

**Synthese von anorganisch/organischen
Hybridmaterialien auf der Basis von
nanoskaligen sphärischen Silica-Partikeln unter
Anwendung der ATR-Pfropfpolymerisation**

Dem Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Vanessa Kunde

geboren am 11. April 1969

in Hannover

2004

Referent: Prof. Dr. M. L. Hallensleben

Korreferent: Prof. Dr. H. Menzel

Tag der Promotion: 16.02.2004

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es zu zeigen, dass es mit Hilfe der „grafting from“-Technik möglich ist, (amphiphile) Block(co)copolymere mittels ATR-Pfropfpolymerisation auf unterschiedlichen sphärischen Silica-Partikeln kovalent anzubinden und so Hybridmaterialien herzustellen, welche definierte physikalisch-chemische Eigenschaften (Blocklänge und –sequenz, Polydispersität) aufweisen.

Da die Übertragung der in der Literatur beschriebenen Polymerisationsbedingungen einer „freien“ ATRP auf die Polymerisation von einer sphärischen Silica-Oberfläche nur in sehr begrenztem Rahmen möglich ist, wurden neue Synthesebedingungen erarbeitet.

Damit war es möglich, hydrophobe und hydrophile Polymerblöcke sowie hydrophobe und amphiphile Zweiblockcopolymere an unterschiedlich dimensionierte Silica-Partikel (Ultrasil 3370 GR: Primärpartikeldurchmesser 14 nm, Highlink OG 601-31: Partikeldurchmesser 9 nm) anzubinden.

Die hydrophoben Zweiblockcopolymere PMA-*b*-PMA, PMMA-*b*-PMA und PMMA-*b*-PBA wurden erfolgreich auf die Fällungskieselsäure Ultrasil 3370 GR (Degussa AG) aufgepfropft. Weiterhin gelang es, die amphiphilen Blockcopolymere Silica-PMMA-*b*-PDMAEMA und Silica-PDMAEMA-*b*-PMMA herzustellen. Auf die STÖBER-Partikel Highlink OG 601-31 (Clariant) wurde PBA-*b*-PMMA als hydrophobes Blockcopolymer angebunden.

Die Polydispersitäten haben sich bei allen Blockcopolymeren gegenüber dem Makroinitiatorblock nur geringfügig erhöht. Weiterhin wurden hohe Belegungsmassen erzielt und es wurde gezeigt, dass es möglich ist, die Längen der einzelnen Blöcke zu variieren.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass der in der Literatur beschriebene Mechanismus für eine „freie“ ATRP vom Reaktionsmechanismus der ATR-Pfropfpolymerisation abweicht. Offensichtlich ist es bei der Pfropfpolymerisation nicht so, dass zunächst alle verfügbaren Initiator-moleküle von Monomer belegt werden und die Polymerketten dann gleichzeitig zu wachsen beginnen. Erst nachdem sich im Reaktionsmedium nach einer gewissen Zeitspanne ein annähernd isotroper Zustand eingestellt hat, wird das Kettenwachstum an weiteren Initiator-kopfgruppen auf der Oberfläche gestartet. Dabei muss zwischen beiden Silicatypen unterschieden werden: bei den kleineren, monodispersen STÖBER-Partikeln Highlink OG 601-31 liegen bereits zu Beginn der Pfropfpolymerisation „quasi-isotrope“ Verhältnisse vor, während sich bei den agglomerierten Fällungskieselsäurepartikeln dieser Zustand im Verlauf der ATR-Pfropfpolymerisation erst einstellen muss.

Stichworte: sphärische Silica-Nanopartikel; ATR-Pfropfpolymerisation; „grafting-from“; hydrophobe, hydrophile und amphiphile Silica-Block(co)copolymere

The aim of this work is to demonstrate the feasibility of the covalent binding of (amphiphile) block(co)polymers to the surface of different spherical silica particles applying the “grafting from” ATR surface polymerisation technique in order to synthesize hybride materials with defined physicochemical characteristics (blocklength and –sequence, polydispersity).

Since the polymerization conditions of the „free“ ATRP are not freely applicable to the polymerization from a spherical silica surface, new conditions for the syntheses were developed. With these, the linking of hydrophobe and hydrophile polymer blocks as well as hydrophobe and amphiphile two-block polymers to silica particles of different sizes (Ultrasil 3370 GR: diameter of the primary particles 14 nm, Highlink OG 601-31: particle diameter 9 nm) was realized.

The hydrophobe two-block polymers PMA-*b*-PMA, PMMA-*b*-PMA and PMMA-*b*-PBA were successfully linked onto the precipitated silica Ultrasil 3370 GR (Degussa AG). Further it was possible to synthesize the amphiphile block copolymers silica-PMMA-*b*-PDMAEMA and silica-PDMAEMA-*b*-PMMA. The hydrophobe block copolymer PBA-*b*-PMMA was linked onto the STÖBER particles Highlink OG 601-31 (Clariant).

In all block copolymers only a minor increase of the polydispersity was observed in comparison to the macroinitiator. Furthermore, high amounts of polymer were linked to the silica. The variation of the polymer block lengths was demonstrated.

It was shown that the mechanism of the ATR surface polymerisation is different to the reaction mechanism of the „free“ ATRP. Obviously, the sequence with the binding of monomer to all available initiator molecules followed by the growth of the polymer chains does not occur during the surface polymerization. The growth of polymer chains on further initiator head groups starts only after establishment of isotropical conditions after a certain amount of time. Hereby, a differentiation must be made between the two types of silica: Applying the smaller and monodisperse STÖBER particles Highlink OG 601-31 the conditions at the beginning of the surface polymerisation are „quasi-isotropical“, while these conditions must be achieved during the course of the ATR surface polymerization on the agglomerates of the precipitated silica.

Keywords: spherical silica-nanoparticles; ATR surface polymerization; “grafting-from”, hydrophobe, hydrophile and amphiphile block copolymers on silica

Diese Arbeit wurde in der Zeit von August 2000 bis Dezember 2003 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Manfred L. Hallensleben im Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Hannover angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Manfred L. Hallensleben für die Überlassung des interessanten Themas, die vielfältigen Anregungen und seine Unterstützung danken.

Herrn Prof. Dr. Henning Menzel möchte ich für die Übernahme des Koreferats danken.

Mein Dank gilt des weiteren den folgenden Personen oder Institutionen:

- Frau Kerstin Janze danke ich für die vielen durchgeführten Messungen (GPC, TGA, DSC)
- Herrn Dr. Hellmuth Wurm danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der GPC-Analysen und für sein Engagement für die REM-Aufnahmen
- Herrn Frank Boller und Herrn Dr. Wilhelmi (Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V.) danke ich für die Durchführung der TEM-Aufnahmen.
- Herrn Dieter Mann (Rhodia Acetow GmbH) möchte ich für die Durchführung der REM-Aufnahmen danken
- Frau Dr. Petra Rothe (Clariant) danke ich für die zur Verfügungstellung der Highlink OG 601-31 Partikel
- Frau Dr. Anke Blume (Degussa AG) möchte ich für die Überlassung der Ultrasil 3370 GR Partikel und für Ihre wertvollen Hinweise zum Thema „Silica“ danken
- Herrn Dipl.-Chem. Henrik Böttcher und Herrn Dipl.-Chem. Stefan Nuß möchte ich für die Diskussionsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit danken. Weiterhin gilt Stefan mein Dank für das Korrekturlesen und die damit verbundenen Anregungen
- Meinen Eltern danke ich für die finanzielle Unterstützung während meines Studiums
- Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich für die Bereitstellung der finanziellen Mittel danken

Mein besonderer Dank gilt Frau Dipl.-Chem. Sandra Horstmann für die Durchführung zahlreicher Messungen (IR, TGA, DSC), das Korrekturlesen und vor allem für ihre Freundschaft. Herrn Dr. Jörg Herrmann, der sehr viel zum Gelingen dieser Arbeit durch seinen Rat und seine Unterstützung beigetragen hat, gilt ebenfalls mein besonderer Dank.

Teile dieser Arbeit wurden bei folgenden Gelegenheiten veröffentlicht:

Publikationen:

Böttcher, H.; Hallensleben, M. L.; Janke, R.; Kunde, V.; Nuß, S.; Wurm, H. „*Funktionspolymere auf Festkörpern*“, *Werkstoffe*, **31** (5/2001)

Böttcher, H.; Hallensleben, M. L.; Janke, R.; Kunde, V.; Nuß, S.; Wurm, H. „*Maßgeschneiderte Funktionspolymere*“, *Ingenieur-Werkstoffe, Konstruktion*, **37** (10/2001)

Poster:

Böttcher, H.; Hallensleben, M. L.; Janke, R.; Kunde, V.; Nuß, S.; Wurm, H. „*Living/Controlled Radical Graft Polymerization from Solid Surfaces*“, *Organic/Inorganic Hybrids: Science, Technology & Applications*, Guildford (UK), Juni 2000

Böttcher, H.; Hallensleben, M. L.; Janke, R.; Kunde, V.; Nuß, S.; Wurm, H. „*Lebend/kontrollierte radikalische Pfropfpolymerisation von Festkörperoberflächen*“, *Berliner Polymerentage 2000 und 10. Berliner Kunststofftechnische Tage*, Berlin, Oktober 2000

Böttcher, H.; Hallensleben, M. L.; Janke, R.; Kunde, V.; Nuß, S.; Wurm, H. „*Pfropfen von Mikro- und Nanopartikeln nach dem Mechanismus der „lebenden“/kontrollierten radikalischen Polymerisation*“, *Makromolekulares Kolloquium Freiburg*, Freiburg i. Br. 2001

1. Poster-Preis

Böttcher, H.; Hallensleben, M. L.; Janke, R.; Kunde, V.; Nuß, S.; Wurm, H. „*Living/Controlled Radical Graft Polymerization from Micro- and Nanoparticles*“, *Free Radical Polymerization: Kinetics and Mechanism*, Il Ciocco (Lucca)/Toskana (IT), Juni 2001

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass die vorliegende Dissertation selbstständig verfaßt wurde und die benutzten Hilfsmittel sowie die zu Hilfeleistungen herangezogenen Institutionen vollständig angegeben sind.

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, daß die Dissertation nicht schon als Diplomarbeit oder ähnliche Prüfung verwendet worden ist.

Hannover, im Dezember 2003

1	Einleitung	1
2	Oberflächenmodifikation	5
3	„Lebend“ radikalische Polymerisationen	11
3.1	Einleitung.....	11
3.2	Kriterien für „lebende“ kontrollierte Polymerisationen	12
3.3	Klassifizierung der „lebend“/kontrollierten radikalischen Polymerisationen .	15
3.4	SFRP (stable free radical polymerization).....	18
3.5	RAFT (reversible addition fragmentation transfer).....	22
3.6	ATRP (atom transfer radical polymerization).....	25
4	Silica	34
4.1	Silicagele und – pulver	34
4.1.1	Definition.....	34
4.1.2	Polykondensation von Kieselsäure	34
4.1.3	Mikrogele	37
4.1.4	Partikelcharakteristika.....	38
4.2	Monodisperse kolloidale sphärische Partikel.....	38
4.2.1	Eigenschaften.....	38
4.2.2	Chemische Synthese von monodispersen kolloidalen sphärischen Partikeln...	40
4.3	Pyrogene Kieselsäure.....	41
4.4	Fällungskieselsäure	42
5	Definition der Aufgabenstellung und Einstellung der Versuchsbedingungen	44
5.1	Einleitung.....	44
5.2	Monomere	45
5.3	Temperatur, Lösungsmittel und Ligand.....	49
5.4	Trägermaterialien	50
5.5	Zielparameter (Polydispersität, Molekulargewicht und Belegungsmasse)	50
5.6	Übersicht.....	51
6	Untersuchungsmethoden	54
6.1	Einleitung.....	54

6.2	Infrarotspektroskopie (IR).....	54
6.3	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	55
6.4	Mikroskopie.....	56
6.4.1	Licht- und Elektronenmikroskopie	56
6.4.2	Rasterelektronenkraftmikroskopie (REM)	57
6.4.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	58
6.5	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	59
6.6	Differentialkalorimetrie (DSC).....	62
7	Synthesen und Charakterisierung	64
7.1	Darstellung der ATRP-Initiatoren	64
7.1.1	Allgemeines Schema.....	64
7.1.2	Durchführung der Synthesen.....	67
7.2	Immobilisierung von (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlorsilan 23 auf Ultrasil 3370 GR.....	70
7.3	Immobilisierung von (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylethoxysilan (BIDS) 24 auf monodispersen kolloidalen Silicananopartikel	71
7.4	Immobilisierung von 2-Chlor-2-phenylethylsäure(11'-chlordimethylsilyl)unde- cylester 29 auf Ultrasil 3370 GR	72
7.5	Abspaltung des Polymers von der Silica-Oberfläche.....	73
7.5.1	Einleitung.....	73
7.6	Charakterisierung.....	75
7.6.1	Charakterisierung mittels Infrarotspektroskopie.....	75
7.6.2	Charakterisierung mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA)	78
7.6.3	Charakterisierung der auf der Silica-Oberfläche angebundenen Polymer- blöcke mittels DSC	83
7.7	Übersicht über die durchgeführten ATR-Pfropfpolymerisationen mittels „grafting from“-Technik	84
7.7.1	Einleitung.....	84
7.7.2	ATR-Pfropfpolymerisationen unter Verwendung von Ultrasil 3370 GR.....	84
7.7.3	ATR-Pfropfpolymerisationen unter Verwendung von Highlink OG 601-31 ...	88
8	Ergebnisse	90
8.1	Übersicht.....	90

8.1.1	Übersicht über die Ergebnisse der ATR-Polymerisation des 1. Blocks	90
8.1.2	Übersicht über die Ergebnisse der ATR-Polymerisation des 2. Blocks	93
8.2	Synthese des 1. Blocks	95
8.2.1	Vorbemerkungen	95
8.2.2	Synthese des 1. Blocks auf Ultrasil 3370 GR	95
8.2.2.1	Verwendung von Styrol als Monomer	95
8.2.2.2	Zusammenfassung der Ergebnisse mit Styrol als Monomer.....	101
8.2.2.3	Verwendung von Methylacrylat als Monomer	102
8.2.2.4	Verwendung von Methylmethacrylat als Monomer	109
8.2.2.5	Verwendung von n-Butylacrylat als Monomer.....	118
8.2.2.6	Verwendung von 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat als Monomer.....	118
8.2.2.7	Zusammenfassung der Ergebnisse aus der ATR-Polymerisation des ersten Blocks auf Ultrasil 3370 GR	121
8.2.3	Synthese des 1. Blocks auf Highlink OG 601-31	123
8.2.3.1	Vorbemerkungen.....	123
8.2.3.2	Verwendung von n-Butylacrylat als Monomer.....	124
8.2.3.3	Verwendung von Methylmethacrylat als Monomer	132
8.2.3.4	Verwendung von Methylacrylat als Monomer	133
8.2.3.5	Verwendung von 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat) als Monomer	134
8.2.4	Zusammenfassung aller Ergebnisse zur Synthese eines ersten Blocks auf Ultrasil 3370 GR bzw. Highlink OG 601-31	135
8.3	Synthese des 2. Blocks	143
8.3.1	Vorbemerkungen	143
8.3.2	Synthese des 2. Blocks auf Ultrasil 3370 GR	143
8.3.2.1	Herstellung eines Homopolymers unter Verwendung von MA.....	143
8.3.2.2	Herstellung eines AB-Blockcopolymers unter Verwendung von Silica-PMA und MMA.....	145
8.3.2.3	Herstellung eines AB-Blockcopolymers unter Verwendung von Silica-PMMA und MA	146
8.3.2.4	Herstellung eines AB-Blockcopolymers unter Verwendung von Silica-PMMA und n-Butylacrylat.....	148
8.3.2.5	Herstellung eines amphiphilen AB-Blockcopolymers unter Verwendung von Silica-PMA und DMAEMA.....	150

8.3.2.6	Herstellung eines amphiphilen AB-Blockcopolymer unter Verwendung von Silica-PMMA und DMAEMA	151
8.3.2.7	Herstellung eines amphiphilen AB-Blockcopolymer unter Verwendung von Silica-PDMAEMA und MMA	156
8.3.2.8	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Herstellung von Silica-AA-, Silica-AB- und Silica-BA-Blockcopolymeren unter Verwendung von Ultrasil 3370 GR	159
8.3.3	Synthese des 2. Blocks auf Highlink OG 601-31	161
8.3.3.1	Herstellung eines AB-Blockcopolymer unter Verwendung von Nano-PBA und MMA.....	161
8.3.3.2	Herstellung eines AB-Blockcopolymer unter Verwendung von Nano-PBA und DMAEMA	163
8.4	Elektronenmikroskopische Aufnahmen	165
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	176
10	Experimenteller Teil	180
10.1	Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel.....	180
10.1.1	Synthesereagenzien	180
10.1.2	Lösungsmittel	181
10.1.3	Sonstige Chemikalien.....	181
10.1.4	Reinigung der Lösungsmittel und Chemikalien.....	182
10.2	Organische Synthesen.....	182
10.2.1	Darstellung des Liganden Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin (Me ₆ TREN)...	182
10.2.2	Darstellung von Bromisobuttersäureallylester 20.....	183
10.2.3	Darstellung von Bromisobuttersäurepropylester 32.....	183
10.2.4	Darstellung von (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlorsilan 23	184
10.2.5	Darstellung von (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylethoxysilan 24 ^[81]	184
10.2.6	Darstellung von 2-Chlor-2-phenylelessigsäure(10'-undecenyl)ester 28	185
10.2.7	Darstellung von 2-Chlor-2-phenylelessigsäureundecylester 40	186
10.2.8	Darstellung von 2-Chlor-2-phenylelessigsäure(11'-chlordimethylsilyl)undecylester 29.....	186
10.2.9	Immobilisierung von (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlorsilan 23 auf Ultrasil 3370 GR.....	187

10.2.10	Immobilisierung von 2-Chlor-2-phenylelessigsäure(11'-chlordimethylsilyl)undecylester 29 auf Ultrasil 3370 GR	187
10.2.11	Immobilisierung von (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlorsilan 23 auf Highlink OG 601-31	188
10.2.12	Immobilisierung von (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylethoxysilan (BIDS) 24 auf monodispersen kolloidalen Silica-Nanopartikeln	189
10.3	ATR-Pfropfpolymerisation mit Styrol	190
10.3.1	Verwendung des auf Kieselsäure immobilisierten Initiators 29	190
10.3.2	Abspaltung des angebundenen Poly(styrol)s durch säurekatalytische Umesterung	191
10.3.3	Verwendung von 2-Chlor-2-phenylelessigsäureundecylester 40 als Initiator ...	191
10.4	ATR-Pfropfpolymerisation mit Methylacrylat	191
10.4.1	Verwendung des auf Kieselsäure immobilisierten Initiators 23	191
10.4.2	Abspaltung des angebundenen Poly(methylacrylat)s durch säurekatalytische Umesterung	192
10.4.3	Verwendung von Bromisobuttersäurepropylester 32 als Initiator	192
10.4.4	Verwendung des auf Highlink OG 601-31 immobilisierten Initiators 23	193
10.4.5	Abspaltung des angebundenen Poly(methylacrylat)s mit Flusssäure	193
10.5	ATR-Pfropfpolymerisation mit Methylmethacrylat	194
10.5.1	Verwendung des auf Kieselsäure immobilisierten Initiators 23	194
10.5.2	Abspaltung des angebundenen Poly(methylmethacrylat)s durch säurekatalytische Umesterung	194
10.5.3	Verwendung des Initiators 32	195
10.5.4	Verwendung des auf Highlink OG 601-31 immobilisierten Initiators 23	195
10.5.5	Abspaltung des angebundenen Poly(methylmethacrylat)s mit Flusssäure	196
10.6	ATR-Pfropfpolymerisation mit 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat	196
10.6.1	Verwendung des auf Kieselsäure immobilisierten Initiators 23	196
10.6.2	Abspaltung des angebundenen Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat)s mit Flusssäure	196
10.6.3	Verwendung des auf Highlink OG 601-31 immobilisierten Initiators 23	197
10.6.4	Abspaltung des angebundenen Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat)s mit Flusssäure	197
10.7	ATR-Pfropfpolymerisation mit n-Butylacrylat	198

10.7.1	Verwendung des auf Kieselsäure immobilisierten Initiators 23	198
10.7.2	Verwendung des auf Highlink OG 601-31 immobilisierten Initiators 23	198
10.7.3	Entfernung des Kupferkomplexes	199
10.7.4	Abspaltung des angebundenen Poly(n-butylacrylat)s mit Flusssäure	199
10.8	Synthese des 2. Blocks.....	200
10.8.1	Synthese des 2. Blocks auf Ultrasil 3370 GR	200
10.8.1.1	Verwendung von Silica-PMA und MA	200
10.8.1.2	Abspaltung des angebundenen Poly(methylacrylat- <i>b</i> -methylacrylat)s durch säurekatalytische Umesterung.....	200
10.8.1.3	Verwendung von Silica-PMA und MMA.....	201
10.8.1.4	Abspaltung des angebundenen Poly(methylacrylat- <i>b</i> -methylnmethacrylat)s durch säurekatalytische Umesterung.....	201
10.8.1.5	Verwendung von Silica-PMMA und MA.....	201
10.8.1.6	Abspaltung des angebundenen Poly(methylmethacrylat- <i>b</i> -methylacrylat)s durch säurekatalytische Umesterung.....	202
10.8.1.7	Verwendung von Silica-PMMA und BA.....	202
10.8.1.8	Abspaltung des angebundenen Poly(methylmethacrylat- <i>b</i> - <i>n</i> -butylacrylat)s mit Flusssäure.....	203
10.8.1.9	Verwendung von Silica-PMA und DMAEMA.....	203
10.8.1.10	Abspaltung des angebundenen Poly(methylacrylat- <i>b</i> -2-(dimethylamino)ethyl- methacrylat)s mit Flusssäure.....	203
10.8.1.11	Verwendung von Silica-PMMA und DMAEMA	204
10.8.1.12	Abspaltung des angebundenen Poly(methylmethacrylat- <i>b</i> -2-(dimethylamino)- ethylmethacrylat)s mit Flusssäure.....	205
10.8.1.13	Verwendung von Silica-PDMAEMA und MMA	206
10.8.1.14	Abspaltung des angebundenen Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat- <i>b</i> - methylmethacrylat)s mit Flusssäure.....	206
10.8.2	Synthese des 2. Blocks auf Highlink OG 601-31	207
10.8.2.1	Verwendung von Nano-PBA und PDMAEMA.....	207
10.8.2.2	Abspaltung des angebundenen Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat- <i>b</i> - methylmethacrylat)s mit Flusssäure.....	207
10.8.2.3	Verwendung von Nano-PBA und MMA	207

10.8.2.4	Abspaltung des angebundenen Poly(n-butylacrylat- <i>b</i> -methylemethacrylat)s mit Flusssäure	208
10.9	Verwendete Geräte	208
10.9.1	Gelpermeationschromatographie	208
10.9.2	IR-Spektroskopie	209
10.9.3	Differential Scanning Calorimetrie (DSC)	209
10.9.4	Thermogravimetrische Analyse.....	210
10.9.5	Kernresonanzspektroskopie.....	210
10.9.6	REM-Aufnahmen.....	210
10.9.7	TEM-Aufnahmen	210
11	Literatur	212
12	Anhang: Molekülverzeichnis	217

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

abs.	absolutiert
AiBN	4,4'-Azobis-(4-cyanopentansäure)
AMBA	Natrium-3-acrylamido-3-methylbutanoat
AN	Acrylnitril
ATRA	atom transfer radical addition
ATRP	atom transfer radical polymerization
BA	n-Butylacrylat
BIDS	(3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylethoxysilan
bipy	2,2'-Bipyridin
γ -BL	γ -Butyrolacton
CTA	chain transfer agent (Kettenübertragungsagenz)
BPO	Benzoylperoxid
d	Ankerabstand
D	Partikeldurchmesser
DCB	Dichlorbenzol
dest.	destilliert
DMAEMA	2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat
DMF	<i>N, N</i> -Dimethylformamid
DPE	Diphenylether
DSC	differential scanning calorimetry
EC	Ethylencarbonat
EE	Essigsäureethylester
ET	Elektronentransfer
Et ₃ N	Triethylamin
<i>f</i>	Initiatoreffizienz
GPC	Gelpermeationschromatographie
HEA	2-Hydroxyethylacrylat
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
HMTETA	1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethyltetramin

HPLC	high performance liquid chromatography
[I]	Initiatorkonzentration
IR	Infrarot
Konz.	Konzentration
k. A.	keine Angaben
k_{act}	Aktivierungskonstante
k_{deact}	Deaktivierungskonstante
K_n	Gleichgewichtskonstante
k_p	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante
LB-Technik	LANGMUIR-BLODGETT-Technik
LM	Lösungsmittel
[M]	Monomerkonzentration
MA	Methylacrylat
Me ₄ Cyclam	1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan
Me ₆ TREN	Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin
MMA	Methylmethacrylat
M_n	Zahlenmittel der Molmasse [g/mol]
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse [g/mol]
N_A	Avogadrokonstante
n. b.	nicht bekannt
NMLFRP	nitroxide-mediated living free-radical polymerization
PBA	Poly(n-butylacrylat)
PC	Propylencarbonat
PD (M_w/M_n)	Polydispersität
PDMAEMA	Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat)
PE	Petrolether
PBG	photonische Bandgap-Kristalle
PMA	Poly(methacrylat)
PMDETA	N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
P_n	Polymerisationsgrad
PS	Poly(styrol)

p-TsOH	para-Toluolsulfonsäure
RAFT	Radical addition fragmentation polymerization
REM	Rasterelektronenkraftmikroskopie
RI	Refraktionsindex
R_p	Wachstumsgeschwindigkeit
RT	Raumtemperatur
SAMs	self-assembled monolayers
SFRP	stable free radical polymerization
stab.	stabilisiert
t	Zeit
techn.	technisch
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TEMPO	2,2,6,6,-Tetramethyl-1-piperidinyloxyl
T_g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TREN	Tris-(2-aminoethyl)amin
V_e	Elutionsvolumen
V_h	hydrodynamischen Volumens
4-VP	4-Vinylpyridin

1 Einleitung

Die Entwicklung von anorganisch/organischen Hybridmaterialien hat sich in den letzten Jahren zu einem rasch wachsenden Forschungsgebiet in der Chemie und Materialwissenschaft ausgeweitet, da durch die Beschichtung eines anorganischen Trägermaterials die Eigenschaften der Oberfläche nach Bedarf modifiziert werden können. Die Kombination der optischen oder mechanischen Eigenschaften von anorganischen Oberflächen mit denen des Polymers (Löslichkeit, Filmbildung und chemische Aktivität) bietet neue innovative Verwendungsmöglichkeiten für diese Materialien, z. B. zur Stabilisierung von Kolloiden, in der Lithographie, in der Chromatographie, im Korrosionsschutz, zur Modifizierung anorganischer Membranen, zur Verbesserung der Biokompatibilität oder in der Medizin.^[1-9]

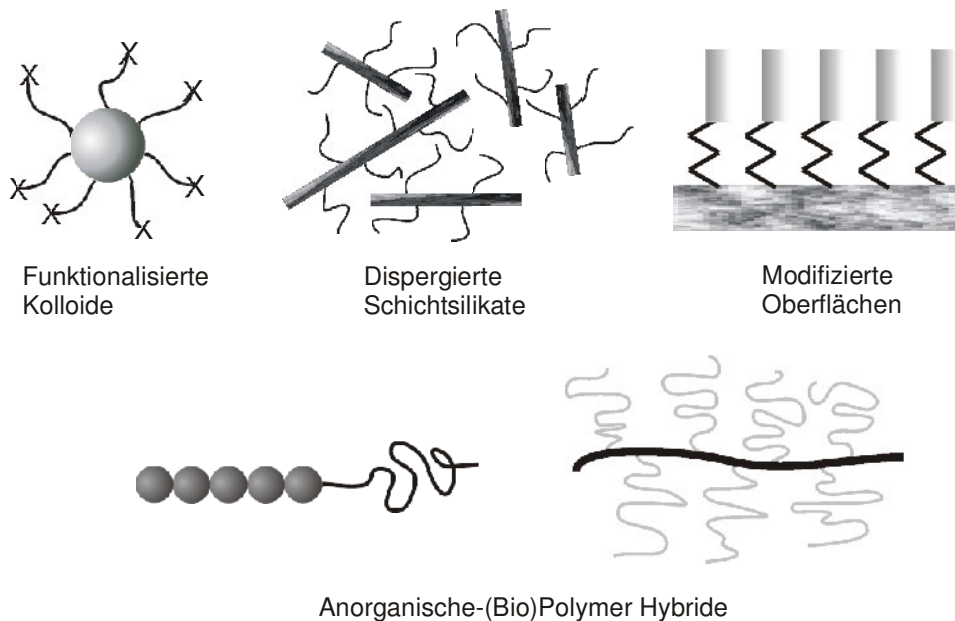


Abb. 1.1: Beispiele von anorganisch/organischen Hybridmaterialien^[10]

Die Herstellung von monodispersen kolloidalen Systemen und ihre Stabilisierung stellt ein wichtiges Ziel seit Beginn des 20. Jahrhunderts dar. Anorganische Nanomaterialien können dabei mittels einer Vielzahl von Techniken wie Ausfällen,^[10] Dispergieren,^[11, 12] Emulgieren^[13] oder dem Sol-Gel-Verfahren^[1, 14, 15] hergestellt werden.

Neben nanoskaligen Partikeln aus Ag_2S , CdS , CdSe , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaCO_3 , Au , ZnO usw. erlangte Silica (SiO_2) über viele Jahre eine große Bedeutung, vor allem bei der Herstellung von elektrischen und thermischen Isolatoren, als Katalysatorträger, in der Membrantechnologie, in der Farbindustrie und als Füllmaterial in Polymerkompositen. Silica-Partikel sind ins-

besondere für Anwendungsbereiche interessant, wo Toxizität ausgeschlossen sein muss. Daher finden stabile Suspensionen von kolloidalen Partikeln in der Biodiagnostik und in der Galenik von Arzneimitteln Anwendung. Eine wichtige Stellung nehmen Silica-Nanokomposite ein, bei denen die Strukturordnung des Materials im Nanometer- und Submikrometerbereich kontrolliert werden kann. Durch gezielte Anordnung der Partikel im kristallinen Bereich ist es dabei möglich, neue interessante und nützliche Eigenschaften des Materials, nicht nur durch Variation der einzelnen Bestandteile, sondern auch bedingt durch die strukturelle Anordnung zu erhalten. Ein Beispiel dafür ist die dreidimensionale geordnete Struktur von Silica-Kolloiden in Opalen: Die Silica-Kolloide sind einzeln betrachtet farblos, in einer 3D-Anordnung jedoch erscheint der Kristall farbig. Die Bildung und Ausnutzung dieser hoch geordneten Strukturen hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einem wachsenden Forschungsgebiet entwickelt. Inzwischen haben die 3D opalähnlichen Strukturen eine breite Anwendung als entfernbare Template bei der Herstellung von hoch geordneten makroporösen Materialien wie Filter oder Sensoren, PBG (photonische Bandgap)-Kristallen und anderen Materialien für den optischen und elektrooptischen Einsatz gefunden.^[15]

Viele industrielle Anwendungen erfordern eine enge Größenverteilung der Partikel mit definierter Größe, Gestalt und Oberflächeneigenschaft. So ist für eine optimale Einstellung von Materialeigenschaften in der kautschukverarbeitenden Industrie, (z.B. beim Einarbeiten von Silica in eine Polymermatrix) eine möglichst homogene Verteilung der anorganischen Partikel im Polymer erforderlich. Da kommerziell erhältliche Fällungskieselsäuren (z.B. Ultrasil) meistens eine breite Größenverteilung^[16] und eine gewisse Neigung zur Agglomeratbildung aufweisen, ist eine homogene Verteilung dieser Partikel nur schwierig zu realisieren (Ausbildung makroskopischer Phasenseparation^[17]). Diese Probleme können durch eine Oberflächenmodifikation der anorganischen Partikel umgangen werden. Hybride mit kovalent angebondenen Polymerketten weisen hier verbesserte Materialeigenschaften (Abrasionsbeständigkeit, Härte und Stabilität) gegenüber konventionellen Partikeln auf. Zur Präparation bietet sich die schon klassische STÖBER-Synthese an.^[11]

STÖBER et al. gelang es 1968, monodisperse sphärische Silica-Partikel („STÖBER-Partikel“; siehe Kapitel 4.2.2, S. 40 f.) aus Siliciumalkoxiden in einem alkoholischen Medium herzustellen.

Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich, Silica-Partikel mit unterschiedlicher kolloidaler Größenordnung ($< 1 \mu\text{m}$) durch Variation der Anfangskonzentration der Reagenzien darzustellen. Solange die „STÖBER-Partikel“ im alkoholischen Medium dispergiert vorliegen, sind

sie stabil. Sobald diese Suspension jedoch zur Trockne eingengt wird, kommt es zur Ausbildung von Agglomeraten. Diese Koagulation erfolgt über eine Polykondensation der Oberflächen-OH-Gruppen unter Bildung von (nano)porösem Glas oder Keramik.^[14] Eine Möglichkeit das Agglomerieren in der Trockne zu verhindern, ist die kovalente Anbindung von organischen Molekülketten auf der Oberfläche der Partikel, z. B. mittels „grafting from“-Technik (siehe Kapitel 2, S. 8 ff.).

Die „grafting-from“-Technik findet in einem von PRUCKER und RÜHE entwickelten Verfahren Anwendung, welches die Anbringung von Styrolästen durch Pfropfpolymerisation auf einer Silica-Oberfläche mittels immobilisierter Azoinitiatoren ermöglicht.^[18] Die von RÜHE et al. dabei verwendete radikalische Polymerisationstechnik ist in ihrer Anwendbarkeit jedoch limitiert, da die Polymerisation nur ungenügend kontrollierbar ist. Eine Reaktivierung der so auf der Oberfläche erhaltenen Polymerketten wie bei den „lebenden“ freien radikalischen Systemen¹ wie der SFR-Polymerisation (stable free radical polymerization) (siehe Kapitel 3.4, S. 18) oder der ATR-Polymerisation (atom transfer radical polymerization) (siehe Kapitel 3.6, S. 25) ist nicht möglich. Somit ist die Herstellung von Blockcopolymeren mit der RÜHESchen Methode nicht realisierbar.

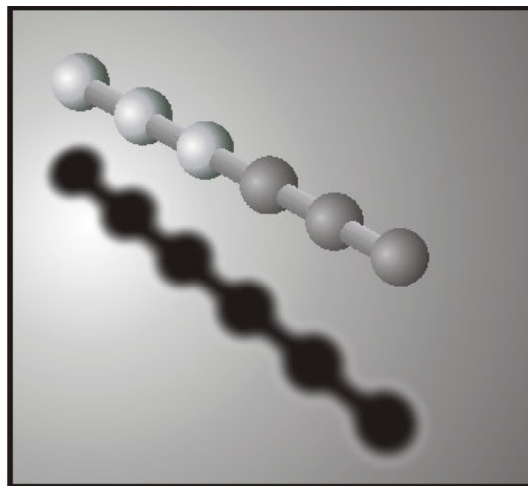


Abb. 1.2: Vereinfachte Darstellung eines Blockcopolymers (die dunklen und hellen Kugeln repräsentieren jeweils unterschiedliche Monomereinheiten).

¹Als „lebend“ bezeichnet man im engsten Sinne eine Polymerisation, bei der ein Kettenwachstum in Abwesenheit von irreversiblen Kettenabbruchs- oder Kettenübertragungsschritten stattfindet.

Die ATR-Polymerisation ist eine inzwischen etablierte Methode, die es ermöglicht, Polymere mit geringen Polydispersitäten von $1,0 < M_w/M_n < 1,5$ und einer definierten Struktur herzustellen.^[19] Durch Reaktivierung des „schlafenden“ Kettenendes nach Abschluss der Polymerisation ist es möglich, durch Zugabe eines zweiten Monomers Blockcopolymere zu erzeugen.

2 Oberflächenmodifikation

Wie in Kapitel 1 dargestellt wurde, ist die Beschichtung von Oberflächen anorganischer Materialien mit Polymeren von großem technischen Interesse. Grundsätzlich sind Systeme, bei denen eine chemische Bindung besteht (z.B. selbstaggregierende Monoschichten („self-assembled monolayers“; SAMs) (Abb. 2.1 b)), zu unterscheiden von Systemen mit physikalischer Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und dem organischen Beschichtungsmaterial. Beispiele für Letztere sind die LANGMUIR-BLODGETT(LB)-Technik (Abb. 2.1 a) und die Adsorption von Polymer aus einer Lösung (Abb. 2.1 c).^[20, 21]

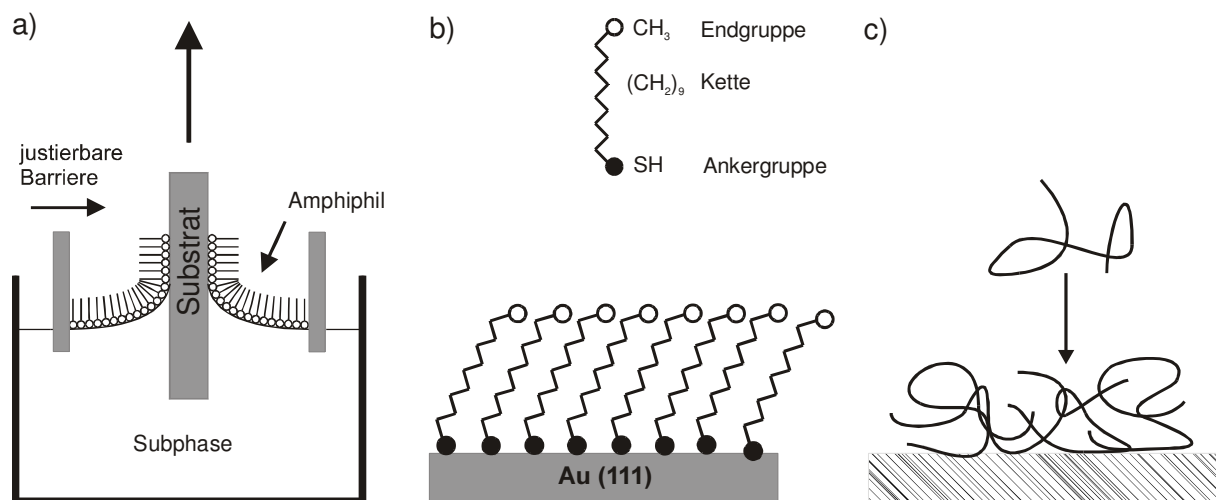


Abb. 2.1: Schematische Darstellung von Verfahren zur Abscheidung dünner Filme amphiphiler Substanzen auf planaren Oberflächen: a) LANGMUIR-BLODGETT-Technik, b) selbstorganisierte Monolagen, c) Adsorption von Polymermolekülen aus der Lösung

Bei der LB-Technik werden amphiphile Substanzen auf einer wässrigen Oberfläche in einem speziellen Trog aufgetropft (gespreitet) und mittels einer Barriere zu einer Monoschicht komprimiert. Durch anschließendes Eintauchen und Herausziehen des Substrates erfolgt die Übertragung auf die Oberfläche, wobei Mono- und Multilag von Molekülen erhalten werden. Diese Methode liefert einen sehr definierten (Multi-)Schichtaufbau, wie er mit anderen Methoden nicht möglich ist. Nachteilig ist hierbei, dass ausschließlich Filme aus amphiphilen und kettensteifen Polymeren erzeugt und diese nur auf planare Substrate übertragen werden können.

Die selbstaggregierenden Monolagen bilden sich bei der Adsorption von Molekülen mit einer geeigneten Bindungsstelle auf der Oberfläche von festen Substraten.

Ein Modellsystem hierfür sind Thiole auf Goldoberflächen, bei denen die starke S-Au-Bindung ausgenutzt wird oder Alkylsilane, die durch Chemisorption auf Siliciumdioxidoberflächen angebunden werden. Die Schichten entstehen im Gegensatz zur LB-Technik spontan, also ohne äußeren Einfluss, und der Prozess kommt nach der Bildung einer Monolage zum Stillstand, d.h. er ist selbstbegrenzend. Die experimentelle Durchführung ist einfach und die Haftung der Monolagen an der Substratoberfläche ist sehr gut. Jedoch ist dieses Verfahren im wesentlichen auf niedermolekulare Verbindungen beschränkt.

Eine weitere Möglichkeit, dünne Filme auf eine Oberfläche aufzubringen, ist die Adsorption von Polymeren aus einer Lösung (Abb. 2.1 c, S. 5). Dieses Verfahren ist ebenfalls sehr einfach, da bereits aus gering konzentrierten Lösungen dichte Belegungen der Oberfläche mit Polymermolekülen erzielt werden können. Wie bei allen Verfahren, die auf Physisorption basieren, tritt jedoch das Problem der Verdrängung und Desorption der Polymere von der Oberfläche durch niedermolekulare Agenzien auf. Ein Beispiel für eine solche Verdrängung ist das sogenannte „Dewetting“^[18], bei dem Luftfeuchtigkeit als polares Adsorbat unter den Polymerfilm „kriecht“ (Abb. 2.2 A) und diesen von der Oberfläche ablöst (Abb. 2.2 B). Dieser Effekt tritt vor allem dann auf, wenn hydrophobe Polymere an hydrophilen (z.B. oxidischen) Oberflächen adsorbiert werden.

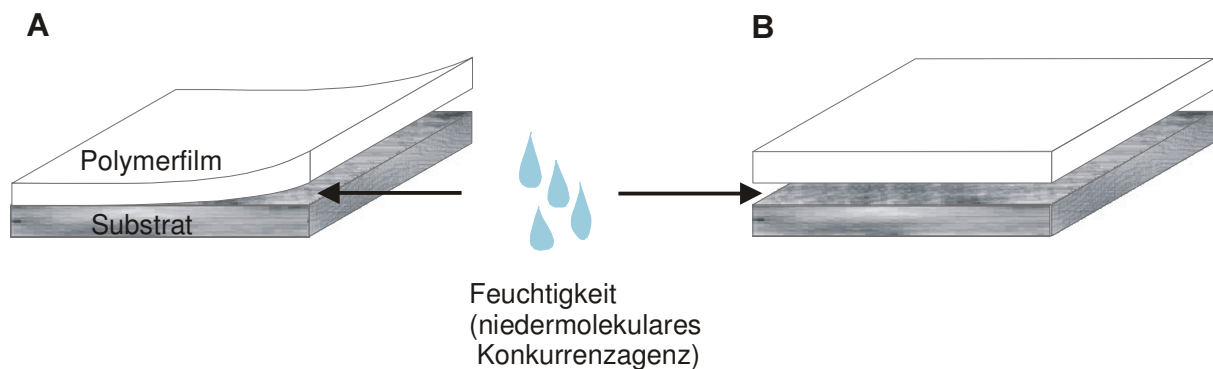


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Verdrängung eines Polymerfilms von der Substratoberfläche durch den Einfluss von Feuchtigkeit.

