen Leute für die Anfertigung von Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen und TG-Analysen zu grossem Dank verpflichtet.

Diese sind:

Frau Dipl.-Chem. Petra Bärnreuter (REM-Aufnahmen)

Herr Dr. Thomas Giesenberg (REM-Aufnahmen und EDX-Messungen)

Herr Dr. Johann Bauer (REM-Aufnahmen und EDX-Messungen)

Frau Birgit Beiße (TGA)

vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover. Ich danke allen sehr für ihre Mühe und die Zeit, die sie für mich erübrigt haben.

Herrn Rüdiger Landers vom Freiburger Materialforschungszentrum der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, sowie Herrn Walter Weil und Herrn Dr. Casper Morbach vom Institut für Mikrosystemtechnik der Universität Hannover danke ich für die Erstellung von REM-Aufnahmen.

Mein Dank geht besonders an die POTTERS-BALLOTINI GMBH, Kirchheimbolanden für die kostenlose Bereitstellung der *Spheriglass 3000*[®].

Frau Dr. Vanessa Kunde vom Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Hannover, Herrn Dipl.-Chem. Stefan Neumann vom Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg und Herrn Dipl.-Chem. Carsten Tintemann danke ich für die Korrektur dieser Arbeit.

Allen Mitarbeitern des Institutes gilt mein Dank für ihr freundliches Entgegenkommen und ihre Diskussionsbereitschaft.

Meinen Freunden Ute, Katja, Elke, Axel, Carsten und Stefan danke ich für die schöne, gemeinsame Zeit und den ganzen Spaß.

Mein vornehmlicher Dank gilt jedoch meinen Eltern, die mir dieses Studium ermöglichten und mich auf jede erdenkliche Art unterstützten.

Publikationen

H. Böttcher, M.L. Hallensleben, R. Janke, M. Klüppel, M. Müller, S. Nuß, R.H. Schuster, S. Tamsen, H. Wurm

„ATRP „living“/controlled radical grafting of solid particles to create new properties“
Tailored Polymers & Applications, Y. Yagei, M. Mishra, O. Nuyken (eds.), VSP 2000, S. 219

H. Böttcher, M.L. Hallensleben, R. Janke, V. Kunde, S. Nuß, H. Wurm

Funktionspolymere auf Festkörpern

Werkstoffe 2001, **5**, 31

H. Böttcher, M.L. Hallensleben, R. Janke, V. Kunde, S. Nuß, H. Wurm

Maßgeschneiderte Funktionspolymere

Konstruktion 2001, **10**, 37

H. Böttcher, M.L. Hallensleben, R. Janke, V. Kunde, S. Nuß, H. Wurm

“Living“/Controlled Radical Graft Polymerization from Micro- and Nanoparticles

3rd IUPAC sponsored International Symposium on Free Radical Polymerization: Kinetics and Mechanism, Il Ciocco, Lucca, Italy, 3.-9.6.2001

H. Böttcher, M.L. Hallensleben, R. Janke, V. Kunde, S. Nuß, H. Wurm

Pfropfen von Mikro- und Nanopartikeln nach dem Mechanismus der „lebenden“/kontrollierten Radikalischen Polymerisation

Makromolekulares Kolloquium 2001, Freiburg i.Br., 22.-24.02.2001, 1. Poster-Preis

H. Böttcher, M.L. Hallensleben, R. Janke, V. Kunde, S. Nuß, H. Wurm

ATRP Grafting from Solid Surfaces

Symposium on Organic-Inorganic Hybrids, University of Surrey, Guildford, UK, 12.-14.06.2000

H. Böttcher, M.L. Hallensleben, R. Janke, M. Klüppel, M. Müller, S. Nuß, R.H. Schuster, S. Tamsen, H. Wurm

ATRP “Living“/Controlled Radical Grafting of Solid Particles or Materials to Create New Properties

3rd International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering APME'98
Colonial Williamsburg VA, USA, 31.07.-04.08.1999

Inhaltsangabe

Zwei kommerziell erhältliche Sorten von Kalk-Natron-Silikatglaskugeln mit einem mittleren Durchmesser von 70 μm und von 12-26 μm sowie ICN Alumina Activity Super I-Partikel („ Al_2O_3 “) mit einem mittleren Durchmesser von 50-200 μm werden mit verschiedenen Polymeren gepfropft.

Diese anorganischen Substrate werden nach der Grafting-From-Methode mit verschiedenen Polymeren gepfropft. Zuerst werden sie mit Initiator-molekülen silanisiert. Letztere starten eine Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP), die durch Zusatz von Kupfer(I)-Aminkomplexen radikalisch, aber „lebend“/kontrolliert gewachsene Polymere mit engen Molmassenverteilungen erzeugt. Um die Polymere zwecks Analyse abzutrennen, werden die Glas- und Al_2O_3 -Substrate mit verdünnter Flußsäure aufgelöst.

Die Kombination von Grafting-From-Polymerisation und ATRP erzeugt auf Nanopartikeln in Schichtstärke und Zusammensetzung wohldefinierte Polymerumhüllungen. Der Transfer dieser Methode auf die obengenannten, mehrere Mikrometer großen Glas- und Al_2O_3 -Partikel gelingt jedoch nur unzureichend. Zwar können Polymere verschiedener Zusammensetzung auf den Substraten gepfropft werden, jedoch weisen die gepfropften Polymere trotz Variation der Reaktionsbedingungen kaum reproduzierbare, hohe Molmassen und hohe Polydispersitäten auf. Die gleichzeitig in den umgebenden Reaktionsmedien durch nicht angebundene Initiatoren gestarteten Polymerketten zeigen dagegen reproduzierbare, niedrige Molmassen und Polydispersitäten. Daraus ist zu schließen, daß die Reaktionsbedingungen in Lösung ein Kettenwachstum nach dem ATRP-Mechanismus erlauben, während die Polymerisationen der gepfropften Polymerketten nach einem konventionellen radikalischen Mechanismus verlaufen.

Dieser Kontrollverlust des Kettenwachstums könnte durch die hohe lokale Konzentration wachsender Polymerketten nahe der Oberfläche hervorgerufen werden. Die gepfropften, wachsenden Polymerketten sind auf den Partikeloberflächen räumlich eng benachbart. Ihnen steht daher eine nur geringe, lokale Konzentration an Cu(II)-Deaktivator-komplex gegenüber, so daß wachsende Kettenenden viele Monomermoleküle addieren können, bevor sie durch Rückübertragung des Halogenatoms vom Cu(II)-Komplex inaktiviert werden. Ferner schirmen wachsende Polymerketten andere Initiatoren und inaktive Ketten sterisch ab, so daß der Zugang für Monomermoleküle, Cu(I)-Aktivator-komplexe und Cu(II)-Komplexe zu diesen erschwert wird. Daraus resultieren gepfropfte Polymerketten mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden.

Ein vergleichbares Verhalten wird auch von PATTEN et al. und EASTMOND et al. beobachtet. PATTEN et al. berichtet, daß mit zunehmender Größe von Silikananopartikeln die Kontrolle einer Grafting-From-ATRP sinkt, was aus dem ungünstigen Verhältnis der angebondenen Initiatoren/wachsenden Polymerkettenenden zum Monomer bei größeren Partikeln zurückgeführt werden kann. EASTMOND et al. beobachtet, daß auf mehreren Mikrometer großen Glaskugeln selbst konventionell radikalisch initiierte Polymerketten hohe Molmassen und hohe Polydispersitäten aufweisen. Er führt dies auf Abweichungen des Wachstums der gepfropften Polymerketten von der Kinetik der freien radikalischen Polymerisation zurück.

Die Initiatoren werden durch Silanisierung der Glas- und Al_2O_3 -Substrate immobilisiert. Das zur Silanisierung verwendete Solvens hat Einfluß auf die Struktur der Poly(siloxan)schichten. Unpo-

lares Toluol führt zu voluminösen, lockeren und polares EtOH/H₂O zu ebenmäßigen, kompakten Poly(siloxan)schichten. In dieser Arbeit wird sowohl in abs. Toluol als auch in EtOH/H₂O silanisiert. Die Untersuchung von mit PMMA gepfropften Glaskugeln zeigt keine eindeutige Abhängigkeit der Beladung mit Polymer von dem verwendeten Silanisierungssolvens. In Toluol silanisierte Al₂O₃-Partikel tragen mehr Polymer, da sie mehr Initiatorkopfgruppen auf ihrer Oberfläche besitzen als in EtOH/H₂O silanisierte. Der am mit PMMA gepfropftem Al₂O₃-Substrat festgestellte Trend entspricht somit den in der Literatur gemachten Angaben.

Abstract

Two brands of Soda-limeglass beads of a mean diameter of 70 µm and 12-26 µm as well as particles of ICI Alumina Activity Super I ("Al₂O₃") of a mean diameter of 50-200 µm are decorated with different Polymers. To attach the polymer chains to these inorganic particles, their surfaces are covered with initiator molecules via Si-O-Si-bonds at first. After the initiation of all polymer chains at the same time, the attached chains grow from the surface into the surrounding solution (grafting-from method). The Atom Transfer Radical Polymerisation (ATRP) is used to synthesize the grafted polymers. Due to the addition of Cu(I)-amino-complex ATRP allows radical chain growth in a "living"/controlled manner. To cleave the grafted polymers for analysis the inorganic substrates are dissolved in diluted fluoric acid.

The combination of grafting-from method and ATRP allows the decoration of nanoparticles with polymer brushes of defined constitution and thickness, as it is reported elsewhere. The transfer of this approach to the abovementioned large particles is difficult and results in insufficient control of the growth of grafted polymer. Polymer chains can be grafted easily and covalently but their molecular weights and PD are much higher than those of the free polymer chains that are initiated by non-attached initiators in the surrounding solution. In conclusion the reaction conditions allow "living"/controlled chain growth according the ATRP-mechanism in solution while near the particle surfaces the polymerisation shifts to a free radical mechanism. Differences between the chain growth of grafted and free polymer chains are reported by PATTEN et al. and EASTMOND et al. also. PATTEN et al. observed a loss of control over the chain growth with increasing mean diameter of silica nanoparticles. This behaviour result of a low number of initiator sites on the nanoparticles compared with the concentration of monomer in solution. EASTMOND et al. found anomaly high molecular weight and polydispersities of grafted but conventionally initiated PMMA on glass beads of several micrometers in diameter. Molecular weight and polydispersity of in solution initiated PMMA are significantly lower. He explains these observations with divergence of the kinetics of grafted chain growth from those of the free radical chain growth mechanism.

Another reason for the loss of chain growth control near the surface may be the high local concentration of growing polymer chains. The grafted, growing chains are densely packed on the particle surfaces. They are confronted with a low local concentration of Cu(II)-deactivator complex. So many monomer molecules can add to the growing chain ends till the polymer chains are deactivated by the Cu(II)-complex. Additionally, growing polymer chains cover inactive chains and initiator sites, so

Cu(I)- and Cu(II)-complexes are hindered to go there in a sufficient amount. This results in polymer chains of different length.

The initiator sites are immobilized by silanization on the particle surfaces. The polarity of the solvent has a great influence on the structure of the Poly(siloxane) layers. Unpolar toluene leads to light, voluminous Poly(siloxanes), a polar mixture of EtOH and H₂O forms compact and even layers. Both solvents are used to silanize glass beads and "Al₂O₃" particles. The analysis of PMMA-grafted glass beads shows no distinct correlation between solvent and the degree of grafting. On the other hand, in dry toluene silanized "Al₂O₃" particles are grafted with a significant higher amount of PMMA than those silanized in EtOH/H₂O. The reason is the difference of the number of grafted initiator sites.

Schlüsselwörter: Grafting-From Polymerisation; ATRP; Oxidpartikel

Keywords: grafting-from polymerization; ATRP; oxidic particles

Abkürzungsverzeichnis	iii
1. Einleitung	1
2. Allgemeine Einführung	2
2.1 Struktur und Chemie von Kalk-Natronsilikatgläsern	2
2.1.1 Die Glasoberfläche von Kalk-Natronsilikatgläsern	6
2.2 Silanisierung von Oberflächen	9
2.2.1 Anwendungen silanisierter Oberflächen	9
2.2.2 Der Mechanismus der Silanisierung von Oberflächen	10
2.2.3 Die Struktur von Poly(siloxan)schichten	14
2.2.4 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APS)	16
2.3 Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP)	18
2.4 Polymerbeschichtete Oberflächen	24
3. Aufgabenstellung	26
4. Verwendete Untersuchungsmethoden	27
4.1 DRIFT-Spektroskopie	27
4.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	27
4.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	28
4.4 Die Brunauer-Emmett-Teller Methode (BET-Methode)	29
5. Untersuchungen an gepfropften Micro Glass Beads und Spheriglass 3000	31
5.1 Vorbereitung der Glaskugeln	31
5.1.1 Vergleich unterschiedlich vorbehandelter Glaskugeln	32
5.1.2 Vergleich unterschiedlicher Konzentrationen der Natronlauge	36
5.1.3 Vergleich unterschiedlich langer Vorbehandlungen mit 4 M Natronlauge	37
5.2 Darstellung der Initiatoren	41
5.2.1 Darstellung der silylierten ATRP-Initiatoren	41
5.2.2 Silylierung der Initiatorvorstufen 7 und 9	43
5.2.3 Vergleich der unterschiedlich angebondenen Initiatoren 12-14	44
5.2.4 Direkt angebondener Initiator ohne Silanankergruppen	49
5.2.5 Schrittweise Initiatoranbindung durch Reaktionen auf der Substratoberfläche	51
5.3 Atom Transfer Radikal Polymerisationen in Gegenwart von MGB-OH	57
5.4 Entfernung von freiem Polymer durch Soxhlet-Extraktionen	59
5.5 <i>Grafting From</i> -Polymerisationen auf Micro Glass Beads	60
5.6 Abspaltung von auf Glaskugeln gepfropften Polymeren	73
5.7 <i>Grafting From</i> -Polymerisationen auf Spheriglass 3000	77
5.7.1 Kinetische Analyse der Pfropfungen von Polymer auf SG3000 und Pfropfung von SG3000-P(MMA- <i>b</i> -S)	79
5.7.2 Pfropfung von Poly(styrol) auf SG3000-InBr	89
5.8 Fazit	92
6. Untersuchungen an gepfropftem Alumina B Activity Super I	93
6.1 Vorbehandlung des Alumina B Activity Super I durch Variation des Wassergehaltes	94
6.2 Immobilisierung von Initiatorkopfgruppen auf Alumina B Activity Super I	99
6.3 Abspaltung von auf Alumina B Activity Super I gepfropfter Polymere	100
6.4 Kinetische Analyse der Pfropfungen von PMMA auf Al ₂ O ₃ -InBr	102
6.4.1 Pfropfpolymerisationen auf in Ethanol/Wasser silanisiertem Al ₂ O ₃ -InBr	102
6.4.2 Pfropfpolymerisationen auf in Toluol silanisiertem Al ₂ O ₃ -InBr	108
6.4.3 Einfluß der Silanisierung auf die <i>Grafting From</i> -Polymerisationen	112
6.4.4 Einfluß der Polymerhüllen auf die spezifische Substratoberfläche (BET-Oberfläche)	116
6.5 Pfropfung von P(MMA- <i>b</i> -S) auf Al ₂ O ₃ -InBr	117
6.6 Pfropfung von Poly(styrol) auf Al ₂ O ₃ -InBr	123
6.7 Fazit der Pfropfung von Alumina B Activity Super I und Vergleich mit gepfropften Glaskugeln	126
7. Zusammenfassung	128
8. Experimenteller Teil	130
8.1 Eingesetzte Materialien	130
8.1.1 Verwendete Substrate	130
8.1.2 Verwendete Chemikalien	132
8.1.3 Trocknung der Lösemittel	133
8.2 Vorbehandlung der Glaskugeln	133
8.2.1 Allgemeine Vorschrift zur Vorbehandlung von Glaskugeln in Natronlauge	133
8.2.2 Vergleich unterschiedlich vorbehandelter Glaskugeln und deren Pfropfung mit PMMA	134
8.2.2.1 Vorbehandlung von Spheriglass 3000 mit deion. Wasser (SG3000 2)	134
8.2.2.2 Vorbehandlung von Spheriglass 3000 mit Piranha-Lösung (SG3000 3)	135
8.2.2.3 Vorbehandlung von Spheriglass 3000 mit 4 M Natronlauge (SG3000-OH 4)	137

8.2.3	Vergleich unterschiedlicher Konzentrationen der Natronlauge.....	138
8.2.3.1	Vorbehandlung mit 0,1 M Natronlauge (SG3000-OH 1) und Pfropfung mit PMMA....	138
8.2.3.2	Vorbehandlung mit 4,0 M Natronlauge (SG3000-OH 2) und Pfropfung mit PMMA....	139
8.3	Synthesen der Initiatoren.....	141
8.3.1	2-Brom-2-methylpropionsäure(undec-10-enyl)ester 7	141
8.3.2	2-Chlor-2-phenylelessigsäure(undec-10-enyl)ester 9	142
8.3.3	2-Brom-2-methylpropionsäuretetradecylester 11	143
8.3.4	Synthese von 2-Brom-2-methylpropionsäure-(11'-chlordimethylsilylundecyl)ester 12 ..	143
8.3.5	Synthese von 2-Brom-2-methylpropionsäure-(11'-dichlormethylsilylundecyl)ester 13 ..	144
8.3.6	Synthese von 2-Brom-2-methylpropionsäure-(11'-trichlorsilylundecyl)ester 14	144
8.3.7	Synthese von 2-Chlor-2-phenylelessigsäure-(11'-chlordimethylsilylundecyl)ester 15	144
8.4	Immobilisierung der Initiatoren.....	145
8.4.1	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von MGB-OSi(CH ₃) ₂ C ₁₁ H ₂₂ -InBr, MGB-O ₂ Si(CH ₃)C ₁₁ H ₂₂ -InBr, MGB-O ₃ SiC ₁₁ H ₂₂ -InBr und MGB-O _{Si} (CH ₃) ₂ C ₁₁ H ₂₂ -InCl.....	145
8.4.1.1	Allgemeine Vorschrift zur Pfropfung der MGB-O _{3-n} Si(CH ₃) _n C ₁₁ H ₂₂ -InBr (n=0-2) mit PMMA.....	146
8.4.2	Darstellung von MGB-O(CO)C(CH ₃) ₂ Br (Immobilisierung von 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid 6 auf MGB-OH ohne Silanankergruppen).....	148
8.4.2.1	Pfropfung von MGB-O(CO)C(CH ₃) ₂ Br mit PMMA zu MGB-O(CO)C(CH ₃) ₂ -PMMA .	148
8.4.3	Initiatoranbindung durch Festphasenreaktion.....	149
8.4.3.1	Silanisierung von Spherglass 3000 mit APS in Toluol.....	149
8.4.3.2	Silanisierung von Spherglass 3000 mit APS in EtOH/H ₂ O (SG3000-APS 2).....	149
8.4.4	Immobilisierung von Initiatorgruppen auf SG3000-APS.....	150
8.4.4.1	Immobilisierung auf in Toluol silanisiertem SG3000-APS.....	150
8.4.4.2	Immobilisierung auf in EtOH/H ₂ O silanisiertem SG3000-APS (SG3000-InBr 2).....	150
8.5	Polymerisation von MMA mit CuBr/BPMA in Gegenwart von MGB-OH.....	151
8.5.1	Polymerisation von MMA mit CuBr/BPMA in Abwesenheit von MGB-OH.....	151
8.6	Grafting From-Polymerisationen auf Micro Glass Beads.....	152
8.6.1	Pfropfung von MGB-O ₂ Si(CH ₃)C ₁₁ H ₂₂ -InBr mit PMMA (am Beispiel von MGB-PMMA 4).....	152
8.6.2	Pfropfung von MGB-O ₂ Si(CH ₃)C ₁₁ H ₂₂ -InBr mit PnBA (MGB-PnBA).....	153
8.6.3	Pfropfung von MGB-O(CH ₃) ₂ SiC ₁₁ H ₂₂ -InCl mit PS (MGB-PS).....	154
8.6.4	Versuch der Pfropfung einer 2. Generation PMMA auf MGB-PMMA.....	155
8.6.4.1	Versuchte Synthese von MGB-P(MMA-<i>b</i>-MMA) 1	155
8.6.4.2	Versuchte Synthese von MGB-P(MMA-<i>b</i>-MMA) 2	156
8.6.5	Versuchte Darstellung von MGB-P(MMA-<i>co</i>-nBMA)	157
8.6.6	Darstellung von MGB-P(nBA-<i>co</i>-S)	158
8.6.7	Pfropfung von SG3000-InBr mit PMMA.....	159
8.6.8	Synthese von [Cu ^{II} HMTETA]Br ₂	161
8.6.9	Darstellung von SG3000-P(MMA- <i>b</i> -S).....	161
8.6.10	Darstellung von SG3000-PS	163
8.7	Abspaltung gepfropfter Polymere.....	164
8.7.1	Abspaltung mit <i>p</i> -Toluolsulfonsäure (<i>p</i> -TsOH).....	164
8.7.2	Abspaltung mit wäßriger Natronlauge.....	164
8.7.3	Abspaltung mit wäßriger Flußsäure.....	165
8.8	Pfropfung von Polymeren auf Alumina B Activity Super I.....	166
8.8.1	Darstellung von Al ₂ O ₃ -H ₂ O.....	166
8.8.2	Silanisierung des Substrates mit APS in Toluol.....	166
8.8.3	Silanisierung des Substrates mit APS in EtOH/H ₂ O.....	167
8.8.4	Synthese von Al ₂ O ₃ -InBr auf Basis von in Toluol silanisiertem Al ₂ O ₃ -APS.....	167
8.8.5	Synthese von Al ₂ O ₃ -InBr auf Basis von in EtOH/H ₂ O silanisiertem Al ₂ O ₃ -APS.....	167
8.8.6	Synthese von Al ₂ O ₃ -PMMA auf Basis von Al ₂ O ₃ -H ₂ O mit unterschiedlich hoch eingestellten Wassergehalten.....	168
8.8.7	Synthese von Al ₂ O ₃ -PMMA auf Basis von in EtOH/H ₂ O silanisiertem Al ₂ O ₃ -APS.....	169
8.8.8	Synthese von Al ₂ O ₃ -PMMA auf Basis von in Toluol silanisiertem Al ₂ O ₃ -APS.....	171
8.8.9	Synthese von Al ₂ O ₃ -P(MMA- <i>b</i> -S) auf Basis von Al ₂ O ₃ -PMMA.....	173
8.8.9.1	Synthese von Al ₂ O ₃ - P(MMA-<i>b</i>-S) 1	173
8.8.9.2	Synthese der Al ₂ O ₃ - P(MMA-<i>b</i>-S) 2	175
8.8.10	Synthese von Al ₂ O ₃ - PS	177
8.9	Verwendete Geräte.....	179
9.	Literatur	182

Abkürzungsverzeichnis

A	Fläche
AiBN	2,2'-Azobis(isobutyronitril)
Al ₂ O ₃	<i>Alumina B Activity Super I</i>
Al ₂ O ₃ -H ₂ O	Gewässertes <i>Alumina B Activity Super I</i>
Al ₂ O ₃ -APS	Mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan silanisiertes Al ₂ O ₃
Al ₂ O ₃ -InBr	Mit 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid funktionalisiertes Al ₂ O ₃ -APS
Al ₂ O ₃ -PMMA	Mit PMMA gefropftes Al ₂ O ₃ -InBr
Al ₂ O ₃ -PS	Mit PS gefropftes Al ₂ O ₃ -InBr
Al ₂ O ₃ -P(MMA- <i>b</i> -S)	Mit P(MMA- <i>b</i> -S) gefropftes Al ₂ O ₃ -InBr
APS	3-Aminopropyltrimethoxysilan
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization/ Atom Transfer Radikal Polymerisation
b	Breit in Infrarot Spektren
BPMA	N-Butyl-2-pyridylmethanimin
d	Dublett in NMR-Spektren
DE	Diethylether
deion.	Deionisiert
dest.	Destilliert
dNbpy	4,4'-Dinonyl-2,2'-Bipyridin
DRIFT-Spektroskopie	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spektroskopie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
E _λ	Extinktion einer Bande bei der Wellenlänge λ
E(ν(C=O))	Extinktion der Valenzschwingung einer Carbonylgruppe
E(δ(H ₂ O))	Extinktion der Deformationsschwingung des Wassers
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
eV	Elektronenvolt
FTIR	Fourier Transform Infrarot Spektroskopie
nBA	n-Butylacrylat
HMTETA	1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethyltetraamin
k.A.	Keine Angabe
m	Multipllett in NMR-Spektren
MGB	<i>Micro Glass Beads</i>
MGB-O _{3-n} Si(CH ₃) _n C ₁₁ H ₂₂ -InBr (n=0-2)	Mit Initiator 12 (n=2), 13 (n=1) oder 14 (n=0) silanierte <i>Micro Glass Beads</i>
MGB-PMMA	Mit PMMA gefropfte MGB-O _{3-n} Si(CH ₃) _n C ₁₁ H ₂₂ -InBr (n=0-2)
MGB-PnBA	Mit PnBA gefropfte MGB-O ₂ Si(CH ₃)C ₁₁ H ₂₂ -InBr
MGB-PS	Mit PS gefropfte MGB-OSi(CH ₃) ₂ C ₁₁ H ₂₂ -InBr

MGB-P(MMA- <i>co</i> -nBMA)	Angestrebtes Präparat einer Pfropfung von MGB-O ₂ Si(CH ₃)C ₁₁ H ₂₂ -InBr mit MMA und nBMA
MGB-P(nBA- <i>co</i> -S)	Mit P(nBA- <i>co</i> -S) gepfropfte MGB-O ₂ Si(CH ₃)C ₁₁ H ₂₂ -InBr
min	Minuten
MMA	Methylmethacrylat
MPS	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
n.b.	Nicht bestimmt
nBA	n-Butylacrylat
nBMA	n-Butylmethacrylat
p	Umsatz [%]
P	Druck
PE	Petrolether
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PnBA	Poly(n-butylacrylat)
PnBMA	Poly(n-butylmethacrylat)
PS	Poly(styrol)
q	Quartett in NMR-Spektren
s	Stark in Infrarot Spektren
s	Singulett in NMR-Spektren
SG3000	<i>Spheriglass 3000</i> -Glaskugeln
SG3000-OH	Vorbehandelte <i>Spheriglass 3000</i> mit einer erhöhten Silanolgruppenkonzentration auf der Oberfläche
SG3000-APS	Mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan silanisierte SG3000/SG3000-OH
SG3000-InBr	Mit 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid funktionalisierte SG3000-APS
SG3000-PMMA	Mit PMMA gepfropfte SG3000-InBr
SG3000-PS	Mit PS gepfropfte SG3000-InBr
SG3000-P(MMA- <i>b</i> -S)	Mit P(MMA- <i>b</i> -S) gepfropfte SG3000-InBr
T	Temperatur
t	Triplett in NMR-Spektren
t	Zeit in Zeit vs ln([M ₀]/[M])-Diagrammen
T _g	Glastemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
T _m	Schmelztemperatur
V	Volumen [mL]
(v/v) und (v/v/v)	Volumenverhältnis
w	Wenig in Infrarot Spektren
W _{rev}	Reversible Arbeit
γ	Oberflächenenergie [J*cm ⁻¹]
ν	Wellenzahl [cm ⁻¹]

1. Einleitung

Im neunzehnten Jahrhundert wurde eine völlig neue Materialklasse entdeckt – die Polymere. Durch verblüffende Eigenschaften wie Gieß- und Formbarkeit, Transparenz und geringes Gewicht sind sie für viele Anwendungen interessant. Erste Berichte wurden u.a. von SIMON¹ (Poly(styrol) 1839) verfaßt. Waren für die ersten kommerziellen Produkte wie Celluloid (1872) noch natürliche makromolekulare Materialien Ausgangsstoffe, kam 1909 mit dem vollsynthetisch hergestellten Bakelit der erste echte „Kunststoff“ auf den Markt². Die Aufklärung der Polymerstruktur geht auf H. STAUDINGER³ (Nobelpreis 1953) zurück. Die zunächst teuren Kunststoffe wurden durch das Einmischen billiger Füllstoffe gestreckt. Die Entdeckung der metallocenkatalysierten Polymerisation⁴ macht Poly(olefine) in großen Mengen billig verfügbar. Daß Füllstoffe die Materialeigenschaften von Polymeren verändern können, war bereits bekannt. So stellten Reifenfabrikanten um 1925 fest, daß sich die Laufleistung eines Autoreifens von ursprünglich maximal 3000 km durch das Einmischen von Ruß als Schwarzpigment in den Kautschuk erheblich verlängert⁵. Der Ruß steigert die Abriebfestigkeit des Kautschuks. Die Möglichkeit, billige Polymere und kostengünstige Füllstoffe zu Kunststoffen mit verbesserten und in weiten Grenzen einstellbaren Eigenschaften zu verbinden, brachte endgültig den Durchbruch als kommerziell verwendete Werkstoffe. So ist inzwischen eine Vielzahl von Rußen, Calciumcarbonaten, Silika-Varianten⁶, Silikaten⁷, Glasarten usw. verfügbar.

Anders als die genannten Füllstoffe kann Glas zu Fasern gesponnen, zu Matten gewoben und zu Kugeln geschmolzen werden. Glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK) werden für den Bau leichter und belastbarer Formteile, besonders im Fahrzeugbau, verwendet. Glaskugeln^{8,9} erhöhen die Abriebfestigkeit von Thermoplasten und verbessern deren Verarbeitbarkeit durch eine verminderte Schmelzviskosität. Sie sorgen zudem für eine gleichmäßigere Schrumpfung von Werkstücken bei der Produktion sowie für eine glatte und harte Kunststoffoberfläche.

Ein Problem der gefüllten Polymere, auch als Composite bezeichnet, ist der unzureichende Kontakt zwischen Polymermatrizes und Füllstoffoberflächen. Ab 1940 wurde zunehmend erkannt, daß die Modifikation von Glasfaseroberflächen durch Silane die mechanischen Eigenschaften von GFK dramatisch verbessern^{10,11}. Heute ist eine Vielzahl von Silanen als Kupplungsreagenzien und fertig silanisierten Füllstoffen erhältlich.

Polymerbeschichtungen auf Oberflächen dienen als Adhäsionsverbesserer^{12,13,14}, Korrosionsschutz sowie als Klebe- und Dichtungsmittel¹⁵. Beim *Grafting From*-Ansatz wachsen Polymerketten von auf Oberflächen immobilisierten Initiatoren in das umgebende Medium hinein – die Polymerketten sind dadurch kovalent an die Substratoberfläche angebunden bzw. gepfropft. Viele verschiedene Substrate und alle Polymerisationsmechanismen sind dafür verwendbar. Die Entwicklung der „lebenden“/kontrollierten radikalischen Polymerisationen¹⁶ erlaubt die Beschichtung mit Polymeren^{17,18,19} definierter Zusammensetzung und Filmdicke unter moderaten Reaktionsbedingungen, die der frei radikalischen Polymerisation ähneln.

2. Allgemeine Einführung

2.1 Struktur und Chemie von Kalk-Natronsilikatgläsern

Die Herstellung von Glas aus (Quarz-)Sand, Soda und Kalk ist in Ägypten schon seit 5000-3400 v. Chr.^{20,21} bekannt. Es wurde dort je nach Farbe „gemachter Türkis“, „gemachter Lapislazuli“ usw. genannt²². Natürliche Gläser wie Obsidian waren bereits in der Steinzeit in Gebrauch. In der Gegenwart ist Glas ein vielseitiger Werkstoff mit auf die jeweilige Anwendung zugeschnittenen Materialeigenschaften.

Gemäß den *Standards for Glass* der *American Society for Testing Materials* gilt: „Glass is an inorganic product of fusion which has been cooled to a rigid condition without crystallization“. Diese enge Definition wird neueren Materialien im Glaszustand nicht mehr gerecht. Glasbeschichtungen können auch aus Gasphasen und Flüssigkeiten abgeschieden werden. Auch aufgedampfte metallische Gläser, glasiges Selen, glasiger Schwefel und nicht kristalline Polymere zeigen glasartige Charakteristika und werden nach allgemeineren Definitionen auch Gläser genannt²³. Im thermodynamischen Sinne ist Glas eine unterkühlte, „eingefrorene“ Flüssigkeit. Diese Definition kann anhand des Verhaltens oxidischer Glasschmelzen erklärt werden. Eine flüssige Schmelze befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht. Mit fallender Temperatur nehmen bei nicht glasbildenden Stoffen Volumen und Enthalpie der Schmelze bei Erreichen der Schmelztemperatur T_m schnell ab (Abbildung 1, S. 3). Nach dem Erstarren hat der Kristall einen geringeren Ausdehnungskoeffizienten und kontrahiert mit fallender Temperatur weiter. Eine glasbildende Schmelze zeigt ein abweichendes Verhalten. Ohne Einsetzen einer Kristallisation verringert sich ihr Volumen kontinuierlich und ihr Ausdehnungskoeffizient entspricht weiter dem der leichtflüssigen Schmelze. Dieser Zustand wird als unterkühlte Schmelze bezeichnet und befindet sich in einem metastabilen thermodynamischen Gleichgewicht. Bei Erreichen der Glastemperatur T_g nähert sich der Ausdehnungskoeffizient der unterkühlten Schmelze allmählich dem eines Kristalls an. Ein Glas unterhalb T_g ist nicht mehr in einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand. Ursache für dieses Verhalten ist die hohe Viskosität einer Glasschmelze, die ein Maß für die Beweglichkeit ihrer Baugruppen ist. Über T_m ist eine Schmelze bereits so zäh, daß die zur Kristallbildung notwendige Reorganisation der Baugruppen behindert wird. Ihre Viskosität ist mit $10^{2,5}$ dPa*s weit höher als die von flüssigem Wasser ($0,02$ dPa*s)²⁴. Mit fallender Temperatur steigt die Viskosität bis auf 10^{13} dPa*s bei T_g an und erreicht bei Raumtemperatur etwa 10^{19} dPa*s, so daß Kristallbildungs- und Kristallwachstumsgeschwindigkeit gegen Null gehen. Ein Glas ist demnach kinetisch an der thermodynamisch günstigeren Kristallisation gehindert. Dennoch kristallisieren („entglasen“) Gläser beim Tempern unterhalb T_m oder während sehr langer Lagerung bei Raumtemperatur.

Quarzglas ist durch seinen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und seine Festigkeit ein wichtiger Werkstoff. Der hohe Schmelzpunkt⁷ von 1705 °C macht seine Verarbeitung teuer, so daß viele Gebrauchsgläser aus 7-10 Oxiden bestehen (Tabelle 1, S. 3). Sie bilden ein eutektisches Gemisch, dessen Schmelztemperatur gegenüber reinem SiO_2 um einige hundert Grad Celsius erniedrigt ist. Siliciumdioxid ist der Hauptbestandteil von Flach- und Hohlgläsern aus Kalk-Natronsilikatglas und widerstandsfähigeren Borosilikatgläsern. Für Spezialanwendungen sind Fluorid- und Chalkogenidgläser verfügbar.

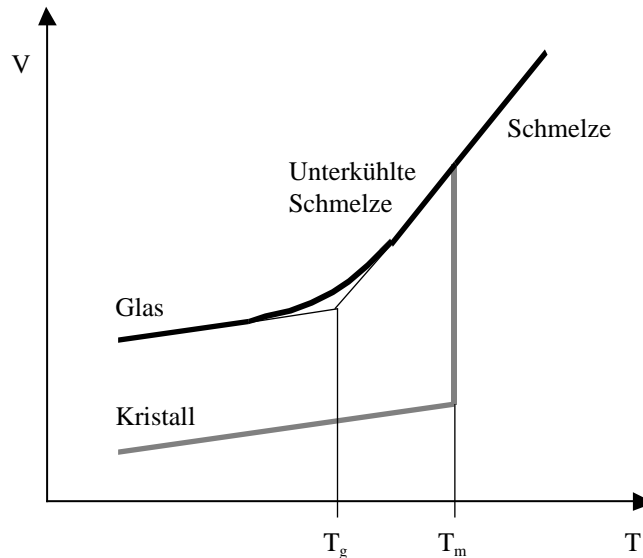


Abbildung 1: Abhängigkeit des Volumens einer Schmelze von der Temperatur (entnommen aus Lit.²⁴)
 Glas: Verhalten einer glasbildenden Schmelze, Kristall: Verhalten einer kristallisierenden Schmelze
 T_g =Glastemperatur, T_m =Schmelztemperatur, V =Volumen, T =Temperatur

Tabelle 1: Zusammensetzung einiger technischer Gläser

Quarzglas ¹	> 99,8 Gew-%		
Kalk-Natron-silikatglas (Fensterglas) ¹	72,0 Gew-% SiO ₂ , 3,5 Gew-% MgO,	14,5 Gew-% Na ₂ O, 1,5 Gew-% Al ₂ O ₃	8,5 Gew-% CaO,
Spherglass 3000 ²	72,5 Gew-% SiO ₂ , 3,3 Gew-% MgO, 0,2 Gew-% FeO/Fe ₂ O ₃	13,7 Gew-% Na ₂ O, 0,4 Gew-% Al ₂ O ₃ ,	9,8 Gew-% CaO, 0,1 Gew-% K ₂ O
Geräteglas (Duran 50) ³	79,9 Gew-% SiO ₂ , 3,1 Gew-% Al ₂ O ₃ ,	10,3 Gew-% B ₂ O ₃ , 0,8 Gew-% CaO,	5,2 Gew-% Na ₂ O, 0,9 Gew-% MgO

¹ Entnommen aus Lit.²⁴, ² Herstellerangaben⁸, ³ Entnommen aus Lit.²¹

Im Rahmen dieser Arbeit werden Glassubstrate auf Kalk-Natronsilikatbasis (engl. *Soda-lime glass*) verwendet. Die verschiedenen Kationen beeinflussen die Materialeigenschaften eines Glases erheblich. Sie werden als Oxide (SiO₂, Al₂O₃), Carbonate (Na₂CO₃, CaCO₃, [Mg,Ca]CO₃) oder Hydroxide zugesetzt. Als *Fining Agents* zur Entfernung von Blasen aus der Schmelze dienen Antimon- und Arsenoxid. Al³⁺ und Mg²⁺ verhindern die Trübung von Kalk-Natrongläsern durch entglasen. Ferner mindert Al³⁺ die Sprödigkeit und kompensiert die Spaltung von Siloxanbindungen (Si-O) im Glas durch eindiffundiertes Wasser. Die bessere Beständigkeit gegen Säuren und Basen von Borosilikatgläsern ist auf den Anteil an Borkationen (B³⁺) zurückzuführen. Es mindert auch durch einen geringeren Ausdehnungskoeffizienten die Empfindlichkeit des Glases gegen Temperaturwechsel. Metalloxide können abhängig von der Oxidationsstufe Gläser färben, z.B. färbt Cu₂O rot und CuO grün.

Einwertige Kationen senken Glas- und Schmelztemperatur auf ein technisch gut zu verarbeitendes Niveau. Dieser Einfluß ist auf ihre Wirkung auf die Glasstruktur zurückzuführen. Siliciumdioxid bildet in Silikatgläsern und Quarzglas ein unregelmäßiges Netzwerk aus eckenverknüpften SiO_{4/2}-Tetraedern. Diese sind, anders als im Cristobalitkristall, auch zu Fünf- und Siebenringen zusammenschlossen (Abbildung 2, S. 4).

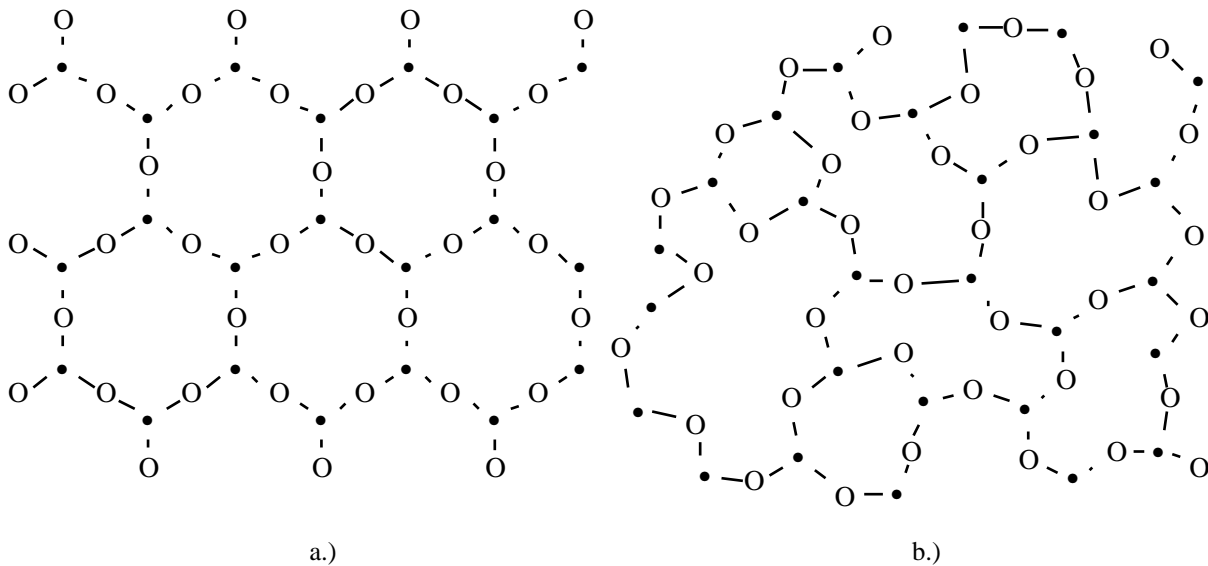


Abbildung 2: Schematische, planare Darstellungen von $\text{SiO}_{4/2}$ -Netzwerken^{7,23}: a.) Quarzkristall, b.) Quarzglas (Der vierte Sauerstoff jedes $\text{SiO}_{4/2}$ -Tetraeders ragt über oder unter die Zeichenebene heraus und ist nicht eingezeichnet. Siliciumkationen sind als gefüllte Kreise, Sauerstoffanionen als leere Kreise dargestellt)

Röntgenstrukturanalysen²⁵ von WARREN et al. zeigen, daß die Sauerstoff-Silicium-Sauerstoff-Winkel zwischen 120° und 180° , mit einem Häufigkeitsmaximum bei 144° , liegen. Ähnlich undifferenzierte Röntgenbeugungsdiagramme zeigen Flüssigkeiten. Auch mit anderen Meßmethoden kann keine kristalline Fernordnung im Glas nachgewiesen werden²³. Nahordnung liegt also nur im Bereich der Koordinationssphäre und direkt miteinander verbundener Polyeder vor. Die Netzwerkhypothese zur Glasstruktur geht auf ZACHARIASEN et al.²⁶ zurück. Sie beschränkt sich auf oxidische Gläser und betrachtet diese aus kristallchemischer Sicht. ZACHARIASEN postuliert eine unregelmäßige, dreidimensionale Anordnung von Polyedern zu einem Netzwerk, das einen ähnlichen Energiegehalt wie das entsprechende Kristallgitter hat. Um ein Netzwerk aufbauen zu können, müssen Oxide vier Regeln erfüllen:

- Die Koordinationszahl des Kations ist klein, d.h. 3-4, jedoch nicht größer als 6
- Die Sauerstoffanionen sind an höchstens 2 Kationen gebunden
- Die Sauerstoffpolyeder sind über 3-4 Ecken miteinander verbunden
- Die Sauerstoffpolyeder bilden ein dreidimensionales Netzwerk

Saure Oxide mit den Summenformeln AO_2 , A_2O_3 und A_2O_5 erfüllen diese Regeln. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit muß zudem gering sein, um bei der Fertigung das Entglasen und Springen der Gläser zu vermeiden. Zu diesen Oxiden zählen u.a. SiO_2 , GeO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 . Sie und ihre Kationen werden Netzwerkbildner^{7,23} genannt. Sie besitzen hohe Kation-Sauerstoffbindungsenthalpien, so daß ein Fließen und Verformen nur unter Spaltung dieser Bindungen möglich ist. Diese sind nicht rein ionisch, sondern enthalten auch kovalente Anteile (Si-O: 55 % kovalenter Charakter). Die enorme Viskosität von Gläsern kann mit solchen Netzwerken erklärt werden.

Oxide der Zusammensetzung AO , AO_3 , AO_4 und AO_5 bilden keine Gläser - sie sind Netzwerkwandler^{7,23}. Ihre Kation-Sauerstoffbindungsenthalpien sind geringer als die der Netzwerkbildner. Netzwerkwandler spalten die Bindung zwischen den Netzwerkbildnern und den Sauerstoffatomen (Brückensauerstoffe). Werden die Disiloxanbrücken der $\text{SiO}_{4/2}$ -Tetraeder durchtrennt, ver-

liert das Netzwerk an Festigkeit (Abbildung 3). Mit steigender Zahl von Trennstellen sinken T_g und T_m . Zu den Netzwerkwandlern gehören Alkali- und Erdalkalitionen, bzw. deren Oxide. Das am meisten verwendete ist Natriumoxid, es wird als Carbonat zugegeben.

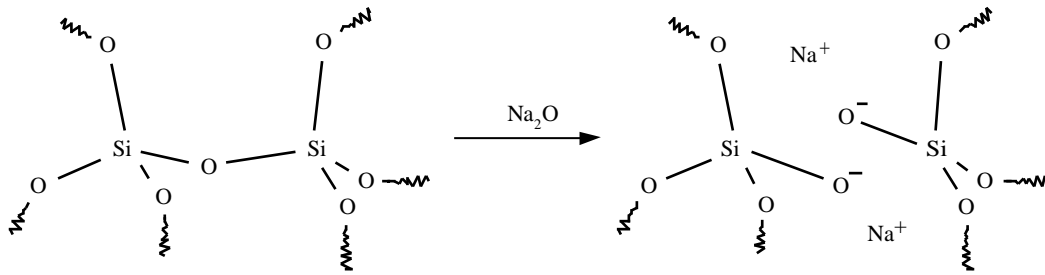


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Erzeugung einer Trennstelle durch Na₂O als Netzwerkwandler zwischen zwei Tetraedern eines SiO_{4/2}-Netzwerkes²³

Die ein- bis zweiwertigen Kationen sitzen in Hohlräumen, die durch Ringe aus SiO_{4/2}-Tetraedern umschlossen sind. Sie werden sowohl von Trennstellensauerstoffen als auch von Brückensauerstoffen koordiniert (Abbildung 4, S. 6). Die Koordinationszahl eines Na⁺ in Glas ist 5-6, die von Li⁺ und K⁺ werden mit 4 bzw. 8 angenommen. Aufgrund der ungeordneten Struktur des Glasnetzwerkes kann die Anzahl der die Kationen umgebenden Sauerstoffe nicht eindeutig per Röntgenstrukturbestimmung ermittelt werden²⁵. Wasser kann ebenfalls als Trenstellenbildner wirken. Kommerzielle Silikatgläser haben einen Wassergehalt von 0,01-0,1 Gew.-%. Die Reaktion von Wasser mit den Disiloxanbrücken ist bei Raumtemperatur allerdings langsam.

Ein zweiwertiger Netzwerkwandler ist CaO. Da seine Bindung zu Sauerstoffionen stärker ist als die des Na⁺, bleiben die Trennstellensauerstoffe über das Ca²⁺-Kation verbunden. Später wird gezeigt, daß dies wesentlichen Einfluß auf die Natur und das Adsorptionsverhalten von Glasoberflächen hat. Zweiseitige Trenstellenbildner senken bei vergleichbarem Anteil T_g und T_m nicht so stark ab wie einwertige.

Zwischenoxide wirken je nach Konzentration und anderen Glasbestandteilen als Netzwerkbildner oder Netzwerkwandler^{7,23}. Zu ihnen gehören MgO, TiO₂, PbO, ZrO₂ sowie Al₂O₃, B₂O₃ und P₂O₅. Die letzten drei können Si⁴⁺ im Glas teilweise ersetzen. Sowohl Al₂O₃ als auch MgO senken durch ihre Fähigkeit, das Netzwerk eines Glases aufzubauen, die Entmischungsneigung von Kalk-Natronsilikatgläsern. Alumosilikat- und Borosilikatgläser sind zudem widerstandsfähiger als diese.

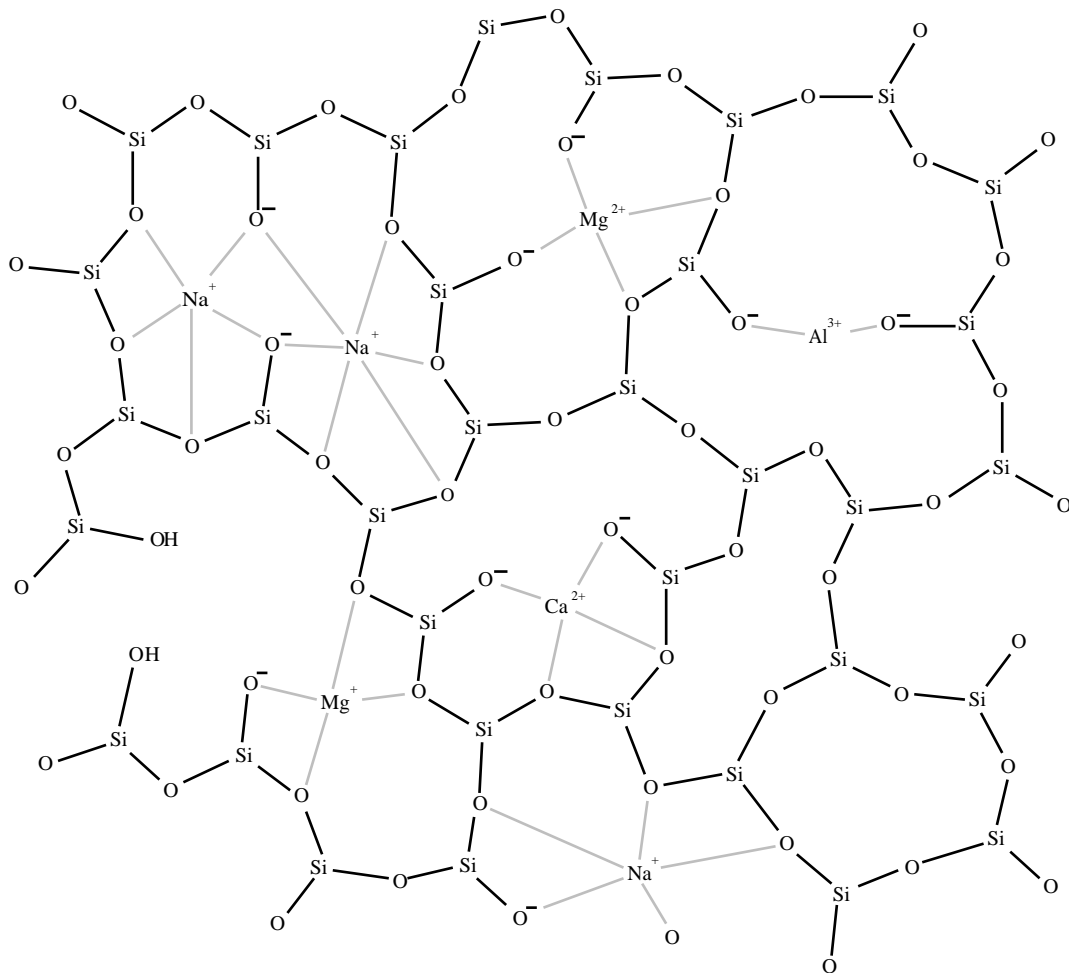


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Glasnetzwerkes mit Netzwerkwandlern und deren Wirkungen (die grauen Linien dienen nur der Verdeutlichung der Koordination der Netzwerkwandler, die vierten Sauerstoffe jedes $\text{SiO}_{4/2}$ -Tetraeders ragen über bzw. unter die Zeichenebene hinaus und sind nicht eingezeichnet)

2.1.1 Die Glasoberfläche von Kalk-Natronsilikatgläsern

Der Energiegehalt einer Oberfläche ist die reversible Arbeit dW , die erforderlich ist, um bei konstantem Druck P und Temperatur T eine Oberfläche der Größe dA zu bilden. Er wird als Oberflächenenergie γ bezeichnet. Die verwendete Maßeinheit ist $1 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-1}$.

$$\gamma = - \left(\frac{dW_{\text{rev}}}{dA} \right)_{T, P}$$

Gleichung 1: Definition der Oberflächenenergie γ

W_{rev} =reversible Arbeit, A =Fläche, T =Temperatur, P =Druck

Jede Oberfläche strebt einen minimalen Energiegehalt an. In geschmolzenen Silikatgläsern reichern sich Na^+ , K^+ , B^{3+} und Pb^{2+} oberflächennah an und senken dadurch γ ²⁷. Diese Vorgänge können durch das Verdampfen leichtflüchtiger Oxide wie Na_2O und B_2O_3 gestört werden, so daß eine mit Siliciumdioxid angereicherte Schicht zurück bleibt. Diffusionsvorgänge im erkalteten Glas können ebenfalls die Zusammensetzung oberflächennaher Bereiche verändern. So können Wassermoleküle, besonders im sauren Milieu, Na^+ und andere einwertige Kationen⁶ gegen H^+ austauschen.

In $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ Zweikomponentengläsern geschieht dies in kürzester Zeit^{28,29} (Abbildung 5). Zurück bleibt eine an Siliciumdioxid reiche Schicht.

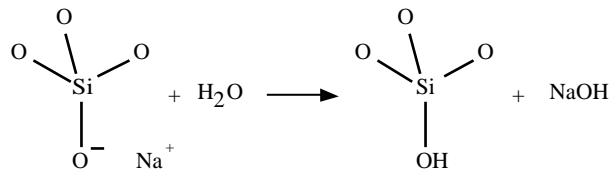


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Austausches von Na^+ durch Wasser in Glas

Tertiäre Gläser aus Na_2O , CaO und SiO_2 , die die Grundlage der meisten Silikatgläser bilden, erleiden diesen Austausch in weit geringerem Maße. Calciumkationen sind stärker an Trennstellen-sauerstoffe gebunden als einwertige Kationen und verbinden diese. Damit wird vermieden, daß das Netzwerk den Zusammenhalt verliert und große Hohlräume als Diffusionspfade für Na^+ entstehen. Dennoch altern auch die Oberflächen von Kalk-Natronsilikatgläsern durch Wasser(-dampf) und reichern sich langsam mit Calciumkationen an. Anders als Na^+ sind Ca^{2+} , Al^{3+} und B^{3+} starke, Lewis-acide Adsorptionsstellen für Moleküle mit einsamen Elektronenpaaren³⁰.

Auch die Adsorption von Substanzen führt zur Abnahme von γ , so daß jede frisch entstandene Oberfläche sofort Luftfeuchtigkeit und atmosphärische Gase wie CO_2 , N_2 und O_2 chemisorbiert und dann in mehreren Lagen physisorbiert³¹. So kann CO_2 an der Glasoberfläche zu Carbonat reagieren. Sauerstoff³² komplexiert zugängliche Siliciumkationen als $[\text{O}_3\text{Si}^+]\text{O}_2^-$. Wassermoleküle sättigen freie Valenzen von Silikatgläsern zu Silanolgruppen ab. Deren verschiedene Typen und physisorbiertes Wasser sind durch Infrarotspektroskopie unterscheidbar. Isolierte Silanolgruppen (Abbildung 6a, S. 8) zeigen eine scharfe IR-Bande bei 3743 cm^{-1} . Sind sie nahe genug beieinander um Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden (Abbildung 6b, S. 8), erscheinen sie bei 3660 cm^{-1} . Auch geminale Silanolgruppen sind nachweisbar^{28,30} (Abbildung 6d, S. 8). Ihre Hydroxylgruppen sind an das gleiche Siliciumkation gebunden, können aber aufgrund der geringen Distanz keine Wasserstoffbrückenbindungen zueinander bilden. Die $\nu(\text{O-H}_{\text{assoz}})$ -Valenzschwingungen des physisorbierten Wassers (Abbildung 6c, S. 8) zeigen eine breite, starke Bande im Bereich von $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. Glasoberflächen sind stets mit einem mehrere Moleküllagen dicken Wasserfilm überzogen. Durch Anlegen eines Vakuums und Erhitzen der Probe verschwindet zunächst die Bande des physisorbierten Wassers, danach die Bande der durch Wasserstoffbrückenbindungen verbundenen Silanolgruppen bei 3660 cm^{-1} . Ab $400\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt die irreversible Kondensation dieser Gruppen. Die isolierten Silanolgruppen entweichen selbst bei Temperaturen über $800\text{ }^\circ\text{C}$ nur sehr langsam. Diese Experimente von HAIR et al.^{28,30} und MACDONALD et al.³³ erlauben die Zuordnung der Banden zu den verschiedenen Silanolgruppen. Ferner zeigen IR-Spektren rehydrierter Glas- und Silikaoberflächen^{33,34,35}, daß Wassermoleküle nur mit Silanolgruppen Wasserstoffbrückenbindungen bilden, die ihrerseits solche Bindungen mit anderen SiOH -Gruppen eingehen (Abbildung 6c, S. 8). In ähnlichem Maße nimmt die Intensität der Banden bei 3660 cm^{-1} und 3440 cm^{-1} bei Exposition getrockneter Oberflächen in Wasserdampf zu. Adsorptionsexperimente von HAIR et al.^{28,30} mit Ammoniak auf Glas und Silika zeigen, daß dieser mit seinem freien Elektronenpaar ausschließlich an isolierte Silanolgruppen und an Lewis-acide Ionen auf Glasoberflächen bindet. Durch gezielte Funktionalisierung von Silika mit BCl_3 konnte HAIR et al. nachweisen, daß B^{3+} eine solche Lewis-acide Adsorptionsstelle für NH_3 ist.

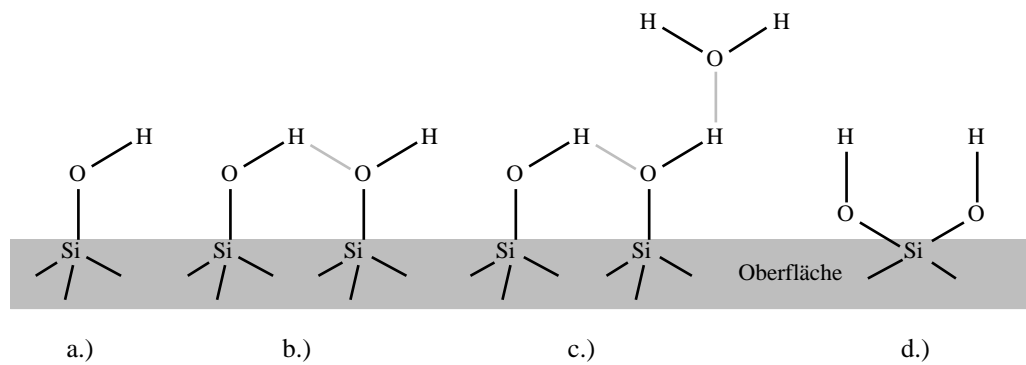


Abbildung 6: Schematische Darstellung von Silanolgruppen auf Silika- und Silikatglasoberflächen
a.) isolierte Silanolgruppe, b.) benachbarte Silanolgruppen mit Wasserstoffbrückenbindung, c.) physisorbiertes Wassermolekül an b.), d.) geminale Silanolgruppen
Die hellgrauen Bindungen stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar

Silanolgruppen eröffnen die Möglichkeit, Oberflächen zu modifizieren. So versieht EASTMOND et al.³⁶ Glasoberflächen durch Chlorgas mit Si-Cl-Gruppen und funktionalisiert diese mit Initiatoren für *Grafting From*-Polymerisationen. TSUBOKAWA et al.³⁷ aminiert Borosilikatglasfasern, um deren Aminogruppen als Abfanggruppen für lebend anionisch wachsende Polymere zu nutzen.

Obwohl Silikatgläser und Silika beide hauptsächlich aus Siliciumdioxid bestehen, unterscheiden sich die Eigenschaften ihrer Oberflächen erheblich. So besitzt unbehandeltes Glas eine nahezu unporöse Oberfläche, so daß nur eine sehr geringe Zahl von Silanolgruppen pro Gramm Glas für Funktionalisierungen zur Verfügung steht. ARKLES³⁸ gibt 6-15 Silanolgruppen pro nm² Glasoberfläche an und OTTENBRITE et al.³⁹ 1,3 SiOH*nm⁻². An anderer Stelle ermittelt OTTENBRITE et al.⁴⁰ eine Konzentration von 0,21 mmol*g⁻¹ für Glasperlen mit einem mittleren Durchmesser von 2-3 µm und einer Oberfläche von 2 m²*g⁻¹, das entspräche 63 OH-Gruppen pro nm². Dieser und die Werte von FUJIKI et al.⁴¹ (0,1 mmol Silanolgruppen pro 1 g Borosilikatglasfasern) und BASELGA et al.⁴² (Annahme: 1 mmol auf 1 g Glasfasern) erscheinen deutlich zu hoch. Vermutlich sind nicht alle Wasserspuren bei den durchgeführten Bestimmungen entfernt worden. Möglich ist auch, daß im Glas gelöstes Wasser während des Ausheizens der Glasproben an die Glasoberfläche diffundiert²¹ und die Ergebnisse dadurch verfälscht hat. Die Untersuchung von Glasoberflächen ist aufwendig. So macht die Transparenz des Glases Reflektionsspektroskopie und optische Mikroskopie schwierig. Durch ihre Isolatoreigenschaften laden sich Glasproben im Primärelektronenstrahl von Elektronenmikroskopen elektrisch auf, wodurch Bildqualität und Auflösung leiden.

Das Adsorptionsverhalten von Silikatgläsern unterscheidet sich ebenfalls von dem des Silikas. Die Lewis-aciden, mehrwertigen Kationen und die leichtpolarisierbaren Sauerstoffe an der Glasoberfläche sind starke Adsorptionsstellen^{28,30} (s. S. 7). Sie erhöhen die Komplexität der Chemie der Gläser enorm, so daß einfache Interpretationen von Oberflächenvorgängen unrealistisch sind. Ohne diese zusätzlichen Adsorptionsstellen ist die Adsorptionsneigung von Silika weitaus schwächer ausgeprägt. Dagegen neigt Glas dazu, schon geringste Spuren von Luftfeuchtigkeit fest zu physisorbieren, so daß es stets von einer Multilage Wassermoleküle bedeckt ist. Die Hydratisierung der Oberfläche begünstigt die Entstehung von Silanolgruppen^{43,44}. Auch organische Verunreinigungen bleiben haften. Seine vielschichtige Chemie macht Glas zu einem vielseitigen Werkstoff, der mehr ist als ein inertes Behältermaterial oder einfach nur verunreinigtes Silika.

2.2 Silanisierung von Oberflächen

2.2.1 Anwendungen silanisierter Oberflächen

Die Silanisierung von Oberflächen ist ein einfacher und billiger Weg, deren Eigenschaften wie Hydrophilie/-phobie, Benetzbarkeit und Adsorptionsneigung gezielt zu verändern. So erhalten z.B. Mauerwerke eine wasserabweisende Beschichtung aus Trimethylchlorsilan⁴⁵. Thixotrope Eigenschaften silika- und tonhaltiger Schmiermittel können durch Silanisierung der Partikel eingestellt werden³⁸. In der Biotechnologie dienen funktionalisierte Silane zur Immobilisierung³⁸ von Proteinen, Enzymen und DNS-Oligomeren⁴⁶. Stationäre Chromatographiephasen aus Silika sind in stark sauren und basischen Milieus nicht stabil⁴⁴. Durch Spaltung von Disiloxanbindungen wird ihre Oberfläche poröser und die Desorption von Eluaten verlangsamt, was sich als „Tailing“ in den erhaltenen Chromatogrammen zeigt. Beschichtungen aus Silanen mit langen Kohlenwasserstoffketten schützen die Silikaoberfläche und erhalten die Trennfähigkeit und Druckstabilität der Säulenfüllung. Ferner sind auf die Polarität von Eluat und Eluent abgestimmte Chromatographiesäulen damit möglich.

Die Bindung zwischen Silicium und Sauerstoff hat zu 45 % ionischen Charakter während die Silicium-Kohlenstoffbindung zu 88 % kovalenten Charakter aufweist. Sie bestehen also aus einem anorganischen und einem organischen Molekülteil. Durch ihre Struktur bilden Silane Grenzschichten mit einer Brückenfunktion, deren mechanische und chemische Eigenschaften zwischen denen von (Füllstoff-)Oberflächen mit hohem ionischen Charakter und denen der organischen Polymermatrizes mit kovalentem Charakter vermitteln. Diese Grenzschichten müssen in gefüllten Kunststoffen gegensätzlichen Anforderungen genügen. Um internen Streß durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Füllstoff und Matrix und Belastungen durch von außen einwirkende Kräfte aufzufangen, muß die Grenzschicht flexibel sein⁴⁷. Silane bieten zudem der Polymermatrix eine Oberfläche, deren Oberflächenenergie γ der des Polymers ähnelt. Terminale Amin- und Epoxygruppen können dadurch die Benetzbarkeit einer Oberfläche durch ein Polymer wesentlich verbessern. Abbildung 7, S. 10 zeigt, daß Glaskugeln mit einer Beschichtung aus APS von PMMA sehr gut und ohne diese Beschichtung gar nicht benetzt werden.

Silane mit funktionellen Gruppen können Moleküle dauerhaft an eine Oberfläche binden. So werden Glas- und Cellulosefasern mit Reaktivfarben versehen³⁸ und anorganische Füllstoffe durch copolymerisierbare Silane fest in Polymere eingeführt. DUGUET et al.⁴⁸ hat Al_2O_3 , TiO_2 und ZrO_2 mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPS) funktionalisiert, um die Materialermüdung⁴⁹ von Zahnfüllungen aus PMMA zu verringern. Kaubewegungen erzeugen Mikrorisse im Polymer, so daß dessen Kontakt zu den Füllstoffpartikeln allmählich verloren geht. Kovalente Bindungen zwischen Füllstoff und Matrix erschweren dies und erhöhen damit die Abriebfestigkeit der Füllungen.

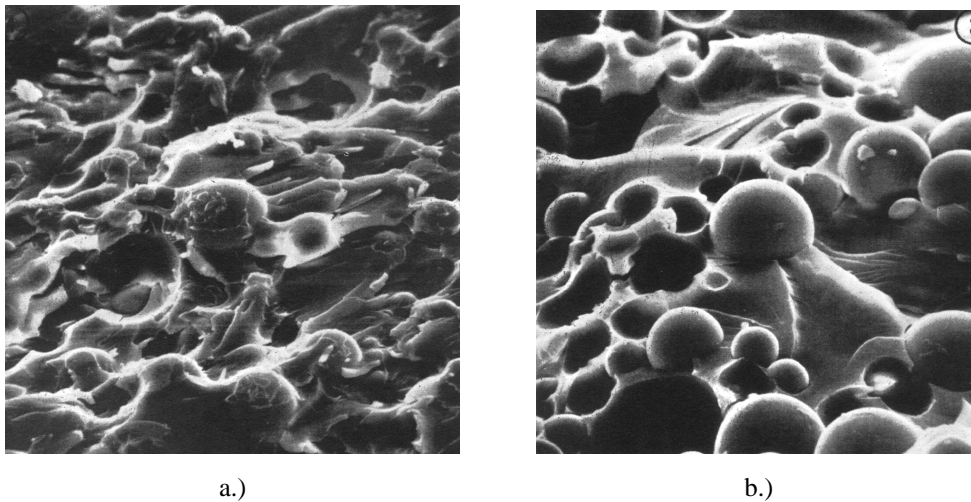


Abbildung 7: REM-Aufnahmen von Glaskugeln (entnommen aus Lit.⁶)
a.) Mit APS silanisierte Glaskugeln in einer PMMA-Matrix, b.) unbeschichtete Glaskugeln in einer PMMA-Matrix

Silane und Substrate müssen für den angestrebten Einsatz des Kunststoffes aufeinander abgestimmt sein. Aminosilane wie APS verbessern zwar durch Wasserstoffbrücken die Adhäsion zwischen Polymer und Substratoberfläche, für gefüllte Poly(acrylate) bei hohen Arbeitstemperaturen eignen sich Epoxysilane jedoch besser³⁸. Ungesättigte Matrices lassen sich gut durch MPS anbinden. Silane mit einer terminalen Chlorgruppe sind für Polymere mit Epoxygruppen geeignet.

Viele anorganische Oberflächen können silanisiert werden, jedoch variiert der Umfang der Verbesserung von Materialeigenschaften. PLUEDDEMANN et al.⁴⁷ untersucht verschiedene Füllstoffe in Epoxy- und Poly(ester)matrices. Silika, Quarz, Glas, Aluminiumoxid und Aluminiumnadeln profitieren demnach am meisten von einer Silanisierung. Die chemische Verwandtschaft der Silanol- bzw. Aluminolgruppen auf deren Oberflächen mit hydrolysierten Silanen ist ein Grund dafür. Etwas geringer sind die Eigenschaftsverbesserungen bei den Silikaten Talk, Wollastonit und Ton sowie bei Eisenpulver. Nur wenig bessere mechanische Eigenschaften erhalten Kompositmaterialien mit Asbest und Titandioxid, während die Silanisierung von Graphit, Bor und CaCO_3 keine Wirkung zeigt.

Industriell werden Silane aus der Gasphase in Wirbelschichtreaktoren oder aus wasserhaltigen alkoholischen Lösungen aufgebracht. Auch Sprühnebel werden eingesetzt.

2.2.2 Der Mechanismus der Silanisierung von Oberflächen

Silane können mit auf Oberflächen vorhandenen Hydroxylgruppen reagieren. Silanolgruppen wurden auf Silika erstmals um 1940 nachgewiesen⁵⁰. Die Art der Bindung zwischen Silanen und Oberflächen und die Struktur der daraus resultierenden Poly(siloxan)schichten sind komplex und nicht vollständig aufgeklärt.

Silane reagieren meist nicht direkt mit den Hydroxylgruppen einer Oberfläche. Ihr geht die Hydrolyse der Alkoxysilan- bzw. Chlorsilangruppen zu Silanolgruppen voraus⁵¹. Infrarotspektroskopische Untersuchungen der Silanisierung von entgastem und getrocknetem Silika mit Octadecyltrichlorsilan (OTS) lassen darauf schließen, daß OTS keine kovalenten Bindungen mit den Silanolgruppen eingeht. TRIPP et al.⁵² beobachtet statt dessen, daß auch tagelange Gegenwart von OTS die

Intensität der IR-Banden der freien, durch Wasserstoffbrücken verbundenen Hydroxylgruppen (Abbildung 6b, S. 8) an der Silikaoberfläche nicht verändert. TRIPP et al. schließt daraus, daß diese Silanolgruppen durch eine, trotz Trocknung, nicht entfernte, sehr fest physisorbierte Lage von Wassermolekülen abgeschirmt werden. Die Hydrolyse der Si-Cl-Bindungen des OTS wird von darüberliegenden, weniger fest gebundenen Lagen Wasser oder Wasserspuren im Solvens ausgelöst. Auch reines, flüssiges OTS und aus der Gasphase abgeschiedenes OTS sind nur physisorbiert. Die Bedeckung mit OTS kann über gezielte Befeuchtung des Substrates beeinflusst werden. Zu wenig Feuchtigkeit läßt OTS auf der Oberfläche Inseln bilden, reichlich Wasser führt zu dicken Poly(OTS)schichten. VAN DER VOORT et al.⁵³ bestätigt, daß Silane nicht mit absolut trockenen Oberflächen reagieren, sondern erst nach deren Rehydratisierung chemisorbieren können. Silanisierungen werden meist in unpolaren Lösemitteln ohne Zusatz von Wasser oder in Gemischen polarer Solvenzien mit Wasser durchgeführt. Mit der zweiten Methode entstehen dünne, ebenmäßige Schichten, während aus unpolaren Lösemitteln abgeschiedene Silane zur Bildung von lose angeordneten Poly(siloxan)flocken neigen⁵⁴.

Chlorsilane erscheinen aufgrund ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit reaktiver als Alkoxy-silane. Das ist jedoch nicht richtig. Die silanisierende Spezies sind die Silanole, die aus Alkoxy- und Chlorsilanen durch Hydrolyse hervorgehen. Verschieden sind nur die Geschwindigkeiten der Hydrolyse. Die Spaltbarkeit der Alkoxysauerstoff-Silicium-Bindung nimmt mit zunehmender Kettenlänge der Alkoxygruppe rasch ab. So sind Butoxysilane³⁸ bereits weitgehend hydrolysestabil. Die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten mit Wasser werden auch durch die freigesetzte Salzsäure während der Hydrolyse von Chlorsilanen hervorgerufen. Säuren und Amine katalysieren die hydrolytische Spaltung von Silicium-Chlor- und Silicium-Alkoxy-Bindungen, Wärme beschleunigt diese Prozesse ebenfalls⁴⁷. Die säurekatalysierte Hydrolyse verläuft schnell, in wäßriger Essigsäure werden Methoxy- und Ethoxysilane innerhalb von 30 s in ihre Silanole umgewandelt⁵⁵. Die katalytische Wirkung von Säuren und Aminen bei der Silanisierung von Oberflächen kann sowohl auf die Erleichterung der Hydrolyse der Chlor- und Alkoxygruppen zu Silanolen durch elektrophile Angriffe von Protonen auf Alkoxysauerstoffe (Abbildung 8a, S. 12) als auch durch nukleophile Angriffe der elektronenreichen Aminstickstoffe auf das Silicium erklärt werden (Abbildung 8b, S. 12). Dadurch werden die Bindungen zum nun fünffach koordinierten Silicium geschwächt und Alkoxid- und Chloridionen freigesetzt.

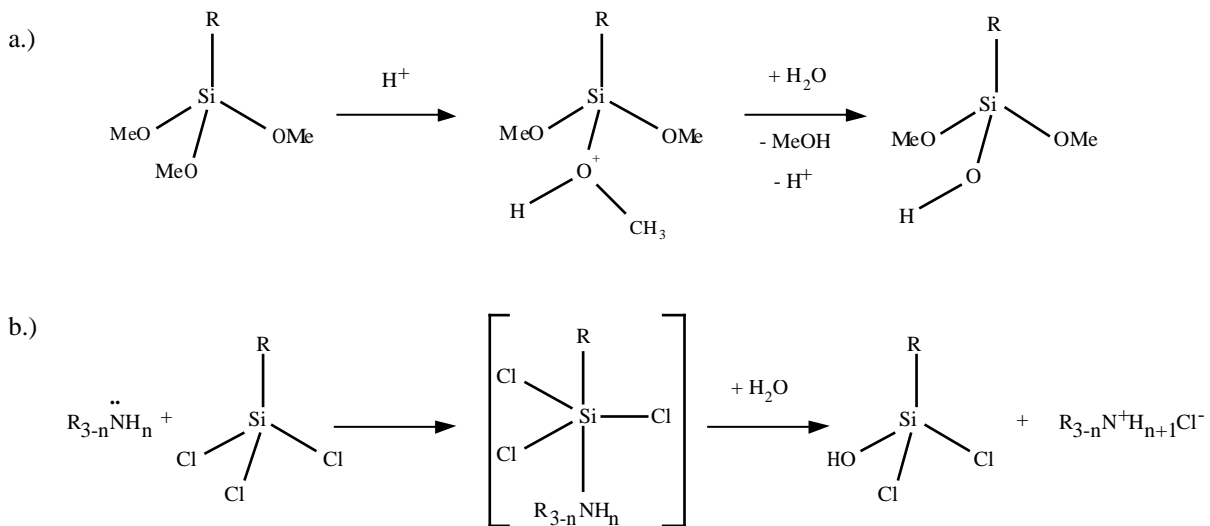


Abbildung 8: Hydrolyse von Alkoxy- und Chlorsilylgruppen in Lösung

a.) säurekatalysierte Hydrolyse eines Trimethoxysilanes in Lösung⁵⁵
 b.) aminkatalysierte Hydrolyse eines Trichlorsilanes in Lösung⁵³

Einen alternativen Mechanismus der aminkatalysierten Bindung an Silika postuliert LEYDEN et al.⁵⁶ (Abbildung 9). Die Base bindet demnach direkt an die Silanolgruppen der Oberfläche und verstärkt so deren nukleophilen Charakter. Der Sauerstoff greift dann das Siliciumatom eines nahen Silans nukleophil an. Der Mechanismus ist für wasserfreie Bedingungen formuliert. In Anwesenheit von Wasser verdrängt das Amin die an oberflächengebundene Silanolgruppen adsorbierten Wassermoleküle und statt eines Trichlorsilanes bindet ein Trisilanol an die Oberfläche⁵⁷.

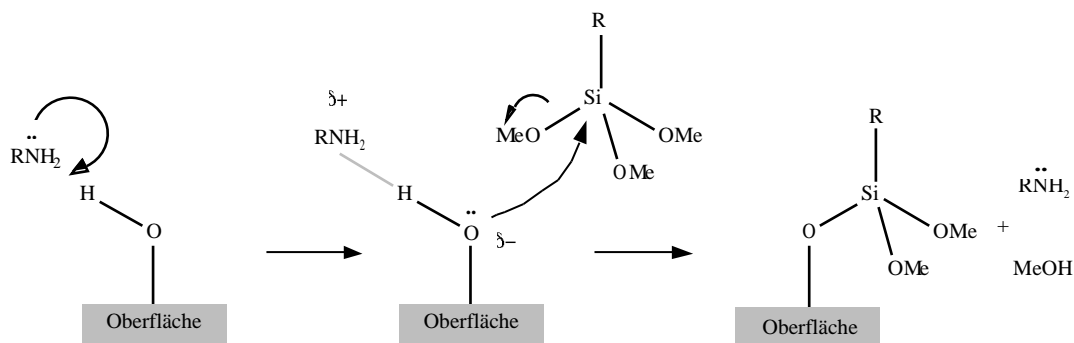


Abbildung 9: Schematische Darstellung der aminkatalysierten Silanisierung einer Oberfläche nach LEYDEN et al.⁵⁶ (die dünne graue Linie stellt eine Wasserstoffbrückenbindung dar)

Die Mechanismen in Abbildung 8b und Abbildung 9 treten in aminhaltigen Lösungen gleichzeitig auf, wodurch die Polykondensation der eingesetzten Silane nicht vollständig vermieden werden kann. Statt mit einem Wassermolekül (Abbildung 8b) kann nach LEYDEN et al. das durch das Amin aktivierte Silan auch mit einer oberflächengebundenen Silanolgruppe direkt reagieren⁵⁶.

Der weitere Ablauf der Reaktionen von Silanolen mit oberflächengebundenen Silanolgruppen wird von mehreren Autoren unterschiedlich interpretiert. Nach ARKLES³⁸, WEETALL⁵⁴ und VAN DER VOORT et al.⁵³ folgt der Hydrolyse die Physisorption der Silanole auf der Oberfläche durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen unter Verdrängung der schwach gebundenen, physisorbierten Multilage Wasser (Abbildung 10, S. 13). Aus infrarotspektroskopischen Untersuchungen schließt HAIR³⁰, daß Chlorsilane nur mit isolierten Silanolgruppen auf einer Oberfläche reagieren, da nur

deren IR-Bande in Anwesenheit von Chlorsilanen schwächer wird. Die Bande der durch Wasserstoffbrücken verbundenen Silanolgruppen bleibt in ihrer Intensität unverändert. Die kinetische Untersuchung des Intensitätsverlustes der Silanisierung von Silika mit Dichlordimethylsilan deutet darauf hin, daß 60 % der Silanmoleküle mit je zwei isolierten Silanolgruppen reagieren, der Rest dagegen mit jeweils einer. Der Abstand der Silanolgruppen genügt offenbar für eine difunktionelle Belegung und ist dennoch groß genug, um Wasserstoffbrückenbindungen zu verhindern. DE HAAN et al.⁵⁸ hat mittels FTIR- und ²⁹Si-NMR-Messungen die Bindungen von APS und MPS zu Silikaoberflächen untersucht und bestätigt die von HAIR³⁰ beschriebenen Verhältnisse. Einige der Signale werden derart interpretiert, daß 5 % der Moleküle dreifach an die Oberfläche gebunden sind. Eine solche Konfiguration ist vermutlich stark gespannt. Die Zahl der Silanolgruppen auf Silika⁵⁹ wird mit durchschnittlich 3,1-5 SiOH*nm⁻² angegeben^{52,60}. Allerdings hängt die Anzahl der gefundenen Silanolgruppen auf Silika von dessen Vorbehandlung ab. So besitzt gefälltes Kieselgel⁶¹ bis zu 14 SiOH*nm⁻², während DOREMUS et al.²³ für Silika nur 1,6 SiOH*nm⁻² angibt. Die Grundflächen untersuchter Silane liegen bei 0,21 nm² (OTS)⁶², 0,5 nm² (APS)⁵³ und 0,6 nm² (MPS)⁴⁸. Der Vergleich dieser Dimensionen läßt di- und trifunktionelle Belegungen möglich erscheinen.

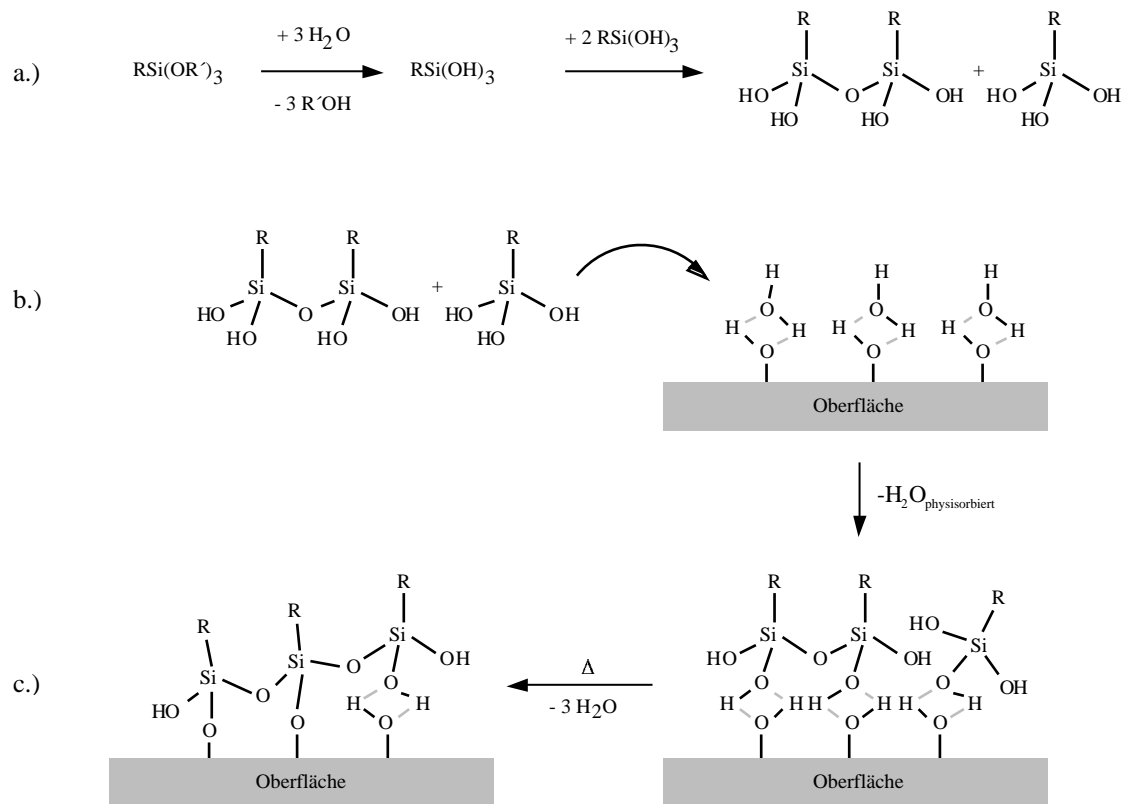


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Silanisierung einer Oberfläche, die Silanolgruppen trägt³⁸

- a.) 1. Schritt: Hydrolyse des Silanes in Lösung (hier ohne Säure- oder Aminkatalysator dargestellt) mit teilweiser Oligomerisierung in Lösung
- b.) 2. Schritt: Physisorption an die Oberfläche durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen und Verdrängung der physisorbierten Multilage Wasser
- c.) 3. Schritt: Erwärmen des silanisierten Substrates (Curing) läßt die (Oligo-)Silanole vernetzen und Disiloxanbrücken zur Oberfläche bilden (die hellgrauen Bindungen stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar)

Die Orientierung eines Silanmoleküles bei der Annäherung an die oberflächengebundenen Silanolgruppen wird auch von der Ladung des organischen Restes des Silanes gesteuert. Diese wird vom pH-Wert der Reaktionslösung bestimmt. So liegt der isoelektrische Punkt der oberflächen-

gebundenen Silanolgruppen von Silika bei pH=7. Besitzt ein Silan einen kationischen Rest, richtet es sich nach der Hydrolyse mit seinen Silanolgruppen zur Oberfläche⁵³ aus. Aminogruppen von Silanen können Wasserstoffbrückenbindungen zu den Silanolgruppen des Silikas bilden und orientieren sich daher mit dem organischen Rest zur Oberfläche („upside-down“, s. Kapitel 2.2.4, S. 16).

2.2.3 Die Struktur von Poly(siloxan)schichten

Die Polykondensation zu Poly(siloxanen) in Lösung und auf Oberflächen verläuft langsamer als die Hydrolyse der Silane. Der Polykondensationsgrad hängt vom Wassergehalt der Lösung ab, jedoch sind nur Monomere und kleine Oligomere in der Lage an Substratoberflächen zu binden⁶³. An der Bindung von Di- und Trichlor-, bzw. Di- und Trialkoxysilanen zur Oberfläche sind nicht alle Silanolgruppen beteiligt. Auch ist nicht jedes Silanmolekül direkt an die Oberfläche gebunden, sondern an darunter liegende Silane physisorbiert⁶³. Wie oben beschrieben, sind Oberflächen mit mehreren Lagen Wassermolekülen bedeckt, die für eine Silanisierung notwendig sind. An diese sind hydrolysierte Silane über Wasserstoffbrückenbindungen physisorbiert. Durch Erwärmen des silanisierten Substrates kondensieren noch ungebundene Silanolgruppen der Silane zu einem dreidimensionalen Netzwerk (*Curing*). Entstehendes und vorhandenes Wasser entweicht dabei. Etwa 20 % der Silaneinheiten haben Kontakt zur Oberfläche⁵³, der Rest des Poly(siloxan)netzwerkes ist nur mittelbar mit der Oberfläche verbunden (Abbildung 11). Die Wasserstoffbrückenbindungen der Silane zu den oberflächengebundenen Silanolgruppen können durch Disiloxanbrücken unter Wasserabspaltung ersetzt werden. Diese Reaktion ist jedoch reversibel, so daß monofunktionelle Silane schwächer an einer Oberfläche gebunden sind als di- und trifunktionelle Silane, da sie keine Netzwerke bilden. Stärke und Ausmaß der Bedeckung der Oberfläche durch Poly(siloxan)netzwerke sind schlecht reproduzierbar. So hängt die Stärke der Schicht von der Konzentration des Silanes in der Reaktionslösung ab. Die thermische Vorbehandlung eines Substrates^{23,61} und die Umgebungsfeuchtigkeit⁵² bestimmen, ob Silane nur Inseln auf seiner Oberfläche bilden oder es durchgängig bedecken⁵².

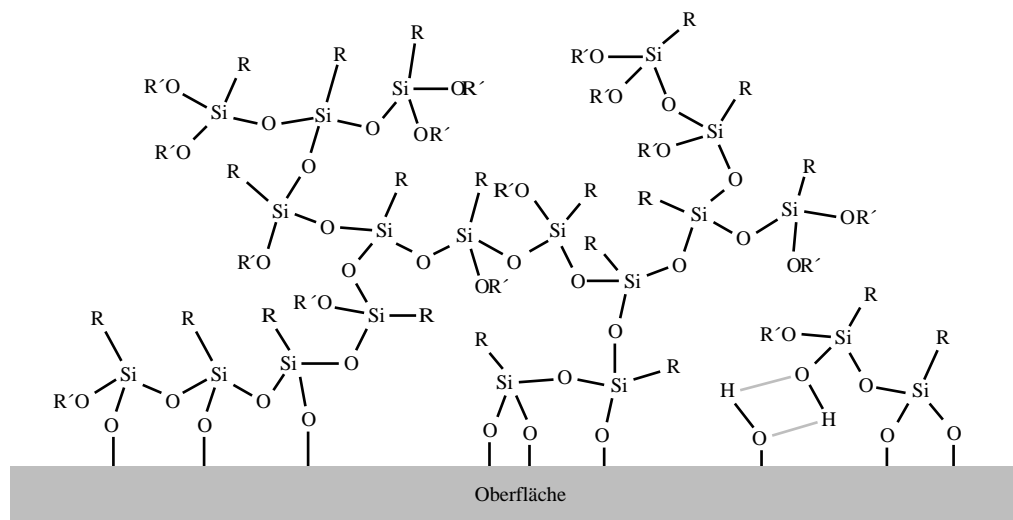


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Poly(siloxan)netzwerkes eines trifunktionellen Silanes auf einer Oberfläche mit Hydroxylgruppen ($R'=H, Me, C_2H_5$)

Aufgrund der Neigung zu dreidimensionalen Netzwerken wird das Ausmaß der Bedeckung durch trifunktionelle Silane vornehmlich durch die spezifische Oberfläche des Substrates und weniger durch die Zahl der oberflächengebundenen Silanolgruppen bestimmt. Monochlor-/Monoalkoxysilane eignen sich dagegen gut zur reproduzierbaren Darstellung definierter Monolagen.

PLUEDDEMANN et al.⁴⁷ bezweifelt die Existenz von Disiloxanbrücken zwischen Poly(siloxan)schichten und oberflächengebundenen Silanolgruppen. Er postuliert eine Lage Wassermoleküle als Zwischenschicht, die die Haftung von Poly(siloxan)schichten an der Oberfläche über Wasserstoffbrückenbindungen vermittelt. Viele silanisierbare Oberflächen sind an der Luft mit mehreren Lagen Wassermolekülen bedeckt. Auf hydrophilen Materialien wie Glas und Silika sind diese besonders fest physisorbiert. Silanolgruppen hydrolysierter Silane können zu hydrophilen Materialoberflächen Wasserstoffbrückenbindungen bilden und sind daher in der Lage, mit den Wassermolekülen um die Oberflächenhydroxylgruppen von „SiO₂“, Eisen oder Aluminium(oxid) zu konkurrieren. Die Oxanbindungen zwischen Eisen bzw. Aluminium und Silanen sind nicht hydrolysestabil. Auch kovalente Siloxanbindungen sind schwach, so beträgt die Dissoziationsenthalpie von Si-O etwa 101 kJ*mol⁻¹. In Gegenwart von Benzoesäure⁴⁷ sinkt ΔH_{Diss} auf 25 kJ*mol⁻¹, das entspricht der Stärke einer Wasserstoffbrückenbindung. Beständen kovalente Bindungen zwischen Substratoberfläche und Poly(siloxan)schicht, so PLUEDDEMANN⁴⁷, würden Säuren und Basen diese schwachen Bindungen sofort spalten und Kunststoffe aus mit silanisierten Partikeln gefüllten Polymeren ihre verbesserten mechanischen Eigenschaften schnell verlieren. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie Versuche mit solchen Materialien in siedendem Wasser bei verschiedenen pH-Werten zeigen⁴⁷. PLUEDDEMANN schließt daraus auf reversibel hydrolysierbare (Wasserstoffbrücken-)Bindungen zwischen Silan, Wassermolekülen und Substratoberfläche. Die reversible Bindungsspaltung ermöglicht auch die Kompensation von Scherkräften, die in gefüllten Kunststoffen und polymerbeschichteten Oberflächen auf die Grenzschicht zwischen anorganischer Oberfläche und Matrixpolymer einwirken. Durch leichtes Lösen und Neuknüpfen der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Silan und Wasserlage, kann die Polymermatrix einwirkenden Kräften ausweichen.

Versuche mit hydrolysestabilen Funktionalisierungen von Füllstoffen mittels GRIGNARD-Gruppen zeigen, daß die Materialeigenschaften dieser Komposite schlechter sind als die vergleichbarer gefüllter Polymere mit silanisierten Füllstoffen⁶⁴. Unter Belastung reißen die Füllstoffpartikel von dem umgebenden Polymer ab.

Auch die Analyse von IR-Spektren durch LE GRANGE et al.⁶⁰ legt die Anwesenheit von Wasser an der Substratoberfläche nahe. So bleibt die Intensität der Bande des physisorbierten Wassers auf Silika in Gegenwart von OTS unverändert. Daraus kann geschlossen werden, daß Wassermoleküle nicht vollständig von den Silanen verdrängt werden und nicht jedes Silan mit Silanolgruppen auf der Oberfläche reagiert. TRIPP et al.⁵² kann ebenfalls keine kovalenten Disiloxanbrücken zwischen Oberflächen und Silanen aus IR-Spektren ableiten.

Wasser an der Grenzfläche kann ein Problem sein. Es diffundiert durch das Matrixpolymer oder, durch Kapillarkräfte, entlang von Glasfasern sowie in Rissen und Brüchen zur Substratoberfläche. Dort kann es, wenn das Polymer hydrophob ist, sich zu Clustern und Tropfen sammeln. Mögliche Folgen sind Korrosion metallischer Substrate, Zersetzung wasserlöslicher Substrate oder das Absprengen des Matrixpolymers durch osmotisch wachsende Tropfen. Hydrophobe Substrate und Matrices mit polaren Gruppen verhindern übermäßiges Eindringen von Wasser.

2.2.4 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APS)

APS ist billig, hydrolysestabiler als Chlorsilane, gut zu handhaben und (daher) eines der am meisten verwendeten Silanisierungsreagenzien. Seine terminale Aminogruppe verleiht Oberflächen hydrophilen Charakter und verbessert durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen die Adhäsion polarer Polymere an viele Substrate. Gemäß Abbildung 8b, S. 12 katalysieren Aminogruppen die Hydrolyse von Alkoxysilanen. Mit Aminen funktionalisierte Silane hydrolysieren daher innerhalb weniger Minuten vollständig durch Autokatalyse, während Alkoxysilane in Abwesenheit von Aminen und Säuren bei pH=7 bis zu einigen Stunden stabil sein können³⁸. Trotz sofortiger Hydrolyse kondensiert APS auch in konzentrierten Lösungen nur sehr langsam zu Oligo- und Poly(siloxanen). Dafür wird, neben dem basischen Charakter der Aminogruppe, deren interne Chelatisierung einer Silanolgruppe des Moleküls in einem Sechsring verantwortlich gemacht (Abbildung 12). Deren Art hängt unter anderem vom pH-Wert des Mediums ab. Sowohl die Chelatisierung von Silanol^{47,65} als auch von Silanoatgruppen wurde nachgewiesen, letztere unter Ausbildung eines Zwitterions⁶⁶.

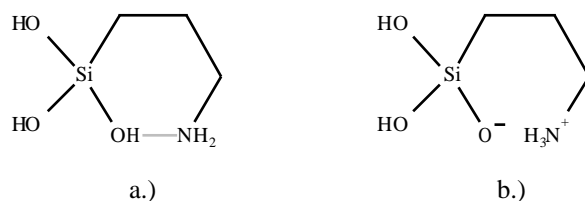


Abbildung 12: Hydrolysiertes APS in Lösung kann in zwei Formen vorliegen: a.) Chelatisierung einer Silanolgruppe durch die Aminogruppe^{47,65}, b.) als Zwitterion⁶⁶

Silane, die Aminogruppen an anderen Positionen als am zweiten oder dritten Kohlenstoff tragen, können ihre Polykondensation nicht auf diese Weise verhindern und fallen, wie Alkoxysilane ohne Aminogruppen in Gegenwart von Aminen, bald als unlösliche Gele aus. Industriell verwendete Silane tragen ihre funktionellen Gruppen am γ - und nicht am β -Kohlenstoff, um eine Schwächung der Si-C-Bindung durch Substituenteneffekte zu vermeiden.

Die terminale Aminogruppe beeinflusst das Verhalten von APS auf Oberflächen erheblich. Die Fähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen zu Silanolgruppen zu bilden, lässt APS-Moleküle mit den Aminogruppen auf Oberflächen physisorbieren („upside-down“, Abbildung 13)⁵³. Dieser Schritt verläuft sehr schnell, ihm folgt evtl. die Abstraktion eines Protons einer Hydroxylgruppe von der Oberfläche.

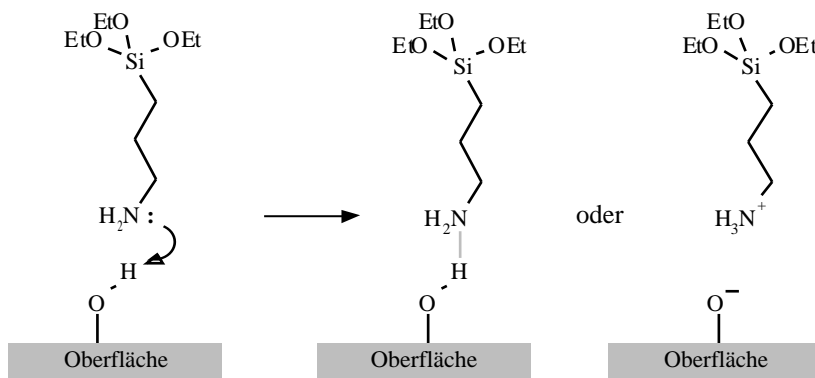


Abbildung 13: Schematische Darstellung der „upside-down“-Physisorption von APS auf einer hydrophilen Oberfläche⁵³ (die dünne graue Linie stellt eine Wasserstoffbrückenbindung dar)

^{13}C -NMR Messungen zeigen, daß sich das APS-Molekül zur Seite neigt und mit einer benachbarten Hydroxylgruppe auf der Oberfläche kondensiert⁶⁷. Anschließend löst sich nach VAN DER VOORT et al.⁵³ die Wasserstoffbrückenbindung zur Aminogruppe und das chemisorbierte APS-Molekül richtet sich auf („Flip-Mechanismus“, Abbildung 14). APS kann so unter Wasserausschluß direkt ohne vorherige Hydrolyse an oberflächengebundene Hydroxylgruppen binden.

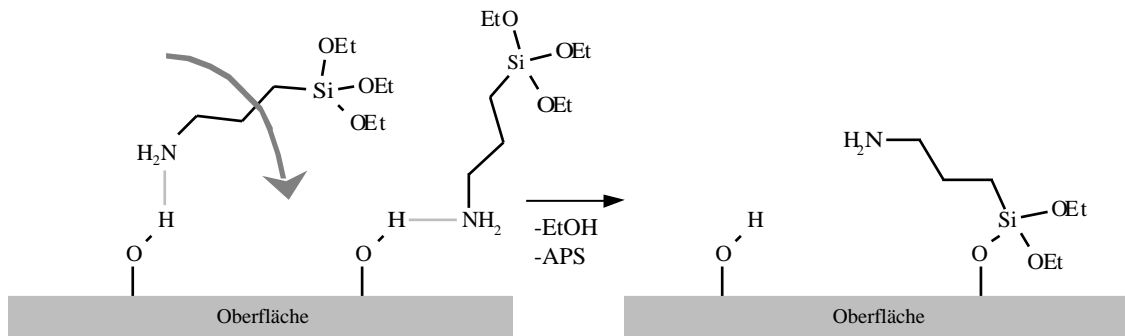


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Bindung von APS an eine Oberfläche mit Hydroxylgruppen nach dem „Flip-Mechanismus“⁵³ (die dünne graue Linie stellt eine Wasserstoffbrückenbindung, der dicke graue Pfeil die Kipp-richtung des Moleküls dar)

Ob sich das APS-Molekül im letzten Schritt wirklich aufrichtet, ist unklar. Mehrere Autoren haben Hinweise, nach denen sich die Aminogruppe zur Substratoberfläche orientiert. So ordnet SUNG et al.⁶⁸ Verschiebungen der IR-Bande der $\delta(\text{NH}_2)$ -Deformationsschwingungen und Verschiebungen der ESCA-Peaks des Stickstoffs protonierten Aminogruppen zu, die auf der Oberfläche eines Saphir-Substrates (Al_2O_3) aufliegen (Abbildung 15). Diese Interaktionen bleiben auch nach intensivem Waschen sichtbar. IR-Spektren von APS-Filmen auf Eisen- und Aluminiumspiegeln deuten ebenfalls auf Interaktionen der z.T. protonierten Aminogruppen mit den Oberflächen hin⁵⁷. FTIR-Messungen von APS auf Glas und Silika zeigen gleichfalls Verschiebungen der $\delta(\text{NH}_2)$ -Bande und werden von KOENIG et al.⁶⁹ als *Backbiting* protonierter Aminogruppen gedeutet. Auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Aminterminus und Oberfläche schließt BASCOM et al.⁷⁰ aus FTIR-Spektren. Kontaktwinkelmessungen von LEE et al.⁷¹ deuten darauf hin, daß reaktive, funktionelle Gruppen von Silanen generell auf Glasoberflächen aufliegen, Chlor- oder Fluorkohlenwasserstoffgruppen auf Glas und Stahl dagegen von der Oberfläche wegzeigen⁷². Das Ausmaß der Wechselwirkung einer funktionellen Gruppe mit der Oberfläche wird von ihrer Entfernung zur Oberfläche bestimmt und beeinflusst die Leistung des Silans als Kupplungsreagenz.

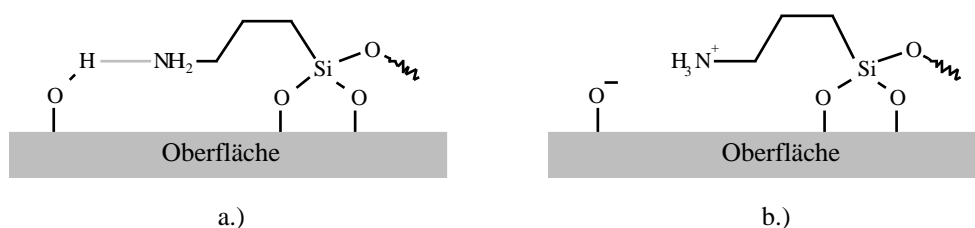


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Konformation von APS-Molekülen auf Oberflächen durch Wechselwirkung mit oberflächengebundenen Hydroxylgruppen (die dünne graue Linie stellt eine Wasserstoffbrückenbindung dar) a.) Wechselwirkung durch Wasserstoffbrückenbindungen⁷⁰, b.) *Backbiting* protonierter Aminogruppen^{68,69}

Adsorptionsexperimente mit APS unterstreichen den Einfluß der Aminogruppe. Das unterschiedliche Desorptionsverhalten von APS und Butylamin auf Silka in Ethanol führt VAN DER

VOORT et al.⁵³ auf drei nebeneinander existierende Bindungstypen zurück. Demnach sind 10 % der APS-Moleküle physisorbiert und desorbieren schnell. Ionisch sind 22 % und kovalent 68 % gebunden. Extraktionsreihen von FLEISCHMANN et al.⁷³ zeigen, daß Allylamin 10 x stärker als Allylmethacrylat an Silika- und Glasoberflächen haftet. Ferner bleibt APS weitaus stärker auf Glas haften als auf Silika - die starke Adsorptionsneigung von Glas wird hier sichtbar.

2.3 Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP)

Nahezu die Hälfte aller weltweit produzierten Polymere wird durch freie radikalische Polymerisationen hergestellt^{74c}. Der Erfolg dieser Methode hat mehrere Gründe. Die Radikale an den Kettenenden sind vielen funktionellen Gruppen gegenüber inert, so daß viele Vinylmonomere radikalisch (co-)polymerisiert werden können⁷⁵. Nach kurzer Polymerisationszeit werden hohe Umsätze und langkettige Polymere erhalten. Moderate Reaktionstemperaturen (ca. 20-100 °C) und geringe Anforderungen an die Reinheit von Monomeren, Solvenzien und Initiatoren machen radikalische Polymerisationen kostengünstig. Lediglich Sauerstoff und Radikalfänger müssen entfernt oder durch einen Überschuß an Initiator-molekülen abgefangen werden. Radikalische Polymerisationen können in Substanz, in Lösung, in Emulsion und von Oberflächen^{15,76} aus durchgeführt werden. Durch ständige Erzeugung von Radikalen aufgrund des thermisch induzierten Initiatorzerfalls sowie durch Disproportionierungsreaktionen und Radikalkombinationen wachsender Ketten weisen die Produkte sehr breite Kettenlängenverteilungen auf.

Die aktiven Kettenenden „lebender“ anionischer und kationischer Polymerisationen können nicht miteinander reagieren. Ferner starten alle Polymerketten durch sehr schnellen Initiatorzerfall nahezu gleichzeitig. Daher wachsen nach der Zugabe des Initiators alle Polymerketten so lange, bis das Monomer vollständig verbraucht ist. Transfer- und Kettenabbruchreaktionen unterbleiben dabei weitgehend. Wohldefinierte Polymere mit enger Kettenlängenverteilung und voreingestellten Molmassen sind so zugänglich. Im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation bleiben die Kettenenden nach vollständigem Verbrauch des Monomers weiter aktiv und können die Polymerisation eines weiteren Monomers starten. Dadurch sind Blockcopolymere herstellbar. Viele funktionelle Gruppen reagieren jedoch mit den ionischen Kettenenden. Ionische Polymerisationen sind daher auf wenige Monomere beschränkt und erfordern wasserfreie Bedingungen, reine Edukte und Solvenzien sowie tiefe Temperaturen. Aufwand und Produktionskosten sind daher hoch.

„Lebende“/kontrollierte radikalische Polymerisationen vereinigen die Vorteile beider Methoden. Sie beruhen darauf, die Zahl der Radikale durch ein Gleichgewicht zwischen einer aktiven und einer inaktiven Spezies möglichst gering zu halten. Es existieren mehrere Möglichkeiten, dies zu realisieren. Bei der *Reversible Addition Fragmentation Polymerization* (RAFT)⁷⁷ übertragen Thioester Radikale von wachsenden auf an den Thioester gebundene, inaktive Polymerketten. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxylradikale (TEMPO)⁷⁸ bilden reversibel thermisch labile Bindungen mit Poly(styryl)radikalen und fangen so aktive, wachsende Polymerketten temporär ab. „Lebende“/kontrollierte radikalische Polymerisationen mit Übergangsmetallionkomplexen⁷⁹ steuern das Gleichgewicht durch reversible Übernahme eines (Halogen-)Atoms vom inaktiven Kettenende⁷⁹ oder durch temporäre Koordination der wachsenden Ketten durch den Komplex⁸⁰. Diese Arbeit verwendet ausschließlich die auf Kupfersalzen basierende Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP).

Wie die freie radikalische Polymerisation besteht die ATRP⁷⁴ aus drei Teilen: Initiierung, Kettenwachstum und -abbruch. Anders als beim freien radikalischen Mechanismus muß der Initiatorzerfall eine geringe Halbwertszeit haben. Die Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls (k_i) muß ferner höher oder mindestens gleich der des Kettenwachstums (k_p) sein. Sind nicht alle Initiator-moleküle schon bei geringen Umsätzen zerfallen, entstehen unterschiedlich lange Polymerketten und die Polydispersität steigt. Die entstehenden Radikale sollten dem Kettenende des inaktiven Polymers strukturell ähneln, da sie sonst möglicherweise nicht in der Lage sind, Monomermoleküle effektiv anzugreifen und eine Polymerkette zu starten. Dadurch sänke die Initiatoreffizienz und die über das Verhältnis von Monomer zum Initiator eingestellte Molmasse würde überschritten.

Die Initiierung der Polymerisation erfolgt durch die homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Halogenbindung des Initiator-moleküls (Abbildung 16a, S. 20). Das Halogenatom wird dabei auf den Metallkomplex übertragen und dessen Oxidationszahl dadurch erhöht. Das Initiatorradikal bindet an ein Monomermolekül, so daß dessen Vinylgruppe zum Radikalterminus des neuen Moleküls wird. Ein solches Molekül mit einem Radikalterminus wird als aktive Spezies bezeichnet. Je nach Reaktivität des Molekülradikals und der Geschwindigkeit seiner Deaktivierung werden durchschnittlich weniger als eins, eins oder mehrere Monomere inseriert. Durch Rückübertragung des Halogens auf das aktive Kettenende wird dieses deaktiviert (inaktive Spezies). Der oxidierte Metallkomplex mit dem aufgenommenen Halogenatom wird als Deaktivator bezeichnet (Abbildung 16b, S. 20). Das Gleichgewicht zwischen aktiver und inaktiver Spezies stellt sicher, daß die Konzentration der aktiven Spezies mit $\approx 10^{-7} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ so gering ist, daß Kettenabbruchreaktionen (Abbildung 16c, S. 20) vernachlässigbar werden. Dazu müssen die Geschwindigkeitskonstanten von Kettenwachstum (k_p), Aktivierung (k_{akt}) und Deaktivierung (k_{deakt}) aufeinander abgestimmt sein.

Die Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung einer wachsenden Kette (k_{deakt}) muß um mehrere Größenordnungen höher sein als die der Aktivierung. Das heißt, das Reaktionsgleichgewicht zwischen aktiver und inaktiver Spezies muß weit auf der Seite des Letzteren liegen. Einfluß darauf hat nicht nur das Redoxpotential des Komplexes, sondern auch seine Affinität zu Halogenen. Beide sind beeinflussbar durch die Wahl des Liganden. Er steuert durch sterische Effekte die Zugänglichkeit des Komplexes für die Halogenatome, die Neigung zur Komplexbildung und die Löslichkeit des Komplexes im Reaktionsmedium. Letztere macht Aktivator und Deaktivator erst für die aktiven Radikale verfügbar. Mangelnde Löslichkeit verhindert die Deaktivierung wachsender Polymerketten und mindert die Kontrolle der Reaktion. Für eine Zahl von aminkoordinierten Kupferkomplexen zeigt sich, daß unter vergleichbaren Bedingungen die Polymerisationsgeschwindigkeiten mit der Neigung der Cu(II)-Komplexe zur Reduktion steigen, das Redoxgleichgewicht also ein wenig zur aktiven Spezies verschoben ist⁸¹. Röntgenstrukturuntersuchungen an Bipyridin⁸² und Diiminkomplexen⁸³ des Kupfers belegen, daß es in der Oxidationsstufe (I) tetraedrisch und in Oxidationsstufe (II), durch das Halogen verzerrt trigonal bipyramidal von den Liganden koordiniert ist. Zweikernkomplexe treten ebenfalls auf.

Für einen kontrollierten Verlauf der Polymerisation spielt die Geschwindigkeit des Kettenwachstums ebenfalls eine Rolle. Sie ist um den Faktor 10^4 kleiner als die der Deaktivierung, so daß pro Aktivierungsschritt nur wenige Monomermoleküle an das aktive Kettenende addiert werden können. MATYJASZEWSKI et al.^{84c} nennt die in Tabelle 2, S. 21 aufgelisteten, typischen Werte der verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten.

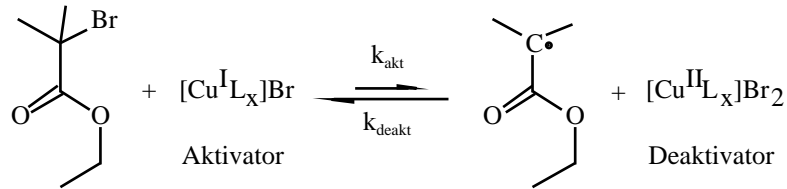


Abbildung 16a: Initiierung der Atom Transfer Radical Polymerisation am Beispiel von 2-Brom-2-methylpropion-säureethylester
L=Ligand

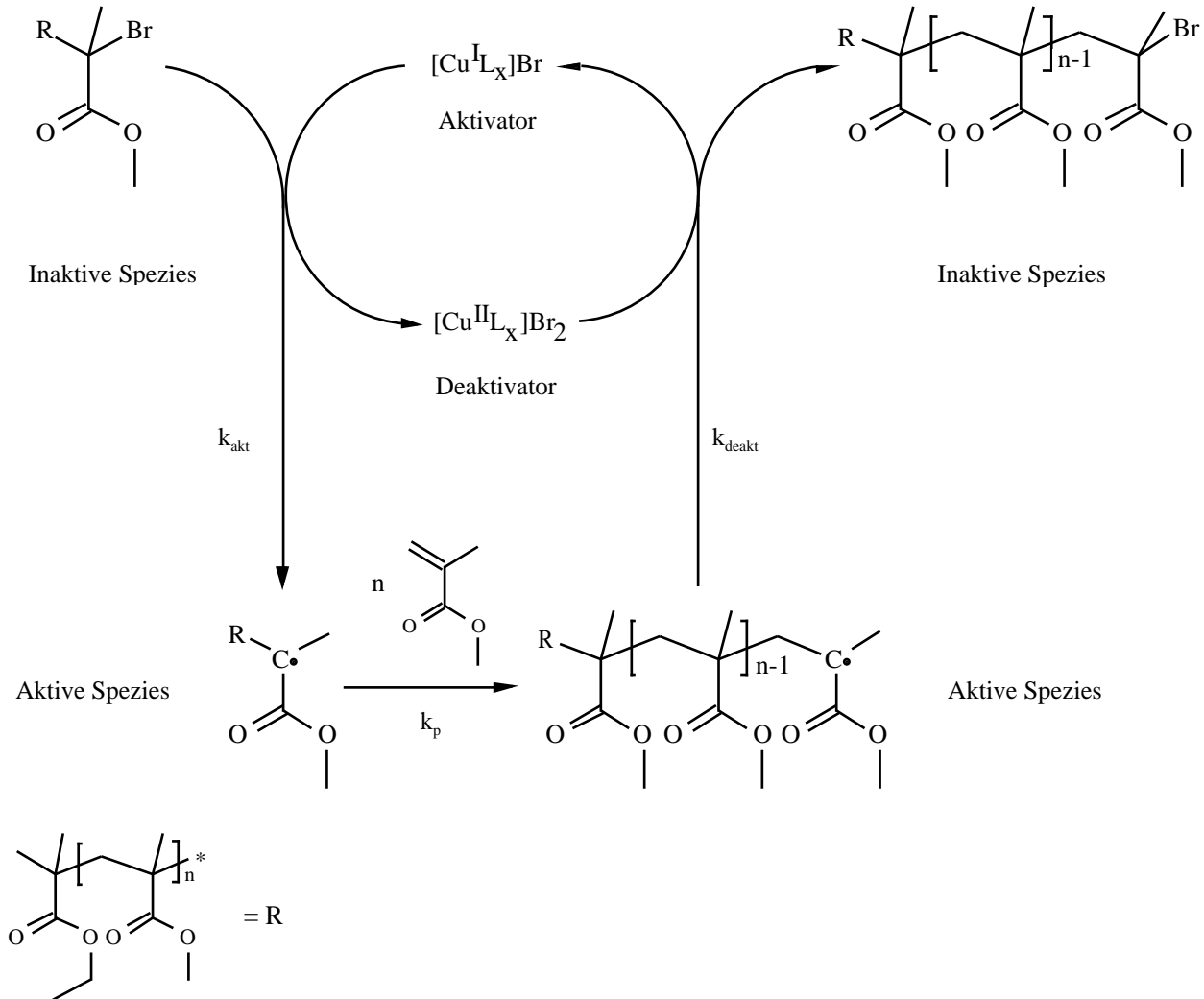


Abbildung 16b: Kettenwachstum/Propagation¹⁶ am Beispiel der ATRP von MMA mit CuBr
L=Ligand

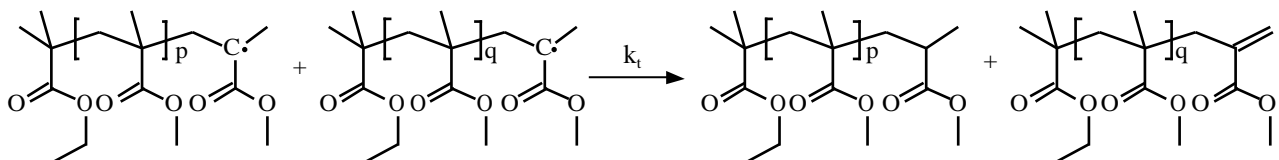


Abbildung 16c: Termination/Kettenabbruchreaktionen^{79b} einer ATRP von MMA durch Disproportionierung

Aus dem reziproken Produkt der Geschwindigkeitskonstanten mit den Konzentrationen der zugehörigen Spezies kann die Häufigkeit der entsprechenden Reaktionsschritte errechnet werden. Während eine Polymerkette in der freien radikalischen Polymerisation nach 1 s eine Kettenabbruchreaktion eingeht, verlängert sich ihre Lebensdauer in einer ATRP auf ca. 1 h^{74c}. Bei Verwendung des Systems Styrol/[Cu(dNbpy)₂]Br wird jede wachsende Polymerkette alle 20 s aktiviert, jedoch wird nur alle 120 s Monomer insertiert^{84a}. Die Poly(styrol)ketten terminieren nach 30 h. Solche Werte sind jedoch für jedes System anders.

Tabelle 2: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der freien radikalischen Polymerisation mit denen der ATRP^{84c}

Geschwindigkeitskonstante	Freie radikalische Polymerisation	ATRP
k_p (Wachstum)	$10^{3\pm 1} \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$10^{4\pm 1} \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_{akt} (Aktivierung)	--	$10^{0\pm 2} \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_{deakt} (Deaktivierung)	--	$10^{8\pm 1} \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k_t (Kettenabbruch)	$10^{7\pm 1} \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$10^{7\pm 1} \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Der radikalische Charakter der ATRP ist trotz anfänglicher Zweifel⁸⁵ anhand der Polymerisationen von Styrolen und (Meth-)Acrylaten nachgewiesen, denn die Gemeinsamkeiten mit der freien radikalischen Polymerisation sind zahlreich. So ähneln sich Chemoselektivität^{86,87b} (Copolymerisationsparameter, Einfluß von Radikalfängern⁸⁸), Stereoselektivität^{91b} (Taktizität) und Regioselektivität^{91b} der beiden Mechanismen deutlich. Durch Elektronen Spin Resonanz Messungen (ESR) sind Kupfer(II)-Komplexe und wachsende Radikalkettenenden nachweisbar⁸⁹. In geringem Maße treten Kombinations- und Disproportionierungsreaktionen zu Beginn einer ATRP auf, solange die Konzentration des Deaktivators noch gering und die der Radikalkettenenden noch hoch ist^{16,88a}. Modellreaktionen⁹⁰ mit chiralem 2-Brompropionsäuremethylester und [Cu(dNbpy)₂]Cl zeigen, daß der Ester racemisiert und Brom gegen Chlor ausgetauscht wird. Das dafür verantwortliche 2-(Propionsäuremethylester)radikal reagiert auch mit TEMPO. Die Reverse-ATRP stützt ebenfalls die Annahme eines radikalischen Mechanismus. Sie verwendet konventionelle Initiatoren wie AIBN⁸⁷ und Dibenzoylperoxid⁹¹ (BPO). Der zugefügte Kupfer(II)komplex [Cu^{II}L_x]Br₂ fängt die erzeugten Radikale ab und steht im Gleichgewicht mit dem in situ entstandenen Kupfer(I)komplex [Cu^IL_x]Br. Das Gleichgewicht der ATRP zwischen aktiver und inaktiver Spezies ist somit von beiden Seiten erreichbar^{90,92}.

Für die kupferbasierte ATRP eignen sich stickstoffhaltige Liganden besonders (Abbildung 17, S. 22). Der am längsten bekannte ist 2,2'-Bipyridin⁹³ **1**. Zur Verbesserung der Löslichkeit seiner Kupferkomplexe in unpolaren Solvenzien besitzen 2,2'-Bipyridinderivate in der 4- und 4'-Position langkettige Alkylreste⁹⁴. N-Alkylpyridylmethamine werden von HADDLETON et al.⁹⁵ verwendet. Vollständig methylierte Oligoamine wie das 1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetraamin **3** (HMTETA)⁹⁶ und sein Strukturisomer, das Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin **4** (Me₆TREN)⁹⁷ sind elektronenreich und komplexieren Kupferkationen stärker als die Bipyridinderivate. Ferner verbessern sie die Löslichkeit der Komplexe. Polymerisationen mit ihnen laufen daher schneller und bei niedrigeren Temperaturen, z.T. schon bei Raumtemperatur⁹⁷, ab. Generell gilt für stickstoffhaltige

Liganden, daß mit steigender Zahl der Koordinationsstellen des Liganden die Aktivität seiner Kupferkomplexe zunimmt und mit wachsender Länge der Kohlenwasserstoffbrücke zwischen den Stickstoffatomen fällt^{74b}. Optimal sind vier, das Kupferkation tetraedrisch umgebende Koordinationsstellen wie bei den Liganden **3** und **4**.

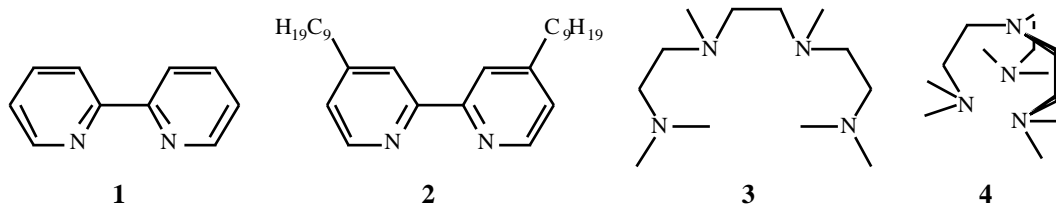


Abbildung 17: Liganden für ATR-Polymerisationen

1 2,2'-Bipyridin (bpy), **2** 4,4'-Dinonyl-2,2'-Bipyridin (dnbpy), **3** 1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetraamin (HMTETA), **4** Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin (Me₆TREN)

ATR-Polymerisationen können wie freie radikalische Polymerisationen in einer Vielzahl von Lösemitteln, in Substanz und in Emulsion⁹⁸ durchgeführt werden. Organische Solvenzien jeder Polarität sowie Wasser⁹⁹ und überkritisches CO₂¹⁰⁰ sind verwendbar. Solvenzien beeinflussen die Löslichkeit der Katalysatorkomplexe und der entstehenden Polymere, ferner verdünnen sie das Monomer und senken damit die Polymerisationsgeschwindigkeit.

$$R_p = k_p [M] [P_n^*] = k_p \frac{k_{akt}}{k_{deakt}} [I]_0 [M] \frac{[Cu^I]}{[Cu^{II}]}$$

$$\frac{k_{akt}}{k_{deakt}} = \frac{[P_n^*][Cu^{II}]}{[P_n - X][Cu^I]}$$

Gleichung 2: Geschwindigkeitsgesetz der ATRP

k_{akt} =Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung, k_{deakt} =Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung, $[P_n^*]$ =Konzentration der aktiven Spezies, $[P_n - X]$ =Konzentration der inaktiven Spezies, $[Cu^{II}]$ =Konzentration des oxidierten Katalysatorkomplexes, $[Cu^I]$ =Konzentration des reduzierten Katalysatorkomplexes, R_p = Reaktionsgeschwindigkeit, k_p =Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums, $[M]$ =Monomerkonzentration, $[I]_0$ =Initiatorkonzentration bei Reaktionsbeginn

Entsprechend Abbildung 16b, S. 20 wird für die Kinetik der ATRP angenommen, daß durch das Gleichgewicht zwischen aktiver und inaktiver Spezies die Konzentration der freien Radikale gering und konstant ist und dadurch Abbruchreaktionen vernachlässigbar sind. Daraus resultiert das Geschwindigkeitsgesetz der ATRP (Gleichung 2). Die Reaktion verläuft 1. Ordnung in Bezug auf Monomer, Initiator und Kupfer(I)komplex, sowie negativer 1. Ordnung bezogen auf den Deaktivatorkomplex. Abweichungen von dieser idealen Kinetik werden durch geringe Löslichkeit bzw. Konzentrationen von Aktivator und Deaktivator im Reaktionsmedium sowie ihren Wechselwirkungen mit Monomer und Solvens hervorgerufen.

Ohne Kupfer(II)komplex können die gestarteten Polymerketten nicht deaktiviert werden, so daß im frühen Stadium einer ATRP ein Teil der wachsenden Polymere Abbruchreaktionen eingeht. Erst nachdem ca. 5 % aller wachsenden Ketten Abbruchreaktionen erlitten haben^{74b}, ist im Reaktionsmedium einer ATRP genug Deaktivator entstanden, um das Gleichgewicht zwischen aktiver und inaktiver Spezies (Abbildung 16b, S. 20) zu etablieren. Mehr als 90 % aller Polymerketten

wachsen im Frühstadium jedoch ungestört weiter. Nach dem schnellen Anstieg von $[\text{Cu}^{\text{II}}]$ zu Beginn einer ATRP steigt $[\text{Cu}^{\text{II}}]$ mit dem Fortschreiten der Polymerisation langsam weiter, während $[\text{Cu}^{\text{I}}]$ sinkt¹⁰¹. Ferner schränkt die zunehmende Viskosität die Beweglichkeit der Polymerketten ein, so daß deren Kettenenden nicht mehr aufeinandertreffen. Dadurch nähern sich die Kettenlängen der wachsenden Polymere immer mehr an, so daß die Uneinheitlichkeit mit steigendem Umsatz sinkt. Ein reaktiver Deaktivator, der das oben beschriebene Gleichgewicht zur Seite der inaktiven Spezies zieht ($k_{\text{deakt}} \gg k_{\text{akt}}$), engt ebenfalls die Kettenlängenverteilung ein. Der mathematische Zusammenhang lautet:

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1 = \frac{k_p [\text{I}]_0}{k_{\text{deakt}} [\text{Cu}^{\text{II}}]} \left(\frac{2}{p} - 1 \right)$$

Gleichung 3: Beschreibung der Uneinheitlichkeit U der ATRP^{74b}

p =Umsatz, M_w =Gewichtsmittel, M_n =Zahlenmittel, k_p =Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums, $[\text{I}]_0$ =Initiatorkonzentration bei Reaktionsbeginn, k_{deakt} =Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung, $[\text{Cu}^{\text{II}}]$ =Konzentration des oxidierten Katalysatorkomplexes

Die Uneinheitlichkeit steigt dagegen mit der Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums¹⁰² (k_p) und der Konzentration des zugegebenen Initiators. Der Polymerisationsgrad eines Polymers ist, unter Vernachlässigung der seltenen Abbruchreaktionen^{74b}, durch das Verhältnis der Stoffmengen von Monomer und Initiator zu Polymerisationsbeginn sowie vom Umsatz festgelegt:

$$P_n = \frac{[\text{M}]_0}{[\text{I}]_0} * p$$

Gleichung 4: Abhängigkeit des Polymerisationsgrades P_n von Monomer- $[\text{M}]_0$ und Initiatorkonzentration $[\text{I}]_0$ zu Beginn der Polymerisation und vom Umsatz p ^{74b}

Nach dem Verbrauch des Monomers bleiben die inaktiven Kettenenden erhalten. Die Polymerketten stehen dadurch als Makroinitiatoren für die ATRP anderer Monomere zur Verfügung. Di- und Triblockcopolymere sind somit einfach zugänglich^{99a,103}. Mit multifunktionalen Initiatoren sind komplexe Topologien möglich. Sternpolymere¹⁰⁴ gehen von vier- bis zwölfarmigen Initiator-molekülen aus. Für Kammpolymere¹⁰⁵ und hochverzweigte Polymere¹⁰⁶ sind Monomere mit Initiatorgruppen notwendig. Die inaktiven Endgruppen können vielfältig funktionalisiert werden¹⁰⁷. Durch Initiatoren mit funktionellen Gruppen ist auch der Anfang einer Polymerkette veränderbar.

Diese Vielseitigkeit macht die ATRP wirtschaftlich interessant^{108,109}. Funktionsmaterialien wie Blockcopolymere, Kammpolymere usw. mit Eigenschaften, die sonst nur durch Verschnitt mit verschiedenen Polymeren erreichbar sind, wären durch ATRP konkurrenzfähig produzierbar. Selbsterweichende Kunststoffe oder Lackadditive sind Beispiele. Durch ihre Ähnlichkeit mit der freien radikalischen Polymerisation können Standardproduktionsanlagen verwendet werden. Die Entfernung des Schwermetallkomplexes ist notwendig, um medizinische und umweltrelevante Risiken, sowie Verfärbungen des Produktes zu vermeiden. Großtechnisch ist Katalysatorentfernung seit langem in der Anwendung. Die ATRP wird sicher nicht für Comodity-Polymere eingesetzt werden, aber auch nicht auf kostenintensive Nischenanwendungen beschränkt bleiben.

2.4 Polymerbeschichtete Oberflächen

Polymere werden auch zur Veränderung von Oberflächeneigenschaften verwendet¹¹⁰. Implantationsmedizin^{111a}, Drucktechnik, Luftfahrt, Optronik und Mikroelektronik sind Bereiche, in denen polymerbeschichtete Oberflächen Produkte verbessern oder erst ermöglichen¹¹². So erhöht eine wenige Nanometer dicke Polymerschicht die Lebensdauer von Festplatten¹¹³. Wenige Mikrometer große Glaskugeln verhindern bei der Produktion von Poly(ethylterephthalat)filmen deren Zusammenhaften und erlauben so höhere Produktionsgeschwindigkeiten. Eine Beschichtung mit Poly(acrylsäure) macht die Glaskugeln durch das Polymer benetzbar und verhindert dadurch Hohlräume zwischen Matrix und Füllstoff, die den Kunststoffilm schwächen^{9,40}.

Oberflächen können auf mehreren Wegen mit Polymeren versehen werden (Abbildung 18). Durch die LANGMUIR-BLODGETT-Methode, Plasmaabscheidung, Aufsprühen, Aufschleudern usw. sind Blockcopolymere einfach abscheidbar. Diese Blockcopolymere können mit einem Block oder mit funktionellen Gruppen an eine Oberfläche physisorbieren¹¹⁴. Solches *Coating* erzeugt jedoch z.T. inhomogene Filme durch die Bildung von Polymerinseln und Polymerketten, die nur eine oder wenige Verbindungen zur Oberfläche besitzen (*Mushroom*). Dadurch bilden sie eine Diffusionsbarriere, so daß die maximale Beladung mit Polymer auf ungefähr $0,1 \text{ Ketten} \cdot \text{nm}^{-2}$ und eine Filmdicke von $5 \mu\text{m}$ begrenzt ist¹¹⁵. Adsorbierte Polymerfilme sind gegenüber mechanischen und thermischen Belastungen empfindlich und können durch Lösemittel desorbiert werden¹¹³.

Grafting To bezeichnet die Reaktion von reaktiven Endgruppen bereits existierender Polymerketten mit oberflächengebundenen, funktionellen Gruppen. Durch die kovalente Bindung sind diese fester als beim *Coating* mit der Oberfläche verbunden. PENN et al.¹¹⁶ verwendet diese Technik, um Poly(styrol) mit Aminendgruppen auf mit Epoxygruppen versehenes Silika aufzupfropfen. Andere Autoren verwenden neben Silika¹¹⁷ u.a. Glasfasern³⁷, Aluminiumoxid¹¹⁸ und Ruß¹¹⁹. Die Konzentration von Polymerketten an der Oberfläche steigt durch die Anbindung jedoch schneller als in Lösung. Bereits gepfropfte Ketten schirmen die Oberfläche sterisch ab, so daß gelöste Polymerketten nicht mehr zur Oberfläche gelangen können (Abbildung 18a).

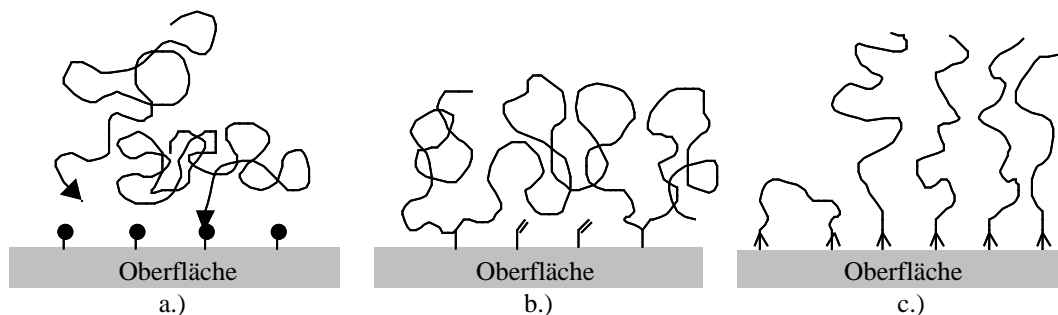


Abbildung 18: Schematische Darstellung verschiedener Fixierungen von Polymeren auf Oberflächen
 a.) *Grafting To* (links: zur Oberfläche diffundierende Polymerkette, rechts: bereits adsorbierte Kette in *Mushroom*-Konformation; Kreise und Dreiecke symbolisieren reaktive Gruppen), b.) *Grafting To*: über polymerisierbare Gruppen auf der Oberfläche kovalent angebundener Polymerketten, c.) *Grafting From*-Polymerisation (die Pfeile stellen oberflächengebundene, initiiierende Gruppen dar, links ist ein Kettenabbruch durch Radikalkombination dargestellt)

Eine Variante der *Grafting To*-Polymerisation verwendet Silane mit polymerisierbaren Gruppen als Brücke zwischen Oberfläche und Polymermatrix. Makroskopische⁴⁸ und nanoskopische¹²⁰ Aluminiumoxidpartikel, Glasfasern¹²¹, Metalloxide⁵⁸, Silika^{73,122} und Silikate¹²³ sind mit MPS auf diese Art an Polymermatrizes dauerhaft anbindbar (Abbildung 18b, S. 24).

Grafting From-Polymerisationen starten von mit Initiatoren funktionalisierten Oberflächen. EASTMOND et al.^{14,36} befaßt sich mit radikalischen Polymerisationen von Styrol und MMA von Glas-kugeloberflächen. Die Fixierung der initiiierenden Gruppen geschieht durch Chlorierung mit anschließender, mehrstufiger Funktionalisierung mit α -Haloketonen oder Peroxosäuren. Auf Calciumcarbonat¹²⁴ werden Azoinitiatoren immobilisiert, die an beiden Enden mit Phosphorsäuregruppen ionische Bindungen zu den Carbonatanionen bilden. Silika wird als Substrat für *Grafting From*-Polymerisationen verwendet, Gold¹²⁵ ebenso. Um Chromatographiematerial zu erhalten, mit dem die Trennung von isotaktischen und syndiotaktischen PMMA möglich ist, addiert CHALLA et al.¹²⁶ Phenylmagnesiumbromid an die Vinylgruppen von auf Silika fixiertem MPS. Dieser Initiator erzeugt isotaktisches PMMA, das kovalent an das Silika gebunden ist. Freie radikalische¹²⁷, lebende kationische¹²⁸ sowie ringöffnende¹²⁹ Polymerisationen und ringöffnende Metathese-Polymerisationen¹³⁰ auf diversen Oberflächen¹³¹ werden von TSUBOKAWA et al. beschrieben. Silane mit Azogruppen¹³² setzt RÜHE et al.^{15,76} für freie radikalische Polymerisationen von Silika ein. Molekulargewicht und damit die Dicke der aufgepfropften Polymerfilme sind durch freie radikalische Polymerisationen nur begrenzt einstellbar, segmentierte Beschichtungen durch Blockcopolymeren gar nicht möglich.

Anionische¹³³ und kationische¹³⁴ lebende *Grafting From*-Polymerisationen bieten dagegen die Möglichkeit, Molekulargewicht und Zusammensetzung gepfropfter Polymerfilme vorzugeben. Ihre Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und vielen funktionellen Gruppen macht ihre Anwendung jedoch schwierig. „Lebende“/kontrollierte radikalische Polymerisationen von Oberflächen sind für die Darstellung definierter Beschichtungen daher interessanter. So sind Polymerisationen nach RAFT-¹³⁵ und ATRP-Mechanismus^{17a-b,136}, sowie mit TEMPO-Derivaten¹³⁶ möglich. Aufgrund ihrer Vielseitigkeit¹¹¹ wird die ATRP für Pfropfungen hydrophiler¹³⁷, hydrophober¹⁷ und nachträglich funktionalisierbarer¹³⁸ oder vernetzbarer¹³⁹ Homopolymere, für Diblock-¹⁴⁰ und Triblockcopolymeren¹⁴¹ in wäßrigen¹⁴² und unpolaren Medien auf Silika¹⁴³, Silikaten¹⁴⁴, Silicium-¹⁴⁵ und Goldwafern^{99b,146}, Cellulose¹⁴⁷ und anderen Materialien¹⁴⁸ eingesetzt. Nanopartikel aus CdSe¹⁴⁹, CdS¹⁵⁰, Gold^{19,151} und Silika¹⁵² sind in der selben Weise mit Polymerhüllen beschichtbar. Planare Substrate^{136,153} haben gegenüber Partikeln den Nachteil, daß sie nur eine kleine Oberfläche bereitstellen und die gepfropften Mengen nicht für Abspaltung und Analyse des Polymers ausreichen. Der Grund ist, daß die Menge des gepfropften Polymers bezogen auf das Gewicht des Substrates mit der verfügbaren Oberfläche steigt¹⁵⁴.

Grafting From-Polymerisationen erlauben eine hohe Pfropfdichte der Polymere, so daß die Ketten gezwungen werden, als Polymerbürsten eine gestreckte Konformation einzunehmen¹⁵⁵. Die räumliche Nähe aktiver Radikalkettenenden begünstigt Kettenabbruchreaktionen (Abbildung 18c, S. 24), die die Polydispersität erhöhen. Die Zahl der freien Radikale kann durch Zusatz eines Kupfer(II)komplexes¹⁵⁶ oder mit einem freien Initiator¹³⁶ gesenkt werden.

3. Aufgabenstellung

„Lebende“/kontrollierte radikalische *Grafting-From*-Polymerisationen nach dem Mechanismus der Atom Transfer Radikal Polymerisation erlauben es, Polymerbürsten mit einstellbarem Molekulargewicht und enger Kettenlängenverteilung auf Oberflächen zu pflanzen. Diese von HALLENSLEBEN et al.^{17a,b} patentierte Methode wurde bereits auf Silikapartikel^{143b}, Silika-¹⁸ und Goldnanopartikel^{19,151a}, delaminierten Montmorillonit¹⁴⁴ und anderen Oberflächen angewendet. Das Ziel dieser Arbeit ist der Transfer dieser Arbeitsweise auf oxidische Partikel im Mikrometermaßstab. Als Substrate werden Kalk-Natronsilikatglaskugeln mit Durchmessern im Bereich von <1-70 μm und zum Vergleich das Chromatographiematerial *Alumina B Activity Super I* mit Partikeldurchmessern von 50-200 μm verwendet.

Zur Immobilisierung von ATRP-Initiatorgruppen auf den Substratoberflächen sollen Initiator-moleküle dargestellt werden, die über eine Initiatorkopfgruppe, ein Distanzstück (Spacer), z.T. über eine spaltbare Sollbruchstelle und über eine Ankergruppe verfügen (Abbildung 19). Geplant ist, daß die Initiatoren in den Immobilisierungen vorausgehenden Synthesen dargestellt werden. Die Immobilisierung erfolgt durch Reaktionen zwischen den Chlor- bzw. Methoxysilanankergruppen der Initiator-moleküle und den auf den Substratoberflächen vorhandenen Hydroxylgruppen (Abbildung 19). Homo- und Blockcopolymeren sollen dann durch *Grafting-From*-ATRP gepfropft und anschließend zur Analyse von den Substraten abgespalten werden. Die Trennung der Polymerketten von den Substratoberflächen soll durch Spaltung der Sollbruchstellen der Initiatoren erfolgen.

Die Bestimmung der Molmassen und Uneinheitlichkeiten abgespaltener Polymere in Abhängigkeit vom Umsatz soll zeigen, ob die *Grafting-From*-Polymerisationen auf den Substraten kontrolliert gemäß dem ATRP-Mechanismus verlaufen. Vergleichende Analysen der unbehandelten und gepfropften Substrate u.a. durch Rasterelektronenmikroskopie werden klären, ob die Partikeloberflächen durch gepfropfte Polymere sicht- und meßbar verändert werden.

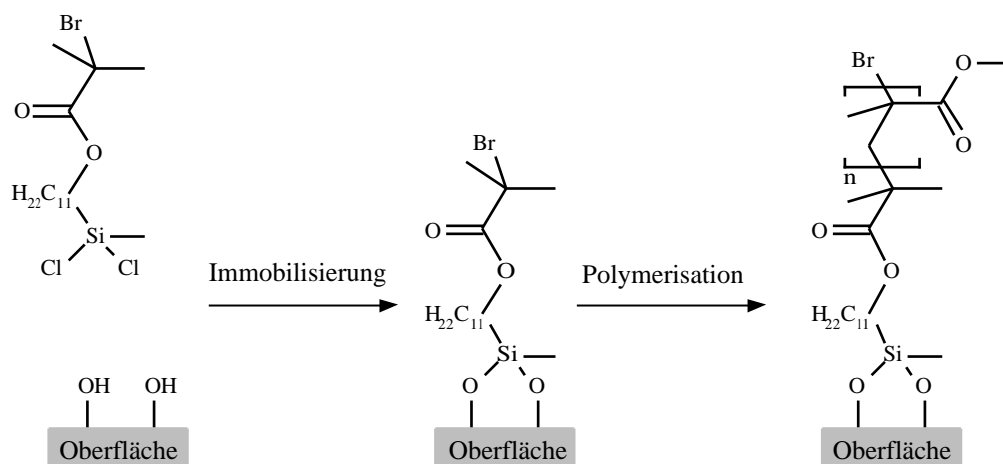


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Immobilisierung von Initiator-molekülen mit anschließender *Grafting-From*-ATRP am Beispiel des Initiators 2-Brom-2-methylpropionsäure-(11'-dichlormethylsilylundecyl)ester mit anschließender Polymerisation von MMA

4. Verwendete Untersuchungsmethoden

4.1 DRIFT-Spektroskopie

Die *Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform* Spektroskopie¹⁵⁷ (DRIFT-Spektroskopie) erlaubt die Analyse pulverförmiger, rauher und polykristalliner Proben, die mit IR-Transmissionspektroskopie nur unzureichend analysierbar sind. Diese Technik eignet sich für oberflächensensitive Untersuchungen, kommt ohne Probenpräparation aus und arbeitet daher zerstörungsfrei. Eingestrahktes IR-Licht kann auf mehrere Arten mit einer pulverförmigen Probe in Wechselwirkung treten. Es kann einfach und mehrfach direkt von der Probenoberfläche reflektiert werden. Dieser Teil des Lichtstrahls wird nicht adsorbiert und enthält daher keine Informationen. Ein geringer Teil des Strahls wird von den Partikeln in der Probe adsorbiert und der nicht adsorbierte Teil diffus wieder abgestrahlt. Aus diesem Anteil wird das DRIFT-Spektrum gewonnen. Durch die vielen, unterschiedlich ausgerichteten Partikel ist die Abstrahlung isotrop. Sie wird durch den Probenhalter umgebende Ellipsoid-Spiegel fokussiert und danach in den Strahlengang eines FTIR-Spektrometers geleitet. Die direkt reflektierten Lichtstrahlen ohne Informationsgehalt werden zur Seite geleitet. Die Intensität der diffusen Reflexion ist sehr gering. DRIFT-Meßapparaturen können schnell und einfach in den Probenraum eines FTIR-Spektrometers eingesetzt werden. Um Störungen des direkt reflektierten Lichtes zu mindern, wird die Probe in nicht adsorbierendem KBr vermessen. Die Lage der Banden entspricht weitgehend der der Transmissions- und Adsorptionsspektren. Starke Adsorptionsbanden in DRIFT-Spektren sind jedoch zu höheren Wellenzahlen verschoben. Quantitative Auswertungen von DRIFT-Spektren sind durch Umrechnung der Spektren mit Hilfe der *Kubelka-Munk*-Theorie möglich.

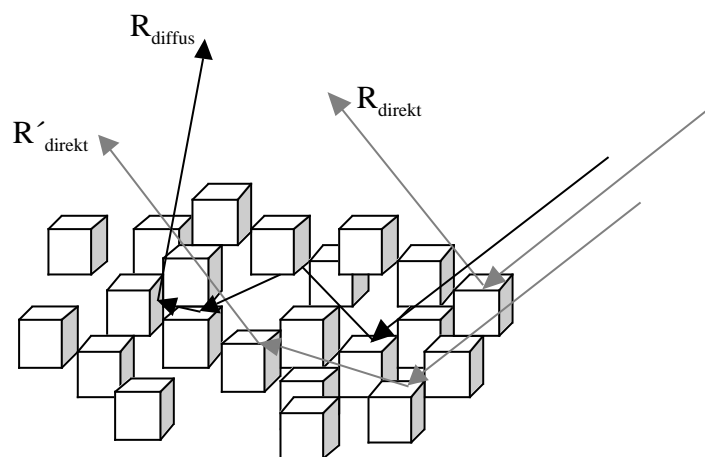


Abbildung 20: Schematische Darstellung der verschiedenen Arten der Reflexion von IR-Licht in einer pulverförmigen Probe (die Pfeile symbolisieren die Strahlengänge des IR-Lichtes, die Quader Partikel der Probe)

4.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Treffen schnelle Elektronen auf Materie, treten sie auf verschiedene Weise in Wechselwirkung mit ihr¹⁵⁸. Eingestrahkte Primärelektronen heißen Rückstreuielektronen, wenn sie einfach reflektiert werden. Sie haben nur wenig ihrer Energie an die Probe abgegeben. Sekundärelektronen

haben eine Energie von weniger als 50 eV ($8 \cdot 10^{-21}$ kJ). Ein Teil entsteht durch inelastische Stöße von Primärelektronen an Atomen der Probe. Häufiger jedoch sind von Primärelektronen aus oberflächennahen Atomen herausgeschlagene Elektronen. Sekundär- und Rückstreuelektronen werden in Rasterelektronenmikroskopen zur Bilderzeugung genutzt. Szintillationsdetektoren wandeln die erfaßten Elektronen in Lichtquanten um, die durch Photomultiplier vervielfacht werden. Die Signalintensität wird als Helligkeit der Bildpunkte auf dem Bildschirm dargestellt. Sekundärelektronen treffen aus unterschiedlich hohen Bereichen der Probe auf den Detektor und ergeben pseudodreidimensionale Bilder mit enormer Tiefenschärfe. Da nicht leitfähige Proben durch die Primärelektronen negativ aufgeladen werden, müssen sie mit einem leitfähigen, einige Nanometer dicken Überzug aus Graphit oder Gold bedampft oder besputtert werden. Der Elektronenstrahl würde sonst von der Probe abgelenkt werden.

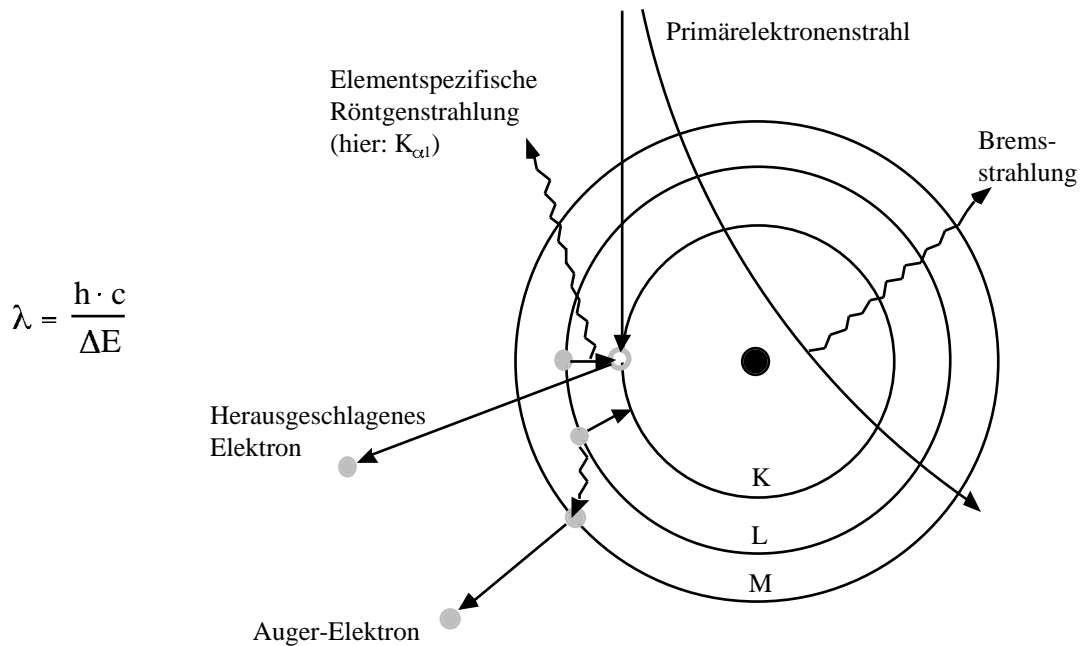
4.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Eingestrahlte Primärelektronen können in Atomen der Probe Elektronen aus einer kernnahen Elektronenschale herausschlagen oder in das Leitungsband anheben (Abbildung 21, S. 29). Dadurch befindet sich das Atom in einem angeregten Zustand. Die entstandene Vakanz wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale unter Abgabe eines Röntgenquants aufgefüllt^{158,159}. Seine Energie entspricht genau der des Elektronenübergangs und ist elementspezifisch⁷ (*Moseleysches-Gesetz*). Die gemessene Wellenlänge des Röntgenquants ist umgekehrt proportional zu seiner Energie (Gleichung 5, S. 29).

Die gemessenen Emissionslinien werden nach der aufzufüllenden Elektronenschale K-, L- und M-Linien genannt. Nachgestellte Indizes geben an, aus welcher äußeren Schale und welchem Energieniveau das auffüllende Elektron stammt. Die Eindringtiefe der Primärelektronen steigt mit der Energie der eingestrahnten Elektronen und der reziproken Dichte der Probe.

Die beim Auffüllen einer Vakanz freiwerdende Energie ΔE kann auch zum Herauslösen eines Elektrons aus einer äußeren Schale (z.B. L-Schale) ohne Strahlungsemission genutzt werden. Diese Sekundärelektronen heißen Auger-Elektronen. Durch das Abbremsen der Primärelektronen im elektrischen Feld der Atomkerne entsteht die kontinuierliche Bremsstrahlung. Sie umfaßt das gesamte Spektrum der eingestrahnten Elektronen. Aus ihrem kontinuierlichen Spektrum ragen die element-spezifischen Emissionslinien heraus.

Energiedispersive Röntgenspektrometer messen die Energien aller abgestrahlten Röntgenphotonen gleichzeitig. Diese Spektrometer werden in Einheit mit Rasterelektronenmikroskopen betrieben. Die Detektoren bestehen aus Lithium-gedriftetem Silicium und setzen die Energie auftreffender Photonen in elektrische Impulse um. Moderne Geräte arbeiten fensterlos im Ultrahochvakuum und können leichte Elemente ab Kohlenstoff ($Z=6$) nachweisen. Als Meßmethoden stehen die Gesamtflächenmethode und die Punktmeßmethode zur Verfügung. Die erste analysiert das gesamte im REM aufgenommene Bild, letztere dagegen nur kleine Bereiche der Probe.



Gleichung 5 (links): Zusammenhang zwischen Wellenlänge λ und der Energie eines Röntgenquants
 h =Plancksches Wirkungsquantum, c =Lichtgeschwindigkeit

Abbildung 21 (rechts): Elementarprozesse bei der Wechselwirkung zwischen Primärelektronen und Atomen der Probe^{158,159}

K, L, M bezeichnen die jeweiligen Elektronenschalen; die grauen, gefüllten Kreise stellen Elektronen dar, der graue Ring symbolisiert eine Vakanz in der K-Elektronenschale, der schwarze, gefüllte Kreis steht für den Atomkern

4.4 Die Brunauer-Emmett-Teller Methode (BET-Methode)

Die Größe der Oberflächen hochporöser Materialien kann durch Adsorption von Gasen auf der Probenoberfläche ermittelt werden¹⁶⁰. Dazu wird die Zahl N der als dichte Monolage auf der Probenoberfläche (Adsorbens) adsorbierten Adsorbatmoleküle bestimmt. Da Platzbedarf des Adsorbates A und die Probenmasse bekannt sind, kann durch Multiplikation mit N die spezifische Oberfläche O der Probe berechnet werden (Gleichung 6). Diese wird üblicherweise auf eine Probenmasse von 1 g bezogen.

$$O = N \cdot A$$

Gleichung 6: Zusammenhang zwischen der Zahl N adsorbierter Moleküle und der Oberfläche O einer Probe¹⁶⁰

Die Adsorption von Gasen bleibt jedoch nicht auf eine fest gebundene, d.h. chemisorbierte, Monolage beschränkt. Weitere, nur durch schwache Van-der-Waals Kräfte verbundene Moleküllagen physisorbieren auf der Monolage, so daß eine genaue Bestimmung von O nach Gleichung 6 erschwert wird. Chemisorbierte und physisorbierter Moleküllagen müssen unterschieden werden können. Dazu wird bei konstanter Temperatur die adsorbierte Gasmenge in Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes des Adsorbates aufgenommen. Damit N nur durch den Platzbedarf A der Adsorbatmoleküle beeinflusst wird, darf dieser nur durch intermolekulare Wechselwirkungen, d.h. ihren Van-der-Waals-Radius bestimmt werden. Starke Wechselwirkungen mit der Adsorbensober-

fläche müssen vermieden werden. Daher wird häufig Stickstoff als Adsorbat eingesetzt und die Adsorptionsisothermen bei 77 K aufgenommen.

Die Bildung einer vollständigen Monolage in den aufgenommenen Adsorptionsisothermen ist als Plateau bei geringen Gleichgewichtsdrücken sichtbar. Der Übergang zur zweiten Moleküllage erscheint je nach Adsorbens und Adsorbat als mehr oder weniger steiler Anstieg zu einem zweiten Plateau. Da die Physisorption weiterer Moleküllagen schon beginnen kann während die darunter liegende physisorbierte Moleküllage noch nicht vollständig ist, können die einzelnen Stufen ineinander übergehen. Der BET-Methode liegen folgende Annahmen zugrunde:

- Es gibt N Adsorptionsstellen auf der Probenoberfläche
- Jedes chemisorbierte Molekül stellt eine Adsorptionsstelle für je ein physisorbiertes Molekül dar. Jedes physisorbierte Molekül ist eine Adsorptionsstelle für genau ein Molekül in der darüber liegenden Schicht
- Die physisorbierten Moleküle in der zweiten und allen darüber liegenden Schichten verhalten sich wie eine Flüssigkeit, ihr Energiegehalt ist gleich
- Intermolekulare Wechselwirkungen werden in allen Schichten ignoriert

Die spezifische Oberfläche/BET-Oberfläche einer Probe ergibt sich aus der Multiplikation des Volumens der chemisorbierten Monolage V_m , der Avogadro-Konstante N_A und dem Platzbedarf eines Adsorbatmoleküls A (Gleichung 7). Für Stickstoff ist $A=1,62 \mu\text{m}^2$.

$$O = V_m * N_A * A$$

Gleichung 7: Berechnung der BET-Oberfläche¹⁶⁰ O

Das Volumen der chemisorbierten Monolage V_m wird aus der linearen Gleichung für BET-Isothermen erhalten und kann sowohl aus der Steigung a als auch aus dem Schnittpunkt b der resultierenden Gerade mit der y-Achse erhalten werden:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} * \frac{P}{P_0}$$

$$y = b + ax$$

Gleichung 8: BET-Isotherme in linearer Form einer Gradengleichung des Typs $y=b+ax$ ¹⁶⁰

V =Gesamtvolumen des adsorbierten Gases, P =Gasdruck, P_0 =Gleichgewichtsdruck, V_m =Volumen der chemisorbierten Monolage, C =Konstante (abhängig von der Adsorptionenthalpie des Adsorbates)

Für BET-Messungen müssen der Gleichgewichtsgasdruck P_0 und die Menge des adsorbierten Gases bestimmt werden. Meistens werden nach und nach definierte Gasvolumina in den auf 77 K gekühlten Probenraum geleitet. Nach Erreichen des Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichtes wird P_0 im verschlossenen Probenraum gemessen. Mit Hilfe des idealen Gasgesetzes, der eingeleiteten Gasmenge und des vorher bestimmten Totvolumens wird die adsorbierte Gasmenge berechnet. Seltener verwendete Methoden ermitteln die Massenzunahme oder die veränderte Zusammensetzung eines durch die Probe geleiteten N_2 /He-Gemisches durch die Adsorption. Mittlere Porengröße und Porengrößenverteilung einer Probe können ebenfalls mit der BET-Methode bestimmt werden.

5. Untersuchungen an gepfropften Micro Glass Beads und Spherglass 3000

5.1 Vorbereitung der Glaskugeln

Nicht poröses Glas besitzt im unbehandelten Zustand nur eine geringe Konzentration von Silanolgruppen auf der Oberfläche; die Angaben schwanken zwischen $1,3 \text{ SiOH} \cdot \text{nm}^{-2}$ (OTTENBRITE et al.³⁹) bis $15 \text{ SiOH} \cdot \text{nm}^{-2}$ (ARKLES³⁸). Kugeln haben, bezogen auf ihr Volumen, nur kleine Oberflächen. Auf den glatten Oberflächen der Glaskugeln sind daher weniger Silanolgruppen vorhanden als auf chemisch vergleichbar aufgebauten, strukturierten Partikeloberflächen. Damit sind nur geringe Mengen an gepfropftem Polymer zu erwarten. Zur Erhöhung der Konzentration von Silanolgruppen auf Glasoberflächen sind in der Literatur verschiedene Methoden beschrieben.

BASELGA et al.⁴² und AZNAR et al.¹⁶¹ rehydrieren Glasfaseroberflächen durch das Erhitzen der Substrate in 1 M HCl. AZNAR et al. vergleicht dieses Vorgehen zusätzlich mit dem Erhitzen einer anderen Probe Glasfasern in Wasser. Die Analyse der FTIR-Spektren der so behandelten Glasfasern zeigt, daß die Intensitäten der IR-Banden des durch Wasserstoffbrückenbindungen gebundenen (3425 cm^{-1}) und des freien Wassers (3250 cm^{-1}) mit der Aggressivität der Vorbehandlung zunehmen. Die Autoren stellen folgende Reihe der genannten Intensitäten auf: unbehandelt < Wasser < HCl (1 h) < HCl (3 h). Sie schließen daraus, daß aggressive Vorbehandlungen die Zahl der Silanolgruppen auf Glasoberflächen erhöhen. Die $\nu(\text{O-H})$ -Valenzschwingung der vicinalen Hydroxylgruppen mit Wasserstoffbrückenbindungen um 3690 cm^{-1} ist nur nach Erhitzen in Salzsäure zu sehen, gleiches gilt für die $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Beugeschwingung des Wassers bei 1620 cm^{-1} . Neben den Banden der verschiedenen O-H-Bindungen sind Veränderungen der Schwingungen der Disiloxanbrücken von den Autoren beobachtet worden, die sie auf das Auswaschen von Al^{3+} -Ionen zurückführen.

OTTENBRITE et al.^{39,40} untersucht die Konzentration von Silanolgruppen auf geätzten Glaskugeln, die mit verschiedenen Substanzen vorbehandelt werden. Hydroxidionen spalten Disiloxaneinheiten zu Silanolgruppen und (Si-O)-Anionen, welche dann mit Wasser ebenfalls zu Silanolgruppen reagieren¹⁶². Die Kugeln besitzen einen Durchmesser von 2-3 μm und eine Oberfläche von ca. $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Für unbehandelte Glaskugeln wird eine Konzentration von ca. $1,3 \text{ SiOH} \cdot \text{nm}^{-2}$ angegeben. Die Zahl der ermittelten SiOH pro nm^2 steigt mit dem basischen Charakter der Vorbehandlung gemäß der Reihe HCl (ca. $0,6 \text{ SiOH} \cdot \text{nm}^{-2}$) < unbehandelt < NH_4OH (ca. $2,0 \text{ SiOH} \cdot \text{nm}^{-2}$) < NaOH (ca. $2,5 \text{ SiOH} \cdot \text{nm}^{-2}$). Die Glaskugeln werden von OTTENBRITE et al.^{39,40} jeweils 10 min in 1 M Lösungen bei RT für 48 h vorbehandelt. FTIR-Spektren werden vom Autor nicht angegeben.

Um die Zahl der Silanolgruppen an der Glasoberfläche zu steigern, werden in dieser Arbeit die verwendeten Glaskugeln nach der Methode von OTTENBRITE et al.^{12,40,163} in wäßriger Natriumhydroxidlösung erhitzt. Zur Untersuchung des Einflusses dieser Vorbehandlung wird die Reaktionszeit zwischen 15 min und 4 h variiert (Tabelle 3, S. 32). Die Konzentration der wäßrigen, basischen Lösung beträgt $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ⁴⁰ und $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ¹⁶⁴. Ferner wird je eine Probe Glaskugeln 1 h lang in deion. Wasser erhitzt und eine weitere 1 h bei RT in Piranha-Lösung ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, 1:2 v/v) stehen gelassen.

Tabelle 3: Vorbehandlungen von Glaskugeln der Typen *Spheriglass 3000** (SG3000) und *Micro Glass Beads** (MGB) zur Erhöhung der Silanolgruppenkonzentration auf ihrer Oberfläche

Präparat*	Eingesetztes Substrat*	Präparatzusammensetzung nach Vorbehandlung	Art der Vorbehandlung	Dauer [min]	c(NaOH) _{aq} [mol·l ⁻¹] ^{aq}
SG3000 1	SG3000	--	Keine	--	--
SG3000 2	SG3000	SG3000	Erhitzen in deion. Wasser ¹	60	--
SG3000 3	SG3000	SG3000	Piranha-Lösung bei RT ²	60	--
SG3000-OH 1	SG3000	SG3000-OH	Erhitzen in NaOH-Lösung ³	15	0,1
SG3000-OH 2	SG3000	SG3000-OH	Erhitzen in NaOH-Lösung ³	15	4,0
SG3000-OH 3	SG3000	SG3000-OH	Erhitzen in NaOH-Lösung ³	30	4,0
SG3000-OH 4	SG3000	SG3000-OH	Erhitzen in NaOH-Lösung ³	60	4,0
SG3000-OH 5	SG3000	SG3000-OH	Erhitzen in NaOH-Lösung ³	120	4,0
SG3000-OH 6	SG3000	SG3000-OH	Erhitzen in NaOH-Lösung ³	240	4,0
MGB-OH	MGB	MGB-OH	Erhitzen in NaOH-Lösung ³	240	4,0

¹ Reaktionsbedingungen: m(SG3000)=10,00 g, T=100 °C, t=60 min, c(NaOH)_{aq} [mol] s. Spalte 6, Solvens: Wasser

² Reaktionsbedingungen: m(SG3000)=10,06 g, T=RT, t=60 min, c(NaOH)_{aq} [mol] s. Spalte 6, Solvens: Wasser

³ Reaktionsbedingungen: m(SG3000)≈10 g, T=100 °C, t [min] s. Spalte 5, c(NaOH)_{aq} [mol] s. Spalte 6, Solvens: Wasser

5.1.1 Vergleich unterschiedlich vorbehandelter Glaskugeln

Der Vergleich der FTIR-Spektren von unbehandelten (**SG3000 1**) sowie neutral (**SG3000 2**), sauer (**SG3000 3**) und basisch (**SG3000-OH 4**) vorbehandelten *Spheriglass 3000*-Glaskugeln in Abbildung 22, S. 33 zeigt, daß entgegen den Angaben von BASELGA et al.⁴² und AZNAR et al.¹⁶¹ nach der Vorbehandlung im saurem Milieu keine $\nu(\text{O-H})$ -Valenzschwingung um 3690 cm⁻¹ auftritt. Der Grund ist vermutlich die konzentrierte Schwefelsäure in der Piranha-Lösung. Sie ist, anders als die von BAELEGA und AZNAR verwendete Salzsäure, stark hygroskopisch und dehydriert vermutlich neu entstandene Silanol- zu Disiloxangruppen, so daß in Abbildung 22, S. 33, Spektrum c.) keine oberflächengebundenen Hydroxylgruppen nachweisbar sind. Dies deckt sich mit den Angaben von OTTENBRITE et al.^{39,40}, daß in saurem Medium auf Glaskugeln weniger oberflächengebundene Silanolgruppen vorhanden sind als auf unbehandelten Glaskugeln (vgl. S. 31).

* Die Bezeichnung der Präparate besteht aus dem abgekürzten Namen der Glaskugeln und der zuletzt auf ihrer Oberfläche erzeugten Gruppen/immobilisierten Substanz, die gemeinsam die Zusammensetzung des Präparates angeben. Im Falle mehrerer gleich zusammengesetzter Präparate folgt eine fortlaufende Nummer. Für *Spheriglass 3000* wird das Kürzel „SG3000“ und für *Micro Glass Beads* die Abkürzung „MGB“ verwendet. Die durch Vorbehandlung erzeugten Silanolgruppen auf den Glaskugeln werden durch „-OH“ symbolisiert (weitere Funktionalisierungen werden in Tabelle A der Fußnote auf S. 35 genannt).

Nennungen einzelner Präparate sind fett, Nennungen von allgemeinen Präparatgruppen sind normal gedruckt.

Auch das Erhitzen der Glaskugeln in Wasser (**SG3000 2**, Abbildung 22, Spektrum b.) führt nicht zum Auftreten dieser Bande, da gegenüber der unbehandelten Probe (**SG3000 1**, Spektrum a.) die Konzentration der oberflächengebundenen Silanolgruppen ebenfalls nicht erhöht wird. Nach der Vorbehandlung in siedender, wäßriger, 4 M Natronlauge ist jedoch die Bande der über Wasserstoffbrückenbindungen assoziierten Silanolgruppen bei 3687cm^{-1} sichtbar (**SG3000-OH 4**, Spektrum d.).

Die starke, breite Bande um 3440cm^{-1} wird durch Valenzschwingungen der an der Oberfläche physisorbierten und durch Wasserstoffbrückenbindungen assoziierten Wassermoleküle hervorgerufen ($\nu(\text{O-H}_{\text{assoz.}})$). Auch hier führt nur die Behandlung mit Natronlauge (**SG3000-OH 4**) zu einer signifikanten Zunahme der $\nu(\text{O-H}_{\text{assoz.}})$ -Bande gegenüber den unbehandelten **SG3000 1**. Da alle in Abbildung 22 gezeigten FTIR-Spektren auf das gleiche Leerkanalspektrum bezogen sind, kann auf eine erhöhte Zahl an Silanolgruppen auf der Oberfläche geschlossen werden, weil Wassermoleküle nur an durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpfte Silanolgruppen physisorbieren²³ (Kap. 2.1.1, S. 8).

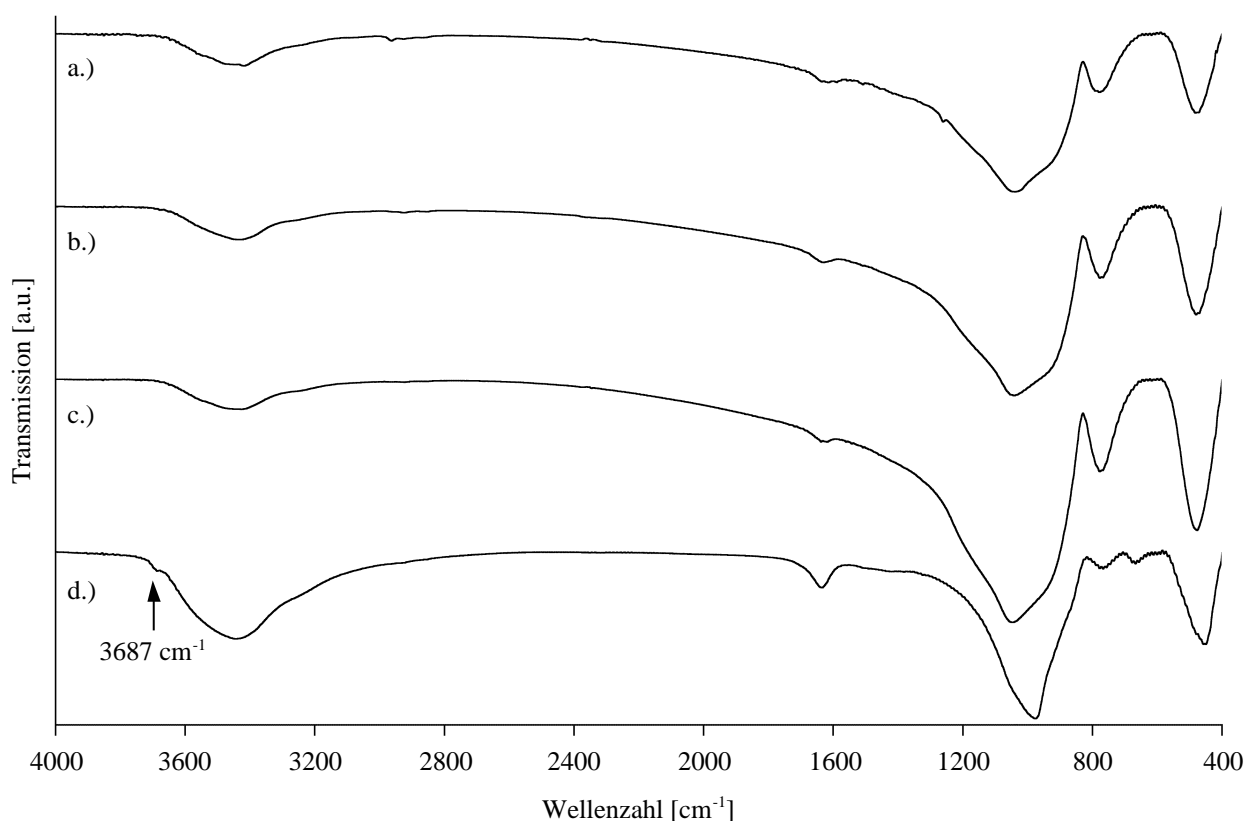


Abbildung 22: FTIR-Spektren unterschiedlich vorbehandelter SG3000/SG3000-OH

a.) unbehandelt (**SG3000 1**), b.) 1 h in siedendem deion. Wasser vorbehandelt (**SG3000 2**), c.) 1 h bei RT in Piranha-Lösung ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, 1:2 v/v) (**SG3000 3**), d.) 1 h in siedender, wäßriger, 4 M NaOH-Lösung vorbehandelt (**SG3000-OH 4**) (die $\nu(\text{O-H})$ -Valenzschwingung ist bei 3687cm^{-1} sichtbar)

Diese und alle folgenden FTIR-Spektren sind gegen Leerkanalspektren von reinem KBr aufgenommen

Die dominierende Bande in den Spektren unbehandelter und geätzter *Spherglass 3000* ist die der asymmetrische Streckschwingung der Disiloxaneinheiten $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$. Sie setzt sich aus den $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ -Schwingungen von $\text{Si}_2\text{O}_n^{4-}$ -Einheiten mit einem ($n=5$, Maximum bei 1030cm^{-1}), zwei ($n=6$, Maximum bei 975cm^{-1}) und drei nicht verbrückenden Sauerstoffen ($n=7$, Maximum bei 920cm^{-1}) zusammen¹⁶⁵. Werden Disiloxanbrücken des Glases gespalten, nimmt die Zahl der nicht verbrückenden Sauerstoffe zugunsten der $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$ - und $\text{Si}_2\text{O}_7^{4-}$ -Einheiten zu. Aggressive Substan-

zen wie Basen sollten daher eine bathochrome Verschiebung der $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ -Bande hervorrufen. Abbildung 23 zeigt eine solche Verschiebung nur bei Präparat **SG3000-OH 4**. Wasser (**SG3000 2**) und Piranha-Lösung (**SG3000 3**) spalten demnach nicht oder nur in geringem Maße Disiloxaneinheiten. REM-Aufnahmen von **SG3000 3** bestätigen, daß nach auch 1 h Vorbehandlung mit Piranha-Lösung die Glasoberfläche nicht angegriffen ist (Abbildung 31, S. 40).

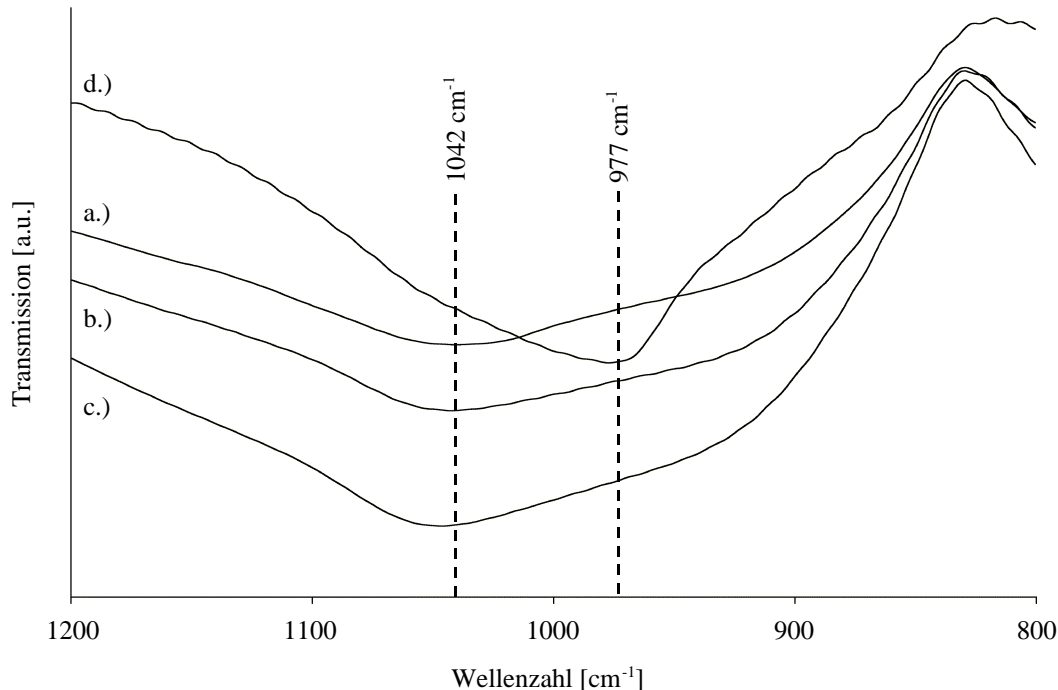


Abbildung 23: Vergleich der Lage der $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ -Banden der unterschiedlich vorbehandelter SG3000-OH a.) **SG3000 1**, b.) **SG3000 2**, c.) **SG3000 3**, d.) **SG3000-OH 4** (Ausschnittsvergrößerung aus Abbildung 22, S. 33)

Die $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Schwingung des Wassers um 1631cm^{-1} ist in den Spektren aller Präparate sichtbar. Ihre Intensität steigt mit der Aggressivität der Vorbehandlung. Eine gesteigerte Hydrophilie der Glasoberflächen durch entstandene Hydroxylgruppen führt zu einer Zunahme der Adsorption von Wassermolekülen auf dem Glas. Durch TGA-Messungen ermittelte Masseverluste bestätigen dies (Tabelle 4, S. 35). Der Masseverlust der in Piranha-Lösung geätzten Glaskugeln **SG3000 3** ist um mehr als die Hälfte geringer wie der der in Wasser erhitzten **SG3000 2**. Die hygroskopische Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure ist dadurch belegt.

Die Neigung der hier verwendeten Substanzen Silanolgruppen auf Glas zu erzeugen, läßt sich anhand der FTIR-Spektren und der TG-Analysen in der folgenden Reihe ausdrücken:

Piranha-Lösung < Wasser < Natronlauge.

Der Trend der Masseverluste sollte sich auch in der Beschichtung mit Polymer niederschlagen. Um dies zu überprüfen, werden die Präparate **SG3000 2**, **SG3000 3** und **SG3000-OH 4** unter gleichen Bedingungen mit Initiatoren funktionalisiert und mit PMMA gepfropft*.

* Um die Effektivität der verschiedenen Vorbehandlungen der *Spherglass 3000*-Glaskugeln in der TGA deutlicher zu machen, wird hier bereits auf Pfropfexperimente mit PMMA vorgegriffen. Durchführung und Auswertung solcher Experimente sind in Kap. 5.7, S. 77 beschrieben.

Tabelle 4: Vergleich der mit TGA ermittelten Masseverluste vorbehandelter und nach den Vorbehandlungen gepfropfter *Spheriglass 3000*^{1,*}

Präparat	SG3000 1	SG3000 2	SG3000 3	SG3000-OH 4
Eingesetztes Substrat	SG3000	SG3000	SG3000	SG3000-OH
Art der Vorbehandlung	keine	1 h erhitzen in deion. Wasser	1 h Piranha-Lösung bei RT	1 h erhitzen in 4M NaOH-Lösung
Δm nach Vorbehandlung (TGA ²) [%]	0,69	1,98	0,80	4,66
Präparatbezeichnung nach Pffropfung ^{1,3,*}		SG3000 4	SG3000 5	SG3000-PMMA 1
Präparatzusammensetzung nach Pffropfung ³	Unbehandelte SG3000 werden nicht gepfropft	SG3000	SG3000	SG3000-PMMA
IR-Detektion der Polymerhülle		keine	keine	PMMA
Δm nach Pffropfung (TGA ⁴) [%]		0,44	0,53	7,42
Dispergierbarkeit nach Pffropfung in Wasser ⁵		+	uneinheitlich	-

¹ Um die Effektivität der verschiedenen Vorbehandlungen der *Spheriglass 3000*-Glaskugeln in der TGA deutlicher zu machen, wird hier bereits auf Pffropfexperimente mit PMMA vorgegriffen; Durchführung und Auswertung solcher Experimente sind in Kap. 5.7, S. 77 beschrieben; die vorhergehende Silanisierung mit APS und die anschließende Immobilisierung des Initiators werden im Kapitel 5.2.5, S. 51 vorgestellt

² TGA-Meßprogramm: in 17 min 30 → 200 °C, 30 min bei 200 °C halten, in 16 min 200 → 680 °C, 30 min bei 680 °C halten; Masseverluste sind von 30-680 °C gemessen; Einwaagen m(SG3000) s. Tabelle 3, S. 32

³ Reaktionsbedingungen: [MMA]=9,42 mmol, [CuBr]=0,31 mmol, [HMTETA]=0,31 mmol, [Cu^IHMTETA]Br₂=0,02 mmol, [16]=0,31 mmol; MMA:Aceton=3:2 (v/v); T=60 °C, t=4 h; **SG3000 2**: m(SG3000-InBr)=0,995 g, **SG3000 3**: m(SG3000-InBr)=1,010 g, **SG3000-OH 4**: m(SG3000-InBr)=0,999 g

⁴ TGA-Meßprogramm wie oben, Masseverluste sind von 200-680 °C gemessen

⁵ Die erhaltenen Substrate sind dispergierbar, wenn sie in Wasser einzeln vorliegen; sie sind nicht dispergierbar, wenn sie auf Wasser schwimmen; +=dispergierbar, -=nicht dispergierbar

Entgegen der Annahme, daß sich der Trend des Masseverlustes Δm auch bei den mit PMMA gepfropften Präparaten wiederfindet, zeigen die durch Pffropfung von **SG3000 2** und **SG3000 3** erhaltenen Substrate **SG3000 4** und **SG3000 5** nur niedrige, durch TGA ermittelte Masseverluste der Partikel im Bereich von 200-680 °C. Um Fehler durch bei der Lagerung adsorbierten Wassers auszuschließen, werden Masseverluste im Temperaturbereich von 30-200 °C nicht berücksichtigt. Diese geringen Masseverluste nach der Pffropfung und fehlende IR-Banden von PMMA lassen folgern, daß sich auf den Präparaten **SG3000 2** und **SG3000 3** kein oder nur sehr wenig Initiator immobilisieren läßt. Ferner entspricht ihre gute Dispergierbarkeit mit Wasser der der unbehandelten

* Die Präparatbezeichnung besteht aus dem Kürzel „SG3000“ und der Abkürzung der außenliegenden/zuletzt erzeugten Gruppen bzw. der immobilisierten Substanz auf dem Substrat zusammengesetzt (Tabelle A). Eine angehängte, fortlaufende Nummer unterscheidet gleich aufgebaute Präparate.

Nennungen einzelner Präparate sind fett, Nennungen von allgemeinen Präparategruppen sind normal gedruckt.

Tabelle A: Verwendete Abkürzungen für Präparatzusammensetzungen oberflächenmodifizierter *Spheriglass 3000*

Bezeichnung	Immobilisierte Substanz/erzeugte Gruppe
SG3000-OH	Durch Vorbehandlung erzeugte, oberflächengebundene Silanolgruppen
SG3000-APS	3-Aminotrimethoxysilan
SG3000-InBr	3-Aminotrimethoxysilan, funktionalisiert mit 6 (Abbildung 48, S. 53)
SG3000-PMMA	SG3000-InBr, gepfropft mit PMMA

SG3000 1 - sie schwimmen nicht auf der Wasseroberfläche und klumpen nicht zusammen. Die durch Pfropfung von **SG3000-OH 4** mit PMMA erhaltenen **SG3000-PMMA 1** schwimmen demgegenüber auf Wasser, da das gepfropfte Polymer die Partikeloberfläche hydrophobisiert. Sie agglomerieren dabei, um ihre mit dem Wasser in Kontakt stehende Oberfläche möglichst gering zu halten. **SG3000-PMMA** sind also nicht in Wasser dispergierbar. Der deutlich gestiegene Masseverlust von **SG3000-PMMA 1** gegenüber **SG3000-OH 4** sowie die gut sichtbare $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande der PMMA-Hülle bei 1735 cm^{-1} in FTIR-Spektren belegen, daß durch das Erhitzen der *Spherglass 3000* in 4 M wäßriger Natronlauge die Zahl der Silanolgruppen deutlich steigt.

Der Vergleich der vorbehandelten und gepfropften Glaskugeln zeigt, daß die von OTTENBRITE et al.^{39,40} eingesetzte Vorbehandlung von Glaskugeln mit Natronlauge sehr wirksam die Silanolgruppenkonzentration erhöht. Sie wird daher in dieser Arbeit ausschließlich verwendet.

5.1.2 Vergleich unterschiedlicher Konzentrationen der Natronlauge

Hydroxidionen spalten Disiloxangruppen zu Silanolgruppen und schwächen damit das $\text{SiO}_{4/2}$ -Netzwerk des Glases. Als Folge wird die Glasoberfläche poröser, und ihre mechanische Stabilität sinkt (Kap. 2.1, S. 2). Es ist daher wichtig, eine Balance zwischen einer möglichst großen Zahl an Silanolgruppen und minimaler Beschädigung der Oberfläche zu finden. Zur Wahl der geeigneten Konzentration der Natronlauge werden die DRIFT-Spektren zweier Präparate verglichen, die für 15 min in 0,1 M, siedender (**SG3000-OH 1**) bzw. in 4,0 M, siedender Natronlauge (**SG3000-OH 2**) vorbehandelt werden (Abbildung 24, S. 37). Beide Konzentrationen werden von OTTENBRITE et al.^{40,164} verwendet, jedoch ohne ihre Auswirkungen zu vergleichen. Im DRIFT-Spektrum von **SG3000-OH 2** (Spektrum b.) sind die Banden der Valenzschwingung $\nu(\text{O-H}_{\text{asso}})$ um 3353 cm^{-1} und der Deformationsschwingung des Wassers $\delta(\text{H}_2\text{O})$ bei 1653 cm^{-1} stark ausgeprägt. Durch die DRIFT-Technik erscheinen die Banden breit, daher können die Bandenminima gegenüber denen in FTIR-Spektren der gleichen Substanz verschoben erscheinen. Die genannten Banden sind im Spektrum des Präparates **SG3000-OH 2** weit intensiver als in dem der schwach geätzten **SG3000-OH 1**.

Die $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ -Banden von **SG3000-OH 1** und **SG3000-OH 2** unterscheiden sich deutlich. Das Maximum dieser Bande liegt im DRIFT-Spektrum von Präparat **SG3000-OH 1** bei 1060 cm^{-1} , eine Schulter ist bei 950 cm^{-1} sichtbar. Das Bandenmaximum läßt sich $\text{Si}_2\text{O}_5^{4-}$ -Einheiten mit einem und die Schulter $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$ -Einheiten mit zwei nicht verbrückenden Sauerstoffen zuordnen. Die Form dieser beiden Banden zeigt, daß viele $\text{Si}_2\text{O}_5^{4-}$ - neben wenigen $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$ -Einheiten vorliegen. Die hochkonzentrierte Base kehrt dieses Verhältnis um, nun überwiegen die Einheiten mit zwei Hydroxylgruppen. Das Maximum von $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ liegt bei 964 cm^{-1} und die Schulter bei 1089 cm^{-1} . Konzentrierte Natronlauge (**SG3000-OH 2**) erzeugt folglich viele Silanolgruppen, verdünnte Natronlauge (**SG3000-OH 1**) dagegen nur wenige. Es gelingt nicht, auf **SG3000-OH 1** Polymer zu pfropfen*, nur auf den aus **SG3000-OH 2** erhaltenen **SG3000-PMMA 2** ist mit IR-Spektroskopie PMMA nachweisbar (Tabelle 5, S. 37). Sein Masseanteil an den **SG3000-PMMA 2** beträgt 2,27 %.

* Um die Effektivität der verschiedenen Vorbehandlungen der *Spherglass 3000*-Glaskugeln in der TGA zu verdeutlichen, wird hier bereits auf Pfropfexperimente mit PMMA vorgegriffen. Durchführung und Auswertung solcher Experimente sind in Kap. 5.7, S. 77 beschrieben.

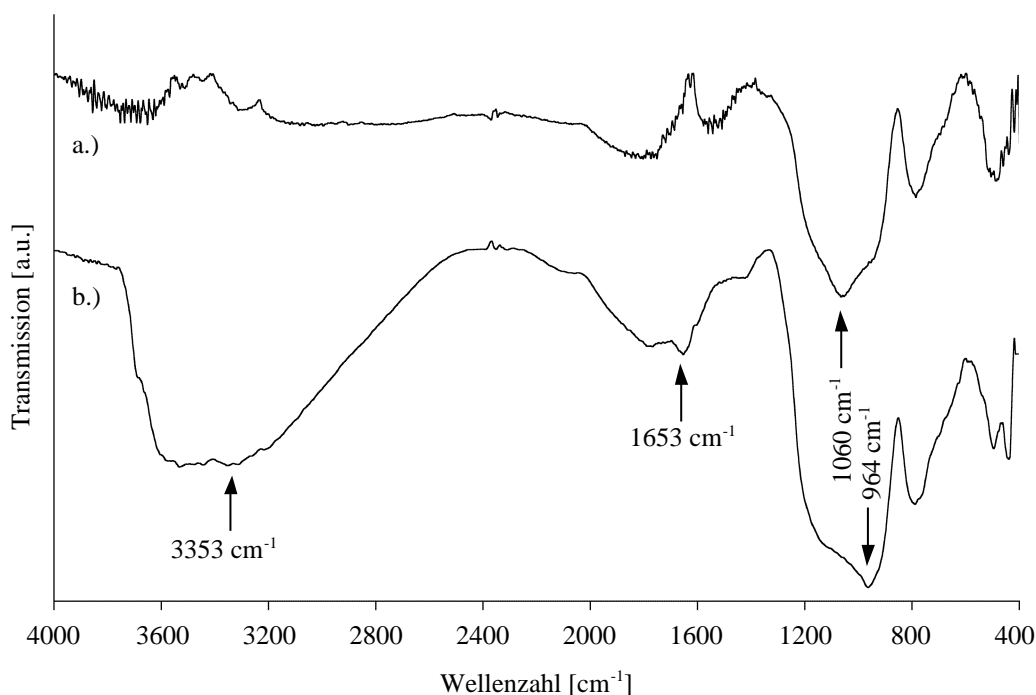


Abbildung 24: DRIFT-Spektren von 15 min lang in unterschiedlich konzentrierten, siedenden, wässrigen NaOH-Lösungen vorbehandelten SG3000-OH

a.) $c(\text{NaOH})=0,1 \text{ M}$ (SG3000-OH 1), b.) $c(\text{NaOH})=4,0 \text{ M}$ (SG3000-OH 2)

Tabelle 5: Vergleich der in 0,1 M (SG3000-OH 1) und in 4,0 M (SG3000-OH 2) siedender, wässriger NaOH-Lösung vorbehandelten¹ SG3000-OH und den daraus erhaltenen SG3000-PMMA^{2,3}

Eingesetztes Präparat	$c(\text{NaOH})_{\text{aq}}$ [mol·l ⁻¹] ¹	Maximum der $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ -Bande nach Vorbehandlung ¹ [cm ⁻¹]	IR-Detektion Polymerhülle nach Pfropfung ²	Δm nach Pfropfung (TGA ⁶) [%]
SG3000-OH 1	0,1	1060	keine ⁴	n.b.
SG3000-OH 2	4,0	964	PMMA ^{3,5}	2,27

¹ Reaktionsbedingungen: 15 min rühren in wässriger 0,1 M (SG3000-OH 1) oder 4,0 M (SG3000-OH 2) Natronlauge bei $T=100 \text{ }^\circ\text{C}$, SG3000-OH 1: $m(\text{SG3000})=10,00 \text{ g}$, SG3000-OH 2: $m(\text{SG3000})=15,00 \text{ g}$

² Um die Effektivität der verschiedenen Vorbehandlungen der Spheriglass 3000-Glaskugeln in der TGA zu verdeutlichen, wird hier bereits auf Pflropfexperimente mit PMMA vorgegriffen. Durchführung und Auswertung solcher Experimente sind in Kap. 5.7, S. 77 beschrieben

³ Präparatbezeichnung nach erfolgreicher Pflropfung: SG3000-PMMA 2

⁴ Reaktionsbedingungen: [MMA]=18,82 mmol, [CuBr]=0,19 mmol, [HMTETA]=0,19 mmol, [17]=0,19 mmol, $m(\text{SG3000-InBr})=1,00 \text{ g}$; MMA:Aceton=3:2 (v/v); $T=60 \text{ }^\circ\text{C}$, $t=4 \text{ h}$

⁵ Reaktionsbedingungen: [MMA]=18,82 mmol, [CuBr]=0,19 mmol, $m(\text{SG3000-InBr})=1,00 \text{ g}$, [17]=0,19 mmol [HMTETA]=0,19 mmol, $[[\text{Cu}^{\text{II}}\text{HMTETA}]\text{Br}_2]=0,01 \text{ mmol}$; MMA:Aceton=3:2 (v/v); $T=60 \text{ }^\circ\text{C}$, $t=4 \text{ h}$

⁶ 140-686 °C

5.1.3 Vergleich unterschiedlich langer Vorbehandlungen mit 4 M Natronlauge

Neben der Art des für die Vorbehandlung verwendeten Reagenzes und seiner Konzentration, sollte auch die Dauer der Vorbehandlung Auswirkungen auf den Umfang der späteren Pflropfung mit Polymer haben. Unterschiedlich lange, jedoch unter gleichen Bedingungen werden daher Spheriglass 3000-Glaskugeln und Micro Glass Beads in siedender, wässriger, 4 M NaOH-Lösung

vorbehandelt. Die erhaltenen **SG3000-OH 2***, **SG3000-OH 6** und **MGB-OH** werden IR-spektroskopisch und mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

Die von der Hydrophilie der Oberfläche abhängigen Banden $\nu(\text{O-H}_{\text{assoz}})$ um 3450 cm^{-1} und $\delta(\text{H}_2\text{O})$ um 1635 cm^{-1} zeigen eine deutliche Steigerung ihrer Intensität mit zunehmender Dauer der Vorbehandlung (Abbildung 25). In den FTIR-Spektren der **SG3000-OH 3** (30 min, Spektrum a.) bis **SG3000-OH 6** (4 h, Spektrum d.) werden die vicinalen Silanolgruppen um 3690 cm^{-1} sukzessive deutlicher und weisen auf die Bildung von Silanolgruppen hin. Auffällig ist die Zunahme der symmetrischen Streckschwingung $\nu_{\text{sym}}(\text{Si-O-Si})$ ¹⁶⁶ und der Beugeschwingung $\delta(\text{Si-O-Si})$ ¹⁶⁷ der Disiloxangruppen um 666 cm^{-1} bzw. 447 cm^{-1} . Dies könnte auf das Auswaschen einwertiger Kationen wie Na^+ zurückzuführen sein²⁸. Der Verlust an Na^+ , gemessen als Na_2O , wird vom Hersteller⁸ der *Spheriglass 3000* mit 0,05 % nach vierstündigem Extrahieren mit H_2O bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ angegeben. Die Struktur des Glases wird dadurch verändert (Kapitel 2.1.1, S. 6).

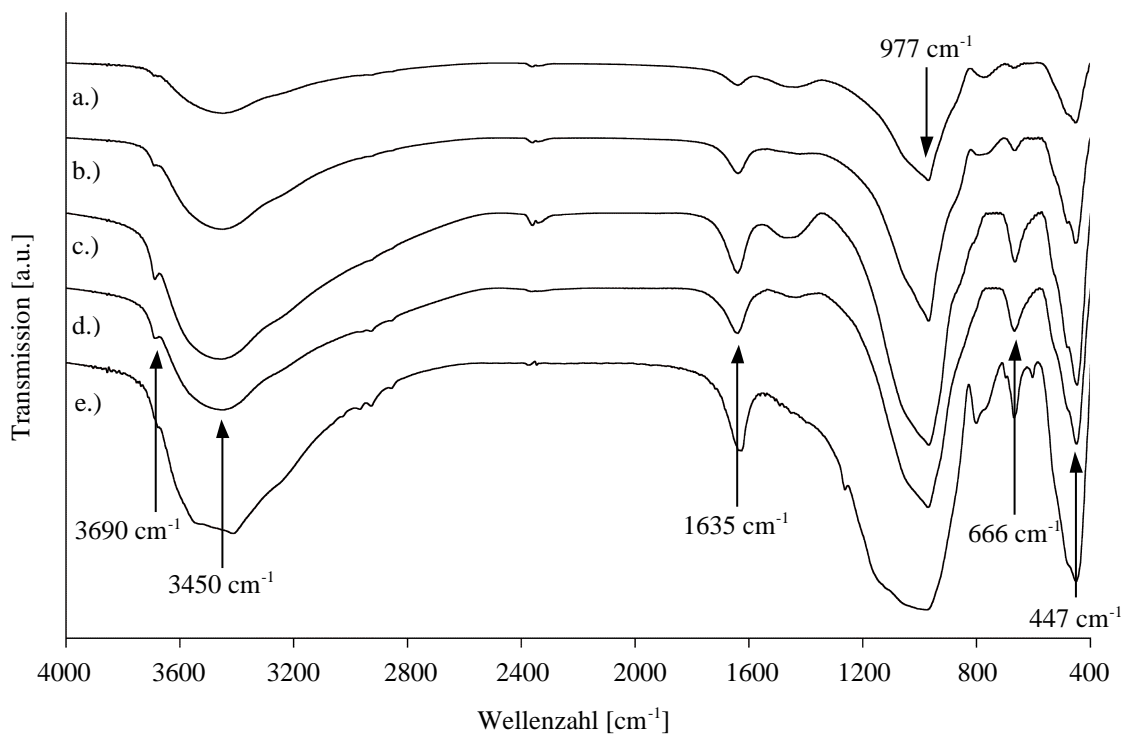


Abbildung 25: FTIR-Spektren unterschiedlich lang mit wässriger, 4 M NaOH-Lösung vorbehandelter SG3000-OH a.) 30 min (**SG3000-OH 3**), b.) 1 h (**SG3000-OH 4**), c.) 2 h (**SG3000-OH 5**), d.) 4 h (**SG3000-OH 6**) und e.) 4 h in 4 M Natronlauge vorbehandelte **MGB-OH**

Hydroxidionen spalten Si-O-Bindungen in Disiloxaneinheiten. Es wäre zu erwarten, daß die Bande der asymmetrischen Streckschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ um $1030\text{-}1045 \text{ cm}^{-1}$ mit fortschreitender Spaltung der Disiloxaneinheiten zunehmend zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Dies wird jedoch nicht beobachtet. Statt dessen tritt diese Bande schon nach kurzer Einwirkung der konzentrierten Natronlauge bei 977 cm^{-1} auf (**SG3000-OH 3**, 30 min, Spektrum a.). Unbehandeltes Glas (**SG3000 I**) zeigt sie bei 1042 cm^{-1} . Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, daß bereits nach kurzer Zeit viele Disiloxaneinheiten gespalten sind, so daß die Auflösung der Glasstruktur schließlich in Richtung der Zentren der Glaskugeln voranschreitet. REM-Aufnahmen der Präparate **SG3000-OH 2**, **SG3000-OH 4**, **SG3000-OH 5** und **SG3000-OH 6** zeigen den Verlauf der Zerstö-

* DRIFT-Spektrum der **SG3000-OH 2** s. Abbildung 24, S. 37

zung (Abbildung 26 ff.). Eine Dauer von 15 min (**SG3000-OH 2**) bewirkt noch keine sichtbare Veränderung, nach 1 h erscheint die Glasoberfläche der **SG3000-OH 4** bereits etwas aufgeraut. Nach 2 h (**SG3000-OH 5**) und 4 h (**SG3000-OH 6**) ist das Glas sehr stark angegriffen und die äußeren Schichten sind zerstört. Die teilweise abgeplatzten, äußeren Glasschichten sind hochporös. Deutlich sind zur Kugeloberfläche senkrechte Kanäle erkennbar. Unter einem optischen Mikroskop erscheinen derart geschädigte Glaskugeln dagegen unversehrt. *Spheriglass 3000* und *Micro Glass Beads* werden auf ähnliche Weise geschädigt. Die FTIR-Spektren der jeweils 4 h geätzten Proben **SG3000-OH 6** und **MGB-OH** belegen dies.

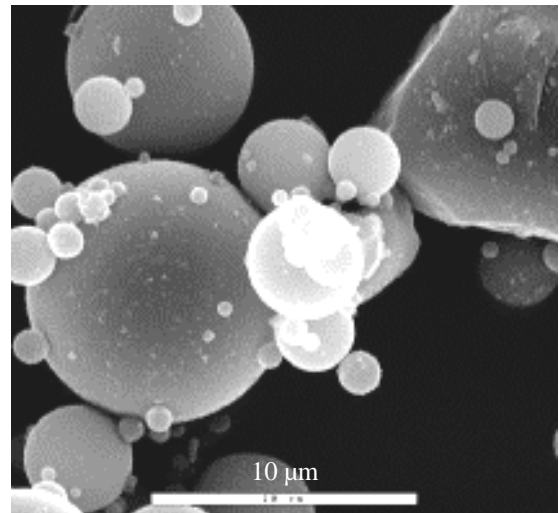
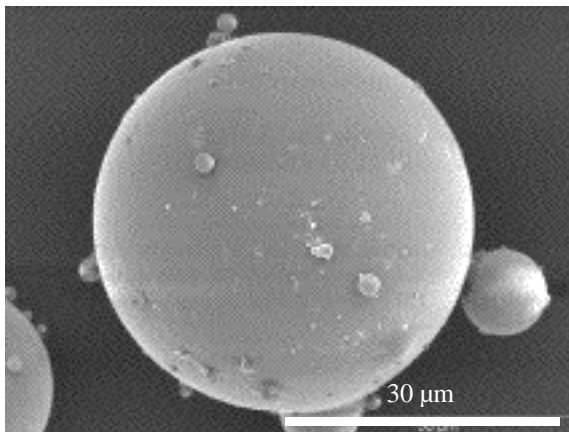


Abbildung 26 (links): REM-Aufnahme von **SG3000-OH 2**, 15 min in 4 M Natronlauge vorbehandelt (Vergrößerung: 2000 x)

Abbildung 27 (rechts): REM-Aufnahme von **SG3000-OH 4**, 1 h in 4 M Natronlauge vorbehandelt (Vergrößerung: 4400 x)

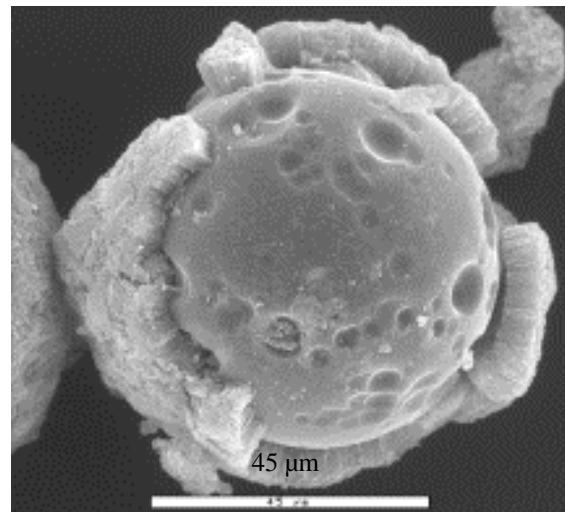
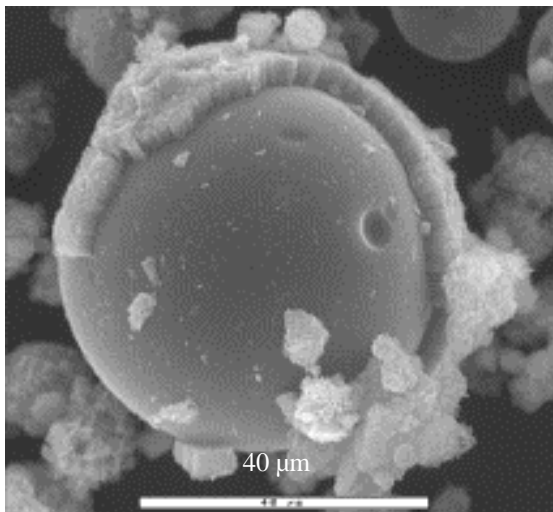


Abbildung 28 (links): REM-Aufnahme von **SG3000-OH 5**, 2 h in 4 M Natronlauge vorbehandelt (Vergrößerung: 1200 x)

Abbildung 29 (rechts): REM-Aufnahme von **SG3000-OH 6**, 4 h in 4 M Natronlauge vorbehandelt (Vergrößerung: 1000 x)

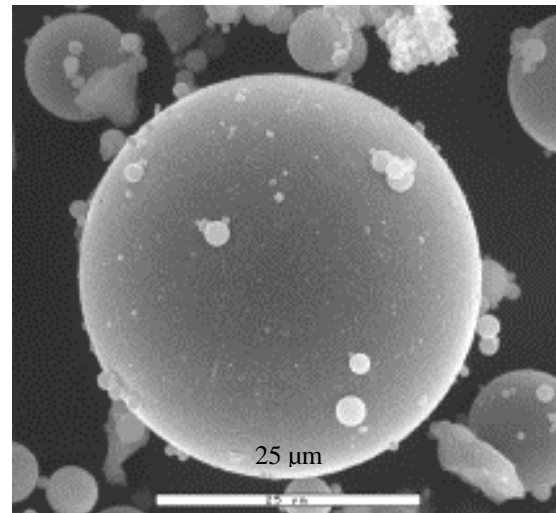
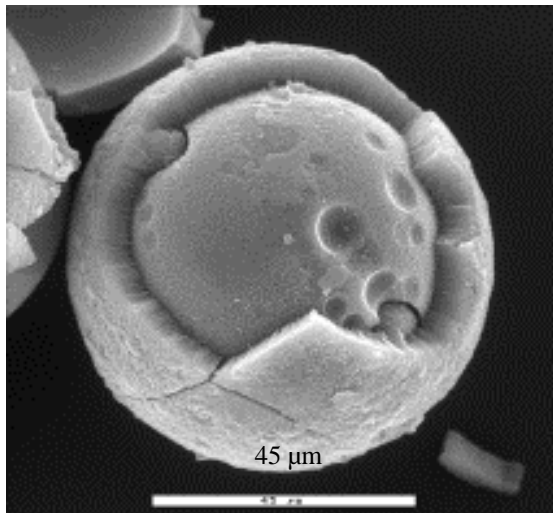


Abbildung 30 (links): REM-Aufnahme von **MGB-OH**, 4 h in 4 M Natronlauge vorbehandelt (Vergrößerung: 950 x)

Abbildung 31 (rechts): REM-Aufnahme von **SG3000 3**, 1 h mit Piranha-Lösung vorbehandelt (Vergrößerung: 1750 x)

Die Auflösung des Glases durch die Natronlauge kann auch gravimetrisch verfolgt werden. So gehen die durch die Einwirkung der Base aufgelösten und die während des darauffolgenden Neutralwaschens abgeplatzten Glasfragmente der Glaskugeln verloren. Die Substanzverluste sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Vergleich der gravimetrisch bestimmten Substanzverluste von SG3000-OH nach der Vorbehandlung in siedender, wäßriger, 4 M Natronlauge

Präparat ¹	Dauer der Vorbehandlung [min]	Gravimetrisch ermittelter Masseverlust nach Vorbehandlung [%]
SG3000-OH 3	30	16
SG3000-OH 4	60	30
SG3000-OH 5	120	40
SG3000-OH 6	240	47

¹ Reaktionsbedingungen: m(SG3000)≈10,0 g, Erhitzen auf T=100 °C für die vorgesehene Zeit (Spalte 2) in wäßriger, 4 M Natronlauge

Auch im makroskopischen Dimensionen sind Veränderungen der Glaskugeln sichtbar. Die Präparate **SG3000-OH 2–SG3000-OH 4** sind feinkörnig. Länger vorbehandelte Glaskugeln (t≥2 h) klumpen dagegen zusammen und bilden teilweise große Platten. Die hohe Zahl von Silanolgruppen begünstigt die Adhäsion der Glaskugeln aneinander. Scharfkantige Partikel könnten zudem die mechanische Stabilität dieser Agglomerate verbessern.