Um die Materialeigenschaften von mit Polymerfilmen beschichteten anorganischen Oberflächen optimal einstellen zu können, ist es wünschenswert, dass die Beschichtungen eine Reihe von Anforderungen erfüllen. So sollte z.B. die Filmdicke einstellbar sein und es sollte möglich sein, in definierter Weise funktionelle Gruppen einzuführen.

Dies kann erreicht werden, indem das Polymer anstatt durch Adsorption mittels kovalenter Bindung auf der Substratoberfläche angebunden wird (Immobilisierung). Eine Anbindungsmöglichkeit besteht in der direkten Reaktion (meistens durch Kondensationsprozesse) eines (end)funktionalisierten Polymers mit den reaktiven Gruppierungen auf der Oberfläche („grafting-to“, Abb. 2.3).^[22 – 25]

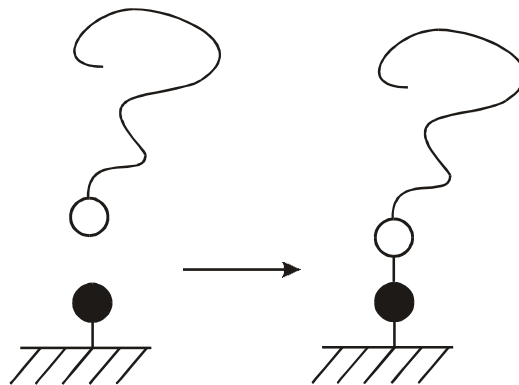


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der „grafting to“-Technik (unter Verwendung von Silica-Oberflächen ● = Silanol-Gruppe und ○ = Chlordimethylsilyl-Gruppe)

Mittels dieser Technik können jedoch nur geringe Polymerfilmdicken von 1 – 5 nm auf die Oberfläche aufgebracht werden, denn je mehr Polymer auf der Oberfläche angebunden wird, um so weniger Polymerketten können die Oberfläche erreichen, da die bereits angebondenen Ketten eine Diffusionsbarriere darstellen und die Reaktion somit kinetisch stark gehemmt wird. Dadurch werden nur geringe Wachstumsgeschwindigkeiten erzielt und die erreichbare Belegungsmasse ist limitiert. Weitere Gründe für eine gehinderte Anbindung liegen in der Ausbildung einer Knäuel-Struktur („coil“) in einem für das Polymer schlechten Lösungsmittel anstatt der bürstenähnlichen („brushlike“) Anordnung der Polymerketten auf der Oberfläche, welche zur Erzielung einer höheren Belegungsmasse günstiger ist (Abb. 2.4, S. 8).^{1 [26]} Hierdurch und durch bereits auf der Oberfläche physisorbiertes Polymer wird eine Durchdringung der auf der Oberfläche angebondenen Polymerketten von den nachfolgenden Molekülen erschwert.

¹ In Lösung ist die Konformation durch die Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen bestimmt. Stoßen sich Polymer- und Lösungsmittelmoleküle ab, ballt sich das Polymer stärker zusammen als es der Theorie der freien Kette entspricht. Ziehen sich Polymer und Lösungsmittel an, so wird es solvatisiert und die Kette streckt sich („gutes Lösungsmittel“). Der Grenzfall ist gegeben, wenn das Lösungsmittel die Polymerkonformation nicht beeinflusst (Theta-Lösungsmittel). Da die Wechselwirkungen temperaturabhängig sind, kann man für ein gegebenes Lösungsmittel auch eine Theta-Temperatur angeben.

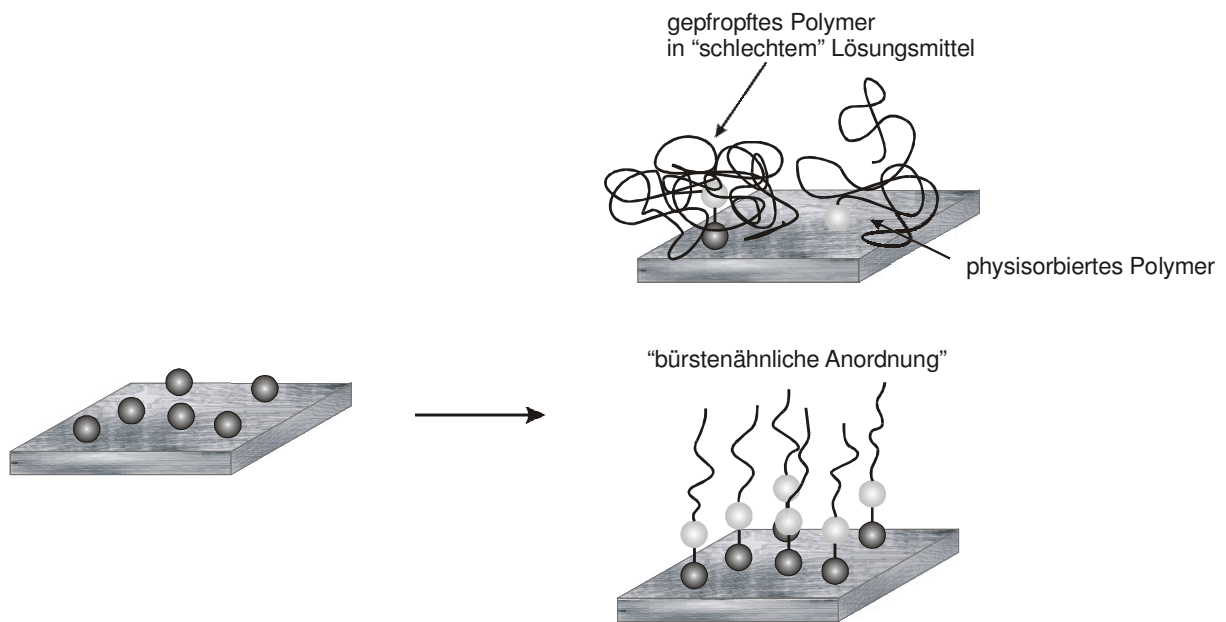


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der möglichen Formationen der Polymerketten auf der Substratoberfläche beim „grafting to“-Prozess (o = Haftstellen)

Die Limitierungen des „grafting to“-Prozesses können vermieden werden, wenn das Polymer erst direkt auf der Oberfläche generiert wird. Für diese „grafting from“-Technik (Abb. 2.5) gibt es keine signifikante Diffusionsbarriere, da nur ein kleines Molekül, nämlich das Monomer, den auf der Oberfläche immobilisierten Initiator, bzw. das Polymerkettenende erreichen muss. Somit können deutlich höhere Belegungsmassen erzielt werden.

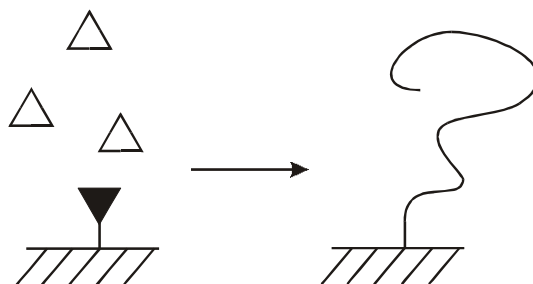


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der „grafting from“-Technik (\triangle = Monomer; \blacktriangledown = Initiator)

Ein weiterer Vorteil der „grafting from“-Methode besteht in der reduzierten Anzahl der Syntheseschritte im Vergleich zur „grafting to“-Methode. Die auf die Oberfläche aufzubringenden Ketten müssen nicht erst ex-situ dargestellt und isoliert werden. Andererseits sind die „grafted to“-Strukturen bedingt durch die Isolierung vor der Anbindung auf der Oberfläche,

besser definiert und charakterisiert. Dieser Vorteil der „grafting to“-Technik lässt sich durch die Anwendung von „lebenden“ Polymerisationstechniken, bei denen Polymere mit niedriger Polydispersität und vorher bestimmbareren Molekulargewicht erhalten werden können, auf die „grafting from“-Methode übertragen. Die „grafting from“-Methode ist folglich geeignet, um definierte Polymerketten mit Hilfe der ATRP (atom transfer radical polymerization; siehe Kap. 3.6, S. 25) auf eine Oberfläche aufzubringen.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, wurde die „grafting from“-Technik von RÜHE angewandt, um Poly(styrol)pfropfäste auf einer Silica-Oberfläche mittels radikalischer Polymerisation anzubringen. Der von RÜHE verwendete Azoinitiator **1** ist in Abbildung 2.6

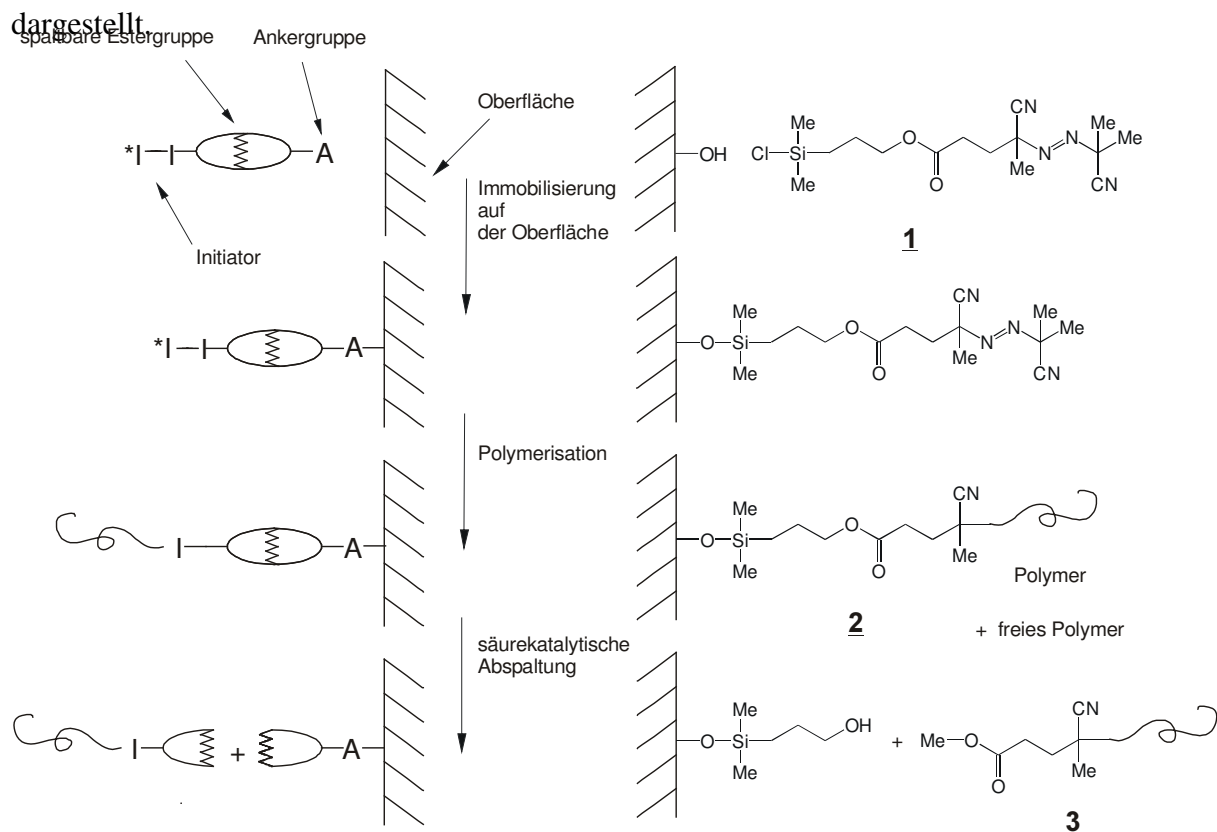


Abb. 2.6: Darstellung der Reaktionsabfolge von RÜHE^[18]

Der Azoinitiator **1** enthält eine Ankergruppe zur Anbindung an die Festkörperoberfläche, eine Initiatorgruppe zur Initiierung der Polymerisation und eine schwache Estergruppierung, die als „Sollbruchstelle“ zur Abspaltung des Polymers zur weiteren Charakterisierung dient.

Der Azoinitiator **1** bildet nach dem thermischen Zerfall zwei initiiert wirkende Fragmente, wodurch man sowohl auf der Oberfläche angebondenes Polymer **2**, als auch unerwünschtes

freies Polymer in der Lösung erhält. Außerdem wird weiteres freies Poly(styrol) durch die Autopolymerisation des Styrols, bedingt durch die für die radikalische Polymerisation nötigen hohen Temperaturen, erzeugt. Dieses kann jedoch durch Soxhlet-Extraktion entfernt werden. Mittels säurekatalytischer Umesterung ist es im Anschluss möglich, die auf der Oberfläche erzeugten Poly(styrol)äste **3** abzuspalten und zu charakterisieren.

Unter Beibehaltung des von RÜHE entwickelten „Baumusters“ (Ankergruppe, Initiator-kopfgruppe und Sollbruchstelle) wurde durch BÖTTCHER et al. ein für die ATRP geeigneter Initiator entwickelt.^[27] Dieses Baumuster wird auch bei den in der vorliegenden Arbeit hergestellten Initiatoren für die ATR-Pfropfpolymerisation auf sphärischen Silica-Partikeln mit unterschiedlichen Monomeren beibehalten. Hierauf wird noch näher in Kapitel 7 (S. 65) eingegangen.

3 „Lebend“ radikalische Polymerisationen

3.1 Einleitung

Die freie radikalische Polymerisation ist eine der gebräuchlichsten Methoden für Polymersynthesen.^[28] Ihr großer kommerzieller Erfolg bei der Herstellung von synthetischen Polymeren beruht u.a. auf der Vielzahl von Monomeren, die für radikalische Prozesse verwendet werden können. Annähernd alle Alkene können radikalisch polymerisiert werden. Weiterhin besteht eine hohe Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen wie Säure-, Hydroxy- oder Amino-Gruppen sowie die Möglichkeit, Copolymere aus verschiedenen Monomeren herzustellen. Die wichtigsten Vorteile sind aber der große Temperaturbereich (ca. 20 bis 100 °C), in dem die radikalische Polymerisation stattfindet und die geringen Anforderungen an die Reinheit der Reagenzien und Lösungsmittel, welche lediglich sauerstofffrei sein müssen. Schon nach einer kurzen Polymerisationszeit wird ein hoher Umsatz erreicht und ein hochmolekulares Polymer erhalten. Radikalische Polymerisationen können in Substanz, in wässriger Lösung, in Dispersionen oder in Emulsionen durchgeführt werden.

Andererseits gibt es auch Nachteile bei der Anwendung der radikalischen Polymerisation, welche im Vergleich mit „lebenden“ ionischen Polymerisationen deutlich werden. Diese liegen vor allem in der mangelnden Kontrolle über die makromolekulare Struktur des erhaltenen Polymers, was sich im Polymerisationsgrad, der Polydispersität, den Funktionalitäten und den Kettenzusammensetzungen zeigt. Bei Anwendung „lebender“ ionischer Polymerisationen hingegen können Polymere und Copolymere mit einstellbarem Molekulargewicht, definierten Kettenenden, kontrollierbarem Polymerisationsgrad, definierter molekularer Architektur und niedrigen Polydispersitäten erhalten werden. Weiterhin ist es möglich, Block- und Graftcopolymere herzustellen. Die Anwendbarkeit „lebend“ ionischer Polymerisationen ist jedoch nur auf wenige Monomere begrenzt. Außerdem sind die Notwendigkeit, Feuchtigkeit und andere Verunreinigungen strikt auszuschließen und die meist für diesen Reaktionstyp erforderlichen niedrigen Temperaturen (< -70 °C) limitierende Faktoren für die praktische Anwendung.

Es wurden viele Versuche unternommen, um die radikalische Polymerisation kontrollieren zu können. Hierbei ist es wichtig, Kettenabbruchreaktionen zu minimieren und für eine möglichst quantitative Initiierung zu sorgen. Wenn nur eine geringe stationäre Konzentration an wachsenden freien Radikalen vorhanden ist und ein dynamisches Gleichgewicht zwischen „aktiven“ und „schlafenden“ Spezies eingestellt wird, kann die Kontrolle über die radikali-

sche Polymerisation in Analogie zur „lebend“/kontrollierten kationischen Polymerisation verbessert werden (siehe Abb. 3.1).

Dieser Ansatz ist bei den „lebend“/kontrollierten Polymerisationen verwirklicht worden und basiert auf einer reversiblen Aktivierung einer „schlafenden“ Spezies P-X zu einem Polymerradikal P[•] über einen thermischen, photochemischen und/oder chemischen Weg.

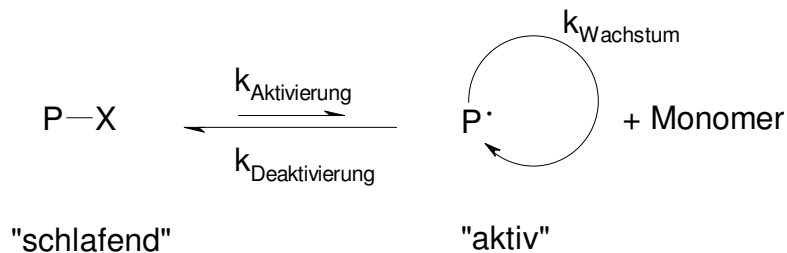


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der reversiblen Aktivierung bei der „lebend“/kontrollierten radikalischen Polymerisation^[29]

In der Gegenwart von Monomer kann die Polymerkette bzw. das Polymerradikal P[•] bis zu seiner Deaktivierung zu P-X wachsen. Wenn die Anzahl der Aktivierungs-/Deaktivierungsschritte groß genug ist und die Konzentration an P[•] deutlich kleiner ist als die an P-X ($[P^{\bullet}]/[P-X] < 10^{-5}$), können alle Ketten langsam und mit annähernd der gleichen Geschwindigkeit wachsen. Terminierung und andere Nebenreaktionen finden dabei nur in sehr geringem Ausmaß statt. Mit Hilfe dieses Verfahrens werden Polymere mit niedrigen Polydispersitäten und einem nur geringen Anteil an „toten“ Ketten erhalten.^[30]

3.2 Kriterien für „lebende“ kontrollierte Polymerisationen

„Lebende“ kontrollierte Polymerisationen müssen die folgenden Kriterien erfüllen:^[30, 31]

- 1) Der Logarithmus der Abnahme der Monomerkonzentration [M] ist eine lineare Funktion der Zeit t und folgt einer Kinetik 1. Ordnung (Gleichung 3.2, S. 13). Dies entspricht dem idealen Kurvenverlauf in Abb. 3.2 (S. 13) bei einer konstanten Konzentration an aktiven wachsenden Spezies ($[P^{\bullet}] = \text{const.}$) unter Ausschluss von Abbruchreaktionen.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [P^\bullet] [M] \quad 3.1$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_p [P^\bullet] t = k_p^{\text{app}} t \quad 3.2$$

R_p = Wachstumsgeschwindigkeit; k_p = Wachstumsgeschwindigkeitskonstante

Bereits bei geringen Konzentrationsänderungen der wachsenden Spezies kommt es zu Abweichungen vom idealen Kurvenverlauf mit $[P^\bullet] = \text{const.}$. Bei einer langsamen Initiierung steigt $[P^\bullet]$ über die Zeit und die Kurve nimmt einen progressiven Verlauf (·····). Bei einer zeitlichen Abnahme von $[P^\bullet]$ zeigt sich ein degressiver Kurvenverlauf (---), welcher durch Nebenreaktionen, die die Generierung von „aktiven“ Spezies verlangsamen, bedingt wird.

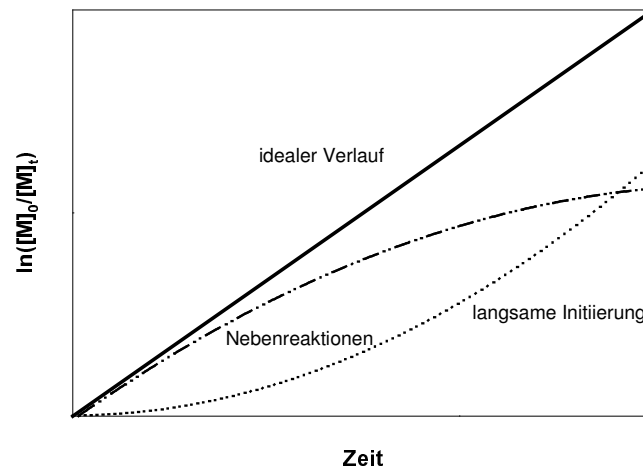


Abb. 3.2: Darstellung von $\ln([M]_0/[M]_t)$ gegen die Zeit^[30, 31]

- 2) Der einstellbare Polymerisationsgrad P_n ist eine lineare Funktion des Monomerumsatzes.

$$P_n = \frac{M_n}{M_0} = \frac{\Delta [M]}{[I]_0} = \frac{[M]}{[I]_0} \quad 3.3$$

M_0 = Molekulargewicht bei $t = 0$ (Monomer); $[I]$ = Initiatorkonzentration

Gleichung 3.3 gilt bei einer konstanten Anzahl von Ketten während der Polymerisation. Dies ist der Fall, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt werden:

- (a) Die Initiierung muss so schnell sein, dass alle Ketten gleichzeitig zu wachsen beginnen und
- (b) es darf keine Kettenübertragung stattfinden

In Abb. 3.3 sind das ideale Kettenwachstum (Anstieg des Molekulargewichts) mit dem Umsatz sowie die Auswirkungen von langsamer Initiierung und Kettenübertragung auf die Entwicklung des Molekulargewichts dargestellt.

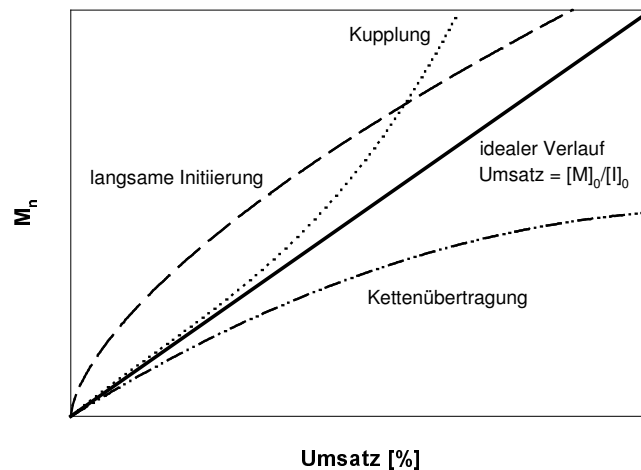


Abb. 3.3: Darstellung von M_n gegen den Umsatz^[30, 31]

- 3) Mit steigendem Molekulargewicht sollte die Polydispersität M_w/M_n fallen, da im Verlauf der Polymerisation keine neuen Ketten generiert werden. Verschiedene Studien^[32-34] belegen, dass die folgenden fünf Kriterien erfüllt werden müssen, wenn ein Polymer mit einer engen Molmassenverteilung erhalten werden soll:
- Die Initiierungsgeschwindigkeit ist von vergleichbarer Größe wie die Wachstumsgeschwindigkeit. Dadurch ist es möglich, dass alle Ketten simultan wachsen.
 - Der Austausch zwischen „aktiven“ und „schlafenden“ Spezies muss schnell im Vergleich zum Kettenwachstum sein. Hierdurch ist die Wahrscheinlichkeit, mit dem Monomer zu reagieren, für alle Kettenenden gleich und ein gleichförmiges Wachstum wird erreicht.
 - Kettenübertragungs- und Abbruchreaktionen müssen vernachlässigbar sein.
 - Die Wachstumsgeschwindigkeit muss sehr viel höher als die Zerfallsgeschwindigkeit sein (Depolymerisation). Dadurch ist die Polymerisation irreversibel.
 - Das Polymerisationssystem sollte homogen und gut durchmischt sein. So sind alle aktiven Zentren in die Polymerisation gleichmäßig eingebunden.

Unter diesen Bedingungen kann ein Polymer mit einer engen Molekulargewichtsverteilung in Form einer Poisson-Verteilung erhalten werden.

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{P_n}{(P_n + 1)^2} \approx 1 + \frac{1}{P_n} \quad (\text{für } P_n > 10) \quad 3.4$$

P_n = Polymerisationsgrad

Wie in Gleichung 3.4 zu sehen ist, wird die Polydispersität PD (M_w/M_n) kleiner, wenn das Molekulargewicht, d.h. der Polymerisationsgrad steigt. Eine Polymerisation, die die obigen fünf Bedingungen erfüllt, sollte eine Polydispersität von weniger als 1,1 bei einem Polymerisationsgrad > 10 erreichen.

- 4) Als Konsequenz daraus, dass Abbruchreaktionen nur in vernachlässigbarem Maß auftreten, müssen die Polymerketten lange „leben“. Die Ketten behalten also ihre Fähigkeit, weiter zu wachsen, nachdem alles Monomer aufgebraucht ist. Folglich wird das Kettenwachstum fortgesetzt, wenn weiteres Monomer hinzu gegeben wird, so dass es möglich ist, Blockcopolymere durch aufeinanderfolgende Monomerzugabe herzustellen.
- 5) Der Polymerisationsgrad kann durch das Verhältnis der Konzentration von Monomer [M] zu Initiator [I] vorherbestimmt werden (Gleichung 3.5).

$$P_n = \frac{\Delta[M]}{[I]_0} \quad 3.5$$

- 6) Die Anzahl der Polymermoleküle ist eine Konstante, die unabhängig vom Umsatz ist.
- 7) Es können quantitativ (end)funktionalisierte Polymere hergestellt werden.

3.3 Klassifizierung der „lebend“/kontrollierten radikalischen Polymerisationen

„Lebende“/kontrollierte radikalische Polymerisationen können je nach Struktur der „schlafenden“ und aktiven Spezies, der Anwesenheit von Katalysatoren und dem Mechanismus des stattfindenden Austausches in mehrere Gruppen basierend auf dem Mechanismus der Radikalbildung eingeteilt werden.

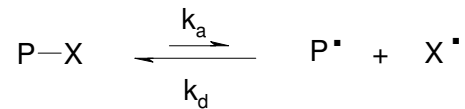
Dabei ist zwischen vier grundlegenden Mechanismen der reversiblen Aktivierung (Abb. 3.4, S. 16) zu unterscheiden:

- (A) Die Dissoziation und Kombination
- (B) Die degenerative Kettenübertragung

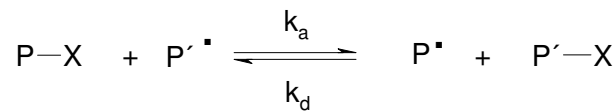
(C) Die reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragung

(D) Den Atomtransfer

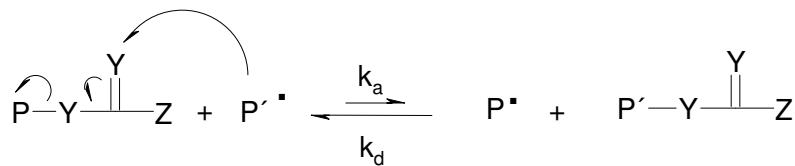
(A) Dissoziation und Kombination



(B) Degenerativer Transfer



(C) Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragung



(D) Atom Transfer

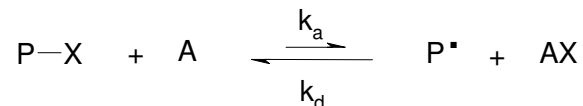


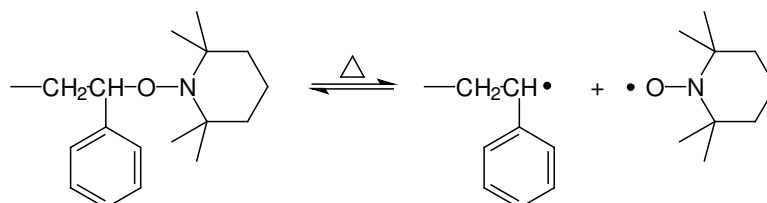
Abb. 3.4: Reversible Aktivierungsprozesse^[29]

Gegenwärtig sind drei Methoden besonders effizient und können für eine Vielzahl von Monomeren verwendet werden (siehe Abb. 3.5, S. 17). Dazu zählt (A) die „stable free radical polymerization“ (SFRP) mit Nitroxiden wie TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl) als stabiles Radikal, (B) der „reversible addition fragmentation chain transfer“ (RAFT) und (C) die „atom transfer radical polymerization“ (ATRP), die durch Übergangsmetalle (z.B. Kupfer(I), Eisen(II), Nickel(II) oder Ruthenium(II)), die als reversible Redoxkatalysatoren wirken, katalysiert wird.¹

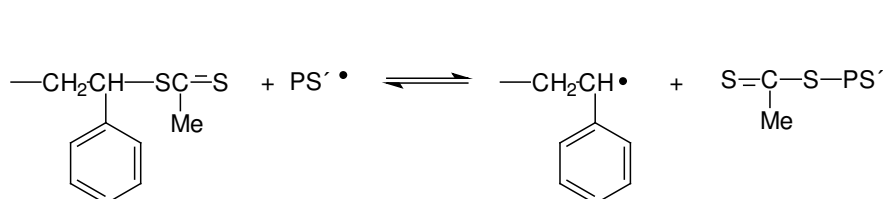
¹Auf den Mechanismus der SFRP, RAFT und der ATRP wird in den nachfolgenden Kapiteln noch näher eingegangen.

Während bei den drei Systemen (SFRP, RAFT, ATRP) verschiedene Komponenten zum Einsatz kommen, gibt es doch grundlegende Ähnlichkeiten bei den Initiatoren, den radikalischen Vermittlern und bei einigen der Katalysatoren.

(A) SFRP



(B) RAFT



(C) ATRP

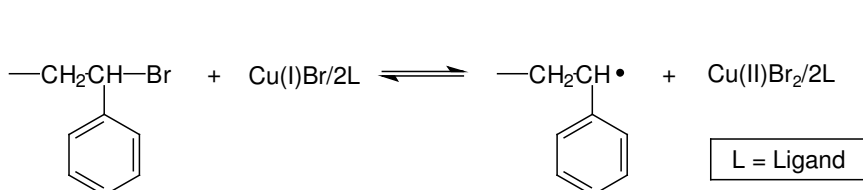


Abb. 3.5: Beispiele von „lebend“ radikalischen Systemen^[32]

Bei der Darstellung von komplexen Polymerarchitekturen sowie Blockcopolymeren sind einigen „lebenden“ radikalischen Polymerisationen Grenzen gesetzt. Obwohl die SFRP für die Polymerisation von Blockcopolymeren, die auf Styrol und seinen Derivaten basieren, erfolgreich angewendet werden kann, ist sie für andere Systeme ungeeignet.

Ein weiterer Nachteil der SFRP ist die für die erfolgreiche Durchführung erforderliche hohe Reaktionstemperatur. Nachteilig bei RAFT-Polymerisation hingegen ist, dass die Initiatoren nicht kommerziell erhältlich und die verwendeten Schwefelverbindungen toxikologisch nicht unbedenklich sind.

Die ATRP ist in ihrer Anwendbarkeit bei Monomeren oder Initiatoren, die Säurefunktionalitäten (wie z.B. Methacrylsäure) enthalten, limitiert. Weiterhin sind oft teure Reagenzien für die Polymerisation erforderlich und das bei der ATRP verwendete Katalysatorsystem ist nach der Polymerisation schwierig entfernbar und kann nur unvollständig wiedergewonnen werden.^[35]

3.4 SFRP (stable free radical polymerization)

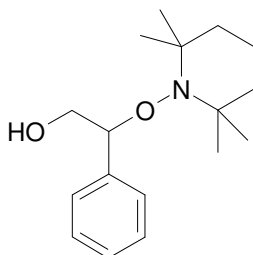
In der SFRP kommen unterschiedliche Typen von Nitroxid-Radikalen zum Einsatz.. Das gebräuchlichste und am längsten verwendete ist dabei das TEMPO (2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy)-Radikal. Die Verwendung des stabilen TEMPO-Radikals als reversibles „Abfang“-Reagenz geht auf RIZZARDO und SOLOMON zurück.^[36]

GEORGES et al. berichteten im Jahr 1993 erstmalig über den „lebenden“ Charakter der Polymerisation bei der Verwendung von TEMPO. So konnte durch die Kombination des TEMPO-Radikals mit einem konventionellen Initiator die Entwicklung der „nitroxide-mediated living free-radical polymerization“ (NMLFRP) bzw. der stable free radical polymerization (SFRP) weiter vorangetrieben werden.^[37] Die durch TEMPO vermittelte Polymerisation von Styrol stellt die in der Literatur am häufigsten beschriebene SFR-Polymerisation dar. Dabei wird das TEMPO-Radikal als „Abfangreagenz“ bei Temperaturen von 120 bis 140 °C eingesetzt, wobei Polymere mit einem Molekulargewicht von bis zu 100.000 g/mol und Polydispersitäten $\leq 1,5$ gut kontrolliert dargestellt werden. Durch neu entwickelte Nitroxide ist es seit einigen Jahren auch möglich, Acrylate auf kontrolliertem Weg zu polymerisieren.^[38, 39] Eine Einschränkung der erfolgreichen Verwendung dieser neuen Nitroxide liegt bei der Polymerisation von Methacrylaten, da es leicht zu einer β -H-Eliminierung kommt.

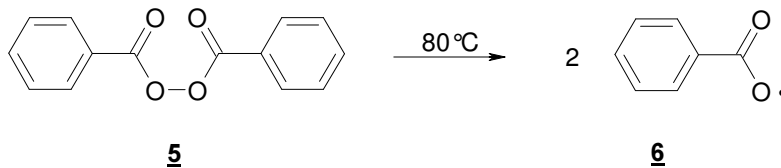
Für die SFRP von Styrol kommen unimolekulare und bimolekulare Initiatorsysteme zum Einsatz. Bei der Dissoziation des unimolekularen Initiatorsystems wird ein hochreaktives Radikal gebildet, welches die Polymerisation initiiert und ein weniger reaktives Nitroxyl-Radikal generiert. Dieses stabile Radikal kann selbst keine Polymerisation starten, wodurch Nebenreaktionen weitgehend unterbunden werden, jedoch ist es in der Lage, das aktive radikalische Kettenende reversibel abzufangen und damit die Polymerisation kontrolliert ablaufen zu lassen. Der gebräuchlichste unimolekulare Initiator ist das 4-Hydroxy-TEMPO **4** (Abb. 3.6, S. 19).

Ein Nachteil liegt jedoch in der aufwendigen Synthese derartiger TEMPO-Initiatorderivate, weshalb oft ein bimolekulares System eingesetzt wird.

Ein bimolekulares Initiatorsystem besteht aus TEMPO oder einem anderen Nitroxyl-Radikal und einem Initiator wie BPO (Benzoylperoxid) **5** oder AIBN (4,4'-Azobis-(4-cyanopentansäure)).

**4****Abb. 3.6:** OH-TEMPO **4**^[34]

Im ersten Schritt der Reaktion wird das Initiatormolekül **5** homolytisch in primäre Radikale von hoher Reaktivität und kurzer Lebensdauer gespalten (Abb. 3.7).

**Abb. 3.7:** Thermische Homolyse von BPO **5**

Das primäre Radikal **6** reagiert mit Styrol **7** (oder einem anderen Monomer) und bildet das Addukt **8**, das im nächsten Schritt von einem Nitroxid-Molekül **9** abgefangen wird und es bildet sich das Unimer **10** (Abb. 3.8, S. 20). Alternativ dazu kann mehr als ein Monomermolekül addiert werden, bevor das TEMPO-Radikal mit dem radikalischen Kettenende eine labile C-ON-Bindung ausbildet und ein Oligomer entsteht.

Das sich ausbildende dynamische Gleichgewicht zwischen „schlafenden“ und aktiven Ketten wird durch die Stärke der C-ON-Bindung bestimmt. Wenn die Bindung ausreichend stark ist, liegt das Gleichgewicht dabei weit auf der Seite des deaktivierten Moleküls **10** bzw. **11**. Dadurch ist die Wachstumsgeschwindigkeit niedrig, Nebenreaktionen wie Kettenübertragung oder Kopplungsabbruch werden weitgehend unterbunden und das Polymer kann in einem kontrollierten Prozess wachsen.

Durch kontinuierliche Energiezufuhr dissoziiert die schwache Bindung zwischen der Monomereinheit und dem Nitroxid-Fragment, wodurch weiteres Monomer an das aktivierte Radikal **8** addieren kann, bevor die wachsende Kette erneut vom Nitroxid-Radikal deaktiviert wird und sich das Polymer **12** bildet. Dieser Zyklus wiederholt sich solange, bis die Reaktionsmischung abgekühlt wird oder alles Monomer aufgebraucht ist.

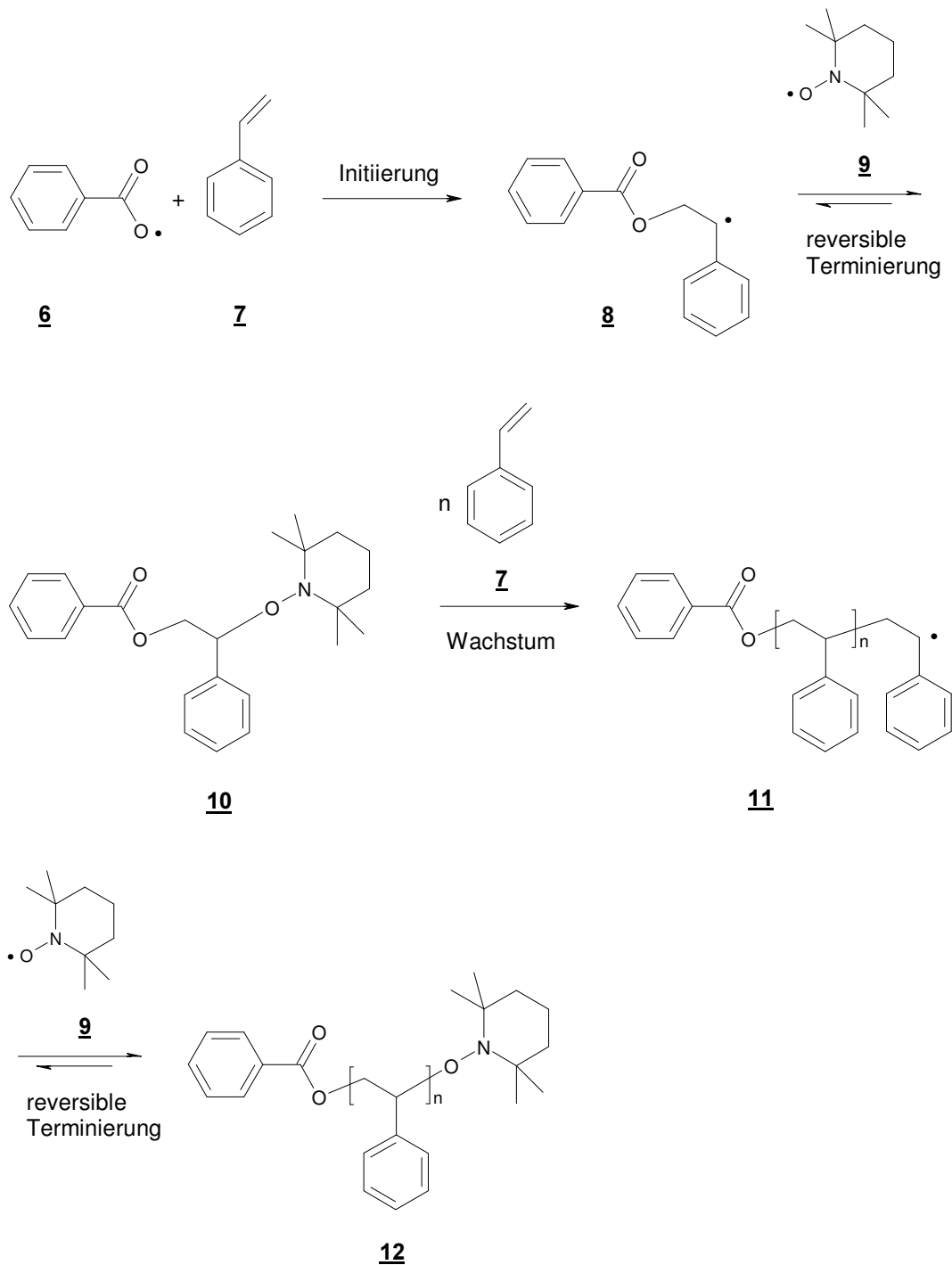


Abb. 3.8: Mechanismus der SFR-Polymerisation von Styrol **7** unter Verwendung von TEMPO **9** und BPO **5** ^[40, 41]

Bei der Verwendung eines bimolekularen Initiatorsystems wird eine breitere Molmassenverteilung bei höherem Umsatz als unter Verwendung eines unimolekularen Systems erhalten. Ein Grund hierfür liegt darin, dass BPO beim Zerfall nicht ausschließlich das gewünschte Initiatorradikal **6** (Abb. 3.7; S. 19) bildet. Vielmehr werden durch Abspaltung von weiteren Gruppen verschiedenste radikalische Verbindungen erzeugt, was zu einem Kontrollverlust bei der Polymerisation führt. Wichtig für eine erfolgreiche Polymerisation ist weiterhin die möglichst exakte Einhaltung eines stöchiometrischen Verhältnisses zwischen Initiator- und Tempo-Konzentration ($[Initiator]/[TEMPO]$). Eine bessere Kontrolle über die SFRP kann bei der Verwendung eines unimolekularen Initiators gewonnen werden.

Ein weiterer Nachteil bei der SFRP von Styrol ist, dass es bedingt durch die hohen Polymerisationstemperaturen während der Reaktion zu einer thermisch initiierten Polymerisation des Styrols kommt. Die Autopolymerisation des Styrols **7** beginnt mit der Bildung des Diels-Alder-Addukts **13**, welches aus zwei Styrol-Einheiten derivatisiert wird (Abb. 3.9). Das Diels-Alder-Addukt **13** reagiert mit einem weiteren Styrol-Monomer zu zwei Benzyl-Radikalen **14** und **15**, die in der Lage sind, eine Polymerisation zu initiieren. Die thermisch gebildeten Radikale konkurrieren mit den durch den Initiator gestarteten Radikalen um das TEMPO-Abfangreagenz. Der Gleichgewichtsprozess zwischen aktiven und „schlafenden“ Ketten wird dadurch beeinflusst und es können nicht mehr alle radikalischen Kettenenden mit TEMPO rekombinieren. Somit verliert die Reaktion an Kontrolle und verläuft gegebenenfalls nicht mehr nach einem „lebenden“ Mechanismus.