Die REM-Aufnahme in Piranha-Lösung vorbehandelter *Spheriglass 3000* (**SG3000 3**, Abbildung 31) zeigt indes keine erkennbaren Schädigungen der Oberfläche, was die Schlussfolgerung auf S. 34 stützt, daß diese Vorbehandlung keine Disiloxaneinheiten zu Silanolgruppen spaltet. Gepfropfte *Micro Glass Beads* sind durchgehend 4 h lang in 4 M Natronlauge vorbehandelt. *Spheriglass 3000*-Glaskugeln für *Grafting From*-Polymerisationen sind dagegen nur 15 bis 60 min vorbehandelt, um starke Schäden der oberen Glasschichten zu vermeiden.

5.2 Darstellung der Initiatoren

5.2.1 Darstellung der silylierten ATRP-Initiatoren

Die für die Funktionalisierung von **MGB-OH** dargestellten *Grafting From*-Initiatoren^{17,143b} sind aus mehreren Segmenten aufgebaut (Abbildung 32). Sie bestehen aus einer Ankergruppe (I), einem Distanzstück (II) (Spacer), der initiiierenden Kopfgruppe (IV) und einer Sollbruchstelle (III), die ein einfaches Abtrennen des Polymers zur Analyse erlaubt^{15,76}. Als ATRP-Initiatoren werden in dieser Arbeit 2-Brom-2-methylpropionyl-^{136,152a} und 2-Chlor-2-phenylacetylkopfguppen^{143b} verwendet. Zur Verankerung auf Oberflächen dienen Chlordimethyl-, Dichlormethyl- und Trichlorsilangruppen. Sollbruchstelle ist eine Estergruppe.



Abbildung 32: Segmente der *Grafting From*-Initiatoren am Beispiel von 2-Brom-2-methylpropionsäure-(11'-chlor-dimethylsilylundecyl)ester **12**

I Ankergruppe, II Distanzstück (Spacer), III Sollbruchstelle, IV Initiatorkopfgruppe

Die Synthese der Initiatoren mit dem in Abbildung 32 gezeigten Aufbau beginnt mit der Umsetzung eines ω -Alken-1-ols mit einem Säurehalogenid des Initiators. Die Zahl der Methylengruppen des Alkenols bestimmt die Länge des Spacers. In dieser Arbeit wird 10-Undecenol **5** verwendet. Erst nach dieser Reaktion wird die Ankergruppe mit dem veresterten Zwischenprodukt **7** oder **9** zum vollständigen Initiator umgesetzt. Da Chlorsilangruppen hydrolyseempfindlich sind, sollten silylierte Initiatormoleküle umgehend auf den Glaskugeln immobilisiert werden.

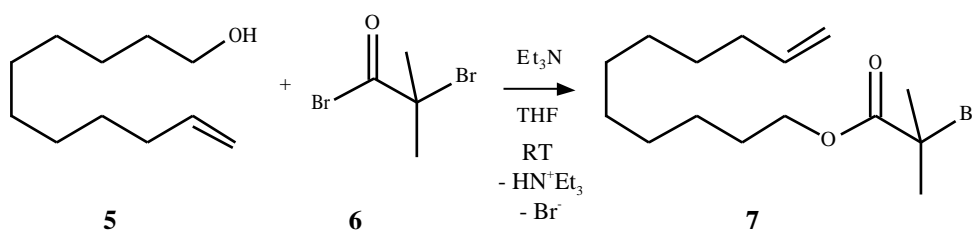


Abbildung 33: Darstellung¹³⁶ von 2-Brom-2-methylpropionsäure(undec-10-enyl)ester **7**

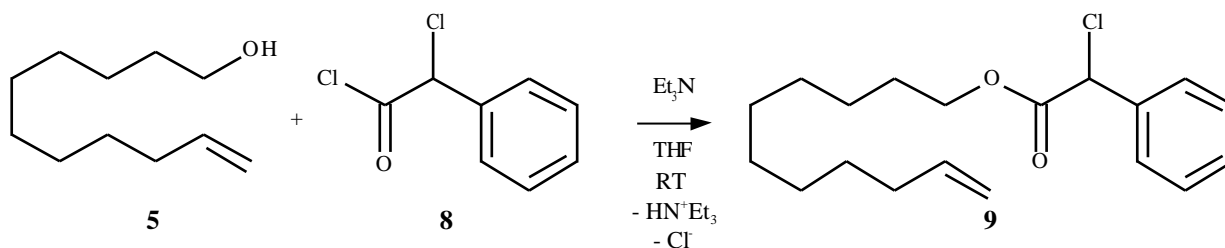


Abbildung 34: Darstellung^{143b} von 2-Chlor-2-phenylacetyl(undec-10-enyl)ester **9**

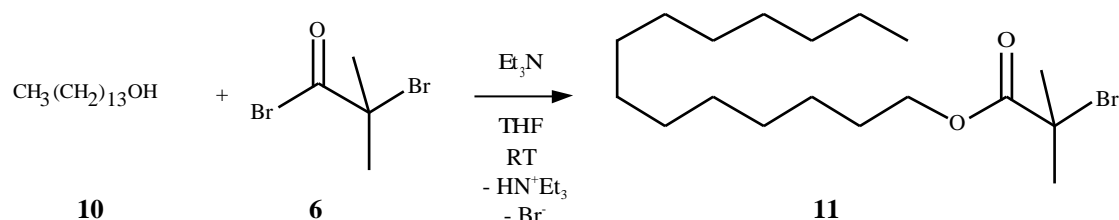


Abbildung 35: Darstellung von 2-Brom-2-methylpropionsäure(tetradecyl)ester **11**

Um eine möglichst vollständige Veresterung des Alkenols zu erreichen, wird das Säurehalogenid im leichten Überschuß zugegeben. Die Ausbeuten der leicht gelblichen Öle liegen für **7** bei 60 % (Literatur¹³⁶: 70 %), für **9** bei 59 % (Literatur^{143b}: 65 %) und für **11** bei 60 %. 2-Brom-2-methylpropionsäure(tetradecyl)ester **11**, ein Derivat ohne terminale Doppelbindung, ist auf die gleiche Weise darstellbar. Es wird als freier Initiator für eine ATRP von MMA mit CuBr/BPMA **16** in Gegenwart von MGB-OH eingesetzt (Kap. 5.3, S. 57). Die FTIR-Spektren der Initiatorvorstufen mit (**7**, Abbildung 36, Spektrum b.) und ohne (**11**, Spektrum a.) terminale π -Bindung sind einander sehr ähnlich. Jedoch zeigt die terminale Doppelbindung von **7** deutliche $\nu(\text{C-H})$ -Valenzschwingungen bei 3076 cm^{-1} , die charakteristische $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande bei 1639 cm^{-1} sowie die $\delta(\text{C-H})$ -Deformationsschwingung dieser Gruppe bei 910 cm^{-1} . Die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande ist bei allen drei Initiatorvorstufen sehr stark, bei **7** und **11** tritt sie bei 1736 cm^{-1} auf, bei **9** erscheint sie jedoch bei 1755 cm^{-1} (Spektrum c.). Die Banden der aromatischen Bindungen von **9** treten bei $3072/3034\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), $1496/1456\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), und $725/695\text{ cm}^{-1}$ („Out-of-plane“- Deformationsschwingungen monosubstituierter Arylringe) auf. Das FTIR-Spektrum von **9** ähnelt im *Fingerprint*-Bereich stark jenen von **7** und **11**, was auf den vergleichbaren Aufbau der Initiatorvorstufen zurückzuführen ist.

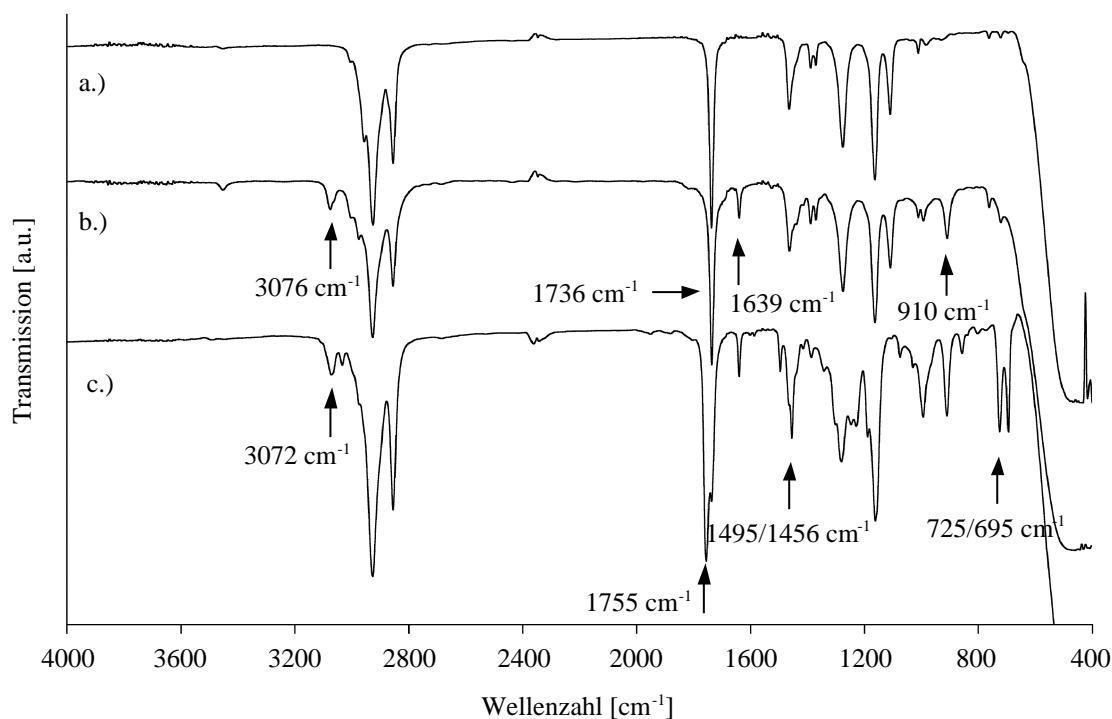


Abbildung 36: FTIR-Spektren der Initiatorvorstufen a.) 2-Brom-2-methylpropionsäure(tetradecyl)ester **11**, b.) 2-Brom-2-methylpropionsäure(undec-10-enyl)ester **7** und c.) 2-Chlor-2-phenylacrylsäure(undec-10-enyl)ester **9**

5.2.2 Silylierung der Initiatorvorstufen 7 und 9

Zum Aufbau einer Si-C-Bindung zwischen Ankergruppe und Distanzstück wird die Hydrosilylierung von Alkenen und Alkinen nach SPEIER et al.¹⁶⁸ eingesetzt. Sie kann photolytisch, radikalisch, durch Lewis-Basen oder Metallkomplexe gestartet werden und addiert Alkylchlorosilane an Doppelbindungen.

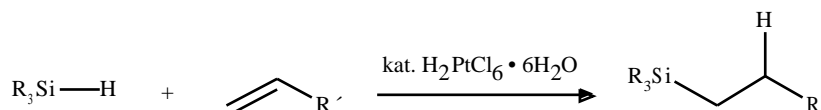


Abbildung 37: Hydrosilylierung einer terminalen π -Bindung mit einem Hydrosilan ($\text{R} = \text{Cl}, \text{OR}'', \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) am Beispiel eines Alkens

SPEIER-Katalysatoren auf Platinbasis, wie die Hexachloroplatin(IV)säure ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sind effektive Katalysatoren für Silylierungen. Diese Synthesen zeichnen sich durch milde Reaktionsbedingungen, hohe Ausbeuten und kurze Reaktionszeiten aus und können bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Für diese Reaktion sind Hydrosilane mit Chlor-, Alkoxy-, Aryl-, und Alkylgruppen geeignet. Einige funktionelle Gruppen wie Ester und Nitrile werden toleriert.

Der Reaktionszyklus¹⁶⁹ wird wie folgt postuliert. Der Platinkomplex koordiniert zuerst die π -Bindung des Alkens/Alkins. Unter Spaltung der Si-H-Bindung und Oxidation des Platinzentrums zu Pt(IV) wird das Silan ebenfalls koordiniert. Danach wird das Proton auf ein Kohlenstoffatom der Doppelbindung übertragen und der Platinkomplex bildet eine σ -Bindung zum anderen. Auf Letzteres geht dann der Silylrest über und das neue Alkylsilanmolekül verläßt den Komplex.

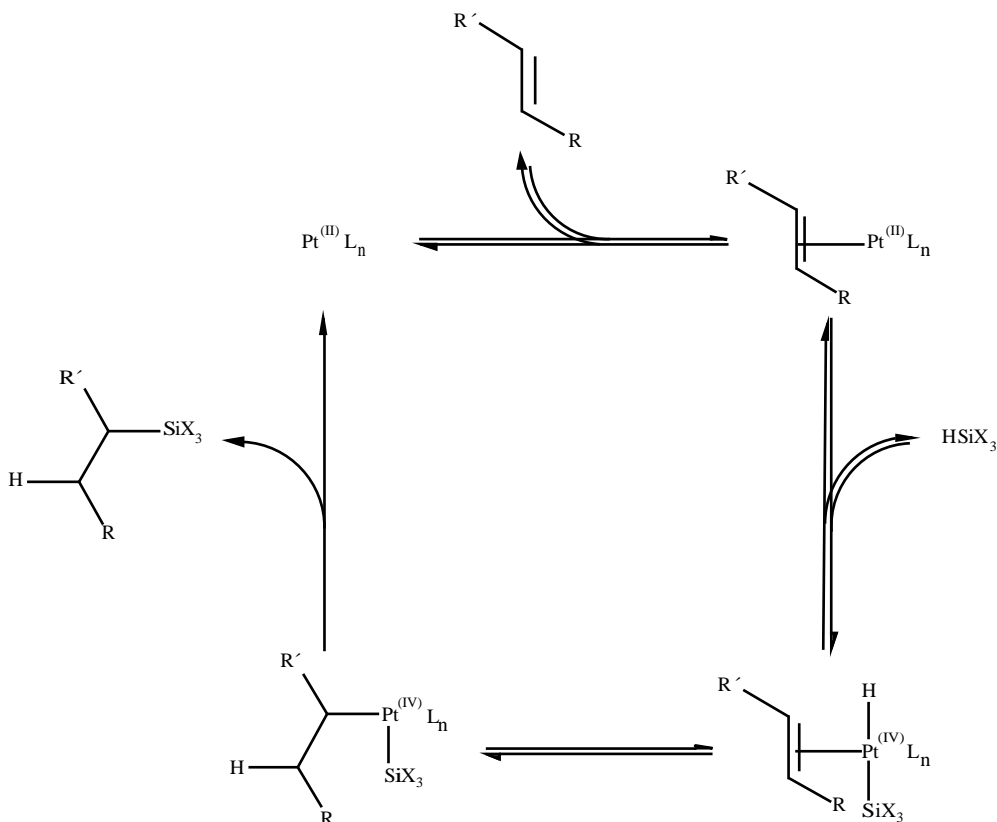


Abbildung 38: Postulierter Reaktionszyklus der katalytischen Hydrosilylierung eines Alkens mit einem Hydrosilan¹⁶⁹

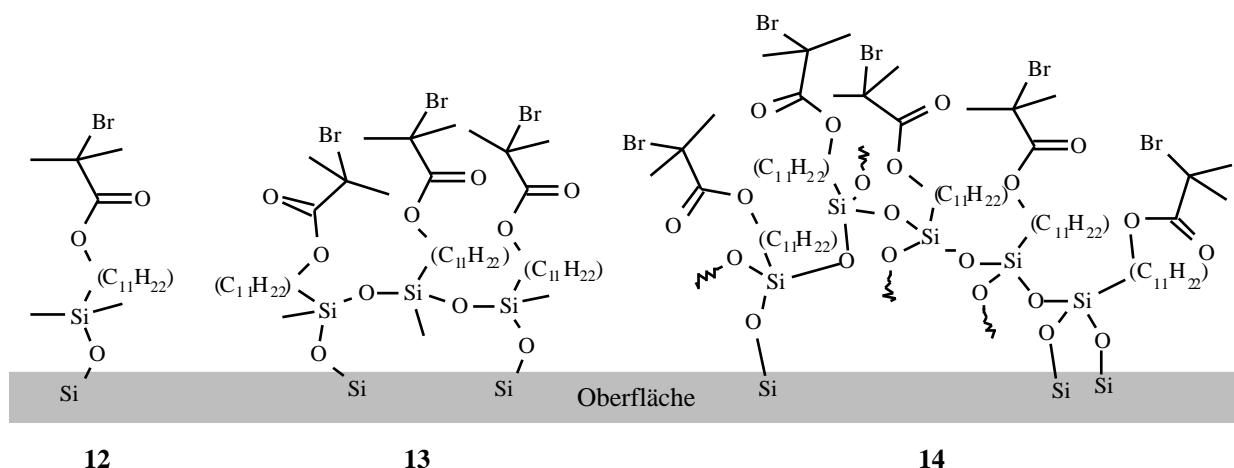


Abbildung 40: Schematische Darstellung der Bindungen der immobilisierten Initiatoren **12**, **13** und **14** mit ihren unterschiedlichen Ankergruppen zu einer mit Hydroxylgruppen bedeckten Oberfläche

Nach ihrer Isolierung werden die silylierten Initiatoren **12**, **13** und **14** umgehend zu Silanisierungen von **MGB-OH** verwendet, die zuvor 4 h in wässriger, siedender, 4 M Natronlauge vorbehandelt werden. Nach PRUCKER¹⁵ wird die Silanisierung in abs. Toluol^{143b} bei Raumtemperatur durchgeführt. Durch den Verzicht auf das eigentlich übliche Erwärmen während der Reaktion wird die Kohlenstoff-Brom-Bindung thermisch nicht belastet und das Risiko vermieden, die Initiatorgruppe möglicherweise zu zersetzen¹⁵.

Die silanisierten MGB-OH werden als $\text{MGB-O}_{3-n}\text{Si}(\text{CH}_3)_n\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{-InBr}^*$ ($n=0-2$) bezeichnet. Die $\text{MGB-O}_{3-n}\text{Si}(\text{CH}_3)_n\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{-InBr}$ werden wie folgt benannt: **MGB-OSi(CH₃)₂C₁₁H₂₂-InBr** (silanisiert mit Initiator **12**, $n=2$), **MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr** (silanisiert mit Initiator **13**, $n=1$) und **MGB-O₃SiC₁₁H₂₂-InBr** (silanisiert mit Initiator **14**, $n=0$).

Da die Menge an immobilisiertem Initiator auf den $\text{MGB-O}_{3-n}\text{Si}(\text{CH}_3)_n\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{-InBr}$ ($n=0-2$) nicht direkt mit TGA-Messungen bestimmt werden kann, werden sie mit PMMA gefropft[†] (Präparate **MGB-PMMA 1** bis **MGB-PMMA 3**, Tabelle 7, S. 46), um die Kapazität der unterschiedlich angebenen Initiatorlagen qualitativ zu vergleichen.

* Die Bezeichnungen der funktionalisierten *Micro Glass Beads* bestehen aus der Präparatzusammensetzung, die sich aus der Abkürzung „MGB“ und der zuletzt immobilisierten Substanz bzw. dem gefropften Polymer ergibt (Tabelle B). Die Abkürzung „InBr“ steht für die 2-Brom-2-methylpropionsäure-Kopfgruppe. Bei mehreren Präparaten mit gleicher Zusammensetzung wird dem Namen eine fortlaufende Nummer angefügt.

Tabelle B: Verwendete Präparatbezeichnungen für oberflächenmodifizierte *Micro Glass Beads*

Bezeichnung	Immobilisierte Substanz/erzeugte Gruppe
MGB-OH	Oberflächengebundene Silanolgruppen auf MGB durch Erhitzen für 4 h in 4 M NaOH_{aq}
MGB-OSi(CH₃)₂C₁₁H₂₂-InBr	Auf MGB-OH immobilisierter 2-Brom-2-methylpropionsäure-(11'-chlor-dimethylsilylundecyl)ester 12
MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr	Auf MGB-OH immobilisierter 2-Brom-2-methylpropionsäure-(11'-dichlor-methylsilylundecyl)ester 13
MGB-O₃SiC₁₁H₂₂-InBr	Auf MGB-OH immobilisierter 2-Brom-2-methylpropionsäure-(11'-trichlor-silylundecyl)ester 14
MGB-OSi(CH₃)₂C₁₁H₂₂-InCl	Auf MGB-OH immobilisierter 2-Chlor-2-phenylacessigsäure-(11'-chlor-dimethyl-silylundecyl)ester 15
MGB-PMMA	$\text{MGB-O}_{3-n}\text{Si}(\text{CH}_3)_n\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{-InBr}$ ($n=0-2$), gefropft mit PMMA

Nennungen einzelner Präparate sind fett, Nennungen von allgemeinen Präparatgruppen sind normal gedruckt.

† Zur Durchführung und Auswertung von Pfropfungen s. Kap. 5.5, S. 60.

Daß sich während der ATR-Polymerisationen Initiatoren mit nur einer Bindung zur Oberfläche (**12**) von dieser lösen, ist denkbar, entsteht doch während der Pfropfung etwas freies PMMA, ohne daß freier Initiator zugegeben wurde. Die mittlere Molmasse \overline{M}_n und die Uneinheitlichkeit des freien Polymers liegen im Bereich der freien radikalischen Polymerisation. Abgelöste Initiatoren dürften daher nicht der Grund für die Entstehung des freien Polymers sein, da sie eine ATRP in der Lösung initiieren müßten. Denkbar ist deshalb eine Redoxinitiiierung durch Cu^I.

Tabelle 7: Vergleich von mit den Initiatoren **12**, **13** und **14** funktionalisierten MGB-O_{3-n}Si(CH₃)_nC₁₁H₂₂-InBr* (Initiator **14**: n=0, Initiator **13**: n=1, Initiator **12**: n=2) und deren Pfropfungen* mit MMA zu MGB-PMMA

Präparatbezeichnung	MGB-OSi(CH ₃) ₂ -C ₁₁ H ₂₂ -InBr	MGB-O ₂ Si(CH ₃)-C ₁₁ H ₂₂ -InBr	MGB-O ₃ SiC ₁₁ H ₂₂ -InBr
Immobilisierter Initiator	12	13	14
Präparatzusammensetzung nach Initiatorimmobilisierung	MGB-OSi(CH ₃) ₂ -C ₁₁ H ₂₂ -InBr ¹	MGB-O ₂ Si(CH ₃)-C ₁₁ H ₂₂ -InBr ²	MGB-O ₃ SiC ₁₁ H ₂₂ -InBr ³
IR-Detektion des Initiators	–	(+) ⁴	–
Katalysator	Cu/BPMA		
Dauer der Polymerisation [h]	18,00	17,25	18,50
Präparatbezeichnung nach Pfropfung	MGB-PMMA 1 ⁵	MGB-PMMA 2 ⁶	MGB-PMMA 3 ⁷
Nachgewiesene Präparatzusammensetzung nach Pfropfung	MGB-PMMA		
FTIR-Detektion Polymerhülle	PMMA		
Δm nach Pfropfung (TGA⁸) [%]	8,13	19,15	6,89
E[v(C=O)]⁹	0,16	0,36	0,08
$\frac{E[v(C=O)]_{10}}{E[\delta(H_2O)]}$	1,93	4,50	0,76
Freies PMMA bezogen auf eingesetztes Monomer [Gew-%]	2	20	0
\overline{M}_n (freies PMMA, GPC¹¹) [g*mol⁻¹]	50380	111760	n.b.
U (freies PMMA, GPC¹¹)	0,68	0,69	n.b.

¹ Reaktionsbedingungen: m(MGB-OH)=1,003 g, [**12**]=2,39 mmol, [Et₃N]=3,11 mmol, T=18 h, t=RT

² Reaktionsbedingungen: m(MGB-OH)=0,991 g, [**13**]=2,30 mmol, [Et₃N]=8,64 mmol, T=18 h, t=RT

³ Reaktionsbedingungen: m(MGB-OH)=0,999 g, [**14**]=2,20 mmol, [Et₃N]=13,20 mmol, T=18 h, t=RT

⁴ In wenigen Fällen konnten auf MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr die IR-Bande der Estercarbonylgruppe nachgewiesen werden, deren Lage der der von Initiator **12** ähnelt; --keine Detektion, (+)=seltene Detektion der v(C=O)-Bande

⁵ Reaktionsbedingungen: m(MGB-OSi(CH₃)₂C₁₁H₂₂-InBr)=1,00 g, [MMA]=19,98 mmol, [CuBr]=0,21 mmol, [BPMA]=0,43 mmol; MMA:Toluol=1:1 (v/v); T=90°C, t=18 h

⁶ Reaktionsbedingungen: m(MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr)=2,01 g, [MMA]=39,95 mmol, [CuBr]=0,42 mmol, [BPMA]=0,86 mmol; MMA:Toluol=1:1,2 (v/v); T=90°C, t=17,25 h

⁷ Reaktionsbedingungen: m(MGB-O₃SiC₁₁H₂₂-InBr)=0,50 g, [MMA]=9,99 mmol, [CuBr]=0,10 mmol, [BPMA]=0,19 mmol; MMA:Toluol=1:1,6 (v/v); T=90°C, t=18,5 h

⁸ 140-475 °C

⁹ Extinktion am Bandenminimum der v(C=O)-Bande

¹⁰ Der Quotient aus der Extinktion am Bandenminimum der v(C=O)-Bande und der Extinktion am Bandenminimum der δ(H₂O)-Bande erlaubt einen qualitativen Vergleich der Mengen des gepfropften PMMA

¹¹ RI-Detektor

Initiator **13** besitzt zwei Si-Cl-Gruppen. Durch Bindung an zwei oberflächengebundene Silanolgruppen sollte **13** fester als **12** gebunden sein. Die Möglichkeit, über den zweiten Ankerpunkt an weitere Initiator-moleküle zu binden, erlaubt außerdem die Bildung von Poly(siloxan)ketten. Diese könnten als Schlaufen auf und über der Oberfläche liegen (Abbildung 40, S. 45). So eine Beschichtung erhöht zwar die Zahl der initiiierenden Kopfgruppen, ist jedoch nicht mehr wohldefiniert. Nach Silanisierung der **MGB-OH** mit **13** ist in FTIR-Spektren der **MGB-O₂Si(CH₃)₂C₁₁H₂₂-InBr** der immobilisierte Initiator in einigen Fällen nachweisbar (Abbildung 41). Die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande der Estergruppe der fixierten Initiator-moleküle erscheint bei 1737 cm^{-1} , ihre Lage entspricht damit jener von **13** vor der Silanisierung. Auch die $\nu(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ -Banden der Methylen- und Methylgruppen entsprechen denen des nicht fixierten Initiators. Mittels TGA kann der Initiator nicht sicher nachgewiesen werden, nur in einem Fall beträgt der Masseverlust ($175\text{-}475\text{ }^\circ\text{C}$) von **MGB-O₂Si(CH₃)₂C₁₁H₂₂-InBr** 2,65 %. Durch die infrarotspektroskopische Detektion ist belegt, daß **13** auf Glasoberflächen angebunden werden kann. Als indirekter Nachweis von angebundenen Initiatoren ist daher eine erfolgreiche Pfropfung von Polymer anzusehen.

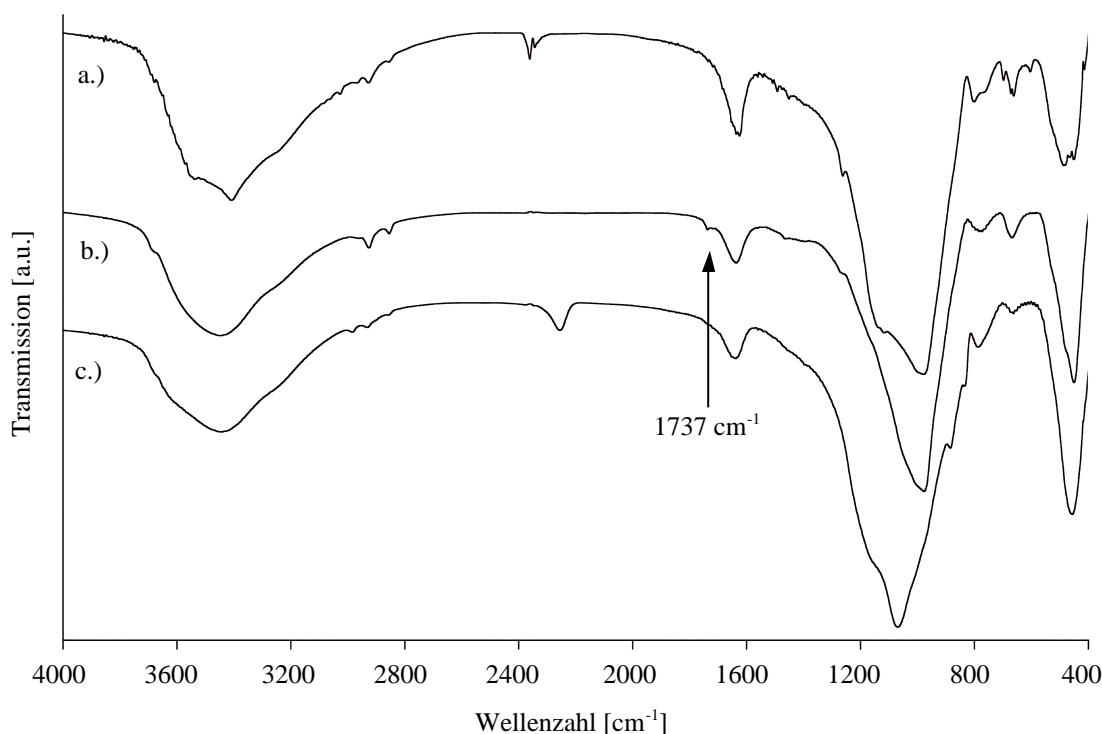


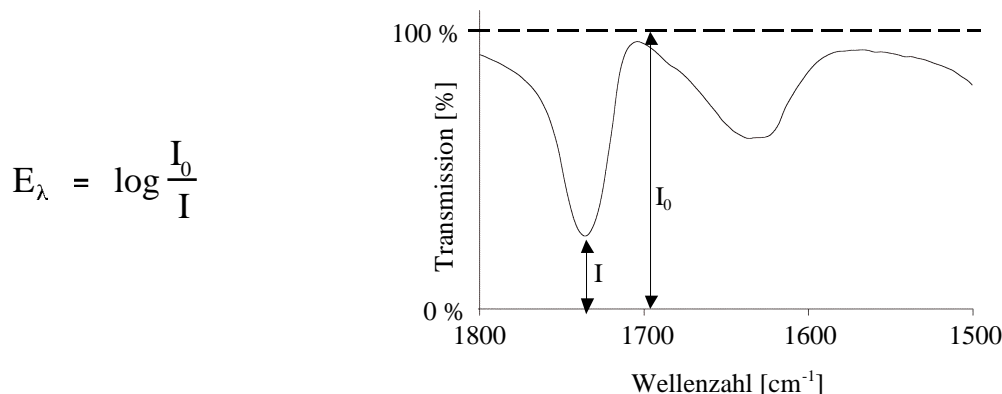
Abbildung 41: FTIR-Spektren von $\text{MGB-O}_{3-n}\text{Si}(\text{CH}_3)_n\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{-InBr}$ ($n=0\text{-}2$)

a.) **MGB-O₂Si(CH₃)₂C₁₁H₂₂-InBr** ($n=2$, Initiator **12**), b.) **MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr** ($n=1$, Initiator **13**; die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande des Initiators ist bei 1737 cm^{-1} sichtbar), c.) **MGB-O₃SiC₁₁H₂₂-InBr** ($n=0$, Initiator **14**)

Die in Tabelle 7, S. 46 genannten Pfropfungen der $\text{MGB-O}_{3-n}\text{Si}(\text{CH}_3)_n\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{-InBr}$ ($n=0\text{-}2$) mit PMMA werden unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen durchgeführt. Dennoch besitzen die dadurch erhaltenen MGB-PMMA unterschiedlich hohe, durch TGA ermittelte Belegungen mit Polymer. So kann auf **MGB-PMMA 2** 2,4 x so viel PMMA gepfropft werden wie auf **MGB-PMMA 1**. Dies ist ein starker Hinweis, daß auf **MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr** mehr Initiator-moleküle immobilisiert sind als auf **MGB-O₂Si(CH₃)₂C₁₁H₂₂-InBr**. Der Vergleich der FTIR-Spektren stützt dieses Ergebnis (Abbildung 43, S. 49). Geringe Mengen an frei entstandenem Polymer finden

sich bei den Pfropfungen beider Präparate mit PMMA. Dessen mittlere Molmasse und Uneinheitlichkeit deuten auf eine freie radikalische Polymerisation hin.

Initiator **14** kann durch seine Trichlorsilanankergruppe ein dreidimensionales Poly(siloxan)-netzwerk aufbauen. Er sollte daher in der Lage sein, eine weit höhere Zahl an Initiatorgruppen als **12** und **13** auf der Glasoberfläche zur Verfügung zu stellen. Die Darstellung der **MGB-O₃SiC₁₁H₂₂-InBr** und deren anschließende Pfropfung mit PMMA zu **MGB-PMMA 3** erfolgen wie im Falle der anderen Initiatoren beschrieben. Unerwartet schwach ist die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande im FTIR-Spektrum von **MGB-PMMA 3** (Abbildung 43, S. 49, Spektrum c.). Im Gegensatz zu den mit **12** und **13** silanierten und dann gepfropften Glaskugeln **MGB-PMMA 1** und **MGB-PMMA 2** ist die sonst sehr starke $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande des PMMA weniger intensiv als die $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Bande. Ihre Extinktionen E_λ können mit dem Basislinien-Verfahren und dem LAMBERT-BEER-Gesetz halbquantitativ ermittelt werden¹⁷⁰. Die Relation der E_λ von $\nu(\text{C}=\text{O})$ und $\delta(\text{H}_2\text{O})$ der jeweiligen MGB-PMMA gibt einen Eindruck von der Menge des gepfropften PMMA.



Gleichung 9 (links): Kurzform des LAMBERT-BEER-Gesetzes¹⁷⁰

Abbildung 42 (rechts): Ausschnitt aus dem FTIR-Spektrum von **MGB-PMMA 2** zur Verdeutlichung der Berechnung der Extinktionen $E_{1/\lambda}$ (Wellenzahl = $1/\lambda$)

Die Basislinie ist in allen in dieser Arbeit gezeigten FTIR-Spektren auf 100 % Transmission korrigiert. Der Logarithmus des Quotienten aus 100 % Transmission und der Transmission am Bandenminimum ist die Extinktion $E_{1/\lambda}$. Die Konzentration der Proben beträgt $1,1 \text{ mg} \pm 0,1 \text{ mg}$ pro 100 mg KBr. Die Extinktion der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande bei 1735 cm^{-1} der gepfropften Glaskugeln **MGB-PMMA 2** ist mit $E[1735 \text{ cm}^{-1}] = 0,36$ höher als jene der **MGB-PMMA 1** mit $E[1736 \text{ cm}^{-1}] = 0,16$ (Tabelle 7, S. 46). Auch der Quotient aus den Extinktionen der $\nu(\text{C}=\text{O})$ - und der $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Bande zeigt, daß die Menge des auf **MGB-PMMA 2** ($E[\nu(\text{C}=\text{O})]/E[\delta(\text{H}_2\text{O})] = 4,50$) gepfropften PMMA wie erwartet größer ist als auf **MGB-PMMA 1** ($E[\nu(\text{C}=\text{O})]/E[\delta(\text{H}_2\text{O})] = 1,93$). Dies bestätigt die TG-Analysen der MGB-PMMA (Tabelle 7, S. 46).

Die Extinktion der Carbonylschwingung bei 1735 cm^{-1} des PMMA auf **MGB-PMMA 3** ist jedoch 5 x geringer als jene im Spektrum der gepfropften **MGB-PMMA 2**. Sie ist ferner weniger intensiv als die $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Bande, $E[\nu(\text{C}=\text{O})]/E[\delta(\text{H}_2\text{O})]$ beträgt hier lediglich 0,76. Auch die in den FTIR-Spektren von **MGB-PMMA 1** und **MGB-PMMA 2** gut sichtbaren Alkyl- und $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingungen um 2998 cm^{-1} bzw. 1150 cm^{-1} treten im Spektrum der **MGB-PMMA 3** nicht auf (Abbildung 43, S. 49). Der mit TGA bestimmte Polymergehalt von **MGB-PMMA 3** ist zudem mit 6,89 % geringer als die der anderen MGB-PMMA. Aus diesen Daten ist zu schließen, daß weniger PMMA auf die **MGB-O₃SiC₁₁H₂₂-InBr** gepfropft ist als auf den Präparaten **MGB-**

$\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{-InBr}$ und $\text{MGB-O}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{-InBr}$. Ein möglicher Grund ist, daß durch die drei hydrolysierbaren Chlor-Siliciumbindungen in der Ankergruppe **14** durch Polykondensation zur Bildung von großen Verbänden⁵³ neigt, die nicht mehr in der Lage sind, aus der Lösung dauerhaft an Glas zu binden. Eine wirksame Funktionalisierung der Glasoberfläche wäre dadurch beeinträchtigt. Initiator **13** mit nur zwei hydrolysierbaren Chlor-Siliciumbindungen in der Ankergruppe kann demgegenüber nur zu Poly(siloxan)ketten kondensieren, die keine großen Verbände bilden (Abbildung 40, S. 45).

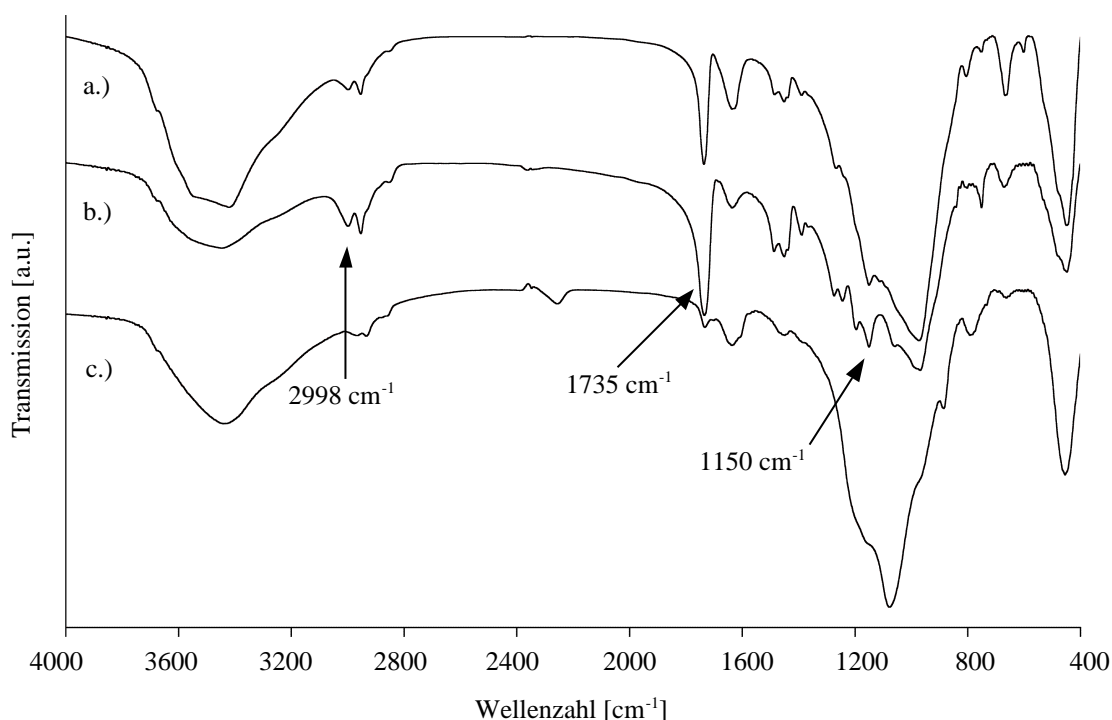


Abbildung 43: FTIR-Spektren von a.) MGB-PMMA 1, b.) MGB-PMMA 2 und c.) MGB-PMMA 3

5.2.4 Direkt angebundener Initiator ohne Silanankergruppen

Die initiierenden Kopfgruppen der Initiatoren **12-14** werden durch Veresterung von **6** mit der Hydroxylgruppe des 10-Undecenols fixiert. Vorbehandelte *Micro Glass Beads* (MGB-OH) besitzen ebenfalls Hydroxylgruppen auf ihrer Oberfläche. Daher scheint es möglich zu sein, 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid **6** mit diesen Gruppen umzusetzen und damit eine Immobilisierung von Initiator und Pflöpfung von Polymer ohne Verwendung von Silanankergruppen auf der Glasoberfläche zu erreichen.

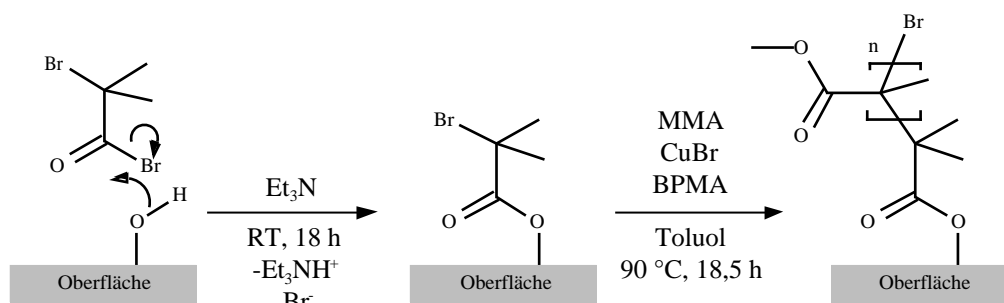


Abbildung 44: Schematische Darstellung der Immobilisierung des Initiators **6** auf MGB-OH ohne Verwendung von Silanankergruppen mit anschließender Pflöpfung von PMMA

Als Substrat werden **MGB-OH** eingesetzt, die zuvor in wässriger, 4 M Natronlauge 4 h lang bei 100 °C vorbehandelt werden. Wie bei den Synthesen der Initiatorvorstufen **7** und **9** wird **6** in Anwesenheit von abs. Triethylamin als Säurefänger mit dem Substrat umgesetzt. Das erhaltene Produkt **MGB-O(CO)C(CH₃)₂Br** hat eine hellbraune Farbe. Die Partikel sind wie die **MGB-OH** leicht verklumpt. Der Initiator ist im FTIR-Spektrum nicht nachweisbar. Auf eine TG-Analyse wird verzichtet, da der Masseverlust möglicher monomolekularer Schichten des immobilisierten Initiators durch den relativ großen Wasserverlust vorbehandelter Glaskugeln beim Erhitzen während der Messung überdeckt werden würde. Die Anwesenheit initiiender Gruppen auf Glas wird durch eine *Grafting From*-Polymerisation mit anschließender Soxhlet-Extraktion in THF überprüft.

Tabelle 8: Direkte Anbindung von Initiatorgruppen auf **MGB-OH** ohne Verwendung von Silanankergruppen

Präparatbezeichnung	Immobilisierte Substanz	IR-Detektion Polymerhülle	Δm (TGA ³) [%]	$\frac{E[\nu(\text{C}=\text{O})]}{E[\delta(\text{H}_2\text{O})]}$
MGB-O(CO)C(CH₃)₂Br ¹	6	--	n.b.	--
MGB-O(CO)C(CH₃)₂-PMMA ²	6 + PMMA	PMMA	5,25	0,78

¹ Reaktionsbedingungen: [**6**]=8,70 mmol, [Et₃N]=17,39 mmol, m(**MGB-OH**)=2,004 g, V(THF)=10 mL; T=RT, t=18 h

² Reaktionsbedingungen der Pfropfung: [MMA]=19,98 mmol, [CuBr]=0,22 mmol, [BPMA]=0,43 mmol, m(**MGB-O(CO)C(CH₃)₂Br**)=0,974 g; MMA:Toluol=1:1 (v/v); T=90 °C, t=18 h

³ 140-685 °C

Das FTIR-Spektrum der erhaltenen **MGB-O(CO)C(CH₃)₂-PMMA** (Abbildung 45, S. 51) zeigt bei 1732 cm⁻¹ eine $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande, die, anders als bei den Initiatoren **12** und **13** mit Ankergruppen, weniger intensiv ist als die der $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Schwingung. Ihre Extinktion $E[\nu(\text{C}=\text{O})]$ macht 78 % von $E[\delta(\text{H}_2\text{O})]$ aus. Der Masseanteil des Polymers am gepfropften Substrat beträgt 5,25 %. Das gepfropfte PMMA ist nach 2 d Soxhlet-Extraktion in THF auf den **MGB-O(CO)C(CH₃)₂-PMMA** immer noch nachweisbar. Behält ein gepfropftes Substrat während langandauerndem und gründlichem Spülen, wie bei einer Soxhlet-Extraktion, seine Polymerhülle, wird dies bei *Grafting From*-Polymerisationen als Beleg für eine kovalente Anbindung der Polymerketten gewertet^{136,143a}.

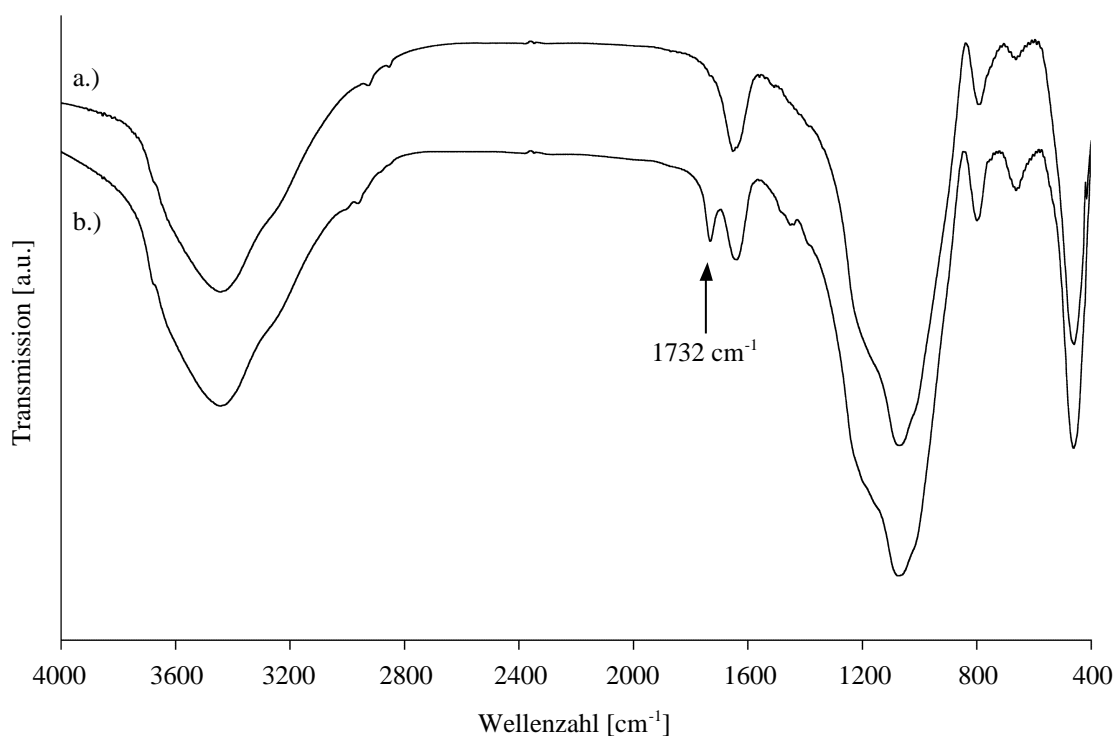


Abbildung 45: Ohne Verwendung von Silanankergruppen immobilisierter Initiator **6** auf **MGB-OH**
FTIR-Spektrum von a.) **MGB-O(CO)C(CH₃)₂Br**, b.) **MGB-O(CO)C(CH₃)₂-PMMA**

Die Oberflächen der **MGB-OH** sind durch das vierstündige Erhitzen in 4 M Natronlauge sehr hydrophil und stark zerklüftet (Abbildung 30, S. 40). Trotz einem kurzen Erhitzen der **MGB-OH** im Vakuum zur Entfernung von Wasser aus dem Reaktionsgefäß, könnte noch genügend Wasser auf den Glasoberflächen chemi- und physisorbiert sein, um alle Säurehalogenidgruppen von **6** zu hydrolysieren. Es ist daher nicht sicher, ob die Säurehalogenidmoleküle tatsächlich mit oberflächengebundenen Silanolgruppen reagiert haben oder als Carbonsäure über Wasserstoffbrückenbindungen physisorbiert sind (Abbildung 46).

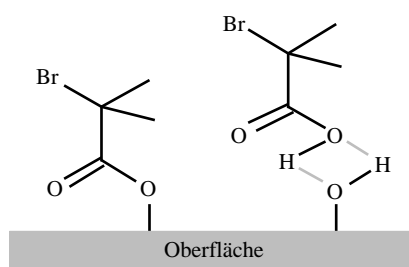


Abbildung 46: Mögliche Bindungen des 2-Brom-2-methylpropionsäurebromides **6** an oberflächengebundene Hydroxylgruppen von Glas (die hellgrauen Bindungen stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar)

5.2.5 Schrittweise Initiatoranbindung durch Reaktionen auf der Substratoberfläche

Durch den Verzicht auf eine thermische Behandlung (*Curing*) nach der Silanisierung sind die abgeschiedenen Poly(siloxan)schichten möglicherweise nur ungenügend an das Substrat angebunden und nicht vollständig vernetzt. Dieses Problem kann mit Hilfe eines schrittweisen Aufbau der Initiatoren auf der Substratoberfläche umgangen werden. Ferner bietet dieser Weg eine beträchtliche Reduzierung des präparativen Aufwandes gegenüber den Synthesen der Initiatoren **12**, **13** und

insbesondere **14**, da das 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APS) weniger hydrolyseempfindlich und kommerziell erhältlich ist. Die Reinigung der beschichteten Substrate beschränkt sich außerdem auf ein gründliches Spülen der Feststoffe mit verschiedenen Solvenzien. Mit dieser Syntheseroute werden dazu mit Initiatoren funktionalisierte Poly(siloxan)netzwerke aufgebaut, deren Grundeinheiten mit drei Silanolgruppen an andere Einheiten oder die Substratoberfläche gebunden sind*. Mit der Trichlorsilanankergruppe des Initiators **14** gelang das hier nur unzureichend (Kap. 5.2.3, S. 44).

Zunächst werden SG3000-OH analog den Arbeiten von NIEMEYER et al.¹⁷⁴ und TSUBOKAWA et al.¹³¹ mit APS silanisiert. Dies kann sowohl in Toluol als auch in Ethanol/Wasser (95:3 v/v) vorgenommen werden.

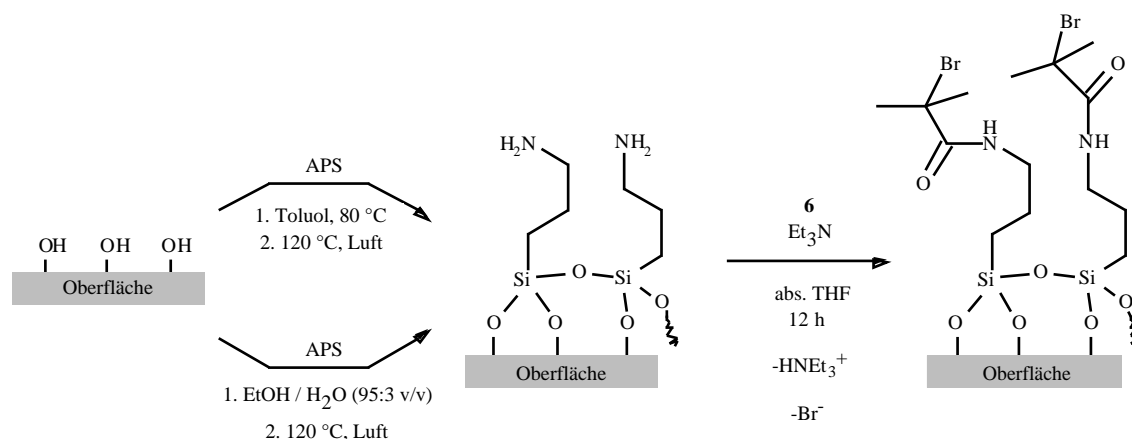


Abbildung 47: Synthesewege zur schrittweisen Funktionalisierung von Oberflächen mit ATRP-Initiatoren

Zur nachträglichen Vernetzung der Poly(siloxan)schicht werden die silanisierten Substrate ca. 20 min auf 120 °C an der Luft erhitzt. Dabei kondensieren noch vorhandene Silanolgruppen des APS unter Wasserabspaltung zu Disiloxangruppen und das Poly(siloxan)netzwerk wird dadurch gefestigt^{11,38}. Die primären Aminogruppen des APS auf der Substratoberfläche werden dann mit 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid **6** in Gegenwart einer Base umgesetzt und die Poly(APS)-schicht dadurch mit Initiatorkopfgruppen funktionalisiert.

Durch die Funktionalisierung der Aminogruppen des Poly(APS) mit dem Säurebromid **6** entsteht eine Funktionseinheit, deren Aufbau dem der Initiatoren **12-14** entspricht (Abbildung 48, S. 53). Die Propylgruppen der vernetzten APS-Moleküle bilden das Distanzstück (II) und die im Poly(siloxan)netzwerk vernetzte Trisiloxygruppe die Ankergruppe (I). Die Initiatorkopfgruppen (IV) entsprechen in Form und Funktion denen der Initiatoren **12-14**. Die Säureamidgruppe (III) ist weitaus stabiler als eine Estergruppe, da der Stickstoffsubstituent den Grundzustand der Carbonylgruppe erheblich stabilisiert¹⁷¹. Ferner sind Amidionen schlechtere Fluchtgruppen als Alkoholatgruppen. Daher widerstehen Amidgruppen den Reaktionsbedingungen der von RÜHE et al.⁷⁶ verwendeten säure- und basenbasierten Spaltungen¹⁷². In Kap. 5.6, S. 73 ff. wird gezeigt, daß die Amidgruppe auch nicht als Sollbruchstelle fungieren muß, da die Abspaltung der gepfropften Polymere über die Auflösung des Substrates geschehen kann.

* Siehe dazu Kap. 2.2.3, S. 14.

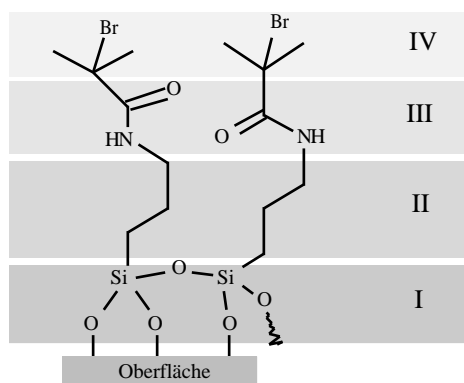


Abbildung 48: Schematischer Aufbau der durch Silanisierung mit APS und darauffolgender Umsetzung mit 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid **6** auf *Spheriglass 3000* (und *Alumina B Activity Super I*) schrittweise aufgebauten Initiatoreinheiten

Das Solvens, aus dem Silane auf eine anorganische Oberfläche abgeschieden werden, hat erheblichen Einfluß auf die Struktur der entstehenden Poly(siloxan)schichten¹¹. So neigen Silane mit zwei oder drei Alkoxy- bzw. Chlorsilangruppen in unpolaren Solvenzien dazu, ihre durch Wasserspuren hydrolysierten, polaren Silanolgruppen von der hydrophoben Umgebung abzuschirmen, indem sie agglomerieren und dabei zu großen Verbänden kondensieren. Diese Flocken¹⁷⁴ bilden, sofern sie überhaupt noch mit oberflächengebundenen Silanolgruppen des Substrates reagieren können, eine lockere Poly(siloxan)schicht mit hoher Beladung, aber niedriger Stabilität¹⁷³. Ebenmäßige Schichten können demgegenüber aus einem polaren Solvensgemisch aus EtOH und Wasser im Volumenverhältnis 95:3 (zzgl. 2 Vol-% Silan) abgeschieden werden. Die Alkoxy- bzw. Chlorsilangruppen werden durch das Wasser im Solvensgemisch hydrolysiert. Die resultierenden Silanolgruppen der Silane gehen nicht nur mit benachbarten hydrolysierten Silanen Wasserstoffbrückenbindungen ein, sondern auch mit den polaren Solvensmolekülen und oberflächengebundenen Silanolgruppen. Durch die Solvatisierung der polaren, hydrolysierten Silane unterbleibt die Bildung großer Flocken⁵³. Die abgeschiedenen Poly(siloxan)schichten sind dadurch dünner¹⁷³ und weisen eine geringe Oberflächenrauigkeit auf, was durch AFM-Untersuchungen von NIEMEYER et al.¹⁷⁴ bestätigt wird.

Ob die Polarität des zur Silanisierung verwendeten Solvens einen Einfluß auf die immobilisierbare Initiatormenge und damit auf die Menge an gepfropftem Polymer hat, zeigt der Vergleich zweier SG3000-Präparate, deren Poly(APS)schicht in getrocknetem Toluol bzw. in EtOH/H₂O (95:3 v/v) abgeschieden wird (Tabelle 9, S. 54). Anschließend werden diese SG3000-APS* mit

* Die Bezeichnungen der funktionalisierten *Spheriglass 3000* (SG3000) bestehen aus der Präparatzusammensetzung, die sich aus der Abkürzung „SG3000“ und der zuletzt immobilisierten Substanz bzw. dem gepfropften Polymer ergibt (Tabelle D). Bei mehreren Präparaten mit gleicher Zusammensetzung wird dem Namen eine fortlaufende Nummer angefügt.

Nennungen einzelner Präparate sind fett, Nennungen von allgemeinen Präparategruppen sind normal gedruckt.

Tabelle D: Verwendete Präparatbezeichnungen für oberflächenmodifizierte *Spheriglass 3000*

Bezeichnung	Immobilisierte Substanz/erzeugte Gruppe
SG3000-OH	Durch Vorbehandlung erzeugte, oberflächengebundene Silanolgruppen
SG3000-APS	3-Aminotrimethoxysilan
SG3000-InBr	3-Aminotrimethoxysilan, funktionalisiert mit 6 (Abbildung 48)
SG3000-PMMA	SG3000-InBr, gepfropft mit PMMA

2-Brom-2-methylpropionsäurebromid **6** zu SG3000-InBr umgesetzt und dann unter vergleichbaren Bedingungen mit PMMA zu SG3000-PMMA gepfropft. Die mittleren Molmassen und die niedrigen Uneinheitlichkeiten des freien, durch **17** initiierten PMMA zeigen, daß die Reaktionsbedingungen Polymerisationen nach dem ATRP-Mechanismus erlauben.

Tabelle 9: Einfluß des für die Silanisierung verwendeten Solvens auf die Menge an gepfropftem PMMA

Verwendetes Solvens für Silanisierung mit APS	Getrocknetes Toluol	EtOH/H ₂ O (95:3 v/v)
Präparatbezeichnung nach Silanisierung¹	SG3000-APS 1	SG3000-APS 2
n(APS) pro 1 g SG3000-OH [mmol*g⁻¹]	0,09 ²	0,19 ³
T [°C] (Silanisierung)	80	80
Dauer [h] (Silanisierung)	12	4
Präparatbezeichnung nach Funktionalisierung mit 6	SG3000-InBr 1	SG3000-InBr 2
n(6) pro 1 g SG3000-APS [mmol*g⁻¹]	0,20 ⁴	0,24 ⁵
Präparatbezeichnung nach Pfropfung	SG3000-PMMA 2⁶	SG3000-PMMA 3⁷
Umsatz der Pfropfung⁸ [%]	99	98
Δm nach Pfropfung (TGA⁹) [%]	2,27	3,61
FTIR-Detektion Polymerhülle	PMMA	PMMA
Δm' (Masse PMMA auf SG3000-PMMA, TGA¹⁰) [mg*g⁻¹]	22,7	36,1
$\frac{\Delta m'}{n(\text{APS}) \text{ pro } 1 \text{ g SG3000-OH} [\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1}]^{11}} = \text{A}$	252,2	190,0
$\frac{\Delta m'}{n(6) \text{ pro } 1 \text{ g SG3000-APS} [\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1}]^{12}} = \text{B}$	113,5	150,4
\overline{M}_n (freies PMMA, GPC¹³) [g*mol⁻¹]	3740	6780
U (freies PMMA, GPC¹³)	0,26	0,23

¹ Für die Silanisierung werden **SG3000-OH 2** eingesetzt, die zuvor 15 min in siedender, wäßriger, 4 M NaOH-Lösung vorbehandelt wurden

² Stoffmenge des pro 1 g SG3000-OH eingesetzten APS - Reaktionsbedingungen: [APS]=0,85 mmol, V(Toluol)=15 mL, m(**SG3000-OH 2**)=10,00 g; 12 h umwälzen im Schlenk-Rohr bei 80 °C

³ Stoffmenge des pro 1 g SG3000-OH eingesetzten APS - Reaktionsbedingungen: [APS]=6,82 mmol (1,2 mL), V(EtOH)=57 mL, V(H₂O)=1,8 mL, m(**SG3000-OH 2**)=35,00 g; 4 h umwälzen im Schlenk-Rohr bei 80 °C

⁴ Stoffmenge des pro 1 g SG3000-APS eingesetzten **6** - Reaktionsbedingungen: [**6**]=0,94 mmol, [Et₃N]=1,29 mmol, m(**SG3000-APS 1**)=4,75 g, V(abs. THF)=10 mL; 12 h vorsichtig rühren bei RT

⁵ Stoffmenge des pro 1 g SG3000-APS eingesetzten **6** - Reaktionsbedingungen: [**6**]=8,46 mmol, [Et₃N]=8,94 mmol, m(**SG3000-APS 2**)=35,00 g, V(abs. THF)=75 mL, 12 h vorsichtig rühren bei RT

⁶ Reaktionsbedingungen: [MMA]=18,82 mmol, [CuBr]=0,19 mmol, [HMTETA]=0,19 mmol, [**17**]=0,19 mmol, m(**SG3000-InBr 1**)=1,001 g; MMA:Aceton=3:2 (v/v); 4 h umwälzen bei T=60 °C

⁷ Reaktionsbedingungen: [MMA]=28,27 mmol, [CuBr]=0,28 mmol, [HMTETA]=0,28 mmol, [**17**]=0,28 mmol, m(**SG3000-InBr 2**)=2,436 g; MMA:Aceton=3:2 (v/v); 3 h umwälzen bei T=60 °C

⁸ Bezogen auf das freie Polymer

⁹ 140-685 °C

Fortsetzung von Tabelle 9, S. 54

¹⁰Masseverlust im Bereich 140-685 °C (TGA) in Milligramm pro 1 g SG3000-PMMA

¹¹Normierung von $\Delta m'$ auf die pro 1 g SG3000-OH eingesetzte Stoffmenge an APS

¹²Normierung von $\Delta m'$ auf die pro 1 g SG3000-APS eingesetzten Stoffmenge an **6**

¹³RI-Detektor

Die unterschiedlichen Konzentrationen von APS während der Silanisierung und von 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid **6** während der Funktionalisierung der Amingruppen des Poly(APS) mit **6** erlauben keinen direkten Vergleich der beiden, in unterschiedlichen Solvenzien silanisierten **SG3000-APS 1** und **SG3000-APS 2**. Daher wird der mit TGA bestimmte Anteil der Polymerhülle an der Gesamtmasse des gepfropften Substrates $\Delta m'$ [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$] auf die pro 1 g SG3000-OH eingesetzte Stoffmenge an APS ($n(\text{APS})$ pro 1 g SG3000-OH) normiert (Quotient A, Tabelle 9, S. 54). Jeder Prozentpunkt an Masseverlust in TGA-Messungen entspricht einem absoluten Masseverlust $\Delta m'$ von $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (bezogen auf 1 g in das Probenpfännchen eingewogene SG3000-PMMA). Dieser Quotient gibt also an, wieviel Milligramm PMMA pro eingesetztes Millimol APS auf 1 g Substrat gepfropft werden konnte. Der Quotient B aus absolutem Masseverlust $\Delta m'$ [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$] und der pro 1 g SG3000-APS eingesetzten Stoffmenge an **6** ($n(\mathbf{6})$ pro 1 g SG3000-APS) gibt an, wieviel Polymer pro eingesetztes Millimol APS auf 1 g SG3000-InBr vorhanden ist (Tabelle 9, S. 54). Der Grund ist, daß jede APS-Einheit an ihrer Amingruppe nur eine Initiatorkopfgruppe bzw. Polymerkette trägt. Es ist zu beachten, daß der Quotient A auf 1 mmol APS und der Quotient B auf 1 mmol **6** bezogen sind. Auf 1 g SG3000-OH bzw. 1 g SG3000-APS sind jedoch weit geringere Stoffmengen an APS bzw. **6** fixiert worden. Dadurch sind die Werte von A und B erheblich höher als die durch TGA ermittelten Anteile des PMMA an **SG3000-PMMA 2** und **SG3000-PMMA 3**.

Es wird erwartet, daß aus Toluol abgeschiedenes Poly(APS) ein lockeres Netzwerk mit hoher Zahl an funktionalisierbaren Amingruppen bildet^{11,173,174} und dadurch viele Initiatorgruppen für die Polymerisation zur Verfügung stellen kann. Pro 1 mmol eingesetztes APS sollte also mehr PMMA gepfropft werden können als auf den aus EtOH/H₂O abgeschiedenen und als ebenmäßig^{53,174} erwarteten Poly(APS)schichten. Dies scheint auch in diesem Experiment der Fall zu sein, da auf Präparat **SG3000-APS 1** 252,2 mg pro Millimol abgeschiedenen Poly(APS) gepfropft werden kann. Dieser Wert ist damit um 32 % höher als der für Präparat **SG3000-APS 2** ($A = 190,0 \text{ mg} \cdot \text{mmol}^{-1}$). Bei der Darstellung von **SG3000-InBr 1** wird jedoch eine um 27 % geringere Stoffmenge $n(\mathbf{6})$ pro 1 g SG3000-APS ($B = 113,5 \text{ mg} \cdot \text{mmol}^{-1}$) eingesetzt als bei der Synthese von **SG3000-InBr 2** ($B = 150,4 \text{ mg} \cdot \text{mmol}^{-1}$). Dies beeinflußt ebenfalls den Anteil der Polymerhülle an der Masse des gepfropften Substrates. Daher kann nicht mit Sicherheit geschlossen werden, daß durch die Verwendung des unpolaren Solvens Toluol wie erwartet mehr Initiatoren auf der Oberfläche von SG3000-InBr immobilisiert werden können als durch die Verwendung des polaren Solvensgemisches.

In Abbildung 49-Abbildung 52, S. 56 sind *Spheriglass 3000* gezeigt, die die verschiedenen Beschichtungen der einzelnen Syntheseschritte (**SG3000-APS 2** bis **SG3000-PMMA 3**) tragen. Ihre Oberflächen gleichen alle den der unbehandelten **SG3000 1**. Vermutlich sind die immobilisierten Poly(siloxan)schichten und PMMA-Hüllen auf den auf S. 56 gezeigten Präparaten sehr dünn. Deutlich erkennbar sind auf den REM-Aufnahmen die unterschiedlichen Durchmesser der Glaskugeln. Da Glaskugeln durch das Sintern (teilweises Anschmelzen) von gemahlenem Glasstaub hergestellt werden, sind exakt einheitlich große Glaskugeln nicht produzierbar. Die Trennung nach verschiedenen Größen erfolgt in der Produktion lediglich durch Siebe. Die nicht sphärischen Par-

tikel dürften aus Produktionsresten oder ausgewaschenen, kristallisierten Glasbestandteilen (Kap. 2.1, S. 2) bestehen. Teile dieser Partikel sind auch Trümmer beschädigter Glaskugeln.

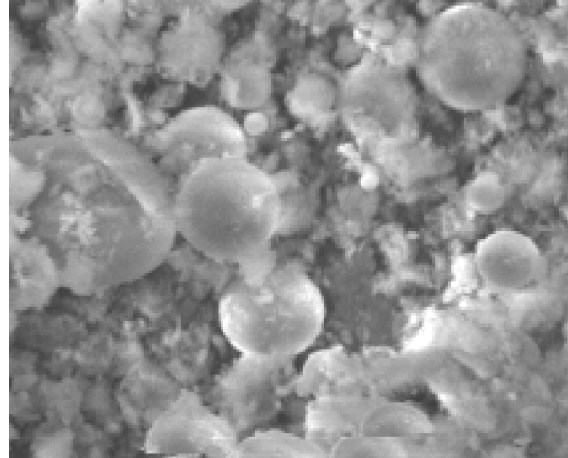
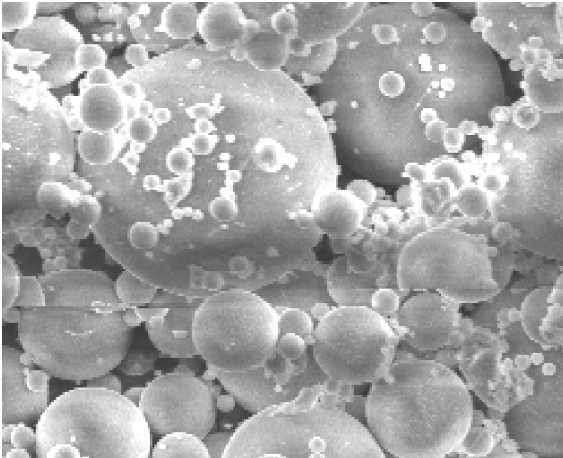


Abbildung 49 (links): REM-Aufnahme von **SG3000 I** (unbehandelt), Vergrößerung: 637 x (Ausschnitt)

Abbildung 50 (rechts): REM-Aufnahme von **SG3000-APS 2** (in EtOH/H₂O silanisiert), Vergrößerung: 1280 x (Ausschnitt)

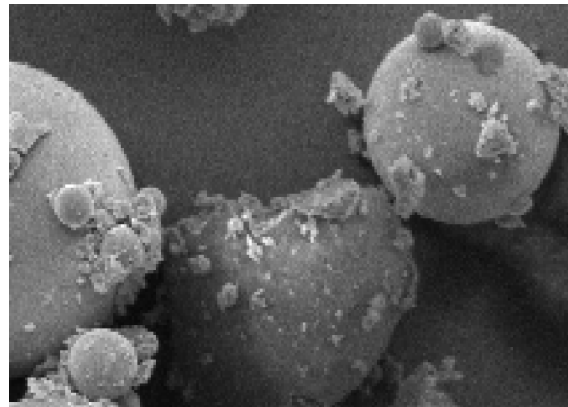
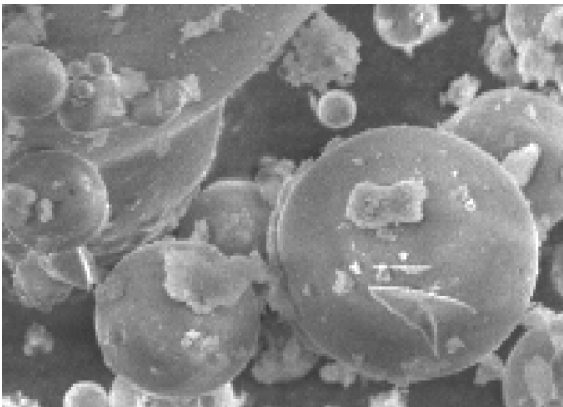


Abbildung 51 (links): REM-Aufnahme von **SG3000-InBr 2** (erhalten aus **SG3000-APS 2**-in EtOH/H₂O silanisiert) Vergrößerung: 637 x (Ausschnitt)

Abbildung 52 (rechts): REM-Aufnahme von **SG3000-PMMA 3** (erhalten aus **SG3000-InBr 2**) Vergrößerung: 637 x (Ausschnitt)

Obwohl die Oberflächenmodifikationen auf den REM-Aufnahmen nicht sichtbar sind, kann die Belegung einer Oberfläche mit kohlenstoffhaltigem Material quantitativ bestimmt werden. Dazu wird die energiedispersive Röntgenspektrometrie verwendet (EDX, Kap. 4.3, S. 28). Glasoberflächen adsorbieren neben Wasser und Bestandteilen der Luft auch organische Substanzen (Kap. 2.1.1, S. 6). Daher wird auch auf unbehandelten Glasoberflächen Kohlenstoff detektiert. Der Kohlenstoffgehalt der vollkommen unbehandelten **SG3000 I** beträgt 2,06 Atom-%. Da die Eindringtiefe der Primärelektronen einige Mikrometer beträgt, können auch im Laufe der Zeit gebildete Carbonate in Oberflächennähe zu dieser Detektion von Kohlenstoff beitragen. Der Kohlenstoffgehalt der unmodifizierten **SG3000 I** dient als Standard für die nachfolgenden Messungen (Tabelle 10, S. 57). Er wird von den ermittelten Werten subtrahiert, um den Einfluß durch adsorbiertes Material aus der Umgebung und durch gebildete Carbonate auf die Meßwerte auszuschließen. Die Silanisierung mit APS läßt den Kohlenstoffgehalt von **SG3000-APS 2** auf 5,34 Atom-% steigen. Nach der Funktionalisierung mit **6** hat der Kohlenstoff einen Anteil von 6,17 Atom-% der Oberfläche von **SG3000-InBr 2**. Da die Proben aus mikroskopischen Partikeln bestehen, ist ihre Heterogenität groß. Mehrfache Messungen an den gleichen Proben können um bis zu 0,6 % voneinander abweichen. Diese

Streuung kann durch die stark heterogenen Oberflächen der gepfropften Kugeln (vgl. Abbildung 49 ff. oben) hervorgerufen werden, da die Proben nur punktuell analysiert wurden. Daher wird der Mittelwert aus zwei Messungen am gleichen Präparat gebildet. Durch die Pfropfung mit PMMA steigt der Kohlenstoffgehalt auf 7,29 Atom-% an.

Der Fehler der Messungen beträgt jedoch, wie oben beschrieben, ca. $\pm 0,6$ Atom-%. Daher ist die mit EDX-Messungen beobachtete Entwicklung der Kohlenstoffgehalte bis zum gepfropften Endprodukt nur ein Hinweis, daß auf der Glasoberfläche mit jedem Reaktionsschritt mehr organisches Material angebunden wird. Jedoch zusammen mit TG-Analyse und FTIR-Spektroskopie ist die Pfropfung mit PMMA eindeutig belegt.

Tabelle 10: Entwicklung der mit EDX gemessenen Kohlenstoffgehalte auf SG3000 bis SG3000-PMMA

Präparat	Kohlenstoffgehalt ¹ (EDX) [Atom-%]	Δm (TGA ³) [%]	FTIR- Detektion
SG3000 I	2,06	n.b.	--
SG3000-APS 2	5,34 ²	n.b.	keine ⁴
SG3000-InBr 2	6,17 ²	n.b.	keine ⁴
SG3000-PMMA 3	7,29 ²	3,61	PMMA

¹ Mittelwert aus zwei Messungen am selben Präparat

² Der Kohlenstoffgehalt der unmodifizierten **SG3000 I** wurde von den ermittelten Kohlenstoffgehalten subtrahiert, um Einflüsse durch adsorbiertes Material aus der Umgebung auf die Meßwerte auszuschließen

³ 140-685 °C, Auszug aus Tabelle 9, S. 54

⁴ Die immobilisierten Substanzen sind in den FTIR-Spektren nicht nachweisbar

5.3 Atom Transfer Radikal Polymerisationen in Gegenwart von MGB-OH

Glasoberflächen können Substanzen adsorbieren^{23,31} (Kap. 2.1.1, S. 6). Um solche Einflüsse vorbehandelter MGB-OH auf die Polymerisationen zu erkennen, wird eine ATRP von MMA mit CuBr/BPMA in Toluol in Gegenwart von MGB-OH durchgeführt und mit der ATRP von MMA mit CuBr/BPMA in Abwesenheit von MGB-OH verglichen. Zur Vorbehandlung werden die **MGB-OH** 4 h in wäßriger, 4 M Natronlauge erhitzt. Da keine Initiatorgruppen auf den Glaskugeln immobilisiert sind, entstehen keine freien Polymere. Die entstandenen Polymere werden gelpermeationschromatographisch untersucht und die Umsatzentwicklung mit jener der ATRP ohne **MGB-OH** verglichen.

Tabelle 11: ATRP¹ von MMA in Lösung in Gegenwart von **MGB-OH**²

Polymerisationsdauer [h]	Umsatz [%]	\overline{M}_n [g* mol^{-1}] ³	U ³
1	33	5550	0,34
3	42	6050	0,30
5	50	6060	0,28

¹ Reaktionsbedingungen: [MMA]=46,05 mmol, [**11**]=0,5 mmol, [CuBr]=0,5 mmol, [**16**]=1,0 mmol, m(**MGB-OH**)=2,007 g; Toluol:MMA=1:1 (v/v); T=90 °C

² Die **MGB-OH** werden zuvor 4 h in wäßriger, 4 M Natronlauge erhitzt

³ RI-Detektor

Tabelle 12: ATRP¹ von MMA in Lösung in Abwesenheit von **MGB-OH**

Polymerisationsdauer [h]	Umsatz [%]	\bar{M}_n [g*mol ⁻¹] ²	U ²
1	15	3830	0,22
3	41	5180	0,28
5	55	6060	0,24
7	69	6300	0,26

¹ Reaktionsbedingungen: [MMA]=46,05 mmol, [11]=0,5 mmol, [CuBr]=0,5 mmol, [16]=1,0 mmol; Toluol:MMA=1:1 (v/v); T=90 °C

² RI-Detektor

Die in Tabelle 11 und Tabelle 12 beschriebenen ATR-Polymerisationen lassen Polymere mit engen Molmassenverteilungen unter der für ATRP definierten Obergrenze^{16,84c} von $U \leq 0,5$ entstehen. Ferner wachsen die logarithmierten Umsätze $\ln [M_0]/[M]$ beider Polymerisationen annähernd linear mit der Polymerisationszeit (Abbildung 53 und Abbildung 55, S. 59). Die Abweichung vom linearen Wachstum des Umsatzes der ATRP in Abwesenheit **MGB-OH** kann durch Kettenabbruchreaktionen eines geringen Teil der wachsenden Polymerketten hervorgerufen werden^{84a}. Dies dürfte auch der Grund für die Abweichungen vom linearen Wachstum der mittleren Molmassen \bar{M}_n bei hohen Umsätzen sein (Abbildung 54 und Abbildung 56, S. 59). In Gegenwart der **MGB-OH** werden bei vergleichbaren Umsätzen höhere Molmassen erhalten und ähnliche Molmassen schon bei niedrigeren Umsätzen erreicht als in Abwesenheit der Glaskugeln. So beträgt in Gegenwart der **MGB-OH** die mittlere Molmasse bei 42 % Umsatz $\bar{M}_n=6050 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$, während die ATRP in Lösung nur $\bar{M}_n=5180 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ($p=41\%$) erreicht. Die Molmasse von $\bar{M}_n=6060 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ wird in Gegenwart der **MGB-OH** bei 50 % Umsatz, in Abwesenheit von **MGB-OH** erst bei 55 % Umsatz erreicht. Auch ist der Umsatz in Gegenwart der **MGB-OH** nach 1 h Polymerisationszeit doppelt so hoch wie bei dem Kontrollexperiment. Der Grund für diese Unterschiede könnte sein, daß die hydrophile und polare Oberfläche der vorbehandelten **MGB-OH** der Polymerisationslösung einen Teil der Kupferkomplexe (Aktivator und Deaktivator) durch Adsorption entzieht, so daß diese nicht mehr für die ATRP verfügbar sind. Gepfropfte *Micro Glass Beads* und *Spheriglass 3000*-Glaskugeln sind häufig nach einer *Grafting-From-ATRP** leicht grün, was auf adsorbierte Kupferkomplexe zurückzuführen ist. Dieser Einfluß hält sich jedoch in Grenzen, so daß die Polymerisation weiterhin kontrolliert verläuft. Einen Hinweis, ob *Grafting From-ATRP* auf Glasoberflächen deren Einfluß unterworfen sind, kann dieses Experiment nicht geben.

Die Uneinheitlichkeiten der Polymerisationen in Abwesenheit der Glaskugeln stagnieren, die der Polymerisation mit **MGB-OH** sinken mit fortschreitendem Umsatz. Die Uneinheitlichkeiten liegen unter der für „lebend“/kontrolliert verlaufende radikalische Polymerisationen definierten Grenze^{16,84c} von $U \leq 0,5$. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß im Reaktionsmedium vorhandene Feststoffpartikel ATR-Polymerisationen in der umgebenden Lösung nicht stören.

Die meisten *Grafting From-ATRP* in dieser Arbeit finden in Gegenwart freier Initiatoren statt, um eine hohe Konzentration an Deaktivator-Komplex in der Lösung zu erzeugen. Die dadurch

* Zu *Grafting From*-Polymerisationen auf *Micro Glass Beads* s. Kap. 5.5, S. 60 und auf *Spheriglass 3000* s. Kap. 5.7, S. 77.

entstandenen freien Polymere weisen durchgehend niedrige Uneinheitlichkeiten auf, wie sie auch in den oben geschilderten Experimenten beobachtet werden.

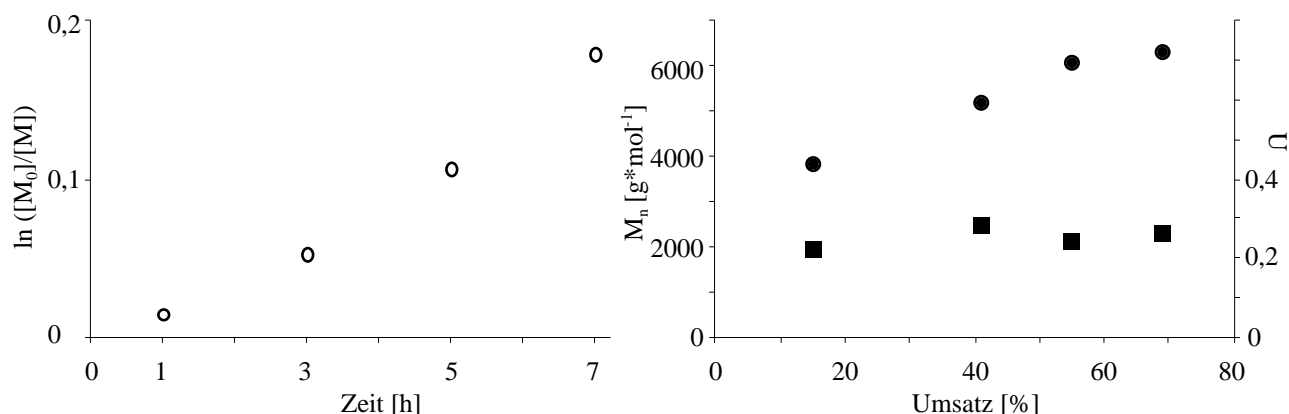


Abbildung 53 (links): Entwicklung der logarithmierten Umsätze mit der Zeit in Abwesenheit von **MGB-OH**

Abbildung 54 (rechts): Entwicklung der mittleren Molmassen (●) und der Uneinheitlichkeiten (■) mit dem Umsatz in Abwesenheit von **MGB-OH**

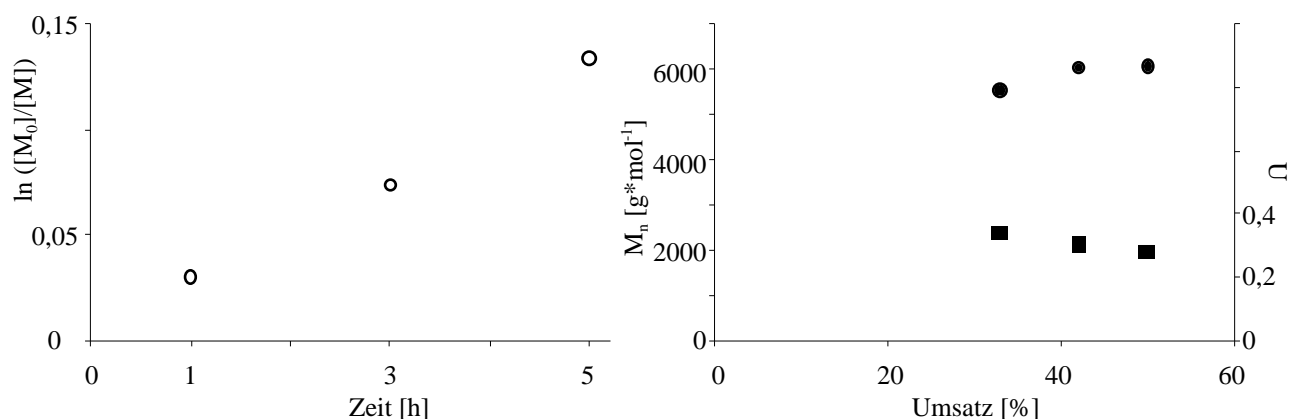


Abbildung 55 (links): Entwicklung der logarithmierten Umsätze mit der Zeit in Gegenwart von **MGB-OH**

Abbildung 56 (rechts): Entwicklung der mittleren Molmassen (●) und der Uneinheitlichkeiten (■) mit dem Umsatz in Gegenwart von **MGB-OH**

5.4 Entfernung von freiem Polymer durch Soxhlet-Extraktionen

Um zu überprüfen, ob freies Polymer durch Reinigung der gepfropften Glaskugeln zuverlässig entfernbar ist, werden PMMA und 4 h in 4 M NaOH-Lösung vorbehandelte **MGB-OH** 14 h in Toluol bei 90 °C vorsichtig gerührt. Vor und nach einer 48-stündigen Soxhlet-Extraktion mit THF werden FTIR-Spektren der Glaskugeln aufgenommen (Abbildung 57, S. 60). Während einer Soxhlet-Extraktion liegt das Präparat in einem für Flüssigkeiten durchlässigen und oben offenen Probenhalter aus Cellulosefasern. In den Probenraum wird ständig heißes, frisch destilliertes Lösemittel geleitet, das in den Probenhalter tropft. Der Ablauf des Probenraumes ist so geformt, daß das Solvens nach dem Überschreiten der maximalen Füllhöhe schnell und vollständig aus dem Probenraum herausläuft. Dieser Extrakt fließt in den Vorlagekolben zurück und wird erneut destilliert. Durch diesen Kreislauf wird von den **MGB-OH** abgelöstes PMMA entfernt und im Vorlagekolben gesammelt. Vor der Extraktion sind schwache IR-Banden des PMMA bei 2958 cm^{-1} und 1734 cm^{-1} detektierbar. Die Banden sind nach der beschriebenen Reinigung nicht mehr nachweisbar. Daraus ist zu schließen, daß eine ausgiebige Extraktion der Partikel mit einem guten Lösemittel freies

Polymer quantitativ entfernt und daß dieses nicht dauerhaft an die Glasoberfläche adsorbiert wird. Daher werden mit Polymer gepfropfte Glaskugeln nach der Polymerisation durch eine Soxhlet-Extraktion von nicht angebondenem Polymer gereinigt.

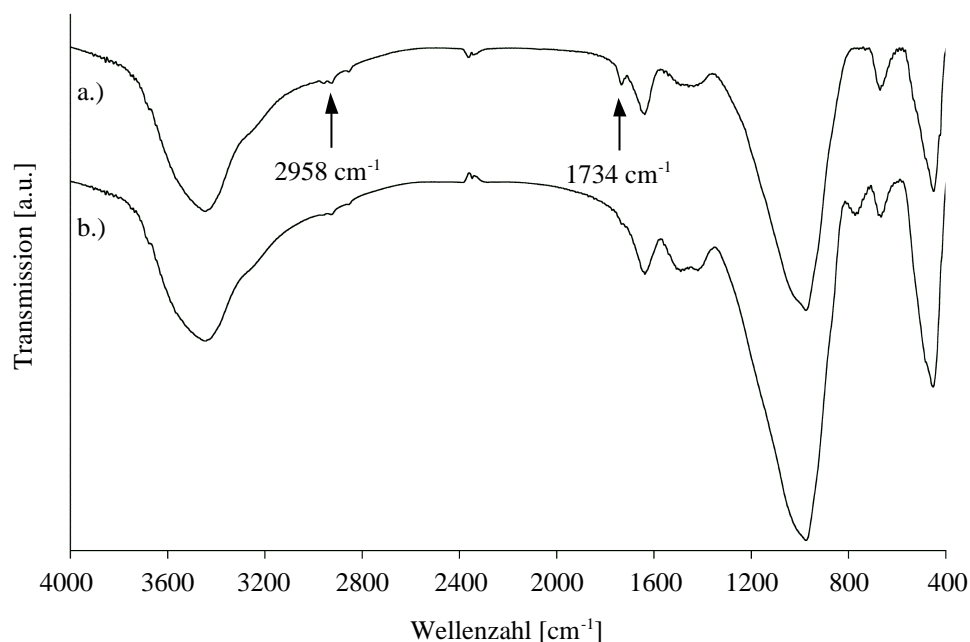


Abbildung 57: FTIR-Spektren von in PMMA/Toluol gerührten **MGB-OH**
a.) vor 48 h Soxhlet-Extraktion in THF, b.) nach 48 h Soxhlet-Extraktion in THF

5.5 Grafting From-Polymerisationen auf Micro Glass Beads

Der Vergleich der Initiatoren **12**, **13** und **14** mit einer, zwei, bzw. drei hydrolysierbaren Silicium-Chlor-Bindungen in Kap. 5.2.3, S. 44 zeigt, daß die unterschiedlichen Ankergruppen einen deutlichen Einfluß auf die Menge des gepfropften PMMA haben. Auf mit Initiator **13** modifizierten **MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr** kann mehr Polymer gepfropft werden als auf mit **12** silanisiertem Substrat. Silanisierung und Pfropfung von PMMA gelingen mit **13** zudem einfacher als mit dem Initiator **14**, der eine Trichlorsilanankergruppe besitzt. Die Verwendung von Dichlormethylsilanankergruppen ist daher ein guter Kompromiß zwischen einer möglichst hohen Zahl an Initiatoren auf den mikroskopischen Partikeln der Substrate und einer einfachen und effektiven Fixierung des ATRP-Initiators.

Homogene Systeme und damit weniger Nebenreaktionen und höhere Reaktionsgeschwindigkeiten können mit N-Alkyl-2-pyridylmethaniminen⁹⁵ wie BPMA **16** und aliphatischen, mehrzähligen, tertiären Aminen wie HMTETA¹⁷⁵ **3** verwirklicht werden. BPMA erlaubt Polymerisationen von MMA in dem unpolaren Toluol mit akzeptablen Molmassenverteilungen und guter Kontrolle über das Kettenwachstum (Kap. 5.3, S. 57). BPMA und Toluol werden für *Grafting From*-Polymerisationen auf *Micro Glass Beads* verwendet.

Um verschiedene Polymerumhüllungen zu realisieren, werden PMMA und Poly(n-butylacrylat) (PnBA) auf mit Initiator **13** funktionalisierten **MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr** gepfropft (Tabelle 13, S. 63). Für Poly(styrol) werden *Micro Glass Beads* verwendet, die mit Initiator **15** silanisiert sind. Diese **MGB-OSi(CH₃)₂C₁₁H₂₂-InCl** eignen sich für die Polymerisation von Styrol, da die Struktur eines ATRP-Initiators dem wachsenden, radikalischen Kettenende des Polymers

ähnlich sein sollte, um eine vollständige und gleichzeitige Initiierung zu erreichen^{74b}. Benzylhalogene eignen sich daher gut für die Initiierung der Polymerisation von Styrol und seinen Derivaten. Die gefropften Polymere sind auch nach einer zweitägigen Soxhlet-Extraktion mit THF (**MGB-PnBA** und **MGB-PMMA 4**) oder Toluol (**MGB-PS**) noch mit IR-Spektroskopie nachweisbar. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß sie kovalent an die Substrate gebunden sind. Die intensivsten Banden in den FTIR-Spektren der **MGB-PMMA 4**, **MGB-PnBA** und **MGB-PS** (Abbildung 58) sind die des adsorbierten Wassers ($\nu(\text{O-H}_{\text{assoz}})$) und $\delta(\text{H}_2\text{O})$) um 3444 cm^{-1} und um 1636 cm^{-1} , jene der asymmetrischen Valenzschwingungen ($\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$)¹⁶⁶ der Disiloxanbindungen des Glases um 970 cm^{-1} und die der $\delta(\text{Si-O-Si})$ -Deformationsschwingungen¹⁶⁷ bei 666 cm^{-1} bzw. 452 cm^{-1} . Deutlich sichtbar sind die $\nu(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ -Valenzschwingungen der aliphatischen Kohlenwasserstoffgerüste der Polymerhüllen im Bereich von $2997\text{--}2852\text{ cm}^{-1}$ bei allen Präparaten. Sehr intensiv sind die $\nu(\text{C=O})$ -Banden der PMMA-Hülle bei 1734 cm^{-1} (**MGB-PMMA 4**, Abbildung 58, Spektrum a.) und der PnBA-Hülle (**MGB-PnBA**, Spektrum b.) bei 1738 cm^{-1} . Sie sind die stärksten Banden der Polymerhüllen der beiden Präparate. Die $\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ -Deformationsschwingungen des PMMA (**MGB-PMMA 4**) sind bei $1486/1451\text{ cm}^{-1}$ zwischen den $\delta(\text{H}_2\text{O})$ - und ($\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$)-Banden sichtbar. Weitere Banden der PMMA-Hülle ragen deutlich aus der $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ -Bande der Glaspartikel heraus. Dies sind Deformationsschwingungen der Methylgruppen bei 1389 cm^{-1} sowie Valenzschwingungen der Estergruppe ($\nu(\text{C-O})$: $1273/1242\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C-O})$: 1151 cm^{-1}). Das FTIR-Spektrum der **MGB-PnBA** zeigt die Banden der Polymerhülle bei 1470 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$) und bei 1157 cm^{-1} ($\nu(\text{C-O})$). Die IR-Banden der aromatischen Phenylringe des gefropften Poly(styrol)s der **MGB-PS** sind auf dem Glassubstrat gut sichtbar. Sie treten bei 3026 cm^{-1} ($\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), $1494/1454\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C=C}_{\text{arom}})$) und $758/698\text{ cm}^{-1}$ ("Out-of-plane"-Ringschwingungen) deutlich hervor (Spektrum c.). Schwächere Banden des gefropften PS, wie die Oberschwingungen der Phenylringe, sind nicht sichtbar, da seine Bandenintensitäten weit geringer sind als die des Glassubstrates.

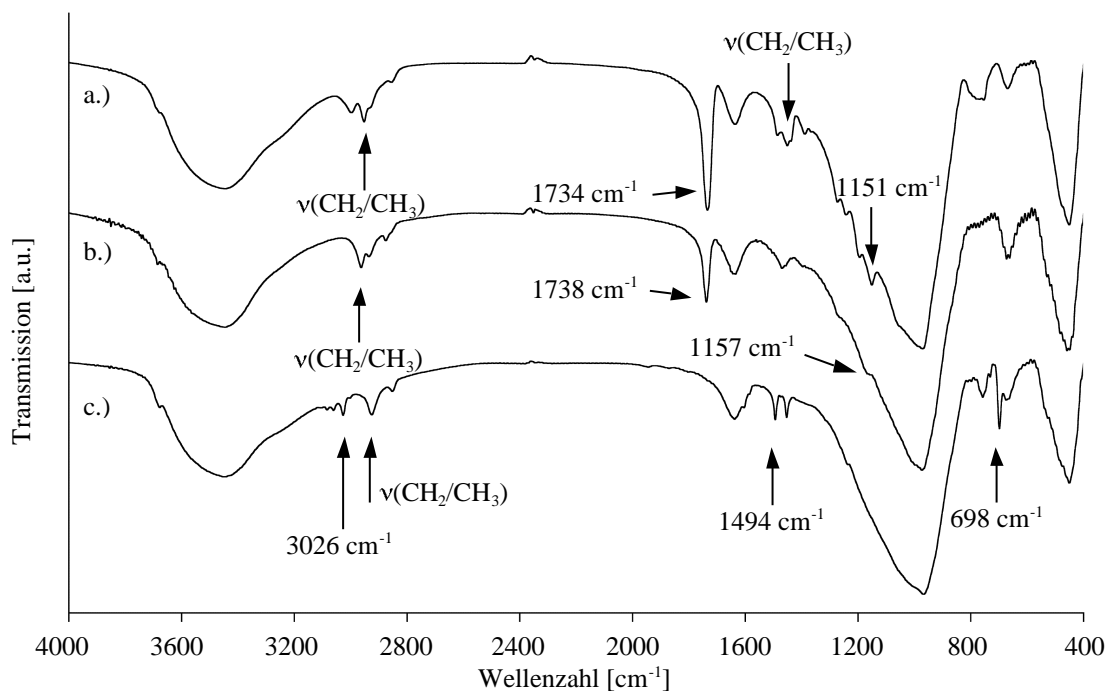


Abbildung 58: FTIR-Spektren von mit Homopolymeren gefropften *Micro Glass Beads*
a.) **MGB-PMMA 4**, b.) **MGB-PnBA**, c.) **MGB-PS**

Die von den **MGB-PMMA 4** und **MGB-PS** abgespaltenen Polymerhüllen besitzen mit $U=1,35$ (**MGB-PMMA 4**, $\overline{M}_n=79950 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und $U=2,24$ (**MGB-PS**, $\overline{M}_n=40460 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) sehr breite Kettenlängenverteilungen. Es muß daher davon ausgegangen werden, daß die *Grafting From*-Polymerisationen auf diesen Partikeln unkontrolliert, also nicht nach dem ATRP-Mechanismus verlaufen sind. Die Uneinheitlichkeiten deuten eher auf eine freie radikalische Polymerisation hin, obwohl als freier Initiator 2-Brom-2-methylpropionsäureethylester **17** der Synthese von **MGB-PMMA 4** zugegen ist.

2-Brom-2-methylpropionsäureethylester **17** wirkt als Quelle für $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_x]\text{Br}_2$ ($\text{L}=\text{Ligand}$), daß in einer ausreichend hohen Konzentration als Deaktivator^{136,152a} vorliegen muß, um die Konzentration der aktiven, radikalischen Kettenenden bei ATR-Polymerisationen gering zu halten. $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_x]\text{Br}_2$ wird durch Kombinations- oder Disproportionierungsreaktionen zweier Radikalkettenenden gebildet, da bei jeder Reaktion zwei Cu^{II} -Komplexe in der Lösung verbleiben. Obwohl von Oberflächen wachsende Ketten nur wenig Abstand voneinander haben und daher Kettenabbruchreaktionen leicht eingehen können, leiden *Grafting From*-Polymerisationen darunter, daß in der ersten Zeit der Polymerisation kaum Cu^{II} -Komplexe vorhanden sind. Der Grund dafür ist, daß die Anzahl der angebotenen Initiatoren/wachsenden Polymerketten und somit auch die Konzentration an $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_x]\text{Br}_2$ stark von der verfügbaren Substratoberfläche abhängt. So besitzen planare Substrate und mikroskopische Partikel, wie die verwendeten Glaskugeln, bezogen auf ihr Gewicht nur geringe Oberflächen, während Nanopartikel bei gleicher Masse weitaus höhere Oberflächen bieten. PATTEN et al.^{152c,154} beobachtet, daß bereits auf mit Initiatoren gepfropften SiO_2 -Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 300 nm *Grafting From*-ATRP von Styrol ohne freien Initiator nicht kontrolliert verlaufen. Demgegenüber wird für ein kontrolliertes Wachstum von gepfropftem PS auf 75 nm großen SiO_2 -Partikeln kein freier Initiator benötigt. Gepfropftes MMA erfordert bereits auf 75 nm-Partikeln freien Initiator für eine Pfropfung nach dem ATRP-Mechanismus^{152c}. PATTEN et al. schließt daraus, daß ab einer gewissen Partikelgröße das (Stoffmengen-)Verhältnis von Monomer zum Initiator zu groß wird, um eine Polymerisation nach dem ATRP-Mechanismus zu erlauben. Wachsende Polymerketten werden nicht mehr nach der Addition eines Monomermoleküls durch $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_x]\text{Br}_2$ deaktiviert und wachsen dadurch unkontrolliert weiter. Dabei kommt es zu Kettenabbruchreaktionen der wachsenden Polymerketten, die zu einer höheren Uneinheitlichkeit führen. Nach PATTEN et al. existieren bei *Grafting From*-Polymerisationen vier Reaktionsmöglichkeiten:

- Zwischen zwei freien wachsenden Polymerketten
- Zwischen einer freien wachsenden und einer angebotenen wachsenden Polymerkette
- Zwischen zwei angebotenen wachsenden Polymerketten des selben Partikels
- Zwischen zwei angebotenen wachsenden Polymerketten verschiedener Partikel

Die Abbruchreaktionen zwischen zwei freien wachsenden Polymerketten sollten schneller als die anderen Reaktionen verlaufen, da die Diffusion der Ketten in der Lösung ungestört ist. Die zweite Möglichkeit erfordert, daß eine freie Polymerkette in die Polymerbürste eindringt und dabei einen Teil ihrer Freiheitsgrade verliert¹⁷⁶. Dies ist mit einer (ungünstigen) Entropieabnahme verbunden und die Reaktion verläuft langsamer als die erstgenannte. RÜHE et al.^{76a} konnte zeigen, daß die Entwicklung der Molmasse frei radikalisch gepfropfter Ketten mit dem Umsatz steigt, während freie Polymerketten dieses Verhalten nicht zeigen. Reaktionen zwischen benachbarten angebotenen

wachsenden Polymerketten auf dem selben Partikel sind nach PATTEN et al. bei „lebend“/kontrolliert verlaufenden Polymerisation selten, da nur etwa 1 % aller Polymerketten als aktive Spezies vorliegen^{152c,154}. Bei unkontrolliert verlaufenden *Grafting From*-Polymerisationen dürften sie jedoch sehr viel häufiger vorkommen¹⁷⁶. Abbruchreaktionen zwischen wachsenden Polymerketten verschiedener Partikel erfordert eine passende Orientierung der kollidierenden Partikel, so daß die radikalischen Kettenenden zweier Ketten miteinander reagieren können. Diese interpartikulären Reaktionen verlaufen ebenfalls langsam.

Ferner schirmen wachsende Polymerketten andere Initiatoren und inaktive Ketten sterisch ab, so daß der Zugang für Monomermoleküle und Aktivator-/Deaktivator Komplexe zu diesen erschwert wird^{152a,154}. Auch daraus resultieren gepfropfte Polymerketten mit unterschiedlichen Kettenlängen.

MATYJASZEWSKI et al.¹⁵⁶ löst das Problem der zu geringen Deaktivatorkonzentration durch Zugabe von vorher synthetisiertem $[Cu^{II}L_x]Br_2$ -Komplex. Dadurch steht der Deaktivator sofort in ausreichender Menge zur Verfügung.

Ein anderer Weg ist die Zugabe eines freien Initiators¹³⁶, der eine ATRP in der Lösung startet und damit für die Entstehung von Cu^{II} -Komplexen *in situ* sorgt. Einige Arbeiten PATTENS^{152c,154} zeigen jedoch, daß die Kontrolle des Wachstums von auf SiO_2 -Nanopartikeln gepfropfter Poly(styrol)ketten gegenüber einer Pfropfung ohne Zugabe von $[Cu^{II}(dNbpy)_2]Br_2$ nicht wesentlich verbessert wird. Die mittleren Molmassen und Uneinheitlichkeit der freien Polymere sind zudem Indikatoren dafür, ob die Reaktionsbedingungen eine Polymerisation nach dem ATRP-Mechanismus erlauben.

Tabelle 13: Pfropfung von mit Initiatoren funktionalisierten *Micro Glass Beads*¹ mit verschiedenen Homopolymeren

Präparat	MGB-PMMA 4	MGB-PnBA	MGB-PS ²
Monomer	MMA	nBA	S
Katalysator	CuBr/ BPMA ³	CuBr/HMTETA ⁴	CuBr/bpy ⁵
Freier Initiator ⁶	17	17	--
Solvens	Toluol	Toluol	DPE
Molares Verhältnis ⁷ [mol] Monomer : Katalysator : Ligand : 17	100:1:2:1	50:1:1:1	100:1:3:--
Polymerisationszeit ⁸ [h]	20	4	6
Polymerisationstemperatur ⁸ [°C]	90	80	130
Umsatz ⁹ [%]	77	99	19
FTIR-Detektion Polymerhülle	PMMA	PnBA	PS
Δm [%] (TGA)	15,19 ¹⁰	9,43 ¹¹	13,23 ¹¹
Benetzbarkeit mit Wasser/Toluol ¹²	- / +	- / +	- / +
\overline{M}_n (abgespaltenes Polymer) ¹³ [g* mol^{-1}] (GPC)	79950	n.b. ¹⁴	40460
Theoretische Molmasse bei Umsatz=100 % [g* mol^{-1}]	10210	6600	10420
U (abgespaltenes Polymer, GPC) ¹³	1,35	n.b. ¹⁴	2,24
\overline{M}_n (freies Polymer) ¹³ [g* mol^{-1}] (GPC)	12180	n.b. ¹⁴	55080
U (freies Polymer, GPC) ¹³	0,31	n.b. ¹⁴	1,76

Fortsetzung von Tabelle 13, S. 63

¹ Zur Darstellung von MGB-O_{3-n}Si(CH₃)_nC₁₁H₂₂-InBr (n=0-2) s. Kap. 5.2.3, S. 44

² Für diese Pflöpfung werden MGB-OSi(CH₃)₂C₁₁H₂₂-InCl als mit Initiator funktionalisiertes Substrat eingesetzt, ihre Darstellung ist analog der der MGB-O_{3-n}Si(CH₃)_nC₁₁H₂₂-InBr (n=0-2) und in Kap. 8.4.1, S. 145 beschrieben

³ Reaktionsbedingungen: [MMA]=9,99 mmol, [CuBr]=0,10 mmol, [BPMA]=0,21 mmol, [17]=0,10 mmol, m(MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr)=0,508 g; MMA:Toluol=1:0,9 (v/v); 20 h röhren unter N₂ bei 90 °C

⁴ Reaktionsbedingungen: [nBA]=3,90 mmol, [CuBr]=0,08 mmol, [HMTETA]=0,08 mmol, [17]=0,08 mmol, m(MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr)=0,500 g; nBA:Toluol=1:1 (v/v); 4 h röhren unter N₂ bei 80 °C

⁵ Reaktionsbedingungen: [S]=19,20 mmol, [CuCl]=0,19 mmol, [bpy]=0,58 mmol, m(MGB-OSi(CH₃)₂C₁₁H₂₂-InCl)=2,004 g; S:DPE=1:1 (v/v); 6 h röhren unter N₂ bei 130 °C

⁶ Die Argumente für die Verwendung freier Initiatoren werden in diesem Kapitel auf S. 62 genannt

⁷ Die molaren Verhältnisse der eingesetzten Reagenzien variieren aus folgenden Gründen: das Verhältnis zwischen Katalysator und Ligand variiert aufgrund der Zähigkeit der Liganden: BPMA und bpy sind zweizähig, HMTETA vierzähig – bpy sollte, um die Löslichkeit des Katalysatorkomplexes zu gewährleisten, im molaren Verhältnis CuCl:bpy=1:3 eingesetzt werden (MATYJASZEWSKI et al.⁹³)

⁸ Polymerisationszeiten und -temperaturen variieren aufgrund unterschiedlicher Reaktivität der Monomere gegenüber dem jeweiligen aktiven Kettenende

⁹ Umsatz des freien Polymers

¹⁰ 140-475 °C

¹¹ 140-636 °C

¹² Das Präparat ist benetzbar, wenn es, zu einem Haufen geformt, einen Tropfen des Solvens aufnimmt. Es ist nicht benetzbar, wenn das Material unter dem Solvenstropfen trocken bleibt; -= nicht benetzbar, +=benetzbar

¹³ RI-Detektor

¹⁴ Auf eine Abspaltung des gepfropften Polymers wird verzichtet, da das freie PnBA des Experimentes durch seine niedrige T_g schwer fällbar ist. Die Isolierung der sehr geringen Menge an gepfropftem PnBA erscheint daher nicht möglich

Die Vermutung, daß die durchgeführten Pflöpfungen eher nach einem freien radikalischen Polymerisationsmechanismus verliefen, wird dadurch gestützt, daß es in den durchgeführten Experimenten nicht gelang auf *Micro Glass Beads* Blockcopolymeren zu pflöpfen (Tabelle 14, S. 66). Die Synthese von Blockcopolymeren^{140,141} ist ein Kriterium für die Einhaltung von ATRP-Bedingungen bei Pflöpfpolymerisationen, weil nach dem Verbrauch sämtlichen Monomers die Halogentermini der inaktiven Kettenenden erhalten bleiben und als gepfropfte Makroinitiatoren eine weitere ATRP mit einem anderen Monomer initiieren können¹⁷⁷.

Um die Machbarkeit einer Blockcopolymerisation auf MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr zu überprüfen, wird versucht, PMMA auf MGB-PMMA als 2. Block zu pflöpfen. Die Darstellung eines solchen „Homoblockcopolymeren“ stellt sicher, daß der 1. Block tatsächlich als Makroinitiator für die ATRP des 2. Blockes wirken kann und Probleme durch eine höhere oder niedrigere Reaktivität des anderen, zweiten Monomers ausgeschlossen werden können. Die Polymerisationen der zunächst dargestellten MGB-PMMA-Makroinitiatoren werden durch Versetzen des Kolbeninhaltes mit dest. Toluol und THF und rascher Isolierung der gepfropften Partikel durch Filtration abgebrochen. An den Feststoffen anhaftender Kupferkomplex wird mit dest. MeOH abgespült. Eine Soxhlet-Extraktion entfällt, um das Risiko zu vermeiden, die Halogenendgruppen der deaktivierten Polymerketten zu zersetzen. Die gepfropften Partikel werden daher über Nacht im Vakuum von Solvensresten befreit. Danach werden sie für die Pflöpfung des 2. Blockes eingesetzt.

Versuche auf MGB-PMMA einen zweiten Block PMMA zu pflöpfen, um MGB-P(MMA-*b*-MMA) zu erhalten, schlagen fehl, obwohl die Anwesenheit von 17 als freier Initiator und auch die molaren Verhältnisse von Monomer, Katalysator und Ligand variiert werden (Tabelle 14, S. 66). Der mit TGA bestimmte Gewichtsanteil der Polymerhülle am gepfropften Substrat bleibt nach den

versuchten Kettenverlängerungen **MGB-P(MMA-*b*-MMA) 1*** und **MGB-P(MMA-*b*-MMA) 2** gegenüber den MGB-PMMA-Makroinitiatoren entgegen den Erwartungen nahezu unverändert. Daraus kann geschlossen werden, daß kein 2. PMMA-Block auf die Substrate gepfropft ist. Auch die Anwesenheit von **17** während der Pfropfung des 2. Blockes (**MGB-P(MMA-*b*-MMA) 2**) und die Senkung des Verhältnisses Monomer:[**17**] um die Hälfte gegenüber der Synthese von **MGB-P(MMA-*b*-MMA) 1** ändern daran nichts. Denkbar ist, daß die Halogentermini der auf den *Micro Glass Beads* gepfropften Polymerketten während der Polymerisation, während der Aufarbeitung oder während der Lagerung nach der Synthese verlorengehen. Da die Uneinheitlichkeiten der von **MGB-PMMA 4** und **MGB-PS** abgespaltenen Polymere hoch sind (Tabelle 13, S. 63), ist ein Verlust der Halogenendgruppen im Verlauf der Polymerisation wahrscheinlich, obwohl die Konzentration des Deaktivators durch den freien Initiator während der Polymerisation erhöht ist. Dadurch sollte die Konzentration der aktiven Radikalkettenenden auch in der Polymerhülle niedrig sein.

Der Übergang von einer kontrollierten *Grafting From*-ATR-Polymerisation zu einer freien radikalischen *Grafting From*-Polymerisation, wie sie die Eigenschaften der **MGB-PMMA 4** nahelegen, könnte durch die Bindung der wachsenden Polymerketten an das Substrat begünstigt werden. Die hohen Molmassen der gepfropften Polymere sind ein Hinweis auf einen freien radikalischen Polymerisationsmechanismus. Im Falle der **MGB-PMMA 4** ist sie 8 x höher und bei den **MGB-PS** um das Vierfache höher als die über das molare Verhältnis von Monomer zum freien Initiator vorgegebene Molmasse (Tabelle 13, S. 63). Das läßt darauf schließen, daß die unkontrolliert wachsenden Polymerketten nach ihrer Initiierung überhaupt nicht oder nur sporadisch, d.h. erst nach der Addition vieler Monomermoleküle, deaktiviert werden. Anders als frei in der Lösung wachsende Ketten sind die gepfropften Ketten gezwungen, in geringer räumlicher Nähe zueinander Polymerradikale zu bilden, Monomer zu addieren und Halogenradikale vom Deaktivator-Komplex $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_x]\text{Br}_2$ zu übernehmen (vgl. Kapitel 2.3, S. 18). Dies könnte zu einer geringen Konzentration an Deaktivator nahe der Partikeloberfläche führen. Aus der Lösung zur Partikeloberfläche diffundierende Deaktivator-Komplexe stehen einer hohen Zahl räumlich eng benachbarter, wachsender Polymerketten gegenüber, so daß deren lokale Konzentration höher sein sollte als die lokale des Deaktivator-Komplexes. Dadurch stünde nahe der Oberfläche nicht genügend Deaktivator-Komplex zur Verfügung, um jedes entstandene Polymerradikal nach sehr kurzer Zeit abzufangen. Ferner schirmen die Partikel die angebundenen Polymerketten von einer Seite vollständig ab, so daß der Zugang zu den Enden der wachsenden Polymerketten gegenüber Polymeren in Lösung stark eingeschränkt ist. Auch wachsende Polymerketten schirmen inaktive Ketten und Initiator-Kopfgruppen sterisch ab^{152c,154}. Die Folge ist, daß das weitere Wachstum frei radikalisch verläuft. Der geringe Abstand fördert zudem vermutlich Kettenabbruchreaktionen, so daß auf den einzelnen Partikeln schließlich Polymerketten mit unterschiedlichen Molmassen entstehen.

* Trotz der fehlgeschlagenen Pfropfung einer 2. Polymergeneration wird in den beiden Präparatbezeichnungen **MGB-P(MMA-*b*-MMA) 1** und **MGB-P(MMA-*b*-MMA) 2** die *angestrebte* Zusammensetzung angegeben, um das Ziel dieser Experimente zu verdeutlichen und um sie von MGB-PMMA-Präparaten zu unterscheiden.

Tabelle 14: Versuchte Pfpfropfung von P(MMA-*b*-MMA)-Blockcopolymeren auf **MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr¹**

Präparat	MGB-P(MMA- <i>b</i> -MMA) 1	MGB-P(MMA- <i>b</i> -MMA) 2
1. Monomer	MMA	
Katalysator	CuBr/BPMA	
Solvens	Toluol	
Polymerisationstemperatur [°C]	90	
Freier Initiator	17²	
Molares Verhältnis³ [mol] 1. Monomer : Katalysator : Ligand : 17	100:1:2:1 ⁴	50:1:2:1 ⁵
Polymerisationszeit 1. Block [h]	8,0	8,0
Umsatz⁶ [%] 1. Block	n.b. ⁷	n.b. ⁷
Δm [%] (1. Block, TGA⁸)	12,93	12,53
2. Monomer	MMA	
Katalysator	CuBr/BPMA	
Solvens	Toluol	
Polymerisationstemperatur [°C]	90	
Freier Initiator	-- ⁹	17²
Molares Verhältnis³ [mol] 2. Monomer : Katalysator : Ligand : 17	100:1:2:-- ^{9,10}	50:1:2:1 ¹¹
Polymerisationszeit 2. Block [h]	17,5	12,0
Umsatz⁶ [%] 2. Block	0,4 ⁷	n.b. ⁷
Δm [%] (2. Block, TGA⁸)	12,60	12,65

¹ Zu den MGB-O_{3-n}Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr (n=0-2) s. Kap. 5.2.3, S. 44² Die Argumente für die Verwendung freier Initiatoren werden in diesem Kapitel auf S. 62 genannt³ Das molare Verhältnis von Monomer zu Katalysator, Ligand und Initiator ist bei **MGB-P(MMA-*b*-MMA) 2** gegenüber **MGB-P(MMA-*b*-MMA) 1** um die Hälfte reduziert, um unterschiedliche P_n zu realisieren⁴ Reaktionsbedingungen 1. Block: [MMA]=10,40 mmol, [CuBr]=0,10 mmol, [BPMA]=0,21 mmol, [17]=0,10 mmol, m(MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr)=0,507 g; MMA:Toluol=1:1 (v/v); 8 h rühren unter N₂ bei 90 °C⁵ Reaktionsbedingungen 1. Block: [MMA]=9,99 mmol, [CuBr]=0,20 mmol, [BPMA]=0,41 mmol, [17]=0,20 mmol, m(MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr)=1,008 g; MMA:Toluol=1:1,1 (v/v); 8 h rühren unter N₂ bei 90 °C⁶ Umsatz des freien Polymers⁷ Polymer nicht fällbar⁸ 140-636 °C⁹ Bei der Pfpfropfung des 2. Blockes wird auf den freien Initiator verzichtet, um zu prüfen, ob eine weitere Pfpfropfung nach Initiierung durch die Polymerbürste des 1. Blocks auch ohne externe [Cu^{II}L_x]Br₂-Quelle möglich ist¹⁰ Reaktionsbedingungen 2. Block: [MMA]=4,99 mmol, [CuBr]=0,05 mmol, [BPMA]=0,10 mmol, m(MGB-PMMA-Makroinitiator)=0,249 g; MMA:Toluol=1:1 (v/v); 17,5 h rühren unter N₂ bei 90 °C¹¹ Reaktionsbedingungen 2. Block: [MMA]=7,53 mmol, [CuBr]=0,15 mmol, [BPMA]=0,30 mmol, [17]=0,15 mmol, m(MGB-PMMA-Makroinitiator)=0,751 g; MMA:Toluol=1:0,9 (v/v); 12 h rühren unter N₂ bei 90 °C

Obwohl es nicht gelingt MGB-PMMA nach ihrer Isolierung als Makroinitiatoren für Blockcopolymerisationen einzusetzen, sollen dennoch unterschiedliche Polymerhüllen auf *Micro Glass Beads* realisiert werden. Daher wird das zweite Monomer nicht zu Beginn eines zweiten, folgenden Ansatzes zugegeben, sondern 3-6 h (Tabelle 15, S. 67) nach dem Start der Pfpfropfung des ersten Monomers vollständig und unverdünnt zugespritzt. MATYJASZEWSKI et al.^{177a,178} beschreibt ein ähnliches Verfahren zur Darstellung von Gradientcopolymeren. Allerdings gibt er das Volumen des

zweiten Monomers nicht vollständig zu einem Zeitpunkt zu, sondern tropft es langsam mit einer HPLC-Pumpe zu. Bei den Copolymeren auf den *Micro Glass Beads* dürfte es sich demnach nicht um echte Gradientcopolymeren handeln, da die Konzentration des jeweils 2. Monomers durch die Art der Zugabe schlagartig erhöht wird, statt wie bei den Experimenten MATYJASZEWSKIS et al. langsam anzusteigen. Sie bestehen daher vermutlich aus homopolymeren Endstücken, die durch einen (statistischen ?) Copolymerblock verbunden sind.

Das Ziel ist es, **MGB-P(MMA-co-nBMA)*** und **MGB-P(nBA-co-S)** darzustellen. Für die **MGB-P(MMA-co-nBMA)** wird mit n-Butylmethacrylat (nBMA) ein dem MMA strukturell ähnliches 2. Monomer verwendet, um eine möglichst problemlose und effektive Initiierung der Polymerisation des nBMA durch die Halogentermini der PMMA-Ketten zu gewährleisten. Mit nBA und Styrol werden zwei Monomere verwendet, die in FTIR-Spektren anhand ihrer prägnanten IR-Banden gut unterscheidbar und sicher nachweisbar sind.

Gepropftes Polymer ist in beiden Fällen auch nach 48 h Soxhlet-Extraktion mit THF (**MGB-P(MMA-co-nBMA)**) oder Toluol (**MGB-P(nBA-co-S)**) im FTIR-Spektrum der gepropften Substrate nachweisbar. Daher kann auf seine kovalente Anbindung an die Partikel geschlossen werden.

Es gelingt jedoch nicht, die gepropften Polymere durch säure- oder basenkatalysierte Verseifung der Sollbruchstellen der auf den verwendeten **MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr** immobilisierten Initiatoren **13** abzuspalten. Der Grund, warum es auf Glas nicht, auf Silika^{18,143b,144} aber gut funktioniert, ist unklar. Adsorption der Polymere auf Glas kann ausgeschlossen werden wie das Extraktionsexperiment in Kap. 5.4, S. 59 zeigt. Dieses Problem wird in Kap. 5.6, S. 73 am Beispiel der **MGB-PS** näher behandelt.

Tabelle 15: Pfröpfung von **MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr**¹ mit verschiedenen Copolymeren

Präparat	MGB-P(MMA-co-nBMA)	MGB-P(nBA-co-S)
Monomer/Comonomer	MMA/nBMA	nBA/S
Katalysator	CuBr/BPMA ²	CuBr/HMTETA ³
Freier Initiator ⁴	17	17
Solvens	Toluol	Anisol
Molares Verhältnis ⁵ [mol] 1. Monomer : 2. Monomer : Katalysator : Ligand : 17	50:35:1:2:1	30:30:1:1:1
Polymerisationszeit [h] 1. Monomer ⁶	3	6
Polymerisationszeit [h] 2. Monomer ^{6,7}	5	24
Polymerisationstemperatur [°C] 1. Monomer ⁶	90	80
Polymerisationstemperatur [°C] 2. Monomer ^{6,7}	90	110
Umsatz ⁸ [%]	99	72
FTIR-Detektion Polymerhülle	PMMA ⁹	PnBA/PS
Δm [%] (TGA)	n.b.	12,41 ¹⁰

Fortsetzung auf der folgenden Seite

* Obwohl nBMA-Einheiten in der Polymerhülle des Präparates nicht eindeutig nachweisbar sind, wird in der Präparatbezeichnung **MGB-P(MMA-co-nBMA)** die *angestrebte* Zusammensetzung angegeben, um das Ziel dieses Experimentes zu verdeutlichen und um die Partikel von MGB-PMMA-Präparaten zu unterscheiden.

Fortsetzung von Tabelle 15, S. 67

¹ Zu den **MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr** s. Kap. 5.2.3, S. 44

² Reaktionsbedingungen: [MMA]=4,99 mmol, [CuBr]=0,10 mmol, [BPMA]=0,20 mmol, [**17**]=0,10 mmol, [nBMA]=3,52 mmol, m(**MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr**)=1,002 g; MMA:nBMA:Toluol=1:1:2 (v/v/v); 3 h rühren unter N₂ bei 90 °C, dann Zugabe von nBMA, danach 5 h rühren unter N₂ bei 90 °C

³ Reaktionsbedingungen: [nBA]=7,80 mmol, [CuBr]=0,26 mmol, [HMTETA]=0,26 mmol, [**17**]=0,26 mmol, [S]=7,80 mmol, m(**MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr**)=1,000 g; nBA:S:Anisol=1,1:0,9:1,2 (v/v/v); 6 h rühren unter N₂ bei 80 °C, dann Zugabe des Styrols, anschließend 24 h rühren unter N₂ bei 110 °C

⁴ Die Argumente für die Verwendung freier Initiatoren werden in diesem Kapitel auf S. 62 genannt

⁵ Die molaren Verhältnisse der eingesetzten Reagenzien variieren aus folgenden Gründen: Das molare Verhältnis Monomer:Initiator der *Grafting From*-Polymerisationen mit zwei Monomeren ist so eingestellt, daß der Polymerisationsgrad dem der Präparate, die nur mit dem 1. Monomer gepfropft sind (Tabelle 13, S. 63), vergleichbar ist; das Verhältnis zwischen Katalysator und Ligand variiert aufgrund der Zähigkeit der Liganden: BPMA und bpy sind zweizählig, HMTETA vierzählig

⁶ Polymerisationszeiten und -temperaturen variieren aufgrund unterschiedlicher Reaktivität der Monomeren gegenüber dem jeweiligen aktiven Kettenende

⁷ Das gesamte Volumen des 2. Monomers wird unverdünnt auf einmal zugegeben

⁸ Bezogen auf das freie Polymer

⁹ Im FTIR-Spektrum der **MGB-P(MMA-co-nBMA)** können nur Banden von PMMA detektiert werden (Abbildung 59, S. 69, Spektrum b.)

¹⁰ 140-636 °C

Das FTIR-Spektrum der **MGB-P(MMA-co-nBMA)** (Abbildung 59, S. 69, Spektrum b.) zeigt neben den IR-Banden des Glassubstrates auch die der Polymerhülle bei annähernd gleichen Wellenzahlen wie die **MGB-PMMA 4**. Die $\nu(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ -Valenzschwingungen beider Präparate treten erwartungsgemäß bei fast gleichen Bandenlagen von 2997/2954 cm⁻¹ (**MGB-P(MMA-co-nBMA)**) und 2997/2952 cm⁻¹ (**MGB-PMMA 4**) auf. Auch die Lage der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Valenzschwingungen unterscheidet sich kaum **MGB-P(MMA-co-nBMA)**: 1736 cm⁻¹, **MGB-PMMA 4**: 1734 cm⁻¹. Zudem ist im Spektrum der **MGB-P(MMA-co-nBMA)** nur eine Bande sichtbar, die sich einer $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung zuordnen läßt. Das FTIR-Spektrum des durch **17** initiierten freien P(MMA-co-nBMA) zeigt dagegen zwei, sich überlappende Banden bei 1729 und 1774 cm⁻¹ (Spektrum c.). Die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande von PnBMA¹⁷⁹ liegt bei 1723 cm⁻¹, die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande von PMMA¹⁸⁰ erscheint um 1732 cm⁻¹. Es kann daher nicht mit Sicherheit aus dem FTIR-Spektrum der **MGB-P(MMA-co-nBMA)** und dem Vergleich mit dem in der umgebenden Lösung polymerisiertem P(MMA-co-nBMA) geschlossen werden, daß nBMA eingebaut wurde und somit wirklich eine P(MMA-co-nBMA)-Hülle vorliegt. Möglicherweise lassen sich die Unterschiede in der Lage der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden bei der gepfropften Polymerhülle nicht auflösen. Es gibt geringe Unterschiede im Erscheinungsbild der Oberflächen der **MGB-P(MMA-co-nBMA)** (Abbildung 60, S. 69) und **MGB-PMMA 4** (Abbildung 61, S. 69) unter dem Rasterelektronenmikroskop. So erscheint die Oberfläche der **MGB-PMMA 4** glatt, während die Oberfläche der abgebildeten **MGB-P(MMA-co-nBMA)** poröser erscheint. Dies ist jedoch kein eindeutiger Beleg für die Anwesenheit von nBMA-Einheiten auf den **MGB-P(MMA-co-nBMA)**. Ob dies auf die strukturelle Ähnlichkeit von PnBMA und PMMA zurückzuführen ist oder kein nBMA in der Polymerhülle vorhanden ist, bleibt unklar.

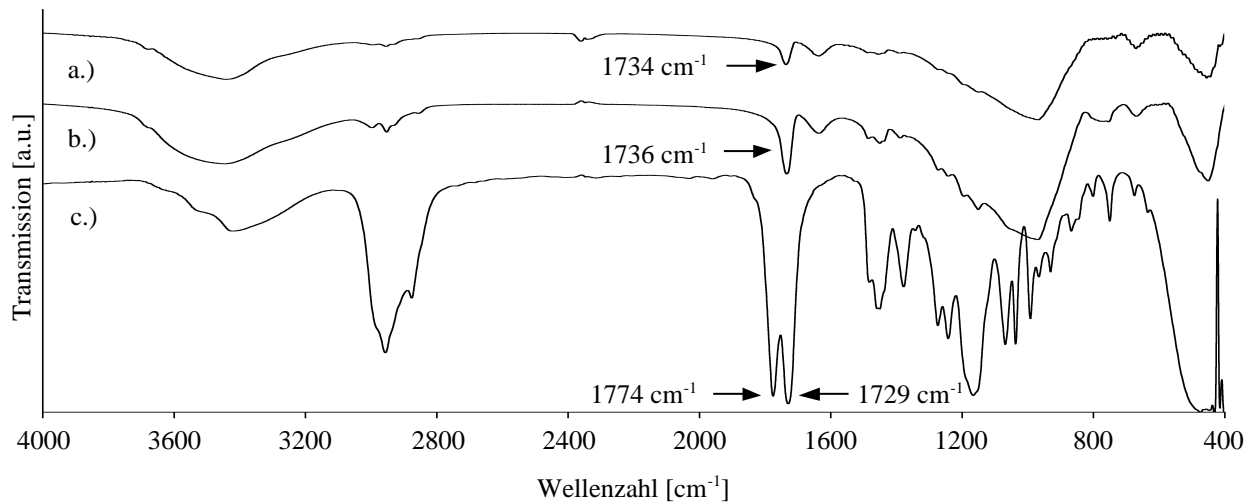


Abbildung 59: FTIR-Spektren von a.) **MGB-PMMA 4**, b.) **MGB-P(MMA-co-nBMA)** und c.) freiem **P(MMA-co-nBMA)**

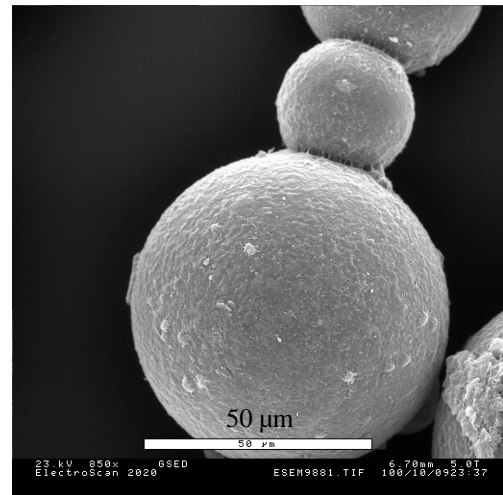
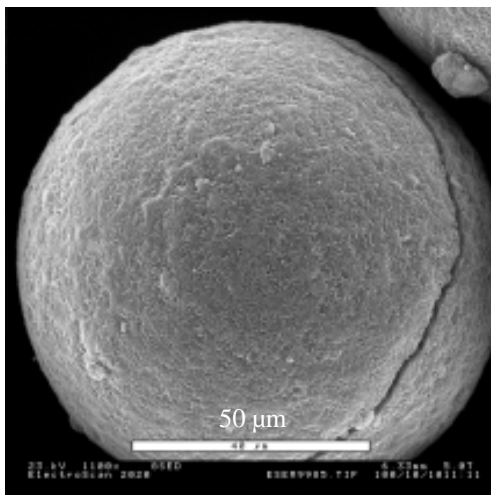


Abbildung 60 (links): REM-Aufnahme einer **MGB-P(MMA-co-nBMA)**, 1100 x vergrößert

Abbildung 61 (rechts): REM-Aufnahme einiger **MGB-PMMA**, 850 x vergrößert

Im FTIR-Spektrum der **MGB-P(nBA-co-S)** sind die typischen Banden der beiden verwendeten Monomere nBA und Styrol auch nach 48 h Soxhlet-Extraktion mit Toluol gut zu erkennen (Abbildung 62, S. 70, Spektrum a.). Die für PnBA typischen Banden treten wie im FTIR-Spektrum von **MGB-PnBA** (Abbildung 62, Spektrum b.) deutlich hervor. Am intensivsten ist die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande bei 1737 cm⁻¹ (**MGB-PnBA**: 1738 cm⁻¹). Als Schulter an der sehr intensiven $\nu(\text{Si-O-Si})$ -Bande des Glassubstrates ist die $\nu(\text{C-O})$ -Bande der Estergruppe der nBA-Einheiten bei 1164 cm⁻¹ zu erkennen. Die $\nu(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ -Banden liegen bei 2875, 2935 und 2962 cm⁻¹ (**MGB-P(nBA-co-S)**), die $\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ -Bande tritt bei 1468 cm⁻¹ auf. Das FTIR-Spektrum zeigt zusätzlich die Banden der Styroleinheiten. Die Banden der $\nu(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ -Valenzschwingungen des aliphatischen Polymerrückgrates der Poly(styrol)segmente werden von jenen der nBA-Einheiten überdeckt, jedoch ist die $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ -Valenzschwingung bei 3029 cm⁻¹ sichtbar (Detailansicht s. Abbildung 63, S. 70). Sie ist, wie alle Banden der Styroleinheiten, im FTIR-Spektrum der **MGB-P(nBA-co-S)** weniger intensiv als die der nBA-Einheiten – alle Banden können jedoch eindeutig den Styroleinheiten zugeordnet werden. Die Doppelbande der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Valenzschwingung bei 1495 und 1453 cm⁻¹ ist charakteristisch für Poly(styrol) (Detailansicht s. Abbildung 64, S. 70). Sie tritt an gleicher Stelle im Spektrum der **MGB-PS** (Abbildung 62, Spektrum c.) deutlich hervor. Ebenso zeigen die typischen Banden von Ringschwingungen monosubstituierter aromatischer Ringe bei 763 und 699 cm⁻¹, daß Styrolein-

heiten in der Polymerhülle vorhanden sind. Da die **MGB-P(nBA-co-S)** vor Aufnahme des FTIR-Spektrums 48 h mit Toluol in einem Soxhlet-Extraktor extrahiert wurden, kann daraus geschlossen werden, daß P(nBA-co-S) auf den verwendeten **MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr** gepfropft ist.

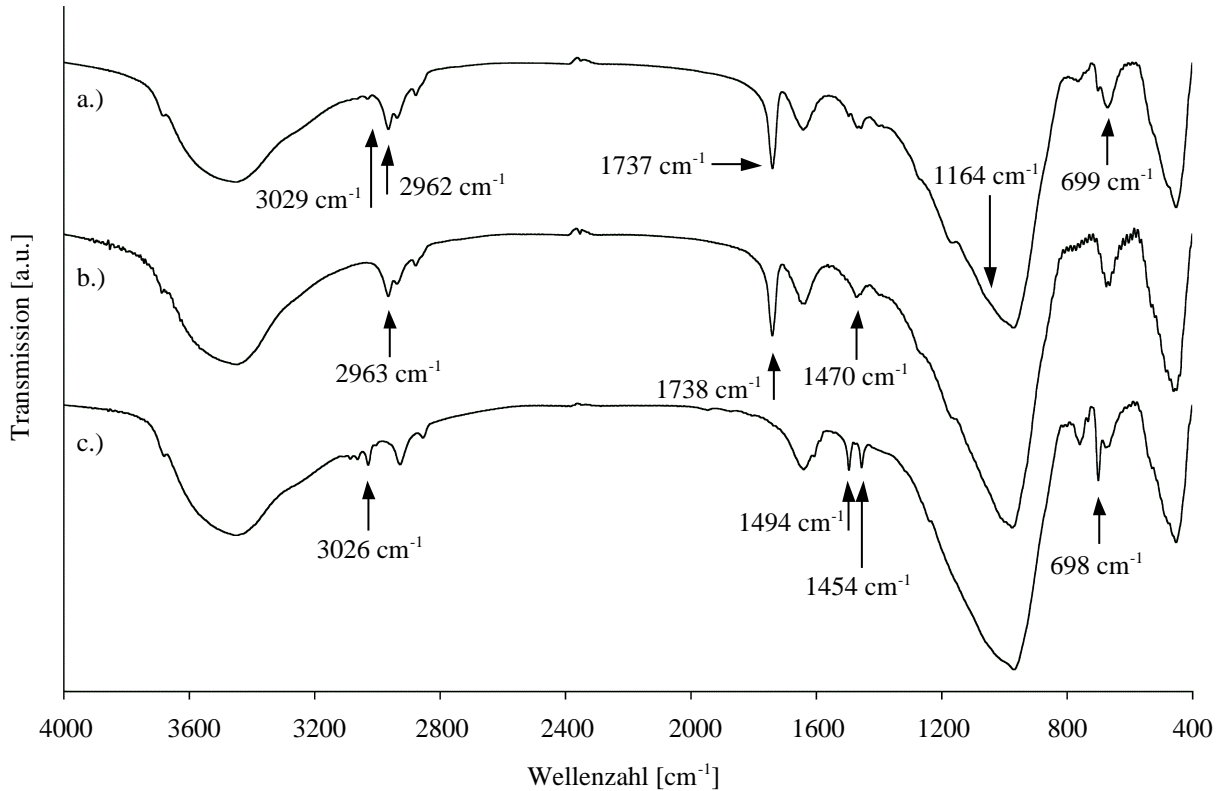


Abbildung 62: FTIR-Spektren von a.) **MGB-P(nBA-co-S)**, b.) **MGB-PnBA** und c.) **MGB-PS**

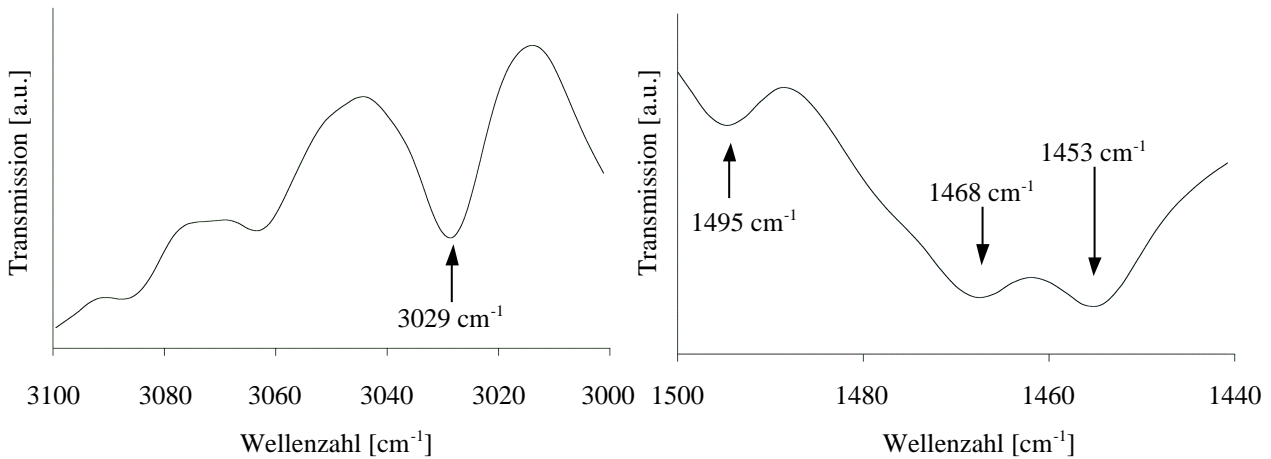


Abbildung 63 (links): $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ -Bande der **MGB-P(nBA-co-S)** bei 3029 cm^{-1}
Ausschnittsvergrößerung aus Abbildung 62, Spektrum a.)

Abbildung 64 (rechts): $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom}})$ -Banden der **MGB-P(nBA-co-S)** bei 1495 und 1453 cm^{-1}
Bei 1468 cm^{-1} ist die $\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ -Bande der nBA-Einheiten der Polymerhülle zu sehen (Ausschnittsvergrößerung aus Abbildung 62, Spektrum a.)

Die Oberflächen von **MGB-P(nBA-co-S)**, **MGB-PnBA** und **MGB-PS** unterscheiden sich unter dem Rasterelektronenmikroskop. Auf der Oberfläche der **MGB-PnBA** (Abbildung 65, S. 71) ist noch die Porenstruktur der **MGB-OH** (Abbildung 68, S. 71) sichtbar. Möglicherweise bewirkt die geringe Glasübergangstemperatur des PnBA von $T_g = -64 \text{ °C}$, daß das Polymer nicht in der Lage ist, die Öffnungen der geätzten Schicht zu verschließen wie das PMMA ($T_g = 105 \text{ °C}$) in Abbildung 61, S.

69. Auch das gefropfte Poly(styrol) ist trotz seiner hohen T_g von 100 °C unter dem Elektronenmikroskop in Abbildung 66 nur schwach erkennbar. Die Poren der geätzten, äußeren Glasschicht werden ebenfalls kaum verdeckt. Die Glastemperatur kann demnach nicht als Erklärung für die noch sichtbare Oberflächenstruktur der vorbehandelten *Micro Glass Beads* herangezogen werden. Die Kombination beider Polymere zu einem gefropften Copolymer zeigt eine Partikeloberfläche mit runden und länglichen Flecken (Abbildung 67). Sie sind offenbar mit dem porösen Untergrund verbunden, da sie durch 48 h Soxhlet-Extraktion in Toluol nicht entfernt werden konnten. Es könnte sich dabei um das gefropfte Copolymer handeln, das in FTIR-Spektren der **MGB-P(nBA-co-S)** detektiert wird.

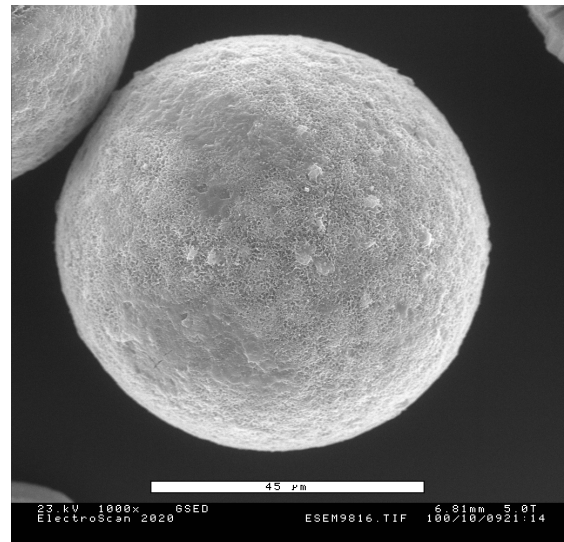
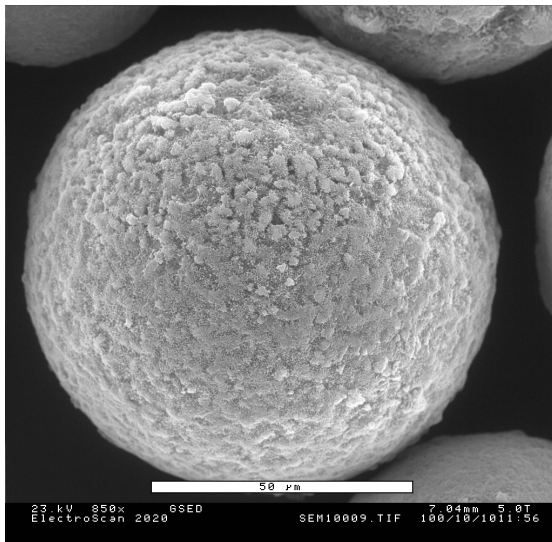


Abbildung 65 (links): REM-Aufnahme einer **MGB-PnBA**, 1000 x vergrößert

Abbildung 66 (rechts): REM-Aufnahme einer **MGB-PS**, 850 x vergrößert

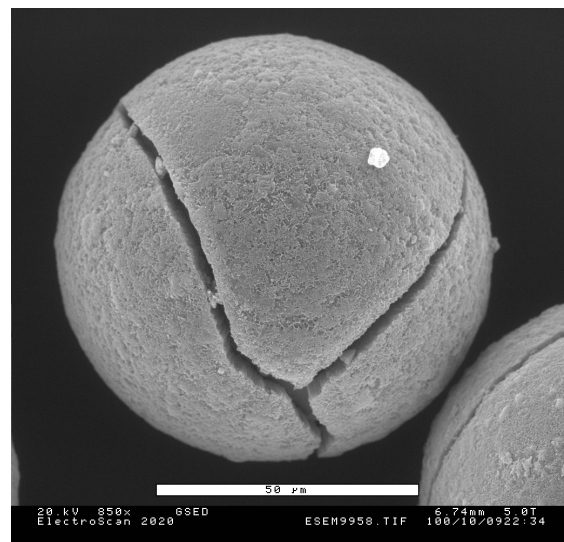
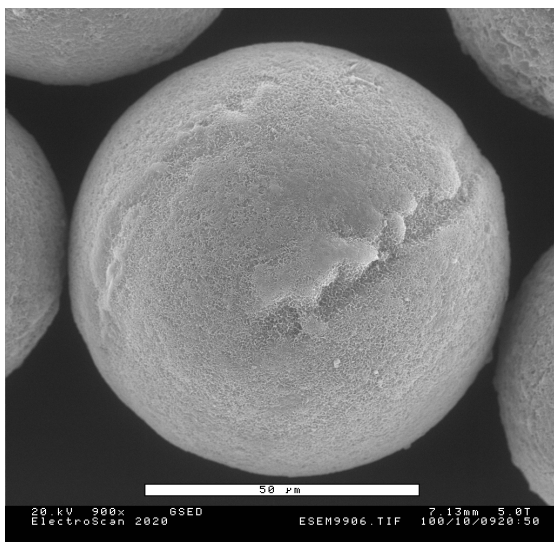


Abbildung 67 (links): REM-Aufnahme einer **MGB-P(nBA-co-S)**, 850 x vergrößert

Abbildung 68 (rechts): REM-Aufnahme einer **MGB-OH** (4 h in 4 M NaOH-Lösung vorbehandelt), 1000 x vergrößert

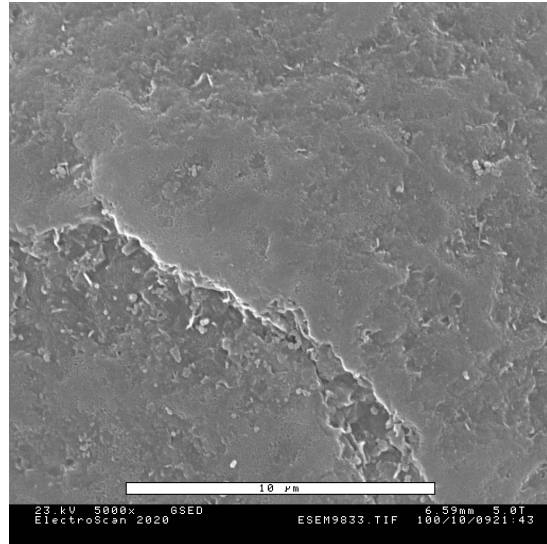
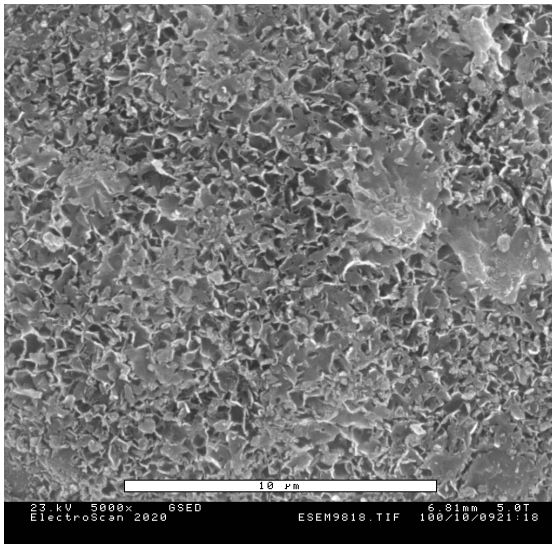


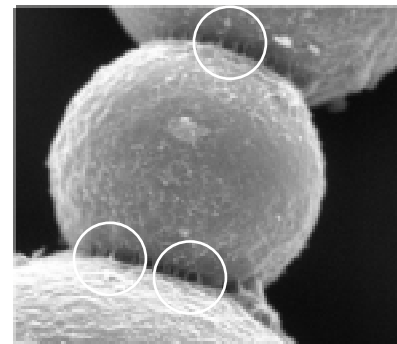
Abbildung 69 (links): REM-Aufnahme der Oberfläche einer MGB-OH (4 h in 4 M NaOH-Lösung vorbehandelt), 5000 x vergrößert

Abbildung 70 (rechts): Oberfläche einer MGB-PMMA (gepfropft in Abwesenheit von 17), 5000 x vergrößert (REM)

Die Oberfläche von 4 h in siedender, wäßriger, 4 M Natronlauge vorbehandelten MGB-OH ist, wie in Kapitel 5.1, S. 31 beschrieben, durch die Spaltung von Si-O-Bindungen porös und stark angegriffen (Abbildung 68, S. 71 und Abbildung 69). Eine Pfropfung mit PMMA verändert das Aussehen der Oberfläche deutlich (Abbildung 70). Die vorher fein strukturierte, poröse Oberfläche erscheint sehr viel homogener. Der visuelle Eindruck ist, daß das Polymer die Öffnungen verschließt. Anhand Abbildung 69 kann der mittlere Durchmesser dieser Poren zu 0,5-1 µm bestimmt werden. Eine Schicht hochmolekularer, gepfropfter Polymere auf einer Oberfläche kann bis zu 0,2 µm dick werden¹⁷⁶- diese, von EASTMOND et al. untersuchten Polymere haben eine Molmasse von $1,6 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Da die *Grafting From*-Polymerisation auf den in Abbildung 70 gezeigten MGB-PMMA ohne freien Initiator stattfand, sind die Polymerketten nach einem frei radikalischen Mechanismus entstanden, wie auf S. 62 erläutert wird. Daher ist es denkbar, daß die gepfropften Polymere ausreichend dicke Schichten auf dem angegriffenen Glas bilden, um die Poren zu verschließen.

PMMA ist infrarotspektroskopisch anhand seiner intensiven $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande einfach nachweisbar. Neben den verschlossenen Öffnungen in der Glasoberfläche zeigt Abbildung 61, S. 69 einen weiteren Beleg für die Existenz der Polymerhülle. In der REM-Aufnahme sind drei zusammengewachsene Glassphären sichtbar.

An der Peripherie ihrer Kontaktstellen sind kleine Säulen zu sehen, die die Polymerhüllen der Kugeln verbinden (s. Kreise in der Ausschnittsvergrößerung Abbildung 61). Eine Verbindung zwischen den Partikeln, die nur aus der Polymerhülle und der sie tragenden, mechanisch instabilen geätzten Glasschicht besteht, wäre nicht in der Lage, die Kugeln während Aufarbeitung, Transport und Probenvorbereitung zusammen zu halten. Es ist daher davon auszugehen, daß die Glaskugeln schon während ihrer Herstellung miteinander verschmolzen sind. Dennoch dürften die Polymerhüllen an den Kontaktstellen während der Pfropfung zusammengewachsen sein. Eine feste Haftung



Ausschnittsvergrößerung aus Abbildung 61, S. 69:
Zusammengewachsene Polymerhüllen, 850 x vergrößert

zwischen den Polymerumhüllungen gefropfter Glaskugeln hat auch EASTMOND et al.¹⁷⁶ beobachtet und erklärt diese durch Entanglement der wachsenden Polymerketten. Entanglement beschreibt die mechanische Verbindung von Polymerketten durch Schlaufen- und Knotenbildung, die ein Lösen der Polymerketten voneinander erschwert. Es handelt sich dabei also um einen Mischprozeß. Für Homopolymere mit ähnlichen Kettenlängen und Uneinheitlichkeiten ist die Mischungsenthalpie $\Delta H_{\text{mix}}=0$. Auch die Mischungsentropie ΔS_{mix} verändert sich während des Mischens nicht. Dieser Fall trifft auf die unter identischen Bedingungen gewachsenen Polymerhüllen in der Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 61, S. 72 zu. Mischprozesse zwischen angebundenen und nicht angebundenen Polymerketten führen dagegen nach EASTMOND et al. zu einer Entropieabnahme der freien Ketten. Denn diese verlieren bei dem Eindringen in die Polymerhülle aufgrund der mangelnden Beweglichkeit der gefropften Ketten einen Teil ihrer Freiheitsgrade. Das System angebundenes Polymer/freies Polymer versucht dieser Entropieabnahme auszuweichen, indem Entanglement vermieden wird. EASTMOND et al. schließt daraus auf Unverträglichkeiten zwischen polymerbeschichteten Füllstoffen und Matrixpolymer, selbst wenn Hülle und Matrix aus dem gleichen Material bestehen.

5.6 Abspaltung von auf Glaskugeln gefropften Polymeren

Die Bestimmung von \overline{M}_n und U gefropfter Polymere kann erst nach deren Abtrennen von der Substratoberfläche durchgeführt werden. Dazu können die Estergruppen der Initiatoren **12-14** mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat gespalten oder mit NaOH in Dioxan/Toluol verseift werden^{15,76}. Beide Methoden eignen sich hervorragend, um die gefropften Polymerketten unter milden Bedingungen quantitativ von Silika abzuspalten^{15,17,76,181b}. Der Vorteil ist, daß die Substrate für anschließende Untersuchungen unversehrt erhalten bleiben. Daher werden beide Methoden zur Isolierung der gefropften Polymere verwendet. Es stellt sich heraus, daß beide Abspaltungen auf Glas nahezu wirkungslos sind.

So gelingt die säurekatalysierte Abspaltung nach RÜHE et al.⁷⁶ und PRUCKER¹⁵ bei keiner der gefropften MGB. Zur Abspaltung werden gefropfte Substrate 18 h in Toluol/MeOH mit einer katalytischen Menge *p*-TsOH unter Rückfluß erhitzt. Die Polymerhüllen sind danach auf den gefropften MGB immer noch mit FTIR-Spektroskopie und TG-Analyse nachweisbar. Der Grund für die unterbliebene Abspaltung könnte das Abfangen der Säureprotonen durch kleine Reste von Hydroxidionen oder anderen basischen Gruppen sein. So zeigen **MGB-PS** (S. 63) nach Einwirkung der *p*-TsOH weiterhin FTIR-Banden der aromatischen Ringe bei 3027 cm^{-1} ($\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), $1495/1454\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$) und "Out-of-plane"-Ringschwingungen bei 760 und 696 cm^{-1} . Die sehr starken Banden unterhalb von 1600 cm^{-1} sind auf an den Glaskugeln haftende *p*-TsOH-Reste zurückzuführen, wie der Vergleich mit dem Spektrum dieser Substanz zeigt (Abbildung 71, S. 74).

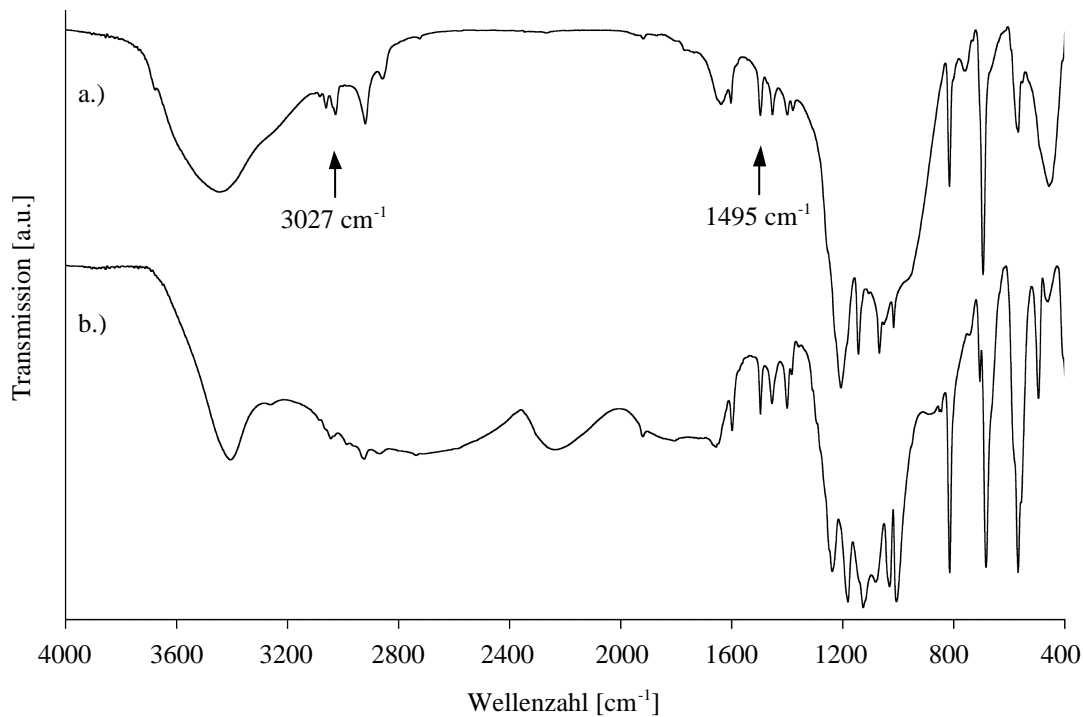


Abbildung 71: FTIR-Spektren von a.) **MGB-PS** nach Einwirkung von *p*-TsOH, b.) *p*-TsOH
 Reaktionsbedingungen: $m(\text{MGB-PS})=0,50$ g, $m(p\text{-TsOH})=0,10$ g, $V(\text{MeOH})=10$ mL, $V(\text{Toluol})=150$ mL;
 18 h zum Rückfluß erhitzen

Die Verseifung der Estergruppe ist trotz der hohen Konzentration der Natronlauge ($c(\text{NaOH})_{\text{aq}}=5$ M) ebenfalls wenig effektiv. Nur geringe Mengen an gepropftem Polymer können so isoliert werden. Die Abspaltung ist auf die Zerstörung der Glasoberfläche zurückzuführen, die vermutlich jedoch nicht vollständig aufgelöst wird. Daher ist auf den **MGB-PS** nach der Einwirkung der Natronlauge und anschließender zweitägiger Soxhlet-Extraktion in Toluol weiterhin PS mit FTIR-Spektroskopie nachweisbar. So sind nach der unvollständigen Abspaltung FTIR-Banden bei 3027 cm⁻¹ ($\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$), 2927 cm⁻¹ ($\nu(\text{CH}_2/\text{CH}_3, \text{aliph})$), 1494/1455 cm⁻¹ ($\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$) und “Out-of-plane“- Ringschwingungen bei 756 und 697 cm⁻¹ sichtbar (Abbildung 72, S. 75). Der mit TGA ermittelte Masseanteil der Polymerhülle an den gepropften Partikeln im Bereich von 140-636 °C steigt sogar von 13,23 % vor auf 15,30 % nach der Abspaltung. Dies dürfte, trotz zweitägiger Lagerung bei 60 °C im Vakuum vor der TGA-Messung auf kondensierende Silanolgruppen und physisorbierte Wassermoleküle zurückgehen, welche durch die Zerstörung der Glasoberfläche durch die konzentrierte Natronlauge während der Abspaltung zusätzlich entstehen. Der dem entweichendem Wasser zugeschriebene Masseverlust zwischen 30 und 140 °C steigt ebenfalls an, von -0,89 % vor und -3,6 % nach der Abspaltung.

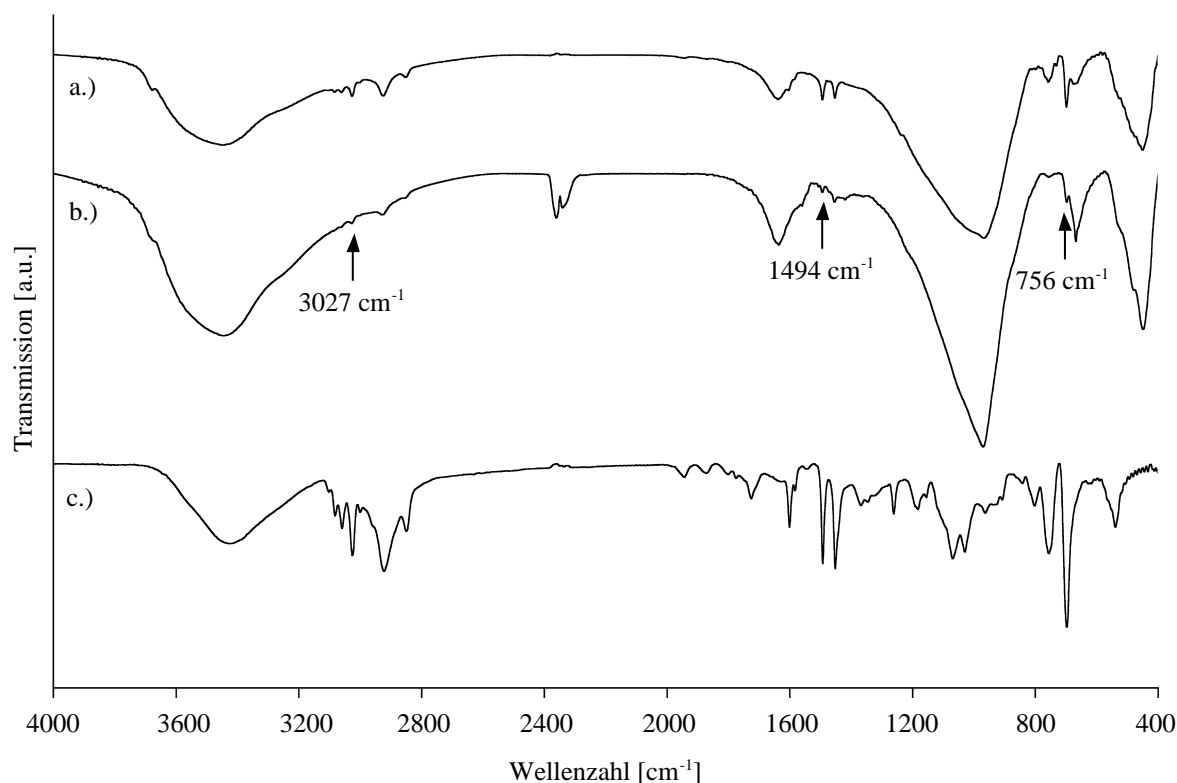


Abbildung 72: Vergleich der FTIR-Spektren von a.) **MGB-PS** vor, b.) **MGB-PS** nach der unvollständigen Abspaltung der Polymerhülle mit NaOH, c.) von **MGB-PS** abgespaltenes PS
 Reaktionsbedingungen: $m(\text{MGB-PS})=0,50 \text{ g}$, $V(5 \text{ M NaOH}_{\text{aq}})=25 \text{ mL}$, $V(\text{Toluol})=16 \text{ mL}$, $V(\text{Dioxan})=25 \text{ mL}$

Die Hydrolyse der Amidgruppen, die das auf der Substratoberfläche immobilisierte APS und die Initiatorgruppen verbinden (Kap. 5.2.5, S. 51), erfordert drastischere Bedingungen^{171,172} als die von PRUCKER¹⁵ und RÜHE et al.⁷⁶ verwendeten Abspaltungen. Daher wird statt einer Spaltung dieser Gruppen die Loslösung des gesamten Initiators von der Substratoberfläche angestrebt. Da Fluorwasserstoffsäure (Flußsäure, HF) SiO₂ und Al₂O₃ in ihre Fluoride umwandelt⁷, werden gepfropfte Polymerketten durch die Auflösung der Substratoberfläche von ihr gelöst^{152b,182}. Somit können auch Initiatoren, die über keine spaltbare Gruppe verfügen, eingesetzt werden. Der Vergleich der Abspaltungen von auf SG3000 gepfropften Polymere unter Verwendung von *p*-TsOH und Natronlauge mit Abspaltungen durch wäßrige Flußsäure zeigen, daß letztere Polymere zuverlässiger abspaltet. Es wird mehr Polymer erhalten und auf den zurückbleibenden Feststoffrückständen ist nach Einwirkung der Flußsäure kein Polymer durch FTIR-Spektroskopie nachweisbar (Abbildung 73, S. 76, Spektrum b.). Allerdings kann auch mit dieser Methode nicht das gesamte gepfropfte, mit TGA nachweisbare Polymer isoliert werden - trotz intensiver Extraktion der wäßrigen Phase und der Feststoffrückstände mit Toluol. Vermutlich sind Teile des Polymers auf dem Feststoff adsorbiert und in der wäßrigen Flußsäure zurück geblieben, obwohl in FTIR-Spektren von Rückständen aufgelöster SG3000-PMMA keine Banden von PMMA sichtbar sind (Abbildung 73, S. 76, Spektrum b.).

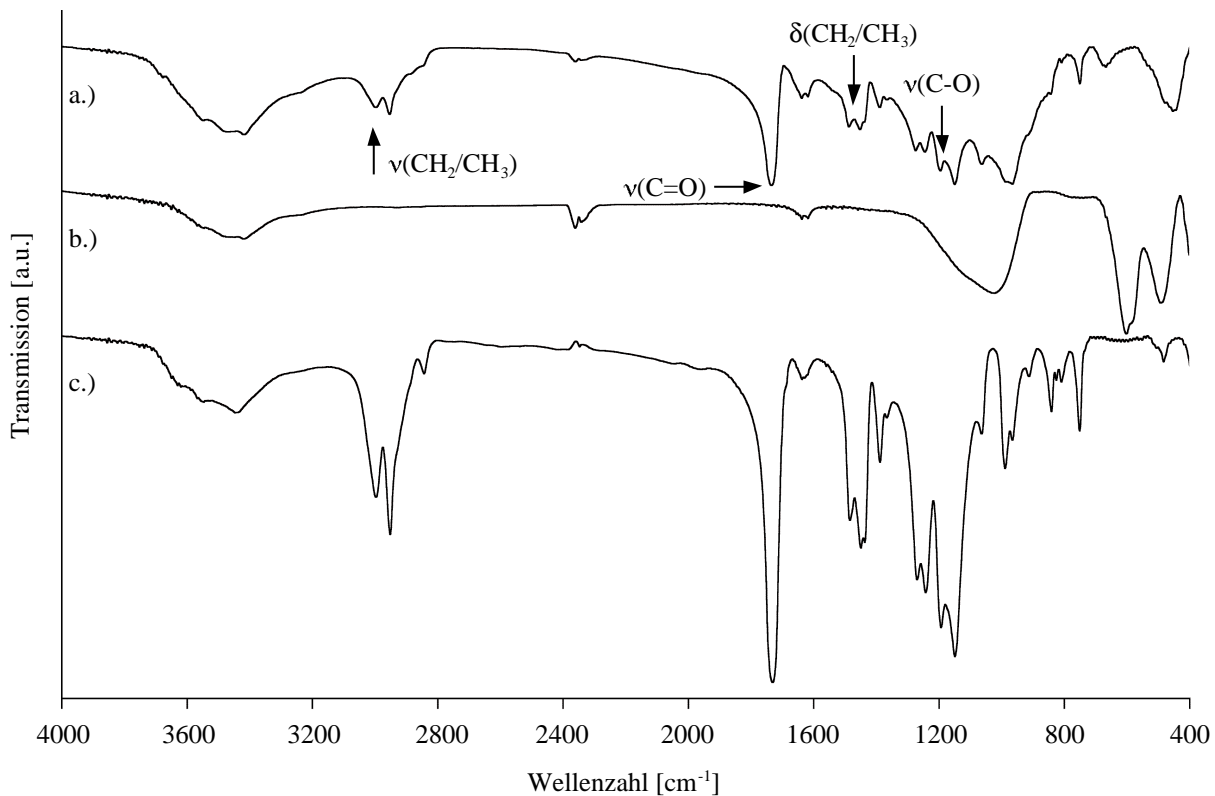


Abbildung 73: FTIR-Spektren vor und nach einer Abspaltung mit 5 Vol-% wäßriger HF

- a.) SG3000-PMMA vor Behandlung mit Flußsäure: Banden von PMMA sind deutlich zu sehen (s. Pfeile)
 b.) Feststoffrückstand nach Behandlung mit Flußsäure: Es sind keine Banden von PMMA sichtbar
 c.) Durch die Behandlung mit Flußsäure von den SG3000-PMMA (Spektrum a.) abgespaltenes PMMA

Mögliche Veränderungen gepfropfter Polymere durch die Flußsäure sollten sich gegenüber dem Ausgangspolymer in veränderten Eigenschaften bemerkbar machen. Reaktionen funktioneller Gruppen der Polymere mit der Säure sind in FTIR-Spektren erkennbar. Unregelmäßige Spaltungen der Polymerketten führen zu breiteren Molmassenverteilungen. Derartige Schäden würden Untersuchungen gepfropfter Polymere verfälschen. Um zu prüfen, ob Flußsäure die Zusammensetzung und Uneinheitlichkeit von PMMA und PS verändert, werden freien Polymere den Bedingungen einer Abspaltung unterworfen. Der Vergleich der FTIR-Spektren vor und nach 18 h rühren in 5 Vol-% wäßriger HF und Aliquat 336 als Phasentransferkatalysator¹³⁶, überschichtet mit Toluol, zeigt, daß beide Polymere nicht mit Flußsäure reagieren. Die FTIR-Spektren unterscheiden sich nicht. Dies deckt sich mit Angaben in der Literatur^{136,182}.

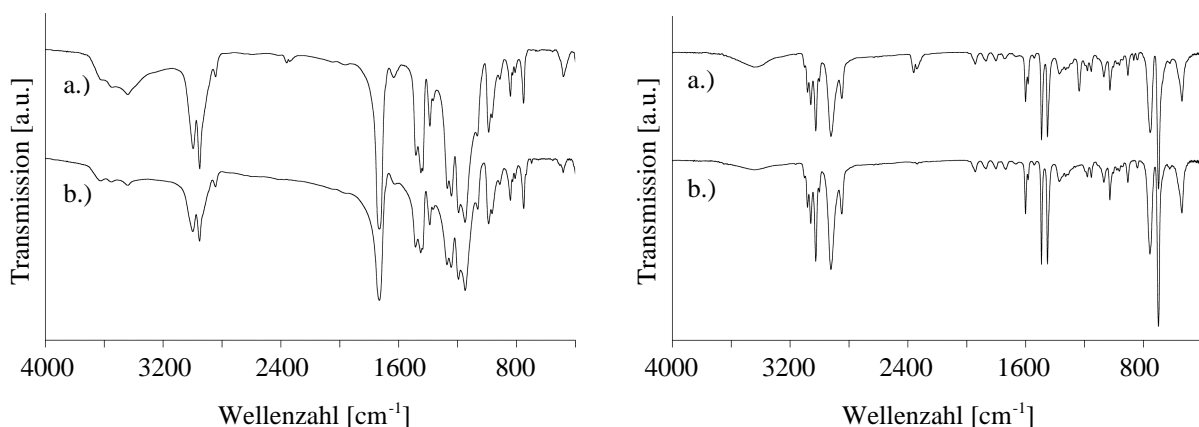


Abbildung 74 (links): FTIR-Spektren von PMMA: a.) vor und b.) nach der Behandlung mit 5 % wäßriger Flußsäure
Abbildung 75 (rechts): FTIR-Spektren von PS: a.) vor und b.) nach der Behandlung mit 5 % wäßriger Flußsäure

Die Molmassenverteilungen der freien Polymere sind auch nach der Einwirkung von Flußsäure monomodal, jedoch sind die Werte von \overline{M}_n und U nur bedingt vergleichbar. Die mittleren Molmassen sind leicht gestiegen, die Uneinheitlichkeiten dagegen gesunken. Würde HF PMMA- und PS-Ketten spalten, sollten die Uneinheitlichkeiten steigen und die mittleren Molmassen sinken. Ob diese Diskrepanzen auf den Einfluß der Flußsäure zurückgeführt werden können, ist unklar.

Tabelle 16: Vergleich von PMMA und PS vor und nach Behandlung mit wäßriger 5 % Flußsäure¹

	PMMA un- behandelt	PMMA mit HF behandelt	PS un- behandelt	PS mit HF behandelt
\overline{M}_n [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] (GPC) ²	116500	184310	62850	87920
U (GPC) ²	2,49	1,30	1,46	1,05
FTIR-Detektion	PMMA	PMMA	PS	PS

¹ Reaktionsbedingungen: m(Polymer)=0,25 g, V(dest. Toluol)=10 mL, V(5 Vol-% HF)=10 mL, m(Aliquat 336)=0,08 g, 18 h rühren bei RT

² RI-Detektor

5.7 Grafting From-Polymerisationen auf Spheriglass 3000

Gegenüber den Pfropfpolymerisationen auf *Micro Glass Beads* werden Polymere auf den *Spheriglass 3000*-Glaskugeln in leicht abgewandelter Weise gepfropft. Die Unterschiede werden im Folgenden erläutert.

Die meisten *Grafting From*-Polymerisationen auf SG3000-InBr werden nicht gerührt, sondern in einem Schlenk-Rohr umgewälzt, das sich um seine Längsachse dreht (Abbildung 76, S. 78). Da *Grafting From*-Polymerisationen von den Oberflächen mit Initiator beschichteter Glaskugeln starten, ist die Sedimentation der relativ schweren Glaskugeln problematisch. Denn nur oberflächen-nahe und direkt an der Oberfläche der Schüttung liegende Glaskugeln haben intensiven Kontakt mit dem Reaktionsmedium. Wird der Ansatz nicht bewegt, unterbleibt eine Durchmischung des Substrates. Dadurch kann im Inneren und am Boden der Partikelschüttung die die Glaskugeln umgebende Lösung nach dem Start der Polymerisation schnell an Monomer verarmen, so daß Polymerketten nicht weiterwachsen können. Als Folge sind unterschiedlich ausgeprägte Belegungen von Glaskugeln eines Ansatzes zu erwarten. Durch das Umwälzen wird eine gute Durchmischung des Kolbeninhaltes und ein guter Kontakt zwischen allen Glaskugeln und Reaktionsmedium bei geringer mechanischer Beanspruchung der Substratoberfläche gewährleistet. So werden auch bei zunehmender Viskosität des Ansatzes alle Partikel benetzt. Ein leichter, nicht rotierender Magnetrührstab in der Reaktionslösung verbessert die Durchmischung. Das Gefäß wird mit einem eigens angefertigten Stopfen gasdicht verschlossen, welcher den Anschluß an ein Rührwerk erlaubt. In dieser Arbeit dient dazu ein durch eine kleine, eingeschmolzene Glasscheibe blockiertes Übergangsstück. Ein Rotationsverdampfer dreht das Schlenk-Rohr und ein Ölbad erhitzt es.

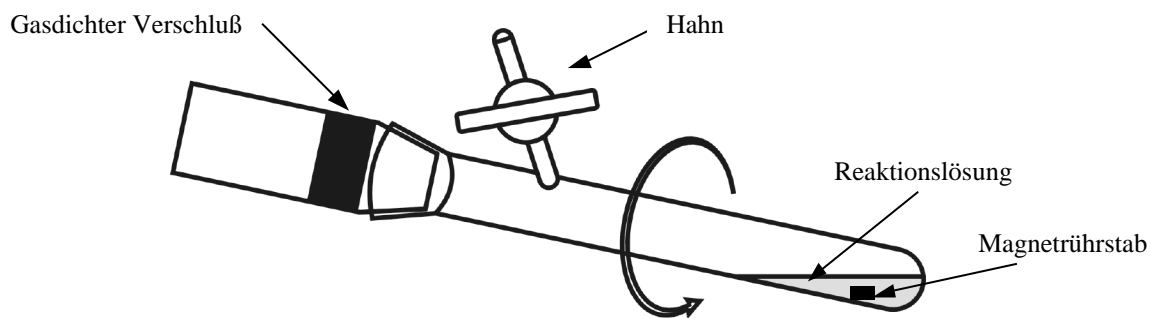


Abbildung 76: Um die Längsachse rotierendes Schlenk-Rohr für *Grafting From*-Polymerisationen auf SG3000-InBr

Der Vergleich von FTIR-Spektren (Abbildung 25, S. 38) und REM-Aufnahmen (Abbildung 26-Abbildung 29, S. 39) unterschiedlich lang in wässriger, 4 M Natronlauge erhitzter SG3000-OH zeigt, daß mit zunehmender Dauer dieser Vorbehandlung die Zerstörung der äußeren Glasschichten voranschreitet. Da die poröse Oberfläche lang vorbehandelter Glaskugeln ($t \geq 2$ h) durch mechanische Beanspruchung beschädigt werden kann, werden *Spherglass 3000* nur 15-60 min in Natronlauge erhitzt (*Micro Glass Beads*: $t=4$ h).

Polymerisationen von MMA mit HMTETA **3** und CuBr in Aceton¹⁸¹ resultieren in engen Molmassenverteilungen und guter Kontrolle der Polymerisation. Aceton ist polarer als Toluol und sollte für eine bessere Benetzung der hydrophilen Oberfläche der Glaskugeln sorgen. Die Katalysatorkomplexe von CuBr [Cu^IHMTETA]Br und [Cu^{II}HMTETA]Br₂ sind in Aceton gut löslich, so daß die die Glaskugeln umgebende Lösung homogen ist. Zudem sind mit diesem System durchgeführte Polymerisationen von MMA recht schnell, bereits nach 2 h werden Umsätze um 60 % erreicht. Es wird daher für die Pfropfung von SG3000-InBr verwendet.

Bei einigen Pfropfpolymerisationen wird vorab synthetisiertes [Cu^{II}HMTETA]Br₂ verwendet. Der zusätzliche zugegebene Deaktivatorkomplex soll zusammen mit dem freien Initiator **17** die Konzentration des Deaktivatorkomplexes stark erhöhen, damit die Deaktivierung wachsender, gepfropfter Polymerketten gewährleistet ist. Der Komplex wird synthetisiert, indem CuBr₂ und HMTETA im äquimolaren Verhältnis in abs. THF gelöst werden. Nach der Entfernung des Lösemittels im Vakuum wird das leuchtend grüne [Cu^{II}HMTETA]Br₂ erhalten.

Das von EJAZ¹⁸² beschriebene, sehr exotische ATRP-System mit L(-)-Sparteïn als Ligand wird in dieser Arbeit nicht verwendet. Seiner Arbeitsgruppe gelang es damit, poröse Glasfiltertiegel mit PMMA zu pfropfen.

Die SG3000-OH werden mit APS silanisiert. Mit drei Silanolgruppen bildet das hydrolysierte APS ein fest an die Glasoberfläche gebundenes Poly(siloxan)netzwerk (vgl. Kap. 5.2.5, S. 51). Die Initiatorkopfgruppen auf den SG3000-InBr sind durch Amidbindungen an die Poly(APS)schicht gebunden. Daher werden die gepfropften Polymere nicht über die Spaltung dieser Gruppe, sondern durch Auflösung der Glassubstrate mit verdünnter Flußsäure abgetrennt, wie es in Kap. 5.6, S. 73 beschrieben ist.

5.7.1 Kinetische Analyse der Pfropfungen von Polymer auf SG3000 und Pfropfung von SG3000-P(MMA-*b*-S)

„Lebende“/kontrollierte radikalische Polymerisationen erfahren nur wenige Kettenabbruchreaktionen, so daß die Konzentration wachsender Radikalkettenenden (aktive Spezies) lange Zeit konstant bleibt. Im Idealfall steigen dadurch die mittleren Molmassen \overline{M}_n der Polymere linear mit dem Umsatz p und der logarithmierte Umsatz $\ln([M_0]/[M])$ linear mit der Zeit. Die Uneinheitlichkeit U sollte mit dem Fortschreiten der Polymerisation sinken, da die nachlassende Beweglichkeit der langen Polymerketten Kettenabbruchreaktionen der aktiven Spezies miteinander erschwert. Werden \overline{M}_n , U und p zu verschiedenen Zeiten einer Polymerisation bestimmt und in Diagrammen gegeneinander aufgetragen, kann überprüft werden, ob sie „lebend“/kontrolliert verläuft.

Aufgrund des kleinen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses der Glaskugeln ist die Zahl der angehenden, wachsenden Polymerketten gering. Es kann daher nicht genug Deaktivator-Komplex durch Kettenabbruchreaktionen entstehen, um die Konzentration der Radikalkettenenden niedrig zu halten^{136,152a}. Deshalb wird den *Grafting From*-ATR-Polymerisationen auf SG3000-InBr 2-Brom-2-methylpropionsäureethylester **17** als freier Initiator und Quelle für $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{HMTETA}]\text{Br}_2$ zugegeben. Wachstum und Eigenschaften des frei initiierten Polymers werden mit denen des gepfropften PMMA verglichen. Die Entwicklung der Molmassen und Uneinheitlichkeiten des freien Polymers zeigen zudem, ob die Reaktionsbedingungen des Experimentes eine Polymerisation nach dem ATRP-Mechanismus erlauben.

Untersucht werden zunächst 30 min (**SG3000-PMMA 4**), 120 min (**SG3000-PMMA 5**) und 180 min (**SG3000-PMMA 6**) lang gepfropfte SG3000-PMMA. Molmasse und Uneinheitlichkeit der gepfropften Polymere wie auch ihre Gewichtsanteile an den gepfropften Substraten werden gemessen. Da die Masse der gepfropften Polymere sehr gering ist, müssen für ihre Abspaltung mindestens 1-1,5 g beschichtetes Substrat aufgelöst werden, um analysierbare Mengen zu erhalten. Ferner ist es schwierig Substratproben mit einer Spritze zu entnehmen, da sich die schweren Glaskugeln am Boden der Spritze und in der Kanüle sammeln. Sie beginnen sofort aus der Kanüle her auszutropfen, sobald kein Unterdruck mehr in der Spritze herrscht. Das macht es unmöglich, definierte Mengen abzunehmen. Daher werden nicht mehrere Proben aus einem Ansatz entnommen, sondern identisch, aber separat durchgeführte Polymerisationen miteinander verglichen. Dies birgt die Gefahr, daß die Einzelergebnisse stärker voneinander abweichen als es bei Probenentnahmen der Fall wäre.

Tabelle 17: Vergleich von Pfropfpolymerisationen vom PMMA auf SG3000-InBr¹

Präparat	SG3000-PMMA 4	SG3000-PMMA 5	SG3000-PMMA 6
Polymerisationszeit [min]	30 ²	120 ³	180 ⁴
Molares Verhältnis [mol] MMA : CuBr : HMTETA: 17	100:1:1:1		
Polymerisationstemperatur [°C]	60		
Umsatz [%] ⁵	46	54	58
FTIR-Detektion Polymerhülle ⁶	PMMA	PMMA	PMMA
\overline{M}_n (abgespaltenes PMMA, GPC ⁷) [g* mol^{-1}]	3430	7300	13880
U (abgespaltenes PMMA, GPC ⁷)	4,51	0,72	2,12
Δm [%] (TGA) ⁸	1,69	1,95	5,37
\overline{M}_n (freies PMMA, GPC ⁷) [g* mol^{-1}]	4350	4040	4300
U (freies PMMA, GPC ⁷)	0,29	0,26	0,25

¹ Die verwendeten SG3000-InBr werden, wie in Kap. 5.2.5, S. 51 ff. beschrieben, in EtOH/H₂O mit APS silanisiert; zur Benennung von Präparaten s. Fußnote auf S. 53

² Reaktionsbedingungen: m(SG3000-InBr)=2,009 g, [MMA]=28,27 mmol, [CuBr]=0,28 mmol, [HMTETA]=0,28 mmol, [17]=0,28 mmol; MMA:Aceton=3:2 (v/v); 30 min unter N₂ bei 60 °C umwälzen

³ Reaktionsbedingungen: m(SG3000-InBr)=2,078 g, [MMA]=28,27 mmol, [CuBr]=0,28 mmol, [HMTETA]=0,28 mmol, [17]=0,28 mmol; MMA:Aceton=3:2 (v/v); 2 h unter N₂ bei 60 °C umwälzen

⁴ Reaktionsbedingungen: m(SG3000-InBr)=2,070 g, [MMA]=28,27 mmol, [CuBr]=0,28 mmol, [HMTETA]=0,28 mmol, [17]=0,28 mmol; MMA:Aceton=3:2 (v/v); 3 h unter N₂ bei 60 °C umwälzen

⁵ Bezogen auf das freie Polymer

⁶ Nach 48 h Soxhlet-Extraktion in THF

⁷ RI-Detektor

⁸ 140-686 °C

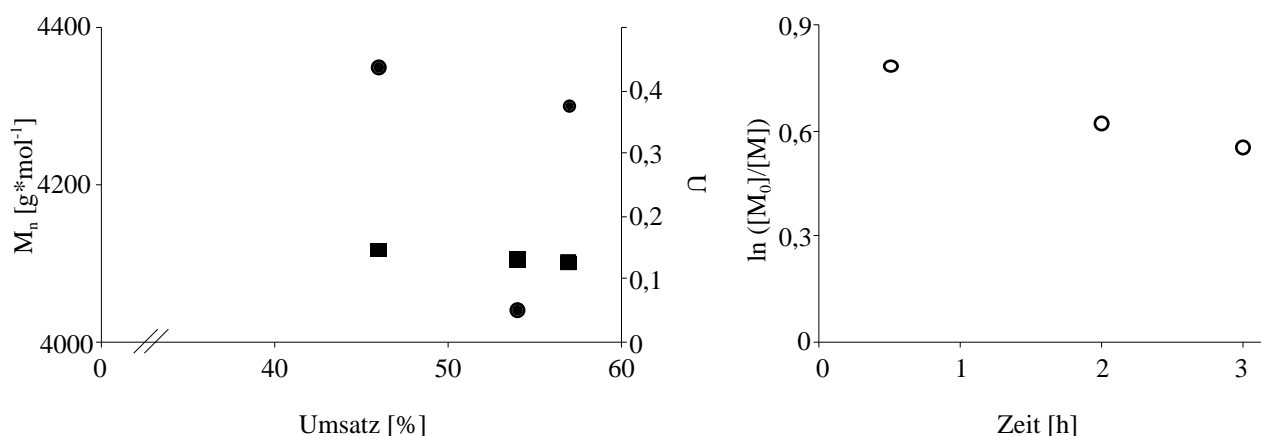


Abbildung 77: Entwicklung der mittleren Molmassen (●) und der Uneinheitlichkeiten (■) des frei initiierten PMMA von SG3000-PMMA 4, SG3000-PMMA 5 und SG3000-PMMA 6

Abbildung 78: Semilogarithmische Auftragung der Umsätze gegen die Zeit des frei initiierten PMMA von SG3000-PMMA 4, SG3000-PMMA 5 und SG3000-PMMA 6

Statt des erwarteten, linearen Anstiegs zeigen die mittleren Molmassen des freien, in der Lösung entstandenen PMMA keine Abhängigkeit vom Umsatz (Abbildung 77). Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, daß drei separate Ansätze durchgeführt wurden (vgl. S. 79). Demgegenüber

sind die Uneinheitlichkeiten gering und liegen im Rahmen der für ATRP üblichen Werte. Sie fallen wie erwartet mit fortschreitendem Umsatz. Die semilogarithmisch gegen die Zeit aufgetragenen Umsätze sinken, statt linear zu steigen (Abbildung 78, S. 80).

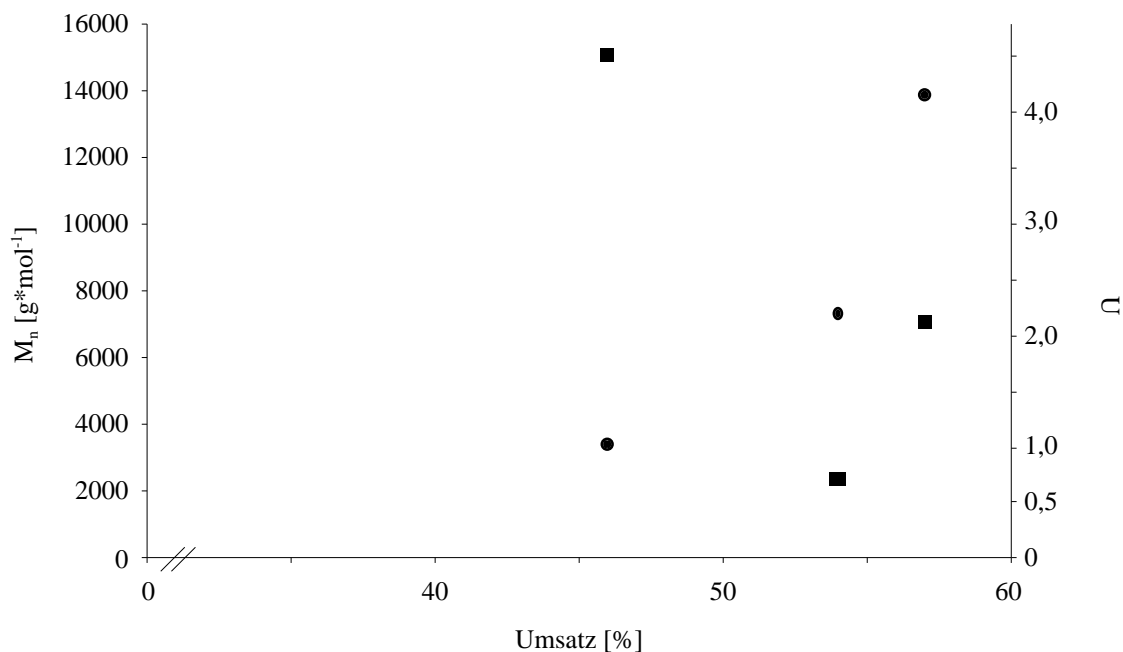


Abbildung 79: Entwicklung der mittleren Molmassen (●) und Uneinheitlichkeiten (■) der von den **SG3000-PMMA 4-SG3000-PMMA 6** abgespaltenen Polymere

Die mittleren Molmassen \bar{M}_n des gepfropften PMMA auf **SG3000-PMMA 5** und **SG3000-PMMA 6** sind erheblich höher als die der zugehörigen freien Polymere. Einzig bei 46 % Umsatz (**SG3000-PMMA 4**) übertrifft die Molmasse des abgespaltenen Polymers mit $\bar{M}_n=3430 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ nicht die des freien PMMA ($4350 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die mittleren Molmassen steigen mit dem Umsatz und folgen damit dem Trend der thermogravimetrisch ermittelten Belegungen (Abbildung 79). Die Molmassenverteilung des abgespaltenen Polymers von **SG3000-PMMA 4** ist jedoch multimodal und mit $U=4,51$ sehr breit. Die Molmassen der anderen Polymerhüllen sind weniger breit verteilt, die von **SG3000-PMMA 6** ($U=2,12$) zeigt je eine Schulter im nieder- und hochmolekularen Bereich, jene von **SG3000-PMMA 5** ist monomodal ($U=0,72$). Von den Polymerhüllen konnten jeweils nur wenige Milligramm PMMA erhalten werden.

Molmassen und Uneinheitlichkeiten der abgespaltenen Polymere sind für frei radikalische Polymerisationen typisch, obwohl in jedem Experiment der freie Initiator **17** eine Polymerisation von PMMA in Lösung startet, die zusätzliches $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{HMTETA}]\text{Br}_2$ erzeugt. Dies deutet auf Störungen des ATRP-Mechanismus an der Substratoberfläche hin. So sind die Radikalkettenenden (aktive Spezies) angebundener, (frei radikalisch) wachsender Polymerketten räumlich eng benachbart und können daher leicht Kettenabbruchreaktionen eingehen. Da das Volumen eines kugelförmigen Partikels mit der dritten Potenz, seine Oberfläche aber nur quadratisch mit dem Radius zunimmt, ist die absolute Zahl von Initiatoren/wachsenden Ketten bereits auf mikroskopischen Partikeln bezogen auf die Substratmasse sehr gering. Um die Zahl der radikalischen Kettenenden niedrig zu halten, müssen ca. 5 % des eingesetzten $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_x]\text{Br}$ durch Kettenabbruchreaktionen zu $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_x]\text{Br}_2$ umgesetzt werden^{74b}. Die Zahl der Initiatoren/wachsenden Ketten auf Substraten im Mikrometerbereich

ist jedoch so gering, daß die benötigte Cu^{II} -Konzentration nicht erreicht wird und wachsende Ketten nicht mehr deaktiviert werden. Aus der Lösung zur Partikeloberfläche diffundierende Deaktivator-komplexe stehen dabei einer hohen Zahl eng benachbarter, wachsender Polymerketten gegenüber, so daß deren lokale Konzentration höher sein sollte als die lokale des Deaktivator-komplexes. Dadurch stünde nahe der Oberfläche nicht genügend Deaktivator-komplex zur Verfügung, um jedes aktive, wachsende Kettenende nach sehr kurzer Zeit abzufangen. Ferner schirmen die mehrere Mikrometer großen Glaskugeln die gepfropften Polymerketten von einer Seite vollständig ab, so daß der Zugang zu den Enden der wachsenden Polymerketten gegenüber Polymeren in Lösung stark eingeschränkt ist. Außerdem schirmen die wachsenden Polymere sich gegenseitig sowie inaktive Ketten und Initiator-kopfgruppen sterisch ab^{152c,154}. So geht die *Grafting From*-ATRP in einen frei radikalischen Mechanismus über. Während das Wachstum von frei in Lösung entstandenen Polymeren gut kontrollierbar ist, sind Molmassen und Uneinheitlichkeiten auf Glaskugeln gepfropfter Polymere nicht reproduzierbar. Die in Kapitel 6, S. 93 ff. beschriebenen Untersuchungen an mit PMMA und PS gepfropften, 50-200 μm großen *Alumina B Activity Super I*-Partikeln bestätigen dies.

Die FTIR-Spektren der drei SG3000-PMMA-Präparate zeigen neben den Banden des adsorbierten Wassers bei 3423 cm^{-1} ($\nu(\text{O-H}_{\text{assoz}})$) und 1637 cm^{-1} ($\delta(\text{H}_2\text{O})$) und Banden des Glassubstrates bei 1014 cm^{-1} ($\nu(\text{Si-O-Si})$) auch die IR-Banden der PMMA-Hülle. Prägnant ist die Bande der $\nu(\text{C=O})$ -Valenzschwingung um 1729 cm^{-1} (**SG3000-PMMA 4**). Das von **SG3000-PMMA 4** abgespaltene PMMA zeigt sie bei 1730 cm^{-1} .

Trotz der schlecht kontrollierbaren *Grafting From*-Polymerisationen und der unbefriedigenden Reproduzierbarkeit von Pfropfungen auf mikrometergroße Glaskugeln ist es gelungen, in zwei Fällen PMMA mit geringen Uneinheitlichkeiten auf SG3000-InBr zu pfropfen. Die Dauer der Pfropfungen betragen 2 h (**SG3000-PMMA 7**) und 4 h (**SG3000-PMMA 8**) (Tabelle 18, S. 83). Ferner können diese SG3000-PMMA als Makroinitiatoren eingesetzt und zu den **SG3000-P(MMA-*b*-S) 1*** und **SG3000-P(MMA-*b*-S) 2** gepfropft werden. Die Polymerisationen werden in Gegenwart des freien Initiators **17** und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{HMTETA}]\text{Br}_2^{\dagger}$ in einem rotierenden Schlenk-Rohr durchgeführt.

* Makroinitiator von **SG3000-P(MMA-*b*-S) 1**: **SG3000-PMMA 7**

Makroinitiator von **SG3000-P(MMA-*b*-S) 2**: **SG3000-PMMA 8**

[†] Zur Verwendung und Darstellung von $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{HMTETA}]\text{Br}_2$ s. S. 78.

Tabelle 18: Darstellung von SG3000-PMMA und deren Pfropfung zu SG3000-P(MMA-*b*-S)^{1,2}

Präparatbezeichnung ²		SG3000- P(MMA- <i>b</i> -S) 1	SG3000- P(MMA- <i>b</i> -S) 2
Präparatbezeichnung ² der Makroinitiatoren		SG3000-PMMA 7	SG3000-PMMA 8
Monomer (Block 1/Block 2)		MMA/S	
Katalysator	Block 1&2	CuBr/HMTETA	
Freier Initiator ³	Block 1&2	17	
Molares Verhältnis [mol] MMA : CuBr : HMTETA : [Cu ^{II} HMTETA]Br ₂ : 17	Block 1	80:1:1:0,05:1 ⁴	80:1:1:0,05:1 ⁵
Molares Verhältnis [mol] Styrol : CuBr : HMTETA : [Cu ^{II} HMTETA]Br ₂ : 17	Block 2	100:1:1:0,05:1 ⁶	100:1:1:0,05:1 ⁷
Solvens	Block 1	Aceton	
Solvens	Block 2	-- ⁸	
Polymerisationszeit [h]	Block 1	2	4
Polymerisationszeit [h]	Block 2	1	1
Polymerisationstemperatur [°C]	Block 1	60	
Polymerisationstemperatur [°C]	Block 2	110	
Umsatz ⁹ [%]	Block 1	69	81
Umsatz ⁹ [%]	Block 2	89	99
FTIR-Detektion Polymerhülle	Block 1	PMMA	PMMA
FTIR-Detektion Polymerhülle	Block 2	PMMA/PS	PMMA/PS
Δm [%] (TGA ¹⁰)	Block 1	8,07	8,93
Δm [%] (TGA ¹⁰)	Block 2	8,94	9,93
\overline{M}_n (abgespaltenes PMMA, GPC ^{11,12}) [g* mol^{-1}]	Block 1	5840	4180
U (abgespaltenes PMMA, GPC ^{11,12})	Block 1	0,42	0,34
\overline{M}_n (freies PMMA, GPC ¹¹) [g* mol^{-1}]	Block 1	2990	3970
\overline{M}_n (freies PS, GPC ¹¹) [g* mol^{-1}]	Block 2	2330	3300
U (freies PMMA, GPC ¹¹)	Block 1	0,29	0,36
U (freies PS, GPC ¹¹)	Block 2	0,29	0,20

¹ Die verwendeten SG3000-InBr werden, wie in Kap. 5.2.5, S. 51 beschrieben, in Toluol mit APS silanisiert

² Zur Benennung von Substraten s. Fußnote auf S. 53

³ Die Argumente für die Verwendung eines freien Initiators sind auf S. 62 genannt

⁴ Reaktionsbedingungen: [MMA]=18,71 mmol, [CuBr]=0,23 mmol, [HMTETA]=0,23 mmol, [17]=0,23 mmol, [[Cu^{II}HMTETA]Br₂]=0,012 mmol, m(SG3000-InBr)=0,488 g; MMA:Aceton=3:2 (v/v); 2 h unter N₂ bei 60 °C umwälzen

⁵ Reaktionsbedingungen: [MMA]=28,26 mmol, [CuBr]=0,35 mmol, [HMTETA]=0,35 mmol, [17]=0,35 mmol, [[Cu^{II}HMTETA]Br₂]=0,018 mmol, m(SG3000-InBr)=0,751 g; MMA:Aceton=3:2 (v/v); 4 h unter N₂ bei 60 °C umwälzen

⁶ Reaktionsbedingungen: [S]=26,10 mmol, [CuBr]=0,26 mmol, [HMTETA]=0,26 mmol, [17]=0,26 mmol, [[Cu^{II}HMTETA]Br₂]=0,013 mmol, m(SG3000-PMMA 7)=0,098 g; 1 h unter N₂ bei 100 °C umwälzen

⁷ Reaktionsbedingungen: [S]=26,10 mmol, [CuBr]=0,26 mmol, [HMTETA]=0,26 mmol, [17]=0,26 mmol, [[Cu^{II}HMTETA]Br₂]=0,013 mmol, m(SG3000-PMMA 8)=0,097 g; 1 h unter N₂ bei 110 °C umwälzen

⁸ Es wird auf ein Solvens verzichtet, um eine möglichst hohe Konzentration von Styrol an den Halogenendgruppen der gepfropften PMMA-Ketten zu erreichen

⁹ Bezogen auf das freie Polymer

¹⁰ 140-636 °C

¹¹ RI-Detektor

¹² Zur Abspaltung handhabbarer Mengen der P(MMA-*b*-S)-Hüllen konnten nicht genug SG3000-P(MMA-*b*-S) reproduziert werden. \overline{M}_n und U des abgespaltenen P(MMA-*b*-S) sind daher nicht bestimmt worden

Zunächst werden die bei den Synthesen der SG3000-PMMA-Makroinitiatoren durch **17** initiierten freien Polymere und die von den Makroinitiatoren abgespaltenen PMMA-Hüllen besprochen.