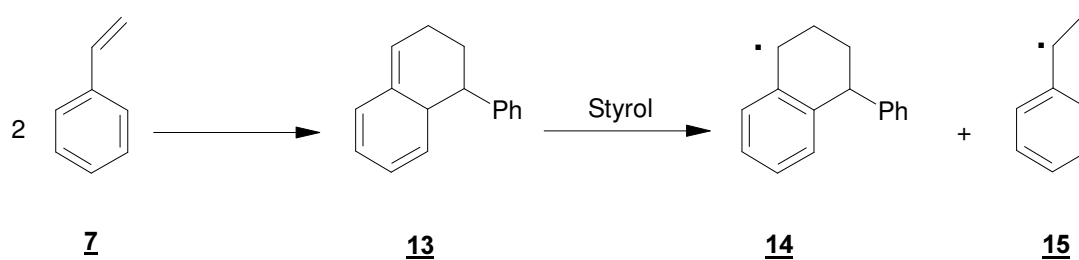


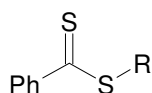
Abb. 3.9: Thermisch initiierte Autopolymerisation von Styrol **7**^[34, 42]

Insgesamt ist die Temperaturführung bei der SFRP kritisch, denn bei einer hohen Temperatur dissoziiert das Nitroxyl-Radikal vom propagierenden Radikal der wachsenden Kette leichter ab. Dadurch kommt es zu einem schnelleren Kettenwachstum, die Polymerisationsgeschwindigkeit steigt an und die Kontrolle über die Polymerisation geht verloren. Bei niedrigeren Temperaturen hingegen bleibt das Nitroxyl-Radikal eher mit dem sich fortpflanzenden Radikal assoziiert, wodurch eine höhere Kontrolle über die Reaktion gewonnen wird, aber

eine verminderte Polymerisationsgeschwindigkeit bewirkt, weil das propagierende Radikal „blockiert“ ist. Für jedes Nitroxid muss also die richtige Polymerisationstemperatur gefunden werden, um das Gleichgewicht zwischen der Kontrolle über die Polymerisation (enge Molekulargewichtsverteilung) und der Polymerisationsgeschwindigkeit (Umsatz) zu optimieren.

3.5 RAFT (reversible addition fragmentation transfer)

Die RAFT stellt eine neue Methode der „lebend“ radikalischen Polymerisation dar, welche eine große Vielseitigkeit bei der Darstellung von Polymeren mit vorherbestimmten Molekulargewicht und einer engen Molmassenverteilung (gewöhnlich $< 1,2$, oft $< 1,1$) bietet. Dies wird durch die Verwendung von Dithioverbindungen (z.B. Dithiobenzoate Abb. **16a** - **d** oder Dithioester), welche als hocheffizientes reversibles Kettenübertragungsagens (chain transfer agent, CTA) fungieren, ermöglicht.^[43]



16

- 16a** R = CH₂Ph
16b R = CH(CH₃)Ph
16c R = C(CH₃)₂Ph
16d R = C(CH₃)(CN)CH₂CH₂CO₂H

Abb. 3.10: Dithiobenzoate, die bei der RAFT Anwendung finden^[43]

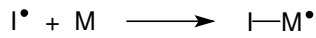
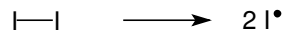
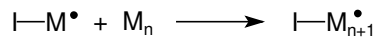
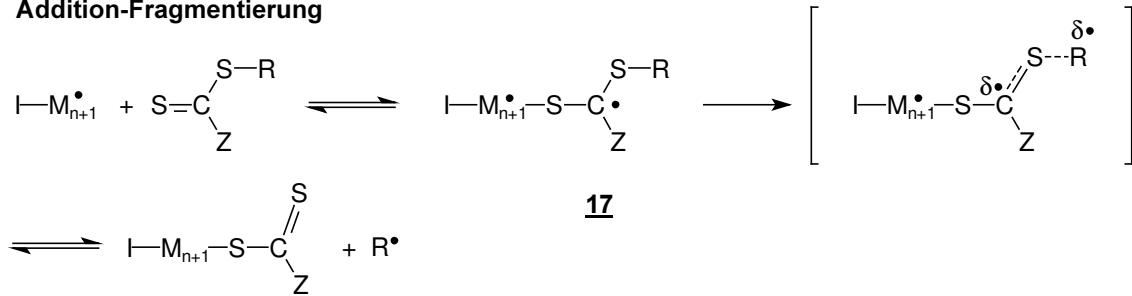
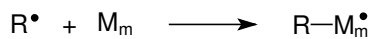
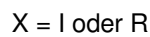
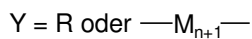
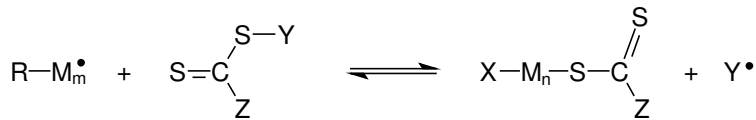
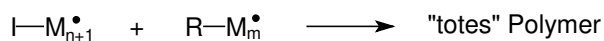
Ein großer Vorteil der RAFT-Polymerisation ist die Kompatibilität mit einer Vielzahl von Monomeren, die auch eine Reihe von funktionellen Gruppen (wie Säuregruppierungen) enthalten können. Die Polymerisation von z.B. Acrylsäure ist mit anderen „lebenden“ Polymerisationsmethoden wie der ATRP auf direktem Weg nicht möglich.

Die RAFT-Polymerisation kann sowohl in Substanz, als auch in Lösung, Emulsion oder Suspension unter Standardreaktionsbedingungen durchgeführt werden. Als Reaktionsmedien eignen sich organische Lösungsmittel und wässrige Medien (inkl. Wasser).

Der grundlegende Unterschied zwischen einer „normalen“ freien radikalischen Polymerisation und der RAFT-Polymerisation ist die Verwendung eines Kettenübertragungsagenzes (CTA). Beim RAFT-Prozess findet eine degenerative Kettenübertragungsreaktion statt, wobei die Aktivierung und die Deaktivierung zum gleichen Zeitpunkt stattfinden. Für die erfolgreiche Durchführung einer RAFT-Polymerisation ist es wichtig, ein hocheffizientes CTA zu finden. In der Struktur der gewöhnlich als CTAs verwendeten Dithioester sollte Z (Abb. 3.11, S. 24) die C=S-Doppelbindung aktivieren. Die Geschwindigkeit der Aktivierung und Fragmentierung muss hoch im Verhältnis zur Wachstumsgeschwindigkeit sein. Dies führt zu einem schnellen Verbrauch an RAFT-Agenz und einer schnellen Gleichgewichtseinstellung zwischen „schlafenden“ und aktiven Ketten. Weiterhin muss R eine gute homolytische Abgangsgruppe sein und die Polymerisation reinitiiieren können, damit das Kettenwachstum weiter voranschreitet. Mit Zunahme der Stabilität und Größe des Radikals R^\bullet nimmt auch die Fähigkeit von R^\bullet , als gute Abgangsgruppe zu agieren, zu. Hierbei sind CH_3 und $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ Beispiele für eine sehr schlechte und eine sehr gute Abgangsgruppe.^[44]

Das bei der RAFT-Polymerisation eingesetzte CTA reagiert mit dem Primärradikal oder der wachsenden Kette, wobei sich sowohl ein neues CTA als auch ein neues Radikal R^\bullet , welches die Polymerisation reinitiiieren kann, bildet. Wie bereits erwähnt, unterscheidet sich der RAFT-Mechanismus von den „normalen“ freien radikalischen Polymerisationsmechanismen nur durch das Kettenübertragungsagenz (CTA), welches zu einem Additions-Fragmentierungs-Schritt, einem Reinitiiierungs-/Wachstums-Schritt und schließlich einem Gleichgewicht zwischen radikalischem Kettenende und einem neu gebildeten CTA führt. Dieser Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungsprozess ist reversibel.

Zu Beginn der Polymerisation wird das CTA-Agenz $[\text{S}=\text{C}(\text{Z})\text{S}-\text{R}]$ durch die Reaktion mit einem wachsenden Radikal $[\text{I}-\text{M}_{n+1}^\bullet]$ in eine polymere Verbindung $[\text{S}=\text{C}(\text{Z})-\text{M}_{n+1}^\bullet-\text{I}]$ umgewandelt. Das freie Radikal R^\bullet reagiert mit dem Monomer M und es bildet sich ein neues wachsendes Radikal $\text{R}-\text{M}_m^\bullet$. Das Kettenwachstum der polymeren Thiocarbonylthio-Verbindung $[\text{S}=\text{C}(\text{Z})-\text{M}_{n+1}^\bullet-\text{I}]$ erfolgt nach demselben Mechanismus. Die reversible Additions-Fragmentierungs-Sequenz, bei der die $\text{S}=\text{C}(\text{Z})\text{S}$ -Einheit als sogenanntes „Abfangreagenz“ zwischen der „schlafenden“ und aktiven Kette hin und her wandert (übertragen wird), sorgt für den „lebenden“ Charakter der Reaktion. Da der Hauptteil der Polymerketten beim Ende der Polymerisation die $\text{S}=\text{C}(\text{Z})\text{S}$ -Einheit im Molekül enthält, kann durch Zugabe eines zweiten Monomers die Polymerisation fortgesetzt werden. Dadurch ist es möglich, Blockcopolymere herzustellen.^[45]

Initiierung**Wachstum****Addition-Fragmentierung****Reinitiierung/Wachstum****Ketten-Gleichgewicht****Abbruch****Abb. 3.11:** Schema der RAFT-Polymerisation^[46]

Die RAFT-Polymerisation ist eine neue und robuste Methode, um gut kontrollierte Polymere und Copolymere mit niedrigen Polydispersitäten darzustellen. Die Polymerisation kann unter milden Reaktionsbedingungen mit einer Vielzahl von Monomeren durchgeführt werden. Mittels RAFT-Polymerisation ist es möglich, Polymere mit komplexer Struktur herzustellen, was häufig mit anderen Methoden nicht erreicht werden kann. Die RAFT-Polymerisation bietet gegenüber anderen freien radikalischen und kontrollierten Polymerisationen (NMP (nitroxide

mediated polymerization), ATRP oder „lebend“ ionischen Polymerisationen) die folgenden Vorteile:

- Milde Reaktionsbedingungen, die Polymerisation ist schnell.
- Die Polymerisation kann sowohl in wässriger Lösung als auch in organischen Solventien durchgeführt werden.
- Es kann aus einer Vielzahl von Monomeren gewählt werden. So kann z.B. auch ein anionisches Monomer wie Natrium-3-acrylamido-3-methylbutanoat (AMBA) polymerisiert werden.
- RAFT ist eine kontrollierte Methode; das hergestellte Polymer hat eine niedrige Polydispersität ($\leq 1,25$).
- Sowohl Di- und Triblockcopolymeren als auch Sternpolymeren konnten erfolgreich mit dieser Methode hergestellt werden.

3.6 ATRP (atom transfer radical polymerization)

Im Jahr 1995 wurde über eine neue Klasse der „lebend“/kontrollierten radikalischen Polymerisation, der ATRP, von den Arbeitsgruppen von SAWAMOTO und MATYJASZEWSKI berichtet.^[47] Die Entwicklung der ATRP geht auf die ATRA (atom transfer radical addition), einer bekannten Methode, um Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zu knüpfen, zurück (Abb. 3.12; S. 26).^[18, 48] Bei dieser Reaktion erfolgt die Initiierung durch Licht oder radikalische Initiatoren wie bei der KHARASH-Addition, wobei Übergangsmetalle (Cu, Ni, Pd, Ru oder Fe) als Katalysatoren eingesetzt werden können.^[49] Die übergangsmetallkatalysierte ATRA beinhaltet einen Atomtransfer von einem organischen Halogenid L_nM zu einem Übergangsmetallkomplex L_nM-X , wobei ein Radikal R^\bullet gebildet wird. Das Radikal kann dann über einen inter- oder intramolekularen Schritt an eine ungesättigte Gruppe addieren, wobei das Organohalogenid L_nM regeneriert und das Produkt $RCH_2CH(X)R'$ gebildet wird.

Da nur eine geringe Konzentration an Radikalen bei der ATRA erzeugt und diese über den Metallhalogenid-Komplex kontrolliert werden, kommt es nur in geringem Maß zu Abbruchreaktionen. Die Substrate für die Reaktion werden so gewählt, dass die durch den Additionsschritt gebildeten Radikale weniger stabil als die Initiatorradikale sind. Somit reagiert das intermediäre Radikal in einem irreversiblen Schritt mit dem Metallkomplex, wobei ein inakti-

ves Alkylhalogenid gebildet wird ($k_{\text{act}} \gg k'_{\text{act}}$). Da das Alkylhalogenid nicht nochmals aktiviert werden kann, bleibt es bei der ATRA bei einem Additionsschritt.

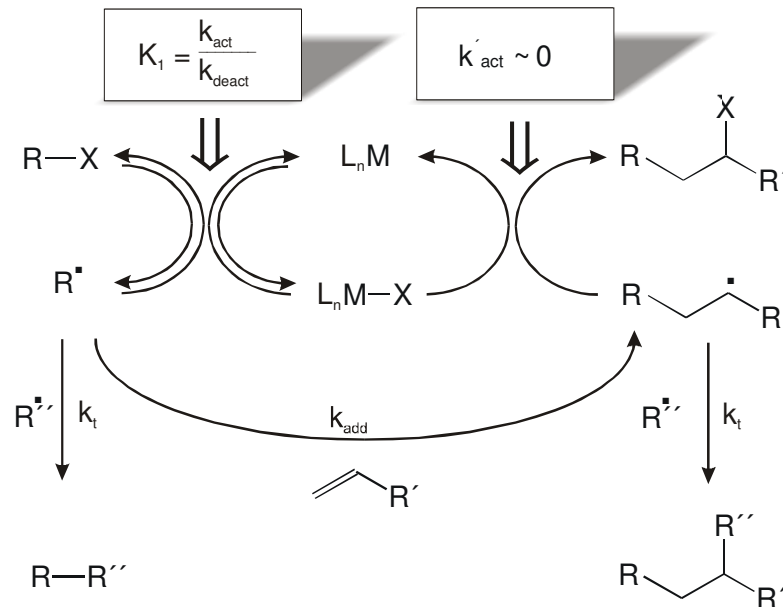


Abb. 3.12: Schema der ATRA (atom transfer radical addition)^[19]

Wenn die radikalischen Spezies jedoch vor und nach der Addition der ungesättigten Verbindung (Monomer) eine vergleichbare Reaktivität zeigen, wird der Aktivierungs-/Additions-/Deaktivierungs-Zyklus solange durchlaufen, bis alles vorhandene Monomer aufgebraucht ist. Man spricht dann von der ATRP (Abb. 3.13).

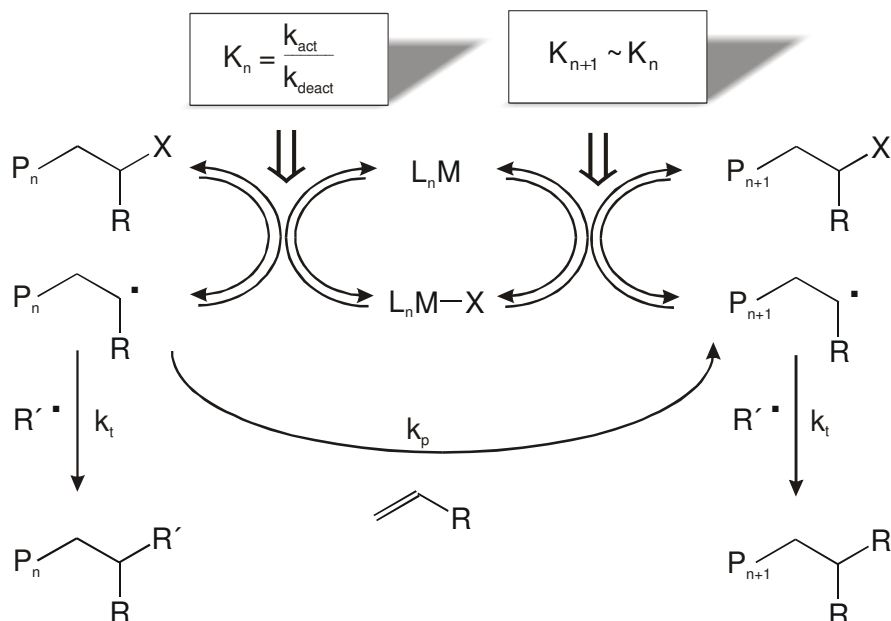


Abb. 3.13: Schema der ATRP (atom transfer radical polymerization); Darstellung ohne den Initiierungsschritt (siehe Abb. 3.12)^[19]

Die wichtigsten Schritte bei der ATRP sind die Initiierung und das Kettenwachstum. Der Initiierungsschritt beinhaltet die Aktivierung und Deaktivierung des Initiators R-X (Abb. 3.12, S. 26) mit der Aktivierungskonstante k_{act} und der Deaktivierungskonstante k_{deact} . Die Monomeraddition an das Initiatorradikal R^\bullet erfolgt mit der Konstante k_i . Die Gleichgewichtskonstante $K_n = k_{\text{act}}/k_{\text{deact}}$ liegt je nach Monomer zwischen 10^{-9} und 10^{-7} und steigt in der Reihenfolge Acrylate < Styrole < Methacrylate. Wichtig für die erfolgreiche Durchführung der ATRP ist ein schneller Verlauf des Deaktivierungsschrittes ($k_{\text{deact}} \approx 10^{7\pm 1} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), da sonst Nebenreaktionen durch Radikalkopplungsprozesse eintreten, was durch einen Verlust der Kontrolle über das Molekulargewicht und eine hohe Polydispersität gekennzeichnet ist. Bei einem sehr langsamen Deaktivierungsschritt ($k_{\text{deact}} \ll k_p$) wird aus der ATRP eine konventionelle radikalische Polymerisation. Die wichtigsten Abbruchreaktionen sind dabei die Kombination und Disproportionierung mit der Geschwindigkeitskonstante k_t . Zu Beginn der Polymerisation, wenn der Deaktivator-Komplex gebildet wird, kommt es in geringem Maß zu bimolekularen Abbruchprozessen (< 10 %).^[33]

Wenn die Deaktivierungskonstante sehr viel größer als die Wachstumskonstante ist ($k_{\text{deact}} \gg k_p$), ist die Polymerisation gut kontrolliert und die Polydispersität nimmt die Form einer Poisson-Verteilung an.^[30]

Ein typisches ATRP-System besteht aus einem Initiator, einem Übergangsmetall-Halogenid, welches mit einem Liganden komplexiert wird und dem Monomer (Abb. 3.14, S. 28). Die auf einem Kupferkomplex basierende ATRP konnte erfolgreich für die (Co)-Polymerisation von Styrolen, Acrylaten (z.B. Methylacrylat, MA), Methacrylaten (z.B. Methylmethacrylat, MMA; 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat; DMAEMA), Acrylnitril (AN), Isopren, Acrylamid und eine Reihe anderer Monomere angewandt werden.^[50]

Die Auswahl des Monomers bestimmt die anderen ATRP-Komponenten. Der Initiator sollte eine ähnliche Struktur wie das Monomer aufweisen. Im Fall der kupferkatalysierten ATRP beinhaltet das aktivste Katalysatorsystem zwei Äquivalente eines zweizähligen Liganden L wie 2,2'-Bipyridin (bipy) oder ein Äquivalent eines dreizähligen Liganden wie N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) oder eines vierzähligen wie Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin (Me_6TREN) pro Kupfer(I)-Halogenid (Abb. 3.14, S. 28).

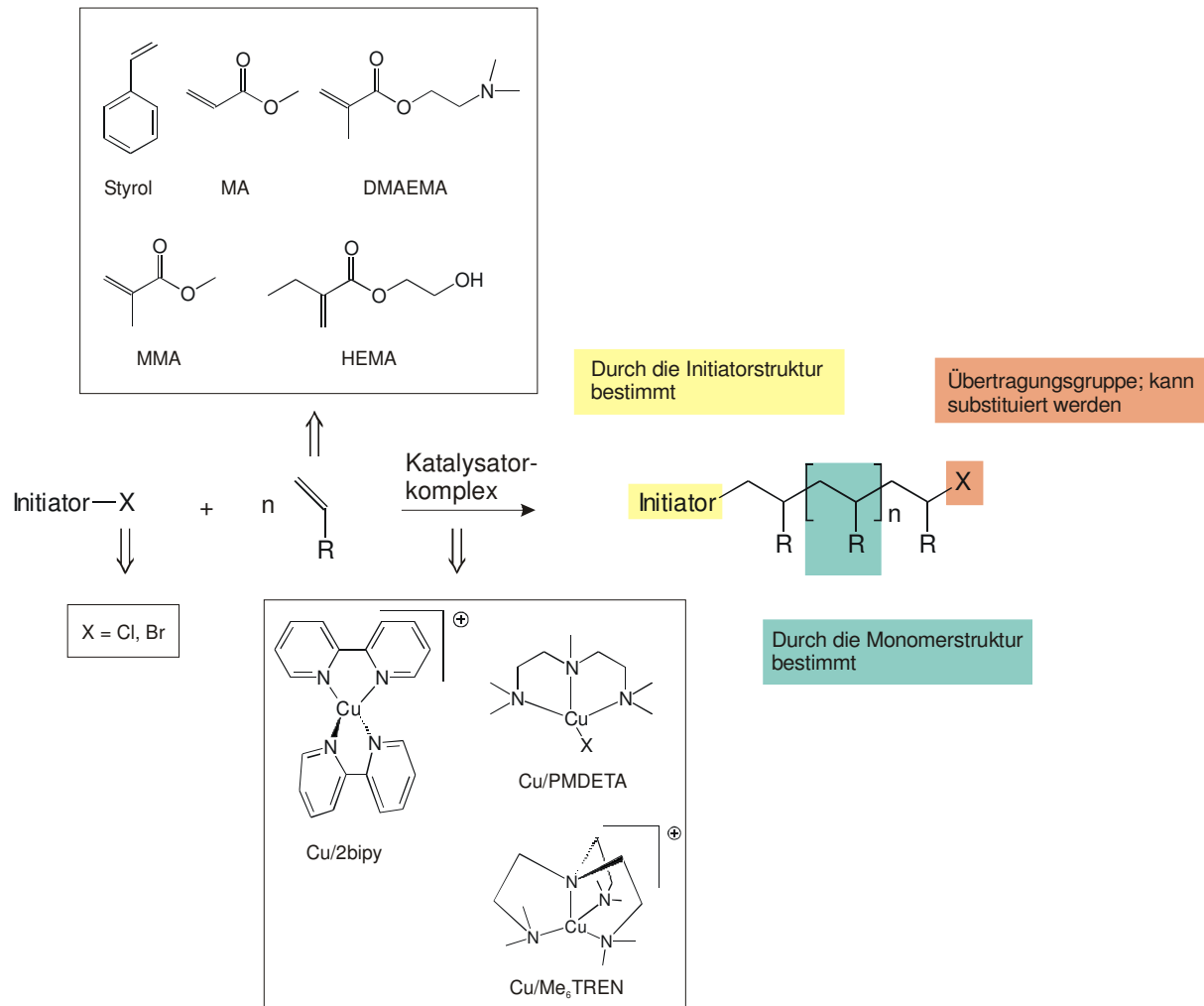


Abb. 3.14: Strukturelle Merkmale einer Polymerkette, die durch die ATRP kontrolliert werden können^[50]

Mit Hilfe des Liganden wird das Übergangsmetall mit der höheren Oxidationszahl stabilisiert, wodurch die Polymerisation schneller abläuft. Liganden, die gute σ -Donoren und π -Akzeptoren sind, stabilisieren hingegen die niedrigere Oxidationsstufe des Übergangsmetallzentrums.^[51] Dadurch wird das Gleichgewicht auf die Seite der „schlafenden“ Spezies verschoben. Weiterhin wird die Lage des Gleichgewichts durch die Bindungsstärke zwischen den korrespondierenden Kohlenstoff-Halogen- und den Kupferhalogen-Verbindungen bestimmt. Hier zeigen sich Unterschiede zwischen Chloriden, Bromiden und Iodiden. Während die Reaktivität der Kohlenstoff-Halogen-Bindung im Initiator in der Reihenfolge Cl < Br < I ansteigt, sinkt die Stabilität in umgekehrter Reihenfolge.^[34] Chloride und Bromide stellen dabei die am meisten beschriebenen Halogenide dar.

Die Differenz in der Bindungsstärke zwischen Kohlenstoff-Bromid und Kupfer(II)bromid ($\Delta G = 13 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) ist geringer als der Bindungsstärkenunterschied zwischen Kohlenstoff-Chlorid und Kupfer(II)chlorid ($\Delta G = 14 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).^[30] Dadurch bedingt können ATR-Polymerisationen mit Bromiden bei geringeren Temperaturen ausgeführt werden, weshalb Abbruchreaktionen und thermische Selbstinitiierung zurückgedrängt werden. Die schnellere Deaktivierung bei der Verwendung von Kupfer(II)bromid ist auf die geringere Bindungsstärke im Vergleich zum Kupfer(II)chlorid zurückzuführen. Durch Modellstudien konnte gezeigt werden, dass es leicht zu einer HBr-Eliminierung kommt, wobei durch polare Lösungsmittel und den Kupfer(II)-Komplex die Halogenabstraktion noch gefördert wird.^[50, 52] Für diese Eliminierung sind zwei verschiedene Mechanismen denkbar, nämlich die Elektronenübertragung von dem Polymerradikal zum Kupfer(II)-Komplex oder die Abstraktion eines Halogenanions durch die Lewis-Säure, den Kupfer(II)-Komplex.^[53] Ist das Metallzentrum eine starke Lewis-Säure, kann es bei einigen Initiator(end)gruppen leicht zu einer Ionisation zu Carbokationen kommen. Unter Bedingungen, bei denen die Polymerisationsgeschwindigkeit langsam ist wie bei der ATR-Polymerisation von Styrol in Lösung, finden zusätzlich vermehrt Abbruchreaktionen bei der Verwendung von Bromiden statt.^[50]

Das Katalysatorsystem stellt also eine wichtige Komponente in der ATRP dar. Der anfänglich für die Polymerisation von Styrol verwendete 2,2'-Bipyridin-Ligand wurde durch alkylsubstituierte Bipyridine ersetzt, um die Löslichkeit des Katalysatorsystems zu steigern und damit eine schnellere Deaktivierung erreichen zu können.^[19] Da der Katalysator nicht an die wachsende Kette gebunden ist, sondern nur ein Atomtransfer stattfindet, läuft die ATRP unter homogenen und heterogenen Bedingungen ähnlich ab. In heterogenen kupferkatalysierten ATR-Polymerisationen liegt eine geringere Konzentration des Kupfer(II)-Komplexes (Deaktivator) vor. Dadurch resultiert ein langsamerer Deaktivierungsprozess und es werden höhere Polydispersitäten (M_w/M_n um ca. 0,1 – 0,2 höher als bei homogenen Systemen) erhalten.^[54] Durch die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme konnten Polymere mit niedrigen Polydispersitäten ($M_w/M_n < 1,1$) dargestellt werden.

Weiterhin wurde nach neuen mehrzähligen und kostengünstigen Liganden gesucht, die einen möglichst farblosen Kupferkomplex bilden und eine schnelle und effiziente Polymerisation von Styrol, Acrylaten und Methacrylaten ermöglichen. Ein Beispiel ist der im Vergleich zu 2,2'-Bipyridin stärker elektronenschiebende Ligand PMDETA, der das ATRP-Gleichgewicht auf die Seite der Cu(II)-Spezies verschiebt, da er die stärkere Lewis-Säure (Kupferspezies) effektiver komplexiert.^[55] Die auf Kupfer basierenden Katalysatorsysteme sind dabei am

effektivsten in Bezug auf die Polymerisationsgeschwindigkeiten, die Selektivität und die Kosten. Der Ersatz des ursprünglich verwendeten 2,2'-Bipyridins und seinen Derivaten durch lineare Polyamine wie PMDETA oder HMTETA erlaubt die Reduzierung des Katalysators auf ein Zehntel unter ähnlichen Reaktionsbedingungen. Weiterhin werden die Kosten gesenkt und die Färbung der Reaktionslösung reduziert.^[56]

Mit geeigneten Liganden wie Me₆TREN oder Me₄Cyclam^[57] ist es für Monomere mit einer hohen Wachstumsgeschwindigkeit gelungen, die Polymerisation bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (≤ 60 °C) durchzuführen, ohne dass sich die Polymerisationszeit wesentlich verlängert. Damit bei der ATRP eine ausreichende Zahl an Radikalen, welche für die Gleichgewichtseinstellung nötig sind, gebildet werden kann, muss thermische Energie eingebracht werden. Durch einfache Temperaturerniedrigung unter Beibehaltung der vorher verwendeten Liganden erhöht sich die Polymerisationszeit also beträchtlich. Mit Hilfe dieser verbesserten Katalysatorsysteme (Übergangsmetall mit einem Liganden komplexiert) reicht die eingebrachte thermische Energie jedoch für die Gleichgewichtseinstellung aus.^[19] Daher ist die Entwicklung von neuen effektiveren Katalysatorsystemen ein wichtiges Forschungsgebiet, um die ATRP weiter optimieren zu können. Folgende Faktoren sind dabei zu berücksichtigen:

- Kosten
- Wiederverwendbarkeit^[58]
- Effizienz (Gleichgewichtskonstante und Deaktivierungsgeschwindigkeit)
- Chemoselektivität (Unterdrückung von Nebenreaktionen)
- das Katalysatorsystem sollte durch den Liganden in Lösung gebracht werden

Die neuen Katalysatorsysteme sollten weiterhin eine hohe Bildungsgeschwindigkeit für die Kupferspezies ($k_{\text{act}} \gg 1 \text{ mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$) und eine schnelle Deaktivierung ($k_{\text{deact}} \gg 10^7 \text{ mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$) aufweisen. Die Struktur des Katalysators sollte die Aufweitung der Koordinationssphäre ermöglichen, um so den Atomtransfer zu unterstützen.

Schließlich sollten die sterischen und elektronischen Effekte selektiv den innersphärischen Elektronentransfer (ET) vor anderen Effekten (β -H-Abstraktion, außersphärischen ET, Bildung von Organometallderivaten usw.) favorisieren.

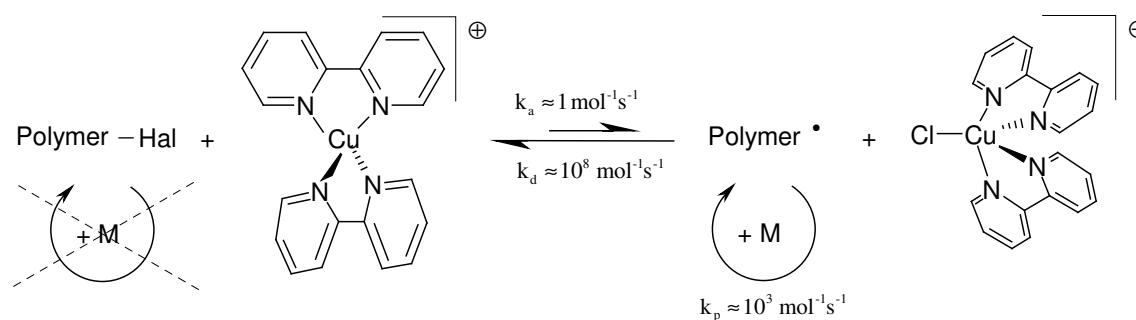


Abb. 3.15: Aufweitung der Koordinationssphäre bei der Oxidation des komplexierten Cu(I)^[55]

Gewöhnlich werden ATR-Polymerisationen in Substanz durchgeführt. Oft ist aber das Polymer nicht in seinem Monomer löslich, so dass ein Lösungsmittel verwendet werden muss. Radikalische Polymerisationen sind in geringerem Maße als ionische Polymerisationen von Lösungsmittelleffekten beeinflusst, jedoch sind die Struktur und die Reaktivität des Katalysators stark vom Lösungsmittel abhängig. Die gebräuchlichsten polaren aprotischen Lösungsmittel für die ATR-Polymerisation sind Aceton und DMF (*N, N*-Dimethylformamid), die Polymerisation kann aber auch in protischen Lösungsmitteln wie Ethanol und Wasser durchgeführt werden.^[59] Allerdings ist die Polymerisation in Verdünnung im Vergleich mit der Polymerisation in Substanz deutlich langsamer. Aus einer 50 %igen Verdünnung resultiert eine viermal langsamere Polymerisationsgeschwindigkeit.^[54]

Für die Auswahl eines ATRP-Systems müssen alle aufgeführten Einflüsse der einzelnen Komponenten beachtet werden, um Polymere mit definierter Struktur, definierten Molekulargewichten und niedriger Polydispersität erhalten zu können. Berücksichtigt man dies, ist es mit Hilfe der ATRP möglich, eine Vielzahl an neuen Materialien mit völlig unterschiedlichen Eigenschaften durch Variation der Zusammensetzung (z. B. Gradient-, Block- oder Graftcopolymer), des Aufbaus (z. B. Kamm-, Stern-, oder dendritische Polymere) oder der Funktionalitäten (z. B. end- oder multifunktionalisiert) herzustellen (Abb. 3.16, S. 32).^[50]

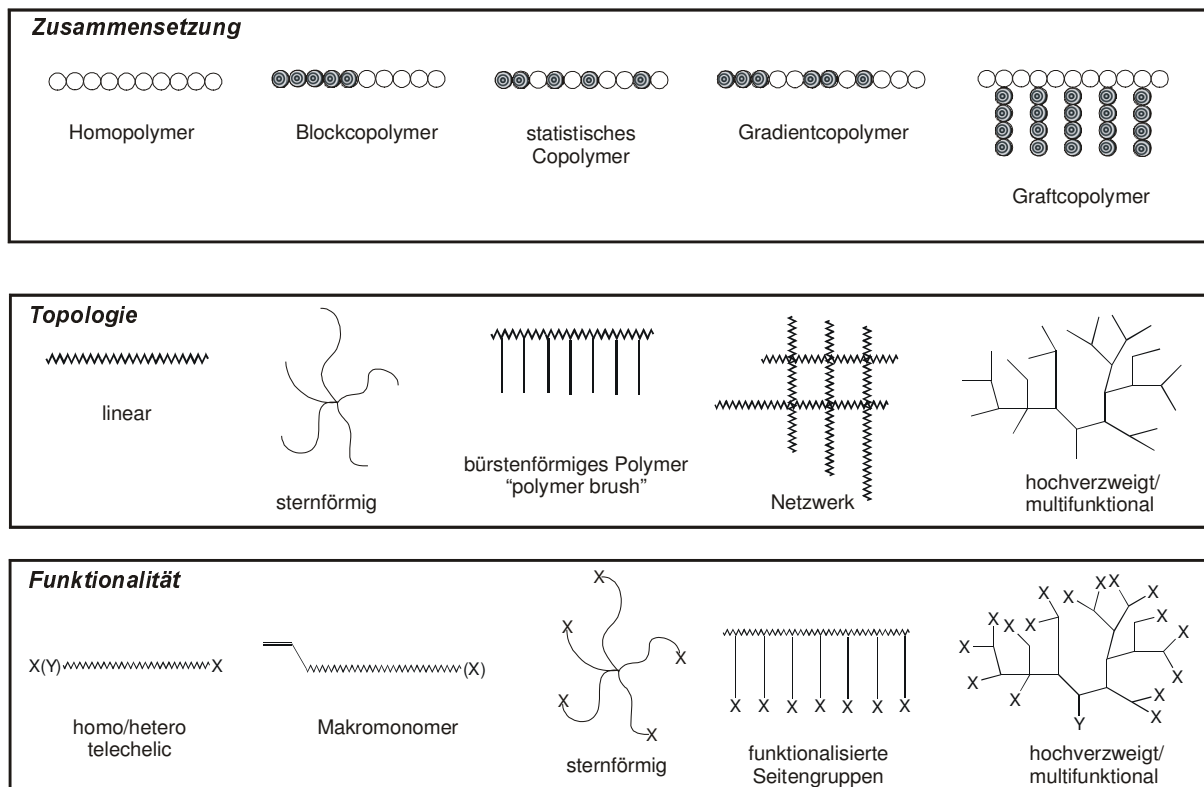


Abb. 3.16: Schematische Darstellung der möglichen Polymerstrukturen, die durch „lebend“/kontrollierte Polymerisationen erzeugt werden können^[50]

Die Synthese von Blockcopolymeren wird durch das bei der ATRP am Kettenende verbleibende Alkylhalogenid (bestimmt durch die Initiatorstruktur) ermöglicht (Abb. 3.17, S. 33).

Dabei ist der Einsatz einer Vielzahl von verschiedenen Initiatoren, die z. B. funktionelle Gruppen enthalten, möglich. Die Funktionalisierung von Polymeren (Einführung definierter Endgruppen) kann grundsätzlich auf drei verschiedenen Wegen erfolgen:^[59]

- (1) durch die Verwendung eines Initiators, der funktionelle Gruppen enthält
- (2) durch (Co)polymerisation von Monomeren, die funktionelle Gruppen enthalten
- (3) durch den Austausch der Halogenkopfgruppe über verschiedene organische Synthesewege wie z. B. nukleophile Substitution, elektrophile oder radikalische Addition an die Doppelbindung

Damit können die Eigenschaften des erhaltenen Polymers durch Einbringen von z.B. hydrophilen oder polaren Gruppen modifiziert werden oder eine Polymerisation wird durch die Verwendung von Schutzgruppen überhaupt erst ermöglicht.

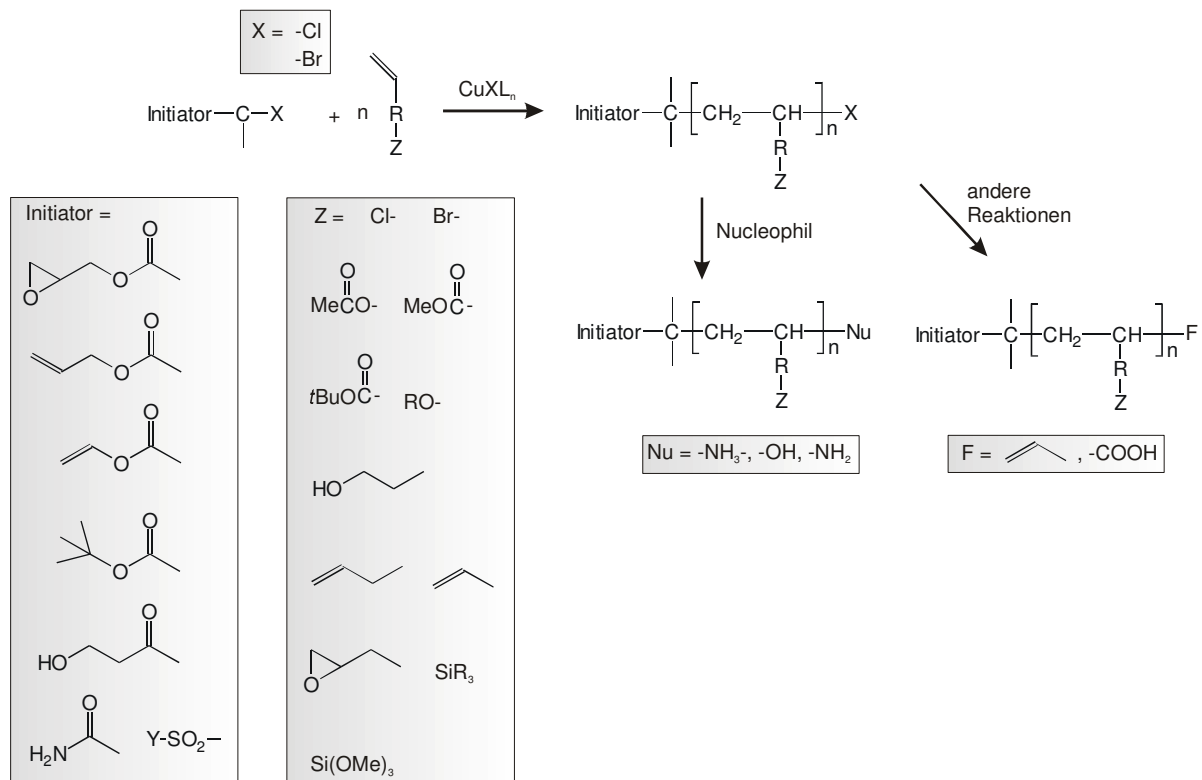


Abb. 3.17: Mögliche Reaktionswege zur Funktionalisierung von Polymeren mit Hilfe der ATRP^[59, 60]

Wichtig bei der Herstellung von Blockcopolymeren ist die Substanzklasse der Monomere und die Reihenfolge der Blocksynthese. Aus Comonomeren, die derselben Klasse angehören wie Acrylate, Methacrylate oder Styrole können problemlos Di- oder Triblockcopolymer hergestellt werden.^[59] Für Comonomere, die unterschiedlichen Klassen angehören konnte in Anlehnung an die Ergebnisse von Homopolymerisation und Modellstudien die Sequenzreihenfolge AN > MMA > Styrol \approx MA der Polymerblöcke festgelegt werden.^[59] Daraus ist ersichtlich, dass die Reihenfolge der Blöcke bei Styrolen und Acrylaten unerheblich ist, jedoch sollten Methacrylate und Acrylnitrile keinen Poly(styrol)- oder Poly(acrylat)-Blöcken folgen. Über einen Halogenaustausch (beispielsweise zwischen einem mit Bromid terminierten Poly(acrylat)block und dem bei der ATRP eingesetzten Kupferchloridkomplex) ist es aber möglich, auch ein Blockcopolymer mit einem Poly(acrylat) als Makroinitiator und einem Poly(methylacrylat) als zweiten Block zu synthetisieren.^[59]

4 Silica

4.1 Silicagele und – pulver

4.1.1 Definition

Silicafeststoffe haben eine spezifische Oberfläche von mehr als 5 m²/g. Die Partikelgrößen variieren von makroskopischen Feststoffen bis hin zu submikroskopischen Partikeln. Der Feuchtigkeitsgehalt kann von wasserfreiem SiO₂ bis zu Gelen, die 100 Teile Wasser pro Teil Silica enthalten, verändert werden.^[62]

Silicagel besteht aus einem zusammenhängenden, stabilen, dreidimensionalen Netzwerk aus benachbarten kolloidalen Silica-Partikeln. Die Herstellung erfolgt durch Polykondensation von Kieselsäure und Aggregation von kolloidalem Silica.