Die Uneinheitlichkeiten des freien PMMA sind geringer als die für die ATRP definierte Grenze¹⁶ von $U < 0,5$. Jedoch ist die Uneinheitlichkeit bei 81 % Umsatz mit $U = 0,36$ (**SG3000-PMMA 8**) höher als bei 69 % mit $U = 0,29$ (**SG3000-PMMA 7**). Die mittleren Molmassen nehmen wie erwartet mit dem Umsatz zu (Abbildung 80). Der Umsatz steigt mit zunehmender Polymerisationszeit, während der logarithmierte Umsatz jedoch geringer wird (Abbildung 81). Die Abweichungen vom erwarteten Verhalten sind auf die Verwendung separat durchgeführter Experimente zurückzuführen, so daß Abweichungen der einzelnen Ansätze generelle Trends überdecken können.

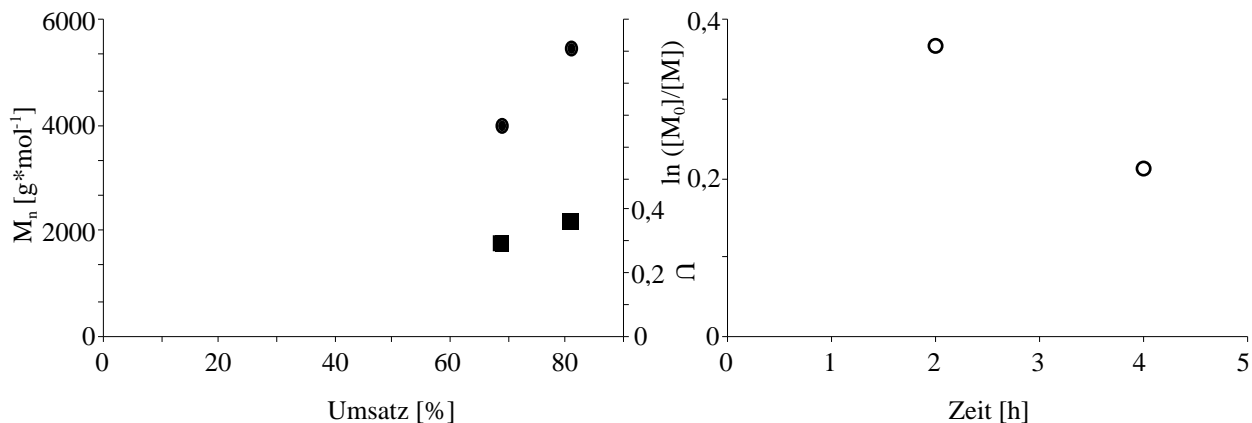


Abbildung 80 (links): Entwicklung der mittleren Molmassen \bar{M}_n (●) und Uneinheitlichkeiten (■) des freien PMMA, entstanden bei der Synthese der Makroinitiatoren **SG3000-PMMA 7** und **SG3000-PMMA 8**

Abbildung 81 (rechts): Entwicklung der logarithmierten Umsätze des freien PMMA mit der Zeit, entstanden bei der Synthese der Makroinitiatoren **SG3000-PMMA 7** und **SG3000-PMMA 8**

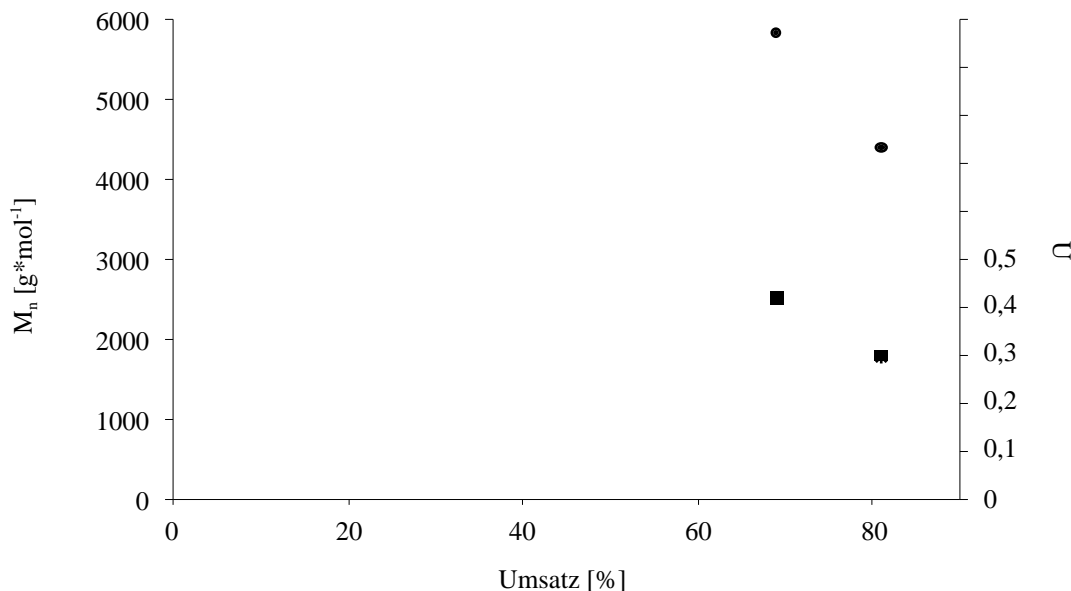


Abbildung 82: Mittlere Molmassen (●) und Uneinheitlichkeiten (■) des von den Makroinitiatoren **SG3000-PMMA 7** und **SG3000-PMMA 8** abgespaltenen PMMA

Die Molmassen \bar{M}_n der von den SG3000-PMMA abgespaltenen PMMA-Hüllen weisen keine eindeutige Abhängigkeit vom Umsatz auf (Abbildung 82). So hat das bis zu einem Umsatz des freien Polymers von $p = 69\%$ (**SG3000-PMMA 7**) gepfropfte PMMA eine Molmasse von $\bar{M}_n = 5840 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (RI-Detektor), das bis $p = 81\%$ (**SG3000-PMMA 8**) gepfropfte PMMA jedoch nur

4180 g* mol^{-1} . Die Molmasse sollte üblicherweise mit dem Umsatz bzw. der Polymerisationsdauer ansteigen. Diese Abweichung ist vermutlich auf die Verwendung separat durchgeführter Ansätze zurückzuführen. Die Molmassenverteilungen zeigen dagegen den erwarteten Trend und werden mit fortschreitendem Umsatz enger (Abbildung 82, S. 84). Sie sind mit $U=0,42$ ($p=69\%$ *, **SG3000-PMMA 7**) und $U=0,34$ ($p=81\%$ *, **SG3000-PMMA 8**) für *Grafting From*-ATR-Polymerisationen von mikroskopischen Glaskugeln ungewöhnlich niedrig. Es ist daher nicht sicher, ob diese Werte wirklich auf ATRP-konforme Reaktionsbedingungen auf der Glasoberfläche zurückgehen.

Darum wird entsprechend verschiedener Publikationen^{143b,183} versucht, Blockcopolymeren auf diese SG3000-PMMA zu pfpfen. Als zweiter Block eignet sich Poly(styrol), da es starke, von denen des PMMA gut unterscheidbare IR-Banden besitzt. Es sollte daher auch in geringer Menge nachweisbar sein. Zudem sind P(MMA-*b*-S)-Polymere durch ATRP darstellbar¹⁸⁴. Die **SG3000-PMMA 7** und **SG3000-PMMA 8** werden je 1 h ohne Solvens mit Styrol gepfpft. Durch den Verzicht auf die Verdünnung des Styrols durch ein Lösemittel wird eine hohe Konzentration von Styrolmolekülen an den Halogenendgruppen der gepfpften PMMA-Ketten erreicht. Dadurch sollte die Addition von Monomeren an wachsende, aktive Kettenenden gegenüber Kettenabbruchreaktionen begünstigt werden. Anschließend werden nicht angebundene Polymerketten 12 h lang durch eine Soxhlet-Extraktion mit Chloroform als gutem Lösemittel für PS entfernt.

Das freie, durch **17** initiierte PS beider Ansätze hat geringe Uneinheitlichkeiten und niedrige mittlere Molmassen, was auf kontrolliert verlaufendes Wachstum schließen läßt (Tabelle 18, S. 83). Die Reaktionsbedingungen der Synthesen von **SG3000-P(MMA-*b*-S) 1** und **SG3000-P(MMA-*b*-S) 2** sollten demnach eine „lebende“/kontrollierte Polymerisation erlauben.

Nach der Soxhlet-Extraktion zeigen die von den SG3000-P(MMA-*b*-S) aufgenommenen FTIR-Spektren schwache Banden von Poly(styrol) (Abbildung 83, S. 86, Spektrum b.). Daß die zweite Polymergeneration trotz ständigen Spülens mit destilliertem, heißem Solvens auf den gepfpften Glaskugeln weiterhin vorhanden ist, läßt darauf schließen, daß PS als 2. Block an das gepfpfte PMMA gebunden ist. Die Halogenendgruppen des gepfpften PMMA haben folglich, zumindest zu einem Teil, Aufarbeitung und Isolierung unversehrt überstanden und konnten die Polymerisation von PS initiieren. Die Banden der $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ -Valenzschwingung des Poly(styrol)-blocks treten bei 3060 und 3026 cm^{-1} auf, die zugehörigen „Out-of-plane“-Deformationsschwingungen sind bei 757 und 698 cm^{-1} sichtbar. Die prägnanten Valenzschwingungen der Ringdoppelbindungen $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom}})$ erscheinen bei 1493 und 1453 cm^{-1} . Die Lagen dieser FTIR-Banden entsprechen jenen von **SG3000-PS**[†] (Abbildung 83, S. 86, Spektrum c.) und fehlen in den Spektren der SG3000-PMMA-Makroinitiatoren.

* Der Umsatz ist auf das freie Polymer bezogen.

† Um das Auftreten der IR-Banden von PS auf den SG3000-P(MMA-*b*-S) zu verdeutlichen, wird hier das FTIR-Spektrum von **SG3000-PS** zum Vergleich herangezogen. Zur Darstellung und Analyse der **SG3000-PS** s. Kap. 5.7.2, S. 89.

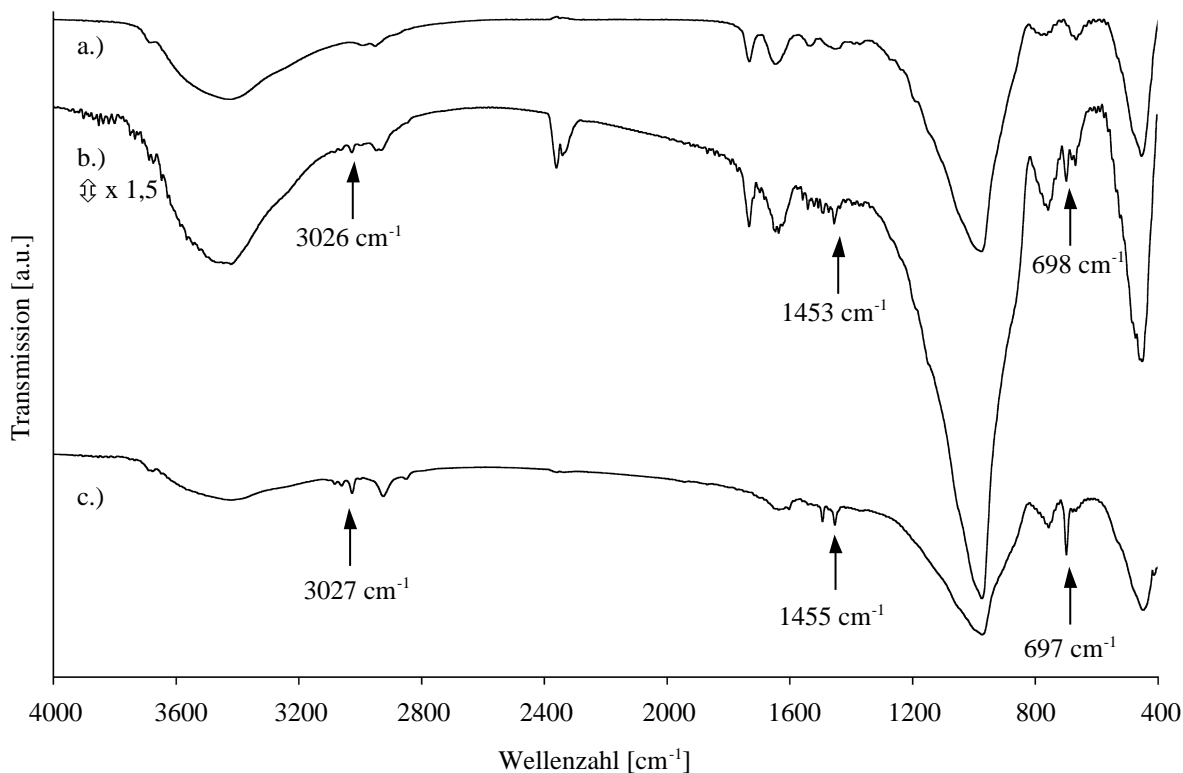


Abbildung 83: Vergleich der FTIR-Spektren von a.) **SG3000-PMMA 7**, b.) **SG3000-P(MMA-*b*-S) 1** (das Spektrum ist um das 1,5-fache vertikal gedehnt, um die Banden der Schwingungen aromatischer Gruppen deutlich zu zeigen) und c.) **SG3000-PS**

Die Banden aromatischer Gruppen sind durch Pfeile gekennzeichnet

Die thermogravimetrische Untersuchung von **SG3000-P(MMA-*b*-S) 1** zeigt, daß der Masseanteil der Polymerhülle am gefropften Substrat der SG3000-P(MMA-*b*-S) um 0,87 % höher ist als der der SG3000-PMMA-Makroinitiatoren. Der Gewichtsanteil der Polymerhülle an den **SG3000-P(MMA-*b*-S) 2** ist nach der Pfropfung des 2. Blockes um 1,00 % gegenüber dem des Makroinitiators gewachsen. Diese Zunahmen sind jedoch sehr gering, so daß die durchgeführten TG-Analysen die Pfropfung eines 2. Blocks nicht sicher bestätigen können.

Einen Eindruck von der Oberflächenmorphologie von **SG3000-PMMA 8** und **SG3000-P(MMA-*b*-S) 2** geben REM-Aufnahmen (Abbildung 84 f., S. 87 und Abbildung 86 f., S. 89). So sehen mit PMMA gepfropfte Glaskugeln sehr unterschiedlich aus. Viele Partikel sind mit einer sehr rauhen und heterogenen Schicht umhüllt, die teilweise abgeplatzt ist. An Bruchkanten kann deren Stärke zu 0,5-0,85 µm bestimmt werden. Diese Schicht besteht aus senkrecht zur Oberfläche orientierten, länglichen Strukturen, die nur über eine kleine Standfläche mit der Glasoberfläche verbunden sind. Zwischen ihnen sind Kanäle erkennbar. Unter diesen Schichten ist die Glasoberfläche relativ glatt. SCHOUTEN et al.¹⁸⁵ und EASTMOND et al.¹⁷⁶ geben für frei radikalisch mit PMMA gepfropfte Glaskugeln Schichtdicken von 0,012-0,033 µm bzw. 0,2 µm an. Die Berechnung¹⁸⁵ der Stärke a von gepfropften Polymerumhüllungen stützt sich auf die mit TGA gemessene Polymerbeladung m_{TGA} in Gramm pro 1 g gepfropftes Substrat und den mittleren Durchmesser \bar{d} der Glaskugeln.

$$a = \left(1 + m_{\text{TGA}} \cdot \frac{\delta_{\text{Glas}}}{\delta_{\text{Polymer}}} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \bar{d} - \bar{d}$$

Gleichung 10: Berechnung der Schichtdicke a des auf sphärische Substrate gepfropften Polymers nach SCHOUTEN et al.¹⁸⁵

Die Dichte⁸ der *Spheriglass 3000*-Kugeln δ_{Glas} beträgt im Mittel $2,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}$, die Dichte¹⁸⁵ von PMMA ist $\delta_{\text{PMMA}}=1,17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}$. Der mittlere Durchmesser \bar{d} des Substrates wird vom Hersteller⁸ mit $26 \mu\text{m}$ angegeben. Für die Makroinitiatoren wird eine Schichtstärke von $a=1,40 \mu\text{m}$ (**SG3000-PMMA 7**) und $a=1,56 \mu\text{m}$ (**SG3000-PMMA 8**) berechnet. Da m_{TGA} und \bar{d} über viele Partikel gemittelt sind, liegen die an einzelnen Glaskugeln photogrammetrisch gemessenen Schichtstärken von $0,5\text{-}0,75 \mu\text{m}$ im Rahmen der berechneten Werte. Dennoch sind diese Schichten weitaus mächtiger als es für gepfropfte Polymere mit Molmassen von $\bar{M}_n=5840 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**SG3000-PMMA 7**, $p=69\%$) und $4180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**SG3000-PMMA 8**, $p=81\%$) zu erwarten wäre. Selbst vollständig gestreckte Polymerketten mit Polymerisationsgraden von $P_n=58$ (**SG3000-PMMA 7**) und $P_n=41$ (**SG3000-PMMA 8**) keine Längen im Mikrometerbereich. EASTMOND et al.¹⁷⁶ errechnet für gepfropftes PMMA mit $\bar{M}_n=1,6\cdot 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ eine Schichtdicke von $0,2 \mu\text{m}$. Daher sind andere Ursachen für die Entstehung der sichtbaren Beschichtungen wahrscheinlich.

Die für die Präparate **SG3000-PMMA 7/SG3000-P(MMA-*b*-S) 1** und **SG3000-PMMA 8/SG3000-P(MMA-*b*-S) 2** verwendeten SG3000-OH sind 1 h in siedender, wäßriger, 4 M Natronlauge vorbehandelt und anschließend mit APS in Toluol silanisiert worden. Aus trockenen, organischen Medien abgeschiedene Silane bilden voluminöse, locker aufgebaute Poly(siloxan)flocken, die nur punktuell an das Substrat angebunden sind⁵³. Die beobachteten, von senkrechten Kanälen durchzogenen Schichten mit poröser, blattartiger Struktur auf den glatten Glasoberflächen könnten daher aus polykondensiertem Poly(APS) bestehen (Abbildung 84 und Abbildung 85).

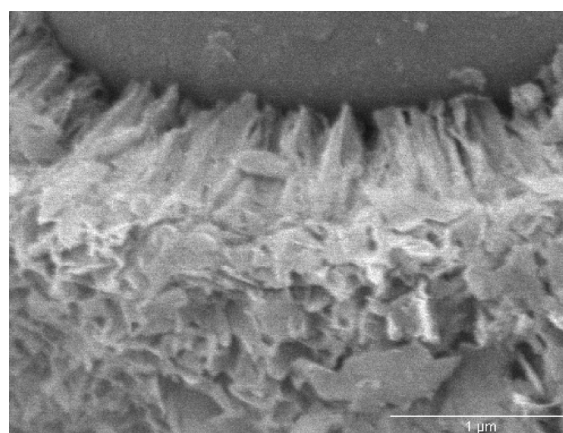


Abbildung 84 (links): REM-Aufnahme einer **SG3000-PMMA 8**-Glaskugel, Vergrößerung: 2500 x

Abbildung 85 (rechts): REM-Aufnahme der PMMA/Poly(APS)schicht auf einer **SG3000-PMMA 8**-Glaskugel im Detail, Vergrößerung: 40000 x

Gut erkennbar sind Poren und Kanäle - unter der Schicht ist die Glasoberfläche glatt

Die Polymere wachsen auf einer mit 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid **6** funktionalisierten Poly(APS)schicht, die die gepfropften Polymere mit den Glaskugeln verbindet. Es ist zu vermuten, daß das als Initiatorgruppe eingesetzte Säurehalogenid **6** nicht nur an der Oberfläche an die Amingruppen des Poly(APS) bindet, sondern auch in die Poren und Kanäle eindringt und dort reagiert. Daraus folgt, daß nicht nur auf, sondern auch im Innern der Poly(APS)schicht Polymerisationen starten können. Es ist somit denkbar, daß diese wachsenden Polymere die Poly(APS)schicht allmählich aufblähen, so daß deren Stabilität sinkt und sie den Kontakt zur Glasoberfläche teilweise verliert (Abbildung 85). Bei mechanischer Beanspruchung werden diese Schichten dann von den Glaskugeln abgerissen. Die Vorbehandlung der *Spheriglass 3000* durch 1 h Erhitzen in 4 M

Natronlauge ist vermutlich nicht der Grund für die Bildung der beobachteten Schichten, da die unter diesen Bedingungen geätzten Glaskugeln in Abbildung 27, S. 39 unversehrt erscheinen. Zudem lassen die durch das Abplatzen der hochporösen Außenschichten freigelegten Glasoberflächen keine Beschädigungen erkennen (Abbildung 85, S. 87).

Aus den Positionen innerhalb und an der Peripherie der Poly(APS)schicht folgen unterschiedliche Zugänglichkeiten der Initiatorgruppen für Monomere. Um zu in den Poren und Kanälen angebondenen Initiatoren und wachsenden Ketten gelangen zu können, müssen Monomere wie Katalysatorkomplexe langen und gewundenen Wegen folgen. Der Zugang zu diesen Positionen ist somit diffusionsgehemmt. Kettenabbruchreaktionen oder der Übergang von der „lebenden“/kontrollierten zur freien radikalischen Polymerisation sind die Folge*. Initiatorgruppen und wachsende Polymerketten an der Oberfläche des Poly(APS) sind dagegen einfach zugänglich. Ihr Wachstum dürfte weniger gestört sein, obwohl auch sie durch die großen Abmessungen des Substrates von einer Seite her völlig abgeschirmt sind. Sie sind somit nicht so gut für Monomermoleküle und Katalysatorkomplexe zugänglich wie in der umgebenden Polymerisationslösung wachsende Ketten. Daraus folgen von den Positionen der Initiatorkopfgruppen in der Poly(siloxan)schicht abhängige, unterschiedlich hohe Molmassen und unterschiedlich breite Kettenlängenverteilungen der gepfropften Polymerketten, die auch bei dem überwiegenden Teil der auf Glaskugeln gepfropften Polymere beobachtet werden. Eine Analyse an unterschiedlichen Stellen in einer Poly(siloxan)schicht gepfropfter Polymerketten ist im Rahmen dieser Arbeit nicht durchführbar.

Die REM-Aufnahmen der Oberflächen der **SG3000-P(MMA-*b*-S) 2** (Abbildung 86 und Abbildung 87, S. 89) ähneln denen der **SG3000-PMMA 8**-Makroinitiatoren (Abbildung 85, S. 87). Auch die Oberfläche der **SG3000-P(MMA-*b*-S)** ist heterogen, porös und weist die orthogonal zur Glasoberfläche stehenden Strukturen auf. Diese Schichten sind ebenfalls teilweise abgeplatzt, ihre Stärken betragen ca. 0,61-0,87 μm . Die weiße Färbung einiger Strukturen in Abbildung 87 ist auf elektrische Aufladung dieser Bereiche durch die Primärelektronen des REM und nicht auf chemische Unterschiede zurückzuführen. Die mit Gleichung 10 (S. 86) berechnete Schichtstärke der **SG3000-P(MMA-*b*-S) 1** beträgt 1,56 μm und die der **SG3000-P(MMA-*b*-S) 2** ist 1,72 μm . Sie sind, entsprechend ihrem organischen Anteil an diesen Proben, etwas höher als bei ihren Makroinitiatoren. Da die mit TG-Analyse festgestellten Massezuwächse nach den Pfropfungen von PS jedoch sehr gering sind, ist dies kein eindeutiger Hinweis für die Pfropfung eines zweiten Blockes. Einen klaren, visuellen Nachweis über Veränderungen der Oberflächen durch den 2. Block aus PS geben die REM-Aufnahmen nicht.

* Zum Übergang von der „lebenden“/kontrollierten zur freien radikalischen Polymerisation s. S. 62.

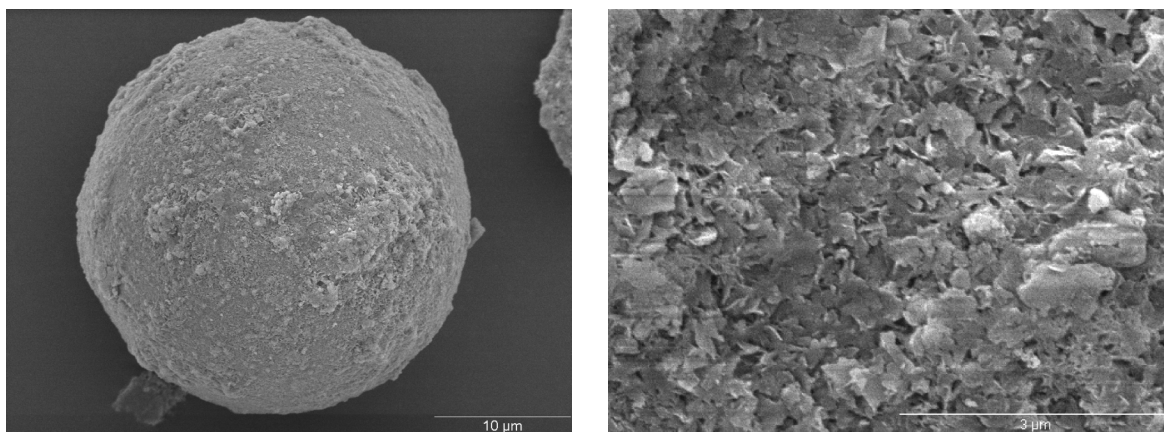


Abbildung 86 (links): Mit P(MMA-*b*-S) beschichtete Glaskugel (**SG3000-P(MMA-*b*-S) 2**), Vergrößerung: 3000 x
Abbildung 87 (rechts): Detailaufnahme der Oberfläche von **SG3000-P(MMA-*b*-S) 2**, Vergrößerung: 20000 x

Der Nachweis von nicht entfernbarem PS nach der Pfropfung des zweiten Monomers ist ein starker Hinweis auf die Kettenverlängerung durch Bildung eines Blockcopolymers. Einen endgültigen Aufschluß über den Aufbau der Polymerbürsten kann nur die Bestimmung ihrer Molmassen und Uneinheitlichkeiten geben. Es gelang jedoch nicht, derart wohl kontrollierte Polymerbürsten auf einer für Abspaltung und Analyse des Blockcopolymers ausreichenden Menge Glaskugeln zu reproduzieren.

Die einzigen Polymerbürsten mit Uneinheitlichkeiten von weniger als 0,5 können von **SG3000-PMMA 7** und **SG3000-PMMA 8** abgespalten werden. Diese Pfropfpolymerisationen verlaufen in Gegenwart von vorab synthetisierten und zugegebenen $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{HMTETA}]\text{Br}_2$ und freiem Initiator. Dies darf jedoch nicht zu der Annahme verleiten, daß durch die Zugabe einiger Milligramm Deaktivator-Komplex automatisch kontrolliert und definiert gewachsene Polymerhüllen hervorbringt. Viele Experimente, die mit zusätzlichem $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{HMTETA}]\text{Br}_2$ durchgeführt wurden, führten zu Polymerhüllen deren Molmassen und Uneinheitlichkeiten zeigen, daß ihre Pfropfpolymerisation weniger gut kontrolliert verlief als die von **SG3000-PMMA 7** und **SG3000-PMMA 8**. Die Gründe dafür sind auf S. 81-82 genannt. Auch PATTEN et al.^{152a,154} stellt bei der Pfropfung von SiO_2 -Nanopartikeln fest, daß die Zugabe von $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dNbpy})_2]\text{Cl}_2$ zu keiner signifikanten Verbesserung der Kontrolle des Wachstums gepfropfter PS-Ketten führt. Nur die Verwendung von freiem Initiator ist, nach PATTEN, demzufolge für *Grafting From-ATRP* unerlässlich.

5.7.2 Pfropfung von Poly(styrol) auf SG3000-InBr

Um Poly(styrol) auf *Spheriglass 3000* zu pfropfen, wird eine Synthese analog zur Pfropfung des zweiten Blockes auf SG3000-P(MMA-*b*-S) durchgeführt. Neben dem freien Initiator **17** ist auch $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{HMTETA}]\text{Br}_2$ anwesend. Ferner wird ein langsam um die Längsachse rotierendes Schlenk-Rohr verwendet (Abbildung 76, S. 78). Es zeigt sich, daß die mit APS und 2-Brom-2-methylpropionsäure-Kopfgruppen **6** modifizierten SG3000-InBr sich nicht nur für *Grafting From-ATRP* von PMMA eignen, sondern auch für die Pfropfung von Poly(styrol). Die Synthese der **SG3000-PS** wird ohne Lösemittel durchgeführt und dauert 3 h.

Im FTIR-Spektrum (Abbildung 88, Spektrum a.) der erhaltenen **SG3000-PS** sind die Banden des Glases bei 973 cm^{-1} und 448 cm^{-1} , die des adsorbierten Wassers bei 3422 cm^{-1} und 1636 cm^{-1} und die Banden des gefropften PS sichtbar. Die Arylringe des PS zeigen Banden von drei verschiedenen Schwingungen: Bei 3083 , 3061 und 3027 cm^{-1} treten die charakteristischen Banden der $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ -Valenzschwingungen auf, wobei ihre Intensität wie beim freien PS in der genannten Reihenfolge zunimmt. Die typische Doppelbande der $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom}})$ -Valenzschwingungen aromatischer Doppelbindungen erscheint bei 1494 und 1454 cm^{-1} . „Out-of-plane“-Deformationsschwingungen monosubstituierter Arylringe sind bei 757 und 699 cm^{-1} deutlich erkennbar. Die charakteristischen Banden der Oberschwingungen der Arylringe sind im FTIR-Spektrum der **SG3000-PS** nicht sichtbar. Da selbst die intensivsten PS-Banden schwach gegenüber jenen des Glassubstrates sind, können die intensitätsschwachen Banden der Oberschwingungen nicht detektiert werden. Die symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$ und $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$ der Methylengruppen des Polymerrückgrates treten bei 2925 bzw. 2850 cm^{-1} auf. Die Lage und Intensitätsmuster der Banden der Polymerhülle der SG3000-PS entsprechen denen des freien PS und jenen des abgespaltenen Polymers.

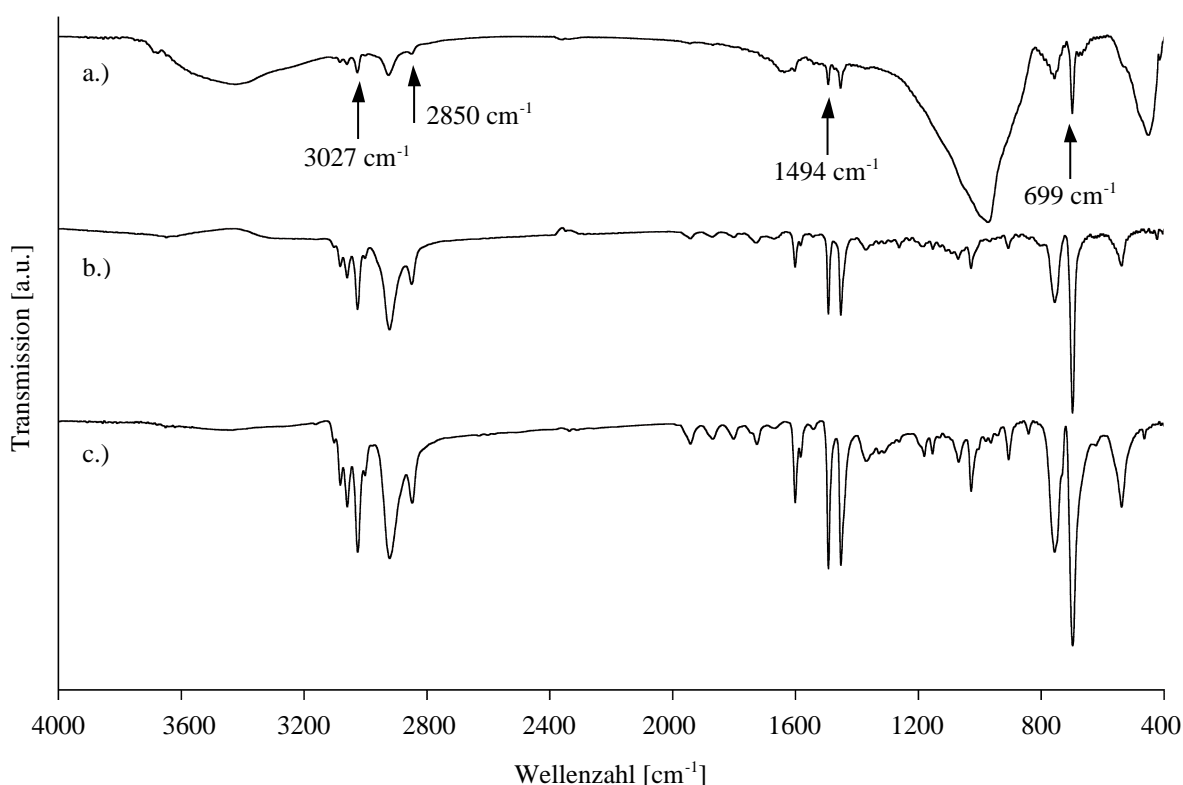


Abbildung 88: FTIR-Spektren a.) von **SG3000-PS**, b.) von **SG3000-PS** abgespaltenem PS, c.) von freiem PS

Die geringe Uneinheitlichkeit und die Molmasse \overline{M}_n des frei initiierten Polymers belegen, daß die Reaktionsbedingungen eine Polymerisation nach dem ATRP-Mechanismus erlauben (Tabelle 19, S. 91). Ferner kann der von der wachsenden Poly(styrol)ketten strukturell unterschiedliche, freie Initiator **17** die Styrolpolymerisation initiieren. Die Initiatoreffizienz von **17** bei Styrol wurde zu $f=0,72$ bestimmt. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß auch auf der Oberfläche nicht alle Initiatorgruppen PS-Ketten starten. Der Grund ist wahrscheinlich, daß Styrol und Poly(styrol) sich strukturell erheblich von MMA und **17** unterscheiden. ATRP-Initiatoren sollten, um quantitativ initiieren zu können, eine vergleichbare Reaktivität wie die radikalischen Kettenenden haben⁷⁴.

Der Gewichtsanteil der PS-Hülle am gefropften Substrat ist mit 16,68 % bei einem Umsatz von 94 % * signifikant größer als auf mit PMMA gefropften Glaskugeln bei hohem Umsatz (**SG3000-PMMA 8**: $p=81\%$, $\Delta m_{TGA}=8,93\%$). Dies ist vermutlich auf die Polymerisation in Substanz zurückzuführen, da die Konzentration an Monomer weitaus höher ist als bei einer Polymerisation in Lösung. Die **SG3000-PS** schwimmen auf Wasser und sind in Toluol gut dispergierbar. Sie bleiben, wenn ein Wassertropfen über einige Hundert Milligramm des gefropften Substrates gerollt wird, trocken. Die Belegung mit Polymer hat die Oberfläche also hydrophobisiert.

Das gefropfte Poly(styrol) wird mit Flußsäure abgespalten[†]. Seine mittlere Molmasse ist mit $\overline{M}_n=16300\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ annähernd so hoch wie die des freien Polymers. Die Uneinheitlichkeit der bimodalen Verteilung ist jedoch mit $U=1,37$ erheblich größer. Das FTIR-Spektrum des abgespaltenen PS entspricht dem des frei initiierten, so daß Verunreinigungen als Ursache für einen der beiden Peaks ausscheiden. Der Vergleich mit der Molmassenverteilung des freien Poly(styrol) zeigt, daß dieses für den niedermolekularen Peak verantwortlich ist. Seine Entfernung von **SG3000-PS** ist in diesem Fall aufgrund eines Fehlers bei der Reinigung unzureichend verlaufen. Eine nachträgliche und vollständige Separation durch Spektrensubtraktion der Peaks ist nicht möglich, so daß Uneinheitlichkeit und mittlere Molmasse des gefropften PS nicht sicher ermittelt werden können.

Tabelle 19: Synthese von **SG3000-PS**^{1,2}

Präparat	SG3000-PS
Umsatz [%] ³	94
\overline{M}_n (freies PS, GPC ⁴) [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	13910
U (freies PS, GPC ⁴)	0,21
FTIR-Detektion Polymerhülle	PS
Δm (TGA ⁵) [%]	16,68
\overline{M}_n (abgespaltenes PS, GPC ⁴) [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	16300
U (abgespaltenes PS, GPC ⁴)	1,37
Benetzbarkeit mit Wasser/Toluol ⁶	- / +
Dispergierbarkeit in Wasser/Toluol ⁷	- / +

¹ Zur Darstellung der als Substrat verwendeten SG3000-InBr s. Kap. 5.2.5, S. 51 ff.

² Da die Synthesen von SG3000-P(MMA-*b*-S) zeigen, daß PS auch auf Bromendgruppen von PMMA gefropft werden können, werden mit Initiator **6** versehene SG3000-InBr statt „SG3000-InCl“ verwendet
Reaktionsbedingungen: [S]=26,10 mmol, [CuBr]=0,26 mmol, [[Cu^{II}HMTETA]Br₂]=0,001 mmol, [HMTETA]=0,26 mmol, [**17**]=0,26 mmol, m(SG3000-InBr)=0,593 g; 3 h bei 110 °C umwälzen

³ Bezogen auf das freie Polymer

⁴ RI-Detektor, bimodale Verteilung durch Verunreinigung mit freiem PS

⁵ 140-636°C

⁶ Das Präparat ist benetzbar, wenn es, zu einem Haufen geformt, einen Tropfen des Solvens aufnimmt. Es ist nicht benetzbar, wenn das Material unter dem Solvenstropfen trocken bleibt; -= nicht benetzbar, +=benetzbar

⁷ Die erhaltenen Substrate sind dispergierbar, wenn sie in Wasser einzeln vorliegen; sie sind nicht dispergierbar, wenn sie auf Wasser schwimmen; +=dispergierbar, -=nicht dispergierbar

* Der Umsatz ist auf das freie Polymer bezogen.

† Zur Abspaltung von Polymere mit verdünnter Flußsäure s. Kap. 5.6, S. 73.

5.8 Fazit

Die ab Kap. 5.1, S. 31 ff. beschriebenen Experimente zeigen, daß es sehr schwierig ist, auf mikroskopischen Kalk-Natronsilikatglaskugeln Polymere kontrolliert nach dem ATRP-Mechanismus zu pflöpfen. Um dieses Ziel zu erreichen wurden alle Parameter der durchgeführten Pflöpfpolymerisationen variiert:

- Variation der chemischen Zusammensetzung der Glassubstrate durch Verwendung von Glaskugeln unterschiedlicher Hersteller
- Variation der zur Vorbehandlung verwendeten Substanzen zwecks Erhöhung der Zahl von Silanolgruppen auf den Glasoberflächen (Kap. 5.1.1, S. 32)
- Erhöhung der Menge des immobilisierten Initiators durch Variation der Zahl der Silanolgruppen auf den Glaskugeln mittels Erhitzen in wäßriger Natronlauge
 - Variation der Konzentration der siedenden Natronlauge (Kap. 5.1.2, S. 36)
 - Variation der Vorbehandlungszeit mit siedender Natronlauge (Kap. 5.1.3, S. 37)
- Variation der Anbindung der Initiatoren auf den Oberflächen zwecks Erhöhung der Menge des immobilisierten Initiators
 - Chlordimethyl-, Dichlormethyl-, Trichlorsilanankergruppen (Kap. 5.2.3, S. 44)
 - „Trimethoxysilanankergruppen“: Schrittweise Immobilisierung des Initiators auf der Glasoberfläche unter Verwendung eines Trimethoxysilans (Kap. 5.2.5, S. 51)
 - Direkte Anbindung der Initiatorkopfgruppen ohne Silanankergruppen (Kap. 5.2.4, S. 49)
- Variation von Katalysatoren, Solvenzien, Monomeren
- Variation von Polymerisationszeiten
- Variation von Anwesenheit/Abwesenheit von freiem Initiator bei Polymerisationen
- Variation von Anwesenheit/Abwesenheit von zusätzlichem $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{HMTETA}]\text{Br}_2$

Es gelang trotzdem nur in zwei Fällen (**SG3000-PMMA 7** und **SG3000-PMMA 8**, S. 82 ff.) Polymere von Glaskugeln abzuspalten, deren niedrige Uneinheitlichkeiten^{16,84c} ($U \leq 0,5$) und Molmassen darauf schließen lassen, daß ihr Wachstum kontrolliert verlief. Gemäß den Arbeiten von PATTEN et al.^{152c,154} verlaufen Pflöpf-ATRP bereits bei SiO_2 -Substratdurchmessern von 75 nm (Monomer: MMA) bzw. 300 nm (Monomer: Styrol) ohne Gegenwart eines freien Initiators unkontrolliert. Es stellt sich daher die Frage, ob, trotz Verwendung eines freien Initiators, die Größe der Glaskugeln oder andere Faktoren, z.B. die Chemie des Glases, die Pflöpfpolymerisationen stören. Aus diesem Grund wird *Alumina B Activity Super I* als Vergleichssubstrat unter analogen Reaktionsbedingungen wie die SG3000-InBr mit MMA und Styrol gepflöpft. Das Substrat ist ein Aluminiumoxid. Es besitzt eine andere chemische Zusammensetzung als die verwendeten Kalk-Natronsilikatglaskugeln, so daß dieser Faktor durch Verwendung eines anderen Substrates ebenfalls variiert wird. Die Partikeldurchmesser von 50-200 μm sind etwas größer als die der Glassubstrate, jedoch besitzt *Alumina B Activity Super I* eine spezifische Oberfläche von ca. 200 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Die Experimente werden in Kapitel 6 besprochen.

6. Untersuchungen an gepfropftem Alumina B Activity Super I

Adsorbentien aus Aluminiumoxid und seinen Hydraten werden aktive Tonerde genannt⁷. Aktive Tonerde besteht aus dem in der Natur nicht vorkommenden γ - Al_2O_3 . Sie wird durch das Erhitzen von Hydrargillit $\text{Al}(\text{OH})_3$ bzw. Böhmit $\text{AlO}(\text{OH})$ auf $400\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt. γ -Aluminiumoxid liegt eine defekte Spinellstruktur zugrunde, in der die Sauerstoffanionen (O^{2-}) eine kubisch dichteste Kugelpackung bilden. Die Al^{3+} -Kationen sind statistisch auf die Tetraeder- und Oktaederlücken verteilt. Es werden jedoch nicht alle Lücken belegt.

Als Substrat wird *Alumina B Activity Super I* von *ICN Biomedicals Inc.*¹⁸⁶ verwendet. Es besteht aus kantigen Partikeln mit einem Durchmesser von $50\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$ und einer spezifischen Oberfläche von ca. $200\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

ICN macht keine Angaben, um welche Modifikation des Aluminiumoxids es sich handelt. Daher wird zur Bestimmung seiner Zusammensetzung das *Alumina B Activity Super I* mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) und mit Röntgen Pulverdiffraktometrie-Messungen untersucht.

Die EDX-Messungen zeigen erhebliche Abweichungen der Gehalte von Aluminium und Sauerstoff von der erwarteten Zusammensetzung. Reines Aluminiumoxid sollte aus 40 Atom-% Aluminium und 60 Atom-% Sauerstoff bestehen. Der Aluminiumanteil ist jedoch mit 29 Atom-% wesentlich niedriger, der Sauerstoffanteil mit 71 Atom-% erheblich höher als der theoretische. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie kann aufgrund der geringen Eindringtiefe der Primärelektronen in die Proben nur Informationen über die oberflächennahe Zusammensetzung einer Probe geben. Der hohe Sauerstoffanteil könnte somit auf adsorbiertem Wasser und Hydroxylgruppen auf der Aluminiumoxidoberfläche beruhen.

Eine Röntgenstrukturanalyse kann Informationen über das Kristallgitter und die Identität des verwendeten Substrates geben. Die Pulverdiffraktometrie-Messungen zeigen jedoch nur geringe Übereinstimmungen der Lagen und Intensitäten der Peaks der Probe mit *PDF*-Referenzdaten* von α - und γ - Al_2O_3 . Größer sind die Gemeinsamkeiten mit orthorhombischem δ -Aluminiumoxid¹⁸⁷, dessen Peaks sich in Lage und Abfolge denen der Probe stark ähneln. δ -Aluminiumoxid⁷ entsteht durch Erhitzen von γ - Al_2O_3 auf $750\text{ }^\circ\text{C}$. Das Material von *ICN* zeigt jedoch einen zusätzlichen Peak bei $2\theta=43$. Dieser ist in Referenzdaten von Aluminiumoxidhydraten wie dem natürlichen Mineral $4\text{ Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ¹⁸⁸ und dem synthetischen $5\text{ Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ¹⁸⁹ sichtbar. Demnach könnte es sich bei *Alumina B Activity Super I* um hydratisiertes δ -Aluminiumoxid handeln.

Bei diesen Vergleichen muß beachtet werden, daß jedes Pulverdiagramm den individuellen Fingerabdruck einer vermessenen Probe darstellt, so daß selbst bei gleichen Substanzen zu Abweichungen in den Diagrammen kommen kann. Insofern stellt die durchgeführte Strukturanalyse nur eine Abschätzung dar.

* *PDF*-Karten vom *International centre diffraction data (ICPDS)*, Swarthmore (USA) enthalten kristallographische Daten über eine Vielzahl von Substanzen.

6.1 Vorbehandlung des Alumina B Activity Super I durch Variation des Wassergehaltes

Auf *Micro Glass Beads* und *Spherglass 3000*-Glaskugeln können durch Vorbehandlung mit wäßriger Natronlauge zusätzliche Silanolgruppen erzeugt und dadurch mehr Polymer als auf unbehandelten Glaskugeln gepfropft werden (Kap. 5.1, S. 31 ff.). Eine vergleichbare Möglichkeit könnte die Erhöhung des Wassergehaltes des *Alumina B Activity Super I* (in Gew-%) sein. Das Material ist in trockenem Zustand stark hygroskopisch. Wassermoleküle werden fest physisorbiert. Sie könnten als „Hydroxylgruppen“ auf der Substratoberfläche agieren oder zu Aluminolgruppen reagieren – mit beiden können die Silanolgruppen des APS reagieren^{47,48} (Kap. 2.2.2, S. 10 ff.). Die Erhöhung des Wassergehaltes könnte dazu führen, daß möglicherweise mehr APS und schließlich mehr Polymer gepfropft werden kann als es auf nicht vorbehandelten Partikeln der Fall wäre. Der Wassergehalt des *Alumina B Activity Super I* kann gezielt eingestellt werden und bestimmt dessen Aktivität. Die Aktivität wird in sechs Stufen eingeteilt (Tabelle 20).

Tabelle 20: Aktivitätsstufen¹ von *Alumina B Activity Super I*

Aktivität ¹	Super I	I	II	III	IV	V
Wassergehalt ² [Gew-%]	0	1	4	7	10	19

¹ Die Deaktivierung erfolgt durch Zugabe von Wasser

² Herstellerangaben¹⁸⁶

Zur Steigerung des Wassergehaltes um 1 Gew-% werden unter wasserfreien Bedingungen pro 1 g *Alumina B Activity Super I* 0,01 mL deion. Wasser zugegeben. Es werden fünf verschiedene Wassergehalte eingestellt: 0 Gew-% (Al_2O_3^*), 1 Gew-% ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O 1}$), 3 Gew-% ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O 2}$), 9 Gew-% ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O 3}$) und 18 Gew-% ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O 4}$). Um eine gleichmäßige Benetzung der Partikel zu gewährleisten, wird jeder Ansatz 2 h bei RT in einem ausgeheizten Schlenk-Rohr umgewälzt (Abbildung 76, S. 78). Die Wärmeentwicklung durch die Adsorption des Wassers an der Oberfläche ist teilweise so groß, daß Wasser an Bereichen der Gefäßwand kondensiert, die nicht vom Aluminiumoxid bedeckt werden. Vorsichtiges Schwenken vereinigt beide Phasen wieder. Die erhaltenen, feinkörnigen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ unterscheiden sich deutlich in den mit TGA ermittelten Masseverlusten, welche jedoch den zugesetzten Wassermengen nicht völlig entsprechen. Besonders die eingestellten Wassergehalte von 9 Gew-% ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O 3}$) und 18 Gew-% ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O 4}$) werden

* Die Bezeichnungen der *Alumina B Activity Super I*-Präparate (Al_2O_3) bestehen aus der Präparatzusammensetzung, die sich aus der Abkürzung „ Al_2O_3 “ und der zuletzt immobilisierten Substanz bzw. dem gepfropften Polymer ergibt (Tabelle E). Bei mehreren Präparaten mit gleicher Zusammensetzung wird dem Namen eine fortlaufende Nummer angefügt. Nennungen einzelner Präparate sind fett, Nennungen von allgemeinen Präparategruppen sind normal gedruckt.

Tabelle E: Verwendete Präparatbezeichnungen für oberflächenmodifiziertes *Alumina B Activity Super I*

Bezeichnung	Zusammensetzung des modifizierten Substrates
Al_2O_3	Unbehandeltes <i>Alumina B Activity Super I</i>
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$	Mit Wasser versetztes <i>Alumina B Activity Super I</i>
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-APS}$	Mit APS silanisierendes <i>Alumina B Activity Super I</i>
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr}$	Mit 6 funktionalisiertes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-APS}$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA}$	Mit PMMA gepfropftes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr}$

nicht erreicht. Möglicherweise wird das Wasser nur unvollständig abgegeben (Tabelle 21, S. 96) oder die Aluminolgruppen kondensieren erst bei Temperaturen, die in der TGA nicht oder nur kurzzeitig erreicht werden.

Die DRIFT-Spektren dieser Präparate zeigen keine Abhängigkeiten der Intensitäten der $\nu(\text{O-H}_{\text{assoz.}})$ -Bande um 3410 cm^{-1} und der $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Bande um 1615 cm^{-1} vom ermittelten Wassergehalt (Abbildung 89). Die Bandenlagen weichen von Präparat zu Präparat um $2\text{-}5\text{ cm}^{-1}$ voneinander ab. Dies kommt jedoch nur durch die sehr breiten DRIFT-Banden und ist kein Hinweis auf chemische Unterschiede zwischen den Präparaten.

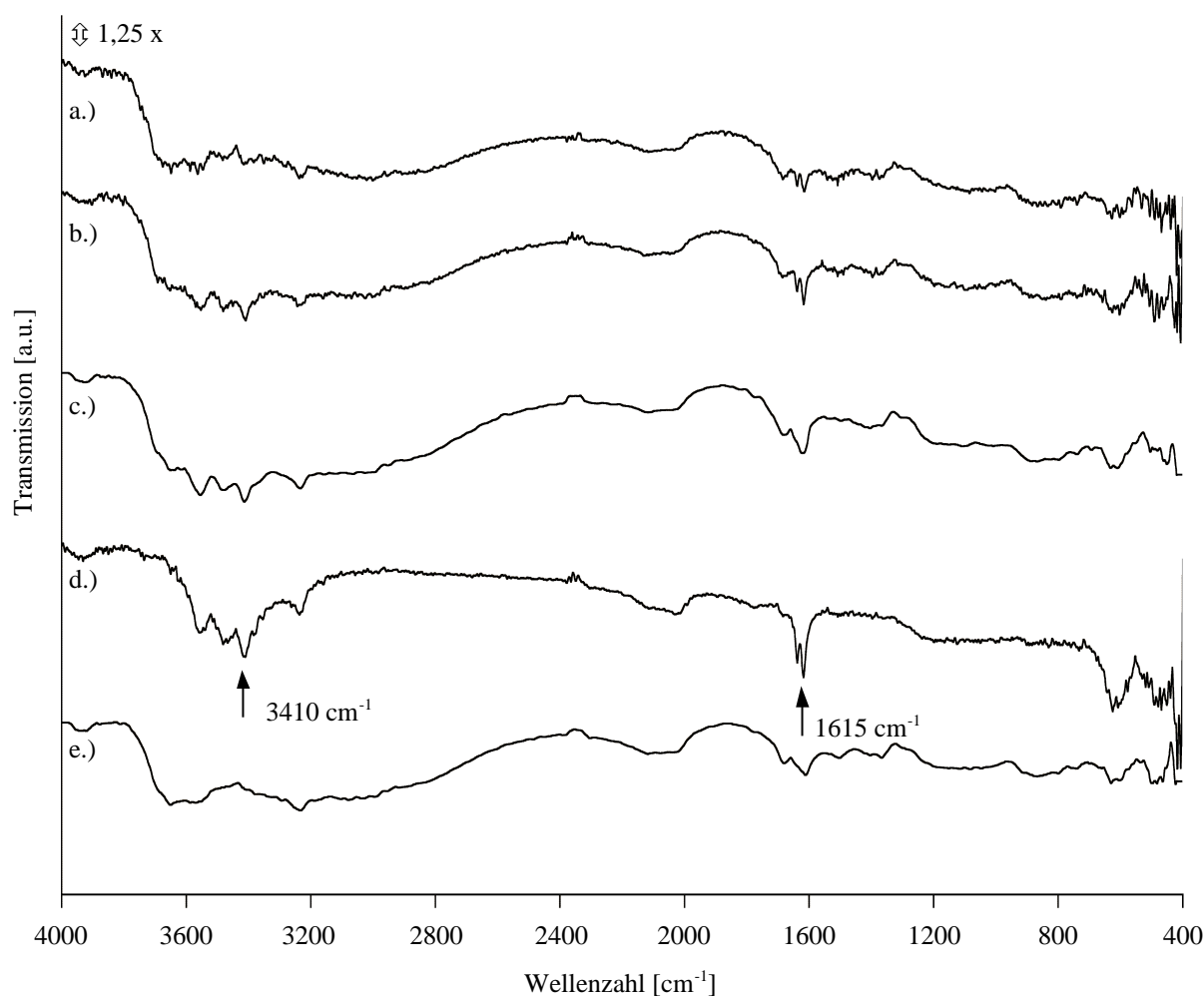


Abbildung 89: DRIFT-Spektren von *Alumina B Activity Super I*-Proben mit unterschiedlichen Wassergehalten
 a.) gemessener Wassergehalt: 0,50 % (Al_2O_3), b.) gemessener Wassergehalt: 1,51 % ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O 1}$), c.) gemessener Wassergehalt: 2,65 % ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O 2}$), d.) gemessener Wassergehalt: 6,23 % ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O 3}$), e.) gemessener Wassergehalt: 11,69 % ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O 4}$)

Die Wassergehalte entsprechen den mit TGA ermittelten Masseverlusten im Bereich $30\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$

Zur Verbesserung der Erkennbarkeit der Banden sind die Spektren 1,25-fach vertikal gedehnt dargestellt

Um zu prüfen, ob die unterschiedlichen Wassergehalte der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ zu höheren Beladungen des *Alumina B Activity Super I* mit Polymer führen als bei Verwendung eines nicht vorbehandelten Substrates, werden die $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ unter gleichen Reaktionsbedingungen mit APS silanisiert, dann mit **6** funktionalisiert und schließlich mit MMA gepfropft*.

* Um die Effektivität der verschiedenen Wassergehalte der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ in der TGA zu verdeutlichen, wird hier bereits auf Pfropfexperimente mit MMA vorgegriffen. Silanisierung des Al_2O_3 mit APS und Umsetzung mit **6** entsprechen dem Vorgehen bei den *Spheriglass 3000* (Kap. 6.2, S. 99). Durchführung und Analyse von Pfropfungen sind in Kap. 6.4, S. 102 beschrieben.

Tabelle 21: Einfluß der unterschiedlich hohen Wassergehalte der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ auf die Pfropfung mit PMMA¹

Präparat	Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O 1}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O 2}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O 3}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O 4}$
Eingestellter Wassergehalt der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ ² [Gew-%]	0	1	3	9	18
Pro 1 g Al_2O_3 zugegebenes Wasser ² [mL]	0,00	0,01	0,03	0,09	0,18
Δm (TGA ³) [%]	0,50	1,51	2,65	6,23	11,69
Präparatbezeichnung ⁴ nach Silanisierung mit APS und Immobilisierung von 6	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr 0}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr 1}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr 2}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr 3}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr 4}$
Δm ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr}$, TGA ³) [%]	n.b.	2,24	2,50	2,52	n.b.
Präparatbezeichnung nach Pfropfung von PMMA	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA 0}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA 1}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA 2}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA 3}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA 4}$
Molares Verhältnis [mol] MMA : CuBr : HMTETA : 17	100:1:1:1 ⁵				
FTIR-Detektion Polymerhülle ⁶	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA
Δm ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA}$, TGA, 30-200 °C) ^{6,7} [%]	2,76	3,76	3,85	3,11	3,20
Δm ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA}$, TGA, 200-686 °C) ⁶ [%]	13,68	16,68	15,14	14,77	17,03
$\frac{E[\nu(\text{C}=\text{O})]}{E[\text{vibr}(\text{O}^{2-})]}$ ⁸	0,37	0,62	0,83	0,41	0,58
Umsatz ⁹ [%]	81	76	80	77	80
Pfropfeffizienz ¹⁰ [%]	15,33	19,03	16,71	16,88	33,35
\overline{M}_n (abgespaltenes PMMA, GPC ¹¹) [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	17040	14050	14600	11200 ¹²	38240
U (abgespaltenes PMMA, GPC ¹¹)	1,58	0,57	0,50	0,76	1,19
\overline{M}_n (freies PMMA, GPC ¹¹) [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	4230	10200	12480	4880	4490
U (freies PMMA, GPC ¹¹)	0,22	0,21	0,45	0,16	0,23

¹ Darstellung und Analyse von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA}$ werden in Kap. 6.4, S. 102 ff. erläutert² Reaktionsbedingungen: Al_2O_3 : keine Vorbehandlung; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O 1}$: $m(\text{Al}_2\text{O}_3)=10,08$ g, $V(\text{deion. Wasser})=0,1$ mL; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O 2}$: $m(\text{Al}_2\text{O}_3)=10,11$ g, $V(\text{deion. Wasser})=0,3$ mL; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O 3}$: $m(\text{Al}_2\text{O}_3)=10,54$ g, $V(\text{deion. Wasser})=0,9$ mL; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O 4}$: $m(\text{Al}_2\text{O}_3)=10,00$ g, $V(\text{deion. Wasser})=1,8$ mL; jeder Ansatz wird 2 h bei RT umgewälzt³ 30-200 °C; Der beobachtete Masseverlust entspricht dem Wassergehalt der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr}$ - der betrachtete Temperaturbereich ist auf 200 °C ausgedehnt worden, um die Desorption physisorbierten Wassers zu verfolgen⁴ Obwohl weder Poly(APS) noch die Initiatorkopfgruppen auf den Partikeln spektroskopisch nachweisbar sind, werden diese funktionalisierten Partikel mit „ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr}$ “ bezeichnet, da die erfolgreichen Pfropfungen die Anwesenheit der Initiatorkopfgruppen belegenReaktionsbedingungen Silanisierung: [APS]=8,53 mmol, $V(\text{abs. Toluol})=10$ mL, $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O})=10,00$ g; 12 h rühren bei 80 °C; Reaktionsbedingungen Initiatorimmobilisierung: [6]=8,53 mmol, [Et₃N]=10,20 mmol, $V(\text{abs. Toluol})=15$ mL, $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-APS})=10,00$ g;

12 h rühren bei RT

⁵ Reaktionsbedingungen: [MMA]=37,66 mmol, [17]=0,38 mmol, [CuBr]=0,38 mmol, [HMTETA]=0,38 mmol, MMA:Aceton=3:2 (v/v), $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr})$ s.u.; jeder Ansatz wird 4 h bei 60 °C gerührtEinwaage: $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr 0})=4,034$ g, $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr 1})=4,036$ g, $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr 2})=4,013$ g, $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr 3})=4,004$ g, $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr 4})=4,038$ g⁶ nach 48 h Soxhlet-Extraktion mit THF⁷ Der Temperaturbereich wurde auf 30-200 °C ausgedehnt, um Vergleichbarkeit mit den Masseverlusten der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ zu gewährleisten⁸ Das Verhältnis der Extinktionen der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande zur Extinktion der Bande der Schwingung der O^{2-} -Ionen im Al_2O_3 -Kristallgitter¹⁶⁷ um 600 cm^{-1} gibt einen qualitativen Eindruck von der Menge des gepfropften PMMA – s.a. Kap. 5.2.3, S. 48

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung von Tabelle 21, S. 96

⁹ Bezogen auf das freie Polymer

¹⁰ Die Pfropfeffizienz ist der Anteil des gepfropften am gesamten entstandenen Polymer

¹¹ RI-Detektor

¹² Bimodale Verteilung

Die Banden des gepfropften PMMA sind auch nach 48 h Soxhlet-Extraktion mit THF in den FTIR-Spektren von Al_2O_3 -PMMA **0** bis Al_2O_3 -PMMA **4** deutlich zu sehen. In Abbildung 90 sind die Spektren von Al_2O_3 -PMMA **0** und Al_2O_3 -PMMA **4** exemplarisch gezeigt. Thermogravimetrische Analysen der Al_2O_3 -PMMA bestätigen, daß das gepfropfte Polymer durch das wiederholte Waschen mit einem heißen, guten Lösemittel (THF) nicht abgelöst wird (Tabelle 21, S. 96). Daraus ist zu schließen, daß PMMA kovalent und dauerhaft auf die Al_2O_3 -PMMA-Partikel gepfropft ist.

Die Banden des gepfropften PMMA treten deutlich hervor. IR-Banden der $\nu(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ -Valenzschwingungen der Methylen- und Methylgruppen treten um 2997 und 2954 cm^{-1} auf, die starke Bande der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung der PMMA-Hüllen sticht um 1735 cm^{-1} hervor. Banden von PMMA sind im *Fingerprint*-Bereich unterhalb von 1500 cm^{-1} bis ca. 990 cm^{-1} sichtbar. Die $\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ -Deformationsschwingungen erscheinen um 1450 und 1394 cm^{-1} , die $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung der Estergruppe um 1154 cm^{-1} . Dominiert werden die Spektren durch die Banden des Al_2O_3 um 800 cm^{-1} und um 600 cm^{-1} . Sie werden Schwingungen der O^{2-} -Ionen zugeschrieben¹⁶⁷. Banden der Al^{3+} -Ionen treten erst bei 420 cm^{-1} und darunter auf. Banden adsorbierten Wassers erscheinen um 3500 cm^{-1} ($\nu(\text{O}-\text{H}_{\text{assoz.}})$) und um 1650 cm^{-1} ($\delta(\text{H}_2\text{O})$).

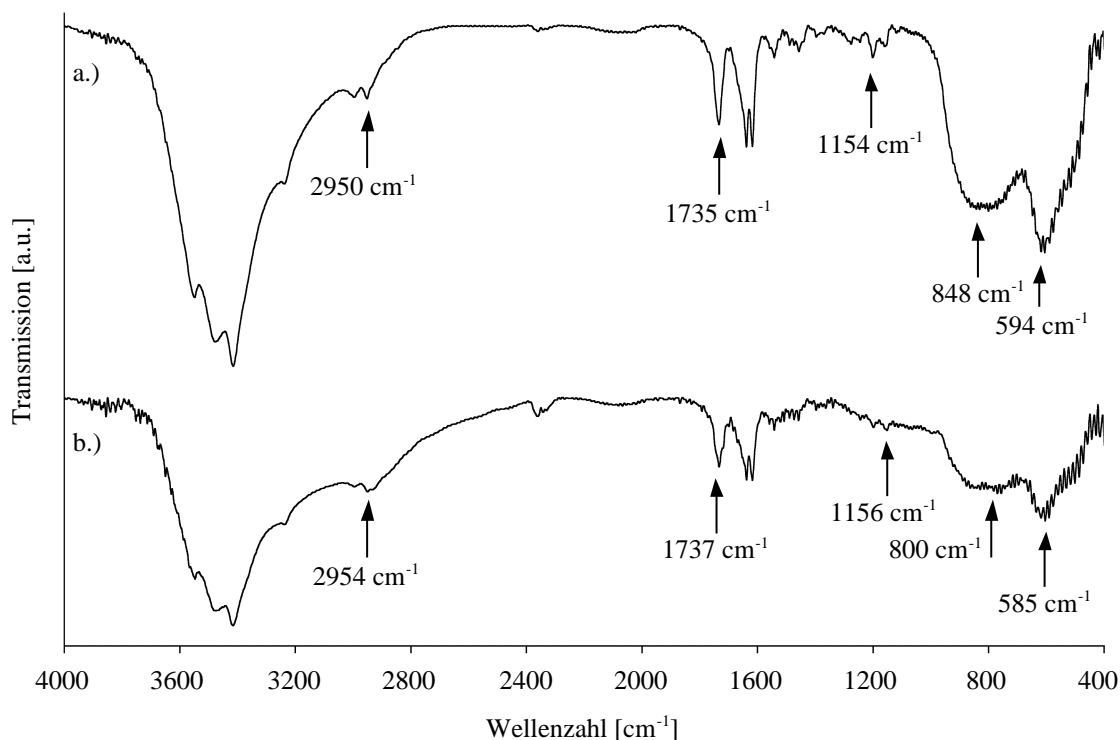


Abbildung 90: FTIR-Spektren vom Al_2O_3 -PMMA

a.) Al_2O_3 - H_2O **4**, eingestellter Wassergehalt: 18 Gew-%, b.) Al_2O_3 , eingestellter Wassergehalt: 0 Gew-%

Einige Banden der PMMA-Hüllen und der Al_2O_3 -Substrate sind mit Pfeilen gekennzeichnet

Die Polymerisationen der Präparate Al_2O_3 -PMMA **0**– Al_2O_3 -PMMA **4** verlaufen alle bis zu ähnlichen Umsätzen von 76–81 %. Sofern die unterschiedlichen Wassergehalte der Al_2O_3 - H_2O einen

Einfluß auf die Menge des abgeschiedenen APS haben, sollte sich dieser in den Mengen des gepfropften PMMA niederschlagen. Die thermogravimetrisch ermittelten Masseanteile der Polymerhüllen an den verschiedenen Al_2O_3 -PMMA im Bereich von 200-686 °C betragen 13,68-17,03 %. Eine Abhängigkeit vom eingestellten Wassergehalt der Al_2O_3 - H_2O besteht aber nicht (Abbildung 91). Das Verhältnis der Extinktionen der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden der Estergruppe des PMMA bezogen auf die Bande der Schwingung der O^{2-} -Ionen im Al_2O_3 -Kristallgitter¹⁶⁷ um 600 cm^{-1} gibt einen qualitativen Eindruck von der Menge des gepfropften PMMA (vgl. S. 48). Diese Quotienten korrelieren jedoch ebenfalls nicht mit dem zunehmenden Wassergehalt der Al_2O_3 - H_2O (Abbildung 91).

Die Masseverluste von Al_2O_3 -InBr **1**- Al_2O_3 -InBr **3** im Temperaturbereich von 30-200 °C haben sich gegenüber denen der Wassergehalte zugeordneten Masseverluste der Al_2O_3 - H_2O im selben Bereich praktisch angeglichen. Sie liegen bei 2,24-2,52 %. Auch die Wassergehalte der Präparate Al_2O_3 -PMMA **0**- Al_2O_3 -PMMA **4** liegen mit 2,76-3,85 % eng beieinander. Damit spiegeln die Masseverluste der Al_2O_3 -InBr und der Al_2O_3 -PMMA nicht mehr den deutlichen, annähernd linearen Trend der Wassergehalte der Al_2O_3 - H_2O wieder (Abbildung 91). Vermutlich haben die Oberflächen der Partikel Restfeuchte in den verwendeten Edukten und Solvenzien aufgenommen.

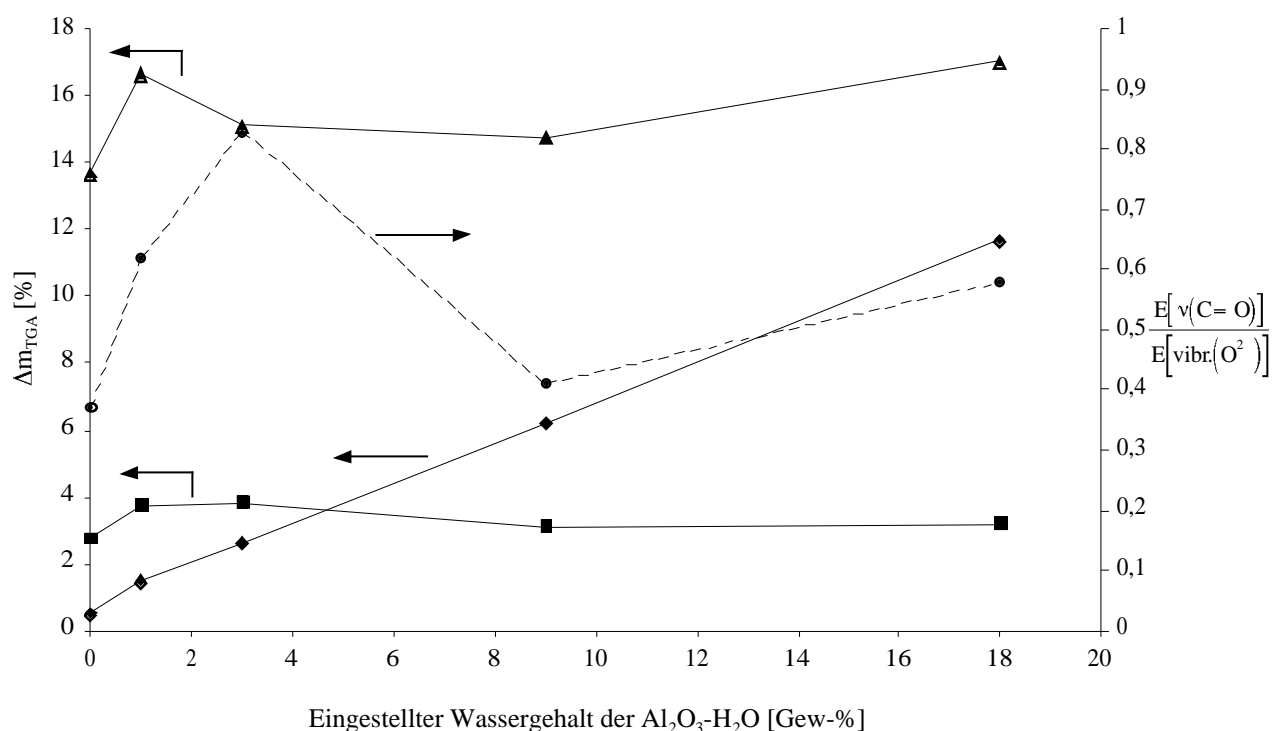


Abbildung 91: Abhängigkeiten der mit TGA ermittelten Masseverluste vom eingestelltem Wassergehalt der Al_2O_3 - H_2O

◆ Al_2O_3 - H_2O (30-200 °C), ■ Al_2O_3 -PMMA (30-200 °C), ▲ Al_2O_3 -PMMA (200-686 °C),
● Quotient $E[\nu(\text{C}=\text{O})]/E[\text{vibr.}(\text{O}^{2-})]$

Die eingezeichneten Linien verdeutlichen lediglich die Trends

Die vom freien Initiator **17** gestarteten Polymere zeigen die für ATRP charakteristischen niedrigen Uneinheitlichkeiten^{16,84c} ($U \leq 0,5$) und mittleren Molmassen. Die Reaktionsbedingungen der Experimente erlauben demnach Polymerisationen nach dem ATRP-Mechanismus.

Der Anteil des gepfropften am gesamt entstandenen Polymer (Pfropfeffizienz) und die mittleren Molmassen der durch Flußsäure abgespaltenen Polymere sind ebenfalls für alle Proben ähnlich. Aber auch sie zeigen keine Korrelation mit dem eingestellten Wassergehalt des Substrates.

Die deutliche Abweichung der Molmasse des abgespaltenen PMMA von Al_2O_3 -PMMA **4** mit einem eingestellten Wassergehalt von 18 % und die unerwartet hohen Uneinheitlichkeiten der Polymerhüllen von Al_2O_3 -PMMA **0** und Al_2O_3 -PMMA **4** könnten auf unvollständige Auflösung des Cu^{II} -Komplexes oder auf das verwendete MMA zurückzuführen sein. Die Kettenlängenverteilungen des gepfropften PMMA der Al_2O_3 -PMMA belegen, daß nur im einem Fall (Al_2O_3 -PMMA **2**, $U=0,50$) die Pfropfung von Polymer auf *Alumina B Activity Super I* annähernd kontrolliert verlief, meistens jedoch unkontrolliert und schlecht reproduzierbar sind. In Kap. 6.4.1, S. 102 und Kap. 6.4.2, S. 108 vorgestellte Experimente bestätigen dies.

Der Versuch, die Zahl der Aluminolgruppen auf der Aluminiumoxidoberfläche durch die Erhöhung des Wassergehaltes zu beeinflussen, ist gescheitert. Die Belegung mit Polymer auf diese Weise zu steuern, ist nicht möglich. Die erfolgreiche Pfropfung von Al_2O_3 zu Al_2O_3 -PMMA zeigt außerdem, daß eine Vorbehandlung von *Alumina B Activity Super I* nicht erforderlich ist.

6.2 Immobilisierung von Initiatorkopfgruppen auf Alumina B Activity Super I

Das verwendete *Alumina B Activity Super I* wird analog den SG3000-OH zunächst mit APS silanisiert. In einem zweiten Schritt wird das Al_2O_3 -APS mit 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid **6** umgesetzt (Abbildung 92).

Die Silanisierung von Aluminiumoxid mit APS³⁸ kann sowohl in einem unpolaren Solvens (Toluol^{47,48}) oder in einem polaren Lösemittelgemisch (EtOH/ H_2O ¹⁷⁴) erfolgen. Das *Alumina B Activity Super I* wird dazu bei 80 °C für 12 h in Toluol oder für 4 h in EtOH/ H_2O (95:3 v/v) bei der gleichen Temperatur gerührt. Nicht angebundenes APS wird durch Waschen mit Toluol oder EtOH und Aceton entfernt. Die silanisierten Substrate werden 10-20 min an der Luft auf 110-120 °C in einem Ofen erhitzt, um nicht umgesetzte Silanolgruppen im entstandenen Poly(siloxan)netzwerk zu Disiloxanbindungen zu knüpfen. Die kürzere Reaktionszeit der Silanisierung in EtOH/ H_2O ermöglicht die Bildung kompakter, ebenmäßiger Poly(APS)schichten. Eine längere Silanisierung führt dagegen auch in EtOH/ H_2O zur Bildung und Abscheidung großer Poly(siloxan)aggregate auf der Substratoberfläche¹⁷⁴. Die Wirkungen der verwendeten, unterschiedlichen Solvenzien auf die Pfropfung der Al_2O_3 -PMMA werden in Kap. 6.4.1 und 6.4.2, S. 102 ff. beschrieben.

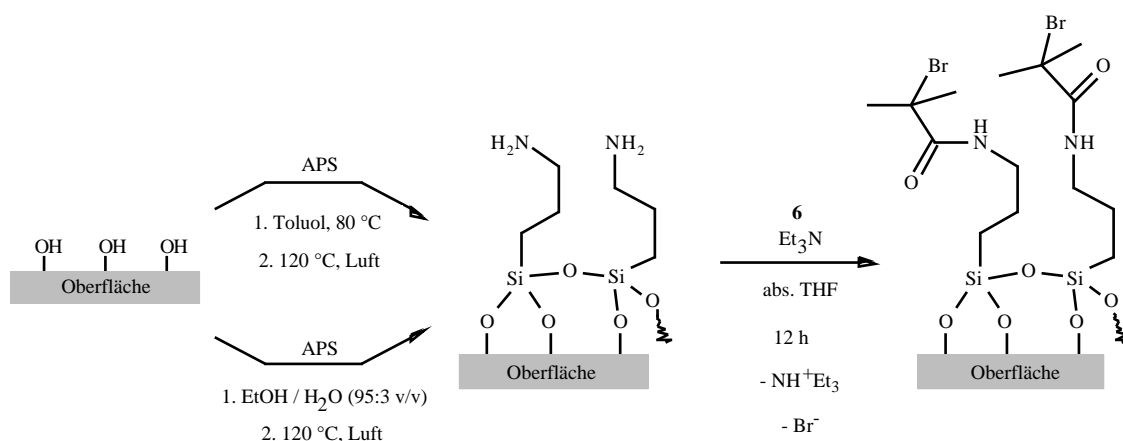


Abbildung 92: Schematische Darstellung der Silanisierung von Al_2O_3 mit APS und nachfolgender Immobilisierung von 2-Brom-2-methylpropionsäure-Initiatorkopfgruppen

Die terminalen Amingruppen der Poly(APS)schicht werden mit den Säurehalogenidgruppen von 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid **6** zu Amidgruppen umgesetzt. Triethylamin agiert dabei als Säurefänger. Die Initiatorkopfgruppen sind somit über die Amidgruppen fest auf dem Substrat fixiert. Weder das Poly(APS) noch die immobilisierten Initiatorkopfgruppen sind in FTIR-Spektren sicher nachweisbar, da die Menge der abgeschiedenen Substanzen gegenüber Masse und Volumen der Al_2O_3 -Partikel extrem gering sind. Lediglich die Banden des Substrates und des adsorbierten Wassers sind sichtbar (Abbildung 93). Ihre Zuordnung wird in Kap. 6.3 (s. unten) erläutert.

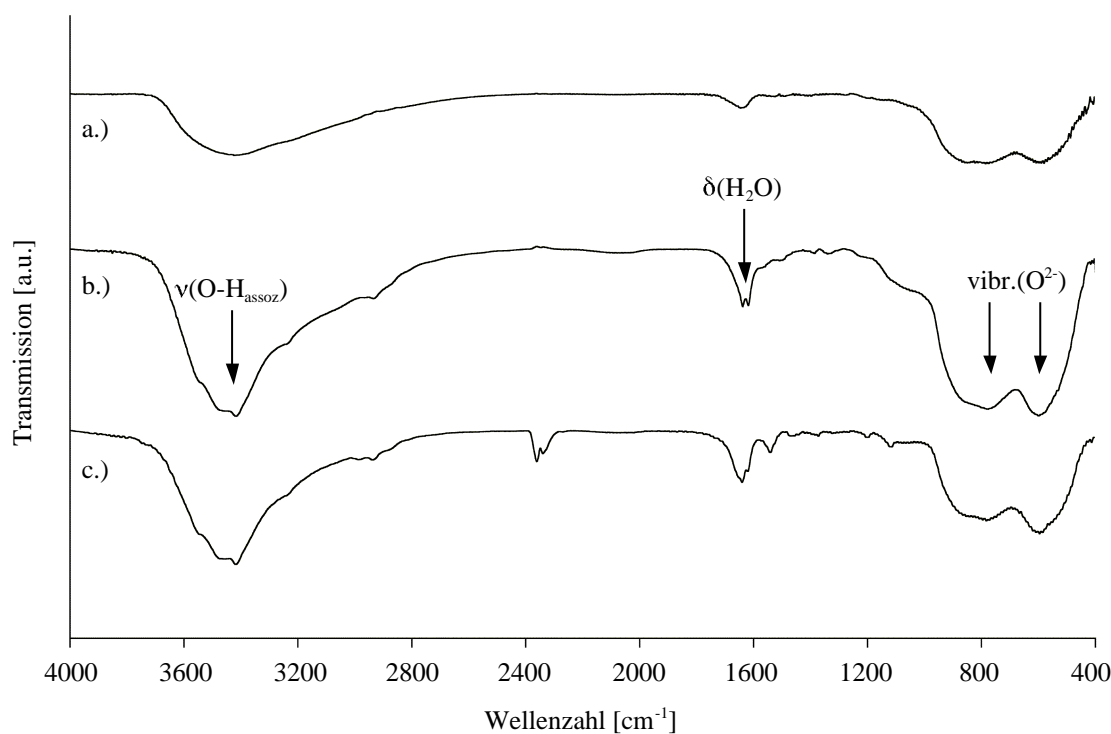


Abbildung 93: FTIR-Spektren zur Funktionalisierung von Al_2O_3 (3,7 Gew.-% Wassergehalt) zu Al_2O_3 -InBr
a.) unbehandeltes Al_2O_3 , b.) Al_2O_3 -APS, c.) Al_2O_3 -InBr

6.3 Abspaltung von auf Alumina B Activity Super I gepfropfter Polymere

Gepfropfte Polymere müssen von den Substraten zwecks Bestimmung ihrer Molmassen und Uneinheitlichkeit abgetrennt werden. Aus den in Kap. 5.6, S. 73 genannten Gründen wird die Auflösung der Al_2O_3 -Partikel durch verdünnte Flußsäure (5 Vol.-%) genutzt^{152b,182}. Das Substrat wird wie die *Spheriglass 3000* zerstört und das gepfropfte Polymer dadurch freigesetzt. Zum Vergleich werden in Abbildung 94, S. 101 die FTIR-Spektren von unbehandeltem und mit PMMA gepfropftem* *Alumina B Activity Super I* sowie von den nach der Einwirkung der Flußsäure zurückbleibenden Feststoffrückständen gegenübergestellt.

Das FTIR-Spektrum von unbehandeltem *Alumina B Activity Super I* zeigt 4-5 Banden (Abbildung 94, S. 101, Spektrum a.). Bei 3408 cm^{-1} erscheint die sehr breite und intensive Bande der $\nu(\text{O-H}_{\text{asso.}})$ -Valenzschwingungen adsorbierter, über Wasserstoffbrückenbindungen assoziierter

* Für diesen Vergleich wird hier auf die Pfropfung mit PMMA vorgegriffen. Darstellung und Analyse von Al_2O_3 -PMMA werden im folgenden Kapitel ab S. 102 behandelt.

Wassermoleküle. Deren Deformationsschwingung erzeugt die $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Bande bei 1635 cm^{-1} . Unter 1100 cm^{-1} sind drei breite, einander überlappende, sehr intensive Banden sichtbar. Sie können den Schwingungsmodi der O^{2-} -Anionen in der Struktur des Al_2O_3 -Gitters zugeordnet werden. Die Anionen werden verzerrt tetraedrisch von Al^{3+} -Kationen umgeben. Daraus resultieren drei mögliche Auslenkungen der Anionen: 1 x entlang der Achse $\text{Al}^{3+}\text{-O}^{2-}$ und 2 x jeweils orthogonal zu ihr. Diese machen sich in den unterschiedlichen Banden bemerkbar¹⁶⁷. Der axialen Auslenkung kann die Bande um 750 cm^{-1} zugeordnet werden. Die durch die Verzerrung des Al^{3+} -Tetraeders unterschiedlichen orthogonalen Auslenkungen des O^{2-} erzeugen Banden um 580 cm^{-1} und um 440 cm^{-1} . Ferner tritt eine Bande um 850 cm^{-1} auf, die von der Bande um 750 cm^{-1} zum großen Teil überdeckt wird und dem reinen Al_2O_3 nicht zugeordnet werden kann. Es handelt sich bei *Alumina B Activity Super I* nicht um $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sondern um eine Modifikation (Kap. 6, S. 93). Auf diese könnte die zusätzliche Bande zurückzuführen sein. Die Banden sind sehr breit, so daß bei unterschiedlichen Al_2O_3 -Proben leicht unterschiedliche Bandenmaxima bestimmt werden.

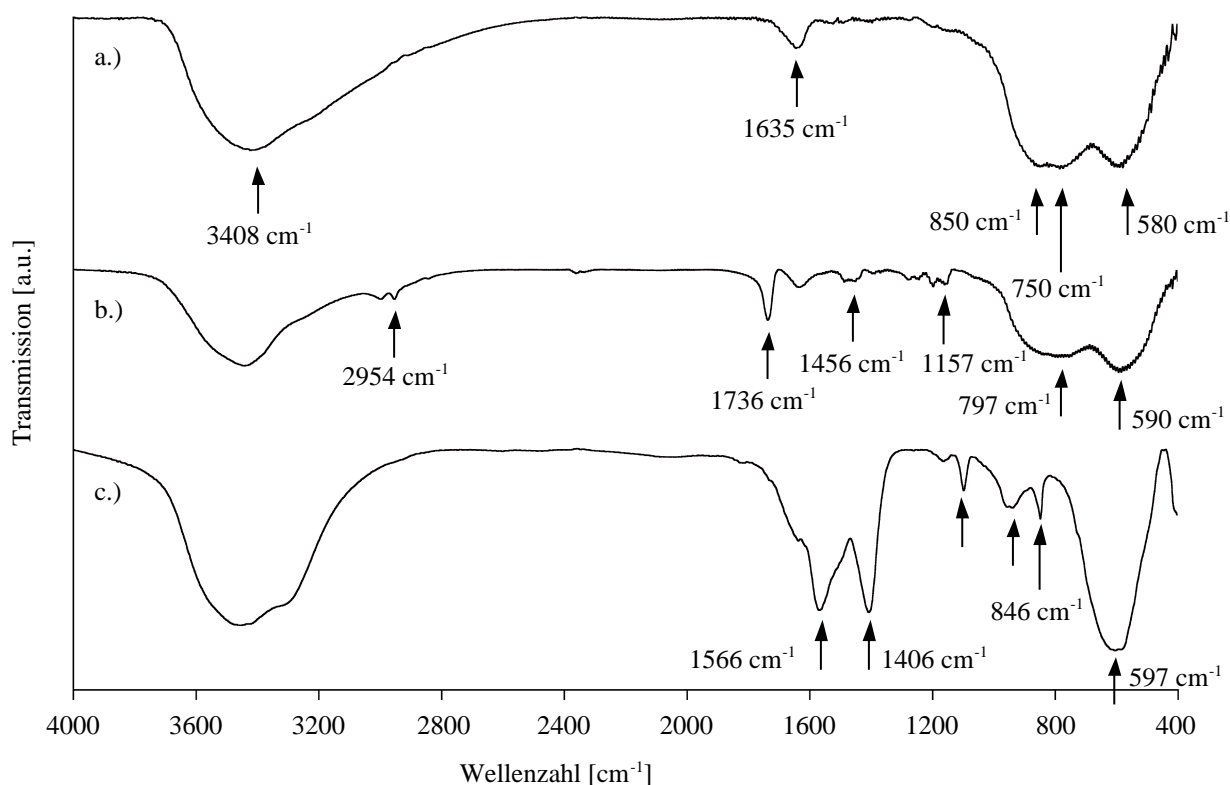


Abbildung 94: FTIR-Spektren von a.) unbehandeltem *Alumina B Activity Super I*, b.) Al_2O_3 -PMMA 8, c.) Feststoffrückständen nach der Einwirkung verdünnter Flußsäure auf Al_2O_3 -PMMA 8

Nach der Pflöpfung zeigen die Al_2O_3 -PMMA 8 (Abbildung 94, Spektrum b.) gegenüber unbehandeltem *Alumina B Activity Super I* zusätzlich Banden der $\nu(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ -Valenzschwingungen ($2998/2954\text{ cm}^{-1}$) und $\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ -Deformationsschwingungen ($1456/1394\text{ cm}^{-1}$) von Methylen- und Methylgruppen. Ferner sind Banden der Estergruppen der Methylmethacrylateinheiten bei 1736 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$ -Valenzschwingung) und 1157 cm^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung) sichtbar.

Nach der Einwirkung der Flußsäure auf das Al_2O_3 -PMMA ist das FTIR-Spektrum des zurückbleibenden Feststoffes gegenüber dem des unbehandelten *Alumina B Activity Super I* gänzlich verändert (Spektrum c.). Die prägnanten Banden der PMMA-Hülle sind nicht mehr nachweisbar.

Die breite Bande bei 797 cm^{-1} ist verschwunden. Es ist bei 846 cm^{-1} eine scharfe, weit weniger intensive Bande zu sehen. Die Bande der O^{2-} -Schwingungen um 597 cm^{-1} ist erhalten geblieben. Neue Banden sind bei 1566 , 1406 , 1097 und 937 cm^{-1} erschienen. Diese lassen sich $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{ H}_2\text{O}$ nicht zuordnen¹⁹⁰. Die Auflösung der Bindung zwischen Substrat und Polymerhülle, nicht jedoch die Umsetzung des *Alumina B Activity Super I* zu „Aluminiumfluorid“, ist damit belegt.

6.4 Kinetische Analyse der Pfropfungen von PMMA auf Al_2O_3 -InBr

6.4.1 Pfropfpolymerisationen auf in Ethanol/Wasser silanisiertem Al_2O_3 -InBr

Um das Wachstumsverhalten von gepfropftem PMMA auf Al_2O_3 -InBr zu untersuchen, werden \bar{M}_n , U und p von vier Pfropfpolymerisationen mit Reaktionszeiten von 1 h (**Al₂O₃-PMMA 5**), 2 h (**Al₂O₃-PMMA 6**), 3 h (**Al₂O₃-PMMA 7**) und 4 h (**Al₂O₃-PMMA 8**) bestimmt (Tabelle 22). Es wird in EtOH/H₂O mit APS silanisierendes und anschließend, wie in Kap. 6.2, S. 99 beschrieben, mit **6** funktionalisiertes Al_2O_3 -InBr verwendet. Das Wachstum der durch **17** frei initiierten Polymere wird ebenfalls untersucht und mit dem von den Al_2O_3 -PMMA-Präparaten abgespaltenen PMMA verglichen. Dies gibt Aufschluß über Abweichungen des Wachstums gepfropfter Ketten von den kontrollierten Polymerisationen des freien PMMA, welche auch bei den Pfropfpolymerisationen von SG3000-PMMA beobachtet werden (Kap. 5.7.1, S. 79).

Tabelle 22: Vergleich von unterschiedlich lang gepfropftem Al_2O_3 -PMMA unter Verwendung von in EtOH/H₂O silanisiertem Al_2O_3 -InBr¹

Präparat	Al_2O_3 -PMMA 5	Al_2O_3 -PMMA 6	Al_2O_3 -PMMA 7	Al_2O_3 -PMMA 8
Polymerisationszeit [h]	1 ²	2 ³	3 ⁴	4 ⁵
Molares Verhältnis [mol] MMA : CuBr : HMTETA : 17	100:1:1:1			
Umsatz ⁶ [%]	55	67	61	76
FTIR-Detektion Polymerhülle	PMMA			
Δm (TGA ⁷) [%]	13,79	17,10	14,99	12,73
\bar{M}_n (abgespaltenes PMMA, GPC ⁸) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	60740	64970	65990	67490
U (abgespaltenes PMMA, GPC ⁸)	1,64	1,59	0,81	0,75
Anteil Al (EDX ⁹) [Atom-%]	21,0	12,9	45	n.b.
Anteil O (EDX ⁹) [Atom-%]	46,5	81,8	36	n.b.
Anteil C (EDX ⁹) [Atom-%]	33,0	5,4	19	n.b.
\bar{M}_n (freies PMMA, GPC ¹⁰) [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	3560	5730	3840	4950
U (freies PMMA, GPC ¹⁰)	0,18	0,17	0,18	0,21
BET-Oberfläche ¹¹ [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	116	53	n.b.	95
Porenvolumen ¹¹ [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	0,16	0,07	n.b.	0,12
Benetzbarkeit mit Wasser/Toluol ¹²	- / +	- / +	- / +	- / +

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung von Tabelle 22, S. 102

¹ Zum Aufbau und zur Darstellung von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr}$ s. Kap. 6.2, S. 99

² Reaktionsbedingungen **Al₂O₃-PMMA 5**: $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr})=3,013$ g, $[\text{MMA}]=28,27$ mmol, $[\mathbf{17}]=0,28$ mmol, $[\text{CuBr}]=0,28$ mmol, $[\text{HMTETA}]=0,28$ mmol; MMA:Aceton=3:2 (v/v); 1 h bei 60 °C rühren

³ Reaktionsbedingungen **Al₂O₃-PMMA 6**: $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr})=6,074$ g, $[\text{MMA}]=56,54$ mmol, $[\mathbf{17}]=0,56$ mmol, $[\text{CuBr}]=0,56$ mmol, $[\text{HMTETA}]=0,56$ mmol; MMA:Aceton=3:2 (v/v); 2 h bei 60 °C rühren

⁴ Reaktionsbedingungen **Al₂O₃-PMMA 7**: $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr})=3,024$ g, $[\text{MMA}]=28,27$ mmol, $[\mathbf{17}]=0,28$ mmol, $[\text{CuBr}]=0,28$ mmol, $[\text{HMTETA}]=0,28$ mmol; MMA:Aceton=3:2 (v/v); 3 h bei 60 °C rühren

⁵ Reaktionsbedingungen **Al₂O₃-PMMA 8**: $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr})=3,023$ g, $[\text{MMA}]=28,27$ mmol, $[\mathbf{17}]=0,28$ mmol, $[\text{CuBr}]=0,28$ mmol, $[\text{HMTETA}]=0,28$ mmol; MMA:Aceton=3:2 (v/v); 4 h bei 60 °C rühren

⁶ Bezogen auf das freie Polymer

⁷ 140-685 °C

⁸ RI-Detektor

⁹ EDX-Messung zur Bestimmung der oberflächennahen Zusammensetzung, Meßbedingungen s. S. 181

¹⁰ UV-Detektor

¹¹ Die BET-Oberflächen und ihre Entwicklung der Substrate werden in Kap. 6.4.4, S. 116 besprochen; Meßbedingungen s. S. 181

¹² Das Präparat ist benetzbar, wenn es, zu einem Haufen geformt, einen Tropfen des Solvens aufnimmt; es ist nicht benetzbar, wenn das Material unter dem Solvenstropfen trocken bleibt; -= nicht benetzbar, +=benetzbar

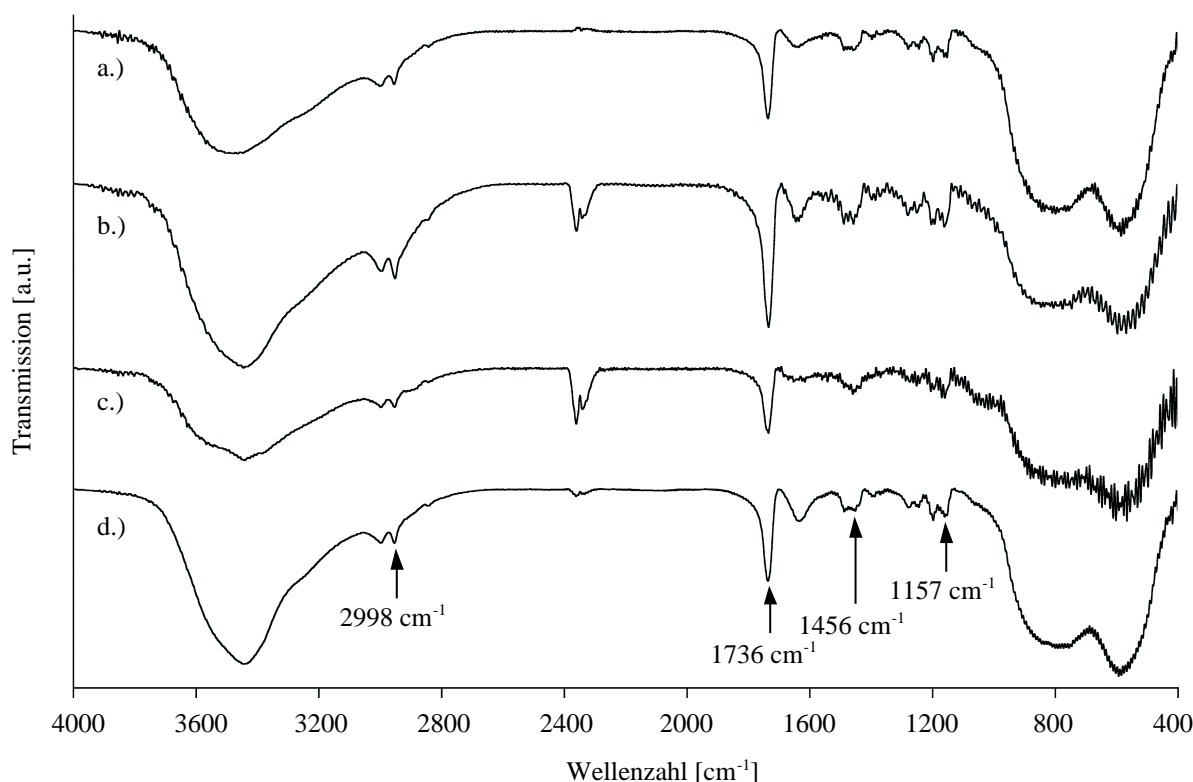


Abbildung 95: FTIR-Spektren von unterschiedlich lang gepfropften $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA}$, die auf in EtOH/ H_2O silanisiertem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr}$ basieren

a.) **Al₂O₃-PMMA 5** (1 h), b.) **Al₂O₃-PMMA 6** (2 h), c.) **Al₂O₃-PMMA 7** (3 h) und d.) **Al₂O₃-PMMA 8** (4 h)

Die Banden der PMMA-Hülle von **Al₂O₃-PMMA 8** sind exemplarisch mit Pfeilen gekennzeichnet

Die intensivsten FTIR-Banden von **Al₂O₃-PMMA 5–Al₂O₃-PMMA 8** (Abbildung 95) sind nicht den Polymerhüllen zuzuordnen. Die breiten und starken Banden des Al_2O_3 um 750/800 cm^{-1} und um 590 cm^{-1} werden den Schwingungen der O^{2-} -Ionen zugeschrieben¹⁶⁷. Die Bande der $\nu(\text{O-H}_{\text{assoz.}})$ -Valenzschwingung um 3440 cm^{-1} ist ebenfalls intensiv und sehr breit und kann adsorbiertem Wasser zugeschrieben werden. Die $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Deformationsschwingung des adsorbierten Wassers tritt um 1640 cm^{-1} auf.

Das FTIR-Spektrum von Al_2O_3 -PMMA **8** wird exemplarisch besprochen. Banden der $\nu(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ -Valenzschwingungen der Methylen- und Methylgruppen treten um 2998 und 2954 cm^{-1} auf, die starke $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Valenzschwingung der Estergruppe der Methylmethacrylateinheiten sticht um 1736 cm^{-1} hervor. Die Banden von PMMA sind im *Fingerprint*-Bereich von 1500 - 1157 cm^{-1} sichtbar. Die $\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ -Deformationsbanden der Methylen- und Methylgruppen erscheinen bei 1456 und 1394 cm^{-1} und die $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzbande der Estergruppe um 1157 cm^{-1} . Da diese Spektren nach einer 48-stündigen Soxhlett-Extraktion mit Toluol der Partikel aufgenommen wurden, kann geschlossen werden, daß die Polymerhüllen kovalent an die Partikeloberflächen gebunden sind.

Die mittleren Molmassen (\overline{M}_n) der frei initiierten Polymere steigen, unter Ausschluß von Al_2O_3 -PMMA **6**, linear mit dem Umsatz, während ihre Uneinheitlichkeiten sinken (Abbildung 96). Der semilogarithmisch aufgetragene Umsatz des freien PMMA gegen die Zeit zeigt keinen linearen Anstieg (Abbildung 97). Unerwartet hoch mit $p=67\%$ ist der Umsatz des 2 h polymerisierten, freien Polymers von Präparat Al_2O_3 -PMMA **6**, auch \overline{M}_n und U sind höher als bei Al_2O_3 -PMMA **5**, Al_2O_3 -PMMA **7** und Al_2O_3 -PMMA **8**. Es ist unklar, ob die gegenüber den anderen Pfropfungen verdoppelte Ansatzgröße von Al_2O_3 -PMMA **6** der Grund für die schneller verlaufende Polymerisation ist. Die molaren Verhältnisse der Edukte entsprechen jenen der Experimente Al_2O_3 -PMMA **5**, Al_2O_3 -PMMA **7** und Al_2O_3 -PMMA **8**. Der Überschuß an den dargestellten Al_2O_3 -PMMA **6** wird als Makroinitiatoren für die Pfropfung von P(MMA-*b*-S) eingesetzt, die in Kap. 6.5, S. 117 ff. erläutert wird. Da ferner für die Abspaltungen der gepfropften Polymere Substratmengen um 1,5 g benötigt werden, müssen identisch durchgeführte, individuelle Ansätze miteinander verglichen werden. Die Eigenschaften der in ihnen entstandenen Polymere können stärker voneinander abweichen als es bei Probenentnahmen aus einem einzigen Ansatz der Fall wäre. Umsatz und \overline{M}_n des freien Polymers von Al_2O_3 -PMMA **6** können daher als Abweichung betrachtet werden. Neben ihrer Entwicklung zeigen die niedrigen Werte der Molmassen und Uneinheitlichkeiten der freien Polymere, daß während der Polymerisationen ATRP-konforme Reaktionsbedingungen herrschen.

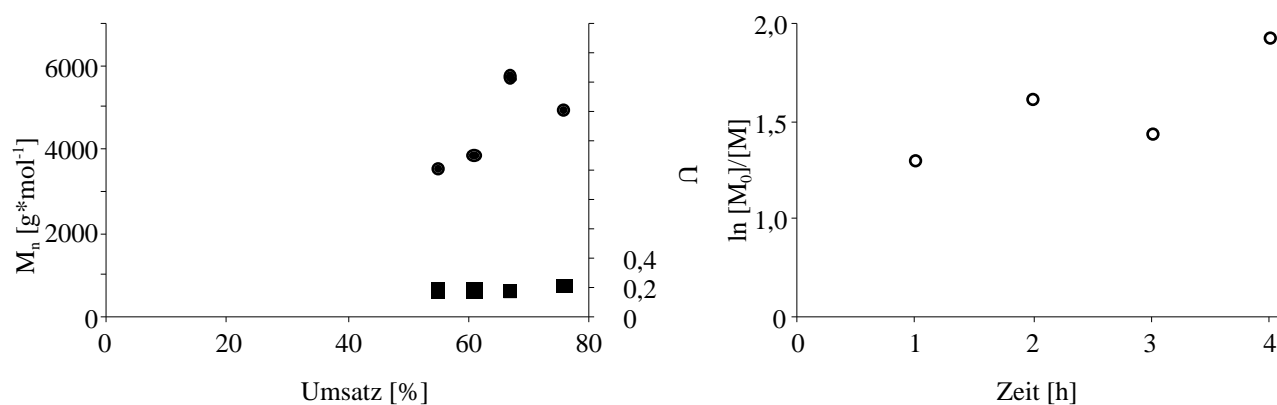


Abbildung 96 (links): Entwicklung der mittleren Molmassen (●) und Uneinheitlichkeiten (■) des frei entstandenen PMMA in Abhängigkeit vom Umsatz (Al_2O_3 -PMMA **5**- Al_2O_3 -PMMA **8**)

Abbildung 97 (rechts): Semilogarithmische Umsatzentwicklung des freien PMMA (Al_2O_3 -PMMA **5**- Al_2O_3 -PMMA **8**)

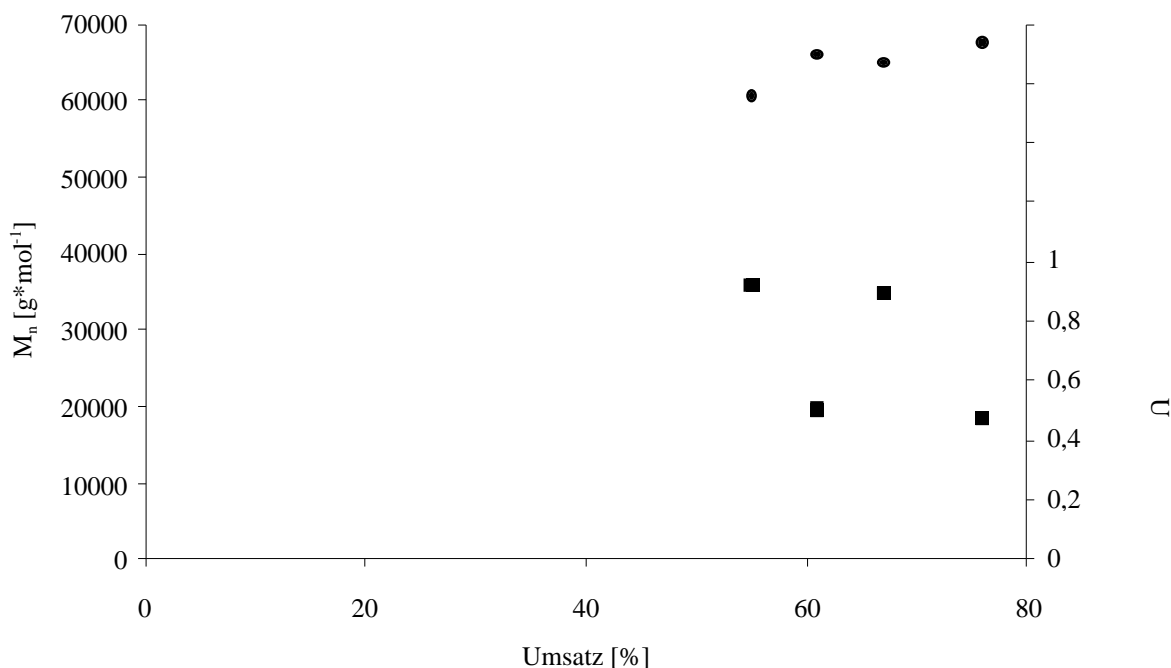


Abbildung 98: Umsatzabhängige Entwicklung der mittleren Molmassen (●) und Uneinheitlichkeiten (■) der abgespaltenen Polymere (Al_2O_3 -PMMA 5– Al_2O_3 -PMMA 8)

Die Polymerhüllen von Al_2O_3 -PMMA 5– Al_2O_3 -PMMA 8 werden mit thermogravimetrischen Analysen vor und mit GPC-Messungen nach ihrer Abspaltung untersucht. Die Anteile der Polymerhüllen an den Massen der gepfropften Substrate korrelieren weder mit den Umsätzen der freien, noch mit den mittleren Molmassen der abgespaltenen Polymere (Abbildung 98). Dies könnte auf unkontrolliertes Polymerwachstum wie bei den Pfropfungen auf den Glaskugeln hindeuten (vgl. Kap. 5.5, S. 60 ff. und Kap. 5.7, S. 77 ff.) oder durch kleine Unterschiede der separat durchgeführten Experimente herrühren. Die \bar{M}_n der abgespaltenen PMMA steigen mit dem Umsatz der Polymerisation, während die Uneinheitlichkeiten der isolierten Polymere sinken (Abweichung: Al_2O_3 -PMMA 6). Diese Entwicklung ist für eine ATRP zu erwarten. Nur Al_2O_3 -PMMA 6 ($p=67\%$) weicht, wie bei den freien Polymeren, von dieser Entwicklung ab. Der Grund liegt auch hier in den separat durchgeführten Experimenten. Die Molmassenverteilungen des gepfropften PMMA von Al_2O_3 -PMMA 5– Al_2O_3 -PMMA 8 sind monomodal, aber mit $U=0,75$ - $1,64$ breiter als die der in den selben Ansätzen initiierten freien Polymere. Auch die Molmassen der gepfropften Polymere mit $\bar{M}_n=60740$ - $67490\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sind um ein Vielfaches höher wie die des entsprechenden freien PMMA ($\bar{M}_n=3560$ - $5730\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Beides deutet darauf hin, daß das gepfropfte Polymer frei radikalisch entstanden ist. Reaktionen an Oberflächen können diffusionsgehemmt sein. Die wachsenden Polymere können inaktive Ketten, Initiatorgruppen und sich gegenseitig sterisch abschirmen^{152c,154}. Ferner beschränkt die große Nähe der Substratoberfläche zu den wachsenden Kettenenden vermutlich die Zugänglichkeit für Katalysatorkomplexe und Monomermoleküle zu ihnen. Wachsende Ketten können daher vom ATRP-Mechanismus zur frei radikalischen Polymerisation übergehen, wenn nahe den gepfropften Polymeren zu wenig $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{HMTETA}]\text{Br}_2$ verfügbar ist, um die wachsenden Radikalkettenenden zu deaktivieren (s. S. 62). Die Folge ist unkontrollierte Addition von Monomer an die Kettenenden. Ihre räumliche Nähe auf Substratoberflächen begünstigt außerdem Abbruchreaktionen des wachsenden PMMA durch Disproportionierungen.

Die erhaltenen Partikel werden 48 h durch eine Soxhlet-Extraktion mit THF von frei entstandenem PMMA gereinigt. Auf den Al_2O_3 -PMMA läßt sich mit EDX-Analysen neben Aluminium und Sauerstoff je nach Probe 5,4-33 % Kohlenstoff auf der Oberfläche nachweisen. Dies ist ein weiterer Hinweis für die Pfropfung von Polymer auf den Al_2O_3 -InBr. Jedoch schwanken die detektierten Anteile von Kohlenstoff sehr stark, obwohl die Proben ähnliche, durch TGA bestimmte, organische Masseanteile besitzen. Dies könnte durch große Heterogenität der Substratoberflächen und Partikelgrößen hervorgerufen werden.

Die Pfropfung eines Substrates mit Polymer schirmt seine Oberfläche von der Umgebung ab. Dadurch geht die anorganische Oberfläche in eine organische mit einer anderen Oberflächenenergie γ über. Damit ändern sich Hydrophilie und Hydrophobie der beschichteten Substrate. Die Oberflächenenergie beeinflusst dadurch das Verhalten der Partikel in Flüssigkeiten. Die Dispergierbarkeit einiger Partikel in verschiedenen Lösemitteln und die Benetzbarkeit größerer Mengen einer Probe mit einem Solvenstropfen geben Auskunft über veränderte Oberflächeneigenschaften.

Die Oberfläche des unbehandelten *Alumina B Activity Super I* ist stark hydrophil. Im Wasser sinken die Partikel schnell zu Boden. Sie liegen am Gefäßboden einzeln vor und sind damit in Wasser dispergierbar. Nach Pfropfung mit PMMA, aber auch mit PS und P(MMA-*b*-S)* schwimmen diese Partikel auf dem Wasser. Sie lagern sich dabei zu kompakten Gebilden zusammen, um die Oberfläche zur Wasserphase möglichst gering zu halten. Da sie auf dem Wasser nicht einzeln schwimmen, sind sie nicht in Wasser dispergierbar. Die gepfropften Polymere haben die Oberflächen folglich hydrophobisiert. In einem guten Lösemittel für PMMA und PS wie Toluol sind die gepfropften Partikel dagegen gut dispergierbar und sinken langsam zu Boden, ohne dabei zu verklumpen. Ihre Polymerhüllen sind in diesen Medien gequollen^{136,191}.

Die Benetzbarkeit gepfropfter Partikel kann bestimmt werden, indem ein Tropfen Flüssigkeit auf einige Hundert Milligramm des aufgehäuften Präparates gegeben wird. Dabei treten Unterschiede zwischen Al_2O_3 -PMMA und Al_2O_3 -PS bzw. Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S) zu Tage. PMMA macht die Substrate gänzlich hydrophob. Ein Wassertropfen, der über einen kleinen Haufen aus Al_2O_3 -PMMA-Partikeln rollt, sinkt nicht in das Material ein. Die Oberfläche des Haufens bleibt unter dem Tropfen trocken und pulverig. Toluol wird dagegen sofort von den Al_2O_3 -PMMA aufgenommen. Eine Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der Polymerisationszeit wird nicht beobachtet. Da das gepfropfte Polymer schon nach 1 h Molmassen von $60740 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ erreicht, dürften die langen Polymerketten die Substratoberfläche bereits zum großen Teil bedecken.

Al_2O_3 -PMMA 6– Al_2O_3 -PMMA 8 zeigen unter dem Rasterelektronenmikroskop keine von der Polymerisationsdauer abhängigen Unterschiede. Die Probenoberflächen unterscheiden sich nicht von der des unbehandelten *Alumina B Activity Super I* - die Polymerhüllen sind nicht sichtbar. Die Gegenwart des PMMA macht sich wie bei den Glaskugeln (Kap. 5.5, S. 60 und 5.7, S. 77) durch starke elektrostatische Aufladung bemerkbar, die die Partikel aneinander haften läßt. Die Isolareigenschaften von Substrat und Polymerhülle erschweren die Anfertigung von REM-Aufnahmen. Die Aufladung durch Primärelektronen läßt helle Bereiche in den Bildern entstehen, da die

* Um in die Veränderung des Verhaltens gepfropfter Partikel durch den Einfluß der Polymerhüllen einzuführen, wird hier kurz auf die Pfropfungen von PS und P(MMA-*b*-S) vorgegriffen. Zu den Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S) s. Kap. 6.5, S. 117 und zu den Al_2O_3 -PS s. Kap. 6.6, S. 123.

Primärelektronen abgelenkt werden. Die Zahl der emittierten, sekundären Elektronen wird dadurch verändert. Diese Bereiche repräsentieren also keine chemischen Unterschiede des Materials.

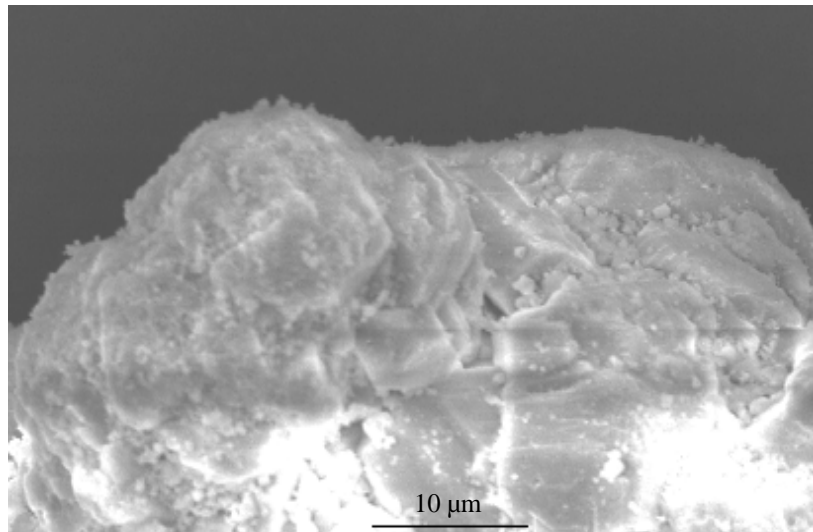


Abbildung 99: REM-Aufnahme eines unbehandelten *Alumina B Activity Super I*-Partikels, Vergrößerung: 2327 x

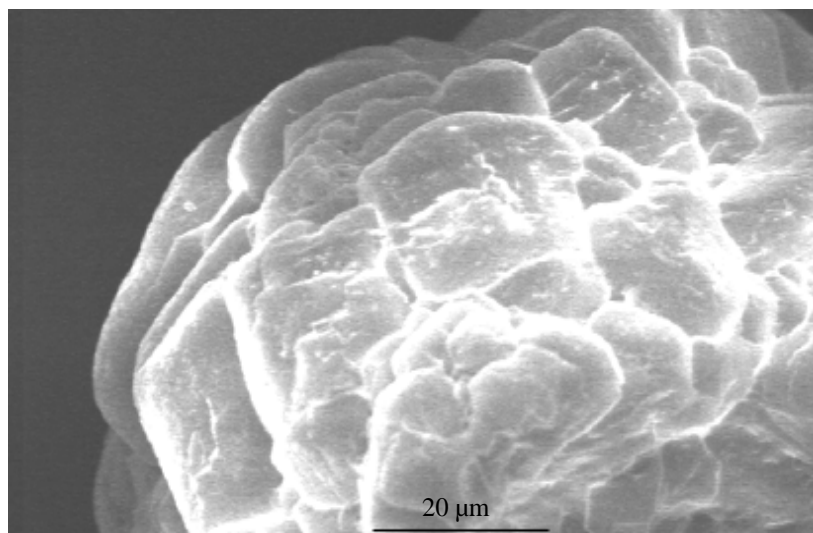


Abbildung 100: REM-Aufnahme eines Al₂O₃-PMMA 5-Partikels, Polymerisationsdauer: 1 h, Vergrößerung: 1324 x

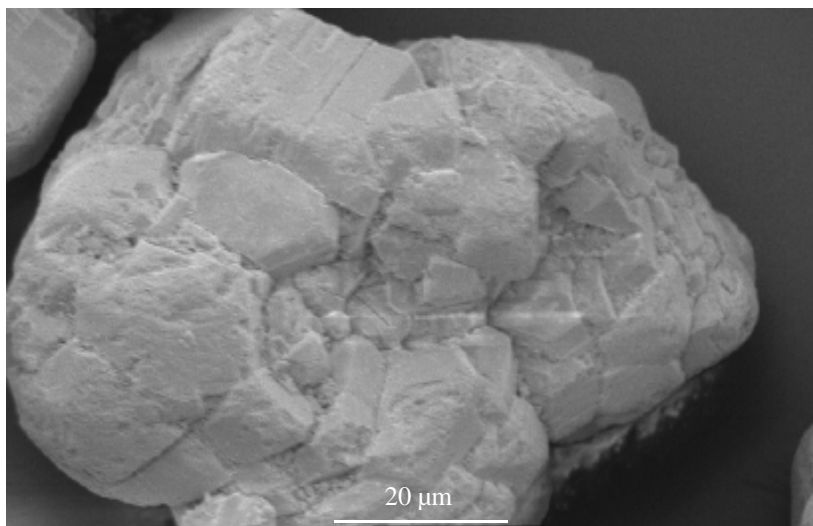


Abbildung 101: REM-Aufnahme eines Al₂O₃-PMMA 6-Partikels, Polymerisationsdauer: 2 h, Vergrößerung: 1284 x

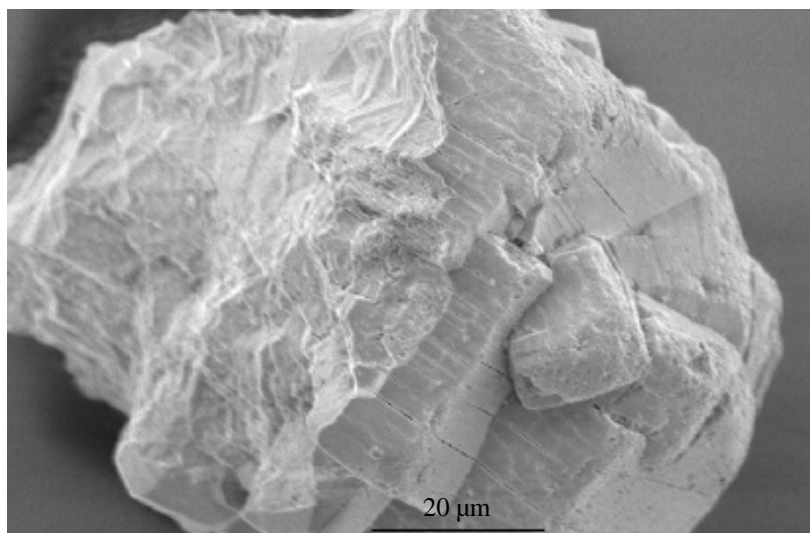


Abbildung 102: REM-Aufnahme eines Al_2O_3 -PMMA 7-Partikels, Polymerisationsdauer: 3 h, Vergrößerung: 1304 x

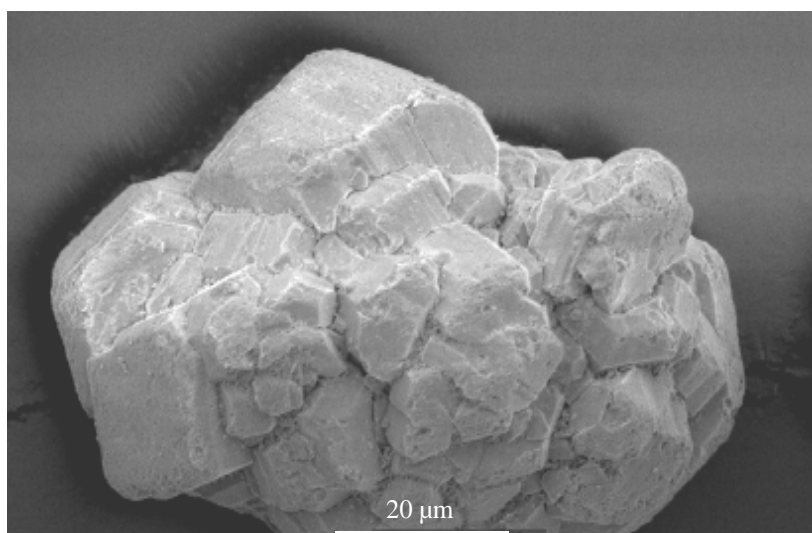


Abbildung 103: REM-Aufnahme eines Al_2O_3 -PMMA 8-Partikels, Polymerisationsdauer: 4 h, Vergrößerung: 1300 x

6.4.2 Pfropfpolymerisationen auf in Toluol silanisiertem Al_2O_3 -InBr

Das Ziel der folgenden Experimente ist es, das Wachstumsverhalten von PMMA auf Al_2O_3 -InBr zu untersuchen, die, anders als in Kap. 6.4.1, S. 102, in trockenem Toluol^{47,48} 12 h bei 80 °C mit APS silanisiert werden. Nicht angebundenes APS wird durch Waschen mit Toluol und Aceton entfernt. Die silanisierten Substrate werden 10 min an der Luft auf 110 °C in einem Ofen erhitzt, um nicht abreagierte Silanolgruppen im entstandenen Poly(siloxan)netzwerk zu Disiloxanbindungen umzusetzen. Das abgeschiedene APS wird, wie in Kap. 6.2, S. 99 beschrieben, mit **6** funktionalisiert.

Das Wachstumsverhalten des gepfropftem PMMA auf den oben beschriebenen Al_2O_3 -InBr wird untersucht, indem \overline{M}_n , U und p von 1 h (Al_2O_3 -PMMA 9), 2 h (Al_2O_3 -PMMA 10) und 4 h (Al_2O_3 -PMMA 3) lang durchgeführten Pfropfpolymerisation bestimmt werden. Für die Experimente wird CuBr als Katalysator und HMTETA als Ligand eingesetzt. Die Polymerisationen werden mit Aceton als Solvens bei 60 °C gerührt. Das Wachstum des durch **17** frei initiierten PMMA wird ebenfalls untersucht und mit den von Al_2O_3 -PMMA abgespaltenen Polymeren verglichen. Damit

kann Aufschluß über Abweichungen des Wachstums der gepfropften Ketten von den kontrollierten Polymerisationen des freien PMMA erhalten werden wie sie auch bei den Pfropfpolymerisationen von SG3000-PMMA (Kap. 5.7.1, S. 79) und von Al₂O₃-PMMA (Kap. 6.4.1, S. 102) auftreten.

Tabelle 23: Vergleich von unterschiedlich lang mit PMMA gepfropften Al₂O₃-PMMA unter Verwendung von in trockenem Toluol silanisiertem Al₂O₃-InBr¹

Präparat	Al ₂ O ₃ -PMMA <i>9</i>	Al ₂ O ₃ -PMMA <i>10</i>	Al ₂ O ₃ -PMMA <i>3</i>
Polymerisationszeit [h]	1 ²	2 ³	4 ⁴
Molares Verhältnis [mol] MMA : CuBr : HMTETA : 17	100:1:1:1		
Umsatz ⁵ [%]	46	65	77
FTIR-Detektion Polymerhülle	PMMA		
Δm (TGA ⁶) [%]	14,92	17,18	15,48
\overline{M}_n (abgespaltenes PMMA, GPC ⁷) [g*mol ⁻¹]	9940	15460	11200
U (abgespaltenes PMMA, GPC ⁷)	0,55	0,54	0,76
\overline{M}_n (freies PMMA, GPC ⁸) [g*mol ⁻¹]	4140	11010	4660
U (freies PMMA, GPC ⁸)	0,19	0,26	0,15
BET-Oberfläche ⁹ [m ² *g ⁻¹]	76,0	4,2	n.b.
Porenvolumen ⁹ [cm ³ *g ⁻¹]	0,10	0,02	n.b.
Benetzbarkeit mit Wasser/Toluol ¹⁰	- / +	- / +	n.b.

¹ Zum Aufbau und zur Darstellung von Al₂O₃-InBr s. Kap. 6.2, S. 99

² Reaktionsbedingungen Al₂O₃-PMMA *9*: m(Al₂O₃-InBr)=2,040 g, [MMA]=18,82 mmol, [17]=0,19 mmol, [CuBr]=0,19 mmol, [HMTETA]=0,19 mmol; MMA:Aceton=3:2 (v/v); 1 h bei 60 °C rühren

³ Reaktionsbedingungen Al₂O₃-PMMA *10*: m(Al₂O₃-InBr)=2,010 g, [MMA]=18,82 mmol, [17]=0,19 mmol, [CuBr]=0,19 mmol, [HMTETA]=0,19 mmol; MMA:Aceton=3:2 (v/v); 2 h bei 60 °C rühren

⁴ Reaktionsbedingungen Al₂O₃-PMMA *3*: m(Al₂O₃-InBr *3*)=4,004 g, [MMA]=37,66 mmol, [17]=0,38 mmol, [CuBr]=0,38 mmol, [HMTETA]=0,38 mmol; MMA:Aceton=3:2 (v/v); 4 h bei 60 °C rühren

⁵ Bezogen auf das freie Polymer

⁶ 140-685 °C

⁷ RI-Detektor

⁸ UV-Detektor

⁹ Die BET-Oberflächen und Porenvolumina der Substrate sowie ihre Entwicklung werden in Kap. 6.4.4, S. 116 besprochen; Meßbedingungen s. S. 181

¹⁰ Das Präparat ist benetzbar, wenn es, zu einem Haufen geformt, einen Tropfen des Solvens aufnimmt; es ist nicht benetzbar, wenn das Material unter dem Solvenstropfen trocken bleibt; -= nicht benetzbar, +=benetzbar

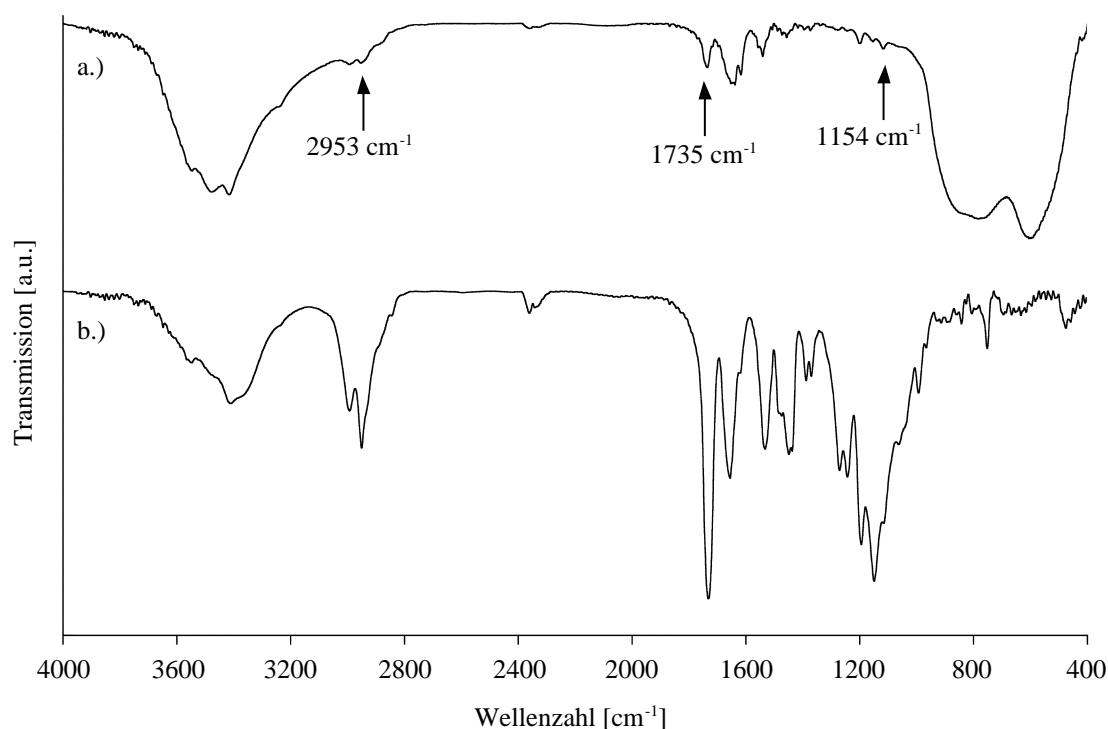


Abbildung 104: FTIR-Spektrum von a.) Al₂O₃-PMMA 9 als Beispiel für die Pflöpfung von in Toluol silanisiertem Al₂O₃-InBr und b.) von Al₂O₃-PMMA 9 abgespaltenem PMMA

Wie die auf in EtOH/H₂O silanisiertem Al₂O₃-InBr basierenden Al₂O₃-PMMA 5–Al₂O₃-PMMA 8 (Abbildung 95, S. 103), zeigen Al₂O₃-PMMA 9, Al₂O₃-PMMA 10 und Al₂O₃-PMMA 3 FTIR-Banden des *Alumina B Activity Super I*, des adsorbierten Wassers und des gepfropften PMMA. In Abbildung 104, Spektrum a.) ist das FTIR-Spektrum von Al₂O₃-PMMA 9 als Beispiel gezeigt. Banden der Methylen- und Methylgruppen des gepfropften PMMA sind bei 2993 und 2953 cm⁻¹ ($\nu(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$) sowie bei 1457 cm⁻¹ ($\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$) sichtbar. Die starke Bande der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Valenzschwingung der PMMA-Estergruppe liegt bei 1735 cm⁻¹, die $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingung erscheint bei 1154 cm⁻¹. Die breiten und intensiven Banden bei 785 cm⁻¹ und 605 cm⁻¹ werden den Schwingungen der O²⁻-Ionen des Al₂O₃ zugeschrieben¹⁶⁷. Die Bande der $\nu(\text{O}-\text{H}_{\text{assoz}})$ -Schwingung bei 3476 cm⁻¹ ist ebenfalls intensiv und sehr breit und kann adsorbiertem Wasser zugerechnet werden. Die $\delta(\text{H}_2\text{O})$ -Bande des adsorbierten Wassers tritt bei 1637 cm⁻¹ auf.

Die mittlere Molmasse und Uneinheitlichkeit des freien und des abgespaltenen PMMA von Al₂O₃-PMMA 10 sind deutlich höher als die entsprechenden Werte von Al₂O₃-PMMA 3 und Al₂O₃-PMMA 9. Diese Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß nicht zeitlich versetzt Proben aus einem Ansatz genommen werden, sondern das freie PMMA von Experimenten mit unterschiedlichen Polymerisationsdauern untersucht wird. Das ist wie bei den Untersuchungen gepfropfter Glaskugeln notwendig, da die schweren Partikel sich nicht mit einer Spritze aus dem Reaktionsgefäß entnehmen lassen – sie tropfen aus der Spritze heraus. Definierte Probenentnahmen sind so nicht möglich.

Die mittleren Molmassen der frei initiierten Polymere von Al₂O₃-PMMA 9 (p=46 %) und Al₂O₃-PMMA 3 (p=77 %) steigen mit fortschreitendem Umsatz und die Uneinheitlichkeiten von Al₂O₃-PMMA 9 und Al₂O₃-PMMA 3 sinken mit dem Umsatz (Abbildung 105, S. 111). Der semi-logarithmisch aufgetragene Umsatz gegen die Zeit verläuft ausgehend vom Nullpunkt nur bei den ersten beiden Werten linear (Abbildung 106, S. 111). Eine deutliche Abweichung tritt nach 4 h auf,

dieser Wert von $\ln [M_0]/[M]$ ist zu niedrig. Dies deutet auf eine gestiegene Konzentration des Deaktivators $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{HMTETA}]\text{Br}_2$ durch vermehrt auftretende Kettenabbruchreaktionen hin^{74b}. Die niedrigen Werte der Uneinheitlichkeiten aller drei freien Polymere von $U=0,15-0,26$ sind ein Beleg für das „lebend“/kontrollierte Wachstum des freien PMMA (Abbildung 105).

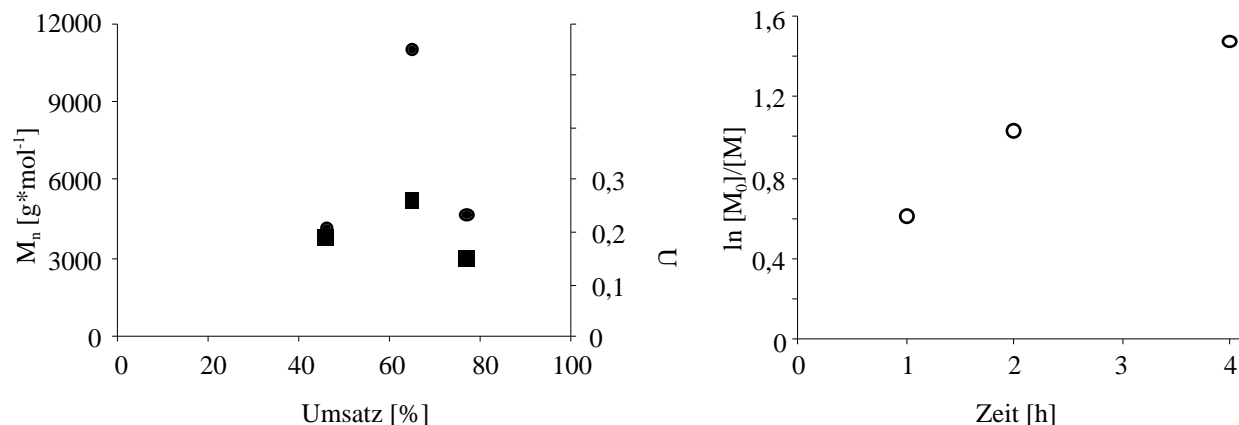


Abbildung 105 (links): Entwicklung der mittleren Molmassen (\bullet) und Uneinheitlichkeiten (\blacksquare) des frei entstandenen PMMA in Abhängigkeit vom Umsatz von Al_2O_3 -PMMA 9, Al_2O_3 -PMMA 10 und Al_2O_3 -PMMA 3

Abbildung 106 (rechts): Semilogarithmische Umsatzentwicklung des freien PMMA von Al_2O_3 -PMMA 9, Al_2O_3 -PMMA 10 und Al_2O_3 -PMMA 3

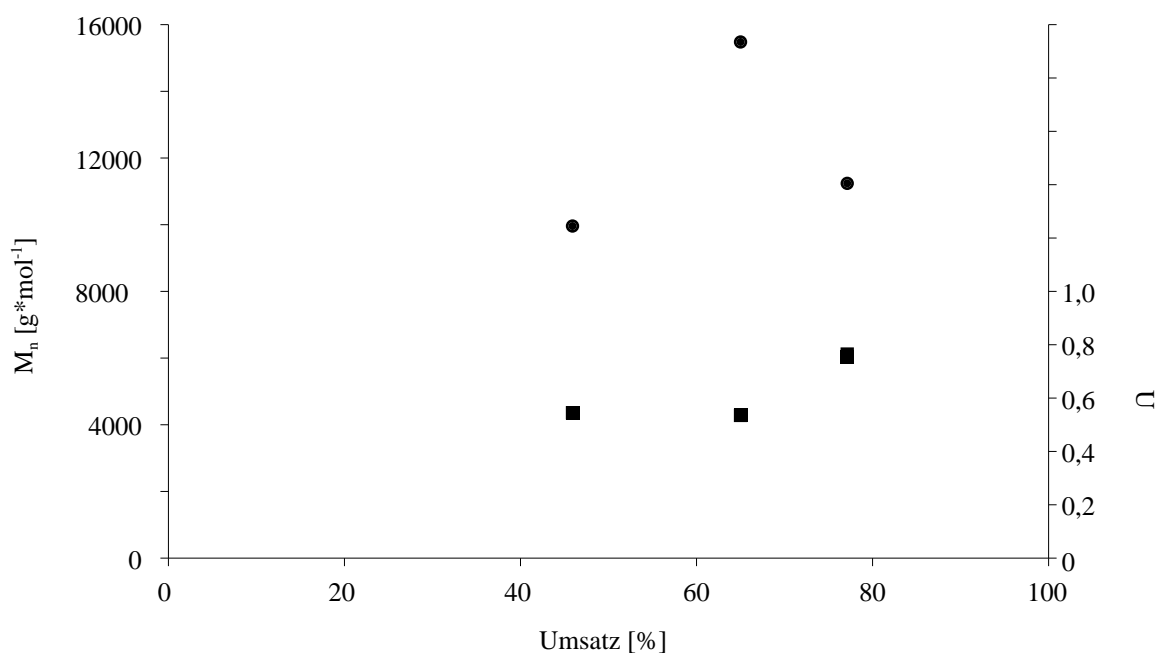


Abbildung 107: Entwicklung der mittleren Molmassen (\bullet) und der Uneinheitlichkeiten (\blacksquare) der von Al_2O_3 -PMMA 9, Al_2O_3 -PMMA 10 und Al_2O_3 -PMMA 3 abgespaltenen Polymere

Die mittleren Molmassen der gepfropften Polymere sind mit $\bar{M}_n=9940 \text{ g}^*\text{mol}^{-1}$ (Al_2O_3 -PMMA 9) 2,4 x, mit $\bar{M}_n=15460 \text{ g}^*\text{mol}^{-1}$ (Al_2O_3 -PMMA 10) 1,4 x und mit $\bar{M}_n=11200 \text{ g}^*\text{mol}^{-1}$ (Al_2O_3 -PMMA 3) um den Faktor 2,4 ungleich höher als die der freien Polymere des jeweils gleichen Ansatzes. Die \bar{M}_n der gepfropften Polymere von Al_2O_3 -PMMA 9 ($p=46\%$) und Al_2O_3 -PMMA 3 ($p=77\%$) nehmen mit steigendem Umsatz zu (Abbildung 107). Die Molmasse des von Al_2O_3 -PMMA 10 abgespaltenen PMMA ist, wie sein freies Polymer, deutlich höher als die der Experimente Al_2O_3 -PMMA 9 und Al_2O_3 -PMMA 3. Dies kann eine Abweichung dieses einen

Ansatzes vom Trend sein. Die Uneinheitlichkeiten der gepfropften Polymere zeigen keinerlei Abhängigkeit von den erreichten Umsätzen der drei Experimente. Sie liegen mit Werten von 0,54–0,76 über den für ATRP typischen Uneinheitlichkeiten^{16,84c} von $U \leq 0,5$. Die erhaltenen Werte zeigen wie bei nahezu allen in dieser Arbeit durchgeführten Pfropfpolymerisationen, daß auf der Oberfläche von mikroskopischen Partikeln die Reaktionsbedingungen nicht denen einer ATRP entsprechen. Der Einfluß einer möglichen Diffusionshemmung und mangelnder Verfügbarkeit des Deaktivator-Komplexes nahe der wachsenden, gepfropften Polymerketten auf den Polymerisationsmechanismus werden in Kap. 5.5, S. 62 und Kap. 6.4.1, S. 105 beschrieben. Zudem sind für die Abspaltungen des Polymers Substratmengen um 1,5 g notwendig, so daß identische, aber separat durchgeführte Ansätze verglichen werden. Die Eigenschaften der untersuchten Polymere können daher stärker voneinander abweichen als es bei Probenahmen aus einem einzigen Ansatz der Fall wäre. Der Vergleich der Eigenschaften der abgespaltenen Polymere ist aus diesem Grunde schwierig und muß sich auf Trends beschränken.

6.4.3 Einfluß der Silanisierung auf die *Grafting From*-Polymerisationen

Das für die Synthesen der Präparate **Al₂O₃-PMMA 5**–**Al₂O₃-PMMA 8** (Kap. 6.4.1, S. 102) dargestellte Vorprodukt Al₂O₃-APS wird in EtOH/H₂O als Solvens silanisiert. Für **Al₂O₃-PMMA 3**, **Al₂O₃-PMMA 9** und **Al₂O₃-PMMA 10** (Kap. 6.4.2, S. 108) wird in trockenem Toluol mit APS silanisiertes *Alumina B Activity Super I* eingesetzt. Das für die Silanisierung einer anorganischen Oberfläche verwendete Solvens beeinflusst den Aufbau der entstehenden Poly(siloxan)schichten^{11, 53, 173, 174}. Es wird untersucht, ob die Art wie sich Silane aus organischen und wasserhaltigen Lösungen abscheiden, die spätere Pfropfung von Polymer auf Al₂O₃-InBr beeinflusst.

Silane mit zwei oder drei Alkoxy- bzw. Chlorsilangruppen schirmen ihre, durch Wasser Spuren hydrolysierten, polaren Silanolgruppen vom unpolaren Toluol ab, indem sie zu großen Verbänden polykondensieren¹⁷³. Diese Flocken bilden, sofern sie überhaupt noch mit oberflächen gebundenen Silanolgruppen des Substrates reagieren können, eine lockere Poly(siloxan)schicht mit hoher Beladung, aber geringer Stabilität¹⁷³. In einem polaren Solvensgemisch aus EtOH und Wasser (95:3 v/v) abgeschiedene Silane bilden demgegenüber dünne¹⁷³ und nach NIEMEYER et al. glatte¹⁷⁴ Poly(siloxan)schichten. Alkoxy- bzw. Chlorsilangruppen werden durch das Wasser im Solvensgemisch hydrolysiert. Die resultierenden Silanolgruppen der Silane gehen nicht nur mit benachbarten hydrolysierten Silanen Wasserstoffbrückenbindungen ein, sondern auch mit polaren Solvensmolekülen und oberflächengebundenen Silanolgruppen. Durch diese Solvatisierung der polaren, hydrolysierten Silane unterbleibt die Bildung großer Flocken⁵³.

Um den Einfluß der verwendeten Solvenzien mit stark unterschiedlicher Polarität auf die Silanisierung des *Alumina B Activity Super I* mit APS und dadurch auf die spätere Pfropfung der Substrate mit PMMA zu untersuchen, werden die oben genannten Präparate gegenübergestellt. Die Al₂O₃-APS-Partikel werden unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen mit Initiator **6** versehen und dann mit PMMA gepfropft. Die Anteile der Polymerhüllen an den Gesamtmassen (Δm_{TGA}) der Al₂O₃-PMMA sowie die Molmassen und Uneinheitlichkeiten der gepfropften Polymere werden verglichen.

Die Gegenüberstellung (Tabelle 24, S. 114) der durch **17** initiierten, freien Polymere zeigt, daß ihre Molmassen und Uneinheitlichkeiten mit $\overline{M}_n=3560-11010 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $U=0,15-0,26$ niedrig und vergleichbar sind (Die \overline{M}_n des freien PMMA von **Al₂O₃-PMMA 6** ($\overline{M}_n=5730 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und **Al₂O₃-PMMA 10** ($\overline{M}_n=11010 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) sind aus den in Kap. 6.4.1, S. 102 und Kap. 6.4.2, S. 108 genannten Gründen erhöht). Auch die auf die freien Polymere bezogenen Umsätze bei Polymerisationszeiten von 2 und 4 h unterscheiden sich nur wenig. Lediglich die Umsätze nach 1 h Polymerisation weichen deutlich mit $p=55 \%$ (**Al₂O₃-PMMA 5**) und $p=46 \%$ (**Al₂O₃-PMMA 9**) voneinander ab. Da sich sowohl **Al₂O₃-PMMA 5** (Abbildung 96 und Abbildung 97, S. 104) als auch **Al₂O₃-PMMA 9** (Abbildung 105 und Abbildung 106, S. 111) gut in die linearen Entwicklungen der Molmassen und semilogarithmischen Auftragungen des Umsatzes gegen die Zeit einfügen, ist der Grund für den Unterschied der bei gleicher Polymerisationszeit erreichten Umsätze unklar. Die Eigenschaften des freien PMMA und somit die Reaktionsbedingungen der in Lösung ablaufenden ATRP sind folglich reproduzierbar.

Die durch TGA ermittelten Anteile der Polymerhüllen an den Gesamtmassen der **Al₂O₃-PMMA** unterscheiden sich zwischen den unterschiedlich silanisierten Substraten bei vergleichbaren Umsätzen nicht so einheitlich, daß sich daraus ein signifikanter Einfluß des Silanisierungssolvens ableiten läßt. So zeigen **Al₂O₃-PMMA 6** und **Al₂O₃-PMMA 10** bei Umsätzen von 67 % bzw. 65 % sehr ähnliche Masseverluste zwischen 140-685 °C von 17,10 % bzw. 17,18 %. Einen Unterschied von 2,75 % besteht dagegen zwischen den entsprechenden Massenverlusten von **Al₂O₃-PMMA 8** ($\Delta m_{\text{TGA}}=12,73 \%$) und **Al₂O₃-PMMA 3** ($\Delta m_{\text{TGA}}=15,48 \%$) bei $p=76 \%$ bzw. $p=77 \%$. Ein weiteres Problem ist die generell fehlende Korrelation zwischen den mit TGA gemessenen Masseanteilen der PMMA-Hüllen an den **Al₂O₃-PMMA** und dem Umsatz. Zusammen mit den hohen Molmassen und den über $U=0,5$ liegenden Uneinheitlichkeiten der gepfropften Polymere ist dies ein Zeichen für unkontrolliertes Wachstum auf den Partikeloberflächen (Kap. 6.4.1, S. 102, Kap. 6.4.2, S. 108).

Im Gegensatz zu den freien Polymeren unterscheiden sich die Eigenschaften der Polymerhüllen auf den in den sehr unterschiedlichen Solvenzien silanisierten **Al₂O₃-PMMA** deutlich. Die Molmassen des auf **Al₂O₃-PMMA 9**, **Al₂O₃-PMMA 10** und **Al₂O₃-PMMA 3** (Silanisierungssolvens: Toluol) gepfropften PMMA liegen bei $9940 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $15460 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $11200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Auffällig ist, daß sie durchgehend 4-6 x niedriger sind als bei den aus EtOH/H₂O silanisierten Substraten mit vergleichbarer Polymerisationsdauer und Umsatz. Die zugehörigen Uneinheitlichkeiten von 0,54-0,76 (Toluol) sind ebenfalls erheblich geringer als bei den gegenübergestellten, in EtOH/H₂O silanisierten, gleich lang gepfropften Proben **Al₂O₃-PMMA 5** ($U=1,64$), **Al₂O₃-PMMA 6** ($U=1,59$) und im Falle von **Al₂O₃-PMMA 8** nahezu gleich ($U=0,75$).

Aus Ethanol/H₂O scheidet sich Poly(APS) nach den Erkenntnissen von VAN DER VOORT et al.⁵³, WEETALL⁵⁴ und NIEMEYER et al.¹⁷⁴ recht ebenmäßig ab. In trockenen, organischen Lösemitteln bilden sich dagegen Oligo(siloxane), die auf der Substratoberfläche eine dicke, stark aufgelockerte Poly(siloxan)schicht formen¹⁷³. Die sollte nach ihrer Funktionalisierung weitaus mehr Initiatorgruppen auf dem Substrat zur Verfügung stellen können als eine ebene, kompakte Schicht, die nur auf ihrer Oberfläche zugängliche Initiatorgruppen hat. Die Initiatoren bzw. die wachsenden Kettenenden konkurrieren um Monomermoleküle in ihrer Nähe. Bei einer hohen Zahl zugänglicher Initiatoren auf einer aufgelockerten Poly(APS)schicht verteilt sich das vorhandene Monomer auf

viele wachsende Ketten, so daß diese bei gleicher Polymerisationszeit kürzer werden müßten als die wenigen wachsenden Ketten einer kompakten Schicht. *Fortsetzung auf S. 115*

Tabelle 24: Vergleich der Wirkung unterschiedlich polarer Solvenzien für die Silanisierung von *Alumina B Activity Super I* mit APS auf die Pfropfung mit Polymer^{1,2} (Auszug aus Tabelle 22, S. 102 und Tabelle 23, S. 109)

Präparat	Al ₂ O ₃ - PMMA 5	Al ₂ O ₃ - PMMA 6	Al ₂ O ₃ - PMMA 7	Al ₂ O ₃ - PMMA 8	Al ₂ O ₃ - PMMA 9	Al ₂ O ₃ - PMMA 10	Al ₂ O ₃ - PMMA 3
Solvens der Silanisierung	EtOH / H ₂ O ³				Toluol ⁴ (trocken ⁵)		
n(APS) pro 1 g Alumina B Activity Super I [mmol]	0,76 ³				0,85 ⁴		
n(6) pro 1 g Al ₂ O ₃ -APS [mmol]	0,85 ⁶				0,84 ⁷		
Polymerisationszeit [h]	1 ⁸	2 ⁹	3 ¹⁰	4 ¹¹	1 ¹²	2 ¹³	4 ¹⁴
Molares Verhältnis [mol] MMA : CuBr : HMTETA : 17	100:1:1:1						
Umsatz ¹⁵ [%]	55	67	61	76	46	65	77
FTIR-Detektion Polymerhülle	PMMA						
Δm (TGA ¹⁶) [%]	13,79	17,10	14,99	12,73	14,92	17,18	15,48
\bar{M}_n (abgespaltenes PMMA, GPC ¹⁷) [g*mol ⁻¹]	60740	64970	65990	67490	9940	15460	11200
U (abgespaltenes PMMA, GPC ¹⁷)	1,64	1,59	0,81	0,75	0,55	0,54	0,76
\bar{M}_n (freies PMMA, GPC ¹⁸) [g*mol ⁻¹]	3560	5730	3840	4950	4140	11010	4660
U (freies PMMA, GPC ¹⁸)	0,18	0,17	0,18	0,21	0,19	0,26	0,15
m(PMMA) pro 1 g Al ₂ O ₃ -PMMA ¹⁹ [g]	0,138	0,171	0,150	0,127	0,149	0,172	0,155
n(initiiierende Initiatorgruppen) pro 1 g Al ₂ O ₃ -PMMA ²⁰ [mmol]	2,27*10 ⁻³	2,63*10 ⁻³	2,27*10 ⁻³	1,88*10 ⁻³	1,50*10 ⁻²	1,11*10 ⁻²	1,38*10 ⁻²

¹ Zum Mechanismus der Silanisierung von Oberflächen und Aufbau der Poly(siloxan)schicht s. Kap. 2.2.2 ff., S. 10 ff.

² Die Silanisierungen und die anschließende Immobilisierung von **6** sind in Kap. 6.2, S. 99 beschrieben

Fortsetzung von Tabelle 24, S. 114

- ³ Reaktionsbedingungen: $m(\text{Alumina B Activity Super I})=4,46$ g, $[\text{APS}]=3,38$ mmol, $V(\text{EtOH})=28$ ml, $V(\text{H}_2\text{O})=0,9$ mL – EtOH:H₂O:APS=95:3:2 (v/v/v); 4 h rühren bei 80 °C, dann 10 min bei 110 °C an der Luft erhitzen
- ⁴ Reaktionsbedingungen: $m(\text{Alumina B Activity Super I})=10,00$ g, $[\text{APS}]=8,45$ mmol, $V(\text{Toluol})=10$ ml; 12 h rühren bei 80 °C, dann 10 min bei 110 °C an der Luft erhitzen
- ⁵ Das Toluol wird vor Verwendung mindestens 24 h über Natrium unter Rückfluß erhitzt
- ⁶ Reaktionsbedingungen: $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-APS})=4,00$ g, $[\mathbf{6}]=3,38$ mmol, $[\text{Et}_3\text{N}]=4,39$ mmol, $V(\text{abs. THF})=75$ ml; 12 h rühren bei RT unter Argon und Lichtschutz
- ⁷ Reaktionsbedingungen: $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-APS})=10,08$ g, $[\mathbf{6}]=8,53$ mmol, $[\text{Et}_3\text{N}]=10,20$ mmol, $V(\text{abs. Toluol})=15$ ml; 12 h rühren bei RT unter Argon und Lichtschutz
- ⁸ Reaktionsbedingungen **Al₂O₃-PMMA 5**: $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr})=3,013$ g, $[\text{MMA}]=28,27$ mmol, $[\mathbf{17}]=0,28$ mmol, $[\text{CuBr}]=0,28$ mmol, $[\text{HMTETA}]=0,28$ mmol; MMA:Aceton=3:2 (v/v); 1 h bei 60 °C rühren
- ⁹ Reaktionsbedingungen **Al₂O₃-PMMA 6**: $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr})=6,074$ g, $[\text{MMA}]=56,54$ mmol, $[\mathbf{17}]=0,56$ mmol, $[\text{CuBr}]=0,56$ mmol, $[\text{HMTETA}]=0,56$ mmol; MMA:Aceton=3:2 (v/v); 2 h bei 60 °C rühren
- ¹⁰ Reaktionsbedingungen **Al₂O₃-PMMA 7**: $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr})=3,024$ g, $[\text{MMA}]=28,27$ mmol, $[\mathbf{17}]=0,28$ mmol, $[\text{CuBr}]=0,28$ mmol, $[\text{HMTETA}]=0,28$ mmol; MMA:Aceton=3:2 (v/v); 3 h bei 60 °C rühren
- ¹¹ Reaktionsbedingungen **Al₂O₃-PMMA 8**: $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr})=3,023$ g, $[\text{MMA}]=28,27$ mmol, $[\mathbf{17}]=0,28$ mmol, $[\text{CuBr}]=0,28$ mmol, $[\text{HMTETA}]=0,28$ mmol; MMA:Aceton=3:2 (v/v); 4 h bei 60 °C rühren
- ¹² Reaktionsbedingungen **Al₂O₃-PMMA 9**: $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr})=2,040$ g, $[\text{MMA}]=18,82$ mmol, $[\mathbf{17}]=0,19$ mmol, $[\text{CuBr}]=0,19$ mmol, $[\text{HMTETA}]=0,19$ mmol; MMA:Aceton=3:2 (v/v); 1 h bei 60 °C rühren
- ¹³ Reaktionsbedingungen **Al₂O₃-PMMA 10**: $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr})=2,010$ g, $[\text{MMA}]=18,82$ mmol, $[\mathbf{17}]=0,19$ mmol, $[\text{CuBr}]=0,19$ mmol, $[\text{HMTETA}]=0,19$ mmol; MMA:Aceton=3:2 (v/v); 2 h bei 60 °C rühren
- ¹⁴ Reaktionsbedingungen **Al₂O₃-PMMA 3**: $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr})=4,004$ g, $[\text{MMA}]=37,66$ mmol, $[\mathbf{17}]=0,38$ mmol, $[\text{CuBr}]=0,38$ mmol, $[\text{HMTETA}]=0,38$ mmol; MMA:Aceton=3:2 (v/v); 4 h bei 60 °C rühren
- ¹⁵ Bezogen auf das freie PMMA
- ¹⁶ 140-685 °C
- ¹⁷ RI-Detektor
- ¹⁸ UV-Detektor
- ¹⁹ $m(\text{PMMA})$ pro 1 g Al₂O₃-PMMA = $\Delta m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA}) \cdot 0,01$. Dieser Wert gibt an, wieviel PMMA sich auf 1 g Al₂O₃-PMMA nach 48 h Soxhlet-Extraktion in THF befindet
- ²⁰ Mit dem Quotienten $\{m(\text{PMMA}) \text{ pro } 1 \text{ g Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA}\} / \{\overline{M}_n \text{ (abgespaltenes Polymer, GPC}^{17})\}$ berechnete Stoffmenge von Initiatorkopfgruppen auf 1 g Al₂O₃-PMMA [mmol] (s. unten, Gleichung 11)

Fortsetzung von S. 114

Da sich die Molmassen und Uneinheitlichkeiten der auf den beiden unterschiedlich silanisierten Al₂O₃-InBr-Substraten gepfropften Polymere trotz der unterschiedlichen Polymerisationszeiten in engen Grenzen bewegen, kann die Zahl der Initiatoren auf den Al₂O₃-InBr grob abgeschätzt werden (Tabelle 24, S. 114). Dazu wird die mittlere Molmasse \overline{M}_n des abgespaltenen Polymers als die Molmasse aller gepfropften Ketten des Al₂O₃-PMMA-Präparates angenommen. Der per TGA ermittelte organische Anteil an den Al₂O₃-PMMA besteht im Temperaturbereich von 140-685 °C zum größten Teil aus Polymer. Dieser prozentuale Anteil ergibt die vorhandene Menge an gepfropftem Polymer auf 1 g Al₂O₃-PMMA. Einem Prozent Masseverlust entsprechen 10 mg Polymer auf 1 g Al₂O₃-PMMA. Da Poly(APS)schichten und Initiatoren mit TGA nicht nachweisbar sind, kann ihr Masseanteil vernachlässigt werden. Solvenzien wurden vorher im Vakuum entfernt, Wasserverluste sind aus der thermogravimetrischen Analyse durch die Beschränkung der Betrachtung auf das Temperatursegment von 140-685 °C herausgerechnet. Jede Initiatorkopfgruppe kann nur eine Polymerkette tragen. Daher kann aus dem folgenden Quotienten auf die Stoffmenge der Initiatoren auf Al₂O₃-InBr geschlossen werden:

$$n = \frac{m}{\overline{M}_n}$$

Gleichung 11: Berechnung der Stoffmenge n [mol] der Initiatorkopfgruppen auf Al₂O₃-InBr
 \overline{M}_n =mittlere Molmasse des abgespaltenen PMMA [g* mol^{-1}], m =Masse PMMA [g] auf 1 g Al₂O₃-PMMA

Die Vereinfachung, daß \overline{M}_n die Molmasse aller Ketten ist, führt zu einem erheblichen Fehler in den Berechnungen. Die Molmassenverteilungen der abgespaltenen PMMA-Ketten sind teilweise sehr breit, so daß dieser Fehler mit in die berechnete Stoffmenge der Initiatorkopfgruppen eingeht. Außerdem werden durch die Untersuchung des abgespaltenen Polymers nur jene Initiatoren berücksichtigt, die eine Polymerisation gestartet haben. Der Anteil der inaktiv gebliebenen Initiatorkopfgruppen ist weder meßbar noch abschätzbar. Ohne die Initiatoreffizienz bleibt die tatsächliche Zahl an Initiatorgruppen auf den Substraten unbekannt. Diese Unsicherheiten erlauben daher nur einen qualitativen Vergleich.

Dieser Vergleich deutet an, daß auf in Toluol silanisierten Substratoberflächen **Al₂O₃-PMMA 9**, **Al₂O₃-PMMA 10** und **Al₂O₃-PMMA 3** mit $1,11-1,50 \cdot 10^{-2}$ mmol ca. 10-20 x mehr Initiatorkopfgruppen zur Verfügung stehen als auf den in EtOH/H₂O silanisierten Al₂O₃-InBr-Partikeln ($1,88-2,63 \cdot 10^{-3}$ mmol). Der Grund ist vermutlich, daß die Initiatorkopfgruppen in den lockeren Poly(siloxan)schichten wie erwartet besser zugänglich sind als in den kompakten von **Al₂O₃-PMMA 5**–**Al₂O₃-PMMA 8**. Die mit TGA gemessenen Masseanteile der Polymerhülle aller Al₂O₃-PMMA in Tabelle 24, S. 114 liegt dagegen durchschnittlich bei $15,17 \pm 2,01$ % und sind somit trotz unterschiedlicher Silanisierung und Polymerisationsdauer ähnlich. Die errechneten Stoffmengen an Initiatorkopfgruppen hängen daher stark von den mittleren Molmassen der abgespaltenen Polymere ab. Diese unterscheiden sich nur um einige $1000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ voneinander, sofern sie von dem gleichen Al₂O₃-InBr (silanisiert in EtOH/H₂O oder Toluol) gepfropft sind. Das bedeutet, daß die in den individuell durchgeführten Ansätzen mit gleichem Al₂O₃-InBr Pfropfungen in gewissen Grenzen zu vergleichbaren Ergebnissen führen. Daraus kann geschlossen werden, daß die beobachteten Unterschiede der mittleren Molmassen der PMMA-Hüllen zwischen in EtOH/H₂O und Toluol silanisierten Al₂O₃-Substraten tatsächlich aus der Verwendung unterschiedlich polarer Solvenzien und den daraus resultierenden Unterschieden im Aufbau der Poly(APS)schichten herrühren^{11,53,173,174}.

6.4.4 Einfluß der Polymerhüllen auf die spezifische Substratoberfläche (BET-Oberfläche)

Wachsen Polymerketten von einer Oberfläche aus, bedecken sie diese mit der Zeit und verändern deren Eigenschaften. Mit der BET-Methode* werden die spezifischen Oberflächen (BET-Oberflächen) und Porenvolumina unterschiedlich lang gepfropfter *Alumina B Activity Super I* Substrate untersucht. Dafür werden die in Kapitel 6.4.1 und 6.4.2, S. 102 ff. beschriebenen Präparate **Al₂O₃-PMMA 5**, **Al₂O₃-PMMA 6**, **Al₂O₃-PMMA 8**, **Al₂O₃-PMMA 9**, **Al₂O₃-PMMA 10** sowie unbehandeltes *Alumina B Activity Super I* (**Al₂O₃**) verwendet.

* Zur BET-Methode s. Kap. 4.4, S. 29, Meßbedingungen s. S. 181.

Tabelle 25: Vergleich der mit der BET-Methode bestimmten spezifischen Oberflächen und Porenvolumina von Al_2O_3 -PMMA und unbehandeltem Al_2O_3 (Auszug aus Tabelle 22, S. 102 und Tabelle 23, S. 109)

Präparat	Al_2O_3	Al_2O_3 - PMMA 5	Al_2O_3 - PMMA 6	Al_2O_3 - PMMA 8	Al_2O_3 - PMMA 9	Al_2O_3 - PMMA 10
Solvens für Silanisierung	--	EtOH/ H_2O ¹			Toluol ²	
Polymerisa- tionszeit ³ [h]	--	1	2	4	1	2
Umsatz ⁴ [%]	--	55	67	76	46	65
\overline{M}_n (abgespal- tenes PMMA, GPC ⁵) [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	--	60740	64970	67490	9940	15460
BET-Ober- fläche ⁶ [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]	188,5	116,0	53,0	95,0	76,0	4,2
Porenvolumen ⁶ [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$]	n.b.	0,16	0,07	0,12	0,10	0,02

¹ Reaktionsbedingungen: $m(\text{Alumina B Activity Super I})=4,46$ g, $[\text{APS}]=3,38$ mmol, $V(\text{EtOH})=28$ ml, $V(\text{H}_2\text{O})=0,9$ mL–EtOH: H_2O :APS=95:3:2 (v/v/v); 4 h rühren bei 80 °C, dann 10 min bei 110 °C an der Luft erhitzen

² Reaktionsbedingungen: $m(\text{Alumina B Activity Super I})=10,00$ g, $[\text{APS}]=8,45$ mmol, $V(\text{Toluol})=10$ ml; 12 h rühren bei 80 °C, dann 10 min bei 110 °C an der Luft erhitzen

³ Reaktionsbedingungen für Al_2O_3 -PMMA 5, Al_2O_3 -PMMA 6 und Al_2O_3 -PMMA 8 s. Tabelle 22, S. 102;

Reaktionsbedingungen für Al_2O_3 -PMMA 9 und Al_2O_3 -PMMA 10 s. Tabelle 23, S. 109

⁴ Bezogen auf das freie PMMA

⁵ RI-Detektor

⁶ Meßbedingungen: Al_2O_3 : T=200 °C, t=24 h; Al_2O_3 -PMMA 5– Al_2O_3 -PMMA 10: T=50 °C, Al_2O_3 -PMMA 5: t=60 h, Al_2O_3 -PMMA 6: t=28 h, Al_2O_3 -PMMA 8: t=48 h, Al_2O_3 -PMMA 9 und Al_2O_3 -PMMA 10: t=90 h

Die gemessenen spezifischen Oberflächen sowie die mittleren Porenvolumina der untersuchten Proben zeigen keine Abhängigkeit von Umsatz, Polymerisationsdauer oder von der Molmasse des gepfropften PMMA. Dies gilt sowohl für die in EtOH/ H_2O als auch für die in Toluol silanisierten Substrate. Die gemessenen spezifischen Oberflächen der Al_2O_3 -PMMA sind jedoch viel geringer als die des unbehandelten *Alumina B Activity Super I*. Zudem weisen sie und die gemessenen Porenvolumina der Al_2O_3 -PMMA eine starke Streuung auf. Diese ist mit Sicherheit nicht auf Meß- und Gerätefehler zurückzuführen, da die ermittelte spezifische Oberfläche des unbehandelten Substrates mit $188,5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ungefähr der Herstellerangabe¹⁸⁶ von $200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ entspricht - die Meßergebnisse sind folglich verwertbar. Diese Meßmethode schließt von der auf einer Probe adsorbierten Menge Stickstoff ($\text{N}_{2,\text{g}}$) auf die Größe der Probenoberfläche. Denkbar ist daher, daß die Umhüllungen aus Polymer Adsorption und Desorption des Gases beeinflussen und so eine korrekte Berechnung der vorhandenen Partikeloberfläche und Porenvolumina beeinträchtigen. Die gegenüber dem unbehandeltem Al_2O_3 verminderten Oberflächen und Porenvolumina können daher als qualitativer Beleg für die Veränderung der Eigenschaften der Al_2O_3 -Oberfläche durch das PMMA angesehen werden.

6.5 Pfropfung von P(MMA-*b*-S) auf Al_2O_3 -InBr

Aufgrund seltener Abbruchreaktionen bleiben bei ATR-Polymerisationen die Halogenendgruppen einer Polymerkette weitgehend erhalten und sind in der Lage, eine weitere Polymerisation, auch mit anderen Monomeren, zu starten^{140,141,177}. Es gelingt in dieser Arbeit P(MMA-*b*-S)-Block-

copolymeren auf SG3000-InBr zu pfpfen (Kap. 5.7.1, S. 82 ff.). Die von Al_2O_3 -PMMA abgespaltenen Polymere besitzen Uneinheitlichkeiten, die auf eine mangelnde Kontrolle ihres Wachstums hindeuten. Dennoch wird eine Reinitiierung der Polymerisation durch möglicherweise noch intakte Halogentermini des gepfpften PMMA versucht.

Als zweites Monomer ist Styrol geeignet, da P(MMA-*b*-S)-Blockcopolymeren mit ATRP synthetisierbar sind¹⁸⁴ und die intensiven IR-Banden der Arylringe sich einfach nachweisen lassen. Die Al_2O_3 -PMMA-Makroinitiatoren werden ohne Solvens mit Styrol gepfpft, um eine möglichst hohe Konzentration von Styrol an den inaktiven Endgruppen zu gewährleisten. Freier Initiator ist (1-Bromethyl)benzol **18**. Das Experiment wird zweimal durchgeführt, um zu prüfen, ob die Pfpfung einer zweiten Generation reproduzierbar ist. Als erster Makroinitiator werden die Al_2O_3 -PMMA **6** (2 h gepfpft) verwendet und zu den Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S) **1** erweitert. Die Al_2O_3 -PMMA **7** (3 h gepfpft) werden zu den Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S) **2** umgesetzt.

Tabelle 26: Darstellung von Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S)^{1,2}

Präparat		Al_2O_3 - P(MMA- <i>b</i> -S) 1	Al_2O_3 - P(MMA- <i>b</i> -S) 2
Präparatbezeichnung des Makroinitiators	Block 1	Al_2O_3 -PMMA 6	Al_2O_3 -PMMA 7
Monomer (Block 1/Block 2)		MMA/S	
Katalysator	Block 1&2	CuBr/HMTETA	
Freier Initiator ³	Block 1	17	
Molares Verhältnis [mol] MMA : CuBr : HMTETA : 17	Block 1	100:1:1:1 ⁴	100:1:1:1 ⁵
Freier Initiator ³	Block 2	17	
Molares Verhältnis [mol] Styrol : CuBr : HMTETA : 17	Block 2	100:1:1:1 ⁶	100:1:1:1 ⁷
Solvens	Block 1	Aceton	
Solvens	Block 2	-- ⁸	
Polymerisationszeit [h]	Block 1	2	3
Polymerisationszeit [h]	Block 2	2	2
Polymerisationstemperatur [°C]	Block 1	60	
Polymerisationstemperatur ⁹ [°C]	Block 2	110	100
Umsatz des freien PMMA ¹⁰ [%]	Block 1	67	61
Umsatz des freien PS ¹⁰ [%]	Block 2	99	55
FTIR-Detektion Polymerhülle	Block 1	PMMA	PMMA
FTIR-Detektion Polymerhülle	Block 2	PMMA	PMMA
Δm [%] (TGA ¹¹)	Block 1	17,10	14,99
Δm [%] (TGA ¹¹)	Block 2	19,97	14,60
Anteil Al (EDX ¹²) [Atom-%]	Block 1	12,9	45,0
Anteil O (EDX ¹²) [Atom-%]	Block 1	81,8	36,0
Anteil C (EDX ¹²) [Atom-%]	Block 1	5,4	19,0

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung von Tabelle 26: Darstellung von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ ^{1,2}

Präparat		$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S) 1}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S) 2}$
Präparatbezeichnung des Makroinitiators	Block 1	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA 6}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA 7}$
Anteil Al (EDX¹²) [Atom-%]	Block 2	14,0	n.b.
Anteil O (EDX¹²) [Atom-%]	Block 2	81,5	n.b.
Anteil C (EDX¹²) [Atom-%]	Block 2	4,6	n.b.
\overline{M}_n (abgespaltenes PMMA, GPC ¹³) [g* mol^{-1}]	Block 1	64970	65990
\overline{M}_n (abgespaltenes P(MMA- <i>b</i> -S), GPC ¹³) [g* mol^{-1}]	Block 2	24230 ¹⁴	55300
U (abgespaltenes PMMA, GPC¹³)	Block 1	1,59	0,81
U (abgespaltenes P(MMA-<i>b</i>-S), GPC¹³)	Block 2	3,27 ¹⁴	1,14
FTIR-Detektion abgespaltenes Polymer		PMMA/PS	PMMA/PS
\overline{M}_n (freies PMMA, GPC ¹⁵) [g* mol^{-1}]	Block 1	5730	3840
\overline{M}_n (freies PS, GPC ¹⁵) [g* mol^{-1}]	Block 2	5040	2270
M (theoretisch des freien PS) [g*mol^{-1}]	Block 2	10500	5910
U (freies PMMA, GPC¹⁵)	Block 1	0,17	0,18
U (freies PS, GPC¹⁵)	Block 2	0,24	0,18
Dispergierbarkeit in Wasser/Toluol¹⁶	Block 2	- / +	n.b.
Benetzbarkeit mit Wasser/Toluol¹⁷	Block 1	- / +	- / +
Benetzbarkeit mit Wasser/Toluol¹⁷	Block 2	+ / +	n.b.

¹ Die als Ausgangsmaterial verwendeten $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr}$ wurden, wie in Kap. 6.2, S. 99 beschrieben, in EtOH/H₂O mit APS silanisiert

² Zur Benennung von Substraten s. Fußnote auf S. 94

³ Die Argumente für die Verwendung eines freien Initiators sind auf S. 62 genannt

⁴ Reaktionsbedingungen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA 6}$: $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr})=6,074$ g, $[\text{MMA}]=56,54$ mmol, $[\mathbf{17}]=0,56$ mmol, $[\text{CuBr}]=0,56$ mmol, $[\text{HMTETA}]=0,56$ mmol, MMA:Aceton=3:2 (v/v); 2 h bei 60 °C rühren

⁵ Reaktionsbedingungen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA 7}$: $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr})=3,024$ g, $[\text{MMA}]=28,27$ mmol, $[\mathbf{17}]=0,28$ mmol, $[\text{CuBr}]=0,28$ mmol, $[\text{HMTETA}]=0,28$ mmol, MMA:Aceton=3:2 (v/v); 3 h bei 60 °C rühren

⁶ Reaktionsbedingungen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S) 1}$: $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA 6})=3,006$ g, $[\text{S}]=52,19$ mmol, $[\text{CuBr}]=0,52$ mmol, $[\text{HMTETA}]=0,52$ mmol, $[\mathbf{17}]=0,52$ mmol; 2 h unter N₂ bei 110 °C rühren

⁷ Reaktionsbedingungen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S) 2}$: $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA 7})=1,964$ g, $[\text{S}]=26,00$ mmol, $[\text{CuBr}]=0,26$ mmol, $[\text{HMTETA}]=0,26$ mmol, $[\mathbf{17}]=0,26$ mmol; 2 h unter N₂ bei 100 °C rühren

⁸ Es wird auf ein Solvens verzichtet, um eine hohe Konzentration von Styrol an den PMMA-Halogentermini zu erzielen

⁹ Die Reaktionstemperaturen variieren aufgrund eines Regelungsfehlers bei der Synthese von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S) 1}$

¹⁰ Die Pfropfungen des 1. und des 2. Blockes werden nacheinander in separaten Ansätzen durchgeführt, die Umsätze beziehen sich auf die freien Polymere dieser separaten Ansätze

¹¹ 140-685 °C

¹² EDX-Messung zur Bestimmung der oberflächennahen Zusammensetzung; Meßbedingungen s. S. 181

¹³ RI-Detektor

¹⁴ Bimodale Verteilung mit kleinerem Peak bei $\overline{M}_n \approx 4010$ g* mol^{-1}

¹⁵ UV-Detektor

¹⁶ Partikel sind dispergierbar, wenn sie einzeln im Solvens vorliegen; -=nicht dispergierbar, += dispergierbar

¹⁷ Das Präparat ist benetzbar, wenn es, zu einem Haufen geformt, einen Tropfen des Solvens aufnimmt; es ist nicht benetzbar, wenn das Material unter dem Solvenstropfen trocken bleibt; -= nicht benetzbar, +=benetzbar

Die Ansätze werden bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, da die Polymerisationstemperatur der Synthese der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S) 1}$ durch einen Regelungsfehler um 10 °C höher ist als die der Pfropfung von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S) 2}$. Nach 2 h erreicht der bei 110 °C

polymerisierte Ansatz $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ **1** einen nahezu quantitativen Umsatz, die um $10\text{ }^\circ\text{C}$ niedrigere Reaktionstemperatur von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ **2** führt in der gleichen Zeit zu 55 % Umsatz. Die Molmassen der frei entstandenen Poly(styrol)e spiegeln mit $\overline{M}_n=5040\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ **1**) und $\overline{M}_n=2270\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ **2**) die unterschiedlichen Umsätze wieder. Sie sind jedoch nur etwa halb so groß wie die für die Umsätze berechneten theoretischen Molmassen von $M_{th}=10500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ **1**) und $M_{th}=5910\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ **2**). Daß die gepfropften wachsenden Polymerketten die Hälfte des vorhandenen Monomers verbrauchen, ist, angesichts ihrer im Vergleich zu den in Lösung wachsenden Polymeren geringen Zahl, nicht möglich. Der Grund für die geringen Molmassen der freien Poly(styrol)e ist daher unklar.

An den Proben haftende Reste vom freiem Poly(styrol) werden vor den folgenden Analysen durch eine 48 h dauernde Soxhlet-Extraktion mit Toluol entfernt. Der mit TGA im Temperaturbereich von $140\text{-}685\text{ }^\circ\text{C}$ ermittelte Masseanteil der Polymerhülle an der Gesamtmasse des gepfropften Substrates ist mit 19,97 % auf $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ **1** entsprechend dem größeren Umsatz von $p=99\%$ höher als auf $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ **2** mit 14,60 % bei einem Umsatz von $p=55\%$. Die Veränderung der Massenanteile der Polymerhüllen der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ gegenüber den als Makroinitiatoren eingesetzten $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA}$ sind kein eindeutiger Beleg für die Pfropfung eines zweiten Polymersegmentes. Denn nach der Pfropfung von Styrol auf $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA}$ **6** steigt zwar der Masseanteil der Polymerhüllen am Präparat $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ **1** um 2,87 % auf 19,97 %, so daß diese Zunahme könnte auf die Anwesenheit eines zweiten Blocks hindeuten könnte. Der Masseanteil der Polymerhülle an $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ **2** ist jedoch um 0,39 % geringer als der von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA}$ **7**. Diese Abnahme läßt vermuten, daß kein PS-Block auf $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ **2** gepfropft werden konnte. Die Wassergehalte beider Proben im Temperaturbereich von $30\text{-}140\text{ }^\circ\text{C}$ sind mit 1,59 % ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ **1**) und 1,58 % ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ **2**) demgegenüber nahezu gleich. Die Veränderungen der mit TGA ermittelten Masseveränderungen im Bereich von $140\text{-}685\text{ }^\circ\text{C}$ sind somit kein eindeutiger Beleg für die Pfropfung eines zweiten Blockes.

Auch die EDX-Messungen der Anteile von Aluminium, Sauerstoff und Kohlenstoff in den oberflächennahen Schichten der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA}$ **6** und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ **1** zeigen keine Zunahme des Kohlenstoffgehaltes nach der Pfropfung des Styrols. So beträgt der Kohlenstoffgehalt der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ **1** 4,6 Atom-% und ist damit vergleichbar mit dem der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA}$ **6**-Makroinitiatoren (5,4 Atom-%). Der Unterschied von 0,8 % zwischen den beiden Messungen liegt im Bereich der bei den Aluminium- und Sauerstoffgehalten beobachteten Abweichungen von 1,1 % (Aluminium) bzw. 0,3 % (Sauerstoff). Die Kohlenstoffgehalte vor und nach der Pfropfung des Styrols können also als praktisch unverändert betrachtet werden, da ihre Differenz im Bereich dieser Meßtoleranzen liegt.

Der direkte Nachweis von PS auf beiden $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ -Präparaten gelingt nicht. In den FTIR-Spektren von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ **1** (Abbildung 108, S. 121, Spektrum b.) und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ **2** sind ausschließlich die Banden von PMMA zu sehen. Sie ähneln sehr stark den Spektren ihrer jeweiligen Makroinitiatoren. Darin unterscheiden sich diese Präparate von den SG3000-P(MMA-*b*-S) (Kap. 5.7.1, S. 82). In den Spektren der abgespaltenen Polymere lassen sich jedoch mehrere FTIR-Banden eindeutig Styroleinheiten zuordnen (Abbildung 108, Spektrum a.). Besonders die Banden der Valenzschwingungen $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ bei 3026 cm^{-1} und $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom}})$ bei $1452/1493\text{ cm}^{-1}$ treten deutlich hervor. Bis auf die Bande bei 1943 cm^{-1} werden die Oberschwingungen

der Arylringe von der starken $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{PMMA}}$ -Bande bei 1732 cm^{-1} überdeckt. Im *Fingerprint*-Bereich ist nur die $\delta(\text{C}-\text{H}_{\text{arom}})$ -Deformationsbande bei 698 cm^{-1} sichtbar.

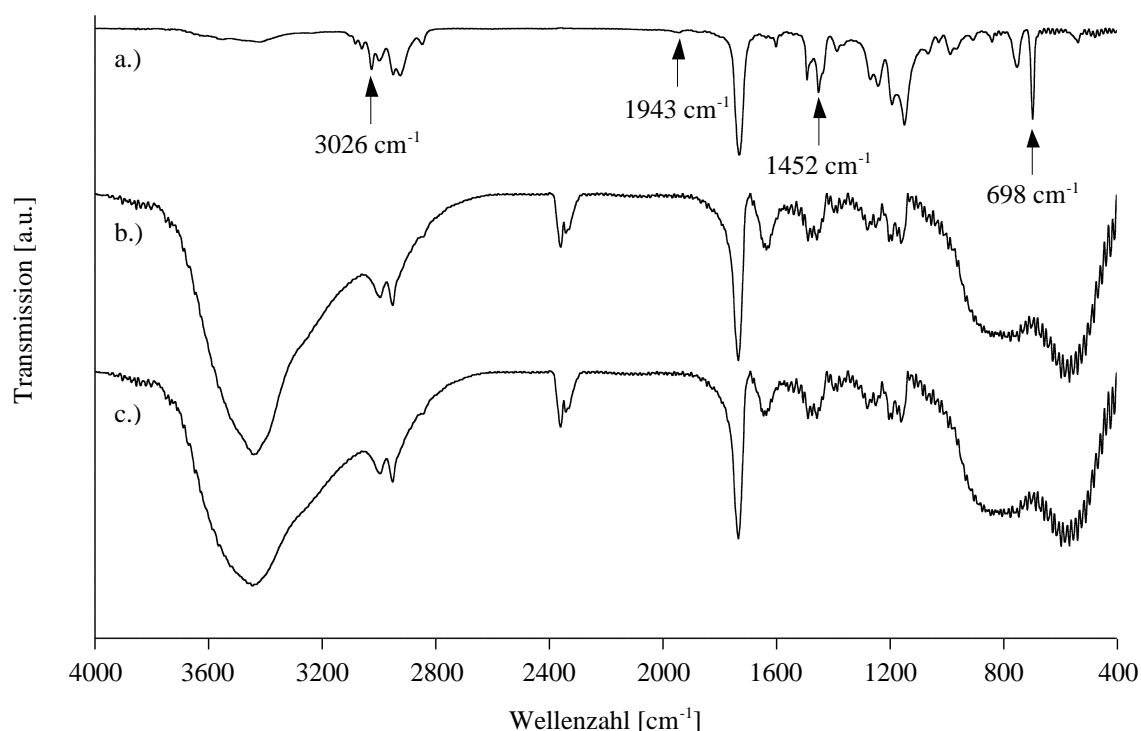


Abbildung 108: FTIR-Spektren von a.) P(MMA-*b*-S), abgespalten von Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S) **1**, b.) Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S) **1**, c.) den als Makroinitiatoren für Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S) **1** verwendeten Al_2O_3 -PMMA **6**. Die Banden des PS-Blocks sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Ein indirekter Hinweis auf die Gegenwart von Poly(styrol)segmenten in der Polymerhülle der Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S) **1** ist die gegenüber den Al_2O_3 -PMMA **6** veränderte Benetzbarkeit. So sind Al_2O_3 -PMMA nicht mit Wasser benetzbar. Ihre Oberfläche bleibt, zu einem Haufen geformt, unter einem Wassertropfen trocken und pulverig. Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S) **1** dagegen saugen wie Al_2O_3 -PS (Kap. 6.6, S. 123) einen Wassertropfen auf und erscheinen danach feucht. Die Polymerhülle der Al_2O_3 -PMMA-Makroinitiatoren ist folglich durch die Pfropfung mit Styrol verändert worden.

Die Molmassenverteilungen der abgespaltenen P(MMA-*b*-S) sind mit $U=3,27$ (Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S) **1**) und $U=1,14$ (Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S) **2**) breiter als die ihrer jeweiligen Al_2O_3 -PMMA-Makroinitiatoren Al_2O_3 -PMMA **6** ($U=1,59$) bzw. Al_2O_3 -PMMA **7** ($U=0,81$). Dies kann ein Hinweis auf die Verlängerung eines Teils der gepfropften PMMA-Ketten durch PS sein. Die GPC-Meßkurven der Molmassenverteilungen zeigen, daß in den abgespaltenen Polymeren Anteile mit geringerer Molmasse vorhanden sind. So tritt ein kleiner Peak in der Molmassenverteilungskurve des von Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S) **1** abgespaltenen Polymers auf, dessen Peakmaximum bei ca. $4010\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ liegt. Bis auf das Auftreten des niedermolekularen Peaks ist die Molmassenverteilungskurve der Polymerhülle von Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S) **1** der des von Al_2O_3 -PMMA **6** abgespaltenen PMMA in der Form und der Lage des Peakmaximums weitgehend ähnlich (Abbildung 109, S. 122). In der Molmassenverteilungskurve der Polymerhülle von Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S) **2** ist ebenfalls ein niedermolekularer Anteil als schwache Schulter sichtbar, die in der von Al_2O_3 -PMMA **7** abgespaltenen PMMA-Hülle nicht auftritt (Abbildung 110, S. 122). Die niedermolekularen Anteile haben zur Folge, daß die mittleren Molmassen der abgespaltenen P(MMA-*b*-S) niedriger berechnet werden als die der PMMA-Hüllen der Makroinitiatoren.

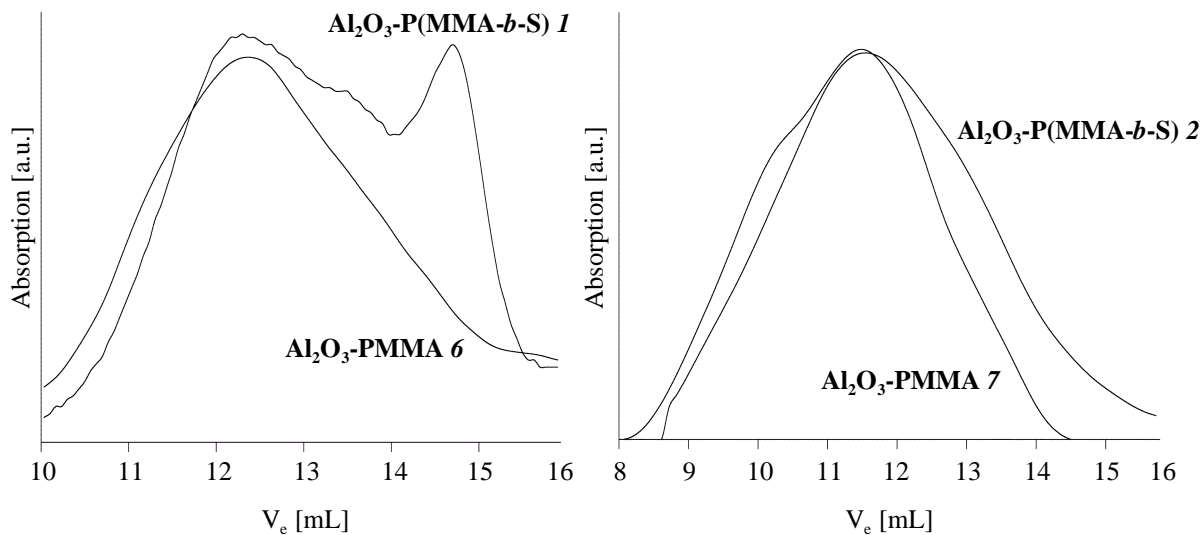


Abbildung 109 (links): Molmassenverteilung des von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA 6}$ abgespaltenen PMMA und des von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S) 1}$ abgespaltenen P(MMA-*b*-S) (RI-Detektor)

Abbildung 110 (rechts): Molmassenverteilung des von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA 7}$ abgespaltenen PMMA und des von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S) 2}$ abgespaltenen P(MMA-*b*-S) (RI-Detektor)

Der Nachweis des Poly(styrol)s in den abgespaltenen Polymeren kann sowohl durch Entanglement als auch durch Initiierung der teilweisen Polymerisation eines zweiten Blockes (s. unten) hervorgerufen werden. Entanglement bedeutet, daß Polymerketten mechanisch miteinander verbunden sind, indem sie Schlaufen und Knoten mit- und umeinander bilden¹⁷⁶. So könnte freies PS in der PMMA-Hülle des Substrates entstanden sein und dadurch für die niedermolekularen Anteile verantwortlich sein. Zur Entfernung anhaftender, freier Polymere werden die gepfropften Substrate 48 h in einer Soxhlet-Apparatur mit Toluol extrahiert. Toluol ist sowohl für PS als auch für PMMA ein gutes Lösemittel. Während der Extraktion sind die Proben ständig mit 20-50 mL des heißen Solvens bedeckt, das im Rhythmus von 1-2 min im Probenraum ausgetauscht wird. Unter diesen Bedingungen sind angebundene wie freie Polymerketten hochbeweglich und die Polymerbürsten gequollen. Allein durch den ständigen Lösemittelaustausch werden nicht angebundene, im Solvens vorhandene Polymerketten dauerhaft aus der Umgebung der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ entfernt, so daß ein Konzentrationsgradient entsteht und am Substrat haftende, aber freie Polymerketten in das umgebende Solvens übergehen. Ferner streben unterschiedliche Polymere eine Phasentrennung an, so daß auch dadurch freies PS mit der Zeit vollständig aus den Polymerbürsten entfernt wird.

Die Detektion von Poly(styrol) zuzuordnenden IR-Banden im FTIR-Spektrum des abgespaltenen Polymers nach einer gründlichen Entfernung freier PS-Ketten aus der Polymerhülle weist also auf eine Initiierung der Polymerisation durch das gepfropfte PMMA hin. Obwohl dessen Werte von \bar{M}_n und U eher auf ein unkontrolliertes Kettenwachstum schließen lassen, ist offenbar ein Teil der Halogentermini intakt geblieben, so daß PS kovalent gepfropft ist. Unvollständige Initiierungen haben zur Folge, daß terminierte Ketten neben längeren, mit einem zweiten Block versehenen Polymerketten, vorliegen. Eine zweite Möglichkeit ist die Initiierung einer Pfropfpolymerisation durch oberflächengebundene Initiatorgruppen, die zuvor keine Polymerisation von PMMA starteten. Dazu wäre es jedoch notwendig, daß die Initiatorgruppen zumindest für einige Zeit nicht von gepfropften PMMA-Ketten bedeckt werden, um eine Pfropfpolymerisation zu erlauben. Beide Umstände führen zu multimodalen Verteilungen.

Die Umhüllungen aus P(MMA-*b*-S) sind auf REM-Aufnahmen der Partikeloberflächen nicht sichtbar (Abbildung 111 und Abbildung 112). Die Oberflächen der Al₂O₃-P(MMA-*b*-S) unterscheiden sich dem Augenschein nach nicht von dem in Abbildung 101, S. 107 gezeigten Al₂O₃-PMMA 6-Partikel und dem in Abbildung 99, S. 107 abgebildeten Al₂O₃-Partikel.

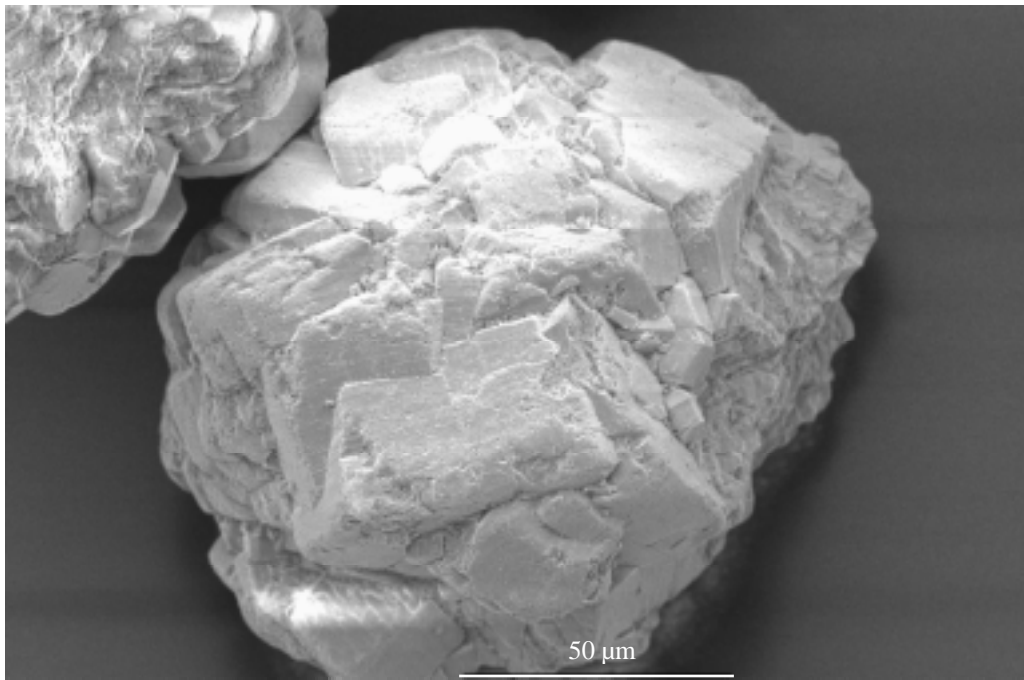


Abbildung 111: REM-Aufnahme eines Al₂O₃-P(MMA-*b*-S) I-Partikels, Vergrößerung: 650 x

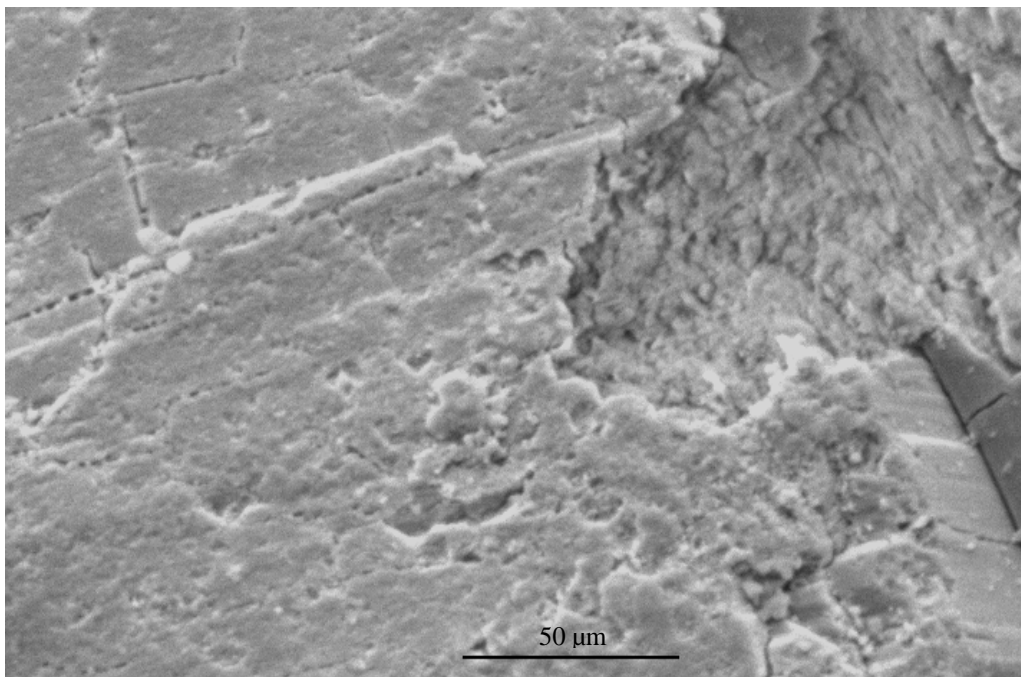


Abbildung 112: Detailansicht der Oberfläche eines Al₂O₃-P(MMA-*b*-S) I-Partikels
REM-Aufnahme, Vergrößerung: 5198 x

6.6 Pfpfung von Poly(styrol) auf Al₂O₃-InBr

Die Initiierung der Polymerisation von Poly(styrol) durch die Bromtermini von gepfropftem PMMA ist möglich, wie die Synthesen von Al₂O₃-P(MMA-*b*-S) (Kap. 6.5, S. 117) und SG3000-PS

(Kap. 5.7.2, S. 89) zeigen. Zum Vergleich werden **Al₂O₃-PS** dargestellt, indem PS auf Al₂O₃-InBr gepfropft wird. Die Reaktionsbedingungen entsprechen denen der Blockcopolymerisation von **Al₂O₃-P(MMA-*b*-S) 2** bei 100 °C.

Der Umsatz des frei entstandenen Polymers beträgt 56 %. Das von (1-Bromethyl)benzol **18** initiierte freie PS besitzt eine mit $\overline{M}_n=1840 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ niedrige mittlere Molmasse und eine enge Kettenlängenverteilung ($U=0,24$). Aus der geringen Uneinheitlichkeit ist zu schließen, daß im Reaktionsmedium Bedingungen herrschen, die eine ATRP erlauben.

Der Masseanteil der Polymerhülle am gepfropften Substrat ist, trotz Polymerisation ohne ein das Monomer verdünnendes Solvens, mit 8,54 % niedriger als auf Al₂O₃-PMMA-Präparaten, der auf diesen bis zu 17,18 % (**Al₂O₃-PMMA 10**) beträgt. Auch auf **SG3000-PS** ist der Gewichtsanteil der PS-Hülle mit 16,68 % bei einem Umsatz von 94 % deutlich höher.

Tabelle 27: Synthese von **Al₂O₃-PS**^{1,2}

Präparat	Al ₂ O ₃ -PS
Molares Verhältnis³ [mol] Styrol: CuBr: HMTETA: 18	100:1:1:1
Umsatz⁴ [%]	56
\overline{M}_n (freies Polymer, GPC⁵) [g·mol⁻¹]	1840
U (freies Polymer, GPC⁵)	0,24
FTIR-Detektion Polymerhülle	PS ? ⁶
Δm (TGA⁷) [%]	8,54
\overline{M}_n (abgespaltenes Polymer, GPC) [g·mol⁻¹]	n.b. ⁸
U (abgespaltenes Polymer, GPC)	n.b. ⁸
Dispergierbarkeit in Wasser/Toluol⁹	- / +
Benetzbarkeit mit Wasser/Toluol¹⁰	+ / +

¹ Zur Darstellung der als Substrat verwendeten Al₂O₃-InBr s. Kap. 6.2, S. 99

² Da PS auch auf SG3000-InBr gepfropft werden kann (**SG3000-PS**, S. 89), werden mit Initiator **6** versehene Al₂O₃-InBr statt „Al₂O₃-InCl“ verwendet

³ Reaktionsbedingungen: $m(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr})=2,008 \text{ g}$, $[\text{S}]=26,00 \text{ mmol}$, $[\text{CuBr}]=0,26 \text{ mmol}$, $[\text{HMTETA}]=0,26 \text{ mmol}$, $[\mathbf{18}]=0,26 \text{ mmol}$; 2 h rühren bei 100 °C

⁴ Bezogen auf das freie Polymer

⁵ RI-Detektor

⁶ Die FTIR-Banden weisen auf dem Al₂O₃-PS nur sehr geringe Intensitäten auf und sind irregulär verschoben

⁷ 140-685°C

⁸ Aufgrund der sehr geringen erhaltenen Menge konnte das abgespaltene PS nicht gereinigt und analysiert werden

⁹ Partikel sind dispergierbar, wenn sie einzeln im Solvens vorliegen; -=nicht dispergierbar, += dispergierbar

¹⁰ Das Präparat ist benetzbar, wenn es, zu einem Haufen geformt, einen Tropfen des Solvens aufnimmt; es ist nicht benetzbar, wenn das Material unter dem Solvenstropfen trocken bleibt; -= nicht benetzbar, +=benetzbar

Im FTIR-Spektrum der **Al₂O₃-PS** kann das PS nicht sicher nachgewiesen werden. Das Spektrum ist in Abbildung 113, S. 125 um das 2,5-fache vertikal gedehnt, um die Banden besser sichtbar zu machen. Mögliche Banden des PS sind gegenüber denen des frei entstandenen PS unregelmäßig um 4-10 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschoben. Prägnante Banden des PS fehlen teilweise, andere lassen sich nicht zuordnen. Mit Ausnahme der zum Substrat und zum Wasser gehörenden Banden, sind die Intensitäten der Banden nahe der Nachweisgrenze.

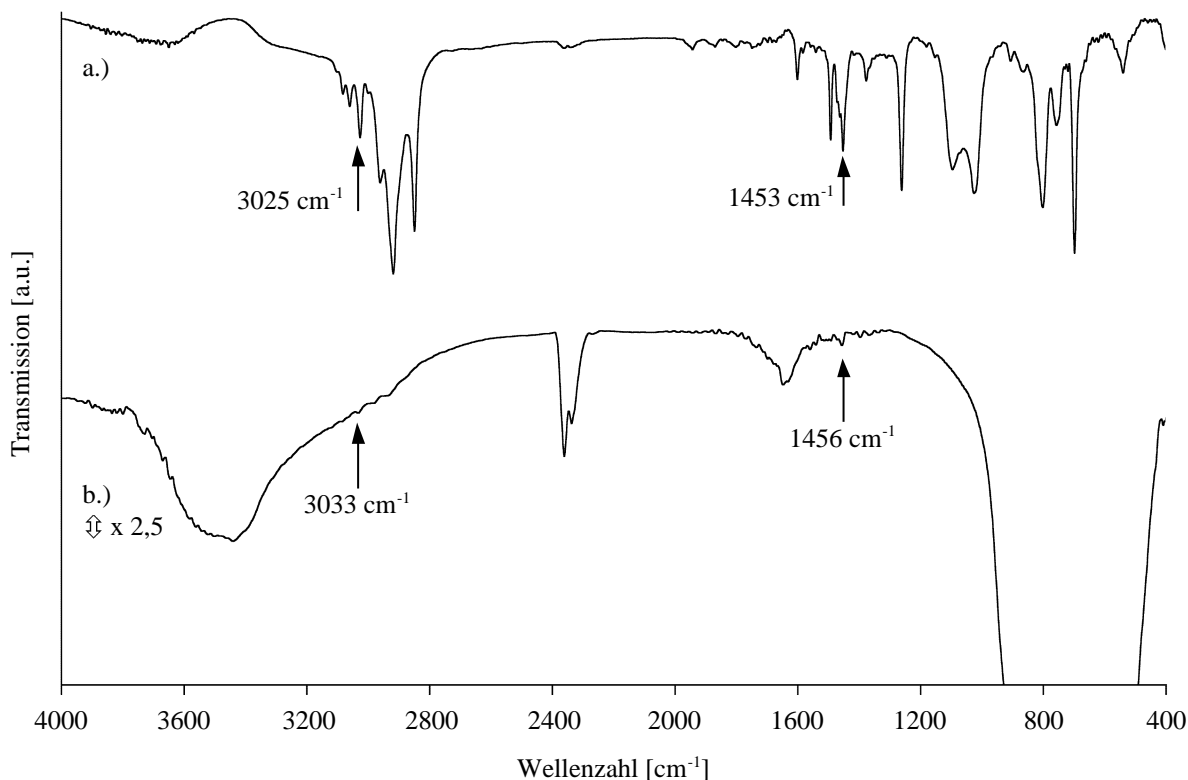


Abbildung 113: FTIR-Spektren a.) von Al_2O_3 -PS abgespaltenem PS, b.) von Al_2O_3 -PS
Spektrum b.) ist um den Faktor 2,5 vertikal gedehnt, um die Polymerbanden sichtbar zu machen

Die Bande der $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$ -Schwingung des freien Poly(styrol)s tritt bei 3025 cm^{-1} auf und ist die stärkste der aromatischen C-H-Schwingungen. Aryldoppelbindungen erzeugen $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom}})$ -Doppelbanden bei 1493 und 1452 cm^{-1} . Das auf Al_2O_3 -PS gepfropfte Polymer zeigt die genannten Banden bei 3033 und 1456 cm^{-1} . Ob die Verschiebungen durch Adsorptionseffekte des Polymers auf der Oberfläche hervorgerufen werden oder aufgrund der geringen Intensität verschoben erscheinen, ist unklar.