Neben den Gelen werden auch Handelsformen als Pulver (P), Granulat (GR) oder Mikroperlen (MP) angeboten, welche genau wie die Gele aus Primärpartikeln von kolloidaler Größe in der Größenordnung von 1 bis 100 Nanometer aufgebaut sind, die wiederum über schwache Netzwerke (Si-O-Brücken) zu sogen. Aggregaten verknüpft sind. Die Existenz solcher Aggregate ist nicht eindeutig belegt, dennoch wird angenommen, dass sich aus diesen Aggregaten über Wasserstoffbrücken fest zusammenhängende Netzwerke, die Agglomerate, aufbauen. Da die H-Brückenbildung reversibel ist, können Agglomerate beispielsweise durch Einwirkung mechanischer Kräfte zerstört werden. Sind die Primärpartikel sehr viel größer als 100 nm (5.000 – 50.000 nm), sind aber die Kohäsionskräfte so gering, dass die einzelnen Körner nicht aneinander haften, also auch keine Aggregat- oder Agglomeratbildung stattfinden kann.

Silica kann bezüglich des Herstellungsprozesses klassifiziert werden. Hier unterscheidet man zunächst zwischen Fällungssilica bzw. Ultrasil und pyrogenem Silica bzw. Aerosil. Das Fällungssilica wird im wässrigen Medium aus Schwefelsäure und Wasserglas durch Koagulation zu losen Aggregaten und anschließendem Fitrieren, Waschen, Trocknen und ggf. abschließender Formgebung (z.B. Granulation) hergestellt. Pyrogenes Silica wird in der Gasphase über verschiedene Herstellungswege (Kap. 4.3, S. 41) erzeugt.

4.1.2 Polykondensation von Kieselsäure

Die Bildung von Silicagel kann in folgende Schritte gegliedert werden:

1. Polykondensation von Monomeren, um Partikel zu bilden

2. Wachstum der Partikel
3. Verknüpfung der Partikel zu verzweigten Ketten, dann Netzwerken, anschließend Ausdehnung im flüssigen Medium, und Verdickung zu einem Gel.

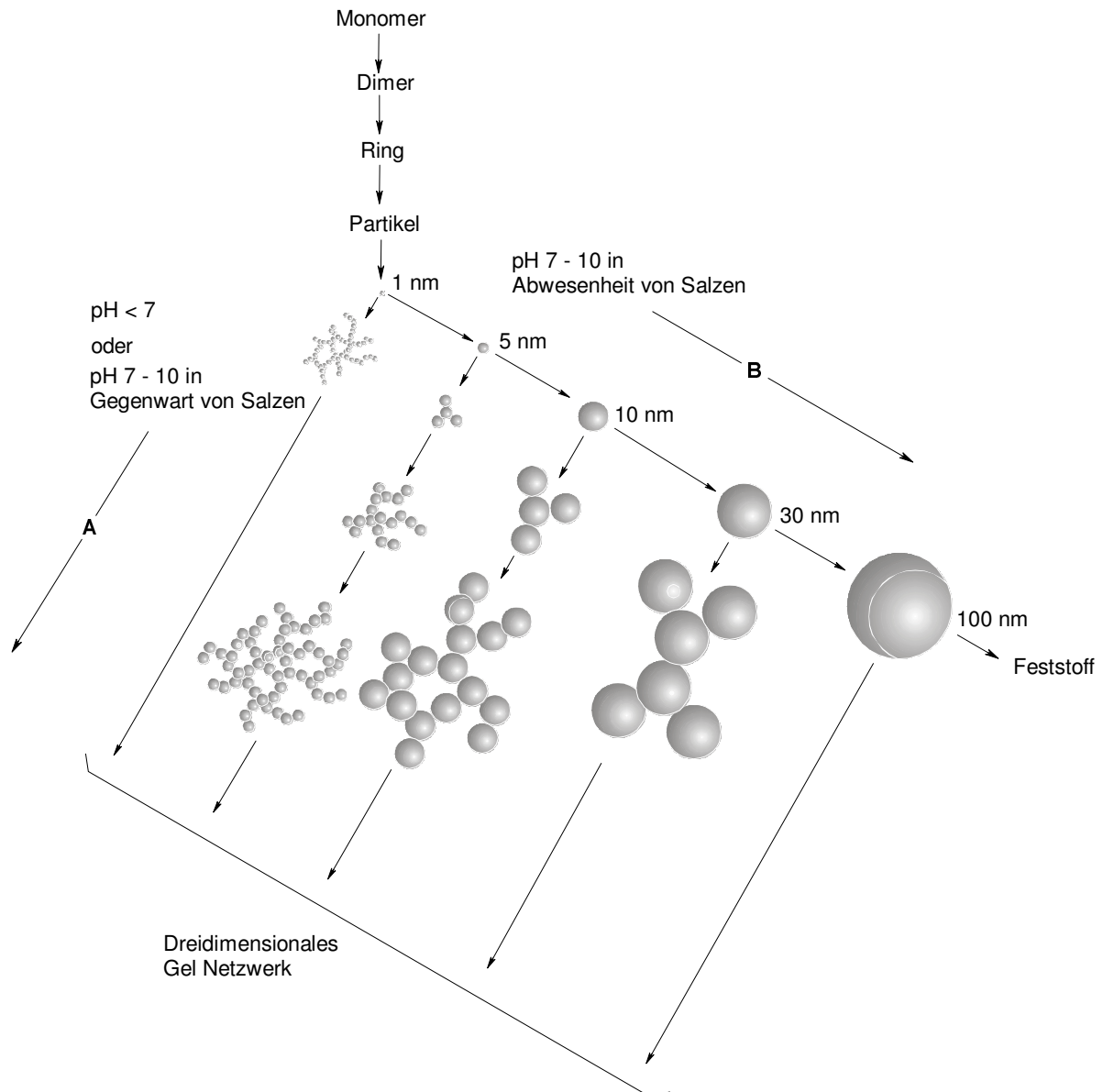
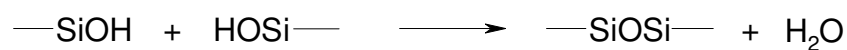


Abb. 4.1: Schema der Polykondensation von Silica^[61]

Seit CARMEN^[62] diese Unterteilung im Jahr 1940 publizierte, konnten weitere experimentelle Daten diese Sichtweise bestätigen. Die Polymerisation beinhaltet eine Kondensation von Silanolgruppen:



Der Begriff „Polymerisation“ wird also im weitesten Sinne für die Kondensation von $\text{Si}(\text{OH})_2$ oder $-\text{Si}-\text{OH}$ verwendet. Dabei werden zusammenhängende Moleküleinheiten mit wachsender Größe gebildet (Abb. 4.1; S. 35). In basischer Lösung (**B**) werden die einzelnen Partikel größer. Es entstehen weniger Partikel als in saurer Lösung oder in der Gegenwart von Fällungssalzen (**A**). Hier aggregieren die Partikel zu dreidimensionalen Netzwerken und bilden Gele.^[63] Dies gilt für einzelne sphärische Partikel von wachsendem Umfang ebenso wie für Aggregate mit steigender Anzahl von Partikeln.

Die Umwandlung eines Sols aus sphärischen Partikeln in ein Gel kann nicht exakt erklärt werden. Es wird angenommen, dass zusammenstoßende Partikel adhäsieren. Im Falle von Silica-Partikeln besteht jedoch auch Grund zu der Annahme, dass die Verknüpfung über die Ausbildung von Si-O-Si-Bindungen erfolgt (Abb. 4.2).

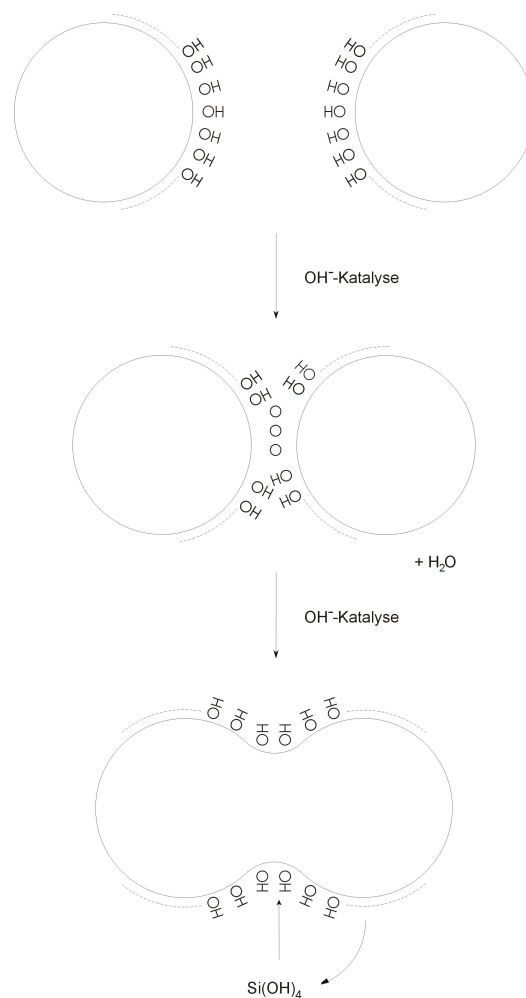


Abb. 4.2: Schema der Bindungsbildung zwischen Silica-Partikeln.^[61]

Sole aus definierten sphärischen Partikeln bilden Gele ab ca. pH 2; der Prozess wird durch Fluorid-Ionen bei niedrigem pH-Wert beschleunigt. Wahrscheinlich findet ein ähnlicher Prozess wie bei der Polymerisation statt. Auf der Silica-Oberfläche sind neutrale $\equiv \text{SiOH}$ - und einfach negativ geladene $\equiv \text{SiOH}^-$ -Gruppen vorhanden, welche unter Ausbildung von Si-O-Si-Bindungen kondensieren.

4.1.3 Mikrogele

Der Unterschied zwischen der Bildung eines Mikrogeles und einer Fällungskieselsäure liegt darin, dass in der Region des Mikrogeles die Konzentration an Silica-Partikeln die gleiche ist wie in der umgebenden Flüssigkeit. In den aggregierten Partikeln eines Niederschlags hingegen ist die Partikelkonzentration höher als in der umgebenden Flüssigkeit. Im Mikrogel ist der Brechungsindex gleich dem des umgebenden Mediums, so dass das Mikrogel optisch nicht erkannt werden kann. Die Dichte ist ebenfalls gleich, wodurch eine Abtrennung durch Zentrifugieren nicht möglich ist. In der gefällten Kieselsäure sind Brechungsindex und Dichte höher als in der Flüssigkeit, so dass das Silica optisch von der Flüssigkeit zu unterscheiden ist und auch durch Zentrifugieren abgetrennt werden kann.

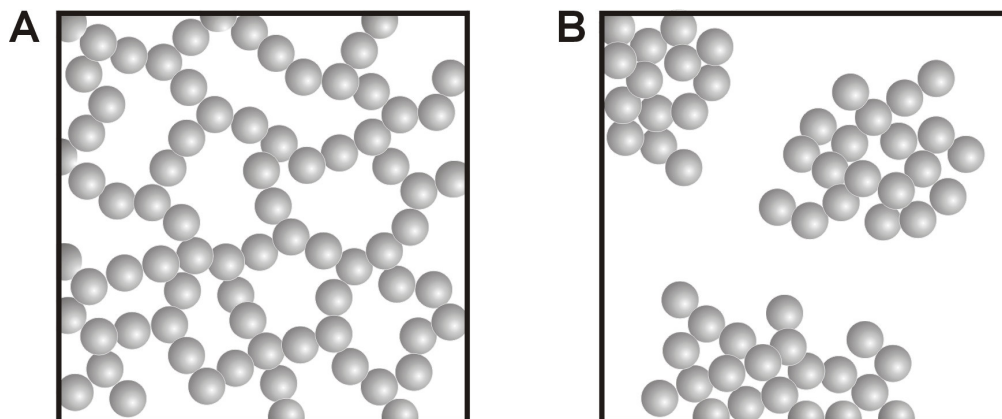


Abb. 4.3: Zweidimensionale Darstellung eines Gels (A) und einer gefällten Kieselsäure (B)^[61]

Ein Hinweis auf die Entstehung eines Mikrogeles ist das Ansteigen der Viskosität. Wenn der Gelpunkt noch nicht erreicht ist, kann während des Gelbildungsprozesses durch Verdünnen und Zentrifugieren die Flüssigkeit vom bereits gebildeten Gel abgetrennt werden, da das be-

reits entstandene Mikrogel durch die Verdünnung eine höhere Dichte als die umgebende Flüssigkeit hat.

Es gibt also einen Unterschied zwischen der Gelbildung einerseits und der Koagulation, bzw. dem Ausflocken andererseits. Zwar findet in beiden Fällen eine Verknüpfung der Partikel und Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes statt, bei der Gelbildung wird jedoch das Sol zuerst viskoser und dann formfest. Wenn das Sol hingegen koagulierte, wird ein Niederschlag gebildet. Eine Unterscheidung zwischen Koagulation und Ausflockung ist allerdings nur bei sehr verdünnten Mischungen möglich.

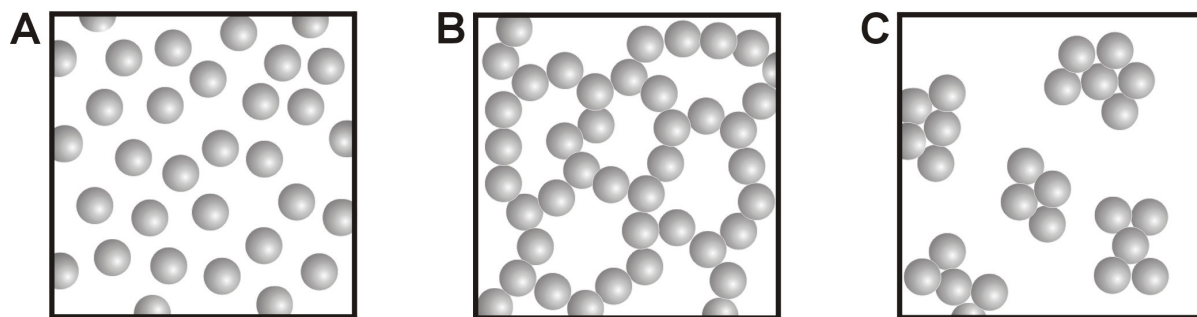


Abb. 4.4: Schematische Darstellung eines (A) Sols; (B) Gels und (C) Niederschlags^[61]

4.1.4 Partikelcharakteristika

Wenn der Silicagehalt des Sols mehr als 10 – 15 % beträgt, kann die Größe der Partikel anhand der Trübung optisch beurteilt werden. Bei einer Partikelgröße von kleiner 7 nm ist das Sol wasserklar. Von 10 bis 30 nm kann eine charakteristische Opaleszenz beobachtet werden. Bei Partikeln, die größer sind als 50 nm, ist das Aussehen milchig-weiß. Partikel über 100 nm setzen sich nach ein paar Tagen oder Wochen ab.

4.2 Monodisperse kolloidale sphärische Partikel

4.2.1 Eigenschaften

Die Größenordnung kolloidaler Partikel reicht von 1 bis 1.000 nm bzw. sogar bis zu 100 μm (Abb. 4.5; S. 39). Von Silica-Kolloiden spricht man bei einer Größe zwischen 20 und 1.000 nm. Als nanoskalig werden dabei Partikel von 1 bis 100 nm bezeichnet.

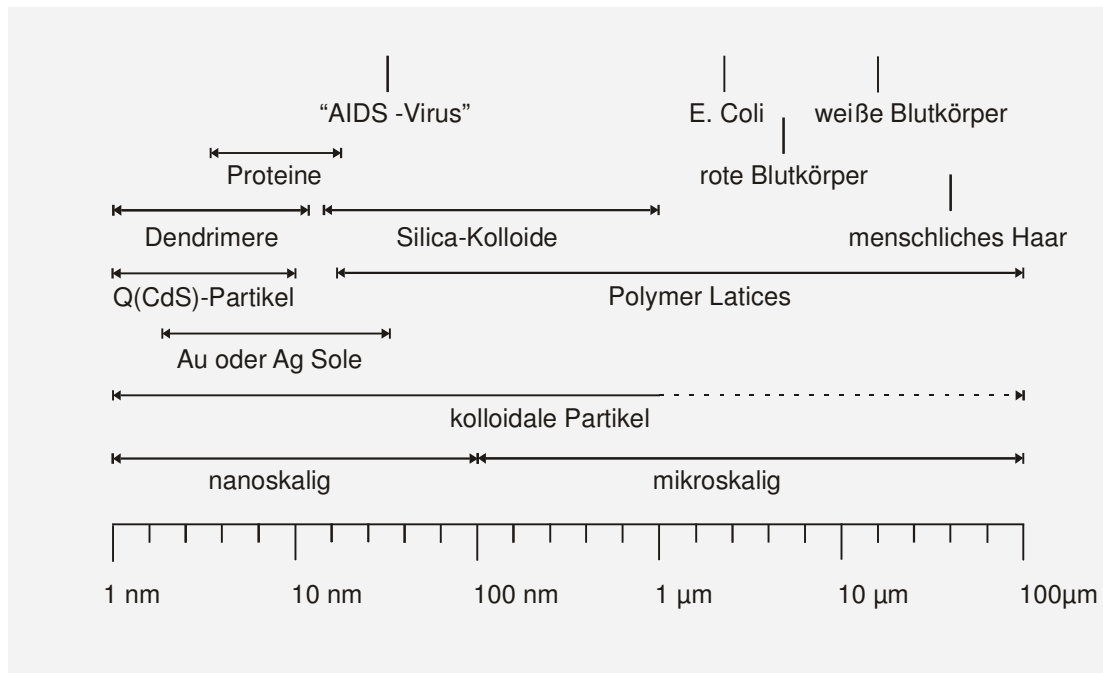


Abb. 4.5: Größenordnung einiger repräsentativer kolloidaler Systeme^[64]

Die Eigenschaften von monodispersen sphärischen Partikeln können durch Variieren der folgenden Parameter verändert werden (Abb. 4.6):

- den Partikeldurchmesser D
- die chemische Zusammensetzung
- die Substruktur (**A**, **B** oder **C** in Abb. 4.6)
- die Kristallinität (polykristallin, einfach kristallin, amorph)
- die funktionellen Gruppen auf der Oberfläche

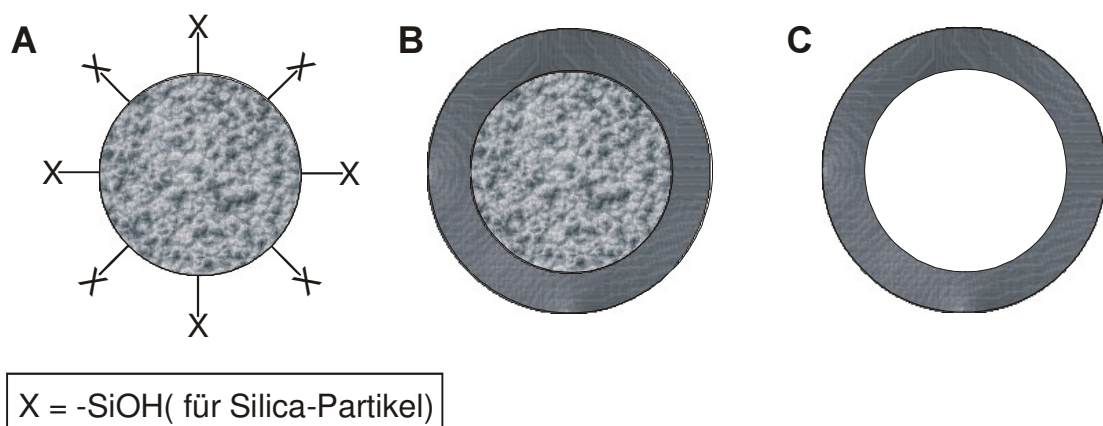


Abb. 4.6: Schematische Darstellung dreier Typen von kolloidalen sphärischen Partikeln: **A**) Sphäre; **B**) Kugelschale mit Kern („core-shell“); und **C**) Hohlkugel^[64]

4.2.2 Chemische Synthese von monodispersen kolloidalen sphärischen Partikeln

Es stehen eine Reihe von Synthesemöglichkeiten zur Herstellung monodisperser, kolloidaler sphärischer Partikel zu Verfügung. Die am meisten verbreitete und kommerziell genutzte Methode ist das kontrollierte Ausfällen anorganischer (wasserhaltiger) Oxide. Es können so uniforme sphärische Partikel in der Größenordnung von einigen wenigen nm bis zu 1 μm als uniforme Kugeln hergestellt werden.

Der Ausfällungsprozess beinhaltet zwei Schritte, die Kernbildung und das Kernwachstum. Damit monodisperse Kolloide erhalten werden, müssen diese beiden Schritte streng voneinander getrennt werden, denn während der Wachstumsperiode darf es nicht zu einer weiteren Kernbildung kommen. Die Kriterien, um monodisperse kolloidale Partikel herstellen zu können, wurden durch LAMER *et al.* bereits vor über 50 Jahren in Arbeiten zusammengefasst, welche die Darstellung von Schwefelkolloiden über Thiosulfat-Lösungen beschreiben.^[61]

1968 wendeten STÖBER und FINK diese Strategie an, um monodisperse Silica-Kolloide herzustellen.^[11] In der sogenannten STÖBER-Synthese wird eine verdünnte Lösung von Tetraethylorthosilikat (TEOS) in Ethanol bei einem hohen pH-Wert hydrolysiert. Man erhält uniforme sphärische Silica-Partikel in der Größenordnung von 50 nm bis 2 μm durch einfache Konzentrationsänderung der Reagenzien. Die Silica-Partikel sind nur in der Gegenwart eines großen Überschusses an NH_4OH stabil. In Abwesenheit des Stabilisators aggregieren sie irreversibel durch Polykondensation ihrer Oberflächenhydroxylgruppen.

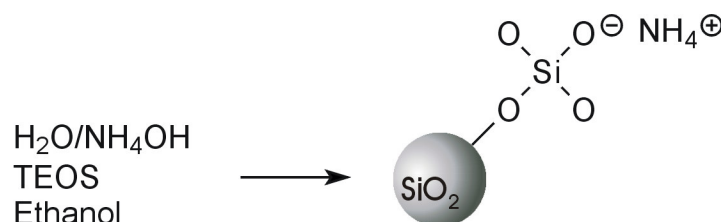


Abb. 4.7: STÖBER-Synthese von monodispersen sphärischen Silica-Partikeln^[65]

Das STÖBER-Verfahren wurde von MATIJEVIC weiterentwickelt.^[10] Es wurden monodisperse Sphären, Würfel, Stäbchen und Ellipsoide aus verschiedenen Materialien wie metallischen Oxiden und Carbonaten hergestellt. Wichtig ist es, die Reaktionsbedingungen wie z.B. die Temperatur, den pH-Wert, die Art des Mischens der Reagenzien und die Konzentration der Reaktanden exakt einzustellen, damit es zu einer einmaligen schnellen Kernbildung mit anschließendem uniformen Wachstum der Kerne kommen kann.

Silica-Kolloide stellen die am besten charakterisierten anorganischen Systeme dar, die sowohl als monodisperse Proben als auch in großen Mengen hergestellt werden können. Auf der Oberfläche dieser Kolloide befinden sich Silanolgruppen (-SiOH), welche durch Einstellung eines pH-Wertes > 7 ionisiert werden können, um so eine negativ geladene Oberfläche erhalten zu können. Silica-Kolloide erfahren eine Reihe von Veränderungen bei thermischer Behandlung:

- adsorbiertes Wasser (~ 5 Gew.%) wird ab ca. 150 °C abgegeben.
- die Silanolgruppen vernetzen über einen Dehydrierungsprozess im Temperaturbereich von 400 bis 700 °C .
- bei einer Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur von amorphem Silica ($\sim 800\text{ °C}$) beginnen die Partikel miteinander zu verschmelzen.

Die Oberflächeneigenschaften der Silica-Partikel können über einfache Synthesen der Silanolgruppen verändert werden.

4.3 Pyrogene Kieselsäure

Pyrogene Kieselsäuren sind in der Industrie weit verbreitet als aktive Füllstoffe zur Verstärkung vor allem von Silikonkautschuk, als rheologische Additive in Flüssigkeiten und als Agenzien für die Rieselfähigkeit in Pulvern. Diese synthetische amorphe Form des Siliciumdioxids wird über hydrothermale Prozesse durch Verbrennung von Siliciumtetrachlorid in einer Sauerstoff-Wasserstoff-Flamme hergestellt. Bei einer hohen Flammentemperatur von 1.200 bis 1.600 °C werden hochviskose Tröpfchen aus amorphen Siliciumdioxid (sogenannte Primärpartikel) gebildet, welche zusammenstoßen und dann zu stabilen Aggregaten zusammenwachsen. Nach dem Abkühlen agglomerieren diese Aggregate über Oberflächeninteraktionen. Im Gegensatz zu den „naß“ erzeugten Kieselsäuren (Fällungskieselsäure, Kap. 4.4, S. 42) besitzen die pyrogenen Kieselsäuren eine nahezu porenfreie Oberfläche. Der Silanolgruppen-Anteil ist jedoch bei den Fällungskieselsäuren deutlich höher.

Typische BET-Oberflächen solcher pygener Kieselsäuren liegen im Bereich von 50 bis $400\text{ m}^2/\text{g}$. Die große Oberfläche rührt dabei nicht von Mikroporen her, sondern beruht auf der Größe der Primärpartikel ($D = 10 - 20\text{ nm}$), die jedoch bei pyrogenen Kieselsäuren nicht iso-

liert vorliegen. Aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen ist bekannt, dass Primärpartikel stabile dreidimensionale kettenähnliche Strukturen, die sogenannten Agglomerate bilden. Pyrogenes Silica ist makroskopisch gesehen ein weißer flaumiger puderähnlicher Feststoff mit einer extrem niedrigen Dichte von bis zu $0,03 \text{ g/cm}^3$.^[66]

4.4 Fällungskieselsäure

Fällungskieselsäuren werden üblicherweise durch die Reaktion eines alkalischen Natriumsilikates („Wasserglas“) mit einer Säure, meist Schwefelsäure, hergestellt (Abb. 4.8). Als Produkte der Reaktion liegen amorphes Siliciumdioxid („Kieselsäure“), Natriumsulfat und Wasser vor. Das Nebenprodukt Natriumsulfat wird durch Auswaschen abgetrennt. Wichtig für eine kontrollierte Reaktion ist dabei die exakte Einstellung der Reaktionsbedingungen wie pH-Wert und Temperatur, da es sich um einen Gleichgewichtsprozess handelt. Die üblichen Reaktionszeiten betragen zwischen einer und vier Stunden bei Temperaturen von 50 bis 90 °C. Nach der Abtrennung des Natriumsulfats wird die Kieselsäure getrocknet und kann ggf. vermahlen oder granuliert werden.



Abb. 4.8: Herstellung von Fällungskieselsäure^[67]

Zu Beginn der Fällung entstehen zunächst sehr kleine, wenige Nanometer große Primärpartikel (Abb. 4.9).

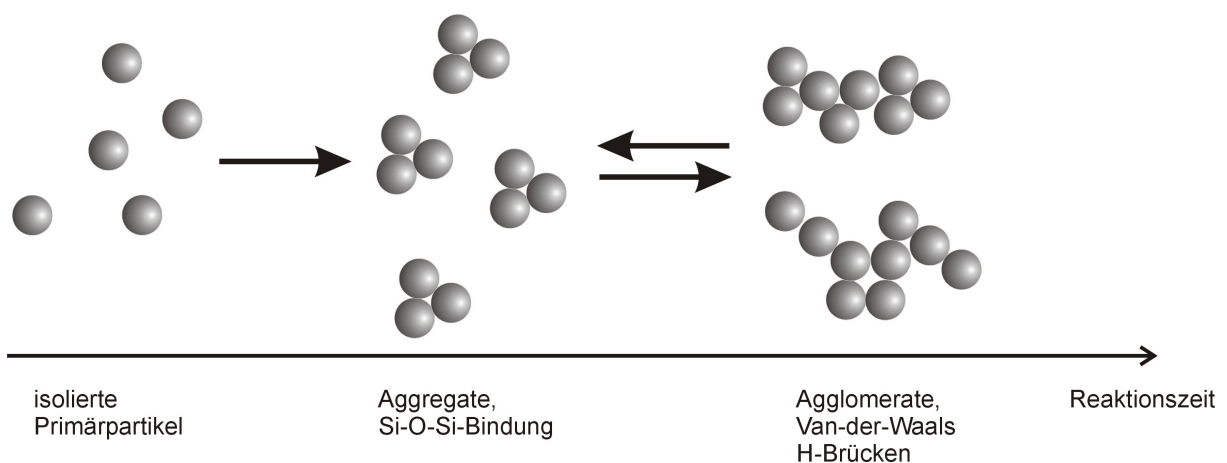


Abb. 4.9: Bildung der Silica-Partikel während der Fällung

Die Konzentration dieser Partikel ist gering, so dass sie weit von einander entfernt sind. Im weiteren Verlauf der Reaktion beginnen diese Partikel zu wachsen und ihre Konzentration nimmt zu. Es kommt dann bereits zu Zusammenstößen zwischen den Partikeln unter Ausbildung von Siloxanbindungen. Diese größeren Partikel werden Aggregate genannt und liegen in der Größenordnung von bis zu einigen Hundert Nanometern vor. Durch Zusammenstöße der Aggregate untereinander bilden sich noch größere Einheiten, die Agglomerate. Die Agglomerate werden über van-der-Waals- bzw. Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Durch Einwirkung mechanischer Energie (z.B. Ultraschall) können Agglomerate wieder zu Aggregaten zerfallen.

5 Definition der Aufgabenstellung und Einstellung der Versuchsbedingungen

5.1 Einleitung

Ziel dieser Arbeit ist die kovalente Anbindung von AA-, AB- und BA-Blockcopolymeren auf sphärischen Silica-Partikeln unter Anwendung der ATRP mittels „grafting from“-Technik. Für die einzelnen Blöcke kommen dabei Monomere zum Einsatz, die sich in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften deutlich unterscheiden.

An der Synthese von Blockcopolymeren mit definiertem Molekulargewicht und einer engen Molmassenverteilung über einen „lebenden“ Polymerisationsprozess besteht ein großes Interesse, denn „lebende“ Systeme bieten den Vorteil, durch sequenzielle Zugabe von Monomer (Block)copolymere mit den gewünschten Eigenschaften maßgeschneidert herstellen zu können. Neue physikalisch/mechanische Eigenschaften bei Blockcopolymeren werden erhalten, wenn die einzelnen Segmente unterschiedliche Charakteristika haben wie z.B. hart/weich, polar/unpolar, hydrophil/hydrophob.^[56] Dabei sind amphiphile Blockcopolymere besonders interessant, da sie das Potential haben, als Emulgatoren, Stabilisatoren oder Dispersionshilfen eingesetzt zu werden.^[68] Für amphiphile Silica-Blockcopolymere ist auch ein Einsatz als Trägermaterial in der Säulenchromatographie denkbar.^[69]

Durch einfaches Mischen zweier Homopolymere resultiert ein Polymerblend, worin die beiden Polymere einer Makrophasenseparation im Millimetermaßstab unterliegen. Diese Materialien sind somit in ihrer mechanischen Stabilität limitiert. Wenn beide Polymere hingegen wie bei Blockcopolymeren chemisch miteinander verknüpft sind, liegt die Größenordnung der Phasenseparation im Bereich der Blocklänge, also im Nanometerbereich. Wichtig ist dabei, dass beide Phasen die physikalischen Eigenschaften des jeweiligen Homopolymers behalten, bei einem Blockcopolymer werden beispielsweise zwei Glasübergangstemperaturen erhalten.

Die eingesetzten ATRP-Initiatoren werden kovalent über eine Ankergruppe an die Silica-Oberfläche angebunden (Abb. 5.1, S. 45).

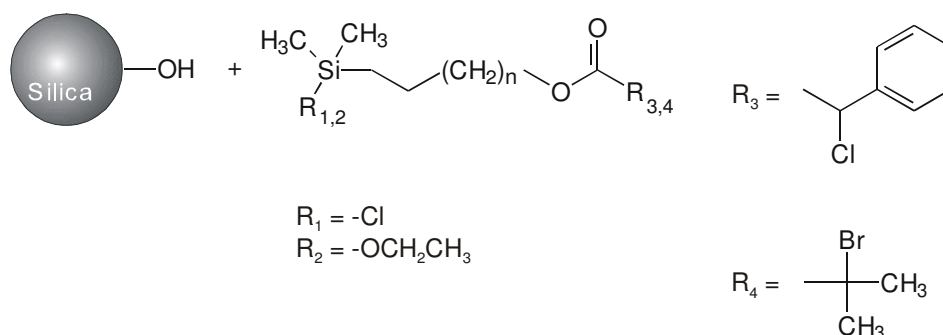


Abb. 5.1: Für die ATR-Pfropfpolymerisation verwendete Initiatoren

Die Charakterisierung der hergestellten (Block)copolymere erfolgt mittels Gelpermeationschromatographie; in den meisten Fällen nach säurekatalytischer Abspaltung des Polymers von der Silica-Oberfläche, teilweise aber auch durch direkte Analyse der Hybridmaterialien (Nanopartikel). Wesentliche Zielparameter sind hierbei das Molekulargewicht und die Polydispersität. Die Bestimmung der Oberflächenbelegung mit Initiator bzw. mit Polymer wird mittels thermogravimetrischer Analyse durchgeführt, um hieraus kinetische Daten zur Charakterisierung und Optimierung der Reaktionsführung zu berechnen.

Leider können die Bedingungen der ATR-Pfropfpolymerisation mittels „grafting from“-Technik nicht notwendigerweise von den Lösungspolymerisationen adaptiert werden.^[70] Durch die notwendige Einbringung der Silica-Partikel in das ATR-Polymerisationsgemisch werden z. B. Phasenhomogenitäten erzeugt, die zu einer Erhöhung der Polydispersität führen können. Somit müssen die Randbedingungen einer erfolgreichen Pfropfpolymerisation sorgfältig optimiert werden (u.a. ATRP-Komponenten, Lösungsmittel, Temperaturführung). Die hierfür gewählten Ansätze werden im Folgenden kurz dargestellt.

5.2 Monomere

Blockcopolymere aus Acrylaten und Methacrylaten stellen eine Herausforderung bei der Synthese dar, da sie unterschiedlichen Substanzklassen angehören (siehe S. 33). Interessant sind bei diesen Polymeren die morphologischen und mechanischen Eigenschaften sowie das Phasenverhalten. Durch die Kombination eines Blocks mit einer hohen Glasübergangstemperatur (Methylacrylat) mit einem Block mit einer niedrigeren Glasübergangstemperatur (Acrylat) können verschiedene neue Eigenschaften realisiert werden.^[71] Hierbei erlaubt die Vielzahl

möglicher Monomerkombinationen z.B. eine Feineinstellung der Glasübergangstemperatur T_g und die (Un)mischbarkeit der konstitutiven Blöcke des Copolymers.^[72]

Um den 1. Block auf den Silica-Partikeln anzubinden, werden Versuche in Anlehnung an die in den Tabellen 5.1 und 5.2 aufgeführten Literaturbedingungen für die „freie“ ATR-Polymerisation, bzw. für die ATR-Pfropfpolymerisation durchgeführt.

Für die Darstellung von hydrophoben und amphiphilen Blockcopolymeren mit der Sequenzreihenfolge AA, AB und BA werden hierbei die in Tabelle 5.3 und 5.4 (S. 48) aufgeführten Monomere ausgewählt. Die erste Vorauswahl beschränkte sich auf bereits literaturbekannte „freie“ (also nicht an Silica-Oberflächen angebundene) Blockcopolymeren, um die Ergebnisse der „grafting-from“ Polymerisationen direkt mit den Lösungspolymerisationen aus der Literatur vergleichen zu können. Auf den Ergebnissen dieser Polymerisationen aufbauend, werden dann weitere Monomerkombinationen untersucht (Tab. 5.3 und 5.4).

Tab. 5.1: In der Literatur beschriebene „freie“ ATR-Polymerisationen

Monomer	Literatur „freies“ Polymer	Katalysatorsystem	T [°C]	Initiator	Lösungsmittel	Bemerkung
Styrol	1. [73] 2. [74]	CuCl- Me ₆ TREN	1. 110 2. 60	1. Methyl-2-brompropionat 2. 4- <i>tert</i> -Butylphenyl-(3-chlorpropionat)	in Substanz	Polydispersität < 1,3; Initiatoreffizienz > 0,9
MA	1. [75], [76] 2. [77] 3. [77]	1. CuBr- Me ₆ TREN 2. CuBr- PMDETA 3. CuBr- HMTETA	1. RT 2. 90 3. 90	Ethyl-2-brompropionat	in Substanz	Bei allen Versuchen niedrige Polydispersität und hohe Initiator-effizienz ($f > 0,7$)
MMA	1. [78] 2. [77] 3. [73]	1. CuBr- HMTETA 2. CuBr- PMDETA 3. (CuCl/ CuCl ₂)- Me ₆ TREN	1. 60 2. 90 3. 60	1. 2-Vinyloxyethyl-2-bromisobutyrat 2. Ethyl-2-brompropionat 3. 2-Bromisobutyrat	1. γ -BL 2. Anisol 3. EC	1. $f > 0,9$; Polydispersität 1,3 2. $f = 0,65$; Polydispersität < 1,2 3. $f < 0,5$; Polydispersität ~ 2

γ -BL = γ -Butyrolacton; EC = Ethylencarbonat; f = Initiator-effizienz

Fortsetzung Tab. 5.1: In der Literatur beschriebene „freie“ ATR-Polymerisationen

Monomer	Literatur „freies“ Polymer	Katalysator- system	T [°C]	Initiator	Lösungs- mittel	Bemerkung
BA	[76]	CuBr- Me ₆ TREN	60	Ethyl-2-brom- propionat	in Substanz	$f > 0,9$; Polydispersität 1,15
DMAEMA	1. [78] 2. [79]	CuBr- HMTETA	1. 60 2. 50	1. 2-Vinyloxy- ethyl-2-brom- isobutyrat 2. Methyl-2- brom- propionat	1. in Sub- stanz 2. Dichlor- benzol	ohne Lösungsmittel liegt die Initiatoreffi- zienz über 0,9; mit Lösungsmittel zw- ischen 0,33 und 0,40; die Polydispersität ist < 1,3

f = Initiatoreffizienz

Tab. 5.2: In der Literatur beschriebene ATR-Pfropfpolymerisationen auf Silica

Monomer	Literatur	Katalysator- system	T [°C]	Initiator	Lösungs- mittel	Bemerkung
Styrol	1. [80] 2. [81] 3. [26]	1. CuCl- 2,2'- Bipyridin 2. CuBr- dNbipy 3. CuCl- dNbipy	1. 120 2. 110 3. 110	1. 11'-Chlordimethylsilyl- undecyl)-2-chlor-2- phenylacetat 2. (3-(2-Brompropionyl)- propyl)dimethylethoxy- silan 3. (2-(4-Chlormethyl- phenyl)ethyl)dimethyl- ethoxysilan	1. PC 2. <i>p</i> -Xylol 3. <i>p</i> -Xylol	1. Polydispersität =1,47; $f = 0,17$ 2. Polydispersität < 1,4 3. Polydispersität 1,24 .. 1,92; $f : 0,56 .. 1,15$
MMA	1. [81] 2. [82]	1. CuBr- dNbipy 2. CuBr- PMDETA	1. 90 2. 30	1. 3-(2-Bromisobuyryl)- propyl)dimethylethoxy- silan 2. 3-(2-Bromisobutyryl)- dimethylchlorsilan	1. <i>p</i> -Xylol 2. Anisol	1. Polydispersität > 1,6 2. k. A.
BA	[83]	CuBr- PMDETA	50	(3-(2-Bromisobutyryl)- hexyl)dimethylchlorsilan	DMF	k. A.

PC = Propylencarbonat; k. A. = keine Angaben; f = Initiatoreffizienz

Tab. 5.3: Monomerkombinationen für hydrophobe Silica-Blockcopolymerer

Sequenz	Monomer 1. Block	Monomer 2. Block	Literatur „freies“ Polymer	durchgeführt		Bemerkung/Begründung
				ja	nein	
AA	MA	MA	n.b.	X		Überprüfung der Reinitierung des 1. Blocks
AB	MA	MMA	[84]	X		niedrige und hohe T_g
BA	MMA	MA	[84]	X		hohe und niedrige T_g
AB	MMA	BA	[71]	X		hohe und sehr niedrige T_g
BA	BA	MMA	[85] ¹	X		sehr niedrige und hohe T_g (mit Highlink OG 601-31)
AB	MA	BA	[71]		X	zwei niedrige T_g s, gleiche Sub- stanzklasse
BA	BA	MA	n. b.		X	zwei niedrige T_g s, gleiche Sub- stanzklasse

¹ statistisches Copolymer; n.b.= nicht bekannt

Tab. 5.4: Monomerkombinationen für amphiphile Silica-Blockcopolymerer

Sequenz	Monomer 1. Block	Monomer 2. Block	Literatur „freies“ Polymer	durchgeführt		Bemerkung/Begründung
				ja	nein	
AB	BA	DMAEMA	n.b.	X		Hydrophober Block mit sehr niedriger T_g und hydrophiler Block mit höherer T_g (mit Highlink OG 601-31)
AB	MA	DMAEMA	n.b.	X		hydrophober und hydrophiler Block mit ähnlichen T_g s
AB	MMA	DMAEMA	[86] [87]	X		hydrophober harter Block und hydrophiler weicherer Block ($\Delta T_g \approx 100$ K)
BA	DMAEMA	MMA	n.b.	X		hydrophiler und hydrophober Block (s.o.)
AB	Styrol	DMAEMA	[86] [87]		X	hydrophober und hydrophiler Block
AB	Styrol	BA	[88]		X	Der Poly(tert.-butylacrylat)- Block muss hydrolysiert werden
AB	Styrol	4-VP	[74]		X	Der Poly(4-vinylpyridin)-Block muss quarternisiert werden
AB	BA	HEA	[89]		X	HEA muss vor der ATRP ge- schützt werden

n.b. = nicht bekannt; HEA = 2-Hydroxyethylacrylat; 4-VP = 4-Vinylpyridin

5.3 Temperatur, Lösungsmittel und Ligand

Die meisten in der Literatur beschriebenen kontrollierten „grafting-from“ Polymerisationen werden, bedingt durch das Katalysatorsystem (meist 2,2'-Bipyridin und dessen Derivate), bei höheren Temperaturen zwischen 90 und 120 °C durchgeführt.^[87] Eine Polymerisation bei möglichst tiefen Temperaturen ist aber aufgrund der Kompatibilität mit Substraten, die temperatursensitiv sind und der Vermeidung von Nebenreaktionen (z.B. Umesterung, Eliminierung, Vernetzung oder thermischer Polymerisation) wünschenswert.^[87] Folglich wird geprüft, in welchem Umfang dieses Ziel mit mehrzähligen Liganden wie PMDETA, HMTETA oder Me₆TREN realisiert werden kann. Darüber hinaus sind multidentate Liganden weniger teuer, der Kupferkomplex mit diesen Liganden ist weniger stark gefärbt und die Polymerisationsgeschwindigkeit ist höher als bei 2,2'-Bipyridin und seinen Derivaten. Beispielsweise ist es möglich, mit Me₆TREN Acrylate bei Raumtemperatur mit einer hohen Polymerisationsgeschwindigkeit zu polymerisieren.^[75]

Ein weiterer Parameter zur Optimierung einer ATRP ist das Lösungsmittel. Generell sind polare Lösungsmittel für Kupferkatalysatorsysteme besser geeignet als unpolare, da das Katalysatorsystem möglichst homogen vorliegen sollte, um die Polymerisation gut kontrollieren zu können.^[90]

Dabei hat sich bei der ATRP-Pfropfpolymerisationen auf einer Kieselsäure z.B. Aceton als Lösungsmittel im 1,5-fachen Volumenüberschuss zum Monomer bewährt^[27], da es sowohl ein gutes Lösungsmittel für den Kupfer(I)- als auch für den Kupfer(II)-Komplex ist und bei dem angegebene Verhältnis eine gute Durchmischung des ATRP-Reaktionssystems durch Rühren sichergestellt wird. Bei Verwendung der monodispersen Silica-Nanopartikel muss jedoch mit einem höheren Volumenüberschuss an Lösungsmittel gearbeitet werden, damit sich kein Mikrogel während der Polymerisation ausbilden kann.^[83] Bei diesen Partikeln ist außerdem zu prüfen, ob Aceton bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit das ideale Lösungsmittel darstellt, oder ob die Polymerisation in anderen polaren, aprotischen Lösungsmitteln besser kontrolliert werden kann.