Das gepfropfte Substrat schwimmt im Gegensatz zum unbehandelten Material auf Wasser und ist in Toluol gut dispergierbar. Jedoch nimmt es, zu kleinen Haufen geformt, Wasser auf und besitzt dann eine feucht erscheinende Oberfläche. Es ist also wie die Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S) **1** mit Wasser benetzbar. In dieser Hinsicht unterscheidet es sich von den **SG3000-PS**. Auch Al_2O_3 -PMMA zeigen dieses Verhalten nicht, sie bleiben unter einem Wassertropfen völlig trocken und sind demnach hydrophob. Mit Toluol sind dagegen alle genannten Präparate benetzbar. Die Benetzbarkeit ist ein weiterer Beleg für die Pfropfung von PS, da die Eigenschaften der Partikeloberflächen in der genannten Weise verändert sind.

Die Isolierung des gepfropften Polymers durch Auflösen des Substrates mit Flußsäure ist trotz intensiven Waschens der wäßrigen und organischen Phase und der Feststoffrückstände unerwartet schwierig. Nur 5 % des mit TGA festgestellten Polymers können isoliert werden. Die IR-spektroskopische Untersuchung des erhaltenen Polymers zeigt, daß es PS ist. Jedoch ist es mit einer zweiten Substanz verunreinigt, die Alken- und C-O-Gruppen enthält. Die geringe Substanzmenge erlaubt keine Fällung oder weitere Reinigung, so daß Molmasse und Uneinheitlichkeit nicht bestimmt werden können.

Der geringe Anteil der Polymerhülle an der Gesamtmasse der Al_2O_3 -PS und die schlechte Nachweisbarkeit des gepfropften PS in FTIR-Spektrum legen nahe, daß die Oberfläche des Substra-

tes nicht gänzlich mit Polymer bedeckt ist. Der Grund ist wahrscheinlich die unvollständige Initiierung durch die oberflächengebundenen Initiatoren. ATRP-Initiatoren sollten, um quantitativ initiieren zu können, eine vergleichbare Reaktivität wie die radikalischen Kettenenden haben⁷⁴. Den wachsenden Polymerketten strukturell ähnliche Initiatoren sind daher besonders geeignet. Das verwendete Al_2O_3 -InBr ist mit 2-Brom-2-methylpropionsäuregruppen als Initiatoren versehen worden. Deren Struktur entspricht dem Aufbau der Halogenendgruppen wachsender PMMA-Ketten und sind daher für die Polymerisationen von Methylmethacrylaten besonders geeignet. Styrol und Poly(styrol) unterscheiden sich erheblich von MMA, so daß vermutlich nur ein Teil der gepfropften Initiatoren Poly(styrol)ketten starten konnte.

6.7 Fazit der Pfropfung von Alumina B Activity Super I und Vergleich mit gepfropften Glaskugeln

Auf *Alumina B Activity Super I* sind Pfropfpolymerisationen mit MMA und Styrol möglich. Es gelang jedoch nicht, ein gepfropftes Polymer zu erhalten, dessen Uneinheitlichkeit unter der für „lebend“/kontrolliert gewachsene Polymere definierten Grenze^{16,84c} von $U \leq 0,5$ liegt. Mit Ausnahme der Experimente **Al₂O₃-PMMA 2** ($U=0,50$), **Al₂O₃-PMMA 9** ($U=0,55$) und **Al₂O₃-PMMA 10** ($U=0,54$) sind die Uneinheitlichkeiten mit $U=0,75-1,64$ (Al_2O_3 -PMMA) sowie $U=1,14$ und $3,27$ (Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S)) erheblich höher. Auch sind die ermittelten Molmassen der gepfropften Polymere durchgehend höher als die der im gleichen Ansatz durch freien Initiator entstandenen Polymere. Gleiches gilt für die Uneinheitlichkeiten.

Die niedrigen Uneinheitlichkeiten der freien Polymere belegen, daß die Reaktionsbedingungen in den durchgeführten Experimenten Polymerisationen nach dem ATRP-Mechanismus erlauben. Molmassen und Uneinheitlichkeiten der abgespaltenen Polymerhüllen zeigen dagegen, daß die *Grafting From*-Polymerisationen auf den Partikeloberflächen des *Alumina B Activity Super I* schlecht bis gar nicht kontrolliert verlaufen. Dies haben sie mit den Pfropfpolymerisationen auf den *Micro Glass Beads* und den *Spheriglass 3000*-Glaskugeln gemeinsam (Ausnahmen: **SG3000-PMMA 7** ($U=0,42$) und **SG3000-PMMA 8** ($U=0,34$) in Kap. 5.7.1, S. 82).

Alumina B Activity Super I wurde als Substrat gewählt, da seine spezifische Oberfläche erheblich größer als die der Glaskugeln ist und es aus einem anderen Material besteht, dabei jedoch mehrere Gemeinsamkeiten mit den verwendeten Glaskugeln aufweist. Die Gemeinsamkeiten sind:

- *Micro Glass Beads/Spheriglass 3000* und *Alumina B Activity Super I* besitzen vergleichbare Partikeldurchmesser im Mikrometerbereich
- *Alumina B Activity Super I* ist ein Aluminiumoxid, das wie SiO_2 /Glas über oberflächengebundene Hydroxylgruppen verfügt^{47,48} – es läßt sich wie Glas mit APS unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen mit APS silanisieren
- Al_2O_3 -APS läßt sich unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen wie SG3000-APS mit Initiatorgruppen funktionalisieren und mit Polymer pfropfen

Das *Alumina B Activity Super I* besitzt mit $A=188,5-200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ eine erheblich größere Oberfläche als die verwendeten Glaskugeln bei ähnlichen Partikeldurchmessern (*Alumina B Activity Super I*: 50-200 μm , *Micro Glass Beads*: $\approx 70 \mu\text{m}$, *Spherglass 3000*: 12-26 μm)*. Es wäre daher zu erwarten, daß viel mehr immobilisierte Initiatorgruppen auf den Al_2O_3 -InBr zur Verfügung stehen als auf den SG3000-InBr und $\text{MGB-O}_{3-n}\text{Si}(\text{CH}_3)_n\text{C}_{11}\text{H}_{22}$ -InBr ($n=0-2$). Das Konzentrationsverhältnis [Monomer]/[immobilisierte Initiatorgruppen] beim Polymerisationsstart könnte darum niedrig genug sein^{152c,154}, um Pfpolymerisationen nach dem ATRP-Mechanismus zu erlauben.

Die Molmassen und Uneinheitlichkeiten der gepfropften Polymere zeigen jedoch, daß das Konzentrationsverhältnis [Monomer]/[immobilisierte Initiatorgruppen] trotz Gegenwart eines freien Initiators auch auf den Al_2O_3 -InBr offenbar doch nicht niedrig genug ist, um „lebende“/kontrollierte Pfpolymerisationen zu ermöglichen. Die hohe spezifische Oberfläche ist vermutlich nicht ausschließlich auf die äußere Oberfläche der kantigen Partikel, sondern auf die innere Oberfläche der Poren des Materials zurückzuführen. Damit sind nicht die gesamten $188,5-200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ des *Alumina B Activity Super I* für *Grafting From*-Polymerisationen verfügbar. Die Poly(APS)schicht auf den Partikeln könnte nicht allzu große Poren überdecken und verschließen, so daß letztendlich auf einer kleineren Oberfläche Initiatorgruppen immobilisiert und Pfpolymerisationen initiiert werden als das Material eigentlich aufweist. Dennoch ist die verfügbare Oberfläche groß genug, um ohne Vorbehandlung des *Alumina B Activity Super I* ähnlich hohe Belegungen mit PMMA (bis zu 17,18 %, **Al_2O_3 -PMMA 10**) zu erreichen wie auf den SG3000-PMMA (bis zu 15,68 %, **SG3000-PS**), welche eine Vorbehandlung benötigen (Kap. 5.1, S. 31).

Trotz Variation vieler Parameter der in dieser Arbeit durchgeführten *Grafting From*-Polymerisationen (vgl. Kap. 5.8, S. 92) verlaufen die Pfpolymerisationen auf den verwendeten, relativ großen Partikeln schlecht kontrolliert und sind kaum reproduzierbar. Polymerisationen auf Substraten mit geringerem Durchmesser wie Silika^{17a-b,143b}, delaminierte Montmorillonitpartikel¹⁴⁴ und Nanopartikel^{18,19,151} sind in der Literatur beschrieben und verlaufen dagegen gut kontrolliert.

Aus diesem Unterschied sowie den von PATTEN et al.^{152c,154} und EASTMOND et al.¹⁷⁶ gemachten Beobachtungen ist zu schließen, daß die Partikelgröße einen wesentlichen Einfluß auf die Qualität der oberflächennahen Reaktionsbedingungen hat. Das Konzentrationsverhältnis [Monomer]/[immobilisierte Initiatorgruppen] ist auf Partikeln im Mikrometerbereich trotz Gegenwart eines freien Initiators als Quelle für zusätzlichen Deaktivator-Komplex zu groß um eine „lebende“/kontrollierte Pfpolymerisation zu ermöglichen. Nach Berichten von PATTEN et al.^{152c,154} sind bereits Durchmesser von 75 nm (MMA) bzw. 300 nm (Styrol) auf SiO_2 -Nanopartikeln groß genug, um *Grafting From*-ATRP unkontrolliert verlaufen zu lassen und das Verhältnis [Monomer]/[immobilisierte Initiatorgruppen] auf Werte von 800 steigen zu lassen. Selbst freie radikalische Polymerisationen gepfropfter Polymerketten scheinen durch große Partikeldurchmesser gestört zu werden. EASTMOND et al.¹⁷⁶ beobachtet, daß auf mehreren Mikrometern großen Glaskugeln frei radikalisch gepfropfte PMMA-Ketten breitere Kettenlängenverteilungen aufweisen als in Lösung initiierte Polymere. Er erklärt dies mit Abweichungen des Wachstums gepfropfter Polymerketten von der Kinetik der freien radikalischen Polymerisation. Demnach führen Kombinations- und Transferreaktionen zu unterschiedlich langen und teilweise verzweigten PMMA-Ketten.

* *Spherglass 3000*: $A=1,05-1,75 \text{ m}^2\cdot\text{g}$, *Micro Glass Beads*: mit BET-Methode nicht bestimmbar.

7. Zusammenfassung

Die in der vorliegenden Arbeit auf mikroskopischen Partikeln durchgeführten Pfpolymerisationen erzeugen bis auf zwei Ausnahmen nur unkontrolliert gewachsene Polymerhüllen. Die Molmassen und Uneinheitlichkeiten der in den Experimenten durch freie Initiatoren entstandenen Polymere belegen jedoch, daß die Reaktionsbedingungen der Experimente kontrolliertes Wachstum in Lösung nach dem ATRP-Mechanismus zulassen. Um gepfropfte Polymere mit enger Kettenlängenverteilung und vorgegebener Molmasse zu synthetisieren, werden die Reaktionsparameter umfassend variiert.

So zeigt sich, daß unbehandelte *Micro Glass Beads* und *Spherglass 3000* aufgrund ihres großen Volumens und der glatten Glasoberfläche bezogen auf 1 g Substrat offenbar zu wenige Silanolgruppen besitzen, um nachweisbare Mengen von Polymer auf ihnen zu pfpfen. Daher ist eine Vorbehandlung notwendig, die die Zahl der Silanolgruppen erhöht, die Glassubstrate aber nicht zerstört. Eine Vorbehandlung in siedender, wäßriger, 4 M Natronlauge von maximal 60 min ist optimal. Auf so vorbehandelten Glaskugeln kann genügend Initiator immobilisiert werden, um nachweisbare Mengen an Polymer zu pfpfen. Ein niedriges Verhältnis von Monomer zu Initiator ist notwendig^{152a,154}, um Pfpolymerisationen „lebend“/kontrolliert verlaufen zu lassen. Es muß also möglichst viel Initiator immobilisiert werden, da mikroskopische Glaskugeln eine nur geringe Oberfläche zur Verfügung stellen (s.o.). Eine Maßnahme mehr Initiator abzuscheiden, ist die Verwendung von Initiatormolekülen mit zwei (2-Brom-2-methylpropionsäure-(11'-dichlormethylsilyl-undecyl)ester **13**) oder drei (Poly(APS)) bindungsfähigen, hydrolysierbaren Chlorsilan- bzw. Methoxysilangruppen in der Ankergruppe. Diese sind, im Gegensatz zu Initiatormolekülen mit nur einer Chlorsilangruppe (**12**), zur Bildung von Poly(siloxan)ketten bzw. -netzwerken fähig.

Die schrittweise Immobilisierung des Initiators auf der Partikeloberfläche ist eine präparativ einfache Möglichkeit, mit Initiatorkopfgruppen funktionalisierte Substrate mit kommerziell erhältlichen Komponenten darzustellen. Dies wird durch die Silanisierung des Substrates mit APS und anschließender Umsetzung der Amingruppen des Poly(APS) mit dem Säurebromid der Initiatorkopfgruppen erreicht.

Um „lebend“/kontrolliert gewachsene Polymerhüllen zu pfpfen, werden ebenfalls Katalysatoren, Monomere und Solvenzien sowie der Zusatz von freiem Initiator und Deaktivator komplex variiert. Auf *Micro Glass Beads* können keine Polymere mit engen Kettenlängenverteilungen gepfropft werden. Es gelingt jedoch mit zwei *Spherglass 3000*-Präparaten (**SG3000-PMMA 7**: U(abgespaltenes PMMA)=0,42; **SG3000-PMMA 8**: U(abgespaltenes PMMA)=0,34), die zu SG3000-P(MMA-*b*-S) gepfropft wurden. Diese Ergebnisse können jedoch nicht wiederholt werden.

Um zu prüfen, ob, wie von PATTEN et al.^{152a,154} und EASTMOND et al.¹⁷⁶ berichtet, die Größe der Substratpartikel die Pfpolymerisation beeinflusst, wird *Alumina B Activity Super I* als alternatives Substrat mit vergleichbarer Partikelgröße verwendet. Nur einmal gelingt es, Polymere mit $U \leq 0,5$ auf dieses Substrat zu pfpfen (**Al₂O₃-PMMA 2**: U(abgespaltenes PMMA)=0,50). Die geringe verfügbare Oberfläche mikroskopischer Partikel dürfte Ursache für die unkontrollierten Pfpolymerisationen sein. Dies deckt sich mit Beobachtungen von PATTEN et al.^{152c,154} und EASTMOND et al.¹⁷⁶. Die gepfropften, aktiven, wachsenden Polymerketten sind auf den Partikelober-

flächen räumlich eng benachbart. Ihnen steht daher eine nur geringe, lokale Konzentration von Deaktivator-Komplex gegenüber, so daß wachsende Kettenenden viele Monomermoleküle addieren können, bevor sie durch Rückübertragung des Halogenatoms vom Deaktivator-Komplex deaktiviert werden. Ferner schirmen wachsende Polymerketten andere Initiatoren und inaktive Ketten sterisch ab, so daß der Zugang für Monomer und Aktivator/Deaktivator zu diesen erschwert wird^{152a,154}. Daraus resultieren gepfropfte Polymerketten mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden.

Es ist trotzdem möglich $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ **1** und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ **2** darzustellen. Die gepfropften Polymere der $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA}$ -Makroinitiatoren besitzen jedoch hohe Uneinheitlichkeiten ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA}$ **6**: $U(\text{abgespaltenes PMMA})=1,59$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA}$ **7**: $U(\text{abgespaltenes PMMA})=0,81$). Die Kettenlängenverteilungen der beiden abgespaltenen $\text{P(MMA-}b\text{-S)}$ -Hüllen sind daher ebenfalls sehr breit ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ **1**: $U=3,27$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P(MMA-}b\text{-S)}$ **2**: $U=1,14$). Daraus ist zu schließen, daß zumindest ein Teil der Halogenendgruppen der gepfropften PMMA-Ketten während der Polymerisation erhalten bleibt, der Rest jedoch unkontrolliert wächst oder einige, freiliegende, erhalten gebliebene Initiator-Kopfgruppen auf der Oberfläche Pfropfpolymerisationen von PS starten.

Die Initiatoren werden durch Silanisierung der Substrate immobilisiert. Es ist bekannt, daß das zur Silanisierung verwendete Solvens Einfluß auf die Struktur der Poly(siloxan)schichten hat^{11,53}. Das unpolare Toluol führt zu voluminösen, lockeren¹⁷³ und polares EtOH/H₂O zu ebenmäßigen, kompakten¹⁷⁴ Poly(siloxan)schichten. In dieser Arbeit wird sowohl in abs. Toluol als auch in EtOH/H₂O silanisiert. Die Untersuchung von SG3000-PMMA zeigt keine eindeutige Abhängigkeit der Beladung mit Polymer von dem verwendeten Silanisierungssolvens. Dies ist vermutlich auf die leicht unterschiedlichen Konzentrationen von 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid zurückzuführen. In Toluol silanierte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-InBr}$ -Partikel besitzen jedoch mehr Initiator-Kopfgruppen auf ihrer Oberfläche als in EtOH/H₂O silanierte. Der am $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PMMA}$ festgestellte Trend entspricht somit den in der Literatur gemachten Angaben^{11,53,173,174}.

Weitere Arbeiten zu *Grafting From*-Atom Transfer Radikal Polymerisationen auf mikroskopischen Partikeln sind notwendig, um die Reproduzierbarkeit und Materialeigenschaften der Polymerhüllen zu verbessern. Der darauffolgende Schritt könnte die Immobilisierung von Polymerhüllen mit funktionellen Gruppen sein, um Partikel mit aktiven, steuerbaren Oberflächen zu realisieren.

8. Experimenteller Teil

8.1 Eingesetzte Materialien

8.1.1 Verwendete Substrate

Die als *Micro Glass Beads* bezeichneten Glaskugeln sind vom *Technion-Israel Institute of Technology, Haifa* zur Verfügung gestellt worden. Der durch die Bildanalyse von 32 Glaskugeln bestimmte mittlere Durchmesser liegt bei 70 μm . Die oberflächennahe Zusammensetzung wurde durch EDX-Messungen bestimmt. Die Zusammensetzung ähnelt der in Tabelle 1, S. 3 für Kalk-Natrongläser genannten.

Tabelle 28: Oberflächennahe Materialzusammensetzung von *Micro Glass Beads*¹

Detektiertes Element ^{1,2}	Anteil des Elementes [Gew-%]	Anteil des Elementes [Atom-%]
O	57,53	68,64
Si	27,05	18,38
Na	7,50	6,22
Ca	4,51	2,15
Mg	1,04	0,81
C ³	2,39	3,80

¹ Bestimmt mit EDX

² Zusammensetzung der Oberfläche und oberflächennaher Schichten

³ Kohlenstoff kann durch anhaftendes organisches Material und Carbonate vorhanden sein

Die Glaskugeln des Typs *Spheriglass 3000* wurden von der Firma *Potters-Ballotini GmbH, Kirchheimbolanden* freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Sie bestehen aus Kalk-Soda-Glas (A-Glas). Die technischen Spezifikationen sind den detaillierten Herstellerangaben entnommen.

Tabelle 29: Materialeigenschaften von *Spheriglass 3000*¹

Mittlerer Durchmesser ² [μm]	12-26
Durchmesser ² von 90 % der <i>Spheriglass 3000</i> [μm]	0,8-70
Spezifische Oberfläche [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	1,05-1,75
Spezifische Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	2,45-2,55
Erweichungstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	740
Härtegrad nach Mohs	6,0

¹ Herstellerangaben

² Die Partikelgrößen wurden mit einem CILAS-Teilchenmeßgerät bestimmt

Tabelle 30: Materialzusammensetzung von *Spheriglass 3000* (Herstellerangaben)

Oxid	Anteil des Oxides am Glas [%]
SiO ₂	72,5
Na ₂ O	13,7
CaO	9,8
MgO	3,3
Al ₂ O ₃	0,4
FeO/Fe ₂ O ₃	0,2
K ₂ O	0,1
B ₂ O ₃	0,0

Das verwendete Aluminiumoxid ist ein Chromatographiematerial der Firma *ICN Biomedicals Inc.*, Irvine CA, USA und wird unter dem Namen *ICN Alumina B Activity Super I* vertrieben. Die genannten Materialeigenschaften beruhen auf Herstellerangaben und eigenen Messungen.

Tabelle 31: Materialeigenschaften von *ICN Alumina B Activity Super I*

Partikeldurchmesser ¹ [µm]	50-200
Spezifische Oberfläche ¹ [m ² *g ⁻¹]	200
Spezifische Oberfläche (BET ²) [m ² *g ⁻¹]	188,5
Schüttgewicht ¹ [g*mL ⁻¹]	0,8
Gewichtsverlust ^{1,3} [%]	1,0–1,3
Anteil Al (EDX ²) [Atom-%]	29
Anteil O (EDX ²) [Atom-%]	71

¹ Herstellerangaben

² Eigene Messung

³ 1000 °C/12 h

Tabelle 32: Röntgen Pulverdiffraktometrie-Messung von unbehandeltem *Alumina B Activity Super I*

Peak [2 θ]	7,63	8,65	18,86	36,84	37,53	39,59
Abs. Intensität	161	149	88	84	85	73
Peak [2 θ]	41,69	42,17	42,76	45,70	60,35	67,28
Abs. Intensität	62	74	63	90	45	127

8.1.2 Verwendete Chemikalien

Aceton	Acros	>99 %
Aliquat 336	Acros	97 %
<i>Alumina B Activity Super I</i>	ICN	
3-Aminopropyltrimethoxysilan	Acros	95 %
2,2'-Bipyridin	Fluka	>98 %
(1-Bromethyl)benzol	Acros	97 %
N-Butyl-2-pyridylmethanimin (BPMA)	H. Böttcher	dest.
2-Brom-2-methylpropionsäurebromid	Acros	97 %
2-Brom-2-methylpropionsäureethylester	Fluka	98 %
Calciumhydrid	Fluka	>97 %
Chlordimethylsilan	Fluka	≈96 %
Chloroform	Acros	>99 %
Dichlormethylsilan	Fluka	96 %
Diethylether	Hüls	stab.
Dimethoxyethan	Acros	>99 %
Dioxan	BASF	tech.
Diphenylether	Acros	p.a.
Ethanol	Riedel-de-Haën	rein
Flußsäure	Fluka	40 % in Wasser
Hexachloroplatinsäure $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	Degussa	10 % Pt-Gehalt
1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetraamin (HMTETA)	Aldrich	97 %
Kupfer(I)bromid	Fluka	99 %
Methanol	BASF	rein
Methylmethacrylat (MMA)	Degussa AG/Acros/ Röhm GmbH	99%
Molekularsieb (4Å, 8-10 Mesh)	Acros	
Natriumchlorid	Solvay	tech.
Natriumhydrogencarbonat	Fluka	tech.
Natriumhydroxid	Fluka	tech.
Natriumsulfat x Hydrat	Riedel-de-Haën	p.a.
Petrolether	Raab Karcher	rein
Salzsäure	Bayer	>35 %
Schwefelsäure	Bayer/Acros	tech./p.a.
Silika (Kieselgel)	J.T. Baker	30-80 µm
Styrol	BP Chemicals	stab.
Tetradecanol	Fluka	99 %
Tetrahydrofuran	BASF	rein
Toluol	BRENNTAG	rein
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure Monohydrat	Riedel-de-Haën	99 %
Trichlorsilan	Acros	99 %
Triethylamin	BASF AG/Acros	99 %
10-Undecenol	Fluka	97 %

Sofern nicht anders angegeben, werden die verwendeten Substanzen ohne weitere Reinigung eingesetzt oder nach gängigen Verfahren gereinigt¹⁹².

Vor der Verwendung von CuBr müssen CuBr₂-Spuren entfernt werden. Nach der Methode von WYCOFF und KELLER¹⁹³ wird CuBr in Eisessig gerührt und die überstehende Lösung nach einiger Zeit dekantiert. Dies ist so oft zu wiederholen, bis die überstehende Lösung nicht mehr grün ist. Das CuBr sollte immer mit Flüssigkeit bedeckt sein, um Oxidation durch Luftsauerstoff zu vermeiden. Das nahezu farblose Salz wird mit abs. Ethanol und abs. Diethylether vom Eisessig befreit und im Vakuumofen bei 100 °C getrocknet. CuBr muß unter Inertgas und Lichtschutz aufbewahrt werden.

Styrol und Methylmethacrylat werden unter Inertgasatmosphäre 12 h über Calciumhydrid gerührt, dann bei reduziertem Druck (100 mbar) destilliert und bei -30 °C unter Inertgas gelagert.

8.1.3 Trocknung der Lösemittel

Tetrahydrofuran, Diethylether, Dioxan und Petrolether werden destilliert und anschließend mindestens 24 h über Natriumdraht zum Sieden erhitzt. Zur Kontrolle des Wassergehaltes wird Benzophenon zugesetzt. Unmittelbar vor ihrer Verwendung werden die Lösemittel abdestilliert.

Triethylamin wird unter einer Inertgasatmosphäre bei Normaldruck destilliert, 12 h über Calciumhydrid gerührt und erneut wie beschrieben destilliert. Die Aufbewahrung erfolgt unter Inertgas und Lichtschutz bei RT.

Zur Trocknung von Toluol wird dieses mindestens 24 h über Natrium zum Sieden erhitzt.

8.2 Vorbehandlung der Glaskugeln

8.2.1 Allgemeine Vorschrift zur Vorbehandlung von Glaskugeln in Natronlauge

Die Glaskugeln werden in siedender, wäßriger, 4 M NaOH-Lösung zusammen mit einigen Siedesteinen erhitzt. Nach der vorgegebenen Zeit (*Micro Glass Beads*: 4 h, *Spheriglass 3000*: 15-240 min) werden die Glaskugeln im Büchner-Trichter mit deion. Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr basisch ist. Die Neutralisation kleiner Substratmengen von 1-2 g dauert bereits mehrere Stunden. Größere Mengen von Glaskugeln müssen daher durch wiederholtes Dekantieren überstehenden Wassers vorgereinigt werden. Die Neutralisation von ca. 10 g Glaskugeln benötigt etwa 48 h. Anschließend werden die vorbehandelten Glaskugeln mit Aceton gespült (15-20 mL pro 1 g Glaskugeln) und für 12 h an der Luft bei 120 °C getrocknet.

Micro Glass Beads

FTIR (KBr-Preßling) [cm⁻¹): 3449 s/b, 1638 m/b, 973 ss/b, 669 m/b, 448 s/b

Spheriglass 3000

FTIR (KBr-Preßling) [cm⁻¹): 3690 w, 3444 s/b, 1636 m, 977 s/b, 766 m, 667 m

8.2.2 Vergleich unterschiedlich vorbehandelter Glaskugeln und deren Pfropfung mit PMMA

8.2.2.1 Vorbehandlung von Spheriglass 3000 mit deion. Wasser (SG3000 2)

Vorbehandlung

In 75 mL deion. Wasser werden 10,00 g *Spheriglass 3000* 1 h auf 100 °C erhitzt. Anschließend wird das Substrat in einem Büchner-Trichter mit 100 mL deion. Wasser gewaschen. Mit 150 mL dest. Aceton wird Wasser aus der Probe grob entfernt. Die Glaskugeln trocknen dann 48 h bei 120 °C im Vakuum.

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3436 s/b, 1631 m, 1042 s/b, 777 m
 Δm_{TGA} : 1,98 % (30-685 °C)

Silanisierung mit APS

In einem ausgeheizten Schlenk-Kolben werden 9,01 g vorbehandelte Glaskugeln, 16 mL abs. Toluol und 1,59 mL (1,61 g, 9,01 mmol) APS 24 h bei 90 °C gerührt. Die SG3000-APS werden zur Aufarbeitung mit 40 mL Toluol und 40 mL Aceton in einem Glasfiltertiegel gespült. Die Glaskugeln werden 20 min bei 120 °C an der Luft erhitzt, um die abgeschiedene Poly(siloxan)schicht nachträglich zu vernetzen.

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3445 s/b, 1635 m/b, 1040 ss/b, 770 m/b, 479 s/b

Das Silan kann nicht nachgewiesen werden.

Immobilisierung der Initiatorkopfgruppen

In 10 mL abs. THF werden 8,84 g SG3000-APS und 3,21 mL (2,34 g, 23,14 mmol) abs. Et_3N unter Inertgasatmosphäre vorgelegt. Unter langsamen Rühren und Lichtausschluß werden, gelöst in 5 mL abs. THF, 2,20 mL (4,09 g, 17,80 mmol) 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid **6** tropfenweise zugegeben. Der Ansatz wird 12 h ohne Rühren stehen gelassen. Zur Aufreinigung werden die SG3000-InBr 3 x mit 40 mL dest. THF, 2 x mit 40 mL dest. EtOH, 3 x mit 50 mL EtOH/ H_2O (1:1 v/v, pH=3), 3 x mit 50 mL EtOH/ H_2O (1:1 v/v, pH=7), 2 x mit 40 mL dest. EtOH und 2 x mit 40 mL DE in dieser Reihenfolge in einem Glasfiltertiegel gespült.

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3419 s/b, 1618 m/b, 1036 ss/b, 776 m/b, 475 s/b

Die Initiatorgruppen können nicht nachgewiesen werden.

Pfropfung mit PMMA

In einem ausgeheizten Schlenk-Rohr werden 1,00 g der oben beschriebenen SG3000-InBr, 0,045 g (0,31 mmol) CuBr und 0,007 g (0,016 mmol) [Cu^{II}HMTETA]Br₂ vorgelegt. Das Gefäß wird zur Entfernung von O₂ 5 x evakuiert und mit Argon belüftet. Alle Flüssigkeiten werden vor der Zugabe entgast oder sind entgast gelagert worden. Dest. Aceton wird zusätzlich über Molekularsieb gelagert. Neben 1,00 mL (0,94 g, 9,42 mmol) MMA und 0,09 mL (0,07 g, 0,31 mmol) HMTETA **3** werden 0,67 mL dest. Aceton hinzugegeben. Der Ansatz wird einige Minuten gerührt, bis der Kolbeninhalt homogen ist. Danach werden 0,05 mL (0,06 g, 0,31 mmol) **17** als freier Initiator zugespritzt. Der Ansatz wird 4 h bei 60 °C vorsichtig gerührt. Durch Zugabe von dest. THF wird die Reaktion gestoppt. Reste der Katalysatorkomplexe werden durch abfiltrieren und spülen der Glaskugeln mit Toluol und MeOH von den Partikeloberflächen entfernt. Die farblosen Glaskugeln werden 24 h mit einer Soxhlet-Extraktion in THF gewaschen, um nicht angebundenes Polymer zu entfernen. Das freie PMMA wird über eine kurze Silikagelsäule geleitet, um Katalysatorkomplexe abzutrennen. Das freie PMMA wird im Vakuum vom Solvens befreit.

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm⁻¹]: 3449 m/b, 2928 w, 2857 w, 1341 w, 1051 ss/b, 945 s/b,
777 s/b, 482 s/b

Δm_{TGA} : 0,44 % (300-680 °C)

Auf den Glaskugeln ist nach der Pfropfung kein PMMA nachweisbar.

Freies Polymer

FTIR (Film) [cm⁻¹]: 3427 ss/b, 2953 ss, 1731 ss, 1444 s, 1365 m, 1243 m, 1185 m,
1037 m, 921 m, 854 m, 751 m

Das freie Polymer ist PMMA.

8.2.2.2 Vorbehandlung von Spherglass 3000 mit Piranha-Lösung (SG3000 3)

Vorbehandlung

Zur Herstellung von Piranha-Lösung werden wäßrige, 35 %-ige Wasserstoffperoxid-Lösung und konz. Schwefelsäure im Volumenverhältnis 1:2 vorsichtig gemischt. In 20 mL Piranha-Lösung werden 10,06 g *Spherglass 3000* für 1 h bei RT stehen gelassen. Dann werden die Glaskugeln in einem Büchner-Trichter mit deion. Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral ist. Mit 150 mL dest. Aceton wird Wasser aus dem Material grob entfernt. Die Glaskugeln trocknen dann 48 h bei 120 °C im Vakuum.

FTIR (KBr-Preßling) [cm⁻¹]: 3413 s/b, 1635 m, 1027 s/b, 755 m, 474 m

Δm_{TGA} : 0,50 % (30-685 °C)

Silanisierung mit APS

Die Reaktionsbedingungen der Silanisierung entsprechen jenen der Silanisierung von **SG3000 2**.

Einwaage **SG3000 3**: 9,10 g
Einwaage APS: 1,60 mL (1,63 g, 9,10 mmol)

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3419 s/b, 1618 m/b, 1039 ss/b, 775 m/b, 481 s/b

Das immobilisierte Silan kann nicht nachgewiesen werden.

Immobilisierung der Initiatorkopfgruppen

Die Reaktionsbedingungen entsprechen jenen der Immobilisierung auf **SG3000 2**.

Einwaage SG3000-APS: 8,60 g
Einwaage abs. Et_3N : 3,21 mL (2,34 g, 23,14 mmol)
Einwaage **6**: 2,20 mL (4,09 g, 17,80 mmol)

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3418 s/b, 1618 m/b, 1042 ss/b, 776 m/b, 479 s/b

Die immobilisierten Initiatorgruppen können nicht nachgewiesen werden.

Pfropfung mit PMMA

Die Reaktionsbedingungen und Einwaagen der Edukte (außer SG3000-InBr) entsprechen jenen der Pfropfung von **SG3000 2**.

Einwaage SG3000-InBr: 1,010 g

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3448 m/b, 1047 ss/b, 772 s/b, 482 s/b

Δm_{TGA} : 0,53 % (200-680 °C)

Auf den Glaskugeln kann nach der Pfropfung kein PMMA nachgewiesen werden.

Freies Polymer

FTIR (Film) [cm^{-1}]: 3437 m/b, 2995 s, 2951 ss, 2852 m, 1731 ss, 1485 s, 1450 s,
1388 m, 1274 s, 1242 s, 1193 ss, 1150 ss, 988 m, 844 m, 750 m

Das freie Polymer ist PMMA.

8.2.2.3 Vorbehandlung von Spherglass 3000 mit 4 M Natronlauge (SG3000-OH 4)

Vorbehandlung

10,03 g der SG3000 werden wie in Kap. 8.2.1, S. 133 beschrieben 1 h in siedender, wäßriger, 4 M Natronlauge vorbehandelt und mit deion. Wasser neutral gewaschen.

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3687 w, 3444 s/b, 1636 m/b, 977 ss/b, 777 w/b, 667 w/b
 Δm_{TGA} : 4,66 % (30-680 °C)

Silanisierung

Die Reaktionsbedingungen entsprechen jenen der Silanisierung von **SG3000 2**.

Einwaage SG3000-OH: 7,02 g
 Einwaage APS: 1,25 mL (1,26 g, 7,02 mmol)
 Volumen Toluol: 13 mL

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3688 w, 3425 s/b, 1634 m/b, 1503 w/b, 977 ss/b, 772 m/b,
 677 w/b, 454 ss/b

Das immobilisierte Silan kann nicht nachgewiesen werden.

Immobilisierung der Initiatorkopfgruppen

Die Reaktionsbedingungen entsprechen jenen der Immobilisierung auf **SG3000 2**.

Einwaage SG3000-APS: 6,50 g
 Einwaage abs. Et_3N : 2,34 mL (1,71g, 16,90 mmol)
 Einwaage **6**: 1,61 mL (2,99 g, 13,00 mmol)
 Volumen abs. THF: 11,00 mL
 FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3420 s/b, 1638 m/b, 1535 w, 1440 w, 967 ss/b, 769 m/b,
 669 w/b, 452 s/b

Die immobilisierten Initiatorgruppen können nicht nachgewiesen werden.

Pfropfung mit PMMA

Die Reaktionsbedingungen und Einwaagen der Edukte (außer SG3000-InBr) entsprechen jenen der Pfropfung von **SG3000 2**.

Einwaage SG3000-InBr: 0,999 g

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3423 m/b, 2996 w, 2853 w, 1735 m, 1657 m/b, 1191 w,
 1147 w, 978 ss/b, 770 m/b, 489 ss/b

Δm_{TGA} : 7,42 % (200-680 °C)

Auf den Glaskugeln kann nach der Pfropfung kein PMMA nachgewiesen werden.

Freies Polymer

FTIR (Film) [cm^{-1}]: 3423 m/b, 2953 ss, 1731 ss, 1448 s, 1384 m, 1243 s, 1152 ss, 1070 s, 1037 s, 991 m, 844 m, 751 m

Das freie Polymer ist PMMA.

8.2.3 Vergleich unterschiedlicher Konzentrationen der Natronlauge

8.2.3.1 Vorbehandlung mit 0,1 M Natronlauge (SG3000-OH 1) und Pfropfung mit PMMA

Vorbehandlung

In 50 mL siedender, wäßriger, 0,1 M NaOH-Lösung werden 10,00 g SG3000 zusammen mit einigen Siedesteinen vorbehandelt. Nach 15 min werden die **SG3000-OH 1** im Büchner-Trichter mit deion. Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr basisch ist. Die **SG3000-OH 1** werden dann mit 150 mL Aceton gespült und für 12 h an der Luft bei 120 °C getrocknet.

DRIFT (KBr) [cm^{-1}]: 3687 w, 3302 ss/b, 1807 m/b, 1553 m/b, 1060 ss/b, 786 s/b, 488 m/b

Silanisierung

In einem ausgeheizten Schlenk-Rohr werden 9,60 g SG3000-OH und 0,15 mL (0,18 g, 0,85 mmol) APS in 15 mL abs. Toluol 12 h bei 80 °C umgewälzt. Zur Aufarbeitung werden die SG3000-APS mit 50 mL Toluol und 50 mL Aceton gereinigt und schließlich 12 h auf 110 °C an der Luft erhitzt, um die abgeschiedene Poly(siloxan)schicht zu vernetzen.

Immobilisierung der Initiatorkopfgruppen

In 10 mL abs. THF werden 9,50 g SG3000-APS und 0,18 mL (0,13 g, 1,29 mmol) abs. Et_3N unter Inertgasatmosphäre vorgelegt. Unter langsamen Rühren und Lichtausschluß werden 0,12 mL (0,22 g, 0,94 mmol) 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid **6** tropfenweise dazu gegeben. Der Ansatz wird 12 h stehen gelassen. Zur Aufreinigung werden die SG3000-InBr 3 x mit 40 mL dest. THF, 2 x mit 40 mL dest. EtOH, 3 x mit 50 mL EtOH/ H_2O (1:1 v/v, pH=3), 3 x mit 50 mL EtOH/ H_2O (1:1 v/v, pH=7), 2 x mit 40 mL dest. EtOH und 2 x mit 40 mL DE in dieser Reihenfolge in einem Glasfiltertiegel gespült.

Pfropfung mit PMMA

In einem ausgeheizten Schlenk-Kolben werden 1,000 g der oben beschriebenen SG3000-InBr 0,004 g (0,01 mmol) $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{HMTETA}]\text{Br}_2$ und 0,027 g (0,19 mmol) CuBr vorgelegt. Das Gefäß wird zur Entfernung von O_2 5 x evakuiert und mit Argon belüftet. Alle Flüssigkeiten werden vor der Zugabe entgast oder sind entgast gelagert worden. Dest. Aceton wird zusätzlich über Molekularsieb gelagert. 2,00 mL (1,87 g, 18,82 mmol) MMA, 0,05 mL (0,04 g, 0,19 mmol) HMTETA **3** und 1,33 mL dest. Aceton werden hinzugegeben. Der Ansatz wird einige Minuten gerührt, bis der Kolbeninhalt homogen ist. Danach werden 0,03 mL (0,04 g, 0,19 mmol) **17** als freier Initiator zugespritzt. Der Ansatz wird 4 h bei 60 °C umgewälzt. Durch Zugabe von dest. THF wird die Reaktion gestoppt. Reste der Katalysatorkomplexe werden durch das Abfiltrieren und Spülen der Glaskugeln mit Toluol und MeOH von den Partikeloberflächen entfernt. Die Glaskugeln werden 24 h mit einer Soxhlet-Extraktion in THF gewaschen, um nicht angebundenes Polymer zu entfernen. Das freie PMMA wird über eine kurze Silikagelsäule geleitet, um Katalysatorkomplexe zu entfernen. Das freie PMMA wird 3 x in PE gefällt.

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) $[\text{cm}^{-1}]$: 3459 s/b, 1637 m, 1032 s/b, 770 s/b, 475 s/b

Auf den Glaskugeln ist nach der Pfropfung kein PMMA nachweisbar.

Freies Polymer

\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor): 3650 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

U (GPC, RI-Detektor): 0,28

Das freie Polymer ist kontrolliert polymerisiert.

8.2.3.2 Vorbehandlung mit 4,0 M Natronlauge (SG3000-OH 2) und Pfropfung mit PMMA

Vorbehandlung

In 50 mL siedender, wäßriger, 4,0 M NaOH-Lösung werden 15,00 g SG3000 zusammen mit einigen Siedesteinen vorbehandelt. Nach 15 min werden die **SG3000-OH 2** im Büchner-Trichter mit deion. Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr basisch ist. Die **SG3000-OH 2** werden dann mit 150 mL Aceton gespült und für 12 h an der Luft bei 120 °C getrocknet.

DRIFT (KBr) $[\text{cm}^{-1}]$: 3532 ss/b, 1653 m/b, 964 ss/b, 789 s/b, 495 m, 439 m

Silanisierung

Die Darstellung der SG3000-APS entspricht der Silanisierung von **SG3000-OH 1** (Kap. 8.2.3.1, S. 138).

Einwaage **SG3000-OH 2**: 10,00 g

Immobilisierung der Initiatorkopfgruppen

Die Darstellung der SG3000-InBr entspricht der Immobilisierung der Initiatorkopfgruppen auf **SG3000-OH 1** (Kap. 8.2.3.1, S. 138).

Einwaage SG3000-APS: 9,75 g

Pfropfung mit PMMA

In einem ausgeheizten Schlenk-Rohr werden 1,001 g SG3000-InBr und 0,027 g (0,19 mmol) CuBr vorgelegt. Das Gefäß wird zur Entfernung von O₂ 5 x evakuiert und mit Argon belüftet. Alle Flüssigkeiten werden vor der Zugabe entgast oder sind entgast gelagert worden. Dest. Aceton wird zusätzlich über Molekularsieb gelagert. 2,00 mL (1,87 g, 18,82 mmol) MMA, 0,05 mL (0,04 g, 0,19 mmol) HMTETA **3** und 1,33 mL dest. Aceton werden hinzugegeben. Der Ansatz wird einige Minuten gerührt, bis der Kolbeninhalt homogen ist. Danach werden 0,03 mL (0,04 g, 0,19 mmol) **17** als freier Initiator zugespritzt. Der Ansatz wird 4 h bei 60 °C umgewälzt. Durch Zugabe von dest. THF wird die Reaktion gestoppt. Reste der Katalysatorkomplexe werden durch abfiltrieren und spülen der Glaskugeln mit Toluol und MeOH von den Partikeloberflächen entfernt. Die **SG3000-PMMA 2** werden 24 h mit einer Soxhlet-Extraktion in THF gewaschen, um nicht angebundenes Polymer zu entfernen. Das freie PMMA wird über eine kurze Silikagelsäule geleitet, um Katalysatorkomplexe abzutrennen. Das freie PMMA wird 3 x in PE gefällt.

Gepfropftes Substrat (SG3000-PMMA 2)

FTIR (KBr-Preßling) [cm⁻¹]: 3476 s/b, 3415 s/b, 3239 w, 1732 w, 1639 m, 945 s/b,
772 s/b, 473 s/b

Δm_{TGA} : 0,28 % (30-140 °C)
2,27 % (140-686 °C)

Auf den Glaskugeln ist nach der Pfropfung etwas PMMA nachweisbar (1732 cm⁻¹).

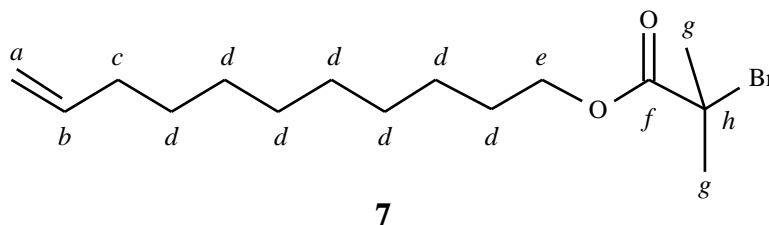
Freies Polymer

\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor): 4200 g*mol⁻¹
U (GPC, RI-Detektor): 0,27

Das freie Polymer ist kontrolliert polymerisiert.

8.3 Synthesen der Initiatoren

8.3.1 2-Brom-2-methylpropionsäure(undec-10-enyl)ester **7**

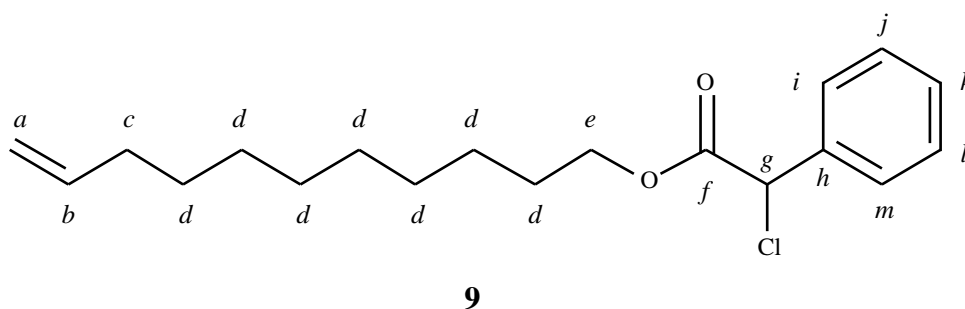


Unter wasserfreien Bedingungen werden 2,7 mL (2,29 g, 13,42 mmol) 10-Undecenol **5** und 2,3 mL (1,63 g, 16,11 mmol) abs. Triethylamin in 5 mL abs. THF auf 0 °C gekühlt. Gelöst in 5 mL abs. THF werden 2,0 mL (3,70 g, 16,11 mmol) 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid **6** langsam unter Lichtschutz und Inertgasatmosphäre zur vorgelegten, gerührten Lösung getropft. Der Ansatz wird 1 h bei 0 °C und weitere 5 h bei RT gerührt. Zur Reinigung wird das feste Et₃NHCl abfiltriert. Das Filtrat wird in 10 mL DE aufgenommen und die organische Phase dann 2 x mit je 10 mL 2 M HCl und 10 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, PE/DE 2:1) verbleiben 2,54 g (7,96 mmol) **7** als schwach gelbliches Öl.

Ausbeute:	60 % (Literatur ¹³⁶ : 70 %)
DC:	R _f =0,59 (SiO ₂ , PE/DE 2:1)
FTIR (Film) [cm ⁻¹]:	3076 m, 3030 w, 2927 s, 2855 m, 1736 s, 1639 w, 1464 m, 1389 w, 1276 m, 1164 s, 1110 s, 993 w, 910 w
¹ H-NMR* [CDCl ₃] (ppm):	5,78 (m, 2H, H _a), 4,91 (q, 1H, H _b), 4,16 (t, 2H, H _c), 1,92 (s, 6H, H _d), 1,35 (m, 16H, H _e , H _d)
¹³ C-NMR* [CDCl ₃] (ppm):	171,55 (C _f), 139,00 (C _a), 114,15 (C _b), 66,02 (C _e), 55,82 (C _h), 33,77 (C _c), 30,77 (C _g), um 29 (C _d), 25,76 (C _d)
MS:	320 (M ⁺ , 1), 238 (16), 151 (50), 168 (10), 96 (48), 83 (82), 69 (100)

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

* Mit dem tiefgestellten Index der Protonen („H_x“) wird angegeben, welchem Proton an den in der Strukturformel mit Kleinbuchstaben markierten Positionen das ¹H-NMR -Signal zuzuordnen ist. Der Index von „C_x“ erfüllt für die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale die gleiche Funktion.

8.3.2 2-Chlor-2-phenylessigsäure(undec-10-enyl)ester **9**

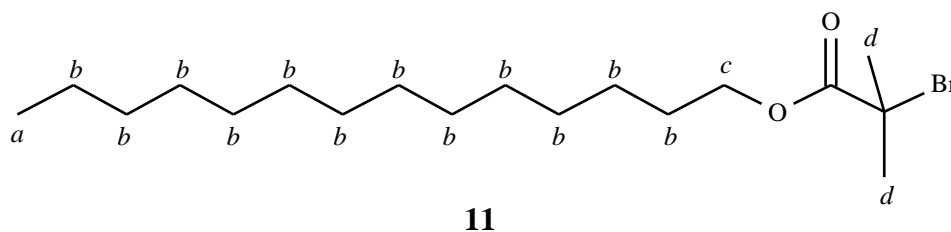
Unter wasserfreien Bedingungen werden 3,3 mL (2,78 g, 16,32 mmol) 10-Undecenol **5** und 3,8 mL (2,83 g, 27,78 mmol) abs. Triethylamin in 5 mL abs. THF auf 0 °C gekühlt. Gelöst in 5 mL abs. THF werden 2,0 mL (2,44 g, 21,22 mmol) 2-Chlor-2-phenylessigsäurechlorid **8** langsam unter Lichtschutz und Inertgasatmosphäre zur vorgelegten und gerührten Lösung getropft. Der Ansatz wird 1 h bei 0 °C und weitere 18 h bei RT gerührt. Zur Reinigung wird das feste Et₃NHCl abfiltriert. Das Filtrat wird in 10 mL DE aufgenommen und die organische Phase dann 2 x mit je 10 mL 2 M HCl und 10 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösemittel dann unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, PE/Essigester 30:1) verbleiben 3,13 g (7,89 mmol) **7** als schwach gelbliches Öl.

Ausbeute:	59 % (Literatur ^{143b} : 65 %)
DC:	R _f =0,34 (SiO ₂ , PE/Essigester 30:1)
FTIR (Film) [cm ⁻¹]:	3072 m, 3034 w, 2927 s, 2855 s, 1755 s, 1640 m, 1496 m, 1456 s, 1415 w, 1386 w, 1281 s, 1228 m, 1162 s, 1075 w, 993 s, 910 s, 857 w, 725 s, 695 s
¹ H-NMR* [CDCl ₃] (ppm):	7,48 (m, 2H, H _i , H _m), 7,37 (m, 3H, H _j , H _k , H _l), 5,82 (m, 1H, H _b), 5,35 (s, 1H, H _g), 5,00 (m, 2H, H _a), 4,15 (t, 2H, H _e), 2,04 (q, 2H, H _c), 1,58 (d, 2H, H _d ?), 1,35 (d, 2H, H _d ?), 1,24 (s, 10H, H _d)
¹³ C-NMR* [CDCl ₃] (ppm):	168,89 (C _f), 139,65 (C _a), 136,41 (C _h), 129,69 (C _i , C _m), 129,28 (C _j , C _l), 128,39 (C _k), 114,63 (C _b), 67,01 (C _e), 59,68 (C _c), 34,26 (C _g), um 29 (C _d)
MS:	323 (M ⁺ -1, 0,6), 286 (2), 209 (1,5), 152 (79), 125 (90), 97 (56), 83 (89), 69 (100)

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

* Mit dem tiefgestellten Index der Protonen („H_x“) wird angegeben, welchem Proton an den in der Strukturformel mit Kleinbuchstaben markierten Positionen das ¹H-NMR -Signal zuzuordnen ist. Der Index von „C_x“ erfüllt für die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale die gleiche Funktion.

8.3.3 2-Brom-2-methylpropionsäuretetradecylester **11**



Unter Wasserausschluß werden 2,02 g (9,49 mmol) Tetradecanol **10** und 1,6 mL (1,15 g, 11,39 mmol) abs. Triethylamin in 20 mL abs. THF auf 0 °C gekühlt. Gelöst in 10 mL abs. THF werden 1,2 mL (2,18 g, 9,49 mmol) 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid **6** langsam unter Lichtschutz und Inertgasatmosphäre zur vorgelegten und gerührten Lösung getropft. Der Ansatz wird 1 h bei 0 °C und weitere 5 h bei RT gerührt. Zur Reinigung werden 30 mL DE zugegeben und die organische Phase dann 2 x mit je 30 mL 2 M HCl und 30 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Zur Trocknung der organischen Phase wird Na₂SO₄ verwendet. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO₂, PE/DE 2:1) verbleiben 2,07 g (4,68 mmol) des Produktes **11** als farbloses Öl.

Ausbeute:	60 %
DC:	R _f =0,88 (SiO ₂ , PE/DE 2:1)
FTIR (Film) [cm ⁻¹]:	2925 s, 2854 s, 1737 s, 1465 m, 1389 w, 1371 w, 1276 s, 1164 s, 1110 m, 1011 w, 977 w, 763 w, 722 w
¹ H-NMR* [CDCl ₃] (ppm):	4,16 (t, 2H, H _c), 1,93 (s, 6H, H _d), 1,36 (s, 26H, H _b), 0,88 (t, 3H, H _a)
MS:	363/365 (M ⁺ , 13), 283 (1), 241 (2), 196 (36), 169/167 (28), 88 (100), 71 (80)

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

8.3.4 Synthese von 2-Brom-2-methylpropionsäure-(11'-chlordimethylsilylundecyl)ester **12**

Unter wasserfreien Bedingungen und Inertgasatmosphäre werden 53,0 mL (46,84 g, 495,02 mmol) Chlordimethylsilan und 2,00 mL (3,16 g, 9,90 mmol) 2-Brom-2-methylpropionsäure(undec-10-enyl)ester **7** vorgelegt. Dazu werden, gelöst in 0,5 mL dest. Ethanol/Dimethoxyethan (1:1 v/v), 0,26 g (0,05 mmol) Hexachloroplatinsäure (H₂PtCl₆•6H₂O) gegeben. Der Ansatz wird 12 h unter Lichtausschluß bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird nicht umgesetztes Chlordimethylsilan abdestilliert und der Rückstand in abs. Dichlormethan aufgenommen. Zur Entfernung des Katalysators wird das Rohprodukt durch eine kurze Säule aus Na₂SO₄ geleitet. Das Na₂SO₄ ist

* Mit dem tiefgestellten Index der Protonen („H_x“) wird angegeben, welchem Proton an den in der Strukturformel mit Kleinbuchstaben markierten Positionen das ¹H-NMR -Signal zuzuordnen ist. Der Index von „C_x“ erfüllt für die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale die gleiche Funktion.

im Vakuum bei 120 °C mindestens 24 h vorgetrocknet worden. Nach Entfernung des Solvens wird das gelbliche Produkt sofort weiter verwendet. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

FTIR (Film) [cm^{-1}]: 2926 s, 2855 s, 1737 s, 1464 m, 1390 w, 1371 w, 1259 s,
1164 s, 1109 s, 848 s, 808 s, 634 w

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

8.3.5 Synthese von 2-Brom-2-methylpropionsäure-(11'-dichlormethylsilylundecyl)ester 13

Die Synthese entspricht der von 2-Brom-2-methylpropionsäure-(11'-chlordimethylsilylundecyl)-ester 12 in Kap. 8.3.4, S. 143.

Einwaage Dichlormethylsilan:	10,7 mL (11,92 g, 103,62 mmol)
Einwaage 2-Brom-2-methylpropionsäure-(undec-10-enyl)ester 7:	0,46 mL (0,74 g, 2,30 mmol)
Einwaage Hexachloroplatinsäure ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$):	0,012 g (0,023 mmol)
Reaktionsdauer:	18 h

FTIR (Film) [cm^{-1}]: 2928 s, 2856 s, 2169 m, 1737 s, 1464 m, 1390 w, 1371 w,
1271 s, 1164 s, 1109 s, 907 m, 787 w

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur.

8.3.6 Synthese von 2-Brom-2-methylpropionsäure-(11'-trichlorsilylundecyl)ester 14

Die Synthese entspricht der von 2-Brom-2-methylpropionsäure-(11'-chlordimethylsilylundecyl)-ester 12 in Kap. 8.3.4, S. 143.

Einwaage Trichlorsilan:	11,09 mL (14,87 g, 109,95 mmol)
Einwaage 2-Brom-2-methylpropionsäure-(undec-10-enyl)ester 7:	0,50 mL (0,78 g, 2,44 mmol)
Einwaage Hexachloroplatinsäure ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$):	0,013 g (0,024 mmol)
Reaktionsdauer:	12 h

FTIR (Film) [cm^{-1}]: n.b.

8.3.7 Synthese von 2-Chlor-2-phenylessigsäure-(11'-chlordimethylsilylundecyl)ester 15

Chlordimethylsilan (13,50 mL, 11,72 g, 123,89 mmol) und 1,00 g (3,10 mmol) 2-Chlor-2-phenylessigsäure(undec-10-enyl)ester 9 werden unter Inertgasatmosphäre und wasserfreien Bedingungen vorgelegt. Dazu werden, gelöst in 0,2 mL dest. Ethanol/Dimethoxyethan (1:1 v/v), 0,016 g (0,031 mmol) Hexachloroplatinsäure ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) gegeben. Der Ansatz wird 12 h unter Lichtausschluß bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird nicht umgesetztes Chlordimethylsilan durch Des-

tillation entfernt und der Rückstand in abs. Dichlormethan aufgenommen. Zur Entfernung des Katalysators wird das Rohprodukt über eine kurze Säule aus Na_2SO_4 geführt. Dieses ist im Vakuum bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ mindestens 24 h vorgetrocknet worden. Nach Entfernung des Solvens wird das gelbliche Produkt sofort für die Silanisierung von **MGB-OH** eingesetzt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

FTIR (Film) [cm^{-1}]: n.b.

8.4 Immobilisierung der Initiatoren

8.4.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **MGB-OSi(CH₃)₂C₁₁H₂₂-InBr**, **MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr**, **MGB-O₃SiC₁₁H₂₂-InBr** und **MGB-OSi(CH₃)₂C₁₁H₂₂-InCl**

Durch das Erhitzen in 4 M wäßriger NaOH-Lösung vorbehandelte **MGB-OH** werden in einem Zweihalskolben unter Intergasatmosphäre vorgelegt. Das Volumen des abs. Toluols wird so bemessen, daß das Substrat immer vollständig mit Solvens bedeckt ist. Pro 1 g Glaskugeln werden ca. 1 g silylierter Initiator eingesetzt. Abs. Triethylamin dient als Säurefänger. Der Ansatz wird dann für einige Minuten vorsichtig gerührt. Der Ansatz bleibt anschließend unter Lichtschutz für 18 h bei Raumtemperatur stehen. Dabei verfärbt sich die Lösung rötlich. Zur Aufarbeitung werden die silanisierten Glaskugeln abfiltriert. Nicht angebundener Initiator und Et_3NHCl werden durch Waschen mit Toluol, Ethanol, $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1 v/v, pH=3), $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1 v/v, pH=7), EtOH , DE in dieser Reihenfolge entfernt. Pro Gramm Substrat werden je 15-20 mL der Waschlösungen verwendet.

MGB-OSi(CH₃)₂C₁₁H₂₂-InBr:

Einwaage MGB-OH :	1,003 g
Einwaage 12 :	1,00 g (2,39 mmol)
Einwaage abs. Et_3N :	0,43 mL (0,32 g, 3,11 mmol)
Toluol:	10 mL

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3413 s/b, 2927 w, 1625 m/b, 1491 w, 1452 w, 1262 w,
976 ss/b, 801 m/b, 668 m, 451 s/b

Der immobilisierte Initiator kann nicht nachgewiesen werden.

MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr:

Einwaage MGB-OH :	0,991 g
Einwaage 13 :	1,00 g (2,30 mmol)
Einwaage abs. Et_3N :	1,22 mL (0,89 g, 8,64 mmol)
Toluol:	30 mL

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3443 s/b, 2977 w, 2929 m, 2857 w, 2167 w, 1737 w,
1636 m/b, 980 ss/b, 777 m, 669 m, 453 ss

Der immobilisierte Initiator kann nicht eindeutig nachgewiesen werden.

MGB-O₃SiC₁₁H₂₂-InBr:

Einwaage **MGB-OH**: 0,999 g
 Einwaage **13**: 1,00 g (2,20 mmol)
 Einwaage abs. Et₃N: 1,83 mL (1,34 g, 13,20 mmol)
 Toluol: 5 mL

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3443 ss/b, 2985 w, 2932 w, 1638 m/b, 1069 ss/b, 885 w,
786 m/b, 455 ss/b

Der immobilisierte Initiator kann nicht nachgewiesen werden.

MGB-OSi(CH₃)₂C₁₁H₂₂-InCl:

Einwaage **MGB-OH**: 10,000 g
 Einwaage **15**: 1,29 g (3,10 mmol)
 Einwaage abs. Et₃N: 0,5 mL (0,36 g, 3,61 mmol)
 Toluol: 50 mL

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3449 ss/b, 2930 w, 2858 w, 1638 m/b, 973 ss/b, 670 m/b,
450 ss/b

Der immobilisierte Initiator kann nicht nachgewiesen werden.

8.4.1.1 Allgemeine Vorschrift zur Pfropfung der MGB-O_{3-n}Si(CH₃)_nC₁₁H₂₂-InBr (n=0-2) mit PMMA

In einem ausgeheizten Schlenk-Kolben werden die MGB-O_{3-n}Si(CH₃)_nC₁₁H₂₂-InBr (n=0-2) und CuBr vorgelegt. Das Gefäß wird 5 x hintereinander evakuiert und mit Argon belüftet, um O₂ zu entfernen. MMA, BPMA **16** und abs. Toluol werden vor der Zugabe entgast oder sind entgast gelagert worden. Der Ansatz wird einige Minuten bei RT gerührt, bis der Kolbeninhalt homogen ist und danach die angegebene Zeit bei 90 °C gerührt. Durch Zugabe von dest. THF wird die Reaktion gestoppt. Die erhaltenen MGB-PMMA werden mit Toluol und MeOH gespült, um Reste der Katalysatorkomplexe von den Partikeloberflächen zu entfernen. Die MGB-PMMA werden 48 h mit einer Soxhlet-Extraktion in THF gewaschen, um nicht angebundenes Polymer zu entfernen. Freies PMMA wird über eine kurze Silikagelsäule geleitet, um Katalysatorkomplexe abzutrennen und dann 3 x in PE gefällt.

Pfropfung von **MGB-OSi(CH₃)₂C₁₁H₂₂-InBr** mit PMMA zu **MGB-PMMA 1**:

Einwaage MGB-OSi(CH₃)₂C₁₁H₂₂-InBr :	0,999 g
Einwaage CuBr:	0,03 g (0,21 mmol)
Einwaage BPMA 16 :	0,06 mL (0,07 g, 0,43 mmol)
Einwaage MMA:	2,13 mL (2,00 g, 19,98 mmol)
Volumen abs. Toluol:	2,20 mL
Polymerisationsdauer:	18 h

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm ⁻¹]:	3420 ss/b, 2998 w, 2954 m, 1736 s, 1636 m/b, 1486 m, 1451 m, 1390 w, 1267 w, 1150 m, 805 m, 751 w, 668 m/b, 449 ss/b
Δm_{TGA} :	1,70 % (30-140 °C) 8,13 % (140-475 °C)

PMMA ist auf den Glaskugeln nachweisbar.

Freies Polymer

FTIR (KBr-Preßling) [cm ⁻¹]:	3437 ss/b, 2995 s, 2951 ss, 2843 w, 1731 ss, 1629 w/b, 1482 s, 1450 s, 1388 m, 1270 ss, 1242 ss, 1193 ss, 1149 ss, 989 m, 841 m, 752 m
\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	50380 g* ⁻¹ mol ⁻¹
U (GPC, RI-Detektor):	0,68

Das freie Polymer ist unkontrolliert gewachsenes PMMA.

Pfropfung von **MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr** mit PMMA zu **MGB-PMMA 2**:

Einwaage MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr :	2,008 g
Einwaage CuBr:	0,06 g (0,42 mmol)
Einwaage BPMA 16 :	0,12 mL (0,14 g, 0,86 mmol)
Einwaage MMA:	4,26 mL (4,00 g, 39,95 mmol)
Volumen abs. Toluol:	5,00 mL
Polymerisationsdauer:	17,25 h

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm ⁻¹]:	3446 s/b, 2999 m, 2953 m, 2855 m, 1735 ss, 1635 m/b, 1487 m, 1451 m, 1390 w, 1274 s, 1245 s, 1196 s, 1150 m, 968 ss/b, 751 w, 669 m/b, 447 ss/b
Δm_{TGA} :	0,45 % (30-140 °C) 19,15 % (140-475 °C)

PMMA ist auf den Glaskugeln nachweisbar.

Freies Polymer

\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	111760 g* mol^{-1}
U (GPC, RI-Detektor):	0,69

Das freie Polymer wuchs unkontrolliert.

Pfropfung von **MGB-O₃SiC₁₁H₂₂-InBr** mit PMMA zu **MGB-PMMA 3**:

Einwaage MGB-O₃SiC₁₁H₂₂-InBr :	0,502 g
Einwaage CuBr:	0,015 g (0,10 mmol)
Einwaage BPMA 16 :	0,03 mL (0,03 g, 0,19 mmol)
Einwaage MMA:	1,07 mL (1,00 g, 9,99 mmol)
Volumen abs. Toluol:	1,75 mL
Polymerisationsdauer:	18,5 h

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3442 s/b, 1735 m, 1638 m/b, 1439 w, 1073 ss/b, 790 w, 666 m/b, 459 ss/b
Δm_{TGA} :	0,45 % (30-140 °C) 6,89 % (140-475 °C)

PMMA ist auf den Glaskugeln nachweisbar.

8.4.2 Darstellung von MGB-O(CO)C(CH₃)₂Br (Immobilisierung von 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid **6 auf MGB-OH ohne Silanankergruppen)**

Unter Inertgasatmosphäre werden 2,004 g **MGB-OH** und 2,40 mL (1,76 g, 19,17 mmol) Triethylamin vorgelegt. Der Kolbeninhalt wird während der tropfenweisen Zugabe von 1,1 mL (2,00 g, 8,70 mmol) 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid **6** vorsichtig gerührt. Danach wird der Ansatz 18 h unter Lichtschutz und Inertgasatmosphäre stehen gelassen. Zur Aufarbeitung werden die **MGB-O(CO)C(CH₃)₂Br** mit 250 mL dest THF, 100 mL 2 M HCl_{aq}, 100 mL deion. Wasser und 100 mL DE gespült. Die hellbraunen Partikel werden 18 h bei RT im Vakuum gelagert.

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3443 s/b, 1653 m/b, 1559 w, 1071 ss/b, 794 m/b, 663 m, 460 s
---	--

Auf den **MGB-O(CO)C(CH₃)₂Br** ist kein Initiator nachweisbar.

8.4.2.1 Pfropfung von MGB-O(CO)C(CH₃)₂Br mit PMMA zu MGB-O(CO)C(CH₃)₂-PMMA

In einem ausgeheizten Schlenk-Kolben werden 0,974 g **MGB-O(CO)C(CH₃)₂Br** und 0,03 g (0,22 mmol) CuBr vorgelegt. Das Gefäß wird 5 x hintereinander evakuiert und mit Argon belüftet,

um O₂ zu entfernen. Dazu kommen 2,13 ml (2,00 g, 19,98 mmol) MMA, 0,06 mL (0,07 g, 0,43 mmol) BPMA **16** und 2,5 mL abs. Toluol. Alle Flüssigkeiten werden vor der Zugabe entgast oder sind entgast gelagert worden. Der Ansatz wird einige Minuten bei RT gerührt, bis der Kolbeninhalt homogen ist. Der Ansatz wird danach 18,5 h bei 90 °C gerührt. Durch Zugabe von dest. THF wird die Reaktion gestoppt. Die **MGB-O(CO)C(CH₃)₂-PMMA** werden mit Toluol und MeOH gespült, um Katalysatorkomplexe von den Partikeloberflächen zu entfernen. Nicht angebundenes Polymer wird dann 48 h mit einer Soxhlet-Extraktion in THF entfernt.

FTIR (KBr-Preßling) [cm ⁻¹]:	3443 s/b, 1732 m, 1638 m/b, 1072 ss/b, 800 m/b, 663 m, 462 s
Δm_{TGA} :	1,00 % (30-140 °C)
	5,25% (140-685 °C)

Auf den gepfropften Glaskugeln ist PMMA nachweisbar.

8.4.3 Initiatoranbindung durch Festphasenreaktion

8.4.3.1 Silanisierung von Spheriglass 3000 mit APS in Toluol

In 15 mL abs. Toluol und 0,15 mL (0,15 g, 0,85 mmol) APS werden 10,00 g in siedender, wäßriger, 4 M Natronlauge vorbehandelte SG3000-OH bei 80 °C 12 h lang in einem Schlenk-Rohr umgewälzt. Zur Entfernung von überschüssigem APS werden die SG3000-APS mit 40 mL Toluol und 40 mL Aceton in einem Glasfiliertiegel gespült. Die Glaskugeln werden 20 min bei 120 °C erhitzt, um die abgeschiedene Poly(siloxan)schicht nachträglich zu vernetzen.

FTIR (KBr-Preßling) [cm ⁻¹]:	3682 w, 3435 s/b, 2935 m, 1635 m/b, 1509 w, 1498 w, 982 ss/b, 669 m, 455 s
Δm_{TGA} :	0,12 % (30-686 °C)

Das immobilisierte Silan kann nicht eindeutig nachgewiesen werden.

8.4.3.2 Silanisierung von Spheriglass 3000 mit APS in EtOH/H₂O (SG3000-APS 2)

Zur Silanisierung aus wasserhaltiger Phase nach NIEMEYER et al.¹⁷⁴ werden 15 min lang in siedender, wäßriger, 4 M Natronlauge vorbehandelte **SG3000-OH 2** verwendet. Die **SG3000-OH 2** (35,00 g) werden mit 60 mL einer Lösung aus 57 mL Ethanol, 1,8 mL deion. Wasser und 1,2 mL (1,22 g, 6,82 mmol) APS versetzt (95:3:2 v/v/v). Das Ethanol wird zuvor über Na₂SO₄ oder *Alumina B Activity Super I* getrocknet. Der Ansatz wird 4 h bei 80 °C in einem ausgeheizten Schlenk-Rohr umgewälzt. Um nicht angebundenes Silan zu entfernen, werden die **SG3000-APS 2** mit 250 mL dest. Ethanol und dem gleichen Volumen dest. Aceton in einem Glasfiliertiegel gewaschen.

Die Glaskugeln werden 20 min bei 120 °C erhitzt, um die abgeschiedene Poly(siloxan)schicht nachträglich zu vernetzen.

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3430 s/b, 2937 w, 1631 m/b, 1504 w, 1386 w, 1003 ss/b, 773 m, 463 s

Oberflächennahe Zusammen-

setzung (EDX-Messung): 7,40 Atom-% C, 60,44 Atom-% O, 2,34 Atom-% Na,
2,42 Atom-% Mg, 0,45 Atom-% Al, 22,52 Atom-% Si,
4,45 Atom-% Ca

Das immobilisierte Silan kann mit FTIR-Messungen nicht eindeutig nachgewiesen werden, jedoch ist der Kohlenstoffgehalt gegenüber unbehandelten SG3000 erhöht.

8.4.4 Immobilisierung von Initiatorkopfgruppen auf SG3000-APS

8.4.4.1 Immobilisierung auf in Toluol silanisiertem SG3000-APS

In 10 mL abs. THF werden 4,75 g mit SG3000-APS und 0,18 mL (0,13 g, 1,29 mmol) abs. Triethylamin unter Inertgasatmosphäre vorgelegt. Unter langsamen Rühren und Lichtausschluß werden 0,12 mL (0,21 g, 0,94 mmol) 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid **6** aus einer Spritze zugetropft. Der Ansatz wird vorsichtig 12 h gerührt. Zur Aufreinigung werden die Glaskugeln 3 x mit 50 mL dest. THF, 2 x mit 25 mL dest. EtOH, 3 x mit 50 mL EtOH/H₂O (1:1 v/v, pH=3), 3 x mit 50 mL EtOH/H₂O (1:1 v/v, pH=7), 2 x mit 25 mL dest. EtOH und 2 x mit 25 mL DE in dieser Reihenfolge in einem Glasfiliertiegel gespült.

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3469 w/b, 1638 w, 1035 ss/b, 774 m, 476 s/b

Die immobilisierten Initiatorkopfgruppen sind nicht nachweisbar.

8.4.4.2 Immobilisierung auf in EtOH/H₂O silanisiertem SG3000-APS (SG3000-InBr 2)

In 70 mL abs. THF werden 35,00 g mit **SG3000-APS 2** und 1,24 mL (0,89 g, 8,94 mmol) abs. Triethylamin unter Inertgasatmosphäre vorgelegt. Unter langsamen Rühren, Lichtausschluß und in 5 mL abs. THF gelöst tropfen 1,03 mL (1,94 g, 8,46 mmol) 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid **6** dazu. Der Ansatz wird vorsichtig 12 h gerührt. Zur Aufreinigung werden die Glaskugeln 3 x mit 75 mL dest. THF, 2 x mit 50 mL dest. EtOH, 3 x mit 100 mL EtOH/H₂O (1:1 v/v, pH=3), 3 x mit 100 mL EtOH/H₂O (1:1 v/v, pH=7), 2 x mit 75 mL dest. EtOH und 2 x mit 75 mL DE in dieser Reihenfolge in einem Glasfiliertiegel gespült.

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3424 s/b, 2928 w, 1638 m/b, 1561 w, 1509 w, 1024 ss/b, 774 m, 471 s

Oberflächennahe Zusammen-
setzung (EDX-Messung):

8,23 Atom-% C, 60,77 Atom-% O, 3,96 Atom-% Na,
1,26 Atom-% Mg, 0,29 Atom-% Al, 22,04 Atom-% Si,
3,47 Atom-% Ca

Das immobilisierte Silan kann mit FTIR-Messungen nicht eindeutig nachgewiesen werden, jedoch ist der Kohlenstoffgehalt gegenüber SG3000-APS erhöht.

8.5 Polymerisation von MMA mit CuBr/BPMA in Gegenwart von MGB-OH

In einem ausgeheizten Zweihalskolben werden 0,075 g (0,50 mmol) gereinigtes CuBr und 2,007 g MGB-OH eingewogen. Die MGB-OH sind zuvor 4 h in siedender, wäßriger, 4 M NaOH-Lösung vorbehandelt, aber nicht mit Initiatoren silanisiert worden. Zur Entfernung von O₂ wird das Gefäß 5 x evakuiert und mit Argon belüftet. Danach werden 4,90 mL (4,61 g, 46,05 mmol) MMA, 0,13 mL (0,16 g, 1,00 mmol) BPMA **16** und 5 mL Toluol zugefügt. Alle Flüssigkeiten werden vor ihrer Zugabe entgast oder sind bereits entgast gelagert worden. Nach ihrer Zugabe rührt der Ansatz einige Minuten, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Anschließend wird der Initiator **11** (0,16 g, 0,50 mmol) zugegeben und der Ansatz rührt bei 90 °C. Nach 1, 3 und 5 h werden Proben von jeweils 1 mL aus dem Reaktionsgefäß entnommen. Zur Aufarbeitung wird etwas THF zugefügt und die Reaktionslösung zur Entfernung des Katalysatorkomplexes über eine kurze Säule aus Silikagel geleitet. Das Eluat wird eingengt und das PMMA 3 x in PE gefällt.

Tabelle 33: Meßergebnisse und Entwicklung der Polymerisation von MMA mit CuBr in Gegenwart von MGB-OH

Polymerisationszeit [h]	1	3	5
Umsatz [%]	33	42	50
\overline{M}_n (GPC ¹) [g*mol ⁻¹]	5550	6050	6060
U (GPC ¹)	0,34	0,30	0,28

¹ RI-Detektor

8.5.1 Polymerisation von MMA mit CuBr/BPMA in Abwesenheit von MGB-OH

In einem ausgeheizten Zweihalskolben werden 0,075 g (0,50 mmol) gereinigtes CuBr eingewogen. Zur Entfernung von O₂ wird das Gefäß 5 x evakuiert und mit Argon belüftet. Danach werden 4,90 mL (4,61 g, 46,05 mmol) MMA, 0,13 mL (0,16 g, 1,00 mmol) BPMA **16** und 5 mL Toluol zugefügt. Alle Flüssigkeiten werden vor ihrer Zugabe entgast oder sind bereits entgast gelagert worden. Nach ihrer Zugabe rührt der Ansatz einige Minuten, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Anschließend werden 0,16 g (0,50 mmol) des Initiators **11** zugegeben und die Polymerisation rührt bei 90 °C. Nach 1, 3, 5 und 7 h werden Proben von jeweils 1 mL aus dem Reaktionsgefäß entnommen. Zur Aufarbeitung wird etwas THF zugefügt und die Reaktionslösung zur Entfernung

des Katalysatorkomplexes über eine kurze Säule aus Silikagel geleitet. Das Eluat wird eingengt und das PMMA 3 x in PE gefällt.

Tabelle 34: Meßergebnisse und Entwicklung der Polymerisation von MMA mit CuBr in Abwesenheit von MGB-OH

Polymerisationszeit [h]	1	3	5	7
Umsatz [%]	15	41	55	69
\overline{M}_n (GPC ¹) [g*mol ⁻¹]	3830	5180	6060	6300
U (GPC ¹)	0,22	0,28	0,24	0,26

¹ RI-Detektor

8.6 Grafting From-Polymerisationen auf Micro Glass Beads

8.6.1 Pfropfung von MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr mit PMMA (am Beispiel von MGB-PMMA 4)

In einem ausgeheizten Schlenk-Kolben werden 0,508 g MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr und 0,015 g (0,10 mmol) CuBr vorgelegt. Das Gefäß wird 5 x hintereinander evakuiert und mit Argon belüftet, um Sauerstoffspuren zu entfernen. Die flüssigen Edukte werden vor der Zugabe entgast oder sind entgast gelagert worden. Neben 1,07 mL (1,00 g, 9,99 mmol) MMA und 0,03 mL (0,04 g, 0,21 mmol) BPMA **16** werden 1,00 mL abs. Toluol hinzugegeben. Der Ansatz wird einige Minuten gerührt, bis der Kolbeninhalt homogen ist. Danach werden 0,02 mL (0,02 g, 0,10 mmol) von **17** als freier Initiator zugespritzt. Die Polymerisation wird 20 h bei 90 °C gerührt. Durch Zugabe von dest. THF wird die Reaktion gestoppt. Durch das Abfiltrieren und Spülen der MGB-PMMA **4** mit Toluol und MeOH werden Reste der Katalysatorkomplexe von den Partikeloberflächen entfernt. Das Produkt wird 48 h mit einer Soxhlet-Extraktion in THF gewaschen, um nicht angebundenes Polymer zu abzutrennen. Das freie PMMA wird durch eine kurze Silikagelsäule geleitet, um Katalysatorkomplexe zu entfernen. Es wird dann 3 x in PE gefällt. Die Polymerhüllen der MGB-PMMA **4** werden durch Erhitzen in Dioxan/5 M wäßriger Natronlauge abgespalten (Kap. 8.7.2, S. 164).

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm ⁻¹]:	3445 ss/b, 2997 w, 2952 m, 2856 w, 1734 s, 1637 m/b, 1486 m, 1451 m, 1389 w, 1273 w, 1242 w, 1194 w, 1151 m, 971 ss/b, 754 m, 451 ss/b
Δm_{TGA} :	1,80 % (30-140 °C) 15,19 % (140-475 °C)
Benetzbarkeit:	Mit organischen Solvenzien, nicht jedoch mit Wasser.

PMMA ist auf den Glaskugeln durch FTIR-Spektroskopie, thermogravimetrische Analyse und veränderte Benetzbarkeit nachweisbar.

Abgespaltenes Polymer

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3437 s/b, 2996 s, 2951 ss, 2844 w, 1731 ss, 1630 w/b, 1482 s, 1448 s, 1388 m, 1270 s, 1242 s, 1193 ss, 1150 ss, 1064 w, 989 m, 841 m, 810 w, 752 s
\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	79950 $\text{g}^*\text{mol}^{-1}$
U (GPC, RI-Detektor):	1,35

Das Polymer ist unkontrolliert gewachsenes PMMA.

Freies Polymer

Umsatz:	77 %
FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3437 ss/b, 2995 s, 2951 ss, 2843 w, 1731 ss, 1636 w/b, 1483 s, 1449 s, 1388 m, 1270 ss, 1242 ss, 1193 ss, 1150 ss, 989 m, 842 m, 752 m
\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	12180 $\text{g}^*\text{mol}^{-1}$
U (GPC, RI-Detektor):	0,31

Das freie Polymer ist „lebend“/kontrolliert gewachsenes PMMA.

8.6.2 Pfropfung von $\text{MGB-O}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{-InBr}$ mit PnBA (MGB-PnBA)

In einem ausgeheizten Schlenk-Kolben werden 0,500 g **MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr** und 0,01 g (0,08 mmol) CuBr vorgelegt. Das Gefäß wird 5 x hintereinander evakuiert und mit Argon belüftet, um Sauerstoffspuren zu entfernen. Die flüssigen Edukte werden vor der Zugabe entgast oder sind entgast gelagert worden. Es werden 0,57 mL (0,50 g, 3,90 mmol) nBA, 0,02 mL (0,02 g, 0,08 mmol) HMTETA **3** und 0,60 mL abs. Toluol hinzugegeben. Der Ansatz wird einige Minuten bei RT gerührt, bis der Kolbeninhalt homogen ist. Danach wird **17** (0,01 mL, 0,02 g, 0,08 mmol) als freier Initiator zugespritzt. Der Ansatz wird 4 h bei 80 °C gerührt. Durch Zugabe von dest. THF wird die Reaktion gestoppt. Durch das Abfiltrieren und Spülen der **MGB-PnBA** mit THF werden Reste der Katalysatorkomplexe von den Partikeloberflächen entfernt. Die gepfropften Glaskugeln werden 48 h mit einer Soxhlet-Extraktion in THF gewaschen, um nicht angebundenes Polymer zu entfernen. Das freie Polymer wird durch eine kurze Silikagelsäule geleitet, um Katalysatorkomplexe herauszufiltern. Es ist eine rote, hochviskose Flüssigkeit und ist nicht als Feststoff fällbar.

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3445 ss/b, 2963 m, 2935 w, 2876 w, 1738 s, 1635 m, 1470 m, 1157 m, 974 ss/b, 673 m, 459 ss/b
Δm_{TGA} :	1,30 % (30-140 °C) 9,43 % (140-635 °C)
Benetzbarkeit:	Gut benetzbar mit Toluol, nicht jedoch mit Wasser.

PnBA ist durch FTIR-Spektroskopie, den auftretenden Masseverlust (Δm_{TGA}) und die Hydrophobie der **MGB-PnBA** nachweisbar.

Freies Polymer

Umsatz:	99 %
FTIR (Film) [cm^{-1}]:	2960 ss, 2874 s, 2817 m, 2770 m, 1777 s, 1733 ss, 1462 s, 1376 m, 1258 s, 1166 ss, 1037 m

Das freie Polymer ist PnBA.

8.6.3 Pfropfung von $\text{MGB-O}(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_{11}\text{H}_{22}\text{-InCl}$ mit PS (MGB-PS)

In einem ausgeheizten Schlenk-Kolben werden 2,004 g $\text{MGB-OSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{-InCl}$ und 0,02 g (0,19 mmol) CuCl vorgelegt. Das Gefäß wird 5 x hintereinander evakuiert und mit Argon belüftet, um Sauerstoffspuren zu entfernen. Die flüssigen Edukte werden vor der Zugabe entgast oder sind entgast gelagert worden. Das 2,2'-Bipyridin (0,09 g, 0,58 mmol) wird in 2,21 mL (2,00 g, 19,20 mmol) Styrol gelöst und dann zugegeben. Hinzu kommen 2,20 mL Diphenylether. Der Ansatz wird einige Minuten bei RT gerührt, bis der Kolbeninhalt homogen ist. Der Ansatz wird 6 h bei 130 °C gerührt. Die **MGB-PS** werden abfiltriert, mit Toluol und MeOH gewaschen und durch eine Soxhlet-Extraktion (48 h, Toluol) von nicht angebindenem Polymer befreit. Die Polymerhüllen der **MGB-PS** werden durch das Erhitzen in Dioxan/5 M wäßriger Natronlauge abgespalten (Kap. 8.7.2, S. 164). Freies Polymer, daß trotz Abwesenheit eines freien Initiators entstanden ist, wird in MeOH gefällt.

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3443 ss/b, 3026 m, 2924 m, 2852 m, 1637 s/b, 1494 m, 1454 m, 962 ss/b, 758 m, 698 m, 675 m, 445 ss/b
Δm_{TGA} :	0,89 % (30-140 °C) 13,23 % (140-636 °C)
Benetzbarkeit:	Gut benetzbar mit Toluol, nicht jedoch mit Wasser.

PS ist auf den Glaskugeln durch FTIR-Spektroskopie, thermogravimetrische Analyse und veränderte Benetzbarkeit nachweisbar.

Abgespaltenes Polymer

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3425 s/b, 3059 s, 3025 s, 2923 s, 2850 m, 1944 m, 1872 m, 1801 w, 1725 m/b, 1601 s, 1493 s, 1452 s, 1261 s, 1182 s, 1069 s/b, 1030 s/b, 756 s, 697 ss, 593 m/b
\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	40460 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
U (GPC, RI-Detektor):	2,24

Das abgespaltene Polymer ist unkontrolliert gewachsenes PS.

Freies Polymer

Umsatz:	19 %
---------	------

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3082 m, 3060 m, 3026 s, 2923 s, 2849 m, 1942 m, 1863 m, 1802 m, 1601 s, 1493 ss, 1452 ss, 1237 s, 1181 m, 1069 m, 1028 s, 906 m, 754 ss, 698 ss, 538 s/b
\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	55080 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
U (GPC, RI-Detektor):	1,76

Das freie Polymer ist unkontrolliert gewachsenes PS.

8.6.4 Versuch der Pfropfung einer 2. Generation PMMA auf MGB-PMMA

8.6.4.1 Versuchte Synthese von MGB-P(MMA-*b*-MMA) I

Pfropfung des 1. Blockes: In einem ausgeheizten Schlenk-Kolben werden 0,507 g **MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr** und 0,015 g (0,10 mmol) CuBr vorgelegt. Fünfmaliges Evakuieren und Belüften mit Argon entfernt Sauerstoffspuren aus dem Kolben. Die flüssigen Edukte und das Toluol werden vor der Zugabe mit N₂ entgast oder sind entgast gelagert worden. Dann werden 1,07 mL MMA (1,00 g, 10,40 mmol), 1,00 mL abs. Toluol und 0,03 mL (0,03 g, 0,21 mmol) BPMA **16** zugefügt. Zur Homogenisierung der Polymerisationslösung wird der Ansatz einige Minuten bei RT gerührt. Anschließend werden 0,016 mL (0,02 g, 0,10 mmol) **17** als freier Initiator zugegeben. Der Ansatz wird 8 h bei 90 °C gerührt. Die gepfropften Partikel sind beige mit einer leichten Grünfärbung und liegen als feines Pulver vor. Die MGB-PMMA-Makroinitiatoren werden nicht in einer Soxhlet-Extraktion gereinigt, um die Halogentermini des gepfropften PMMA zu erhalten. Sie werden 7 d unter Schutzgas gelagert.

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3677 w, 3442 ss/b, 2997 w, 2953 w, 1736 s, 1638 m/b, 1451 m, 1388 w, 1151 w, 969 ss/b, 670 m/b, 452 s/b
Δm_{TGA} :	1,66 % (30-140 °C) 12,93 % (140-636 °C)

Auf den MGB-PMMA-Makroinitiatoren kann PMMA nachgewiesen werden.

Freies Polymer

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3437 s/b, 2995 s, 2951 s, 1731 ss, 1449 s, 1388 m, 1270 s, 1242 s, 1193 ss, 1150 ss, 989 m, 841 m, 752 m
\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	10030 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
U (GPC, RI-Detektor):	0,27

Das freie Polymer ist kontrolliert gewachsenes PMMA.

Versuchte Pfropfung des 2. Blockes: 0,249 g der MGB-PMMA-Makroinitiatoren werden mit 0,07 g (0,05 mmol) CuBr in einem ausgeheizten Schlenk-Kolben vorgelegt. Zur Entfernung von O₂ wird der Kolben 5 x evakuiert und mit Argon belüftet. Die flüssigen Edukte und das Toluol werden

vor der Zugabe mit N₂ entgast oder sind entgast gelagert worden. Dann werden 0,53 mL MMA (0,50 g, 4,99 mmol), 0,53 mL abs. Toluol und 0,016 mL (0,016 g, 0,10 mmol) BPMA **16** zugegeben. Nach kurzem Rühren bei RT zur Homogenisierung, wird der Kolbeninhalt 17,5 h bei 90 °C gerührt. Ein freier Initiator wird nicht verwendet. Nach Ablauf dieser Zeit riecht der braun-grüne Kolbeninhalt sehr stark nach MMA. Die Partikel werden abfiltriert und mit THF gewaschen. Das erhaltene Produkt besteht aus beigen, fein verteilten Partikeln.

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm ⁻¹]:	3441 ss/b, 3001 w, 2953 w, 1736 s, 1636 m/b, 1456 m, 1269 w, 1194 w, 1151 w, 967 ss/b, 669 m/b, 451 s/b
Δm_{TGA} :	1,84 % (30-140 °C) 12,60 % (140-636 °C)

Auf den Partikeln ist PMMA nachweisbar, der Masseverlust (Δm_{TGA}) im Bereich von 140-636 °C zeigt jedoch keine Pffropfung einer 2. Polymergeneration.

Freies Polymer

Kaum fällbar, Ausbeute: 2 mg

8.6.4.2 Versuchte Synthese von MGB-P(MMA-*b*-MMA) **2**

Pffropfung des 1. Blockes: In einem ausgeheizten Schlenk-Kolben werden 1,008 g **MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr** vorgelegt. Viermaliges Evakuieren und Belüften mit Argon entfernt Sauerstoffspuren aus dem Kolben. Dann kommen 0,03 g (0,20 mmol) CuBr hinzu, es wird erneut 4 x evakuiert und belüftet. Die flüssigen Edukte und das Toluol werden vor der Zugabe mit N₂ entgast oder sind entgast gelagert worden. Dann werden 1,06 mL MMA (1,00 g, 9,99 mmol), 1,13 mL abs. Toluol und 0,07 mL (0,06 g, 0,41 mmol) BPMA **16** als Ligand zugefügt. Zur Homogenisierung der Polymerisationslösung wird der Ansatz einige Minuten bei RT gerührt. Anschließend werden 0,03 mL (0,04 g, 0,20 mmol) **17** als freier Initiator zugegeben. Der Ansatz wird bei 90 °C gerührt. Das Experiment wird nach 8 h abgebrochen, indem der Kolbeninhalt mit einigem Millilitern abs. Toluol verdünnt und auf 0 °C gekühlt wird. Nach 20 min werden die MGB-PMMA-Makroinitiatoren abfiltriert, mit wenig abs. THF gewaschen und 36 h im Vakuum gelagert. Das dunkelgrüne Produkt wird keiner weiteren Reinigung unterzogen, um die Bromendgruppen der gepfropften PMMA-Ketten zu erhalten. Das freie PMMA wird in einer Silikagelsäule vom Katalysator gereinigt und im Vakuum von Solvens befreit.

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm ⁻¹]:	3452 ss/b, 3000 w, 2953 w, 2856 w, 1735 s, 1638 m/b, 1452 m, 1272 w, 1195 w, 1151 w, 968 ss/b, 669 m/b, 452 s/b
Δm_{TGA} :	0,80 % (30-140 °C) 12,53 % (140-636 °C)

Auf den MGB-PMMA-Makroinitiatoren ist PMMA nachweisbar.

Freies Polymer

\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	7150 g* mol^{-1}
U (GPC, RI-Detektor):	0,53

Die Kettenlängenverteilung des freien Polymers zeigt eine Schulter im höhermolekularen Bereich.

Versuchte Pfropfung des 2. Blockes: 0,751 g der MGB-PMMA-Makroinitiatoren werden in einem ausgeheizten Schlenk-Kolben vorgelegt. Zur Entfernung von Sauerstoff wird der Kolben 4 x evakuiert und mit Argon belüftet. Dann kommen 0,02 g (0,15 mmol) CuBr hinzu, es wird erneut 4 x evakuiert und belüftet. Die flüssigen Edukte und das Toluol werden vor der Zugabe mit N₂ entgast oder sind entgast gelagert worden. Dann werden 0,80 mL MMA (0,75 g, 7,53 mmol), 0,90 mL abs. Toluol und 0,05 mL (0,05 g, 0,30 mmol) BPMA **16** zugegeben. Nach kurzem rühren bei RT zur Homogenisierung, werden als freier Initiator 0,02 mL **17** (0,03 g, 0,15 mmol) zugefügt. Der Ansatz wird 12 h bei 90 °C gerührt. Die Polymerisation wird durch Zugabe von dest. THF und Kühlung auf 0 °C abgebrochen. Die Partikel werden abfiltriert, mit THF gewaschen und 48 h in THF durch eine Soxhlet-Extraktion gereinigt. Das Produkt besteht aus beigen Partikeln.

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3452 ss/b, 3000 w, 2953 w, 2856 w, 1735 s, 1638 m/b, 1456 m, 1269 w, 1191 w, 1150 w, 967 ss/b, 669 m/b, 450 s/b
Δm_{TGA} :	0,80 % (30-140 °C) 12,65 % (140-636 °C)

Auf den Partikeln ist PMMA nachweisbar.

Freies Polymer

Nicht fällbar.

8.6.5 Versuchte Darstellung von MGB-P(MMA-co-nBMA)

In einem ausgeheizten Schlenk-Kolben werden 1,002 g **MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr** und 0,016 g (0,10 mmol) CuBr vorgelegt und durch fünfmaliges Evakuieren und Belüften des Kolbens mit Argon entgast, um Sauerstoffspuren zu entfernen. Die flüssigen Edukte und Toluol werden vor der Zugabe mit N₂ entgast oder sind entgast gelagert worden. Als 1. Monomer wird MMA (0,53 mL, 0,50 g, 4,99 mmol) zugefügt, dann 1,10 mL abs. Toluol und 0,03 mL (0,03 g, 0,20 mmol) BPMA **16**. Der rot gefärbte Ansatz wird einige Minuten bei RT gerührt, bis der Kolbeninhalt homogen ist. Danach wird **17** (0,015 mL, 0,02 g, 0,10 mmol) als freier Initiator zugespritzt. Der Ansatz wird bei 90 °C gerührt. Nach 3 h werden 0,56 mL (0,50 g, 3,52 mmol) nBMA zügig mit einer Spritze zugegeben, die Polymerisationstemperatur bleibt unverändert. Nach 8 h wird die Reaktion durch Zugabe von dest. THF gestoppt. Der Kolbeninhalt verfärbt sich dabei grün.

Die **MGB-P(MMA-co-nBMA)**-Partikel werden abfiltriert, mit THF gewaschen und dann durch eine Soxhlet-Extraktion mit THF 48 h von nicht angebondenen Polymerketten befreit. Die gepfropften Glaskugeln sind beige und leicht zusammengeklumpt.

Das durch **17** initiierte, freie Polymer wird zur Entfernung des Katalysatorkomplexes über eine Silikagelsäule geleitet. Das freie Polymer ist in PE und MeOH nur sehr fein fällbar, es wird daher im Vakuum vom Solvens befreit.

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3443 ss/b, 2997 w, 2954 m, 1736 s, 1638 m/b, 1495 w, 1458 m, 1272 w, 1151 w, 969 ss/b, 670 m/b, 450 ss/b

Auf den gepfropften Glaskugeln kann nur PMMA nachgewiesen werden.

Freies Polymer

Umsatz: 99 %
FTIR (Film) [cm^{-1}]: 3406 m/b, 2959 s, 2879 m, 1774 s, 1729 s, 1461 m, 1380 m, 1277 m, 1170 s, 1069 m, 1036 m, 992 w

Das freie P(MMA-co-nBMA) zeigt nur IR-Banden von PMMA zzgl. der Bande bei 1774 cm^{-1} .

8.6.6 Darstellung von **MGB-P(nBA-co-S)**

In einem ausgeheizten Schlenk-Kolben werden 1,000 g **MGB-O₂Si(CH₃)C₁₁H₂₂-InBr** vorgelegt und durch fünfmaliges Evakuieren und Belüften des Kolbens mit Argon entgast. Danach kommen 0,037 g (0,26 mmol) CuBr hinzu, es wird erneut entgast, um Sauerstoffspuren zu entfernen. Die flüssigen Edukte und das Solvens werden vor der Zugabe mit N₂ entgast oder sind entgast gelagert worden. Als 1. Monomer wird nBA (1,11 mL, 1,00 g, 7,80 mmol) zugefügt, dann 1,22 mL mit *Alumina B Activity Super I* getrocknetes dest. Anisol und schließlich 0,07 mL (0,06 g, 0,26 mmol) HMTETA **3**. Der Ansatz wird einige Minuten bei RT gerührt, bis der Kolbeninhalt homogen ist. Danach wird **17** (0,04 mL, 0,05 g, 0,26 mmol) als freier Initiator zugegeben. Der Ansatz wird bei 80 °C gerührt. Nach 6 h werden 0,90 mL (0,81 g, 7,80 mmol) Styrol zügig mit einer Spritze zugegeben und die Polymerisationstemperatur auf 110 °C erhöht. Nach 24 h wird die Reaktion durch Zugabe von dest. THF gestoppt. Die Reaktionslösung verfärbt sich dabei von rot nach grün.

Die **MGB-P(nBA-co-S)** werden abfiltriert und mit THF und Toluol gewaschen und dann in einer Soxhlet-Extraktion mit Toluol 48 h von nicht angebondenen Polymerketten befreit. Die gepfropften Glaskugeln sind hellbeige mit einer leichten Grünfärbung durch Reste des Katalysators, die nicht durch waschen mit MeOH zu entfernen sind.

Das durch **17** initiierte, freie Polymer wird in CHCl₃ gelöst und zur Entfernung des Katalysatorkomplexes durch eine Silikagelsäule geleitet. Das freie Polymer ist nicht fällbar und wird daher im Vakuum vom Solvens befreit.

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3450 ss/b, 3029 w, 2962 m, 2935 w, 2875 w, 1737 s, 1639 m, 1495 w, 1468 w, 1453 w, 1164 w, 970 ss/b, 763 w, 699 m, 669 m, 451 ss/b
Δm_{TGA} :	1,30 % (30-140 °C) 12,41 % (140-636 °C)

Die Polymerhülle der **MGB-P(nBA-co-S)** enthält sowohl nBA- als auch Styrol-Einheiten.

Freies Polymer

Umsatz:	72%
FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3441ss/b, 3061 w, 3027 m, 2959 s, 2930 s, 2873 m, 1946 w, 1731 ss, 1602 m, 1494 m, 1453 s, 1253 m, 1159 s, 1063 m, 1028 m, 908 w, 838 w, 756 s, 698 s
$^1\text{H-NMR}$ [CDCl_3] (ppm):	7,09 (H_c), 7,04 (H_b), 6,58 (H_a), 4,04 (H_h), 2,28 (H_d), 2,06 (H_i), 1,86 (H_j), 1,58-1,38 ($\text{H}_e, \text{H}_g, \text{H}_j$), um 0,96 (H_k) Zuordnung der Signale s. Abbildung 114

Das freie Polymer enthält sowohl nBA- als auch Styrol-Einheiten.