Wichtig für eine hohe Initiatoraktivität ist der Ligand. Die Initiierungsgeschwindigkeit hängt hauptsächlich von der Substitution des Alkylhalogenids ab (primär < sekundär < tertiär).^[84] Wenn dies auch für Makroinitiatoren gültig ist, kann beispielsweise erwartet werden, dass die Effektivität der Initiierung von MA bei der Polymerisation mit PMMA als Makroinitiator besser ist, als im umgekehrten Fall.^[84] Insofern ist zu prüfen, ob die Herstellung eines Block-

copolymers in der Sequenzreihenfolge PMMA → MA zu besseren Ergebnissen bezüglich der Initiatoreffizienz und Polydispersität führt, als die Sequenzreihenfolge PMA → MMA.

5.4 Trägermaterialien

Als Kieselsäuren für die Versuche zur ATR-Pfropfpolymerisation werden Ultrasil 3370 GR (Degussa AG) und Highlink OG 601-31 (Clariant) ausgewählt. Ultrasil 3370 GR wurde bereits bei vorhergehenden eigenen Arbeiten^[91] zur Herstellung von anorganisch/organischen Hybridmaterialien mit Styrol als Monomer eingesetzt. Darauf aufbauend wird diese Kieselsäure in der vorliegenden Arbeit unter Einsatz anderer Monomere zur Herstellung von aufgepfropften (Block)copolymeren verwendet. Ultrasil 3370 GR Partikel haben eine Primärpartikelgröße von 14 nm, allerdings liegt der überwiegende Anteil dieser Fällungskieselsäure in Form von Aggregaten bzw. Agglomeraten vor.

Diese Neigung zur Agglomeratbildung („Verklumpung“) der Silica-Partikel erschwert mögliche technische Anwendungen, weil die agglomerierten Partikel eine äußerst breite Größenverteilung bis in den Mikrometerbereich hin aufweisen. Daher ist die Herstellung von monodispersen Hybridmaterialien anzustreben. Zu diesem Zwecke werden die neu entwickelten, in einem organischen Lösungsmittel kolloidal gelösten Partikel Highlink OG 601-31 („Silica-Organosol“) eingesetzt. Die Highlink-Partikel sind nahezu transparent und liegen mit einer Größe von 9 nm monodispers verteilt vor. Die Pfropfergebnisse beider Partikelarten werden in Kapitel 8 (S. 90) miteinander verglichen.

5.5 Zielparameter (Polydispersität, Molekulargewicht und Belegungsmasse)

Ziel einer ATR-Pfropfpolymerisation ist die Anbindung von Polymerblöcken an die Silica-Oberfläche mit möglichst niedriger Polydispersität und einem Molekulargewicht, das möglichst exakt mit dem theoretischen Molekulargewicht übereinstimmt. Dafür werden Literaturergebnisse von „freien“ ATR-Polymerisationen ausgewertet und mit den bei den Pfropfpolymerisationen erzielten Polydispersitäten verglichen. Eine Erhöhung der Polydispersität um 0,2 bis 0,3 wird hierbei auf die von der Kieselsäure hervorgerufene Heterogenität des Polymerisa-

tionssystems zurückgeführt und folglich als nicht relevant für die Beurteilung der Qualität der Polymerisation bewertet.

Bei der Herstellung der Silica-Blockcopolymeren wird weiterhin eine möglichst vollständige Initiierung durch den Makroinitiator angestrebt. Eine unvollständige Initiierung wird durch eine bimodale Molekulargewichtsverteilung (bzw. eine Schulter im Bereich des Elutionsvolumens des Makroinitiators) und – dadurch bedingt – auch durch eine erhöhte Polydispersität angezeigt.

Eine kinetische Auswertung der Belegungsmassen (in z.B. Gramm Polymer pro Gramm Kieselsäure) gegen die Polymerisationszeit sollte – eine ideale Reaktionsführung bei der ATRP-Pfropfpolymerisation vorausgesetzt – einen linearen Anstieg ergeben.

5.6 Übersicht

In den nachfolgenden Tabellen werden die gemäß den oben definierten Randbedingungen und Zielparametern durchgeführten Versuchsreihen aufgelistet. Eine Übersicht über die Ergebnisse befindet sich in Kapitel 8.1 (S. 90), die ausführliche Diskussion einzelner Versuchsergebnisse ist den Kapiteln 8.2 und 8.3 zu entnehmen.

Tab. 5.5: Übersicht über die durchgeführten Versuchsreihen zur Darstellung von Silica-Block(co)polymeren

Bezeichnung der Versuchsreihen	Monomer 1. Block	Monomer 2. Block	Variablen	Bemerkung
PS.1 bis PS.10	Styrol	--	Lösungsmittel	Verbesserung der Homogenität und damit Erzielung möglichst enger Molmassenverteilung
1. PMA.1 bis PMA.6 2. Nano-PMA.1	MA	--	1. Liganden, Temperatur 2. Trägermaterial	1. Optimierung der Reaktionsführung 2. Vergleich von Ultrasil 3370 GR mit Highlink OG 601-31
1. PMMA.1 bis PMMA.12 2. Nano-PMMA.1	MMA	--	1. Liganden, Verdünnung 2. Trägermaterial	1. Optimierung des ATRP-Systems 2. Vergleich von Ultrasil 3370 GR mit Highlink OG 601-31

Fortsetzung Tab. 5.5: Übersicht über die durchgeführten Versuchsreihen zur Darstellung von Silica-Block(co)polymeren

Bezeichnung der Versuchsreihen	Monomer 1. Block	Monomer 2. Block	Variablen	Bemerkung
1. PBA.1 2. Nano-PBA.1 bis Nano-PBA.6	BA	--	1. Trägermaterial 2. Trägermaterial, Verdünnung, Initiator	1. Vergleich von Ultrasil 3370 GR mit Highlink OG 601-31; 2. Überprüfung der Belegungsmasse
1. PDMAEMA.1 bis PDMAEMA.3 2. Nano-PDMAEMA.1	DMAEMA	--	Trägermaterial	Vergleich von Ultrasil 3370 GR mit Highlink OG 601-31
PMA-PMA.1	MA	MA	--	Überprüfung der Reinitiiierung
PMA-PMMA.1	MA	MMA	--	Makroinitiatoreffizienz
PMMA-PMA.1 bis PMMA-PMA.3	MMA	MA	Polymerisationszeit	Überprüfung der Belegungsmasse und des Molekulargewichts in Abhängigkeit von der Zeit
PMMA-PBA.1	MMA	BA	--	Überprüfung der Reinitiiierung
PMA-PDMAEMA.1	MA	DMAEMA	--	Überprüfung der Reinitiiierung
PMMA-PDMAEMA.1 bis PMMA-PDMAEMA.4	MMA	DMAEMA	Polymerisationszeit, Verdünnung	Optimierung der Reaktionsführung; Überprüfung der Belegungsmasse und des Molekulargewichts in Abhängigkeit von der Zeit
PDMAEMA-PMMA.1 bis PDMAEMA-PMMA.3	DMAEMA	MMA	Lösungsmittel	Optimierung der Anfangsbedingungen (Quellung des Initiators)
Nano-PBA-PMMA.1 bis Nano-PBA-PMMA.2	BA	MMA	Polymerisationszeit	Überprüfung der Belegungsmasse und des Molekulargewichts in Abhängigkeit von der Zeit
Nano-PBA- PDMAEMA.1	BA	DMAEMA	--	Überprüfung der Reinitiiierung

Tab. 5.6: Übersicht über die durchgeführten Versuchsreihen zur Darstellung von „freien“ Polymeren

Bezeichnung der Versuchsreihen	Monomer	Bemerkung
PS.F1 bis PS.F3	Styrol	Vergleich der Ergebnisse mit der Oberflächenpolymerisation
PMA.F.1 bis PMA.F.4	MA	- " -
PMMA.F1 bis PMMA.F4	MMA	- " -

6 Untersuchungsmethoden

6.1 Einleitung

Die zur Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Initiatoren für die ATR-Pfropfpolymerisation und den dargestellten Polymer/Silica-Hybridmaterialien angewandten Methoden werden im Folgenden vorgestellt.

6.2 Infrarotspektroskopie (IR)

Die Infrarot-Spektroskopie zählt zu den ältesten und am weitesten verbreiteten spektroskopischen Untersuchungsmethoden für Festkörper. Alle nichtmetallischen Festkörper zeigen im infraroten Spektralbereich eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Absorption, dabei wird wie folgt unterschieden:

- fernes Infrarot (3 cm^{-1} bis 400 cm^{-1})
- mittleres Infrarot (400 cm^{-1} bis 4.000 cm^{-1})
- nahes Infrarot (4.000 cm^{-1} bis 12.500 cm^{-1})

Durch die Anregung von Gitterschwingungen (Phononen) wird die Absorption der IR-Strahlung im fernen Infrarot in kristallinen Stoffen hervorgerufen. Daher zeigen die IR-Spektren kristalliner Stoffe wohldefinierte Absorptionsmaxima, die Phononen zugeordnet werden können. Im Vergleich zu Kristallen weisen die Absorptionsspektren von amorphen Stoffen deutlich breitere Banden auf.

Im mittleren Infrarot werden charakteristische Schwingungen detektiert, die auf intramolekulare Bewegungen zurückzuführen sind. Durch Bestimmung von Banden-Lagen und Intensitäten in einem IR-Spektrum lassen sich neue Substanzen charakterisieren, unbekannte identifizieren und bekannte auf Reinheit überprüfen. Hierbei wird ein deutlicher Gewinn an Auflösung und Empfindlichkeit durch die Aufnahme von sogenannten Interferogrammen mit anschließender Fourier-Transformanalyse verzeichnet.^[92]

Der Aufbau und Strahlengang eines FTIR-Spektrometers ist schematisch in Abb. 6.1 (S. 55) dargestellt. Die von der Lichtquelle emittierte Infrarotstrahlung wird über Parabolspiegel durch eine Blende in ein Interferometer geleitet. Dieses besteht aus einem Strahlteiler, einem

festen, sowie einem beweglichen Spiegel. Danach wird das interferierte Licht über einen weiteren Parabolspiegel auf die Probe gelenkt. Von dieser wird das Licht entweder reflektiert oder es scheint durch und fällt danach auf den Detektor.

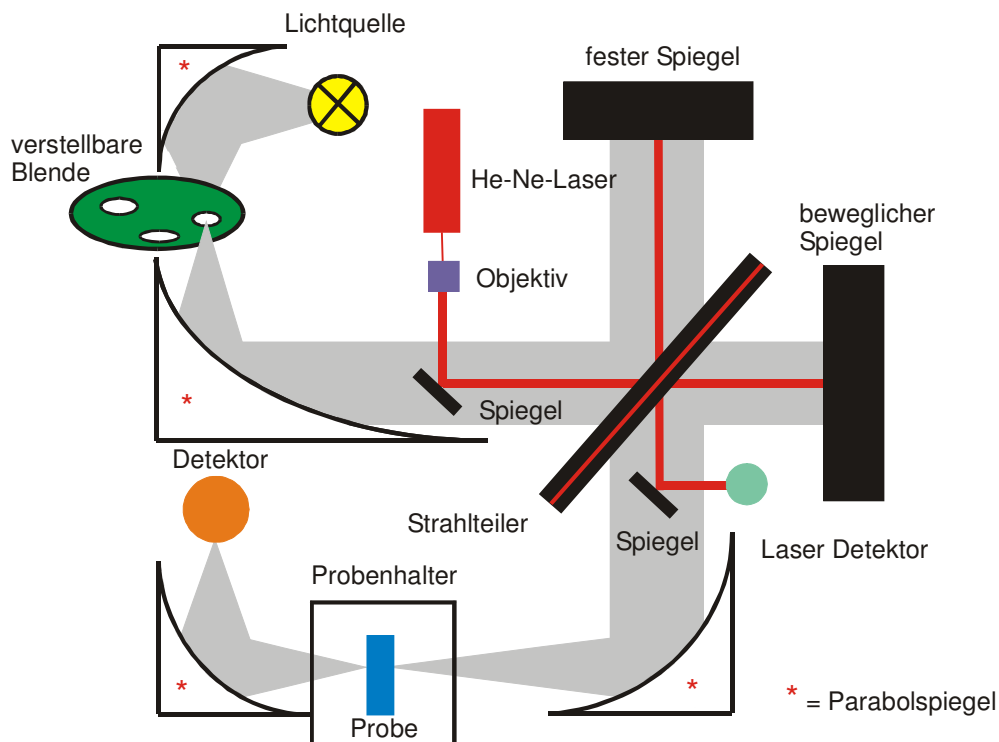


Abb. 6.1: Schematischer Aufbau eines FTIR-Spektrometers^[92]

6.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Bei der thermogravimetrischen Analyse wird die Masse bzw. die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit unter Verwendung eines kontrollierten Temperaturprogramms gemessen. Der Massenverlust kann dabei durch Verdampfung oder Zersetzung eintreten. Die während der Messung auftretende Massenänderung wird durch eine elektromagnetisch kompensierte Waage registriert. Aus dem Kompensationssignal wird die Masse der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. von der Zeit bestimmt. Bei der Auswertung wird die Massenänderung der Probe entweder absolut in mg oder relativ in % bezogen auf die Ausgangsmasse über der Temperatur oder der Zeit aufgetragen.^[93]

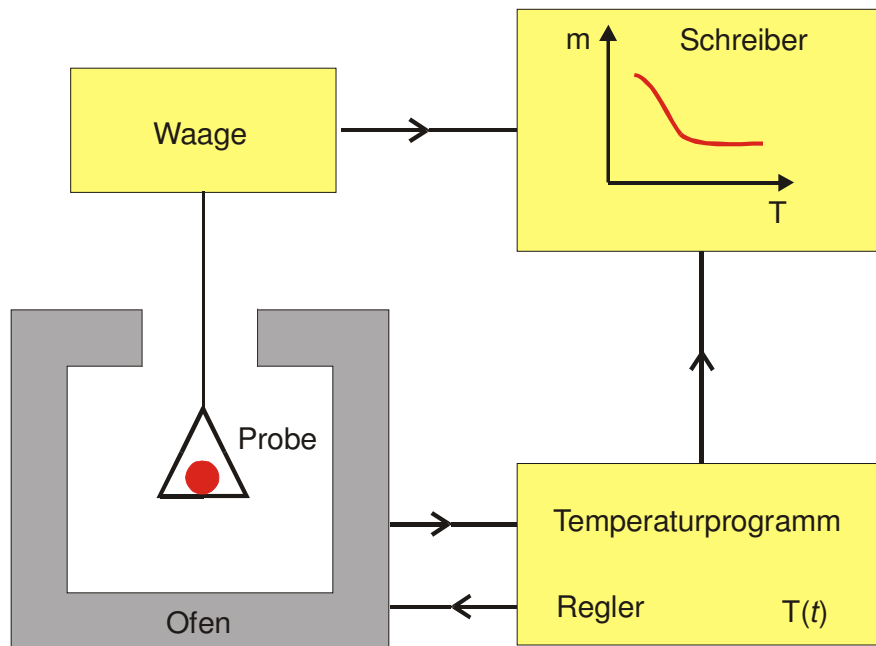


Abb. 6.2: Schematischer Aufbau einer thermogravimetrischen Apparatur

Die Berechnung der Initiatorkonzentration auf der Silica-Oberfläche, die eine wichtige Größe bei der ATRP darstellt (s. Kap. 7.6.2, S. 78), ist mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse auf einfachem Weg möglich.

6.4 Mikroskopie

6.4.1 Licht- und Elektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Mikroskopie ist es möglich, Strukturen sichtbar zu machen, die mit dem bloßen Auge nicht mehr zu erkennen sind. Objektdetails, die kleiner als die Auflösungsgrenze des menschlichen Auges sind (es können zwei voneinander getrennte Punkte im Abstand von 0,1 bis 0,2 mm bei 250 mm Höhe differenziert werden), können nur unter Zuhilfenahme eines Mikroskops betrachtet werden.

Die Wellenlänge des verwendeten Lichtes begrenzt das optische Auflösungsvermögen eines Mikroskops. Hierbei ist mit Lichtmikroskopen eine ca. 1.000fache Vergrößerung möglich. Aufgrund der geringeren Wellenlänge eines Elektronenstrahls kann mit Elektronenmikroskopen ein sehr viel höheres Auflösungsvermögen erreicht werden. Dadurch ist eine über 100.000fache Vergrößerung möglich. Da Elektronen in Luft unter Normaldruck sehr

stark gestreut werden, muss der Strahlengang, im Gegensatz zum Lichtmikroskop, im Vakuum geführt werden. Grundsätzlich werden zwei elektronenmikroskopische Verfahren unterschieden: Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie. Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die Oberfläche von Untersuchungsobjekten mit einem Elektronenstrahl abgetastet (gerastert). Bei der Transmissionselektronenmikroskopie wird die Probe, meist in Form von Dünnschnitten, von Elektronen durchstrahlt.^[94]

6.4.2 Rasterelektronenkraftmikroskopie (REM)

Mit einem Rasterelektronenmikroskop kann man die Topographie von Oberflächen darstellen. Der Vorteil gegenüber der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) liegt in der dreidimensionalen Darstellung bei großer Tiefenschärfe und hoher Auflösung. Das REM-Bild ist eine naturgetreue Abbildung der Probe. Das Abbild entsteht aus der Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und der Probenoberfläche (Abb. 6.3, S. 58). Dazu wird die Probenoberfläche mit einem gebündelten Elektronenstrahl abgetastet (gerastert). Beim Auftreffen auf das Objekt werden einige Elektronen reflektiert, andere dringen in die Oberfläche ein und verursachen durch ihre hohe Energie die Emission weiterer Elektronen, der sogenannten Sekundärelektronen. Die reflektierten und emittierten Elektronen werden durch Elektromagnete gebündelt und auf einen Detektor geleitet. Je nach Lage des getroffenen Punktes werden unterschiedlich viele und unterschiedlich energiereiche Elektronen vom Detektor erfasst. Aus den für jeden einzelnen Punkt detektierten Werten wird dann das Gesamtbild zusammengesetzt.

Die in Elektronenmikroskopen zu untersuchenden Proben dürfen wegen des notwendigen Vakuums keine flüchtigen Anteile (Wasser, Lösungsmittel) enthalten.

Da die Proben mit geladenen Teilchen beschossen werden, müssen sie leitfähig sein oder mit einer leitenden Oberflächenbeschichtung versehen werden. Dazu wird durch Bedampfungs- oder Besputterungsprozesse im allgemeinen entweder Gold oder Kohlenstoff in einer dünnen Schicht aufgebracht.

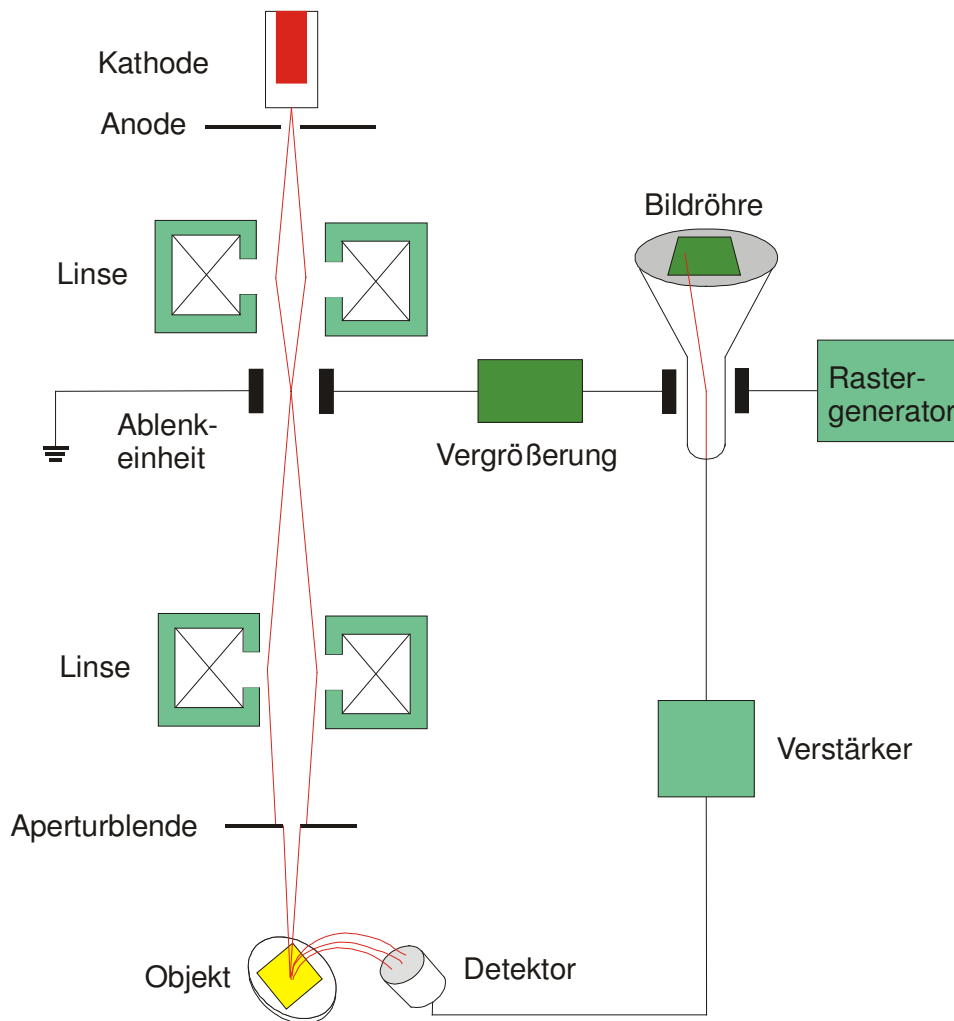


Abb. 6.3: Funktionsschema eines Rasterelektronenmikroskops^[95]

6.4.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Der Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops ist ähnlich dem eines Rasterelektronenmikroskops. Das Objekt, meist ein Dünnschnitt, wird von dem Elektronenstrahl durchdrungen. Das Abbild wird dabei auf einen speziellen Leuchtschirm geworfen. Da das von den Elektronen projizierte Bild nicht direkt wahrgenommen werden kann, besitzt der Leuchtschirm eine fluoreszierende Beschichtung, die beim Aufprall von Elektronen sichtbares Licht emittiert. Die optimale Schnittdicke von Ultradünnschnitten bzw. des Objektes beträgt 60 bis 70 Nanometer. Bei dieser Dicke können Elektronen den Schnitt passieren, gleichzeitig werden sie aber von den Strukturen im Objekt stark genug gebeugt, um ein Abbild erzeugen zu können. Die elektronenmikroskopischen Bilder können über eine im Elektronenmikroskop eingebaute Kamera erfasst werden. Die so dargestellten Bilder zeigen die Probe in einer 2D-

Abbildung. So ist es möglich, durch Ausmessen einzelner Teilchen die Partikelgrößenverteilung zu bestimmen.

6.5 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Gelpermeationschromatographie ermöglicht die einfache und schnelle Bestimmung des Molekulargewichtes (Zahlenmittel der Molmasse M_n ; Gewichtsmittel der Molmasse M_w) und der Molekulargewichtsverteilung (Polydispersität $PD = M_w/M_n$) von Polymeren. Dazu wird eine Lösung des zu untersuchenden Polymers auf ein Säulensystem aufgebracht, welches Gele mit einer definierten Porengröße enthält. Im Idealfall gibt es im Gegensatz zur HPLC (high performance liquid chromatography) keine chemischen oder physikalischen Wechselwirkungen zwischen Analyt und Säulenmaterial, so dass die Trennung nur auf dem Effekt des Größenausschlusses beruht. Hierbei können die niedermolekularen Anteile einer Polymerprobe tiefer in die Poren des Gels eindiffundieren als die hochmolekularen. Größere Moleküle wandern also schneller durch das Säulensystem und werden folglich zuerst eluiert. Erfolgt die Trennung der Moleküle aufgrund ihrer Größe, spricht man von Größenausschlusschromatographie, werden die Probenbestandteile aufgrund ihres hydrodynamischen Volumens V_h getrennt, heißt der Vorgang Volumenausschlusschromatographie.

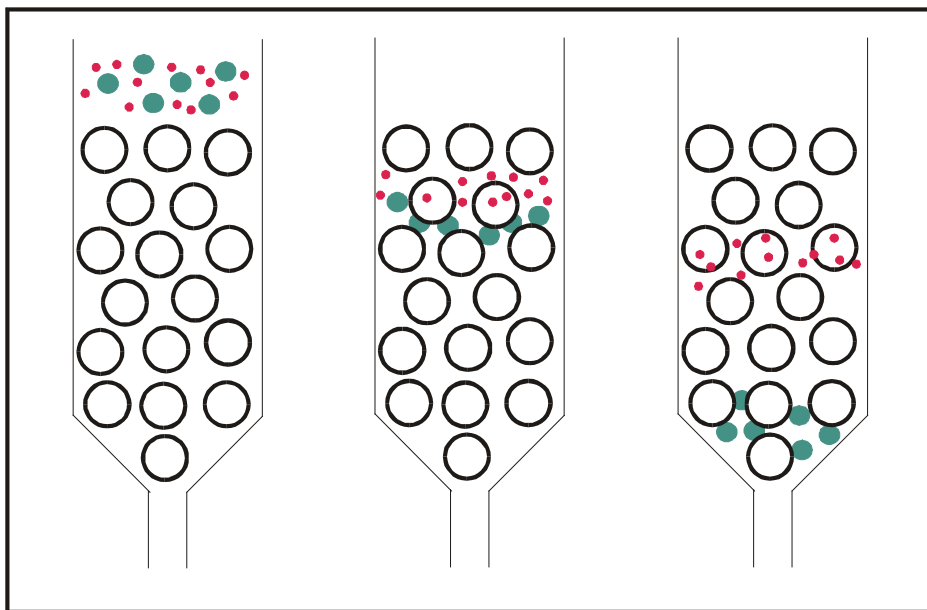


Abb. 6.4: Schematische Darstellung der Trennung der Moleküle unterschiedlicher Größe im Säulensystem^[96]

Um die durch Gelpermeation getrennten Molekülfraktionen in Bezug auf das Retentionsvolumen erfassen zu können, gibt es verschiedene Detektionsmöglichkeiten. Neben Detektoren, die auf molekularer Absorption basieren (z.B. UV), verwendet man häufiger solche, die Substanzen unabhängig von deren Absorptionseigenschaften detektieren können. Am wichtigsten sind Refraktionsindexdetektor, Differentialviskosimeter und Lichtstreuendetektor.

Man erhält ein GPC-Elugramm, in dem eine der Konzentration proportionale Größe in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen V_e aufgetragen ist. Die Elutionskurve ist um so breiter, je breiter auch die Molmassenverteilung ist. Zur Molmassenbestimmung eines Analyten muss allerdings eine Kalibrierung mit Polymerstandards vorgenommen werden, deren Molmassen aus einer alternativen Methode bekannt sind und die eine enge Molmassenverteilung aufweisen. Die Molmasse des Analyten wird dann relativ zum Standard angegeben, wobei zu berücksichtigen ist, dass durch unterschiedliche Raumbeanspruchung, Geometrie und Aufweitung durch das Lösemittel starke Abweichungen zwischen gemessener und tatsächlicher Molmasse auftreten können. Es empfiehlt sich also, als Standard ein Polymer zu verwenden, dessen Geometrie der des Analyten ähnelt.

Zwischen dem Elutionsvolumen V_e und der Molmasse besteht für homologe Polymere folgender empirischer Zusammenhang:

$$V = f(\lg M) \quad 6.1$$

Abb. 6.5 (S. 61) zeigt schematisch den üblichen Verlauf einer mit homologen Polymerstandards ermittelten GPC-Kalibrierkurve. Als Kalibrierkurve wird in der Regel eine Funktion 3. oder 5. Ordnung an die Messpunkte angepasst. Mit Hilfe der Kalibrierfunktion wird die Elutionskurve des Analyten in die Molmassenverteilung umgerechnet. Aus der Molmassenverteilung können dann Zahlenmittel M_n (Gl. 6.2) und Massenmittel M_w (Gl. 6.3) der Molmasse berechnet werden.

$$M_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} \quad 6.2$$

$$M_w = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} \quad 6.3$$

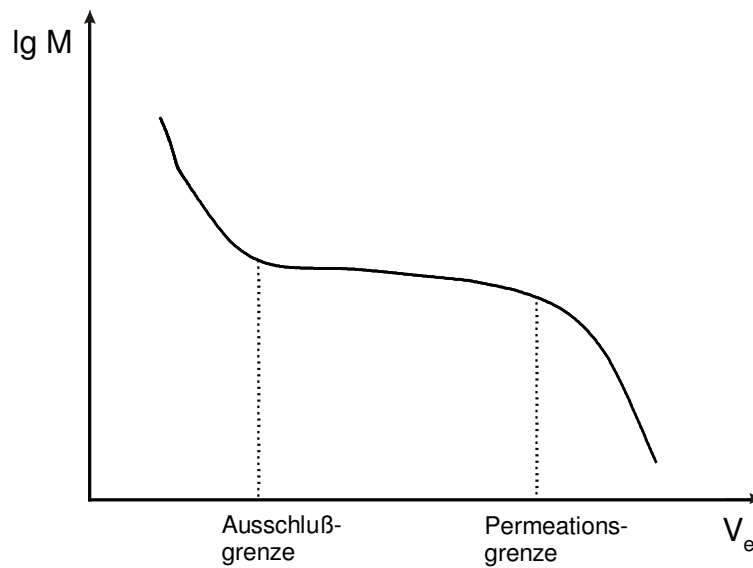


Abb. 6.5: GPC-Kalibrierkurve

Die Auftrennung auf der Säule erfolgt im mittleren Bereich der $\lg M/V_e$ -Funktion, der idealerweise linear mit geringer negativer Steigung sein sollte. Vor Beginn des linearen Bereichs, bei kleinen Elutionsvolumina, liegt die Ausschlussgrenze. Unterhalb dieser sind die Moleküle so groß, dass sie nicht in die Poren des Gels eindringen können und deshalb keine Auftrennung auf der Säule erfahren. Den Kurvenabschnitt jenseits der Linearität nennt man den Bereich der totalen Permeation. Die hier eluierten Moleküle sind so klein, dass ihnen jetzt unabhängig von ihrer Größe sämtliche Poren der stationären Phase zur Verfügung stehen und ebenfalls keine Trennung mehr erreicht wird.

Bei der Auswahl einer geeigneten Säule für eine Trennaufgabe muss also berücksichtigt werden, in welchem Bereich die Molmassen der zu charakterisierenden Polymere liegen, und eine Säule mit einem entsprechenden linearen Bereich ausgewählt werden. Dabei kann durch Hintereinanderschalten mehrerer Säulen mit verschiedener Porengröße der effektive Trennbereich vergrößert werden.

Bei Verwendung eines Lichtstredetektors kann das absolute Molekulargewicht der Polymere direkt bestimmt und deshalb auf Kalibriersubstanzen verzichtet werden. Die Polymerlösung wird dafür mit Licht einer bestimmten Wellenlänge durchstrahlt. Das Licht wird an den Polymermolekülen elastisch gestreut und anhand der Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität kann dabei auf u.a. auf die Größe geschlossen werden. Für die Auswertung müssen sowohl der Brechungsindex des Lösungsmittels als auch das Brechungsinkrement (dn/dc) der Polymerlösung bekannt sein.

6.6 Differentialkalorimetrie (DSC)

Bei der Differentialkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) werden eine in einem verschlossenen Tiegel befindliche Probe und eine Referenzprobe (leerer Tiegel) in zwei getrennten Öfen aufgeheizt. Die Kontakttemperatur wird dabei jeweils am Boden des Probentiegels gemessen (Abb. 6.6). Die Temperaturdifferenz ΔT zwischen den Tiegeln wird als Steuersignal benutzt, um durch fortlaufende Veränderung der Heizleistung („Scanning-Betrieb“) $\Delta T = 0$ werden zu lassen.

Findet in der Probe eine Umwandlung statt, so wird entweder Wärme frei oder verbraucht. Gemessen wird die zur Kompensation dieses Effektes benötigte elektrische Leistung.

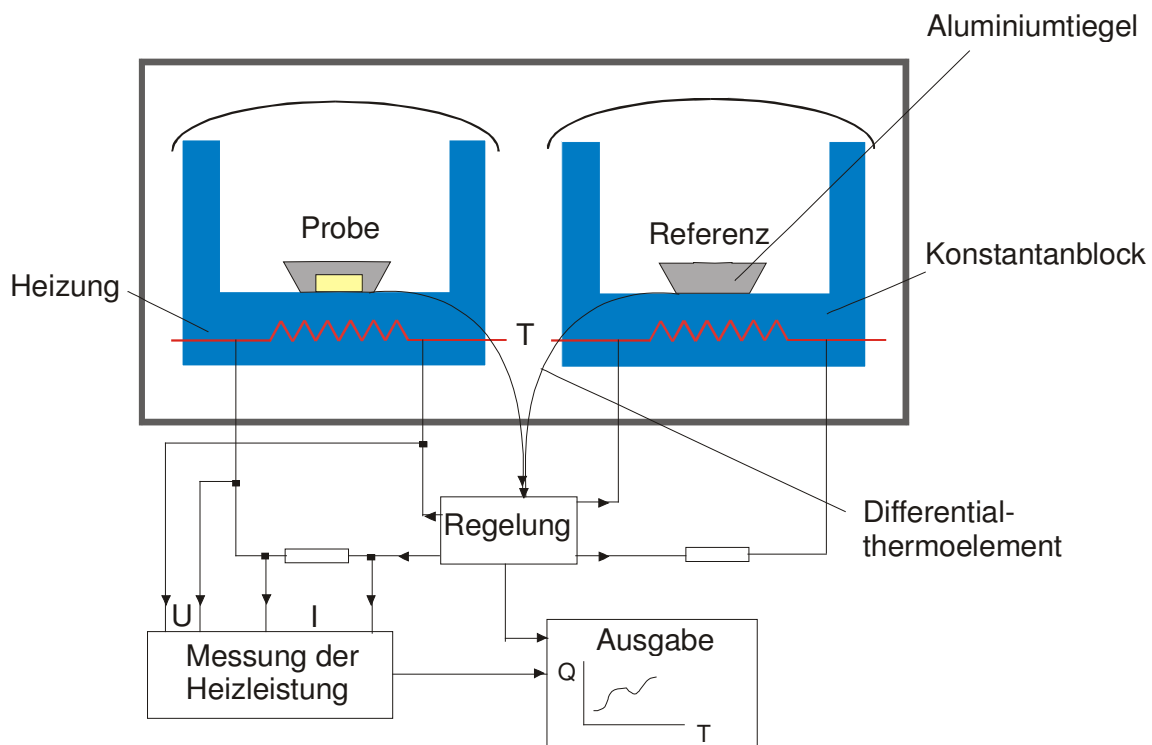


Abb. 6.6: Schematischer Aufbau einer DSC^[97]

Mit Hilfe der DSC können kalorische Stoffgrößen wie Umwandlungswärmen, Reaktionswärmen und Wärmekapazitäten ermittelt werden. Über Gerätekonstanten lässt sich die jeweils gemessene elektrische Kompensationsleistung in einen Wärmestrom ΔQ umrechnen. Wenn dieser über die jeweilige Temperatur T aufgetragen wird, ergibt sich der in Abb. 6.7 (S. 63) dargestellte DSC-Kurvenzug. Aus diesem Kurvenzug lassen sich neben den Umwandlungstemperaturen auch die dazugehörigen Reaktionswärmen ablesen. Bei teilkristallinen Thermo-

plasten erweichen mit steigender Temperatur die amorphen Anteile der Probe (Glasübergang), was durch eine zusätzliche Stufe im Kurvenzug zu erkennen ist.

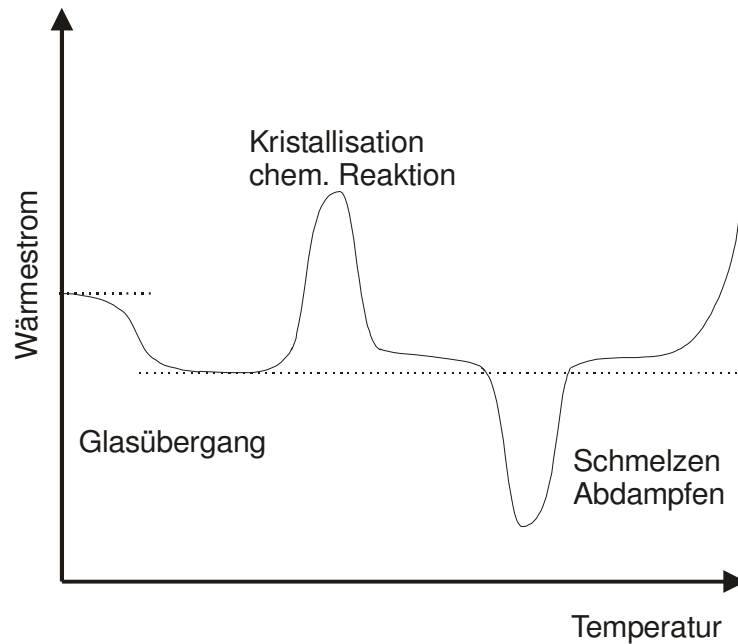


Abb. 6.7: Schematische Darstellung einer DSC-Kurve mit den möglichen Effekten^[93]

7 Synthesen und Charakterisierung

7.1 Darstellung der ATRP-Initiatoren

7.1.1 Allgemeines Schema

Die für die ATR-Pfropfpolymerisation von sphärischen Silica-Partikeln verwendeten Initiatoren **23**, **24** und **29** (Darstellung Abb. 7.2; S. 65, Abb. 7.3; S. 66) enthalten die in Abb. 7.1 dargestellten strukturellen Merkmale.

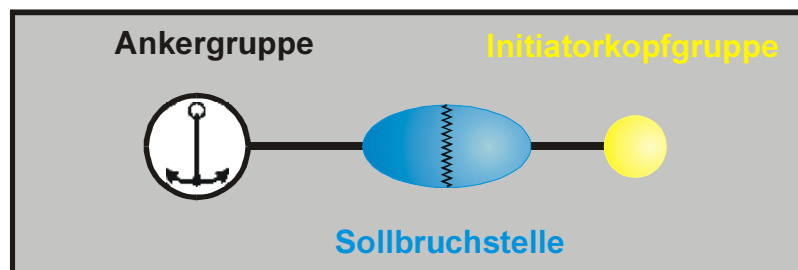


Abb. 7.1: Schematische Darstellung der einzelnen Baugruppen der verwendeten Initiatoren **23**, **24** und **29**

Die Baugruppen des verwendeten Initiators für die Polymerisation von der Oberfläche können wie folgt unterschieden werden (Abb. 7.1):

Ankergruppe

Die Verknüpfung des Initiators mit den sphärischen Silica-Partikeln erfolgt über eine Kondensationsreaktion mit den Silanolgruppen der Feststoffoberfläche und der endständigen Chlordimethylsilylgruppe (bei **23** und **29**) bzw. der Ethoxygruppe (bei **24**).

Sollbruchstelle

Die Estergruppe wird als Sollbruchstelle im Initiator-molekül eingesetzt. Mittels säurekatalytischer Umesterung ist es möglich, das aufgepfropfte Polymer zu Charakterisierungszwecken von der Feststoffoberfläche abzuspalten.

Initiator-Kopfgruppe

Die Dimethylbromid-Kopfgruppe ist als Initiator für die Polymerisation von Acrylaten und Methacrylaten geeignet.

In den nachfolgenden Schemata (Abb. 7.2 und Abb. 7.3) sind die einzelnen Syntheseschritte für die Herstellung der immobilisierten ATRP-Initiatoren **25** und **30** sowie der freien Initiatoren **32** und **40** dargestellt. Ausgehend von α -Bromisobuttersäurebromid **18** wird der immobilisierte Initiator **25** und der freie Initiator **32** für die Polymerisation von Acrylaten und Methacrylaten von der Oberfläche dargestellt (Abb. 7.2).