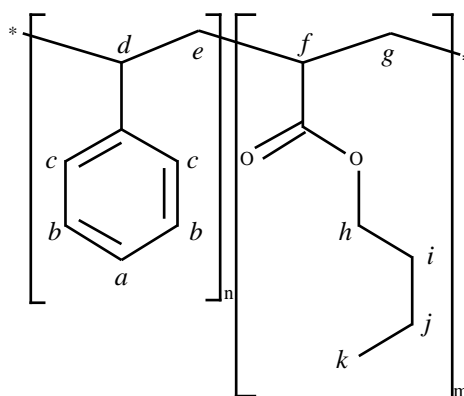


Abbildung 114: Schematische Darstellung der Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Protonensignale zu den mit Buchstaben markierten Positionen der Wasserstoffe im frei initiierten P(nBA-co-S)

8.6.7 Pfropfung von SG3000-InBr mit PMMA

In einem ausgeheizten Schlenk-Rohr, das einen kleinen Magnetührstab enthält, werden 0,040 g (0,28 mmol) CuBr und für die verschiedenen Experimente die folgenden Mengen an SG3000-InBr vorgelegt: für **SG3000-PMMA 4**: 2,009 g, für **SG3000-PMMA 5**: 2,078 g, für **SG3000-PMMA 6**: 2,070 g.

Zur Entfernung von Sauerstoff wird das Reaktionsgefäß 5 x für einige Minuten evakuiert und danach mit Argon belüftet. Anschließend kommen 3,00 mL (2,83 g, 28,27 mmol) MMA, 2,00 mL Aceton und 0,08 mL (0,07 g, 0,28 mmol) HMTETA **3**, alle entgast, hinzu. Das dest. Aceton wird zusätzlich über Molekularsieb aufbewahrt. Der Ansatz wird einige Minuten bei RT gerührt, bis eine

homogene Lösung entstanden ist. Unmittelbar vor der Überführung des Reaktionsgefäßes in das vorgeheizte Ölbad wird der freie Initiator **17** (0,04 mL, 0,06 g, 0,28 mmol) zugefügt. Bei 60 °C wird der Ansatz 30 min (**SG3000-PMMA 4**), 2 h (**SG3000-PMMA 5**) oder 3 h (**SG3000-PMMA 6**) umgewälzt. Zur Aufarbeitung wird der grün gefärbte Kolbeninhalt in dest. THF aufgenommen, die SG3000-PMMA von der Reaktionslösung abfiltriert und mit 200 mL dest. THF und 50 mL MeOH gewaschen. Nicht angebundenes Polymer entfernt eine 48 h dauernde Soxhlet-Extraktion mit THF. Die erhaltenen SG3000-PMMA liegen als hellbeiges, feines Pulver vor. Die Abspaltung des Polymers geschieht in 5 % wäßriger HF (Kapitel 8.7.3, S. 165). Das in Lösung initiierte Polymer wird in einer kleinen, mit Silika gefüllten Säule vom Katalysator befreit, Eluent ist THF. Dieser Schritt wird bei Bedarf wiederholt. Das Polymer wird 3 x in PE gefällt.

Beispiel SG3000-PMMA 4:

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3423 ss/b, 2958 m, 2925 w, 2852 w, 1729 s, 1637 m, 1456 w, 1383 w, 1014 ss/b, 763 m/b, 472 m/b
Δm_{TGA} :	0,09 % (30-140 °C) 1,69 % (140-686 °C)

Auf den Glaskugeln ist PMMA nachweisbar.

Abgespaltenes Polymer

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3423 w/b, 2989 m, 2952 m, 2925 s, 2852 m, 1730 s, 1449 m, 1456 w, 1384 w, 1271 m, 1242 m, 1192 m, 1149 s, 1067 m, 749 w
\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	3430 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
U (GPC, RI-Detektor):	4,51

Das abgespaltene Polymer ist unkontrolliert gewachsenes PMMA.

Freies Polymer

Umsatz:	46 %
FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3439 s/b, 2995 ss, 2951 ss, 2847 m, 1731 ss, 1484 s, 1449 ss, 1388 m, 1271 ss, 1242 ss, 1193 ss, 1149 ss, 1064 m, 989 s, 842 m, 751 m
\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	4350 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
U (GPC, RI-Detektor):	0,29

Das freie Polymer ist kontrolliert gewachsenes PMMA.

8.6.8 Synthese von $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{HMTETA}]\text{Br}_2$

CuBr_2 (0,316 g, 2,20 mmol) und 0,60 mL (0,507 g, 2,20 mmol) HMTETA **3** werden in 5 mL abs. THF gelöst und 30 min im Ultraschallbad homogenisiert. Der Ansatz wird anschließend 18 h bei 0-5 °C gelagert. Nach der Entfernung des Lösemittels im Vakuum wird das leuchtend grüne $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{HMTETA}]\text{Br}_2$ erhalten.

FTIR (KBr-Preßling) $[\text{cm}^{-1}]$: 3510 s, 3370 s, 2973 s, 2920 s, 2815 m, 1735 w, 1618 w, 1460 s

8.6.9 Darstellung von SG3000-P(MMA-*b*-S)

Pfropfung des 1. Blocks (am Beispiel von SG3000-P(MMA-*b*-S) 2): In einem ausgeheizten Schlenk-Rohr, das einen kleinen Magnetrührstab enthält, werden 0,751 g SG3000-InBr, 0,050 g (0,35 mmol) CuBr und 0,010 g (0,018 mmol) $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{HMTETA}]\text{Br}_2$ vorgelegt. Zur Entfernung von Sauerstoff wird das Gefäß 5 x evakuiert und mit Argon belüftet. Danach werden 3,00 mL (2,83 g, 28,26 mmol) MMA, 2,00 mL Aceton und 0,10 mL (0,08 g, 0,35 mmol) HMTETA **3** zugegeben. Alle Flüssigkeiten wurden vor der Zugabe entgast oder sind entgast gelagert worden. Dest. Aceton wird zusätzlich über Molekularsieb aufbewahrt. Der Ansatz wird einige Minuten bei RT gerührt, um die Polymerisationslösung zu homogenisieren. Anschließend kommen 0,03 mL (0,05 g, 0,35 mmol) **17** hinzu. Alle flüssigen Edukte wurden vor der Zugabe entgast oder sind entgast gelagert worden. Der Ansatz wird 4 h bei 60 °C umgewälzt. Die erhaltenen **SG3000-PMMA 8** werden zur Aufarbeitung abfiltriert und mit THF und MeOH gewaschen.

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) $[\text{cm}^{-1}]$: 3676 w, 3418 ss/b, 2993 w, 2952 m, 1732 s, 1647 s/b, 1539 m, 1456 m/b, 1271 w, 1242 w, 1191 w, 1147 w, 976 ss/b, 762 s/b, 672 m/b, 454 ss/b

DRIFT (KBr-Preßling) $[\text{cm}^{-1}]$: 3678 w, 3344 ss/b, 2996 w, 2950 w, 1732 s, 1652 m, 1538 w, 1447 w, 1190 w, 1114 w, 967 ss/b, 802 m/b, 665 w, 535 m

Δm_{TGA} : 1,00 % (30-140 °C)
8,93 % (140-636 °C)

Auf den **SG3000-PMMA 8** kann PMMA nachgewiesen werden.

Abgespaltenes Polymer

FTIR (Film) $[\text{cm}^{-1}]$: 2992 w, 2952 m, 2855 w, 1731 s, 1486 m, 1449 m, 1386 m, 1274 m, 1242 m, 1191 m, 1150 s, 1069 m, 987 m, 842 w, 750 m

\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor): 4180 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

U (GPC, RI-Detektor): 0,34

Das abgespaltene Polymer ist kontrolliert gewachsenes PMMA.

Freies Polymer

Umsatz:	81 %
FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3437 m/b, 2996 s, 2952 ss, 2847 m, 1731 ss, 1636 m, 1484 s, 1449 s, 1388 m, 1271 s, 1242 s, 1193 ss, 1150 ss, 1065 m, 989 m, 842 m, 751 m
\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	3970 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
U (GPC, RI-Detektor):	0,36

Das frei initiierte Polymer ist kontrolliert gewachsenes PMMA.

Pfropfung des 2. Blocks (am Beispiel von SG3000-P(MMA-*b*-S) 2): In einem ausgeheizten Schlenk-Rohr, das einen kleinen Magnetührstab enthält, werden 0,097 g **SG3000-PMMA 8**, 0,040 g (0,26 mmol) CuBr und 0,006 g (0,013 mmol) $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{HMTETA}]\text{Br}_2$ vorgelegt. Zur Entfernung von Sauerstoff wird das Gefäß 5 x evakuiert und mit Argon belüftet. Danach werden 3,00 mL (2,72 g, 26,10 mmol) Styrol und 0,07 mL (0,06 g, 0,26 mmol) HMTETA **3** zugegeben. Zur Homogenisierung wird der Kolbeninhalt einige Minuten bei RT gerührt. Anschließend kommen 0,04 mL (0,05 g, 0,26 mmol) **17** als freier Initiator hinzu. Alle flüssigen Edukte wurden vor der Zugabe entgast oder sind entgast gelagert worden. Der Ansatz wird 60 min bei 110 °C umgewälzt. Zur Aufarbeitung wird der Kolbeninhalt in Toluol gelöst, die **SG3000-P(MMA-*b*-S) 2** abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Das Produkt wird 12 h in einer Soxhlet-Apparatur mit CHCl_3 extrahiert. Das freie PS wird 2 x in MeOH gefällt.

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3674 w, 3419 s/b, 3063 w, 3028 w, 2947 w, 2930 w, 2853 w, 1734 s, 1646 m/b, 1514 w, 1492 w, 1454 w, 1144 w, 975 ss/b, 756 m/b, 700 m, 453 ss/b
Δm_{TGA} :	2,86 % (30-140 °C) 9,93 % (140-636 °C)

Auf dem gepfropften Substrat sind IR-Banden von P(MMA-*b*-S) nachweisbar.

Freies Polymer

Umsatz:	99 %
FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3082 m, 3060 s, 3026 ss, 2923 ss, 2849 s, 1943 m, 1870 w, 1802 w, 1726 m, 1601 s, 1493 ss, 1453 ss, 1367 w, 1154 w, 1069 w, 906 w, 1181 m, 1029 m, 842 w, 757 ss, 698 ss, 540 m
\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	3300 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
U (GPC, RI-Detektor):	0,20

Das frei initiierte Polymer ist kontrolliert gewachsenes PS.

8.6.10 Darstellung von SG3000-PS

Neben 0,593 g SG3000-InBr werden 0,037 g (0,26 mmol) CuBr und 0,006 g (0,001 mmol) $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{HMTETA}]\text{Br}_2$ in einem ausgeheizten Schlenk-Rohr, daß einen kleinen Magnetührstab enthält, vorgelegt. Zur Entfernung von O_2 wird das Gefäß 5 x evakuiert und mit Argon belüftet. Danach werden 3,00 mL (2,72 g, 26,10 mmol) Styrol und 0,07 mL (0,06 g, 0,26 mmol) HMTETA **3** mit einer Spritze zugegeben. Der Ansatz rührt einige Minuten bei RT, bis der Kolbeninhalt homogen ist. Danach kommen 0,04 mL (0,05 g, 0,26 mmol) **17** als freier Initiator hinzu. Alle flüssigen Edukte wurden vor der Zugabe entgast oder sind entgast gelagert worden. Der Ansatz wird 3 h bei 110 °C umgewälzt. Der feste Kolbeninhalt wird in Toluol gelöst. Die **SG3000-PS** werden abfiltriert und nacheinander mit 200 mL Toluol, 50 mL CHCl_3 und 100 mL THF gewaschen. Es werden hellbeige Partikel erhalten. Das gefropfte PS wird durch Auflösung der Glaskugeln in 5 % Flußsäure abgespalten (Kap. 8.7.3, S. 165). Das freie PS wird 2 x in MeOH gefällt.

Gefropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3676 w, 3422 ss/b, 3083 w, 3061 w, 3027 m, 2925 m, 2850 w, 1636 m/b, 1494 m, 1454 m, 973 ss/b, 757 m/b, 699 s, 448 ss/b
Δm_{TGA} :	1,05 % (30-140 °C) 16,68 % (140-636 °C)
Benetzbarkeit:	Gut benetzbar mit Toluol, nicht jedoch mit Wasser.
Dispergierbarkeit:	Gut dispergierbar in Toluol, nicht dispergierbar in Wasser.

Auf den **SG3000-PS** kann PS mit FTIR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die TGA-Messungen und das veränderte Verhalten in Toluol und Wasser gegenüber unbehandelten SG3000 belegen die Anwesenheit von Polymer auf den Partikeln.

Abgespaltenes Polymer

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3082 m, 3060 s, 3026 ss, 2922 ss, 2850 s, 1728 m, 1601 s, 1493 ss, 1453 ss, 1262 m, 1070 w, 1028 m, 907 m, 756 ss, 698 ss, 537 m
\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	16300 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
U (GPC, RI-Detektor):	1,37 (bimodale Verteilung)

Das Polymer ist unkontrolliert gewachsenes PS.

Freies Polymer

Umsatz:	94 %
FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3435 w/b, 3082 m, 3060 s, 3025 ss, 2922 ss, 2848 s, 1942 m, 1869 m, 1802 m, 1726 m, 1601 s, 1493 ss, 1452 ss, 1370 m, 1181 m, 1154 m, 1069 m, 1028 m, 906 m, 841 w, 756 ss, 697 ss, 538 m

\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	13910 g* mol^{-1}
U (GPC, RI-Detektor):	0,21

Das freie Polymer ist kontrolliert gewachsenes PS.

8.7 Abspaltung gefropfter Polymere

8.7.1 Abspaltung mit *p*-Toluolsulfonsäure (*p*-TsOH)

In 150 mL Toluol und 10 mL MeOH werden 0,4-1,0 g gefropfte *Micro Glass Beads* vorgelegt. Als Säure werden 0,10 g *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat zugegeben. Der Ansatz wird zum Rückfluß erhitzt. Nach 18 h werden die Glaskugeln abfiltriert und mit 150 mL Toluol gewaschen. Das Filtrat wird zur Trockne eingeeengt und in wenigen Millilitern Toluol gelöst. Versuchte Fällungen des Polymers in PE oder MeOH bleiben erfolglos. Im verwendeten Lösemittelgemisch können mit FTIR-Spektroskopie nur Spuren von PMMA oder PS nachgewiesen werden. Auf den gefropften Glaskugeln ist auch nach der Abspaltung Polymer nachweisbar.

Beispiel MGB-PS:

MGB-PS nach Einwirkung der Säure

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3443 s/b, 3027 w, 2924 w, 1638 m/b, 1495 m, 1454 m, 1206 ss, 1143 m, 1016 s, 964 ss/b, 844 m, 760 m, 696 s, 456 s/b
---	--

Auf den **MGB-OH** ist nach der Einwirkung von *p*-TsOH weiterhin PS nachweisbar.

8.7.2 Abspaltung mit wäßriger Natronlauge

In 16 mL dest. Toluol, 25 ml dest. Dioxan und 25 ml 5 M wäßriger NaOH-Lösung werden ca. 0,50-1,5 g gefropfte *Micro Glass Beads* 20 h unter Rückfluß erhitzt. Die organische Phase wird danach abpipettiert. Die Glaskugeln werden abfiltriert und mit 100 mL Toluol und 100 mL THF gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden zur Trockne eingeeengt und der Rückstand in etwas Toluol aufgenommen. Die Fällung des Polymers erfolgt in MeOH (PS) oder PE (PMMA). Die Glasperlen zeigen nach dieser Behandlung und 24-48 h Soxhlet-Extraktion in THF oder Toluol weiterhin FTIR-Banden des Polymers. Die Abspaltung ist nicht quantitativ und gelingt nur selten.

Beispiel MGB-PS:

MGB-PS nach Einwirkung der Base

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3444 ss/b, 3027 w, 2927 w, 1636 s, 1494 m, 1455 m, 970 ss/b, 756 m, 697 m, 667 s, 449 ss
---	---

Δm_{TGA} :	3,60 % (30-140 °C) 15,30 % (140-635 °C)
---------------------------	--

Auswaage (Abgespaltenes PS):	16,7 mg
------------------------------	---------

Auf den **MGB-OH** ist nach der Einwirkung von Natronlauge weiterhin PS nachweisbar.

Abgespaltenes Polymer

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3425 s/b, 3059 s, 3025 s, 2923 s, 2850 m, 1944 m, 1872 m, 1801 w, 1725 m/b, 1601 s, 1493 s, 1452 s, 1261 s, 1182 s, 1069 s/b, 1030 s/b, 756 s, 697 ss, 593 m/b
\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	40460 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
U (GPC, RI-Detektor):	2,24

Das isolierte Polymer ist unkontrolliert gewachsenes PS.

8.7.3 Abspaltung mit wäßriger Flußsäure

Diese Methode ist auf Glas und *Alumina B Activity Super I* anwendbar. In einem verschließbaren Behälter aus Poly(ethylen) werden ca. 1,5 g des gepfropften Substrates vorgelegt. Dazu werden in dieser Reihenfolge 30 mL deion. Wasser, 15 mL Toluol und 5 mL 40 % Fluorwasserstoffsäure gegeben. Als Phasentransferkatalysator kann 1 Tropfen Aliquat 336 zugegeben werden. Diese Substanz ist jedoch nur schwer aus den geringen Mengen des abgespaltenen Polymers zu entfernen. Nahezu alle Abspaltungen werden daher ohne Aliquat 336 durchgeführt. Der Ansatz wird 18 h gerührt und dann mit 10 mL Wasser verdünnt. Die beiden Phasen werden im Scheidetrichter getrennt. Die wäßrige Phase wird 3 x mit je 10 mL Toluol gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung neutralisiert und 2 x mit je 10 mL deion. Wasser gewaschen. Zur Entfernung von Feststoffpartikeln wird die organische Phase durch eine kleine Säule aus Silika gepreßt und zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in THF aufgenommen und sehr feine Feststoffreste durch einen Spritzenaufsatzfilter (PTFE-Membran, 0,2 μm Porengröße) entfernt. Eventuell muß das Produkt mehrere Male filtriert werden. Das Polymer wird schließlich in PE (PMMA) oder MeOH (PS) gefällt.

Beispiel SG3000:*SG3000-PMMA vor Einwirkung der Flußsäure*

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3418 ss/b, 2998 m, 2953 m, 1735 ss, 1637 m, 1488 m, 1452 m, 1389 w, 1275 m, 1244 m, 1196 ss, 1150 ss, 1063 s/b, 966 ss/b, 750 m, 668 m, 453 s/b
---	---

Auf den SG3000-PMMA ist die Polymerhülle nachweisbar.

Feststoffrückstand nach Einwirkung der Flußsäure

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3421 s/b, 1638 m, 1023 ss/b, 602 ss, 493 ss
---	---

Auf dem Feststoffrückstand ist kein PMMA nachweisbar.

Abgespaltenes PMMA

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3446 m/b, 2997 s, 2952 ss, 2844 m, 1731 ss, 1638 w/b, 1485 s, 1449 s, 1389 m, 1270 ss, 1242 ss, 1194 ss, 1149 ss, 1064 m, 989 m, 841 m, 751 m
\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	69120 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
U (GPC, RI-Detektor):	0,92

Das Polymer ist unkontrolliert gewachsenes PMMA.

8.8 Pfropfung von Polymeren auf Alumina B Activity Super I

8.8.1 Darstellung von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$

In einem ausgeheizten Schlenk-Rohr werden ca. 10 g *Alumina B Activity Super I* mit deion. Wasser versetzt und 2 h bei RT umgewälzt. Zur Erhöhung des Wassergehaltes um 1 Gew-% werden unter wasserfreien Bedingungen pro 1 g *Alumina B Activity Super I* 0,01 mL deion. Wasser zugegeben. An der Gefäßwand kondensiertes Wasser wird durch Schütteln des Schlenk-Rohres dem Feststoff wieder zugeführt. Nach der Vorbehandlung wird das $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ umgehend, wie im Kap. 8.8.2 beschrieben, silanisiert.

Beispiel $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 3:

Einwaage Al_2O_3 :	10,54 g
V(deion. H_2O):	0,9 mL
Eingestellter Wassergehalt:	9 Gew-%
DRIFT (KBr) [cm^{-1}]:	3553 s/b, 3474 s/b, 3413 s/b, 3236 m/b, 2023 w/b, 1624 m/b, 617 m/b, 481 m/b
Δm_{TGA} :	6,23 % (30-200 °C)

Der Wassergehalt ist gegenüber unbehandeltem Al_2O_3 ($\Delta m_{\text{TGA}}=0,50$ %) erhöht, das DRIFT-Spektrum zeigt keine Abhängigkeit vom Wassergehalt.

8.8.2 Silanisierung des Substrates mit APS in Toluol

In 10 mL abs. Toluol werden 10,00 g *Alumina B Activity Super I* und 1,51 mL (1,53 g, 8,53 mmol) APS bei 80 °C 12 h gerührt. Zur Entfernung wird das silanierte Substrat mit 150 mL Toluol und 100 mL Aceton in einem Glasfiliertiegel gespült. Das Substrat trocknet 10 min bei 110 °C, um das abgeschiedene Poly(siloxan)netzwerk nachträglich zu vernetzen.

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3417 s/b, 2934 w, 1638 m/b, 1578 w, 1498 w, 1386 w, 1339 w, 778 ss/b, 600 ss/b
---	---

Δm_{TGA} : 3,74 % (30-200 °C)
 2,51 % (200-636 °C)

Das immobilisierte Silan kann nicht eindeutig nachgewiesen werden.

8.8.3 Silanisierung des Substrates mit APS in EtOH/H₂O

Zur Silanisierung aus wasserhaltiger Phase nach NIEMEYER et al.¹⁷⁴ werden 4,46 g *Alumina B Activity Super I* mit einer Lösung (95:3:2 v/v/v) aus 28 mL Ethanol, 0,9 mL deion. Wasser und 0,6 mL APS (0,07 g, 3,38 mmol) versetzt. Das Ethanol wird zuvor über Na₂SO₄ oder *Alumina B Activity Super I* kurz getrocknet. Der Ansatz wird 4 h bei 80 °C in einem Schlenk-Kolben gerührt. Um nicht angebundenes Silan zu entfernen, wird der Feststoff mit 250 mL dest. Ethanol und dem gleichen Volumen dest. Aceton in einem Glasfiltertiegel gewaschen. Zehn Minuten wird das silylierte Substrat vor der weiteren Funktionalisierung bei 110 °C getrocknet.

FTIR (KBr-Preßling) [cm⁻¹]: 3443 s/b, 1632 m/b, 1540 w, 1399 w, 781 ss/b, 591 ss/b

Das immobilisierte Silan kann nicht eindeutig nachgewiesen werden.

8.8.4 Synthese von Al₂O₃-InBr auf Basis von in Toluol silanisiertem Al₂O₃-APS

In 10 mL abs. Toluol werden 10,08 g in Toluol silanierte Al₂O₃-APS und 1,41 mL (1,03 g, 10,20 mmol) abs. Triethylamin unter Argonatmosphäre vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. 2-Brom-2-methylpropionsäurebromid **6** (1,04 mL, 1,96 g, 8,53 mmol) wird in 5 mL abs. THF gelöst und aus einem Tropftrichter tropfenweise dem vorsichtig gerührten Kolbeninhalt zugegeben. Der Ansatz wird langsam 12 h bei RT unter Inertgasatmosphäre und Lichtschutz gerührt. Zur Aufreinigung wird das Substrat in dieser Reihenfolge mit 2 x mit 200 mL dest. THF, 2 x mit 100 mL dest. EtOH, 3 x mit 200 mL EtOH/H₂O (1:1 v/v, pH=3), 3 x mit 200 mL EtOH/H₂O (1:1 v/v, pH=7), 2 x mit 100 mL dest. EtOH und 2 x mit 100 mL DE in einem Glasfiltertiegel gewaschen, um Et₃NHCl und abs. Triethylamin zu entfernen. Die erhaltenen Al₂O₃-InBr-Partikel sind fein und farblos.

FTIR (KBr-Preßling) [cm⁻¹]: 3418 ss/b, 2986 w, 2938 w, 1640 s/b, 1541 m, 1468 w, 1373 w,
 1197 w, 1116 w, 783 ss/b, 596 ss/b

Der immobilisierte Initiator kann nicht nachgewiesen werden.

8.8.5 Synthese von Al₂O₃-InBr auf Basis von in EtOH/H₂O silanisiertem Al₂O₃-APS

In 70 mL abs. THF werden 4,00 g in EtOH/H₂O silanierte Al₂O₃-APS und 0,62 mL (0,45 g, 4,39 mmol) abs. Triethylamin unter Argonatmosphäre vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. In einem Tropftrichter werden 0,52 mL (0,78 g, 3,38 mmol) 2-Brom-2-propionsäurebromid **6** in 5 mL abs.

THF gelöst und langsam in den vorsichtig gerührten Kolbeninhalt gegeben. Der Ansatz wird langsam 12 h bei RT unter Inertgasatmosphäre und Lichtschutz gerührt. Zur Aufreinigung wird das Substrat in dieser Reihenfolge mit 2 x mit 100 mL dest. THF, 2 x mit 50 mL dest. EtOH, 3 x mit 100 mL EtOH/H₂O (1:1 v/v, pH=3), 3 x mit 100 mL EtOH/H₂O (1:1 v/v, pH=7), 2 x mit 100 mL dest. EtOH und 2 x mit 100 mL DE in einem Glasfiltertiegel von Et₃NHCl und abs. Triethylamin gereinigt. Die erhaltenen Al₂O₃-InBr-Partikel sind fein und farblos.

FTIR (KBr-Preßling) [cm⁻¹]: 3443 s/b, 1637 m/b, 1541 w, 1117 w, 781 ss/b, 589 ss/b

Der immobilisierte Initiator kann nicht nachgewiesen werden.

8.8.6 Synthese von Al₂O₃-PMMA auf Basis von Al₂O₃-H₂O mit unterschiedlich hoch eingestellten Wassergehalten

In einem ausgeheizten Schlenk-Rohr werden Al₂O₃-InBr und 0,03 g (0,38 mmol) CuBr vorgelegt. Die eingesetzten Mengen an Al₂O₃-InBr der einzelnen Experimente sind im Folgenden genannt: für Al₂O₃-PMMA 0: 4,034 g, für Al₂O₃-PMMA 1: 4,036 g, für Al₂O₃-PMMA 2: 4,013 g, für Al₂O₃-PMMA 3: 4,004 g, für Al₂O₃-PMMA 4: 4,038 g.

Sauerstoff wird durch fünfmaliges Evakuieren und Belüften mit Argon aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Alle Flüssigkeiten werden vor der Zugabe entgast oder sind entgast gelagert worden. Dest. Aceton wird zusätzlich über Molekularsieb aufbewahrt. Nach der Zugabe von 4,00 mL (3,77 g, 37,66 mmol) MMA, 2,66 mL dest. Aceton und 0,10 mL (0,09 g, 0,38 mmol) HMTETA 3 wird der Ansatz für einige Minuten bei RT gerührt, bis der Kolbeninhalt homogen ist. Anschließend werden 0,06 mL des freien Initiators 17 (0,07 g, 0,38 mmol) zugegeben. Jede Polymerisation wird bei 60 °C 4 h gerührt.

Zur Aufarbeitung werden die Ansätze in dest. THF gelöst, die Al₂O₃-PMMA-Partikel abfiltriert und mit 200 mL dest. THF und 50 mL MeOH gewaschen. Nicht angebundene Polymere werden 48 h lang in einer Soxhlet-Extraktion mit THF entfernt. Die gepfropften Polymere werden in 5 Vol-% wäßriger Flußsäure abgespalten.

Das freien Polymere werden in kleinen Silikagelsäulen vom Katalysator befreit, Eluent ist THF. Dieser Schritt wird bei Bedarf wiederholt. Das freie PMMA wird 3 x in PE gefällt.

Die erhaltenen Al₂O₃-PMMA-Partikel unterscheiden sich aufgrund der gleichen Reaktionsbedingungen der Pfropfpolymerisationen nur wenig voneinander. Daher werden die Eigenschaften von Präparat Al₂O₃-PMMA 3, das aus Präparat Al₂O₃-InBr 3 bzw. Al₂O₃-H₂O 3 hervorgeht, als Beispiel angeführt.

Beispiel Al₂O₃-PMMA 3:*Gepfropftes Substrat*

FTIR (KBr-Preßling) [cm ⁻¹]:	3418 ss/b, 2995 w, 2951 w, 1733 m, 1638 s/b, 1541 w, 1456 w, 1396 w, 1198 w, 824 m/b, 605 m/b
Δm_{TGA} :	3,11 % (30-200 °C) 14,77 % (200-685 °C) / 15,48 % (140-685 °C)

Auf dem Präparat **Al₂O₃-PMMA 3** kann PMMA nachgewiesen werden.

Abgespaltenes Polymer

FTIR (KBr-Preßling) [cm ⁻¹]:	3435 m/b, 2996 s, 2951 s, 2849 m, 1731 ss, 1637 w, 1484 s, 1449 s, 1388 m, 1271 ss, 1243 ss, 1193 ss, 1150 ss, 1064 m, 989 m, 842 m, 750 m
\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	11200 g* ⁻¹ mol ⁻¹
U (GPC, RI-Detektor):	0,76

Das abgespaltene Polymer ist unkontrolliert gewachsenes PMMA.

Freies Polymer

Umsatz:	77 %
FTIR (KBr-Preßling) [cm ⁻¹]:	3440 s/b, 2994 s, 2952 s, 2843 m, 1732 ss, 1630 m/b, 1482 m, 1448 s, 1389 m, 1271 s, 1242 s, 1193 ss, 1149 ss, 1062 m, 988 m, 841 m, 751 m
\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	4880 g* ⁻¹ mol ⁻¹
U (GPC, RI-Detektor):	0,16
\overline{M}_n (GPC, UV-Detektor):	4660 g* ⁻¹ mol ⁻¹
U (GPC, UV-Detektor):	0,15

Das freie Polymer ist kontrolliert gewachsenes PMMA.

8.8.7 Synthese von Al₂O₃-PMMA auf Basis von in EtOH/H₂O silanisiertem Al₂O₃-APS

In einem ausgeheizten Schlenk-Rohr werden Al₂O₃-InBr (für **Al₂O₃-PMMA 5**: 3,013 g, für **Al₂O₃-PMMA 6**: 6,074 g (für die Synthese von **Al₂O₃-PMMA 6** werden die Stoffmengen der anderen Edukte verdoppelt), für **Al₂O₃-PMMA 7**: 3,024 g, für **Al₂O₃-PMMA 8**: 3,023 g) und 0,04 g (0,28 mmol) CuBr vorgelegt. Sauerstoff wird durch fünfmaliges Evakuieren und Belüften mit Argon aus dem Ansatz entfernt. Alle Flüssigkeiten werden vor der Zugabe entgast oder sind entgast gelagert worden. Dest. Aceton wird zusätzlich über Molekularsieb aufbewahrt. Nach der Zugabe von 3,00 mL (2,83 g, 28,27 mmol) MMA, 2,00 mL Aceton und 0,08 mL (0,07 g, 0,28 mmol) HMTETA **3** wird der Ansatz für einige Minuten bei RT gerührt, um die Lösung zu homogenisieren.

Anschließend werden 0,04 mL des freien Initiators **17** (0,06 g, 0,28 mmol) zugegeben. Jeder Ansatz wird bei 60 °C die vorgegebene Zeit gerührt.

Zur Aufarbeitung wird der grün gefärbte Kolbeninhalt in dest. THF aufgenommen, die Al₂O₃-PMMA-Partikel von der Reaktionslösung abfiltriert und mit 200 mL dest. THF und 50 mL MeOH gespült. Nicht angebundenes Polymer wird durch eine 48 h dauernde Soxhlet-Extraktion in THF entfernt. Gepfropftes Polymer wird in verdünnter, wäßriger Flußsäure abgespalten.

Das freie PMMA wird in einer kleinen Silikagelsäule vom Katalysator befreit, Eluent ist THF. Dieser Schritt wird bei Bedarf wiederholt. Das PMMA wird 3 x in PE gefällt.

Gepfropftes Substrat (Al₂O₃-PMMA 5) (Polymerisationszeit: 1 h)

FTIR (KBr-Preßling) [cm ⁻¹]:	3462 ss/b, 2999 w, 2955 w, 1737 ss, 1638 m/b, 1488 m, 1456 m, 1394 w, 1278 w, 1200 m, 1159 m, 793 ss/b, 584 ss/b
Δm _{TGA} :	2,52 % (30-140 °C) 13,79 % (140-685 °C)

Oberflächennahe Zusammen- setzung (EDX-Messung):	21 Atom-% Al, 46,5 Atom-% O, 33 Atom-% C
Spezifische Oberfläche (BET):	116 m ² *g ⁻¹
Porenvolumen (BET):	0,16 cm ³ *g ⁻¹
Benetzbarkeit:	Benetzbar mit Toluol, nicht jedoch mit Wasser.

Auf dem Präparat Al₂O₃-PMMA 5 kann PMMA nachgewiesen werden.

Abgespaltenes Polymer (Al₂O₃-PMMA 5) (Polymerisationszeit: 1 h)

FTIR (KBr-Preßling) [cm ⁻¹]:	3437 m/b, 2996 s, 2951 s, 2844 m, 1731 ss, 1637 w, 1484 m, 1450 s, 1388 m, 1270 s, 1242 s, 1193 ss, 1149 ss, 1063 m, 989 m, 841 w, 751 m
\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	60740 g*mol ⁻¹
U (GPC, RI-Detektor):	1,64

Das abgespaltene Polymer ist unkontrolliert gewachsenes PMMA.

Freies Polymer (Al₂O₃-PMMA 5) (Polymerisationszeit: 1 h)

Umsatz:	55 %
FTIR (KBr-Preßling) [cm ⁻¹]:	3437 m/b, 2995 s, 2951 ss, 2843 m, 1731 ss, 1637 w/b, 1483 m, 1449 s, 1388 m, 1271 s, 1242 s, 1193 ss, 1149 ss, 1064 m, 989 m, 842 m, 751 m
\overline{M}_n (GPC, UV-Detektor):	3560 g*mol ⁻¹
U (GPC, UV-Detektor):	0,18

Das freie Polymer ist kontrolliert gewachsenes PMMA.

Die Daten von Al₂O₃-PMMA 6 und Al₂O₃-PMMA 7 werden in Kap. 8.8.9, S. 173 ff. genannt.

Gepfropftes Substrat (Al₂O₃-PMMA 8) (Polymerisationszeit: 4 h)

FTIR (KBr-Preßling) [cm ⁻¹]:	3443 ss/b, 2998 m, 2954 m, 1736 ss, 1636 m/b, 1485 m, 1456 m, 1394 w, 1278 w, 1248 m, 1200 m, 1157 m, 797 ss/b, 590 ss/b
Δm_{TGA} :	2,20 % (30-140 °C) 12,73 % (140-685 °C)
Spezifische Oberfläche (BET):	95 m ² *g ⁻¹
Porenvolumen (BET):	0,12 cm ³ *g ⁻¹
Benetzbarkeit:	Benetzbar mit Toluol, nicht jedoch mit Wasser.

Auf dem Präparat Al₂O₃-PMMA 8 kann PMMA nachgewiesen werden.

Abgespaltenes Polymer (Al₂O₃-PMMA 8) (Polymerisationszeit: 4 h)

FTIR (KBr-Preßling) [cm ⁻¹]:	3436 m/b, 2996 s, 2952 ss, 2844 m, 1731 ss, 1637 w, 1484 s, 1449 s, 1388 m, 1271 s, 1243 s, 1194 ss, 1150 ss, 1065 m, 989 s, 842 m, 751 m
\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	67490 g*mol ⁻¹
U (GPC, RI-Detektor):	0,75

Das abgespaltene Polymer ist unkontrolliert gewachsenes PMMA.

Freies Polymer (Al₂O₃-PMMA 8) (Polymerisationszeit: 4 h)

Umsatz:	76 %
FTIR (KBr-Preßling) [cm ⁻¹]:	3436 m/b, 2995 s, 2951 ss, 2846 m, 1731 ss, 1637 w, 1484 m, 1449 s, 1388 m, 1271 s, 1242 s, 1193 ss, 1149 ss, 1065 m, 989 m, 842 m, 751 m
\overline{M}_n (GPC, UV-Detektor):	4950 g*mol ⁻¹
U (GPC, UV-Detektor):	0,21

Das freie Polymer ist kontrolliert gewachsenes PMMA.

8.8.8 Synthese von Al₂O₃-PMMA auf Basis von in Toluol silanisiertem Al₂O₃-APS

In einem ausgeheizten Schlenk-Rohr werden 0,030 g (0,19 mmol) CuBr und für die Darstellung von Al₂O₃-PMMA 9 2,040 g bzw. für die Darstellung von Al₂O₃-PMMA 10 2,010 g Al₂O₃-InBr vorgelegt. Sauerstoff wird durch fünfmaliges Evakuieren und Belüften mit Argon aus dem Ansatz entfernt. Alle Flüssigkeiten werden vor der Zugabe entgast oder sind entgast gelagert worden. Dest. Aceton wird zusätzlich über Molekularsieb aufbewahrt. Nach der Zugabe von 2,00 mL (1,87 g, 18,82 mmol) MMA und 1,33 mL dest. Aceton und 0,05 mL (0,04 g, 0,19 mmol) HMTETA 3 wird der Ansatz für einige Minuten bei RT gerührt, bis der Kolbeninhalt homogen ist. Anschließend werden 0,03 mL des freien Initiators 17 (0,04 g, 0,19 mmol) zugegeben. Der Ansatz wird bei 60 °C 1 h (Al₂O₃-PMMA 9) bzw. 2 h (Al₂O₃-PMMA 10) gerührt.

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz in dest. THF gelöst, das Produkt abfiltriert und mit 200 mL dest. THF und 50 mL MeOH gewaschen. Nicht angebundenes Polymer wird 48 h in einer Soxhlet-Extraktion mit THF entfernt. Das gefropfte Polymer wird in 5 Vol-% wäßriger Flußsäure abgespalten. Das freie PMMA wird in einer kleinen Silikagelsäule vom Katalysator befreit, Eluent ist THF. Dieser Schritt wird bei Bedarf wiederholt. Das PMMA wird 3 x in PE gefällt.

Präparat **Al₂O₃-PMMA 3** wird in Kap. 8.8.6, S. 168 beschrieben.

Gefropftes Substrat (Al₂O₃-PMMA 9) (Polymerisationszeit: 1 h)

FTIR (KBr-Preßling) [cm ⁻¹]:	3476 ss/b, 2993 w, 2953 w, 1735 m, 1637 s/b, 1541 m, 1457 w, 1374 w, 1201 w, 1154 w, 785 ss/b, 605 ss/b
Δm _{TGA} :	1,46 % (30-140 °C) 14,92 % (140-685 °C)
Spezifische Oberfläche (BET):	76 m ² *g ⁻¹
Porenvolumen (BET):	0,10 cm ³ *g ⁻¹
Benetzbarkeit:	Benetzbar mit Toluol, nicht jedoch mit Wasser.

Auf dem Präparat **Al₂O₃-PMMA 9** kann PMMA nachgewiesen werden.

Abgespaltenes Polymer (Al₂O₃-PMMA 9) (Polymerisationszeit: 1 h)

FTIR (KBr-Preßling) [cm ⁻¹]:	3412 s/b, 2993 s, 2951 s, 1732 ss, 1662 s, 1532 s, 1449 s, 1388 m, 1271 ss, 1243 ss, 1194 ss, 1150 ss, 991 m, 752 m
\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	9940 g*mol ⁻¹
U (GPC, RI-Detektor):	0,55

Das abgespaltene Polymer ist unkontrolliert gewachsenes PMMA.

Freies Polymer (Al₂O₃-PMMA 9) (Polymerisationszeit: 1 h)

Umsatz:	46 %
\overline{M}_n (GPC, UV-Detektor):	4140 g*mol ⁻¹
U (GPC, UV-Detektor):	0,19

Das freie Polymer ist kontrolliert gewachsen.

Gefropftes Substrat (Al₂O₃-PMMA 10) (Polymerisationszeit: 2 h)

FTIR (KBr-Preßling) [cm ⁻¹]:	3481 ss/b, 2994 w, 2952 w, 1735 m, 1638 s, 1541 m, 1457 w, 1198 m, 1154 w, 785 ss/b, 619 ss/b
Δm _{TGA} :	1,38 % (30-140 °C) 17,18 % (140-685 °C)
Spezifische Oberfläche (BET):	4,2 m ² *g ⁻¹
Porenvolumen (BET):	0,02 cm ³ *g ⁻¹

Benetzbarkeit: Benetzbar mit Toluol, nicht jedoch mit Wasser.

Auf dem Präparat Al_2O_3 -PMMA 10 kann PMMA nachgewiesen werden.

Abgespaltenes Polymer (Al_2O_3 -PMMA 10) (Polymerisationszeit: 2 h)

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3431 s/b, 2996 s, 2951 ss, 2844 m, 1731 ss, 1639 s, 1484 s, 1450 s, 1388 m, 1270 ss, 1243 ss, 1193 ss, 1150 ss, 1064 m, 989 s, 842 m, 752 m

\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor): 15460 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

U (GPC, RI-Detektor): 0,54

Das abgespaltene Polymer ist unkontrolliert gewachsenes PMMA.

Freies Polymer (Al_2O_3 -PMMA 10) (Polymerisationszeit: 2 h)

Umsatz: 65 %

\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor): 11010 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

U (GPC, RI-Detektor): 0,26

Das freie Polymer ist kontrolliert gewachsen.

8.8.9 Synthese von Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S) auf Basis von Al_2O_3 -PMMA

8.8.9.1 Synthese von Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S) I

Pfropfung des 1. Blocks: Als Makroinitiatoren werden die Al_2O_3 -PMMA 6-Partikel (Polymerisationszeit: 2 h) verwendet. Ihre Darstellung ist in Kap. 8.8.7, S. 169 ff. beschrieben.

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3443 ss/b, 2997 m, 2953 m, 1732 ss, 1642 m/b, 1489 m, 1457 m, 1393 w, 1278 w, 1249 m, 1199 m, 1157 m, 841 ss/b, 752 ss/b, 584 ss/b

Δm_{TGA} : 2,49 % (30-140 °C)
17,10 % (140-685 °C)

Oberflächennahe Zusammensetzung (EDX-Messung): 12,9 Atom-% Al, 81,8 Atom-% O, 5,4 Atom-% C

Spezifische Oberfläche (BET): 53 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Porenvolumen (BET): 0,07 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

Benetzbarkeit: Benetzbar mit Toluol, nicht jedoch mit Wasser.

Auf dem Präparat Al_2O_3 -PMMA 6 kann PMMA nachgewiesen werden.

Abgespaltenes Polymer

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3436 m/b, 2996 s, 2951 ss, 2843 m, 1731 ss, 1636 w, 1483 s, 1449 s, 1388 m, 1270 s, 1242 s, 1193 ss, 1149 ss, 1064 m, 989 s, 841 m, 751 m
\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	64970 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
U (GPC, RI-Detektor):	1,59

Das abgespaltene Polymer ist unkontrolliert gewachsenes PMMA.

Freies Polymer

Umsatz:	67 %
FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3437 m/b, 2995 s, 2951 ss, 2844 m, 1731 ss, 1637 w, 1484 m, 1449 s, 1388 m, 1271 s, 1242 s, 1193 ss, 1149 ss, 1064 m, 989 m, 842 m, 751 m
\overline{M}_n (GPC, UV-Detektor):	5730 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
U (GPC, UV-Detektor):	0,17

Das freie Polymer ist kontrolliert gewachsenes PMMA.

Pfropfung des 2. Blocks: In einem ausgeheizten Schlenk-Rohr werden 3,006 g Al_2O_3 -PMMA **6** und 0,080 g (0,52 mmol) CuBr vorgelegt. Zur Entfernung von Sauerstoff wird das Gefäß 5 x evakuiert und anschließend mit Argon belüftet. Alle verwendeten Flüssigkeiten werden vor der Zugabe entgast oder sind bereits entgast gelagert worden. Hinzu kommen 6,00 mL (5,44 g, 52,19 mmol) Styrol und 0,14 mL (0,12 g, 0,52 mmol) HMTETA **3**. Der Kolbeninhalt wird einige Minuten bei RT gerührt, bis die Lösung homogen ist. Danach werden 0,07 mL (0,10 g, 0,52 mmol) (1-Bromethyl)benzol **18** als freier Initiator zugegeben. Der Ansatz wird 2 h bei 110 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird der feste Kolbeninhalt in Toluol gelöst. Die Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S) *1*-Partikel werden abfiltriert und mit Toluol und MeOH gespült. Danach werden sie 48 h mit einer Soxhlet-Extraktion in Toluol von anhaftendem freiem Polymer gereinigt. Die Abspaltung der PS-Hüllen wird in 5 Vol-% wäßriger HF durchgeführt. Das freie, in Toluol gelöste PS wird durch eine kleine, mit Silikagel gefüllte Säule geleitet, um Katalysatorreste zu entfernen. Es wird 3 x in MeOH gefällt.

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3441 ss/b, 2993 m, 2953 m, 2844 w, 1736 ss, 1635 m/b, 1456 m, 1392 w, 1284 m, 1248 m, 1199 m, 1160 m, 1002 w, 839 ss/b, 590 ss/b
Δm_{TGA} :	1,59 % (30-140 °C) 19,97 % (140-685 °C)

Oberflächennahe Zusammen-

setzung (EDX-Messung): 14 Atom-% Al, 81,5 Atom-% O, 4,6 Atom-% C

Benetzbarkeit: Benetzbar mit Toluol und Wasser.

Dispergierbarkeit: Dispergierbar in Toluol, nicht jedoch in Wasser.

Auf Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S) **1** sind mit FTIR-Spektroskopie keine Styroleinheiten in der Polymerhülle nachweisbar, jedoch ist das Verhalten gegenüber Wasser anders als das von Al_2O_3 -PMMA.

Abgespaltenes Polymer

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3420 w/b, 3083 w, 3060 w, 3026 m, 2999 m, 2950 m, 2925 m, 2848 w, 1943 w, 1732 ss, 1602 w, 1493 s, 1452 s, 1387 w, 1270 s, 1242 s, 1194 ss, 1150 ss, 1067 m, 988 m, 908 m, 841 m, 810 m, 753 s, 698 ss, 538 m

\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor): 24230 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

U (GPC, RI-Detektor): 3,27 (bimodal)

Das abgespaltene Polymer ist unkontrolliert gewachsenes P(MMA-*b*-S).

Freies Polymer

Umsatz: 99 %

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3442 m/b, 3102 w, 3082 m, 3060 s, 3025 ss, 3000 w, 2922 ss, 2848 m, 1943 m, 1870 m, 1802 m, 1744 m, 1601 s, 1583 w, 1493 ss, 1452 ss, 1373 m, 1181 m, 1154 w, 1028 s, 757 ss, 698 ss

\overline{M}_n (GPC, UV-Detektor): 5040 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

U (GPC, UV-Detektor): 0,24

Das freie Polymer ist kontrolliert gewachsenes PS.

8.8.9.2 Synthese der Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S) **2**

Pfropfung des 1. Blocks: Als Makroinitiatoren werden die Al_2O_3 -PMMA **7**-Partikel (Polymerisationszeit 3 h) verwendet. Ihre Darstellung ist in Kap. 8.8.7, S. 169 ff. beschrieben.

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]: 3446 ss/b, 2999 m, 2955 m, 1737 ss, 1647 m/b, 1450 m, 1250 m, 1196 m, 1161 m, 754 ss/b, 593 ss/b

Δm_{TGA} : 2,50 % (30-140 °C)
14,99 % (140-685 °C)

Oberflächennahe Zusammensetzung (EDX-Messung): 45 Atom-% Al, 36 Atom-% O, 19 Atom-% C

Benetzbarkeit: Benetzbar mit Toluol, nicht jedoch mit Wasser.

Auf dem Präparat Al_2O_3 -PMMA **7** kann PMMA nachgewiesen werden.

Abgespaltenes Polymer

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3439 m/b, 2995 s, 2951 ss, 2844 m, 1731 ss, 1636 w, 1484 s, 1449 s, 1388 m, 1271 s, 1242 s, 1193 ss, 1149 ss, 1064 m, 989 s, 841 m, 751 m
\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	65990 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
U (GPC, RI-Detektor):	0,81

Das abgespaltene Polymer ist unkontrolliert gewachsenes PMMA.

Freies Polymer

Umsatz:	61 %
FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3436 m/b, 2995 s, 2951 ss, 2848 m, 1731 ss, 1638 w, 1484 m, 1448 s, 1388 m, 1271 s, 1242 s, 1193 ss, 1149 ss, 1065 m, 989 m, 842 m, 751 m
\overline{M}_n (GPC, UV-Detektor):	3840 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
U (GPC, UV-Detektor):	0,18

Das freie Polymer ist kontrolliert gewachsenes PMMA.

Pfropfung des 2. Blocks: In einem ausgeheizten Schlenk-Rohr, das einen kleinen Magnetrührstab enthält, werden 1,964 g Al_2O_3 -PMMA **7** und 0,04 g (0,26 mmol) CuBr vorgelegt. Zur Entfernung von O_2 wird das Rohr 5 x evakuiert und anschließend mit Argon belüftet. Alle verwendeten Flüssigkeiten werden vor der Zugabe entgast oder sind bereits entgast gelagert worden. Hinzu kommen 3,00 mL (2,72 g, 26,00 mmol) Styrol und 0,07 mL (0,06 g, 0,26 mmol) HMTETA **3**. Der Kolbeninhalt wird einige Minuten bei RT gerührt, bis die Lösung homogen ist. Danach werden 0,04 mL (0,05 g, 0,26 mmol) (1-Bromethyl)benzol **18** als freier Initiator zugegeben. Der Ansatz wird 2 h bei 100 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird der Kolbeninhalt in Toluol gelöst. Die Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S) **2**-Partikel werden abfiltriert und mit Toluol und MeOH gespült. Danach werden sie 48 h mit einer Soxhlet-Extraktion in Toluol von anhaftendem freiem Polymer gereinigt. Die Abspaltung der PS-Hüllen wird in 5 Vol-% wäßriger HF durchgeführt. Das freie, in Toluol gelöste PS wird durch eine kleine, mit Silikagel gefüllte Säule geleitet, um Katalysatorreste zu entfernen. Es wird 3 x in MeOH gefällt.

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3372 ss/b, 2999 w, 2954 w, 1737 ss, 1652 w, 1489 m, 1456 m, 1396 w, 1280 m, 1248 w, 1200 m, 1159 m, 795 ss/b, 585 ss/b
Δm_{TGA} :	1,58 % (30-140 °C) 14,60 % (140-685 °C)

Auf den Al_2O_3 -P(MMA-*b*-S) **2**-Partikeln kann nur PMMA nachgewiesen werden.

Abgespaltenes Polymer

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3630 w/b, 3437 w/b, 3082 w, 2997 s, 2951 ss, 2848 m, 1943 w, 1868 w, 1731 ss, 1602 w, 1486 s, 1450 s, 1388 m, 1270 s, 1243 s, 1194 ss, 1149 ss, 1064 m, 990 m, 842 m, 751 s, 699 s
\overline{M}_n (GPC, RI-Detektor):	55300 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
U (GPC, RI-Detektor):	1,14

Das abgespaltene Polymer ist unkontrolliert gewachsenes P(MMA-*b*-S).

Freies Polymer

Umsatz:	55 %
FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3445 w/b, 3082 m, 3060 s, 3026 ss, 3001 w, 2923 ss, 2849 m, 1943 w, 1871 m, 1802 m, 1734 m, 1602 s, 1493 ss, 1452 ss, 1373 m, 1181 m, 1154 m, 1068 m, 1028 m, 907 m, 842 w, 758 ss, 698 ss, 540 s
\overline{M}_n (GPC, UV-Detektor):	2270 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
U (GPC, UV-Detektor):	0,18

Das freie Polymer ist kontrolliert gewachsenes PS.

8.8.10 Synthese von Al_2O_3 -PS

In einem ausgeheizten Schlenk-Rohr, das einen kleinen Magnetrührstab enthält, wird 2,008 g Al_2O_3 -InBr und 0,04 g (0,26 mmol) CuBr vorgelegt. Zur Entfernung von Sauerstoff wird das Rohr 5 x evakuiert und anschließend mit Argon belüftet. Alle verwendeten Flüssigkeiten werden vor der Zugabe entgast oder sind bereits entgast gelagert worden. Hinzu kommen 3,00 mL (2,72 g, 26,00 mmol) Styrol und 0,07 mL (0,06 g, 0,26 mmol) HMTETA **3**. Der Kolbeninhalt wird einige Minuten bei RT gerührt, bis die Lösung homogen ist. Danach werden 0,04 mL (0,05 g, 0,26 mmol) (1-Bromethyl)benzol **18** als freier Initiator zugegeben. Der Ansatz wird 2 h bei 100 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird der Kolbeninhalt in Toluol gelöst. Die Al_2O_3 -PS-Partikel werden abfiltriert und mit Toluol und MeOH gespült. Danach werden sie 48 h mit einer Soxhlet-Extraktion in Toluol von anhaftendem freiem Polymer gereinigt. Die Abspaltung der PS-Hüllen wird in 5 Vol-% wäßriger HF durchgeführt. Das freie, in Toluol gelöste PS wird durch eine kleine, mit Silikagel gefüllte Säule geleitet, um Katalysatorreste zu entfernen. Es wird 3 x in MeOH gefällt.

Gepfropftes Substrat

FTIR (KBr-Preßling) [cm^{-1}]:	3720 w, 3441 ss/b, 3033 w, 1735 w, 1648 m, 1541 w, 1456 w, 779 ss/b, 698 w, 594 ss/b
Δm_{TGA} :	1,69 % (30-140 °C) 8,54 % (140-685 °C)
Dispergierbarkeit:	Dispergierbar in Toluol, nicht jedoch in Wasser

Benetzbarkeit: Benetzbar mit Wasser und Toluol

PS kann auf dem Präparat **Al₂O₃-PS** mit FTIR-Spektroskopie nicht sicher nachgewiesen werden. Der thermogravimetrische Masseverlust im Bereich von 140-685 °C und die gegenüber unbehandeltem *Alumina B Activity Super I* veränderte Benetzbarkeit deuten auf eine Pfropfung hin.

Freies Polymer

FTIR (KBr-Preßling) [cm⁻¹]: 3441 m/b, 3082 m, 3060 s, 3025 ss, 2923 ss, 2849 s, 1944 m, 1870 m, 1802 m, 1744 m, 1601 s, 1493 ss, 1452 ss, 1374 m, 1181 m, 1155 m, 1069 m, 1028 s, 759 ss, 698 ss, 540 s

\bar{M}_n (GPC, RI-Detektor): 1840 g*⁻¹mol⁻¹

U (GPC, RI-Detektor): 0,24

Das freie Polymer ist kontrolliert gewachsenes PS.

Abgespaltenes Polymer

FTIR (KBr-Preßling) [cm⁻¹]: 3082 w, 3060 w, 3026 m, 2961 s, 2918 s, 2849 s, 1943 w, 1869 w, 1802 w, 1749 w, 1602 w, 1493 s, 1453 s, 1377 m, 1262 s, 1096 s/b, 1026 s/b, 907 w, 864 w, 802 s, 757 m, 698 s

Das abgespaltene Polymer ist PS.

8.9 Verwendete Geräte

Dünnschichtchromatographie

Für Untersuchungen mit Dünnschichtchromatographie (DC) wurden DC-Karten der Fa. *Merck* verwendet. Diese sind mit einer 0,2 mm dicken Lage *Kieselgel 60 F254* beschichtet. Substanzen wurden unter UV-Licht mit $\lambda=254$ nm und $\lambda=366$ nm detektiert. Als Tauchreagenz diente eine KMnO_4 -Lösung.

FTIR-Spektroskopie

Zur Aufnahme von FTIR-Spektren wurde ein *Equinox 55* Spektrometer der Fa. *Bruker* verwendet. Die Proben lagen als KBr-Preßlinge (1 Gew-% Probengehalt) oder als kapillare Filme vor. Die Meßdaten wurden mit dem Programm *Opus 2.2* der Fa. *Bruker* (Betriebssystem *OS/2 Warp 4*, Fa. *IBM*) erfaßt und ausgewertet. Die Spektren wurden bei RT gegen reines KBr als Referenz aufgenommen.

DRIFT-Spektroskopie

DRIFT-Spektren wurden in einem *Equinox 55* Spektrometer der Fa. *Bruker* aufgenommen, in dem ein DRIFT-Einsatz des Typs *Selector A526* der Firmen *SPECAC* und *Bruker Optics* eingebaut war. Die Präparate wurden mit KBr-Pulver vermengt und hatten einen Anteil von 1 Gew-% an der Probenmasse. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur gegen reines KBr als Referenz aufgenommen.

Kernresonanzspektroskopie

Zur Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren wurden ein *WP 200 SY* (200 MHz) und ein *AM 400* (400 MHz) der Fa. *Bruker* verwendet. ^{13}C -NMR-Spektren wurden an den Geräten *WP 200 SY* (50 MHz) und *AM 400* (100 MHz), beide Fa. *Bruker*, erstellt. Lösemittel ist in allen Fällen CDCl_3 . Alle Spektren wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover aufgenommen.

Massenspektroskopie

Massenspektroskopische Untersuchungen an organischen Substanzen wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover mit einem *Finnegan MAT 312* der Fa. *Finnegan* durchgeführt.

Thermogravimetrie

Für thermogravimetrische Untersuchungen wurde ein *Netzsch TG 209* Gerät der Fa. *Netzsch* verwendet. Die Proben wurden im Temperaturbereich von 30-550 °C unter N_2 -Atmosphäre erhitzt. Von 550-685 °C bestand die Atmosphäre in der Meßkammer aus synthetischer Luft. Die Tempe-

ratur wurde um 10 °C pro Minute gesteigert. Zur Aufnahme und Auswertung der Meßdaten dienten die Programme *Netzsch TG209 Vers. 3.6* und *Netzsch TG209 TA Analysis Vers. 3.6*.

Für thermogravimetrische Untersuchungen wurde ein *Netzsch 429 Thermoanalyzer* der Fa. *Netzsch* des Institutes für Anorganische Chemie der Universität Hannover verwendet. Die Proben wurden im Temperaturbereich von 30-690 °C unter N₂-Atmosphäre erhitzt, die Temperatur wurde um 5°C pro Minute gesteigert.

Gelpermeationschromatographie

Die Bestimmung von Molmassen und Uneinheitlichkeiten erfolgte mit einem *SP 8100 Flüssigchromatograph* der Fa. *Spectra-Physics*. Für die Detektion kamen ein Differentialrefraktometer (RI-Detektor) *R 402* der Fa. *Waters* und ein UV-Detektor *Lambda 5* der Fa. *Perkin-Elmer* zum Einsatz. Die Daten wurden mit dem Programm *GPC On-Line 2.0* (Universität Freiburg) ausgewertet.

Meßbedingungen:

Eichsubstanz:	PS
Inline-Vorfilter:	Rheodyne
Säulen:	2 x PL Gel „mixed B“
Flußrate:	1 mL*min ⁻¹
Temperatur:	55 °C
Injektionsvolumen:	100 µL
Lösemittel:	abs. THF
Detektorschaltung:	UV→RI

Röntgen Pulverdiffraktometrie

Die Röntgen Pulverdiffraktometrie-Untersuchungen wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover durchgeführt. Zum Einsatz kam ein *STOE Powder Diffraction System* der Fa. *STOE*. Zur Auswertung wurde das Programm *Win X Pow* benutzt.

Scan Mode:	Transmission, Moving PSD, fixed Omega
Wellenlänge der Strahlung:	1,540606 µm (Cu)
Monochromator:	Curved Germanium (111)

Rasterelektronenmikroskopie

Die Aufnahmen der *Micro Glass Beads* wurden am Freiburger Materialforschungszentrum der Albert-Ludwigs-Universität (Freiburg) mit einem *Environmental Scanning Electron Microscope* (ESEM) der Fa. *ElektroScan* (Wilmington, USA) angefertigt. Die Proben wurden mit einer 40-50 µm Schicht aus Gold und Palladium bedampft. Die Messungen erfolgten im Wasserdampfmodus des ESEM, dementsprechend wurde bei allen Proben der GSED-Detektor verwendet. Die Beschleunigungsspannung des Primärelektronenstrahls variierte zwischen 20 und 23 kV.

Die Aufnahmen von **SG3000-P(MMA-b-S) 1** und **SG3000-P(MMA-b-S) 2** wurden im Institut für Mikrosystemtechnik (*imt*) der Universität Hannover angefertigt. Zum Einsatz kam ein *JSM-6400 F Scanning Microscope* der Fa. *Jeol*. Die Proben wurden mit einer 5-6 µm dicken Goldschicht besputtert. Der Arbeitsabstand Detektor-Probe betrug 9 mm, die Beschleunigungsspannung des Primärelektronenstrahls 5 kV.

Weitere REM-Aufnahmen von *Spheriglass 3000*- und *Alumina B Activity Super I*-Präparaten wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover mit einem *XL 30* der Fa. *Phillips* aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung des Primärelektronenstrahls und der Arbeitsabstand zwischen Detektor und Probe wurden für jede Aufnahme variiert.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die oberflächennahe Zusammensetzung von unbehandelten und gepfropften Substraten sind mit einem *EDAX32* der Fa. *Phillips* am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover ermittelt worden. Das Gerät ist in das Rasterelektronenmikroskop *XL 30* integriert.

Meßbedingungen:

Beschleunigungsspannung:	12 kV
Tilt:	0,8 °
Detektor:	SUTW+

Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET-Oberfläche)

Die spezifischen Oberflächen und Porengrößen von unbehandelten und gepfropften Substraten wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover mit einem *Autosorb-1* der Fa. *Quantachrome* ermittelt. Zur Auswertung der Meßdaten kam das Programm *Autosorb-1 for Windows 1.19.22* zum Einsatz.

9. Literatur

- ¹ E. Simon, *Ann.* 1839, **31**, 265
- ² a.) L. Franzke, K. Stoeckhert, *Kunststoffe verwenden wo und wie ?*, Düsseldorf, Econ Vlg. 1959
b.) Angaben der Bakelite AG – www.bakelite.de
- ³ a.) H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1924, **57**, 1203
b.) H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1926, **59**, 3019
c.) H. Staudinger, K. Frey, W. Starck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1924, **60**, 1782
- ⁴ a.) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* 1955, **67**, 213
b.) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* 1955, **77**, 1708
- ⁵ Internetauftritt der Firma Continental - Bereich Firmengeschichte: www.conti-online.com/generator/www/com/de/continental/portal/themen/continental/geschichte/1914
- ⁶ H.S. Katz, J.V. Milewski, *Handbook of Plastics and Fillers*, 1. Aufl., New York, Berkshire, Melbourne, Van Nostrand 1987, S. 185
- ⁷ A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Berlin, New York, deGruyter 1995
- ⁸ Herstellerangaben der POTTERS-BALLOTINI GMBH, Kirchheimbolanden, Deutschland
- ⁹ J.A. Siddiqui, US Patent Nr. 5132256
- ¹⁰ H.S. Katz, J.V. Milewski, *Handbook of Plastics and Fillers*, 1. Aufl., New York, Berkshire, Melbourne, Van Nostrand 1987
- ¹¹ E.D. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, 1. Aufl., New York, London, Plenum Press 1982, S. 116
- ¹² a.) R. Yin, R.M. Ottenbrite, J.A. Siddiqui, *Polym. Prepr.* 1994, **35(2)**, 705
b.) R. Yin, R.M. Ottenbrite, J.A. Siddiqui, *Polym. Prepr.* 1993, **34(2)**, 506
- ¹³ G.F. Abate, D. Heikens, *Polym. Commun.* 1983, **24**, 137
- ¹⁴ G.C. Eastmond, G. Muccarelli, *Polymer* 1982, **23**, 164
- ¹⁵ O. Prucker, *Molekular dünne Schichten aus kovalent gebundenem Polystyrol über immobilisierte Azoinitiatoren*, Dissertation 1995, Universität Bayreuth, Deutschland
- ¹⁶ K. Matyjaszewski, *Current Org. Chem.* 2002, **6**, 67
- ¹⁷ a.) M.L. Hallensleben, H. Wurm, H. Böttcher, Patent Nr. DE 19838241 A1 (1998)
b.) M.L. Hallensleben, H. Wurm, H. Böttcher, Patent Nr. WO 00/11043, PCT/EP99/06009 und EP99 945 985.2
c.) H. Böttcher, M.L. Hallensleben, R. Janke, M. Klüppel, M. Müller, S. Nuß, R.H. Schuster, S. Tamsen, H. Wurm, „ATRP „living“/controlled radical grafting of solid particles to create new properties“ in *Tailored Polymers & Applications*, Y. Yagei, M. Mishra, O. Nuyken (eds.), VSP 2000, S. 219
- ¹⁸ V. Kunde, Dissertation 2004, Universität Hannover
- ¹⁹ a.) S. Nuß, H. Böttcher, H. Wurm, M.L. Hallensleben, *Angew. Chem.* 2001, **113**, 4137
b.) S. Nuß, H. Böttcher, H. Wurm, M.L. Hallensleben, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, **40**, 4016
- ²⁰ G.W. Morey, *The Properties of Glass*, 1st ed., New York, Reinhold 1954
- ²¹ H. Scholze, *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*, 3. neubearb. Aufl., Berlin, Springer Vlg. 1988
- ²² M. Pössel, *Phantastische Wissenschaft – Über Erich von Däniken und Johannes von Buttlar*, 1. Aufl., Reinbek, Rowohlt Taschenbuch Vlg. 2000
- ²³ R.H. Doremus, *Glass Science*, 2nd ed., New York, John Wiley & Sons 1994
- ²⁴ C. Rüssel, D. Ehrh, *ChiuZ* 1998, **32**, 126

- 25 a.) R.H. Doremus, *Glass Science*, 2nd ed., New York, John Wiley & Sons 1994, S. 30
b.) R.L. Mozzi, B.E. Warren, *J. Appl. Crystallogr.* 1969, **2**, 164
- 26 a.) W.H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* 1932, **54**, 3841
b.) W.H. Zachariasen, *Glastech. Ber.* 1933, **11**, 120
- 27 B. Rauschenbach, *Silikattechnik* 1983, **34**, 299
- 28 M.L. Hair, "The Nature of Leached Glass Surfaces" in *Clean Surfaces: Their Preparation and Characterization for Interfacial Studies*, G. Goldfinger jr. (ed.), New York, Marcel Dekker 1970, S. 269
- 29 L.L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.* 1974, **59**, 62
- 30 M.L. Hair, *J. Non-Cryst. Sol.* 1975, **19**, 299
- 31 N. Greaves, *Topical Issues in Glass* 1997, **2**, 1
- 32 J.F. Antonini, G. Hochstrasser, *Verres Refract.* 1969, **23**, 169
- 33 R.S. MacDonald, *J. Phys. Chem.* 1958, **62**, 1168
- 34 R.F. Bartholomew in *Treatise on Materials Science* Vol. 22, R.H. Doremus, M. Tomozawa (eds.), San Diego, Academic Press 1982, S. 75
- 35 T. Vallant, H. Brunner, G. Friedbacher, *J. Phys. Chem. B* 1998, **102**, 7190
- 36 G.C. Eastmond, C. Nguyen-Huu, W.H. Piret, *Polymer* 1980, **21**, 598
- 37 S. Yoshikawa, N. Tsubokawa, K. Fujiki, M. Sakamoto, *Compos. Interf.* 1999, **6**, 395
- 38 a.) B. Arkles, *Chemtech* 1977, **7**, 766
b.) *Gelest-Katalog 2000 der Fa. ABCR*, S. 74
- 39 R. Yin, R.M. Ottenbrite, J.A. Siddiqui, *Polym. Prepr.* 1994, **35(2)**, 751
- 40 R.M. Ottenbrite, J.A. Siddiqui, R. Yin, *Polym. Adv. Technol.* 1997, **8**, 761
- 41 K. Fujiki, M. Sakamoto, A. Yoshida, H. Maruyama, *J. Polym. Sci. A* 1999, **37**, 2121
- 42 J. Gonzalez-Benito, J.C. Cabanelas, A.J. Aznar, M.R. Vigil, J. Bravo, J. Baselga, *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **62**, 375
- 43 J.J. Fripiat, A. Jelli, G. Poncelet, J. André, *J. Phys. Chem.* 1965, **69**, 2185
- 44 M.J. Wirth, *Anal. Chem.* 1993, **65**, 822
- 45 J. Greb, *Synthese von alkenylfunktionalisierten Silanen und ihre Verwendung zur Modifikation oxidischer Oberflächen*, Dissertation 1997, Wilhelms-Universität, Münster/Westfalen, Deutschland
- 46 L.A. Chrisey, *Nucl. Acid Res.* 1996, **24(15)**, 3031
- 47 E.P. Plueddemann (ed.), *Interfaces in Polymer Matrix Composites*, New York, Academic Press 1973
- 48 a.) M. Fontanille, E. Duguet, M. Turner, M. Abboud, *J. Mater. Chem.* 1997, **7**, 1527
b.) S. Vol, M. Fontanille, E. Duguet, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2000, **11**, 295
c.) M. Abboud, M. Fontanille, E. Duguet, *Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)* 2000, **53**, 728
d.) F. Morvan, P. Maheu, M. Fontanille, E. Duguet, *Macromol. Symp.* 2000, **151**, 365
- 49 G.F. Abate, D. Heikens, *Polym. Commun.* 1983, **24**, 342
- 50 P.C. Carman, *Trans. Faraday Soc.* 1940, **36**, 964
- 51 A. Kranoslobodtsev, S. Smirnov, *Langmuir* 2002, **18**, 3138
- 52 C.P. Tripp, M.L. Hair, *Langmuir* 1992, **8**, 1120
- 53 P. Van Der Voort, E.F. Vansant, *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.* 1996, **19**, 2723
- 54 H.H. Weetall, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 1993, **4**, 157
- 55 R.M. Fleischmann, *J. Comp. Mater.* 1967, **1**, 278
- 56 a.) J.P. Blitz, R.S. Murthy, D.E. Leyden, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, **109**, 7141
b.) J.P. Blitz, R.S. Murthy, D.E. Leyden, *J. Coll. Interf. Sci.* 1988, **126**, 387

- ⁵⁷ J.P. Blitz, R.S. Murthy, D.E. Leyden, *J. Coll. Interf. Sci.* 1988, **121**, 63
- ⁵⁸ J.W. De Haan, L.J.M. Van de Ven, *J. Coll. Interf. Sci.* 1986, **110**, 591
- ⁵⁹ C.G. Armistead, A. Tyler, F. Hambleton, J. Hockey, *J. Phys. Chem.* 1969, **73(11)**, 3947
- ⁶⁰ J.D. Le Grange, J. Markham, *Langmuir* 1991, **8**, 1749
- ⁶¹ A.J. McFarlan, *Langmuir* 1991, **7**, 1695
- ⁶² G. Mao, *Coll. & Surf.* 1999, **162**, 203
- ⁶³ B.D. Favis, *J. Appl. Polym. Sci.* 1983, **28**, 1235
- ⁶⁴ D.L. Chamberlain, M.V. Christensen, M. Bertolucci, *Proc. SPI Conf. Reinforced Plast. Div.* 1969, **24th**, 19C
- ⁶⁵ J.L. Koenig, *Polymer* 1982, **23**, 251
- ⁶⁶ F.J. Boerio, C. Gosselin, *35th Ann. Conf. Reinf. Plast. Comp. Inst.* 1980, **23C**, 1
- ⁶⁷ P. Van Der Voort, E.F. Vansant, K.C. Vrancken, *J. Coll. Interf. Sci.* 1995, **176**, 86
- ⁶⁸ N.H. Sung, C.S. Sung, *35th Ann. Conf. Reinf. Plast. Comp. Inst.* 1980, **23B**, 1
- ⁶⁹ J.L. Koenig, C.H. Chiang, *J. Coll. Interf. Sci.* 1979, **160**, 457
- ⁷⁰ W.D. Bascom, *Macromolecules* 1972, **5**, 792
- ⁷¹ L.H. Lee, *J. Coll. Interf. Sci.* 1968, **27**, 751
- ⁷² W.D. Bascom, *J. Coll. Interf. Sci.* 1968, **27**, 789
- ⁷³ O.K. Johannson, F. Stark, G. Vogel, R.M. Fleischmann, *J. Comp. Mater.* 1967, **1**, 278
- ⁷⁴ a.) K. Matyjaszewski, *ACS Symp. Ser.* 1998, **685**, 2
b.) K. Matyjaszewski, *ACS Symp. Ser.* 1998, **685**, 258
c.) S.C. Gaynor, K. Matyjaszewski, *ACS Symp. Ser.* 1998, **685**, 397
d.) K. Matyjaszewski, H.J. Paik, *Chem. Rev.* 2001, **101**, 2921
e.) D.M. Haddleton, M. Crossman, A. Heming, *Macromolecules* 1998, **32**, 2110
- ⁷⁵ M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 2. überarbeitete und erweiterte Aufl., Basel, Boston, Berlin, Birkhäuser Vlg. 1996
- ⁷⁶ a.) O. Prucker, J. Rühle, *Macromolecules* 1998, **31**, 602
b.) O. Prucker, J. Rühle, *Macromolecules* 1998, **31**, 592
- ⁷⁷ D. Hawthorne, G. Moad, E. Rizzardo, S. Thang, *Macromolecules* 1999, **32**, 5457
- ⁷⁸ C.J. Hawker, J. Hedrick, *Macromolecules* 1995, **28**, 2993
- ⁷⁹ a.) V. Gibson, G. Britovsek, S. Spitzmesser, *Polym. Prepr.* 2000, **41(1)**, 446
b.) S. Zhu, D. Yan, *Macromol. Rapid Commun.* 2000, **21**, 1209
c.) M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Polym. Prepr.* 1999, **40 (1)**, 325
- ⁸⁰ E. Le Gronec, J. Claverie, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 9513
- ⁸¹ K. Matyjaszewski, B. Göbelt, H.J. Paik, C. Horwitz, *Macromolecules* 2001, **34**, 430
- ⁸² a.) G. Kickelbick, K. Matyjaszewski, *Polym. Prepr.* 1999, **40(2)**, 334
b.) J. Xia, A. Goto, T. Fukuda, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 1998, **31**, 2699
- ⁸³ D.M. Haddleton, A. Clark, D. Duncalf, A. Heming, D. Kukulj, A. Shooter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1998, S. 381
- ⁸⁴ a.) K. Matyjaszewski, *Macromol. Symp.* 2001, **174**, 51
b.) K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 1998, **31**, 4710
c.) K. Matyjaszewski, T.E. Patten, J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 674
d.) G. Chambard, B. Klumpermann, A. German, *Macromolecules* 2002, **35**, 3420
- ⁸⁵ D.M. Haddleton, A. Heming, S. Morsley, A. Shooter, *Chem. Commun.* 1997, S. 1173
- ⁸⁶ D.M. Haddleton, M. Crossman, K. Hunt, C. Topping, C. Waterson, K. Suddaby, *Macromolecules* 1997, **30**, 3992
- ⁸⁷ J. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 1997, **30**, 7692
- ⁸⁸ J. Heuts, R. Mallesch, T.P. Davis, *Macromol. Chem. Phys.* 1999, **200**, 1380

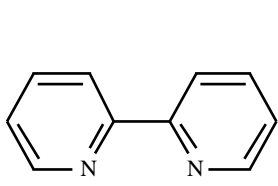
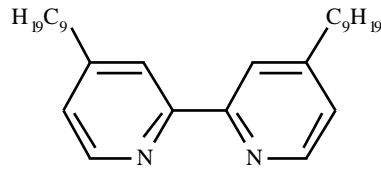
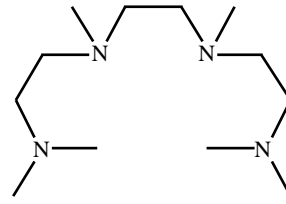
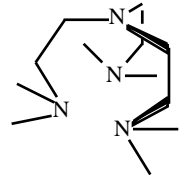
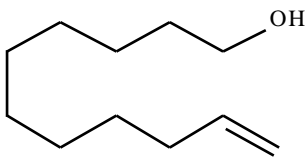
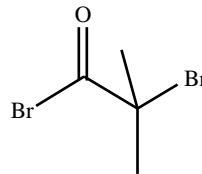
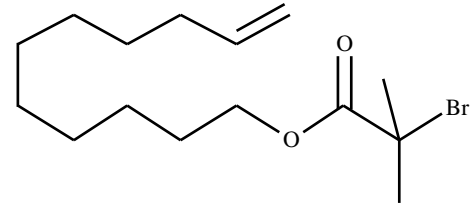
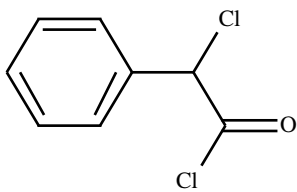
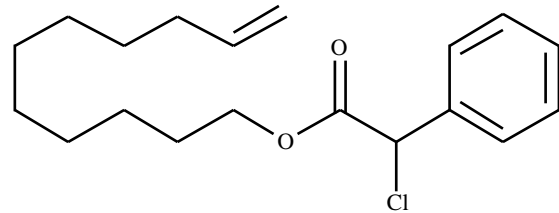
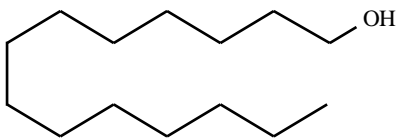
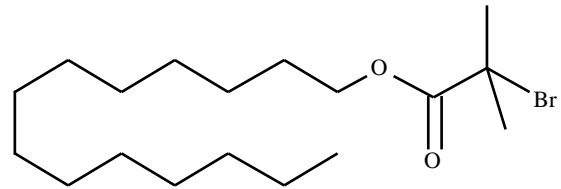
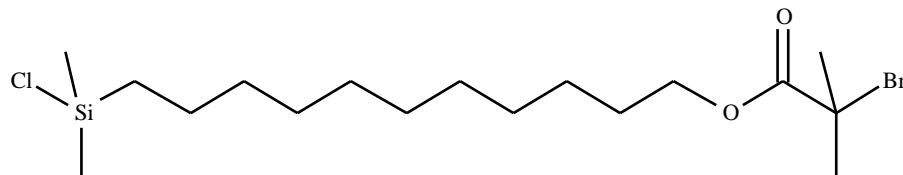
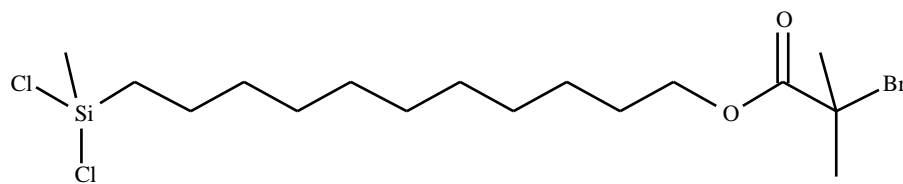
- ⁸⁹ a.) A. Kajiwara, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 1998, **31**, 548
b.) Q. Yu, F. Zeng, S. Zhu, *Macromolecules* 2001, **34**, 1612
- ⁹⁰ K. Matyjaszewski, H. Paik, Y. Isobe, Y. Okamoto, *Macromolecules* 2001, **34**, 3127
- ⁹¹ S. Zhu, W. Wang, W. Tu, D. Yu, *Acta Polym.* 1999, **50**, 267
- ⁹² a.) J. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 1997, **30**, 7692
b.) G. Moineau, P. Dubois, R. Jérôme, T. Senninger, P. Teyssié, *Macromolecules* 1998, **31**, 545
- ⁹³ a.) J. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 5614
b.) J. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 1995, **28**, 7901
- ⁹⁴ a.) S. Arehart, D. Greszta, K. Matyjaszewski, *Polym. Prepr.* 1997, **38(2)**, 705
b.) S. Jousset, J. Qiu, K. Matyjaszewski, C. Granel, *Macromolecules* 2001, **34**, 6641
- ⁹⁵ D.M. Haddleton, A. Shooter, A. Heming, *ACS Symp. Ser.* 1998, **685**, 284
- ⁹⁶ J. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 1997, **30**, 7697
- ⁹⁷ J. Xia, S. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 1998, **31**, 5958
- ⁹⁸ J. Qiu, S. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 1999, **32**, 2872
- ⁹⁹ a.) D. Shipp, J. Qiu, S. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 2000, **33**, 2296
b.) X. Wang, F. Malet, S.P. Armes, S. Perrier, D.M. Haddleton, *Macromolecules* 2001, **34**, 162
d.) X. Wang, S.P. Armes, *Polym. Prepr.* 2000, **41(1)**, 484
e.) X. Wang, R. Jackson, S.P. Armes, *Macromolecules* 2000, **33**, 255
f.) X. Wang, S.P. Armes, *Poly. Prepr.* 2000, **41(1)**, 413
g.) S. Gaynor, J. Qiu, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 1998, **31**, 5951
- ¹⁰⁰ T. Johnsson, S. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 1999, **32**, 4802
- ¹⁰¹ A. Kajiwara, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.* 1998, **19**, 319
- ¹⁰² M. Buback, *ACS Symp. Ser.* 2000, **39**, 768
- ¹⁰³ a.) K. Davis, B. Charleux, K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci. A* 2000, **38**, 2274
b.) S. Gravano, M. Borden, T.E. Patten, *Polym. Prepr.* 2001, **42(1)**, 549
- ¹⁰⁴ a.) T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* 1998, **31**, 6708
b.) J. Xia, X. Zhang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 1999, **32**, 436
c.) A. Heise, S. Diamanti, J.L. Hedrick, C. Frank, *Macromolecules* 2001, **34**, 3798
d.) A. Heise, M. Trollsås, T. Magbitang, J.L. Hedrick, *Macromolecules* 2001, **34**, 2798
- ¹⁰⁵ P. Moshogianni, S. Pispas, N. Hadjichristides, *J. Polym. Sci. A* 2001, **39**, 650
- ¹⁰⁶ V. Coessens, J. Pyun, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.* 2000, **21**, 103
- ¹⁰⁷ a.) D.M. Haddleton, C. Waterson, C. Jasieczek, *Chem. Commun.* 1997, S. 683
b.) H. Malz, H. Komber, B. Voigt, *Macromol. Chem. Phys.* 1999, **200**, 642
c.) V. Coessens, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.* 1999, **20**, 127
d.) S. Bon, A. Steward, D.M. Haddleton, *J. Polym. Sci. A* 2000, **38**, 2678
e.) J. Goldbach, M. Thiam, T. Russel, J. Penelle, *Polym. Prepr.* 2000, **41(1)**, 637
- ¹⁰⁸ J. Spanswick, E. Branstetter, W. Huber, *ACS Symp. Ser.* 2000, **768**, 427
- ¹⁰⁹ a.) K. Matyjaszewski, J.S. Wang, Patent Nr. WO 96/30421
b.) K. Matyjaszewski, J.S. Wang, Patent Nr. WO 98/40415
- ¹¹⁰ M. MacLachlan, I. Manners, G. Ozin, *Adv. Mater.* 2000, **12**, 675
- ¹¹¹ a.) M.L. Hallensleben, *Uni-Magazin* 2001, **3**, 34 (Universität Hannover)
b.) H. Böttcher, M.L. Hallensleben, R. Janke, V. Kunde, S. Nuß, H. Wurm, *Werkstoffe* 2001, **5**, 31
c.) H. Böttcher, M.L. Hallensleben, R. Janke, V. Kunde, S. Nuß, H. Wurm, *Konstruktion* 2001, **10**, 37
- ¹¹² G. Hadziioannou, B. de Boer, *Macromolecules* 2000, **33**, 349
- ¹¹³ J. Rühle, G. Blackmann, V. Novotny, *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, **52**, 825
- ¹¹⁴ R. Yin, R.M. Ottenbrite, J.A. Siddiqui, *Polym. Adv. Technol.* 2000, **11**, 92

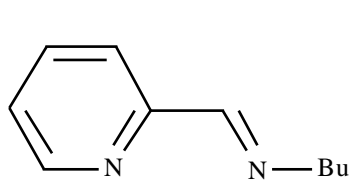
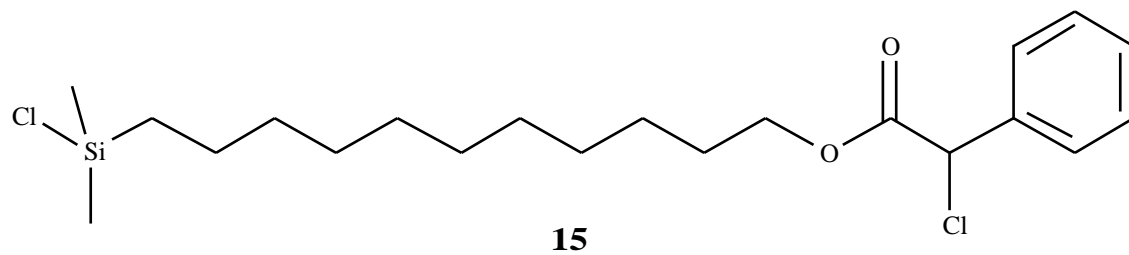
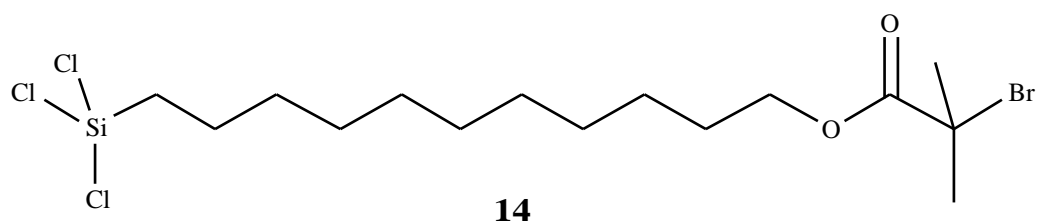
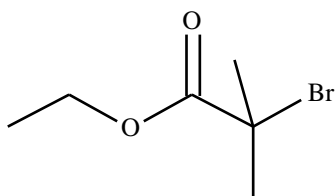
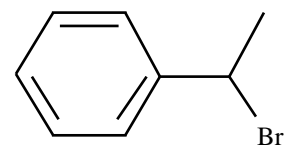
- ¹¹⁵ K. Min, J. Hu, A. ElAissari, C. Wang, *J. Polym. Sci. A* 2002, **40**, 892
- ¹¹⁶ L.S. Penn, Y. Lee, T. Hunter, R. Quirk, *Macromolecules* 2000, **33**, 1105
- ¹¹⁷ a.) M. Oosterling, G. Challa, A.J. Schouten, *Polymer* 1990, **31**, 2377
b.) N. Tsubokawa, H. Ichioka, T. Satoh, K. Fujiki, *React. Func. Polym.* 1998, **37**, 75
- ¹¹⁸ a.) F. Bauer, H. Gläsel, *Macromol. Chem. Phys.* 2000, **201(18)**, 2654
b.) H. Gläsel, R. Schubert, *Macromol. Chem. Phys.* 2000, **201(18)**, 2765
- ¹¹⁹ a.) N. Tsubokawa, T. Satoh, H. Shimizu, *Polym. Adv. Technol.* 2001, **12**, 596
b.) S. Yoshikawa, S. Machida, N. Tsubokawa, *J. Polym. Sci. A* 1998, **36**, 3165
- ¹²⁰ M.Z. Rong, Q. Ji, M. Zhang, K. Friedrich, *Eur. Polym. J.* 2002, **38**, 1537
- ¹²¹ H. Ishida, J.L. Koenig, *J. Coll. Inter. Sci.* 1978, **64**, 565
- ¹²² R. Epton, G. Marr, R. Ridley, *Polymer* 1979, **20**, 1447
- ¹²³ M. Rodriguez, M. Liso, F. Rubio, J. Rubio, J. Oteo, *J. Mater. Sci.* 1999, **34**, 3867
- ¹²⁴ a.) S. Yamashita, S. Kohjiya, *J. Coll. Inter. Sci.* 1983, **93**, 277
b.) T. Nakasuka, H. Kawasaki, S. Yamashita, *J. Appl. Polym. Sci.* 1982, **27**, 259
- ¹²⁵ R. Schmidt, T. Zhao, J. Green, D. Dyer, *Langmuir* 2002, **18**, 1281
- ¹²⁶ G. Challa, E. Schomaker, A. Zwartveen, *Polymer* 1988, **29**, 158
- ¹²⁷ N. Tsubokawa, H. Ishida, *Polym. J.* 1992, **24**, 809
- ¹²⁸ N. Tsubokawa, K. Hashimoto, H. Ishida, *Polym. Bull.* 1993, **31**, 457
- ¹²⁹ N. Tsubokawa, A. Kogure, *Polym. J.* 1993, **25**, 83
- ¹³⁰ a.) I. Choi, R. Langer, *Macromolecules* 2001, **34**, 5361
b.) M.R. Buchmeiser, F. Sinner, M. Mupa, K. Wurst, *Macromolecules* 2000, **33**, 32
- ¹³¹ Y. Shirai, N. Tsubokawa, *React. Func. Polym.* 1997, **32**, 153
- ¹³² K. Fujiki, N. Motoji, A. Yoshida, *Comp. Interf.* 1996, **3**, 371
- ¹³³ a.) Q. Zhou, S. Wang, X. Fan, R. Advincula, *Langmuir* 2002, **18**, 3324
b.) X. Fan, J. Mays, R. Advincula, N. Hadjichristides, *Polym. Prepr.* 2001, **42(2)**, 59
- ¹³⁴ a.) I. Kim, A. Angelopoulos, R. Faust, *Polym. Prepr.* 2001, **42(2)**, 481
b.) B. Zhao, W.J. Brittain, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 3557
- ¹³⁵ M. Baum, W.J. Brittain, *Macromolecules* 2002, **35**, 610
- ¹³⁶ M. Husseman, E. Malmström, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D. Benoit, J.L. Hedrick, P. Mansky, E. Huang, T.P. Russell, C.J. Hawker, *Macromolecules* 1999, **32**, 1424
- ¹³⁷ G. Cheng, A. Böker, G. Krausch, A.H.E. Müller, *Macromolecules* 2001, **34**, 6883
- ¹³⁸ W. Huang, J. Kim, M.L. Bruening, G.L. Baker, *Macromolecules* 2002, **35**, 1175
- ¹³⁹ W. Huang, G.L. Baker, M.L. Bruening, *Angew. Chem.* 2001, **113**, 1558
- ¹⁴⁰ J. Pyun, K. Matyjaszewski, D. Savin, G. Patterson, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 9445
- ¹⁴¹ S. Boyes, W.J. Brittain, X. Wang, S. Cheng, *Macromolecules* 2002, **35**, 4960
- ¹⁴² a.) D. Jones, T.S. Huck, *Adv. Mater.* 2001, **13(16)**, 1256
b.) D. Jones, A. Brown, T.S. Huck, *Langmuir* 2002, **18**, 1265
c.) S.P. Armes, C. Perruchot, M. Khan, A. Kamitsi, *Langmuir* 2001, **17**, 4479
- ¹⁴³ a.) X. Huang, M. Wirth, *Anal. Chem.* 1997, **69**, 4577
b.) H. Böttcher, M.L. Hallensleben, S. Nuß, H. Wurm, *Polym. Bull.* 2000, **44**, 223
- ¹⁴⁴ H. Böttcher, M.L. Hallensleben, S. Nuß, H. Wurm, J. Bauer, P. Behrens, *J. Mater. Chem.* 2002, **12**, 1351
- ¹⁴⁵ a.) M. Ejaz, S. Yamamoto, T. Fukuda, T. Miyamoto, *ICR Ann. Report* 1997, **4**, 30
b.) R. Sedjo, B. Mirous, W.J. Brittain, *Macromolecules* 2000, **33**, 1429
- ¹⁴⁶ D. Gopireddy, S.M. Husson, *Macromolecules* 2002, **35**, 4218
- ¹⁴⁷ A. Carlmark, E. Malmström, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 900

- ¹⁴⁸ M. Guerrini, B. Charleux, J. Vairon, *Macromol. Rapid Commun.* 2000, **21**, 6
- ¹⁴⁹ S. Farmer, T.E. Patten, *Chem. Mater.* 2001, **13**, 3920
- ¹⁵⁰ S. Farmer, T.E. Patten, *Polym. Prepr.* 2001, **42(1)**, 578
- ¹⁵¹ T. Mandal, M. Fleming, D. Walt, *Nano Letters* 2002, **2**, 3
- ¹⁵² a.) T. von Werne, S. Farmer, T. Patten, *Polym. Prepr.* 1999, **39(1)**, 294
b.) T. von Werne, T.E. Patten, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 7409
c.) T. von Werne, T.E. Patten, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 7497
d.) C. Carrot, S. Diamanti, B. Charleux, J. Vairon, *J. Polym. Sci. A* 2001, **39**, 4294
e.) J. Pyun, K. Matyjaszewski, G. KICKELBICK, *Polym. Prepr.* 2001, **41(1)**, 223
f.) J. Pyun, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Polym. Prepr.* 2001, **42(2)**, 33
- ¹⁵³ A. Ramakrishnan, R. Dhamodharan, J. RÜHE, *Macromol. Rapid Commun.* 2002, **23**, 612
- ¹⁵⁴ T. von Werne, T.E. Patten, *Polym. Prepr.* 2001, **42(1)**, 479
- ¹⁵⁵ A. Sidorenko, M. Stamm, G. Gafijchuk, V. Senkovsky, S. Voronov, S. Minko, *Macromolecules* 1999, **32**, 4532
- ¹⁵⁶ K. Matyjaszewski, P. Miller, N. Shukla, G. KICKELBICK, T. Vallant, H. Hoffmann, T. Pakula, B. Luokala, A. Gelman, B. Immaraporn, *Macromolecules* 1999, **32**, 8716
- ¹⁵⁷ a.) J.L. Koenig, *Adv. Polym. Sci.* 1983, **54**, 110
b.) R. Pohle, *In-Situ Untersuchungen gassensitiver Prozesse an Metalloxidoberflächen mit infrarotspektrometrischen Methoden*, Dissertation 2000, Universität Hannover, Deutschland
- ¹⁵⁸ M. Gotsche, *Untersuchungen von Diffusionsprozessen in Humanhaar mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenanalytik*, Dissertation 1997, RWTH Aachen, Deutschland
- ¹⁵⁹ H. Bauer, *Analytische Transmissionsspektroskopie in Vorträge zur Forschungstechnologie* Bd. 13, Akademie-Verlag Berlin, Berlin 1986, S. 8
- ¹⁶⁰ *Encyclopedia of physical chemistry and chemical physics*, J.H. Moore, N.D. Spencer (eds.), Vol II Methods, Boston, Philadelphia, IOP 2001, S. 1650
- ¹⁶¹ J. González-Benito, J. Baselga, A. Aznar, *J. Mater. Process. Technol.* 1999, **92-93**, 129
- ¹⁶² R.M. Ottenbrite, H. Zengin, J. Siddiqui, *Polym. Prepr.* 1998, **39(2)**, 585
- ¹⁶³ a.) R.M. Ottenbrite, R. Yin, H. Zengin, J.A. Siddiqui, *ACS Symp. Ser.* 2000, **755**, 170
b.) R.M. Ottenbrite, H. Bin, J. Wall, J.A. Siddiqui, *Surface Modification of Silica Particles and Glass Beads in Tailored Polymers & Applications*, Y. Yagei, M. Mishra, O. Nuyken (eds.), VSP 2000, S. 297
- ¹⁶⁴ a.) R.M. Ottenbrite, H. Zengin, J. Siddiqui, *Polym. Prepr.* 1998, **39(2)**, 587
b.) R. Yin, R.M. Ottenbrite, *Polym. Prepr.* 1993, **34(2)**, 506
- ¹⁶⁵ E. Ziemath, M. Aegerter, *J. Mater. Res.* 1994, **9**, 216
- ¹⁶⁶ T. Kobayashi, S. Takahashi, N. Fuji, *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **43**, 417
- ¹⁶⁷ V.C. Farmer (ed.), *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society Monograph 4, London, Mineralogical Society 1974, S. 189 & 190
- ¹⁶⁸ J. Speier, J. Webster, G. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* 1957, **79**, 974
- ¹⁶⁹ A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Berlin, New York, deGruyter 1995, S. 898-899
- ¹⁷⁰ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. überarb. Aufl., Stuttgart, New York, Georg Thieme Vlg. 1991
- ¹⁷¹ F.A. Carey, R.J. Sundberg, Hrsg. v. G. Erker, H.J. Schäfer, D. Hoppe, *Organische Chemie*, 1. Aufl., Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, VCH 1995, S. 458
- ¹⁷² K.P.C. Vollhardt, Übers. v. H. Butenschön, B. Elvers, K. v. d. Saal, *Organische Chemie*, 1. Aufl., Weinheim, New York, Basel, Cambridge, VCH 1990, S. 835
- ¹⁷³ H.H. Weetall, *Methods Enzymol.* 1976, **44**, 134
- ¹⁷⁴ R. Benters, C. Niemeyer, D. Wöhrle, *ChemBioChem* 2001, **2**, 686
- ¹⁷⁵ J. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 1999, **32**, 2434

- ¹⁷⁶ G. Eastmond, G. Mucciariello, *Brit. Polym. J.* 1984, **16**, 63
- ¹⁷⁷ a.) S. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1998, **80**, 77
b.) Z. Li, Y. Liang, G. Chen, F. Li, *Macromol. Rapid Commun.* 2000, **21**, 375
c.) D. Brown, G. Price, *Polymer* 2001, **42**, 4767
- ¹⁷⁸ a.) D. Greszta, K. Matyjaszewski, *Polym. Prepr.* 1997, **38(2)**, 707
b.) D. Greszta, K. Matyjaszewski, *Polym. Prepr.* 1997, **38(2)**, 569
c.) S. Arehart, D. Greszta, K. Matyjaszewski, *Polym. Prepr.* 1997, **38(2)**, 705
- ¹⁷⁹ R.A. Nyquist, *The Infrared Spectra Building Blocks of Polymers*, Philadelphia, Sadtler Reserach Laboratories Division of Bio-Rad Laboratories Inc. 1998, S. 197
- ¹⁸⁰ a.) S. Ng, S. Ogino, T. Aida, *Macromol. Rapid. Commun.* 1997, **18**, 991
b.) Eigene Messungen
- ¹⁸¹ a.) S. Yoo, T. Yoon, J. Jho, *Polym. Prepr.* 1999, **40(2)**, 460
b.) H. Böttcher, *Dissertation in Vorbereitung* 2004, Universität Hannover, Deutschland
- ¹⁸² M. Ejaz, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Polymer* 2001, **42**, 6811
- ¹⁸³ B. Zhao, W.J. Brittain, *Macromolecules* 2000, **33**, 8813
- ¹⁸⁴ K. Davis, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 2001, **34**, 2101
- ¹⁸⁵ G. Boven, R. Folkersma, G. Challa, A.J. Schouten, *Polym. Commun.* 1991, **32**, 50
- ¹⁸⁶ Herstellerangaben der *ICN Biomedicals Inc.*, Irvine CA, USA
- ¹⁸⁷ PDF-Karte [46-1215]
- ¹⁸⁸ PDF-Karte [25-17]
- ¹⁸⁹ PDF-Karte [22-1119]
- ¹⁹⁰ a.) R.A. Nyquist, R.O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds-Volume 4*, 1st ed., San Diego, London, Boston, New York, Sydney, Tokyo, Toronto, Academic Press 1971
b.) R.A. Nyquist, *The Infrared Spectra Handbook of Inorganic Compounds*, Philadelphia, Sadtler Research Laboratories Division of Bio-Rad Laboratories Inc. 1984
- ¹⁹¹ X. Huang, M.J. Wirth, *Macromolecules* 1999, **32**, 1694
- ¹⁹² D.D. Perrin, W.L.F. Amarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., Oxford, Pergamon Press 1988
- ¹⁹³ R.N. Keller, H. Wycoff, *Inorganic Syntheses Vol. II*, W.C. Fernelius (ed.), New York, London, McGraw-Hill Book Company 1946, S. 1

Molekülverzeichnis

**1****2****3****4****5****6****7****8****9****10****11****12****13**

**16****17****18**

Lebenslauf

Name: Reinhard Gerhard Herbert Janke
Geburtsdatum : 16. August 1971 in Langenhagen

1978 – 1982 Vinnhorster Grundschule

1982 – 1984 Orientierungsstufe *An der Umlandstraße*

1984 – 1991 Gymnasium *Lutherschule*

Mai 1991 Abitur

1991 – 1992 Wehrdienst

1992 – 1998 Studium der Chemie (Dipl.-Chem.), Universität Hannover

1995 Diplomvorprüfung

1998 Diplomprüfung

1998 – 1998 Diplomarbeit am Institut für Makromolekulare Chemie, Universität Hannover
unter Leitung von Prof. Dr. M.L. Hallensleben

Thema: *Über all- β -funktionalisierte Pyrrol-Thiophen-Comonomere zu neuen leitfähigen Polymeren*

1999 Promotion am Institut für Makromolekulare Chemie, Universität Hannover
unter Leitung von Prof. Dr. M.L. Hallensleben

Thema: *ATRP-Pfropfungen von oxidischen Partikeloberflächen*

Mär. 1999 – Mär. 2002 Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft im
Institut für Makromolekulare Chemie