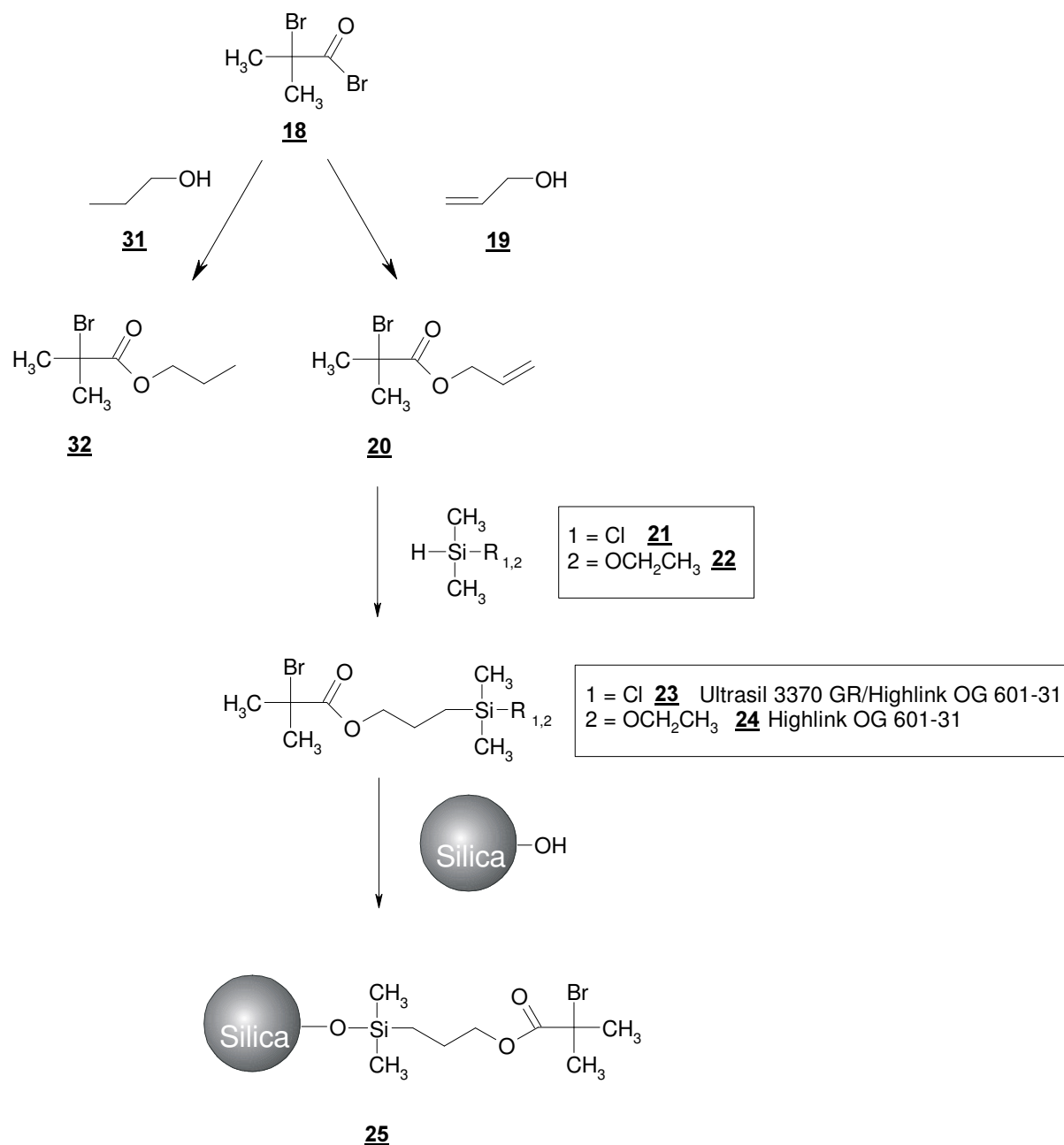


Abb. 7.2: Schema der Darstellung des immobilisierten ATRP-Initiators **25** für die Polymerisation von der Oberfläche und des freien Initiators **32**

Der immobilisierte Initiator **30** ist geeignet für die ATRP-Polymerisation von Styrol. Für Vergleichssynthesen mit einem nicht immobilisierten Initiator wird der freie Initiator **40** dargestellt. Als Ausgangsverbindung wird 2-Chlor-2-phenylacetylchlorid **26** verwendet. Auf die einzelnen Syntheseschritte wird in den nachfolgenden Kapiteln näher eingegangen.

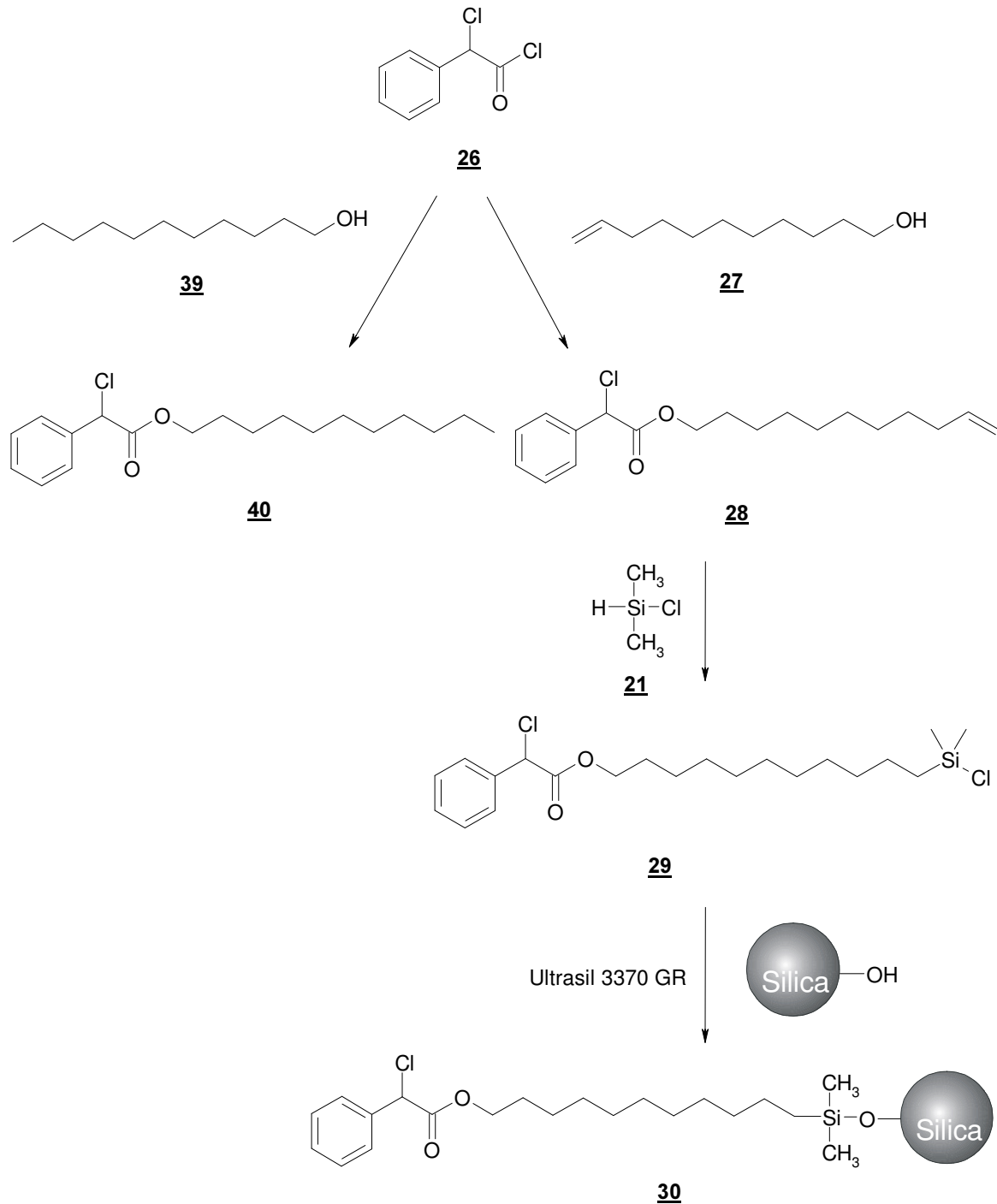


Abb. 7.3: Schema der Darstellung des immobilisierten ATRP-Initiators **30** für die Polymerisation von der Oberfläche und des freien Initiators **40**

7.1.2 Durchführung der Synthesen

Zur Darstellung der ATRP-Initiatormoleküle **23** und **24** erfolgt im ersten Syntheseschritt die Veresterung von α -Bromisobuttersäurebromid **18** und 2-Propen-1-ol **19** mit Triethylamin in abs. THF (Tetrahydrofuran). Die bei der Reaktion entstehenden Triethylammoniumhydrobromid-Kristalle können abfiltriert werden und das Rohprodukt wird anschließend destillativ unter vermindertem Druck gereinigt. Der Bromisobuttersäureallylester **20** wurde mit einer Ausbeute von 48,8 % als farblose Flüssigkeit erhalten.

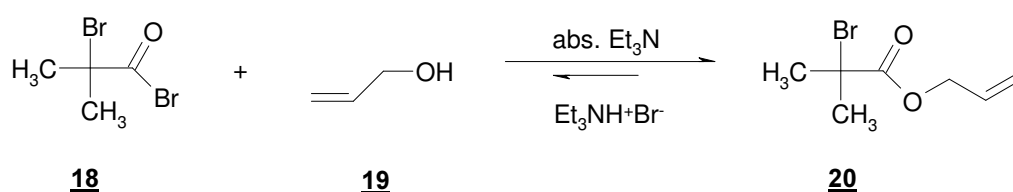


Abb. 7.4: Darstellung von Bromisobuttersäureallylester **20** aus α -Bromisobuttersäurebromid **18** und 2-Propen-1-ol **19**

Für die ATR-Polymerisation von MA und MMA wird als Modellsubstanz der gesättigte Ester **32** (Abb. 7.5) aus α -Bromisobuttersäurebromid **18** und 1-Propanol **31** synthetisiert. Mit dem Bromisobuttersäurepropylester **32** als „freien Initiator“ werden Vergleichsversuche zur „grafting from“-Polymerisation durchgeführt.

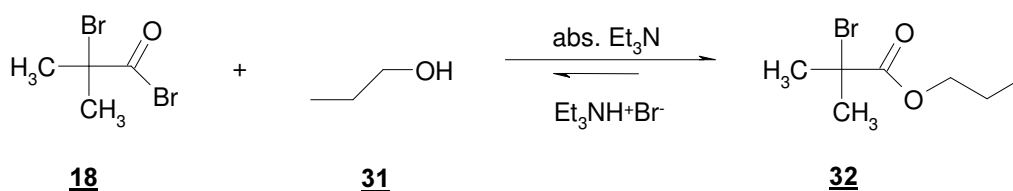


Abb. 7.5: Darstellung von Bromisobuttersäurepropylester **32** aus Bromisobuttersäurebromid **18** und 1-Propanol **31**

Die Reaktion erfolgt nach dem gleichen Syntheseweg wie bei dem ungesättigtem Ester **20** (Abb. 7.4). Es werden 62,9 % des gesättigten Esters **32** als farblose Flüssigkeit erhalten.

Als letzter Syntheseschritt vor der Immobilisierung des Initiators auf der Kieselsäureoberfläche erfolgt die Hydrosilylierung des ungesättigten Esters **20**.

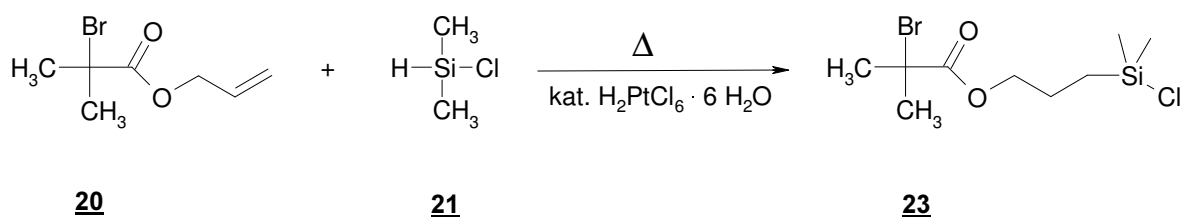


Abb. 7.6: Darstellung von (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlorosilan **23** aus Bromisobuttersäureallylester **20** und Dimethylchlorosilan **21**

Die Reaktion läuft nicht spontan ab, sondern benötigt die Gegenwart eines Katalysator, in diesem Fall Hexachloroplatinsäure. Das Silan **21** wird dabei im Überschuss eingesetzt. Die Reaktion setzt einige Zeit, nachdem der Katalysator zugegeben wurde, ein. Man kann die Reaktion beschleunigen, indem man die Reaktionslösung bis zum Siedepunkt des Silans **21** erwärmt. Die Darstellung des (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlorosilans **23** verläuft dabei quantitativ und der Überschuss an Dimethylchlorosilan **21** kann unter Schutzgas abdestilliert und anschließend wiederverwendet werden. Das Produkt wird in abs. Dichlormethan aufgenommen und unter Schutzgas mittels Säulenfiltration über getrocknetem Natriumsulfat vom Katalysator befreit. Der Silylester **23** wird mit einer Ausbeute von 95,6 % als hellgelbes Öl erhalten.

Die nachfolgende Reaktion erfolgt nach dem gleichen Prinzip wie die Darstellung von (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlorosilan **23**. Nach der Zugabe des Dimethylethoxysilans wird das Reaktionsgemisch unter Rühren für 4 Stunden unter Rückfluss auf 80 °C erhitzt; das Silan **24** wird mit einer Ausbeute von 98,0 % als hellgelbes Öl erhalten.

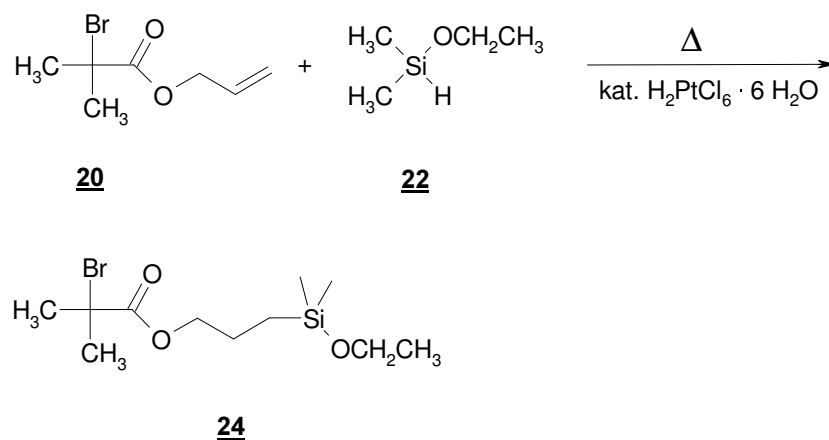


Abb. 7.7: Darstellung von (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylethoxysilan (BIDS) **24** aus Bromisobuttersäureallylester **20** Dimethylethoxysilan **22**

Zur Darstellung des ATRP-Initiatormoleküls **28** erfolgt im ersten Syntheseschritt die Veresterung von 2-Chlor-2-phenylessigsäurechlorid **26** mit 10-Undecen-1-ol **27**.

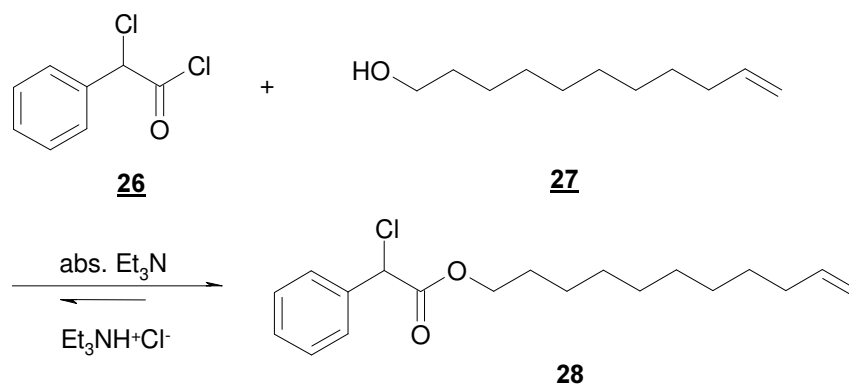


Abb. 7.8: Darstellung von 2-Chlor-2-phenylessigsäure(10'-undecenyl)ester **28** aus 2-Chlor-2-phenylessigsäurechlorid **26** und 10-Undecen-1-ol **27**

Bei der Veresterung dient Triethylamin nicht nur als Base, um den gebildeten Chlorwasserstoff abzufangen, sondern auch als Katalysator. Mit Triethylamin reagiert das Säurechlorid zu einem gewissen Teil über ein intermediär gebildetes Keten zum Ester **28**. Mittels Säulenfiltration mit Petrolether und Essigsäureethylester (100:1; v:v) wird der 2-Chlor-2-phenylessigsäure(10'-undecenyl)ester **28** gereinigt und mit einer Ausbeute von 50,0 % als farblose Flüssigkeit erhalten.

Der gesättigte Ester, Modellschubstanz **40**, wird aus dem Säurechlorid **26** und Undecanol **39** hergestellt (Abb. 7.9). Die ATRP-Polymerisation mit dem freien Initiator **40** dient dazu, um Vergleichswerte für das Molekulargewicht und die Polydispersitäten für die Polymerisation mit Styrol von der Oberfläche aus zu erhalten.

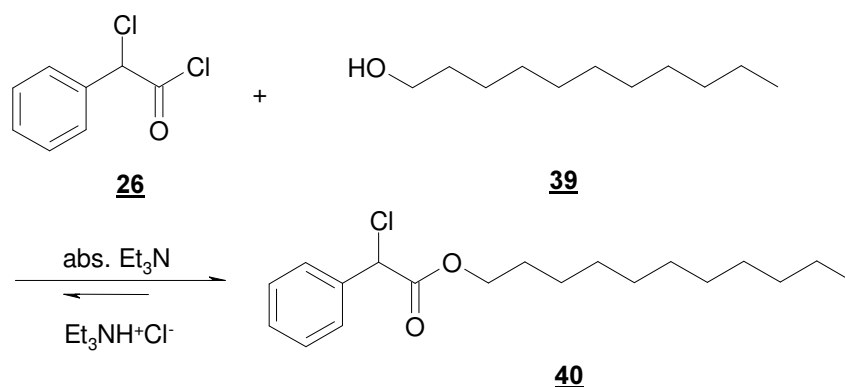


Abb. 7.9: Darstellung von 2-Chlor-2-phenylessigsäureundecylester **40** aus 2-Chlor-2-phenylessigsäurechlorid **26** und Undecanol **39**

Die bei der Reaktion entstehenden Triethylammoniumchlorid-Kristalle können abfiltriert werden, das Rohprodukt wird anschließend säulenchromatographisch gereinigt. Der 2-Chlor-2-phenylelessigsäureundecylester **40** wird mit einer Ausbeute von 69,6 % als farblose Flüssigkeit erhalten.

Durch Hydrosilylierung des ungesättigten Esters **28** mit Dimethylchlorsilan **21** wird anschließend die Chlorsilylankergruppe in das Molekül eingeführt (Abb. 7.10).

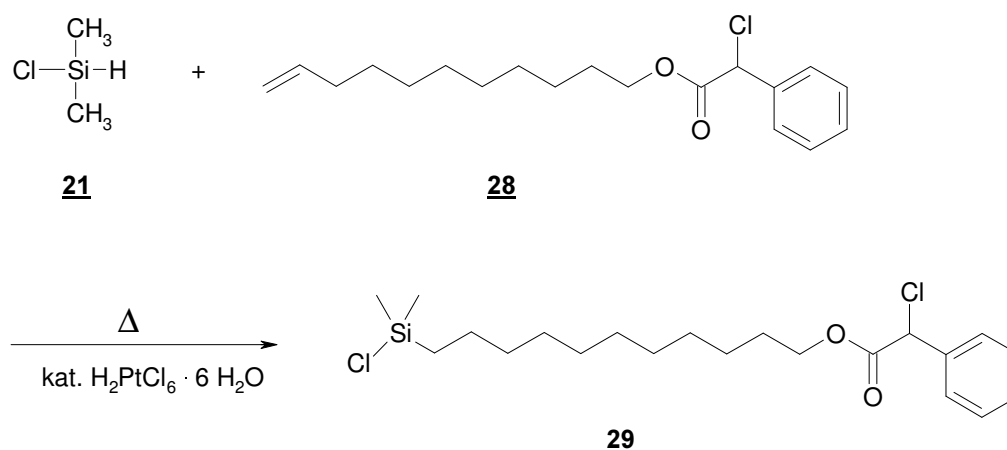


Abb. 7.10: Darstellung von 2-Chlor-2-phenylelessigsäure(11'-chlordimethylsilyl)undecylester **29** aus 2-Chlor-2-phenylelessigsäure(10'-undecenyl)ester **28** und Dimethylchlorsilan **21**

Der Reaktionsweg erfolgt nach dem gleichen Schema wie bei der Darstellung von (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlorsilan **23** aus Bromisobuttersäureallylester **20** und Dimethylchlorsilan **21** (Abb. 7.6; S. 68) beschrieben. Der Silylester **29** wird mit einer Ausbeute von 95,3 % als hellgelbes Öl erhalten.

7.2 Immobilisierung von (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlorsilan **23** auf Ultrasil 3370 GR

Die Anbindung des ATRP-Initiators **23** auf Ultrasil 3370 GR erfolgt durch Zugabe einer Lösung des Chlorsilans **23** zu einer Kieselsäuresuspension mittels basenkatalytischer Kondensation mit den Oberflächensilanolgruppen des Substrates. Die Reaktion muss unter Feuchtigkeitsausschluss und unter Schutzgas durchgeführt werden, da das reaktive Chlorsilan **23** sofort mit Wasser reagiert. Als Lösungsmittel dient abs. THF, als Base wird Triethylamin (Et_3N)

eingesetzt. Der bei der Kondensationsreaktion entstehende Chlorwasserstoff setzt sich mit dem Triethylamin zu in THF unlöslichem Triethylammoniumhydrochlorid um.

Die so modifizierte Kieselsäure wird anschließend durch wiederholtes Suspendieren in verschiedenen Lösungsmitteln und Zentrifugieren von überschüssigem Silan, Triethylamin und Triethylammoniumhydrochlorid befreit.

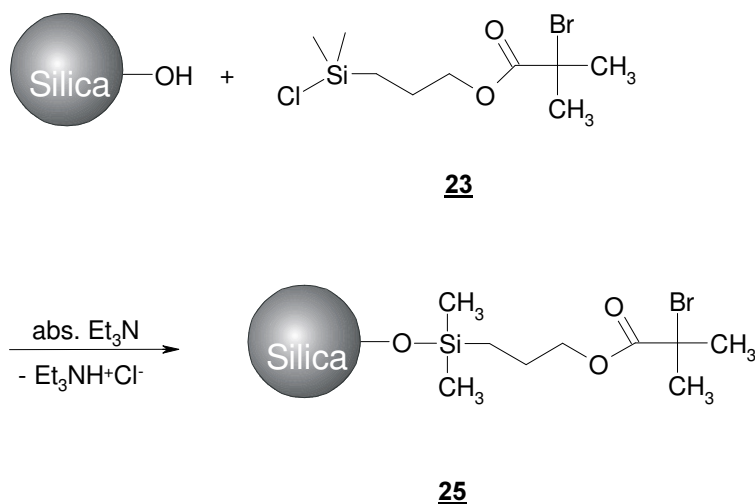


Abb. 7.11: Schematische Darstellung der Immobilisierung des Initiatormoleküls **23** auf der Kieselsäuroberfläche

7.3 Immobilisierung von (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylethoxysilan (**24**) auf monodispersen kolloidalen Silicananopartikel

Die verwendeten kolloidalen Silicananopartikel (Highlink OG 601-31) wurden nach der STÖBER-Methode dargestellt und von der Firma Clariant zur Verfügung gestellt. Diese kolloidalen Partikel sind nur in einem geeigneten Lösungsmittel stabil, d.h. liegen monodispers vor. Die kolloidale Siliciumdioxidlösung besteht aus 29,2 Gew.% Silica, dem Hauptlösungsmittel n-Butylacetat und Propan-2-ol. Bei der Immobilisierungsreaktion stören Alkohole die Reaktion, da die Reaktion zwischen der Halogen- bzw. Wasserstoffendgruppe des Silans nicht mehr ausschließlich mit den Silanolgruppen der Silica-Oberfläche sondern auch mit den OH-Gruppen des Alkohols stattfindet. Das einfache Entfernen des Lösungsmittels ist nicht möglich, da sich in trockener Form Agglomerate bilden, so dass die Partikel nicht wieder aufgelöst werden können. Deshalb wurde zunächst versucht, mit einem Überschuss an Silan die Immobilisierung des Initiators auf der Silica-Oberfläche im originären Lösungsmittel durchzuführen. Dies war jedoch nicht erfolgreich. Daher wurde das Lösungsmittel der kolloidalen

Silicalösung gegen DMF (*N,N*-Dimethylformamid) ausgetauscht. Anschließend konnte der Initiator **24** auf den kolloidalen Silica-Partikeln immobilisiert werden (Abb. 7.12, S. 72). Der für die Anbindung auf Ultrasil 3370 GR verwendete Initiator **23** wird ebenfalls auf den Silica-nanopartikeln immobilisiert. Auch hier dient DMF als Lösungsmittel.

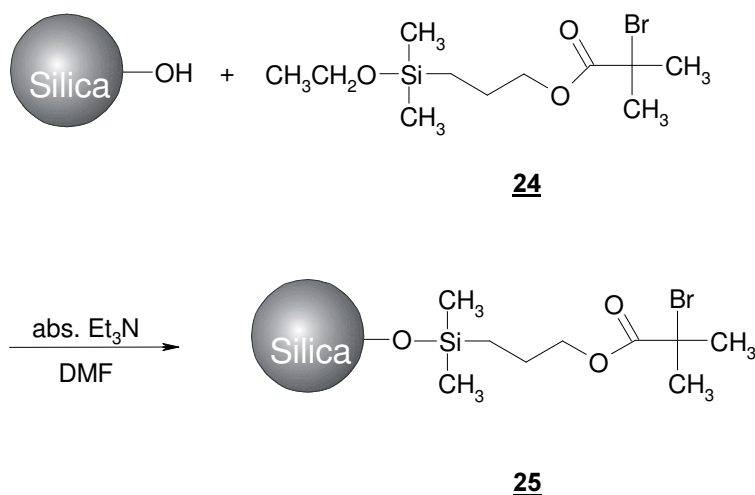


Abb. 7.12: Schematische Darstellung der Immobilisierung von (3-(2-Bromisobutyryl)-propyl)dimethylethoxysilan **24** auf der Oberfläche der Silicananopartikel

7.4 Immobilisierung von 2-Chlor-2-phenylessigsäure(11'-chlordimethylsilyl)undecylester **29** auf Ultrasil 3370 GR

Die Anbindung des ATRP-Initiators **29** auf Ultrasil 3370 GR erfolgt nach dem in Kapitel 7.2 (S. 71; Immobilisierung von (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlorsilan **23** auf Ultrasil 3370 GR) beschriebenen Syntheseweg.

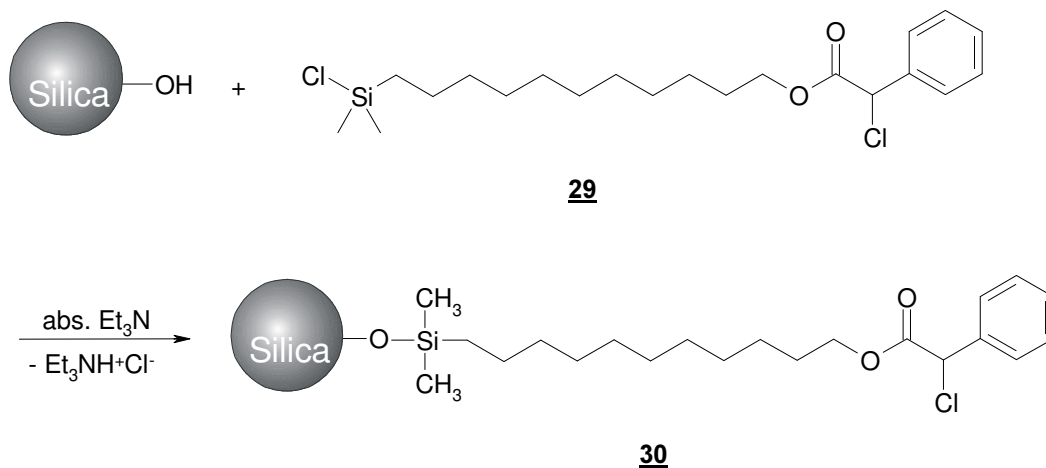
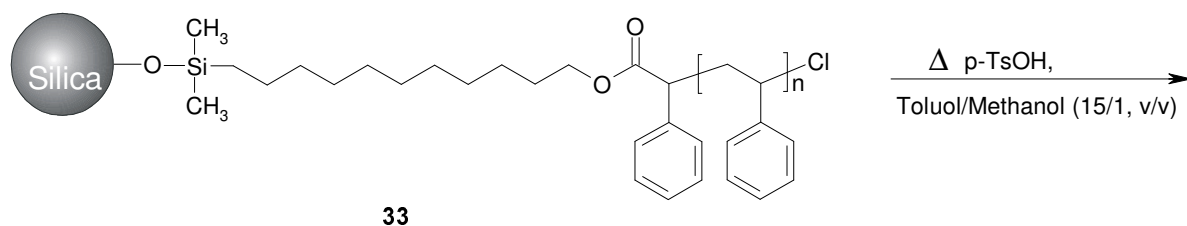
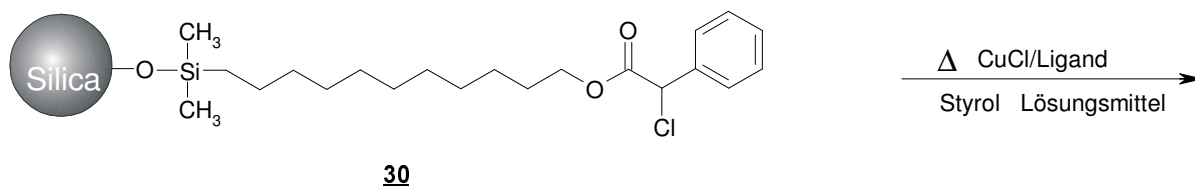


Abb. 7.13: Immobilisierung des Initiatormoleküls **29** auf der Kieselsäureoberfläche

7.5 Abspaltung des Polymers von der Silica-Oberfläche

7.5.1 Einleitung

Für die ATR-Polymerisation mittels „grafting from“-Technik auf Ultrasil 3370 GR werden unterschiedliche Monomere verwendet. Für die Synthese des hydrophoben Blocks werden Styrol, Methylacrylat, Methylmethacrylat und n-Butylacrylat eingesetzt (Abb. 7.14 und Abb. 7.15). Als Monomer für den hydrophilen Block kommt 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat zum Einsatz.



+ evtl. freies Poly(styrol) bedingt durch thermische Initiierung
(wird abgetrennt)

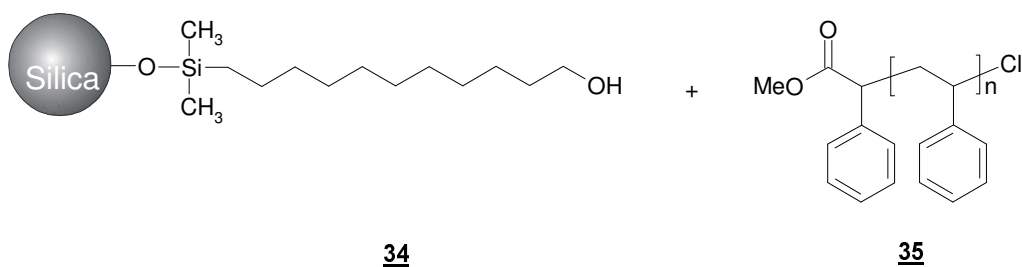


Abb. 7.14: ATR-Polymerisation des 1. Blocks mittels „grafting from“-Technik unter Verwendung von Styrol als Monomer und Abspaltung des Blocks mittels säurekatalytischer Umesterung

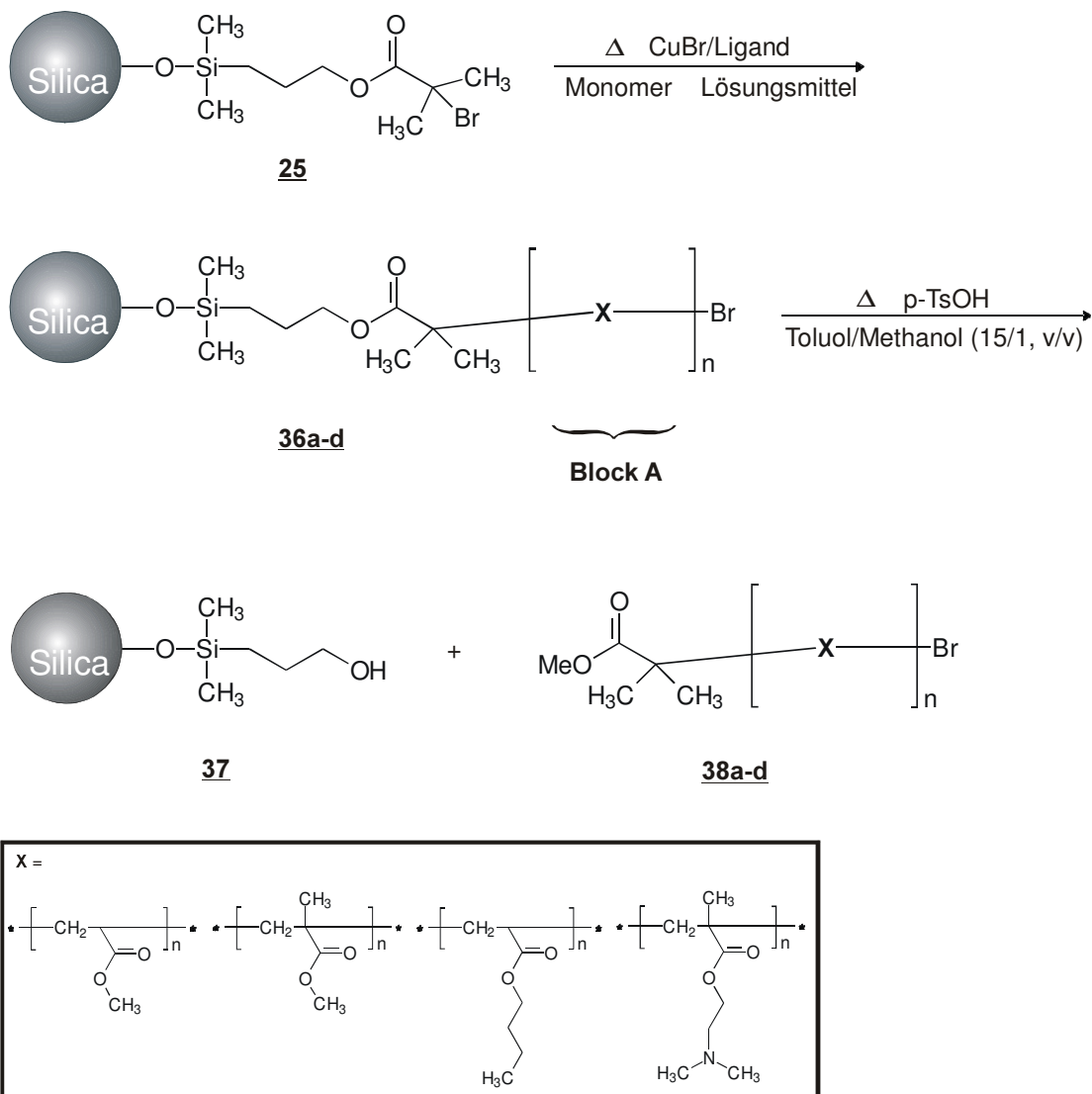


Abb. 7.15: ATR-Polymerisation des 1. Blocks mittels „grafting from“-Technik unter Verwendung von MA, MMA, BA und DMAEMA als Monomere und Abspaltung des Blocks mittels säurekatalytischer Umesterung

Um das Polymer auf der Kieselsäureoberfläche mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) charakterisieren zu können, muss es vorher von der Oberfläche abgespalten werden. Dies wird durch die im Initiatorrest enthaltene Estergruppierung möglich. Durch säurekatalytische Umesterung kann das gepfropfte Polymer leicht abgespalten werden.

Die Belegungsmasse der Kieselsäure [g/g Silica] bzw. die Belegung in Massen-% mit Poly(styrol) bzw. Poly(X) wird über den Gewichtsverlust bei der Thermogravimetrischen Analyse ermittelt (siehe nachfolgende Kapitel). Dabei muss berücksichtigt werden, dass nach der säurekatalytischen Umesterung ein Initiatorrest **34** bzw. **37** (Abb. 7.14 und Abb. 7.15) auf

der Kieselsäuroberfläche verbleibt. Der prozentuale Anteil des Initiatorrestes auf der Oberfläche kann über die molare Masse des Restes bestimmt werden und wird von der Gesamtgewichtsabnahme der Probe bei der TGA-Analyse subtrahiert. Bei einem hohem Molekulargewicht des aufgepfropften Polymers kann der prozentuale Anteil des am Silicas verbleibende Initiatorrestes aber vernachlässigt werden.

7.6 Charakterisierung

7.6.1 Charakterisierung mittels Infrarotspektroskopie

Abb. 7.16 zeigt das IR-Spektrum des auf der Kieselsäure immobilisierten Esters **25** zusammen mit den Spektren der unmodifizierten Kieselsäure Ultrasil 3370 GR und dem Bromisobuttersäureallylester **20**. In Abb. 7.17 (S. 77) sind die IR-Spektren des Silylesters **29** und der modifizierten Kieselsäure **30** dargestellt. Anhand dieser Spektren sollen die für diese Verbindungen charakteristischen Schwingungen erläutert werden.

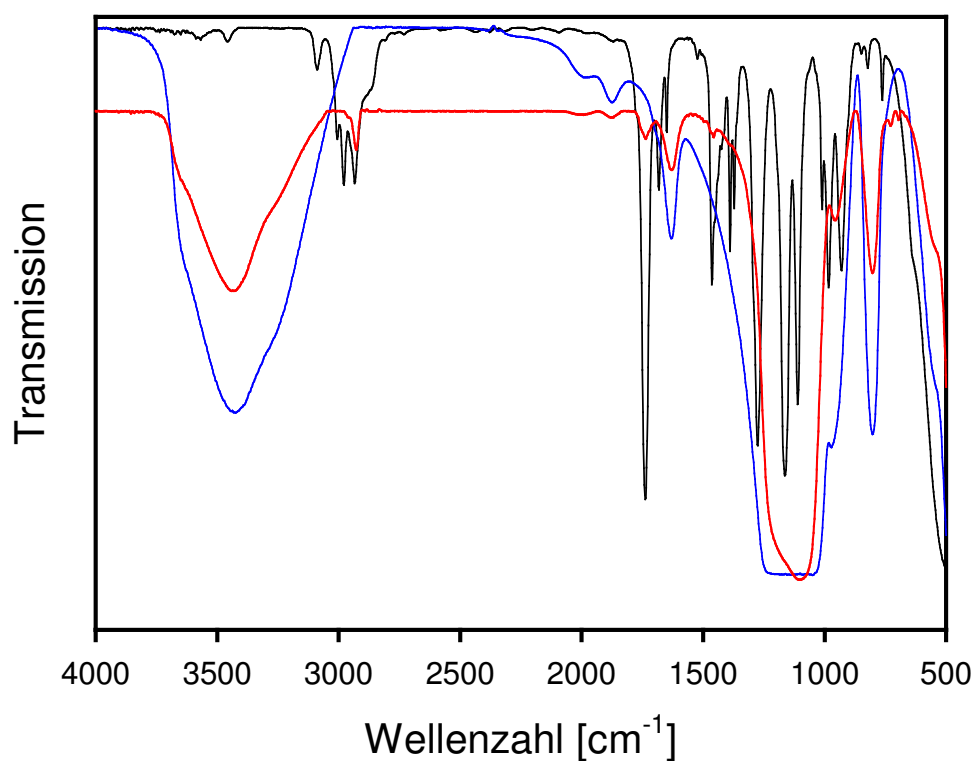


Abb. 7.16: Infrarotspektren von Ultrasil 3370 GR (—), auf Ultrasil 3370 GR immobilisierter Ester **25** (—) und Bromisobuttersäureallylester **20** (—)

In Tabelle 7.1 sind die charakteristischen Absorptionsbanden des Bromisobuttersäureallylesters **20** (—) und des auf Ultrasil 3370 GR immobilisierten Esters **25** (—) (siehe Abb. 7.16, S. 75) aufgeführt. Die Absorptionsbanden des Bromisobuttersäureallylesters **20**, die aliphatische CH₂-Valenzschwingung bei 2932 cm⁻¹ und die aliphatische C=O-Valenzschwingung bei 1737 cm⁻¹ werden im Spektrum des auf Ultrasil 3370 GR immobilisierten Esters **25** wiedergefunden.

Die restlichen charakteristischen Banden des Esters **20**, wie die Valenzschwingung der C-O-Einfachbindung bei 1163 cm⁻¹ werden von der durch die Si-O-Si-Gerüstschwingung hervorgerufenen breiten Bande zwischen 1000 und 1250 cm⁻¹ der Kieselsäure überdeckt (Tab. 7.1, gelb markiert).

Tab. 7.1: Charakteristische Absorptionsbanden des Bromisobuttersäureallylesters **20** und des immobilisierter Ester **25**

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingungsart	20	25
3088	aliphatische CH ₂ -Valenzschwingung	+	-
2978	aliphatische CH ₂ -Valenzschwingung	++	0
2932	aliphatische CH ₂ -Valenzschwingung	++	+
1737	aliphatische C=O-Valenzschwingung	+++	+
1464	asymmetrische CH-Deformationsschwingung (CH ₃)	++	+
1276	C-O-Valenzschwingung	+++	-
1163	C-O-Valenzschwingung	+++	-

- = nicht vorhanden, 0 = sehr schwach, + = schwach, ++ = mittel, +++ = stark

Ein Vergleich der charakteristischen Absorptionsbanden des 2-Chlor-2-phenylessigsäure(11'-chlorodimethylsilyl)undecylesters **29** (—) mit denen des immobilisierten Initiators **30** (—) (Abb. 7.17, S. 77) ist in Tab. 7.2 aufgeführt.

Auch hier können charakteristische Banden des Esters (Verbindung **29**), nämlich die aliphatischen CH₂-Valenzschwingungen bei 2926 und 2855 cm⁻¹ und die aliphatische C=O-Valenzschwingung bei 1737 cm⁻¹ im Spektrum des immobilisierten Initiators **30** (—) wiedergefunden werden. Weitere für den Ester **29** charakteristische Banden bei 1282, 1255 und 1163 cm⁻¹ werden auch hier von den breiten Banden der ausgeprägten Si-O-Si-Gerüstschwingungen des Silikats überdeckt (Abb. 7.17).

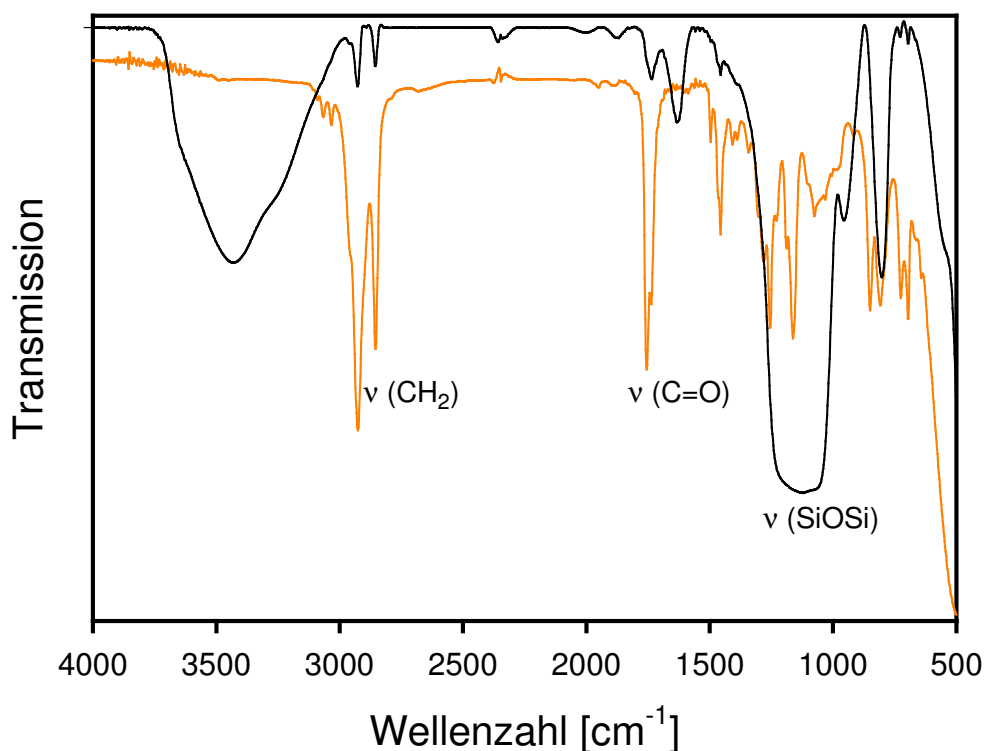


Abb. 7.17: Infrarotspektren von dem auf Ultrasil 3370 GR immobilisierten Ester **30** (—) und 2-Chlor-2-phenylessigsäure(11'-chlordimethylsilyl)undecylester **29** (—)

Tab. 7.2: Charakteristische Absorptionsbanden des 2-Chlor-2-phenylessigsäure(11'-chlordimethylsilyl)undecylesters **29** und des immobilisierter Ester **30**

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingungsart	29	30
2926	aliphatische CH ₂ -Valenzschwingung	+++	+
2855	aliphatische CH ₂ -Valenzschwingung	+++	+
1755	aliphatische C=O-Valenzschwingung	+++	+
1455	asymmetrische CH-Deformationsschwingung (CH ₃)	++	+
1282	C-O-Valenzschwingung	+++	-
1255	aliphatische Si-Methyl-Valenzschwingung	+++	-
1163	C-O-Valenzschwingung	+	-

- = nicht vorhanden, + = schwach, ++ = mittel, +++ = stark

Die breite Bande zwischen 3000 und 3800 cm⁻¹ in den Spektren des auf der Kieselsäure immobilisierten Esters **25** (—) (Abb. 7.16, S. 76), des immobilisierten Esters **30** (—) (Abb. 7.17) und der reinen Kieselsäure (—) (Abb. 7.16) lässt sich auf die Streckschwingung

assoziierter OH-Gruppen, bzw. auf OH-Gruppen an der Oberfläche zurückführen. Diese Restfeuchte lässt sich trotz intensiver Trocknung nicht vollständig entfernen, wodurch es wahrscheinlich zu einer Konkurrenzreaktion des Silans **23** bzw. **29** bei der Immobilisierung kommt (Abb. 7.11, S. 71 und Abb. 7.13, S. 72). Diese Problematik kann durch den Einsatz eines Überschusses an Silan bei der Reaktion umgangen werden (exp. Teil, Kap. 10.2.9 f., S. 187 f.).

7.6.2 Charakterisierung mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA)

Die Berechnung der Initiatorkonzentration auf der Silica-Oberfläche ist mit Hilfe der Thermogravimetrischen Analyse auf einfachem Weg möglich. Die genaue Kenntnis der Initiatorkonzentration ist notwendig, da für die erfolgreiche Durchführung der ATRP die Verhältnisse von Initiator zu Katalysator und Monomer genau eingestellt werden müssen. Die molare Belegung der Kieselsäure mit Initiator $\delta_{\text{Initiator}}$ [mmol/g Silica] und die Belegungsmasse mit Polymer δ_{Polymer} [g Polymer/g Silica] bzw. die Belegung des Silicas mit Polymer in Massen-% kann aus dem Massenverlust der mit Initiator bzw. mit Polymer belegten Kieselsäureprobe unter Berücksichtigung des Blindwertes und des verbleibenden organischen Restes auf der Kieselsäuroberfläche (siehe Abb. 7.14 und Abb. 7.15) berechnet werden.

Der Gewichtsverlust bei der Blindprobe der Kieselsäure lässt sich auf eingelagerte Feuchtigkeit zurückführen. Neben der Belegungsmasse δ lässt sich mit Hilfe der spezifischen Oberfläche O_{spez} der Kieselsäure auch die Flächendichte Γ berechnen.^[98]

$$\Gamma = \frac{\delta}{O_{\text{spez}}} \quad 7.1$$

Unter Annahme einer quadratischen Kieselsäuroberfläche lässt sich der mittlere Ankerabstand d aus Γ zwischen zwei Anbindungsstellen berechnen (N_A = Avogadrokonstante):^[98]

$$d = \sqrt{\frac{1}{\Gamma \cdot N_A}} \quad 7.2$$

Tab. 7.3: Ergebnisse der Berechnung der Belegungsmasse, der Flächendichte und des mittleren Ankerabstands für die auf Ultrasil 3370 GR immobilisierten Initiatoren **23** (**I 1**) und **29** (**I 2**) (Abb. 7.18)

Probe	spezifische Oberfläche O_{spez} [m^2/g]	molare Belegung $\delta_{\text{initiator}}$ [mmol/g Silica]	Flächendichte Γ [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]	mittlerer Ankerabstand d [nm]
I 1	165	0,251	1,52	1,05
I 2		0,264	1,60	1,02

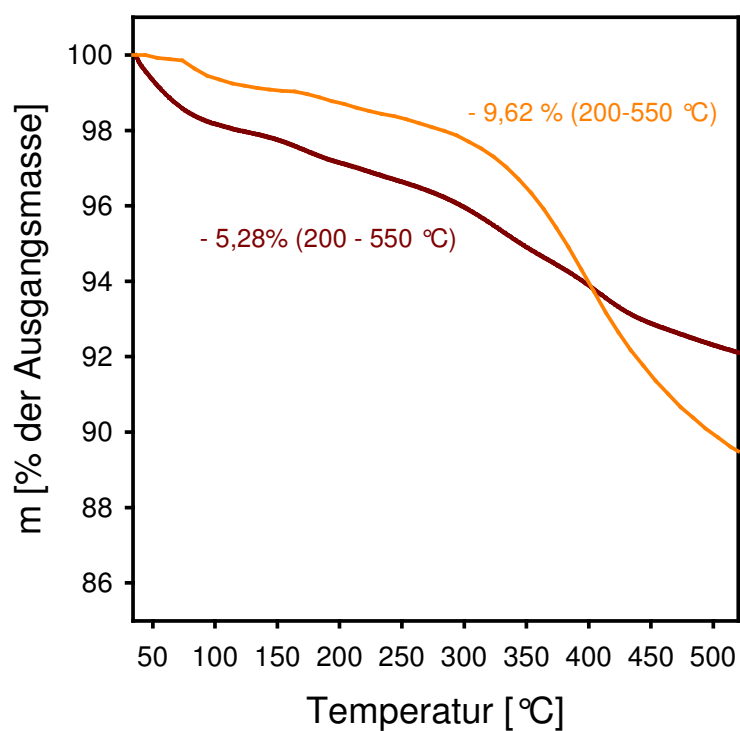


Abb. 7.18: TGA-Kurve von Ultrasil 3370 GR mit Initiator (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlorsilan **23** (**I 1**) und mit Initiator 2-Chlor-2-phenylelessigsäure(11'-chlor-dimethylsilyl)undecylester **29** (**I 2**)

Tab. 7.4: Ergebnisse der Berechnung der Belegungsmasse, der Flächendichte und des mittleren Ankerabstands für die auf Highlink OG 601-31 immobilisierten Initiatoren **23** (**I 3**, **I 4**) und **24** (**I 5**) (Abb. 7.19)

Probe	spezifische Oberfläche O_{spez} [m^2/g]	molare Belegung $\delta_{\text{Initiator}}$ [mmol/g Silica]	Flächendichte Γ [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]	mittlerer Ankerabstand d [nm]
I 3	300	0,191	0,64	1,61
I 4		0,218	0,73	1,50
I 5		0,365	1,22	1,17

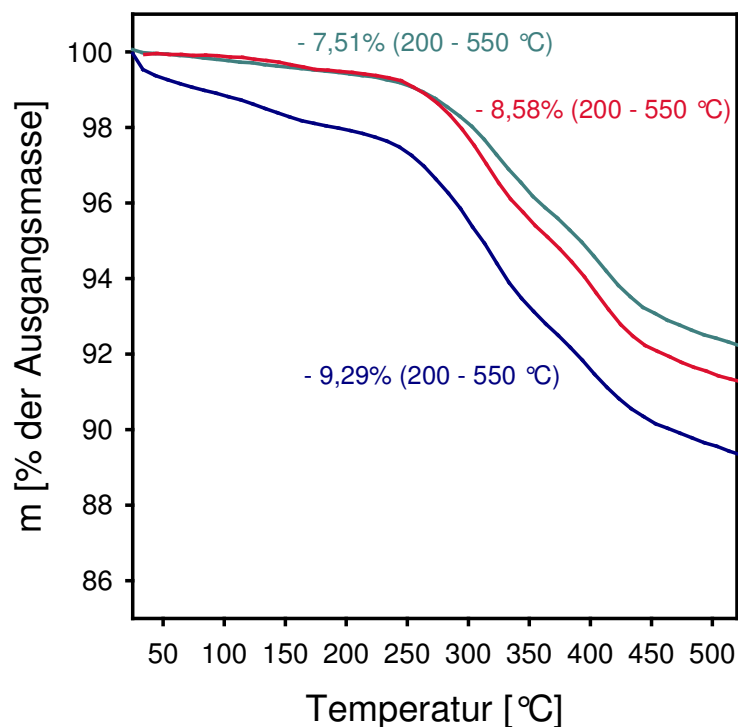


Abb. 7.19: TGA-Kurven von Highlink OG 601-31 mit immobilisiertem Initiator (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlorsilan **23** (**I 3** und **I 4**) und (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylethoxysilan (BIDS) **24** (**I 5**)

Die molare Belegung mit Initiator **23** weist für Ultrasil 3370 GR und Highlink OG 601-31 Werte von 0,191 bis 0,365 mmol/g Silica auf (Tab. 7.3 und Tab. 7.4). Für den Initiator **29** konnte eine Belegungsmasse von 0,264 mmol/g Silica erzielt werden. Wie die zweifache Durchführung der Belegungsexperimente mit dem Initiator **23** zeigt (**I 3** und **I 4** in Tab 7.4 und

in Abb. 7.19), lässt sich die Belegung der Kieselsäure unter Berücksichtigung der methodischen Streuung der TGA-Untersuchungen relativ gut reproduzieren. Die in den beiden Experimenten ermittelten molaren Belegungen $\delta_{\text{Initiator}}$ weichen lediglich um 12,4 % voneinander ab. Die Ergebnisse für die auf Ultrasil 3370 GR immobilisierten Initiatoren **23** und **29** (Tab. 7.3, **I 1** und **I 2**) weichen um nur 4,9 % voneinander ab. Dies lässt den Schluss zu, dass die Initiatorstruktur wie die Spacereinheit (C11-Einheit; Abb. 7.13, S. 72) bei **29** für die maximal erzielbare Belegungsmasse nicht relevant ist. Für die Immobilisierung auf dem Silica wurde jeweils ein Überschuss an Initiator **23** bzw. **29** eingesetzt, da, wie bereits erwähnt, Feuchtigkeitsreste auf der Oberfläche der Kieselsäure zu Nebenreaktionen führen können. Die mit (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlorsilan **23** und 2-Chlor-2-phenylethylsäure(11'-chlordimethylsilyl)undecylester **29** erzielten Belegungsmassen entsprechen somit wahrscheinlich der unter diesen Bedingungen maximal erreichbaren Belegung der Kieselsäure mit Initiator.

Für die Belegungsmasse von Highlink OG 601-31 mit (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylethoxysilan **24** wird ein deutlich höherer Wert von 0,365 mmol/g Silica erreicht (**I 5** Tab. 7.4). Während der Immobilisierung auf der Silica-Oberfläche ist eine Nebenreaktion durch die Kondensation zweier Initiatormoleküle **24** nicht auszuschließen (Abb. 7.20).

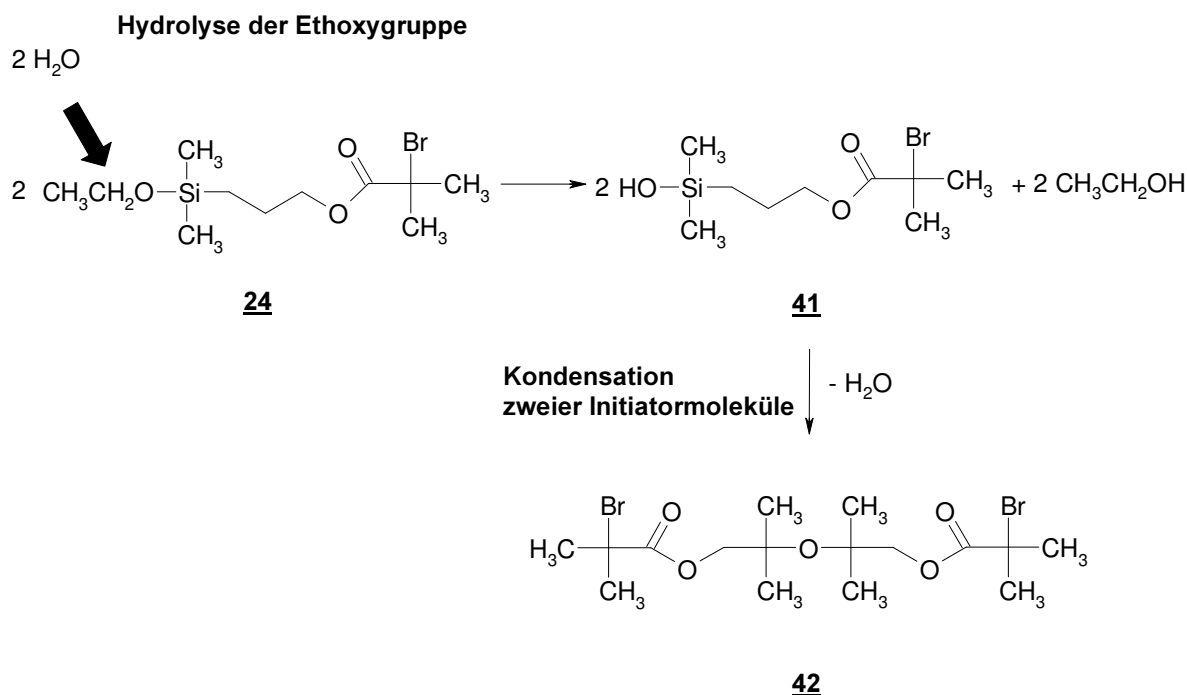


Abb. 7.20: Kondensation zweier Ethoxysilaninitiatormoleküle **24**

Da eine Aufreinigung der Highlink-Partikel mittels Zentrifugation aufgrund ihrer kolloidalen Löslichkeit nicht möglich war, konnten möglicherweise durch die alternativ gewählte Aufreinigungsmethode (wiederholtes Lösen und Ausfällen der initiatormodifizierten Partikel, siehe experimenteller Teil, Kap. 10.2.11, S. 188) nicht alle kondensierten Initiator-moleküle abgetrennt werden. Dies hätte zur Folge, dass die kondensierten Anteile des Initiators **24** zwar mittels TGA erfasst werden, aber für die nachfolgende ATR-Pfropfpolymerisation nicht zur Verfügung stehen und somit die effektive Belegung mit Initiator niedriger ist, als angegeben.

Mit Hilfe des Partikeldurchmessers bzw. des Radius r und der daraus berechneten Kugel-fläche F (Gl. 7.3) sowie der Flächendichte Γ und der Avogadrokonstante N_A lässt sich die Anzahl der Ankerstellen auf einer Kugeloberfläche berechnen (Gl. 7.4).

$$F_{\text{Kugel}} = 4 \pi r^2 \quad 7.3$$

$$\text{Anzahl der Ankerstellen} = \Gamma \cdot N_A \cdot F_{\text{Kugel}} \quad 7.4$$

Daraus ergeben sich die in Tab. 7.5 eingetragenen Werte für die Anzahl der Ankerstellen.

Tab. 7.5: Ergebnisse der Berechnung des mittleren Ankerabstands und der Anzahl der Ankerstellen für die auf Ultrasil 3370 GR immobilisierten Initiatoren **23** (I 1) und **29** (I 2) und für die auf Highlink OG 601-31 immobilisierten Initiatoren **23** (I 3, I 4) und **24** (I 5)

Probe	Kieselsäure	Durchmesser Primärpartikel [nm]	Flächendichte Γ [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]	Anzahl der Ankerstellen
I 1	Ultrasil 3370 GR	14*	1,52	564
I 2			1,60	594
I 3	Highlink OG 601-31	9	0,64	98
I 4			0,73	112
I 5			1,22	187

* liegen agglomeriert vor

Für die auf Ultrasil 3370 GR angebondenen Initiatoren **23** und **29** ergeben sich 564 (**I 1**) bzw. 594 (**I 2**) tatsächlich belegte Ankerplätze. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Fällungskieselsäure Ultrasil 3370 GR zum größten Teil agglomeriert vorliegt. Für die kleineren Highlink-Partikel ergeben sich entsprechend der geringeren Kugelfläche auch weniger Ankerstellen. Für den immobilisierten Initiator **23** werden 98 (**I 3**) bzw. 112 (**I 4**) und für den Initiator **24** 187 (**I 5**) Ankerplätze berechnet.

Die Ergebnisse für die Anzahl der angebondenen Initiatorketten werden in Kap. 8.2.4 (S. 135) mit den für der Anzahl der angebondenen Polymerketten verglichen und weiter diskutiert.

7.6.3 Charakterisierung der auf der Silica-Oberfläche angebondenen Polymerblöcke mittels DSC

In Abb. 7.21 sind die DSC-Kurven des an Highlink-Partikel angebondenen Poly(n-butylacrylat)s sowie des abgespaltenen PBA aufgetragen (Probe Nano-PBA.2).

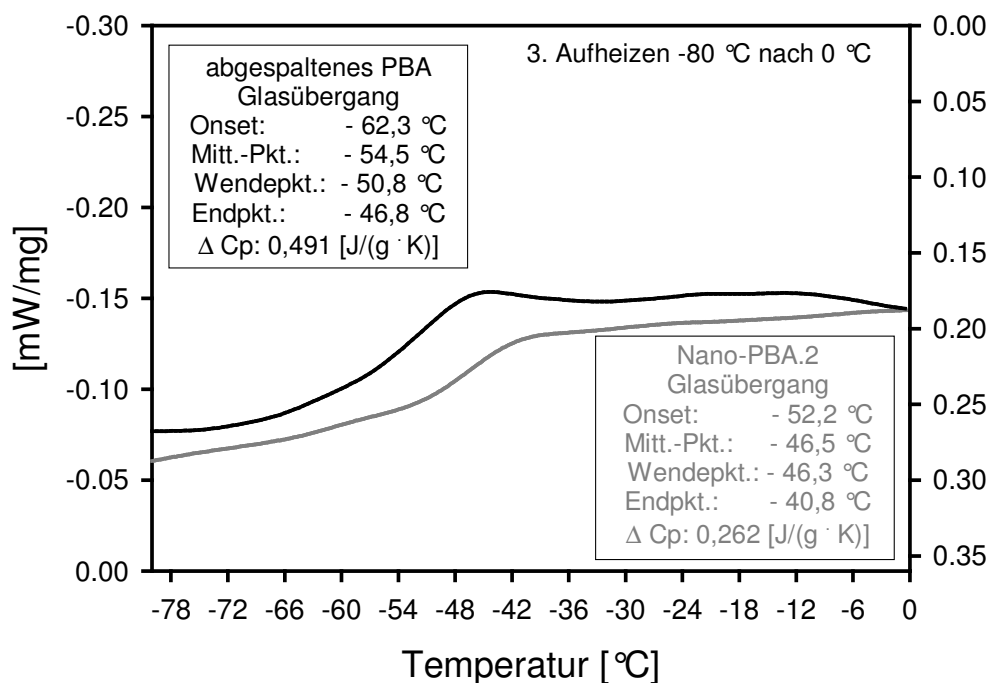


Abb. 7.21: DSC-Kurven des auf Highlink OG 601-31 angebondenen (—) und abgespaltenen Poly(n-butylacrylat)s (—)

Dabei ergibt sich für das abgespaltene PBA eine deutliche niedrigere Glasübergangstemperatur T_g . Legt man den Wert für den Wendepunkt zugrunde, so ergibt sich für das abgespaltene PBA eine Glasübergangstemperatur von $-50,8\text{ °C}$ im Vergleich zu einer Glasübergangstemperatur von $-46,3\text{ °C}$ bei dem an die Silica-Oberfläche angebundenen PBA. Diese Beobachtung ist wahrscheinlich auf die geringere Mobilität der angebundenen Polymerketten im Vergleich zu den freien Ketten zurückzuführen. Die Differenz zwischen den Glasübergangstemperaturen von freiem und angebundenem Polymer wird nach Literaturangaben mit einer Erniedrigung des Silicafüllgrades bzw. mit einer Erhöhung der Belegungsmasse geringer.^[83, 99]

Dies kann auch für andere auf der Silica-Oberfläche angebundene Polymere bestätigt werden. Bei der Probe Nano-PBA.2 (Belegungsmasse $1,68\text{ g PBA/g Silica}$) beträgt die Differenz der Glasübergangstemperaturen $4,5\text{ °C}$, während die Differenz bei der mit Poly(methylacrylat) beschichteten Probe Nano-PMA.1 nur $2,0\text{ °C}$ beträgt (Belegungsmasse $1,71\text{ g PMA/g Silica}$). Bei dieser Probe liegt T_g für das angebundene Polymer bei $15,9\text{ °C}$, während das abgespaltene PMA eine T_g von $13,9\text{ °C}$ aufweist.

7.7 Übersicht über die durchgeführten ATR-Pfropfpolymerisationen mittels „grafting from“-Technik

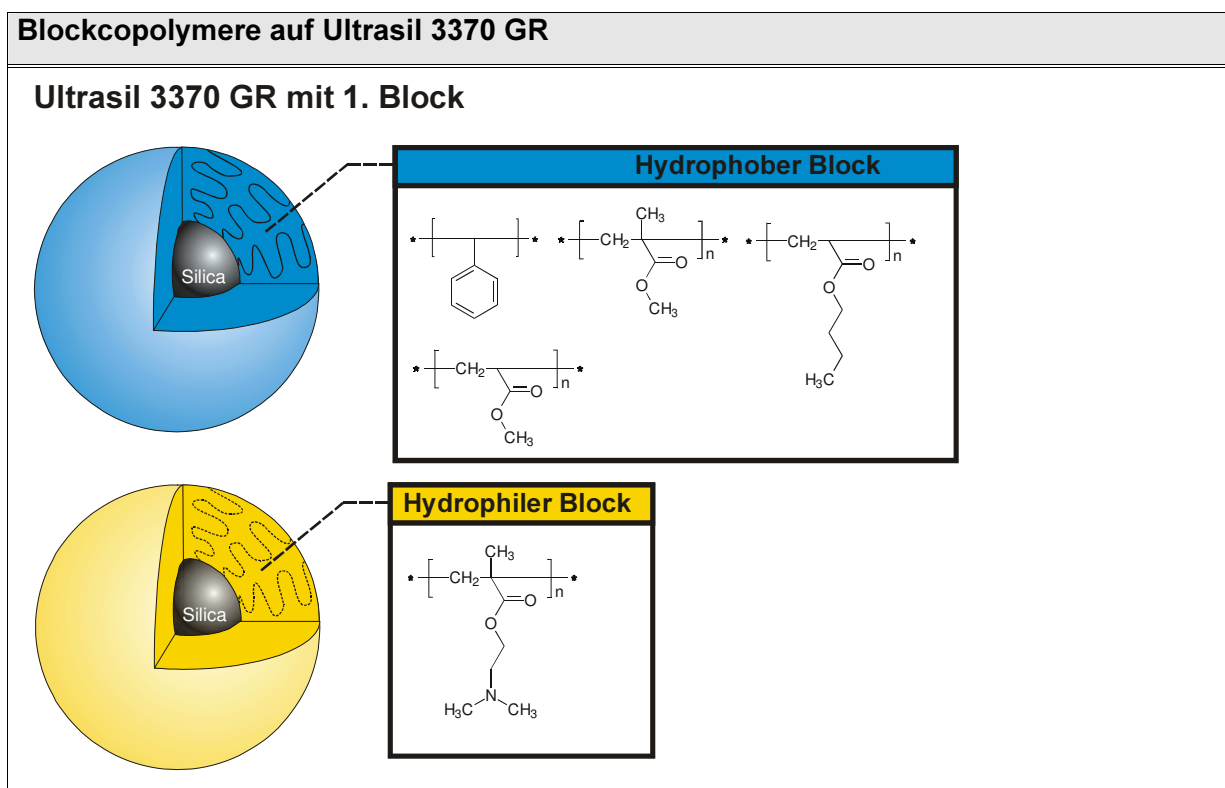
7.7.1 Einleitung

Nachfolgend sind die im Rahmen dieser Arbeit mittels ATR-Pfropfpolymerisation dargestellten anorganisch/organischen Hybridmaterialien unter Verwendung von Ultrasil 3370 GR und Highlink OG 601-31 tabellarisch zusammengefasst. Die dabei erzielten Ergebnisse werden gesondert in den Kapiteln 8.2 und 8.3 (S. 95 f.) diskutiert.

7.7.2 ATR-Pfropfpolymerisationen unter Verwendung von Ultrasil 3370 GR

Für die Synthese des hydrophoben Blocks werden als Monomere Styrol, Methylacrylat (MA), Methylmethacrylat (MMA) und n-Butylacrylat (BA) eingesetzt. Als Monomer für den hydrophilen Block wird 2- (Dimethylamino)ethylmethacrylat (DMAEMA) verwendet.

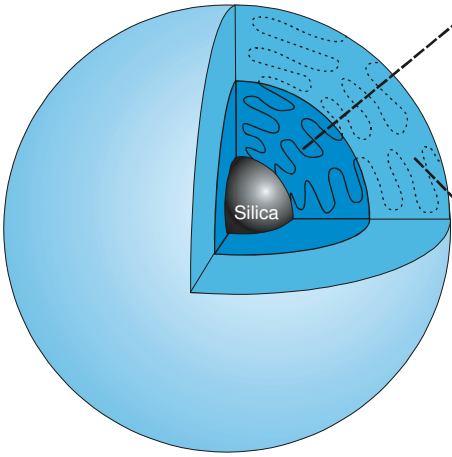
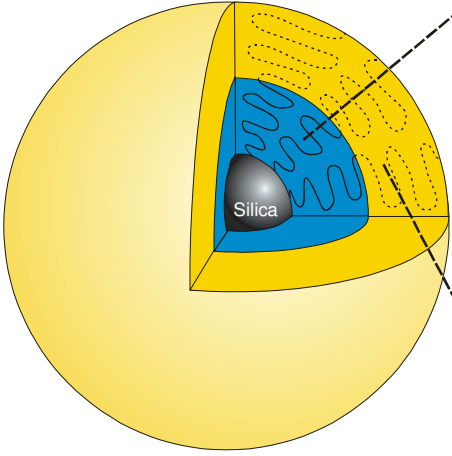
Tab. 7.6: ATR-Polymerisation des ersten Blocks unter Verwendung unterschiedlicher Monomere auf Ultrasil 3370 GR



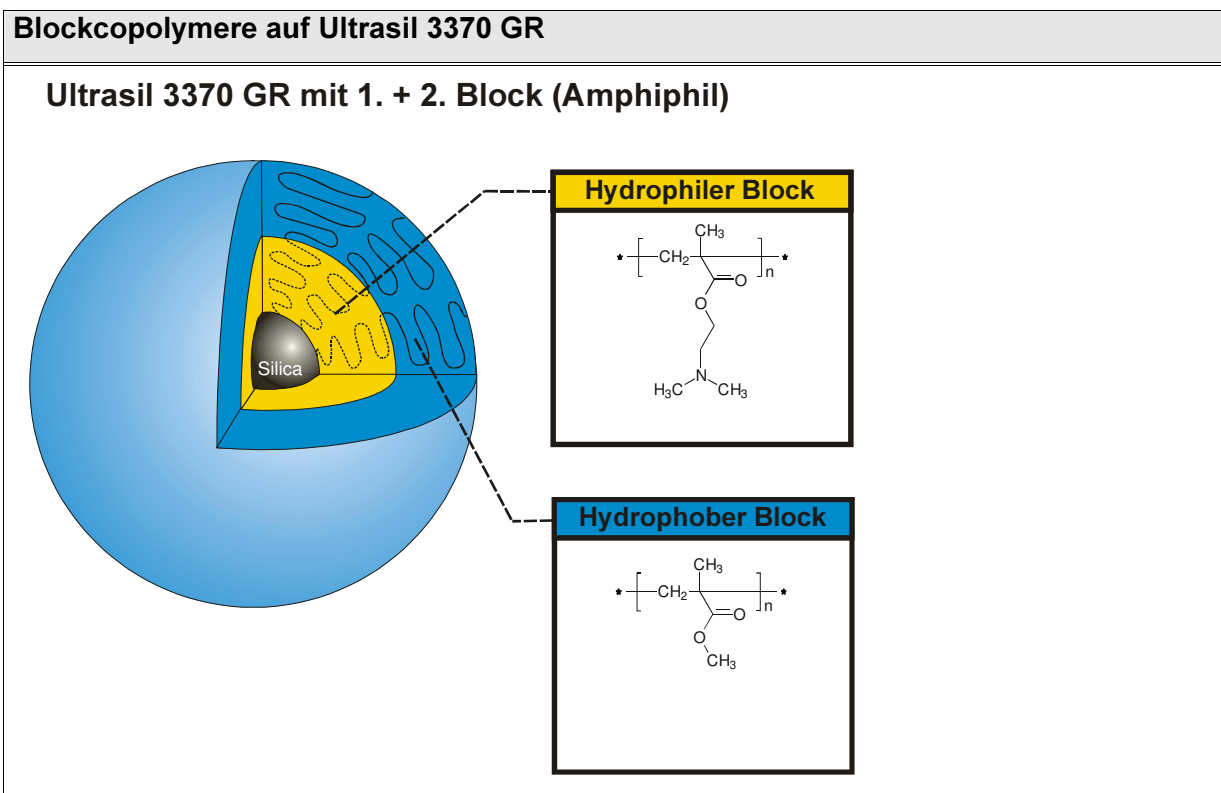
Die so synthetisierten Blöcke auf Ultrasil 3370 GR dienen als Makroinitiator zur Anbindung eines zweiten Polymerblocks. Zur Herstellung eines Silica-Blockcopolymer aus zwei hydrophoben Blöcken wird Silica-Poly(methylacrylat) als Makroinitiator für die ATR-Polymerisation des zweiten Blocks unter Verwendung von Methylacrylat und Methylmethacrylat eingesetzt. Weiterhin wird Silica-Poly(methylmethacrylat) als Makroinitiator mit den Monomeren Methylacrylat und n-Butylacrylat polymerisiert.

Amphiphile AB-Blockcopolymer werden mit Silica-Poly(methylmethacrylat) bzw. Silica-Poly(2-(dimethylaminoethylmethacrylat)) als Makroinitiator und DMAEMA bzw. MMA hergestellt (Tab. 7.7, S. 86)

Tab. 7.7: ATR-Polymerisation des zweiten Blocks unter Verwendung unterschiedlicher Makroinitiatoren auf Ultrasil 3370 GR

Blockcopolymerer auf Ultrasil 3370 GR											
<p>Ultrasil 3370 GR mit 1. + 2. Block</p> 											
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th colspan="2" style="background-color: #0070C0; color: white; text-align: center;">1. Hydrophober Block</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: middle;"> $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\text{C}=\text{O}} \right]_n$ </td> <td style="text-align: center; vertical-align: middle;"> $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}=\text{O}}} \right]_n$ </td> </tr> <tr> <th colspan="2" style="background-color: #0070C0; color: white; text-align: center;">2. Hydrophober Block</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: middle;"> $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\text{C}=\text{O}} \right]_n$ </td> <td style="text-align: center; vertical-align: middle;"> $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\text{C}=\text{O}} \right]_n$ </td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: middle;"> $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}=\text{O}}} \right]_n$ </td> <td style="text-align: center; vertical-align: middle;"> $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{C}=\text{O}} \right]_n$ </td> </tr> </tbody> </table>		1. Hydrophober Block		$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\text{C}=\text{O}} \right]_n$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}=\text{O}}} \right]_n$	2. Hydrophober Block		$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\text{C}=\text{O}} \right]_n$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\text{C}=\text{O}} \right]_n$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}=\text{O}}} \right]_n$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{C}=\text{O}} \right]_n$
1. Hydrophober Block											
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\text{C}=\text{O}} \right]_n$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}=\text{O}}} \right]_n$										
2. Hydrophober Block											
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\text{C}=\text{O}} \right]_n$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\text{C}=\text{O}} \right]_n$										
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}=\text{O}}} \right]_n$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{C}=\text{O}} \right]_n$										
<p>Ultrasil 3370 GR mit 1. + 2. Block (Amphiphil)</p> 											
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="background-color: #FFD700; color: black; text-align: center;">Hydrophober Block</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: middle;"> $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}=\text{O}}} \right]_n$ </td> </tr> <tr> <th style="background-color: #FFD700; color: black; text-align: center;">Hydrophiler Block</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: middle;"> $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}=\text{O}} \right]_n$ </td> </tr> </tbody> </table>		Hydrophober Block	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}=\text{O}}} \right]_n$	Hydrophiler Block	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}=\text{O}} \right]_n$						
Hydrophober Block											
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}=\text{O}}} \right]_n$											
Hydrophiler Block											
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}=\text{O}} \right]_n$											

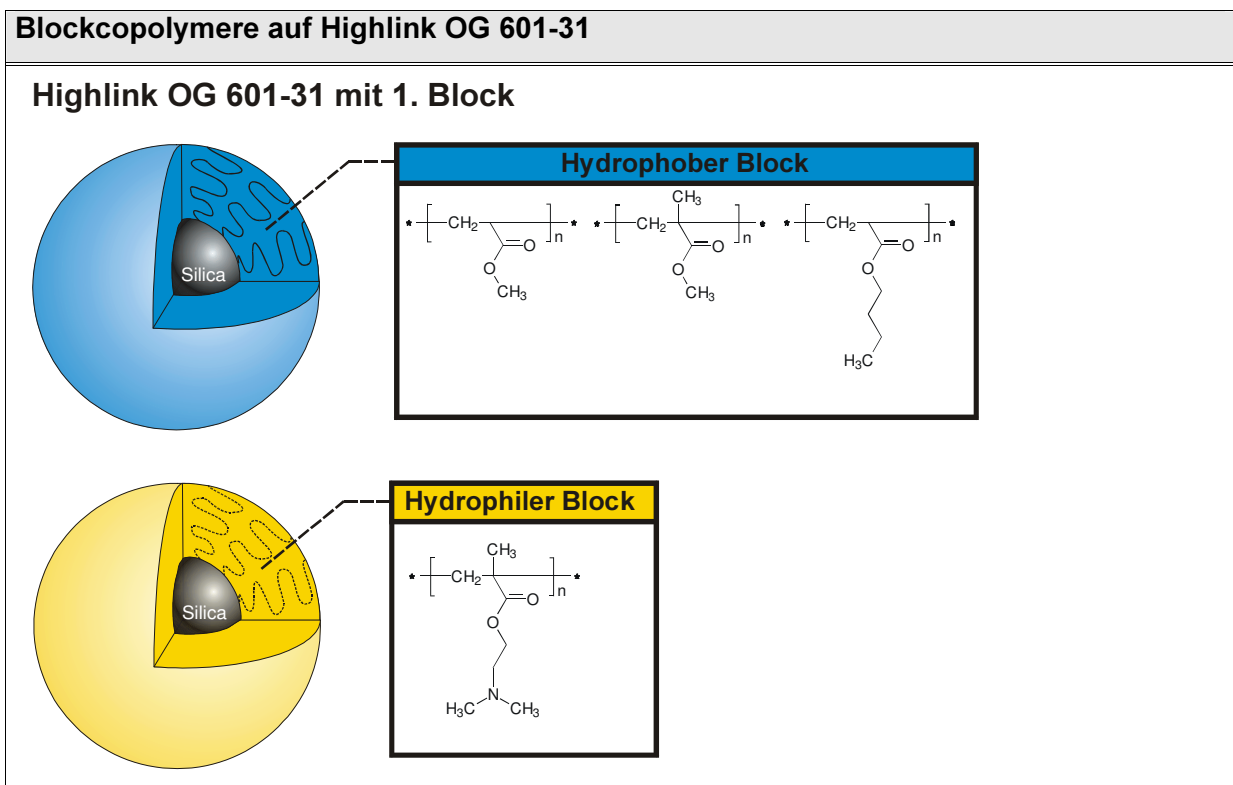
Fortsetzung Tab. 7.7: ATR-Polymerisation des zweiten Blocks unter Verwendung unterschiedlicher Makroinitiatoren auf Ultrasil 3370 GR



7.7.3 ATR-Pfropfpolymerisationen unter Verwendung von Highlink OG 601-31

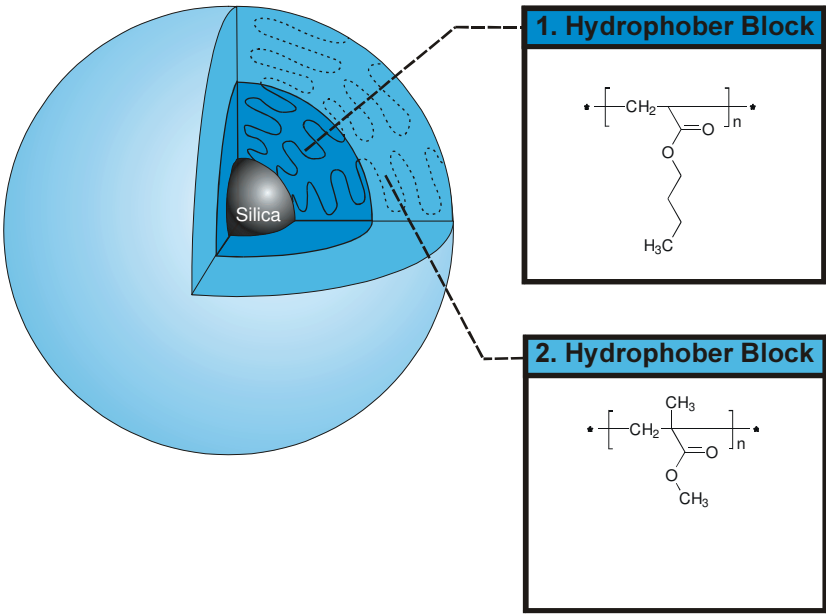
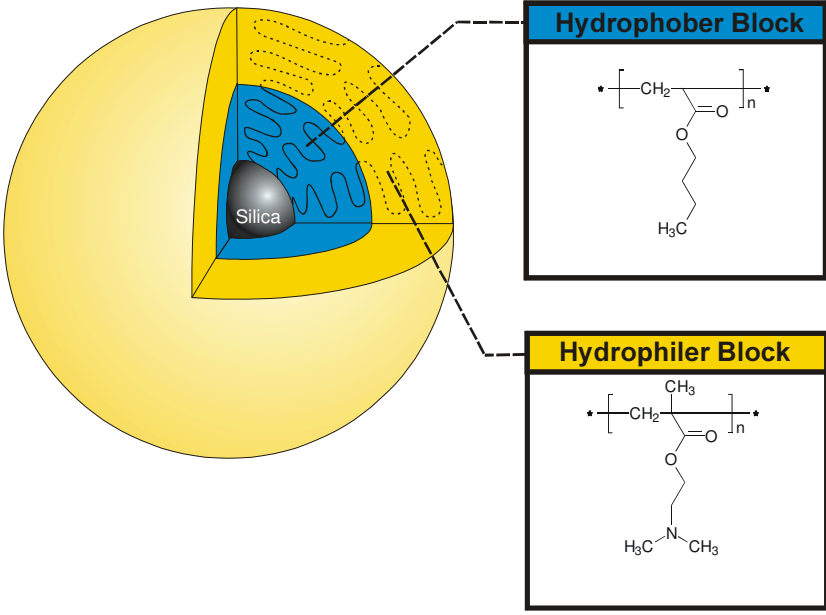
Für die ATR-Pfropfpolymerisation des ersten Blocks werden als Monomere für den hydrophoben Block Methylacrylat (MA), Methylmethacrylat (MMA), n-Butylacrylat (BA) und 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat (DMAEMA) für den hydrophilen Block verwendet.

Tab. 7.8: ATR-Polymerisation der ersten Blocks unter Verwendung unterschiedlicher Monomere auf Highlink OG 601-31



Für die Herstellung des Silica-AB-Blockcopolymers unter Verwendung von Highlink OG 601-31 wird Poly(n-butylacrylat) als Makroinitiator eingesetzt und für den zweiten hydrophoben Block dient Methylmethacrylat für den hydrophilen Block 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat als Monomer.

Tab. 7.9: ATR-Polymerisation des zweiten Blocks unter Verwendung von Poly(n-butylacrylat) als Makroinitiatoren auf Highlink OG 601-31

Blockcopolymeren auf Highlink OG 601-31	
<p>Highlink OG 601-31 mit 1. + 2. Block</p>  <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 45%;"> <p style="background-color: #0070C0; color: white; padding: 2px;">1. Hydrophober Block</p> $\cdot \left[\text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \right]_n \cdot$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 45%;"> <p style="background-color: #0070C0; color: white; padding: 2px;">2. Hydrophober Block</p> $\cdot \left[\text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \cdot$ </div> </div>	
<p>Highlink OG 601-31 mit 1. + 2. Block (Amphiphil)</p>  <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 45%;"> <p style="background-color: #0070C0; color: white; padding: 2px;">Hydrophober Block</p> $\cdot \left[\text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \right]_n \cdot$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 45%;"> <p style="background-color: #FFD700; color: black; padding: 2px;">Hydrophiler Block</p> $\cdot \left[\text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \\ \text{=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right]_n \cdot$ </div> </div>	

8 Ergebnisse

8.1 Übersicht

8.1.1 Übersicht über die Ergebnisse der ATR-Polymerisation des 1. Blocks

Wie bereits in Kapitel 5 (S. 44) ausgeführt wurde, sind für eine optimale Durchführung der ATRP bei unterschiedlichen Monomeren auch verschiedene Katalysatorsysteme erforderlich. Im Rahmen dieser Arbeit wird also für jedes Polymerisationssystem eine geeignete Kombination von Ligand, Lösungsmittel, Temperatur und Polymerisationszeit erarbeitet und in Anlehnung an in der Literatur genannte Bedingungen für die „freie“ ATRP optimiert.

Ein Vergleich der Ergebnisse aus der Literatur mit einem „freien“ Initiator bzw. einem oberflächengebundenem Initiator und eigenen Ergebnissen ist in den Tabellen 8.1 und 8.2 (S. 91 und 92) aufgeführt. Detaillierte Angaben zur kinetischen Auswertung der ATR-Pfropfpolymerisationen sind in den Kapiteln 8.2 und 8.3 (S. 95 f.) dargestellt.

Tab. 8.1: Optimale Bedingungen für die ATR-Pfropfpolymerisation von Blockpolymeren und Vergleich mit Literaturergebnissen, bzw. eigenen Ergebnissen von „freien“ Polymeren unter Verwendung von Ultrasil 3370 GR

Optimale Bedingungen für eigene ATR-Pfropfpolymerisationen							Ergebnisse der ATR-Pfropfpolymerisationen				Literaturergebnisse „freie“ ATRP			Ergebnisse „freie“ ATRP mit strukturanalogenem Initiator			
A	B	C	D														
Monomer	Initiator	Katalysator	Ligand	LM ¹	T [°C]	Verhältnis A:B:C:D	Versuch	Belegung mit Polymer [Massen-%]	M _w /M _n	f	Literatur	M _w /M _n	f	Versuch	Initiator	M _w /M _n	f
Styrol	30	CuCl	Me ₆ TREN	DCB	60	230:1:1:1	PS.1 bis PS 5	19 .. 223	1,28 .. 1,81	0,08 .. 0,44	[74] ²	< 1,3	> 0,9	PS.F1 bis PS.F.3	40	1,17 .. 1,40	0,36 .. 0,58
MA	25	CuBr	Me ₆ TREN	Aceton	60	350:1:1:1	PMA.3 bis PMA.6	116 .. 300	1,16 .. 1,22	0,24 .. 0,61	[75] ^{2,3} [76] ^{2,3}	< 1,2	> 0,7	PMA.F1 bis PMA.F4	32	1,12 .. 1,22	0,58 .. 0,79
MMA	25	CuBr	HMTETA	Aceton	60	300:1:1:1	PMMA.3 bis PMMA.11	35 .. 537	1,18 .. 1,43	0,50 .. 0,73	[78] ³	1,3	> 0,9	PMMA.F1 bis PMMA.F4	32	1,21 .. 1,23	0,30 .. 0,73
BA	25	CuBr	PMDETA	DMF	50	234:1:1:1	PBA.1	136	1,17	0,36	-- ⁵	-- ⁵	-- ⁵				
DMAEMA	25	CuBr	HMTETA	Aceton	60	192:1:1:1	PDMAEMA.1 bis PDMAEMA.3	132 .. 449	1,43 .. 1,68	0,45 .. 0,57	[79] ⁶	< 1,3	< 0,4				

¹ Verhältnis Monomer: LM (2:3, v:v); ² in Substanz; ³ bei RT; ⁴ in γ -Butyrolacton; ⁵ anderes Katalysatorsystem; ⁶ in Dichlorbenzol bei 50 °C

Tab. 8.2: Optimale Bedingungen für die ATR-Pfropfpolymerisation von Blockpolymeren und Vergleich mit Literaturergebnissen, bzw. eigenen Ergebnissen von „freien“ Polymeren unter Verwendung von Highlink OG 601-31

Optimale Bedingungen für eigene ATR-Pfropfpolymerisationen (Silica-Blockpolymer)							Ergebnisse der ATR-Pfropfpolymerisationen				Literaturergebnisse mit oberflächengebundenem Initiator (sphärische Partikel)		
A	B	C	D										
Monomer	Initiator	Katalysator	Ligand	LM	T [°C]	Verhältnis A:B:C:D	Versuch	Belegung mit Polymer [Massen-%]	M _w /M _n	f	Literatur	M _w /M _n	f
BA	<u>25</u>	CuBr	PMDETA	DMF	50	62:1:1:1	Nano-PBA.2	153 .. 168	1,14	0,65	[83]	k. A.	k. A.
							bis Nano-PBA.4				
BA ²	<u>25</u>	CuBr	PMDETA	DMF	50	124:1:1:1	Nano-PBA.6	83 .. 263	1,12	0,73			
							(A bis F)				
MMA	<u>25</u>	CuBr	HMTETA	DMF ¹	60	84:1:1:1	Nano-PMMA.1	124	1,17	0,23	[81]	> 1,6	k. A.
MA	<u>25</u>	CuBr	Me ₆ TREN	DMF ⁴	60	111:1:1:1	Nano-PMA.1	171	1,19	0,39			
DMAEMA	<u>25</u>	CuBr	HMTETA	Aceton ³	60	271:1:1:1	Nano-DMAEMA.1	370	1,55	0,69			

¹ Verhältnis Monomer : LM (2:7, v:v); ² kinetische Untersuchung; ³ Verhältnis Monomer : LM (2:3, v:v); ⁴ Verhältnis Monomer : LM (1:3, v:v); k. A. = keine Angaben

8.1.2 Übersicht über die Ergebnisse der ATR-Polymerisation des 2. Blocks

Die Ergebnisse der optimierten ATR-Pfropfpolymerisationen zur Synthese von AA-, AB- und BA-Blockcopolymeren (hydrophob und amphiphil) auf Ultrasil 3370 GR bzw. Highlink OG 601-31 sind in Tabelle 8.3 (S. 94) aufgeführt. Alle möglichen Permutationen der unterschiedlichen Blöcke konnten im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht realisiert werden. Die durchgeführten Versuche werden in den Kapiteln 8.2 f. (Ultrasil 3370 GR) und 8.3 f. (Highlink OG 601-31) eingehend diskutiert.

Tab. 8.3: Optimale Bedingungen für die ATR-Pfropfpolymerisation von Blockcopolymeren unter Verwendung von Ultrasil 3370 GR bzw. Highlink OG 601-31 (letzte Zeile) und Vergleich mit Literaturergebnissen

Optimale Bedingungen für eigene ATR-Pfropfpolymerisationen (Silica-Blockcopolymeren)							Ergebnisse der ATR-Pfropfpolymerisationen				Literaturergebnisse „freie“ ATRP		
A	B	C	D										
2. Block Monomer	1. Block Makroinitiator	Kataly- sator	Ligand	LM ¹	T [°C]	Verhältnis A:B:C:D	Versuch	Belegung mit Polymer [Massen-%]	M _w /M _n	f	Literatur	M _w /M _n	f
MA	PMA.3	CuBr	Me ₆ TREN	Aceton	60	300:1:1:1	PMA-PMA.1	346	1,32		n. b.	n. b.	n. b.
MA	1. PMMA.10 2. PMMA.11	CuBr	Me ₆ TREN	Aceton	50	1680:1:1:1	1. PMMA-PMA.3 2. PMMA-PMA.1; PMMA-PMA.2	1. 481 2. 411, 521	1. 1,20 2. 1,31; 1,19		1. [84] 2. [53]	1) 1,15 2) 1,15	k. A.
BA	PMMA.11	CuBr	HMTETA	Aceton	60	600:1:1:1	PMMA-PBA.1		1,31		[71]	1,15	k. A.
DMAEMA	1. PMMA.3 2. PMMA.13 3. PMMA.10	CuBr	HMTETA	Aceton	60	1. 1200:1:1:1 2. 1200:1:1:1 3. 2066:1:1:1	1. PMMA- PDMAEMA.1; PMMA- PDMAEMA.2 2. PMMA-PDMAEMA.3 3. PMMA-PDMAEMA.4	1. 2376, 1015 2. 358 3. 616	1. 1,35; 1,29 2. 1,48 3. 1,36		1. [87], [86] 2. [84] 3. [84]	1. 1,10 .. 1,18 2. 1,14	1. >> 1 2. k. A.
MMA	PDMAEMA.1	CuBr	HMTETA	Toluol DMF	60	116:1:1:1	PDMAEMA-PMMA.1 PDMAEMA-PMMA.3	471 663	1,45 1,48		n. b. n. b.	n. b. n. b.	n. b. n. b.
MMA ³	Nano-PBA.4	CuBr	HMTETA	Aceton	60	563:1:1:1	Nano-PBA-PMMA.1 und Nano-PBA-PMMA.2	329 und 290	1,27 und 1,26	0,23 und 0,24	[85] ²	1,26	k. A.

¹ Verhältnis Monomer : LM (2:3, v:v); ² statistisches Copolymer; ³ auf Highlink OG 601-31; n. b. = nicht bekannt; k. A. = keine Angaben

8.2 Synthese des 1. Blocks

8.2.1 Vorbemerkungen

Wichtig für die erfolgreiche Durchführung der ATR-Pfropfpolymerisationen ist, dass die Initiator-modifizierte Kieselsäure in dem verwendeten Lösungsmittel möglichst gleichmäßig verteilt vorliegt, damit möglichst alle auf der Oberfläche immobilisierten Initiator-moleküle während der Polymerisation zur Verfügung stehen und das Polymer homogen auf der Oberfläche wachsen kann.^[100]

Alle Versuche wurden als Einzelexperimente durchgeführt, ein Vergleich der einzelnen Versuchsergebnisse miteinander ist also nur mit Einschränkungen möglich. Daher werden die Ergebnisse in einigen Fällen nicht mit einer in der Literatur üblichen graphischen Darstellung ausgewertet, sondern qualitativ bewertet.

8.2.2 Synthese des 1. Blocks auf Ultrasil 3370 GR

8.2.2.1 Verwendung von Styrol als Monomer

Die ATR-Polymerisation von Styrol gehört zu den in der Literatur am besten beschriebenen Systemen. Problematisch bei der ATR-Polymerisation von Styrol ist die Bildung von freiem, thermisch initiiertem Poly(styrol) (Abb. 3.9, S. 21), welches vor der Untersuchung des auf der Kieselsäureoberfläche angebondenen Poly(styrol)s durch Soxhlet-Extraktion abgetrennt werden muss. Durch die Verwendung von Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin (Me_6TREN) als Ligand ist es möglich, die Polymerisationstemperatur auf 60 °C zu senken und somit die Bildung von thermisch initiiertem, freiem PS zu reduzieren. Mit 2,2'-Bipyridin, welches üblicherweise bei der ATR-Polymerisation von Styrol eingesetzt wird, muss hingegen bei einer wesentlich höheren Temperatur von 110 °C gearbeitet werden.

Eine in der Literatur übliche Auftragung für die kinetische Auswertung der ATR-Polymerisation ist die Auftragung von $\ln([M]_0/[M]_t)$ über die Zeit. Diese Darstellung erscheint bei der ATR-Pfropfpolymerisation von Styrol nicht sinnvoll, da die Abnahme der Monomerkonzentration durch zwei parallel ablaufende Teilreaktionen bedingt ist, nämlich die Polymerisation auf der Oberfläche und die thermisch initiierte Polymerisation in der Lösung. Für die Auswertung der ATR-Pfropfpolymerisation von Styrol wird folglich eine Auftragung

des Umsatzes von freiem und abgespaltenen Poly(styrol) über der Zeit gewählt.¹ Der Umsatz für das freie Poly(styrol) wird aus der Auswaage des ausgefällten Polymers aus der Soxhlet-Extraktion in Relation zum insgesamt eingesetzten Monomer berechnet. Der Umsatz des abgespaltenen Poly(styrol)s wird aus den Ergebnissen der TGA-Analyse berechnet.

Eine weitere in der Literatur gebräuchliche Darstellungsweise ist die Auftragung des Molekulargewichtes über den Umsatz. Diese Auftragung wird auch für die Darstellung der Molekulargewichtsentwicklung mit steigendem Umsatz (Teilreaktionen) gewählt.

Zur Einstellung der optimalen Versuchsbedingungen (Tab. 8.1, S. 91) wurde das Lösungsmittel variiert, wobei die besten Ergebnisse mit Dichlorbenzol (DCB) erzielt wurden (Tab. 8.4 und 8.5, S. 97). Wie aus Tabelle 8.5 ersichtlich ist, wird durch den Einsatz anderer Lösungsmittel keine Verringerung der Polydispersität des angebundenen Poly(styrol)s erzielt. Bei der Verwendung von Xylol, Diphenylether (DPE) und Propylencarbonat (PC) liegen die Polydispersitäten sogar deutlich höher als bei der Verwendung von Dichlorbenzol. Ein Grund dafür ist, dass der Katalysatorkomplex in Lösungsmitteln wie z.B. Diphenylether (PS.7) und Propylencarbonat (PS.8) heterogen vorliegt und daher bei der ATR-Polymerisation nur bedingt zur Verfügung steht.

Bei der Verwendung von Aceton, bei dem das Katalysatorsystem homogen verteilt ist, wird bei einer Polymerisationsdauer von 4 h eine Polydispersität von 1,59 mit einem Molekulargewicht von 5.640 g/mol und einem Umsatz von 10,6 % für das auf der Oberfläche angebundene PS erreicht. Die Polydispersität liegt damit im Bereich des in Dichlorbenzol durchgeführten Pfropfexperiments PS.1 (Tab. 8.4), jedoch wird deutlich mehr freies Poly(styrol) (38,3 %) als angebundenes Poly(styrol) (10,6 %) erhalten. Daher ist Aceton als Lösungsmittel für die ATR-Pfropfpolymerisation von Styrol weniger gut geeignet als Dichlorbenzol.

¹ Als abgespaltenes Poly(styrol) wird im Folgenden das nach der säurekatalytischen Abspaltung von der Silica-Oberfläche erhaltene Poly(styrol) bezeichnet.

Tab. 8.4: Molekulargewicht, Polydispersität und Umsatz von freiem und abgespaltenem Poly(styrol) aus der ATR-Pfropfpolymerisation auf Ultrasil 3370 GR unter Verwendung von Dichlorbenzol und Me₆TREN

Ver- such	Zeit [h]	freies PS			abgespaltenes PS			
		M _n [g/mol]	M _w /M _n	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
PS.1	6	4.370	1,27	11,3	5.850	1,50	6,8	60
PS.3	8	12.900	1,48	11,7	13.230	1,75	24,9	188
PS.5	11,5	14.900	1,48	16,2	18.150	1,81	27,4	202
PS.2	6	3.630	1,25	-	2.520	1,28	0,88	19
PS.4	8	14.800	1,32	8,7	9.430	1,69	17,2	127

Die farblich unterlegten Tabelleneinträge stellen zeitlich dicht beieinanderliegende Experimente dar

Tab. 8.5: Molekulargewicht, Polydispersität und Umsatz von freiem und abgespaltenem Poly(styrol) aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel und Me₆TREN

Ver- such	Zeit [h]	LM	LM:M	freies PS			abgespaltenes PS			
				M _n [g/mol]	M _w /M _n	Um- satz [%]	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Um- satz [%]	Belegung mit Polymer [Mas- sen-%]
PS.6	6	Xylol	1 : 1	10.730	1,39	-	6.313	1,72	14,7	118
PS.7	6	DPE	1 : 1	21.300	1,43	-	11.040	2,13	28,4	232
PS.8	6	PC	1 : 1	20.200	1,38	3,7	14.000	2,77	26,8	206
PS.9	6	Toluol	2 : 3	12.600	1,39	9,6	6.190	1,80	19,9	149
PS.10	4	Aceton	2 : 3	5.470	1,33	38,3	5.640	1,59	10,6	86

In Abbildung 8.1 sind die Umsätze des freien und des abgespaltenen Poly(styrol)s als Funktion der Zeit aufgetragen. Hierbei wurden zeitlich eng aufeinanderfolgende Experimente verwendet (grün unterlegte Ergebnisse in Tab. 8.4).

Der Umsatz an abgespaltenem Poly(styrol) steigt von 6,8 % bei einer Polymerisationsdauer von 6 h auf 27,4 % bei 11,5 h. Bei 6 h Polymerisationsdauer wird noch mehr freies PS gebil-

det (11,3 %) als auf der Oberfläche angebundenes (6,8 %). Bereits nach 8 h Reaktionsdauer überwiegt der Anteil an angebundenem PS (24,9 % gegenüber 11,7 % an freiem PS). Im Anfangsstadium der ATR-Pfropfpolymerisation (bis zu einer Polymerisationszeit von etwa 6 h) werden also mehr Polymerketten in Lösung als auf der Oberfläche gebildet. Im weiteren Verlauf der Reaktion überwiegt dann der Polymeranteil auf der Oberfläche. Dies deutet darauf hin, dass im Anfangsstadium der Polymerisation die Initiierung auf der Oberfläche verzögert ist. Der Umsatz des angebundenen Poly(styrol)s sollte mit der Zeit einen logarithmischen Verlauf nehmen. Dies ist aber nicht der Fall (siehe Abb. 8.1) und damit ein weiteres Indiz für die schlecht kontrollierte ATR-Pfropfpolymerisation von Styrol.

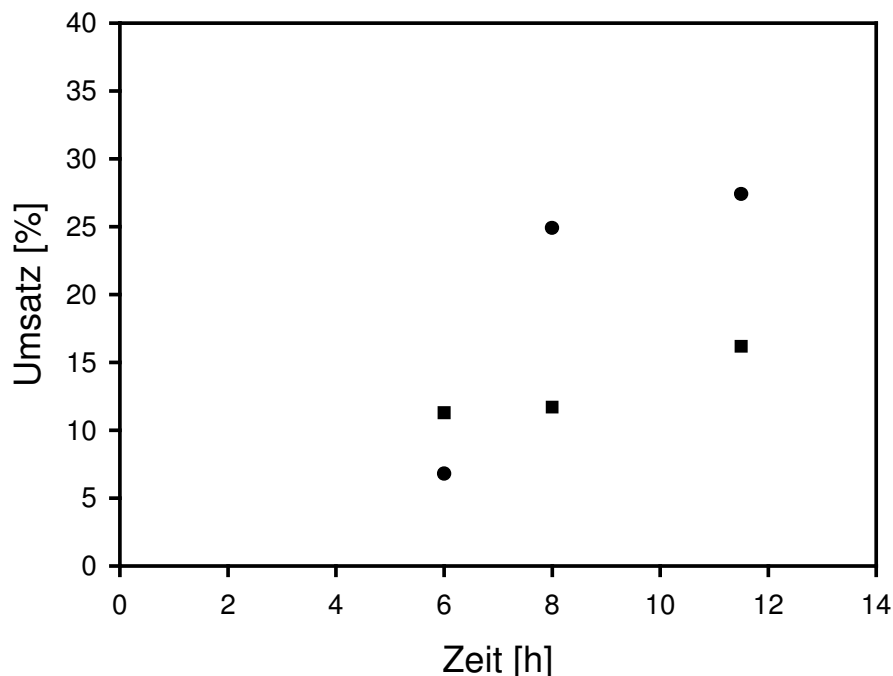


Abb. 8.1: Umsatz von freiem (■) und abgespaltenem (●) Poly(styrol) als Funktion der Zeit

Das Molekulargewicht des abgespaltenen PS steigt mit dem Umsatz von 5.850 g/mol (6,8 % Umsatz) auf 18.150 g/mol (27,4 % Umsatz) (Abb. 8.2; Tab. 8.4). Bei dem freien PS ist ein stärkerer Anstieg des Molekulargewichts zu erkennen (gepunktete Regressionskurve in Abb. 8.2) als bei dem abgespaltenem PS (gestrichelte Regressionskurve in Abb. 8.2). Dies deutet ebenfalls auf eine gehinderte Initiierung bzw. auf ein gehindertes Wachstum der Polymerketten auf der Oberfläche hin. Ein weiterer Grund könnte in einer möglichen Halogenabstraktion durch die thermisch initiierten Poly(styrol)-Ketten liegen. Dadurch stünde weniger Kupfer(II)komplex zur Verfügung, wodurch die Kontrolle über die ATR-Polymerisation verloren ginge.

Insgesamt ist also die Wachstumsgeschwindigkeit bei der ATR-Polymerisation von Styrol niedrig, wodurch es vermehrt zu Abbruchreaktionen kommt und erhöhte Polydispersitäten verursacht. Ein direkter Vergleich der Polydispersitäten des freien und des abgespaltenen PS zeigt, dass die Polydispersitäten für das freie Poly(styrol) um ca. 0,3 unter denen des abgespaltenen Poly(styrol)s liegen (Tab. 8.4). Dies ist eine deutliche Bestätigung der bereits in der Literatur^[54] beschriebenen Beobachtung, dass ein heterogenes System einen Anstieg der Polydispersität zu Folge hat (siehe auch Kap. 3.6, S. 29).

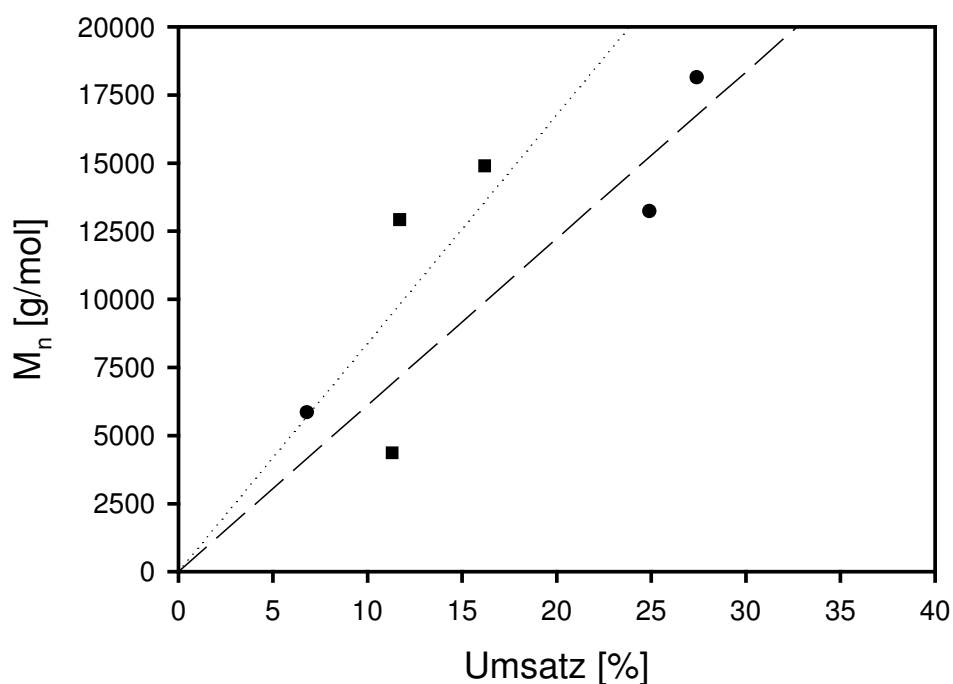


Abb. 8.2: Molekulargewicht von freiem (■) und abgespaltenem (●) Poly(styrol) als Funktion des Umsatzes

Für einen Vergleich der Ergebnisse aus der ATR-Pfropfpolymerisation wird eine Polymerisation mit dem „freien“ Modellinitiator **40** in Aceton durchgeführt. Als Katalysator wird Kupfer(I)chlorid und als Ligand Me₆TREN eingesetzt. Die molaren Verhältnisse der ATRP-Systemkomponenten sind:

$$\text{Styrol} : \text{Initiator } \mathbf{40} : \text{Katalysator} : \text{Ligand} = 100 : 1 : 1 : 1$$

Aus der Gesamtpolymerisationslösung werden nach 1, 3, 4, 6, 8, 23, 29 und 31 Stunden unter Schutzgas jeweils 2 mL abgenommen und wie im experimentellen Teil (Kap. 10.3, S. 190) beschrieben aufgearbeitet. Bis zu einer Polymerisationszeit von 23 h kann kein Polymer aus-

gefällt werden, was darauf hindeutet, dass es unter diesen Polymerisationsbedingungen zu keiner nennenswerten thermischen Initiierung kommt.

Durch das wiederholte Öffnen des Reaktionsgefäßes unter Schutzgas bei einer Temperatur von 60 °C kann das Lösungsmittel Aceton zum Teil entweichen.¹ Dadurch wird gegen Ende der Polymerisation das ursprüngliche Verhältnis von Monomer zu Lösungsmittel geringfügig in Richtung höherer Monomerkonzentration verschoben. Für die Auswertung wird jedoch das ursprüngliche Verhältnis der Komponenten zueinander verwendet. Weiterhin werden die unterschiedlichen Dichten von Monomer und Polymer bei der Berechnung nicht berücksichtigt. Dies erklärt den etwas zu hoch berechneten Umsatz der letzten Probe (PS.F3, Tab. 8.6) im Vergleich zu den anderen Proben.

Tab. 8.6: Molekulargewicht, Polydispersität und Umsatz von Poly(styrol) aus der ATR-Polymerisation unter Verwendung des freien Initiators **40**

Versuch	Zeit [h]	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Umsatz [%]
PS.F1	23	2.560	1,17	14,6
PS.F2	29	4.100	1,17	23,1
PS.F3	31	8.990	1,40	31,3

Der Umsatz des Poly(styrol) steigt von 14,6 % bei einer Polymerisationszeit von 23 h auf 31,3 % bei 31 h an (Abb. 8.3, S. 101). Bei den Experimenten mit oberflächengebundenem Initiator werden jedoch bereits bei niedrigeren Polymerisationszeiten höhere Umsätze erzielt. Ebenfalls in Abb. 8.3 ist die Entwicklung des Molekulargewichts als Funktion des Umsatzes dargestellt. Auch hier ist die Zeitspanne, bis sich der Polymerisationsgrad deutlich erhöht hat, wesentlich länger als bei der ATR-Pfropfpolymerisation, denn erst nach 31 h wird ein Molekulargewicht von 8.990 g/mol erreicht. Diese gegenüber der ATR-Pfropfpolymerisation deutlich reduzierte Reaktionsgeschwindigkeit erklärt sich aus der bei der „freien“ ATRP um den Faktor 2,3 niedrigeren Ausgangskonzentration an Monomer.

¹ Von einer Entnahme mittels Septum und Kanüle wird abgesehen, da gegen Ende der Polymerisation die Dichte des Reaktionsgemisches so stark angestiegen ist, dass es nicht möglich ist, eine exakte Menge abzunehmen. Weiterhin werden die Versuchsbedingungen so gewählt wie bei der ATR-Pfropfpolymerisation, wo es bedingt durch die Kieselsäure nicht möglich ist, eine Kanüle für die Probenahme einzusetzen.

Die Polydispersitäten liegen zwischen 1,17 und 1,40 und damit deutlich niedriger als bei der Polymerisation mit einem oberflächengebundenen Initiator (Tab. 8.6). Wie schon bei der ATR-Pfropfpolymerisation von Styrol in Aceton festgestellt werden konnte (Tab. 8.5, S. 97), unterscheiden sich die Molekulargewichte der thermisch initiierten und der durch den Initiator gestarteten Ketten kaum. Dies zeigt sich auch bei den Ergebnissen der ATR-Polymerisation mit dem freien Initiator **40**. Hier kann also nicht einfach zwischen thermisch initiiertem und mittels Initiator erhaltenem Poly(styrol) unterschieden werden. Da aber niedrige Polydispersitäten erhalten werden, laufen beide Parallelreaktionen gut kontrolliert ab und die Molekulargewichte liegen eng beieinander.

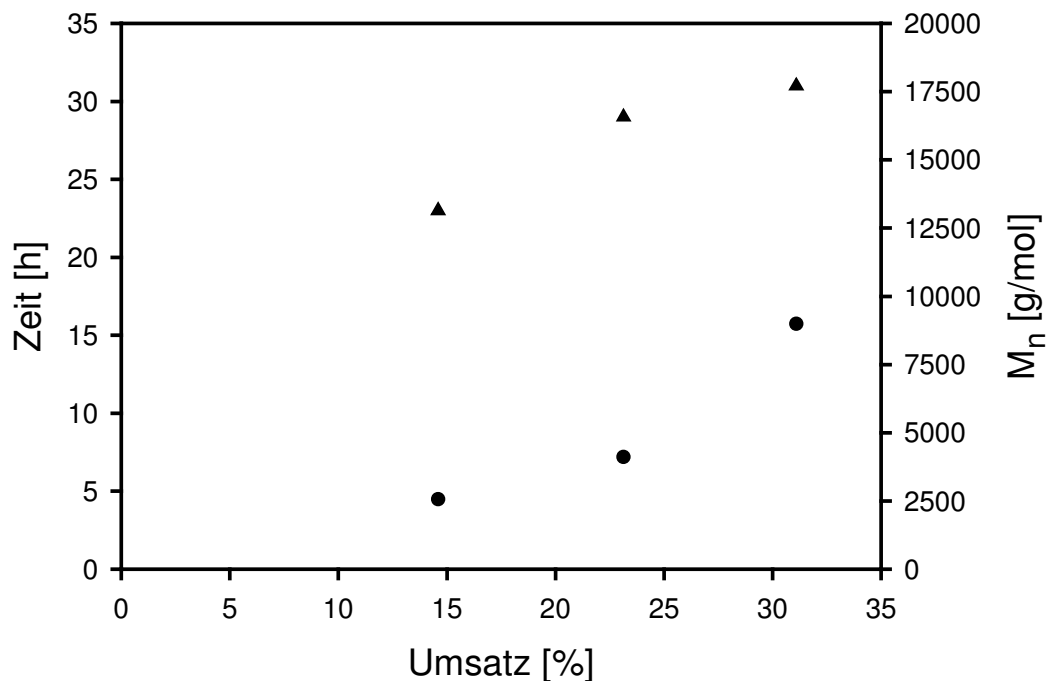


Abb. 8.3: Zeit (▲) und Molekulargewicht (●) von Poly(styrol) aus der ATR-Polymerisation unter Verwendung des Modellinitiators **40** als Funktion des Umsatzes

8.2.2.2 Zusammenfassung der Ergebnisse mit Styrol als Monomer

Mit Styrol als Monomer werden bei der Synthese des 1. Blocks auf der Silica-Oberfläche keine befriedigenden Ergebnisse erzielt. Die Polydispersitäten liegen für alle Experimente $\geq 1,50$. Da der auf Silica aufgepfropfte Block als Makroinitiator für die Synthese eines zweiten Polymerblocks eingesetzt werden soll, ist es jedoch wünschenswert, mit einem 1. Block zu arbeiten, welcher eine engere Molekulargewichtsverteilung aufweist. Da es sich bedingt

durch die Kieselsäure um ein heterogenes ATRP-System handelt, muss davon ausgegangen werden, dass sich die Polydispersität nach dem Anbringen des zweiten Blocks weiter erhöht. Wünschenswert ist weiterhin, ein Monomer für die Synthese des ersten Blocks einzusetzen, welches eine geringere Neigung zur thermisch initiierten Polymerisation aufweist. Dadurch könnten die aufwendigen Abtrennungsschritte, bevor der zweite Block synthetisiert werden kann, vermieden werden. Das aufgepfropfte Polymer kann nach dem Ausfällen sofort wieder für die Synthese des zweiten Polymerblocks in einer weiteren ATR-Pfropfpolymerisation eingesetzt werden. Aus diesen Gründen werden für die weiteren ATR-Pfropfpolymerisationen eines hydrophoben ersten Polymerblocks Methylacrylat, n-Butylacrylat, und Methylmethacrylat gewählt.

8.2.2.3 Verwendung von Methylacrylat als Monomer

Die ATR-Pfropfpolymerisation von Methylacrylat bietet gegenüber Styrol den Vorteil, dass bei der Polymerisation mit einem oberflächengebundenem Initiator (in diesem Fall Initiator **25**) kein bzw. kein ausfällbarer Anteil an thermisch initiiertem, freiem Poly(methylacrylat) gebildet wird. Es wird also davon ausgegangen, dass die Polymerisation ausschließlich an der Silica-Oberfläche stattfindet. Dadurch kann im Gegensatz zu den Versuchen mit Styrol für die kinetische Auswertung der Versuchsergebnisse eine Auftragung von $\ln([M]_0/[M]_t)$ als Funktion der Zeit gewählt werden.

Ausgehend von den in der Literatur beschriebenen Bedingungen für eine „freie“ ATR-Polymerisation (siehe Tab. 5.1, S. 46 f.) werden ebenfalls unterschiedliche Liganden (PMDETA, HMTETA und Me₆TREN) eingesetzt. Die optimierten Versuchbedingungen mit Me₆TREN als Ligand sind in Tab. 8.1 (S. 91), die Ergebnisse in Tab. 8.8 (S. 103) aufgeführt.

Für den Versuch zur ATR-Pfropfpolymerisation von MA mit HMTETA als Ligand (PMA.1, Tab. 8.7, S. 103) bei einer Polymerisationstemperatur von 90 °C wird bei einem Molekulargewicht von 12.730 g/mol eine mit 1,23 im Vergleich zu den ATR-Pfropfpolymerisationen von Styrol deutlich niedrigere Polydispersität erzielt. In einem weiteren Experiment wird die Reaktionstemperatur von 90 °C auf 60 °C gesenkt und anstatt HMTETA wurde PMDETA als Ligand eingesetzt (PMA.2, Tab. 8.7). Dabei wird ein um den Faktor 119 höheres Molekulargewicht erzielt als das für einen Umsatz von 12,7 % theoretisch berechnete, die Initiatoreffizienz beträgt damit weniger als 0,01. Auch die Molekulargewichtsverteilung ist mit einem

Wert von 2,66 für die Polydispersität sehr breit. Aufgrund dieser Ergebnisse ist darauf zu schließen, dass die Polymerisation mit PMDETA als Ligand nicht kontrolliert werden kann.

Tab. 8.7: Molekulargewicht, Polydispersität und Umsatz von Poly(methylacrylat) aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von Aceton und unterschiedlichen Liganden

Versuch	T [°C]	Zeit [h]	f	Ligand	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
PMA.1	90	11	0,43	HMTETA	12.730	1,23	18,1	132
PMA.2	60	3	0,01	PMDETA	451.110	2,66	12,7	86

In Abb. 8.4 (S. 104) ist der Logarithmus aus der Monomerkonzentration zu Beginn der Polymerisation dividiert durch die Monomerkonzentration zum Zeitpunkt t ($\ln([M]_0/[M]_t)$) als Funktion der Polymerisationszeit aufgetragen, wobei die in Tab. 8.8 grün unterlegten Ergebnisse verwendet werden. In der Auftragung nimmt $\ln([M]_0/[M]_t)$ mit der Zeit einen annähernd linearen Verlauf (gestrichelte Linie = Regressionsgerade). Der Umsatz steigt mit Erhöhung der Polymerisationszeit von 16,6 % auf 41,3 %. Damit werden im Vergleich zu den Experimenten mit Styrol (Tab. 8.4, S. 97) nach kürzerer Polymerisationszeit bereits deutlich höhere Umsätze erzielt.

Tab. 8.8: Molekulargewicht, Polydispersität und Umsatz von Poly(methylacrylat) aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von Aceton und Me_6TREN

Versuch	Zeit [h]	f	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
PMA.3	19	0,61	19.500	1,17	39,6	292
PMA.4	5	0,43	28.700	1,16	41,3	300
PMA.5	2	0,31	30.400	1,22	31,1	219
PMA.6	1	0,23	21.200	1,20	16,6	116

Die grün unterlegten Tabelleneinträge stellen zeitlich dicht beieinanderliegende Experimente dar; diese Ergebnisse wurden auch zur kinetischen Auswertung herangezogen

Im Vergleich zur ATR-Pfropfpolymerisation mit Styrol werden unter Verwendung von MA bereits nach einer kurzen Polymerisationsdauer hohe Molekulargewichte erzielt. Bereits nach 1 h beträgt das Molekulargewicht 21.200 g/mol (Tab. 8.8).

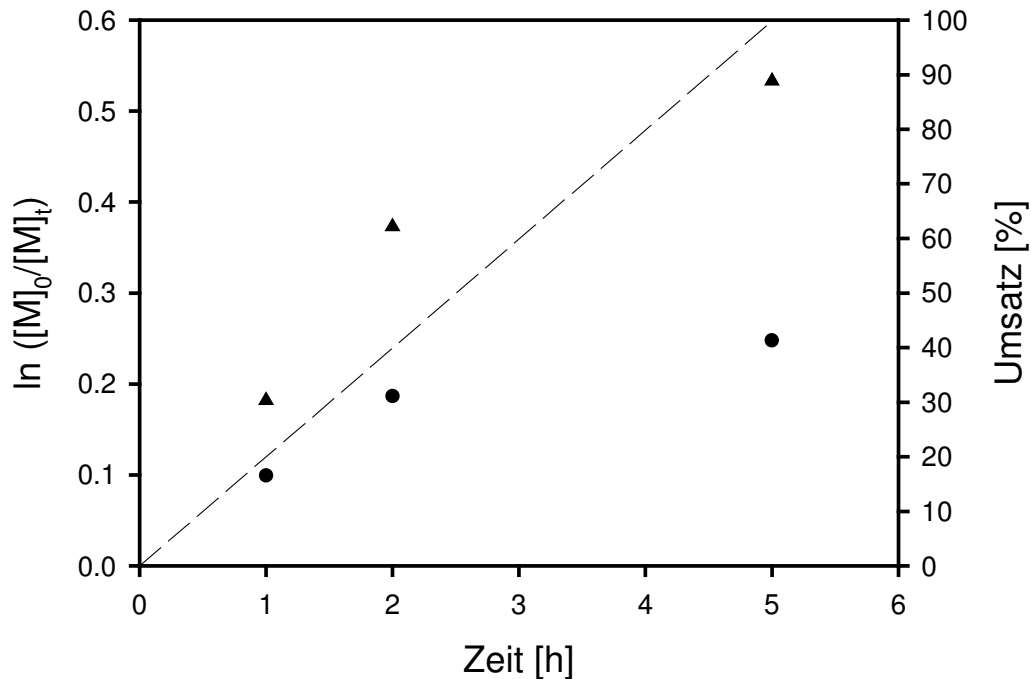


Abb. 8.4: Auftragung von $\ln([M]_0/[M]_t)$ (▲) und des Umsatzes (●) von abgespaltenem Poly(methylacrylat) als Funktion der Zeit

In Abb. 8.5 ist das Molekulargewicht als Funktion des Umsatzes aufgetragen, die gepunktete Linie stellt dabei die Entwicklung des theoretischen Molekulargewichts mit dem Umsatz dar. Auch hier ist eine klassische kinetische Auswertung nur eingeschränkt möglich, da die Ergebnisse des letzten Versuchs (PMA.4) eine Abweichung vom linearen Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Umsatz zeigen: Das erzielte Molekulargewicht von 28.700 g/mol ist deutlich niedriger als der theoretische Wert, der durch Extrapolation der Versuchsergebnisse von PMA.5 und PMA.6 erhalten wird (ca. 40.000 g/mol).

Im Vergleich zu den mit Styrol durchgeführten ATR-Pfropfpolymerisation kann jedoch mit MA eine deutlich engere Molekulargewichtsverteilung auch bei hohem Molekulargewicht erreicht werden. Die erzielten Polydispersitäten liegen hier zwischen 1,16 und 1,22, also im Bereich einer ATR-Polymerisation mit einem „freien“ Initiator.

In Abb. 8.6 (S. 105) ist die Belegung des Silicas mit PMA als Funktion des Umsatzes dargestellt. Die Belegung reicht von 116 Massen-% PMA/g Silica bei einem Umsatz von 16,6 % bis zu 300 Massen-% PMA/g Silica bei 41,3 % Umsatz. Im Vergleich zu der ATR-Pfropf-

polymerisation mit Styrol liegen die Belegungsmassen hier also in der gleichen Größenordnung.

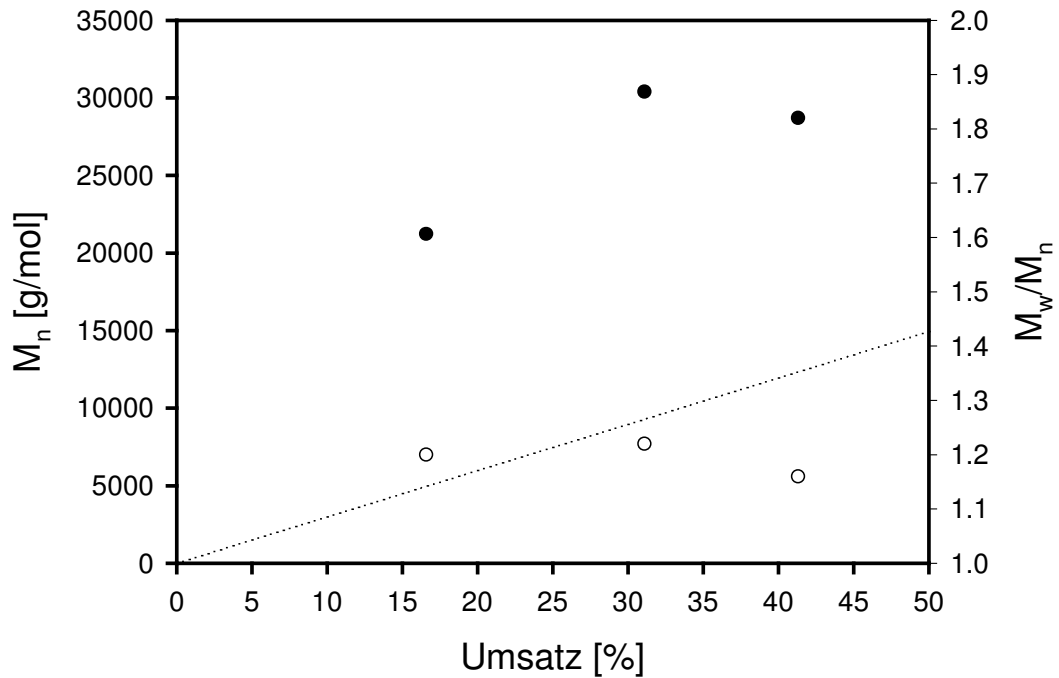


Abb. 8.5: Molekulargewicht (●) und Polydispersität (○) von abgespaltenem Poly(methacrylat) als Funktion des Umsatzes

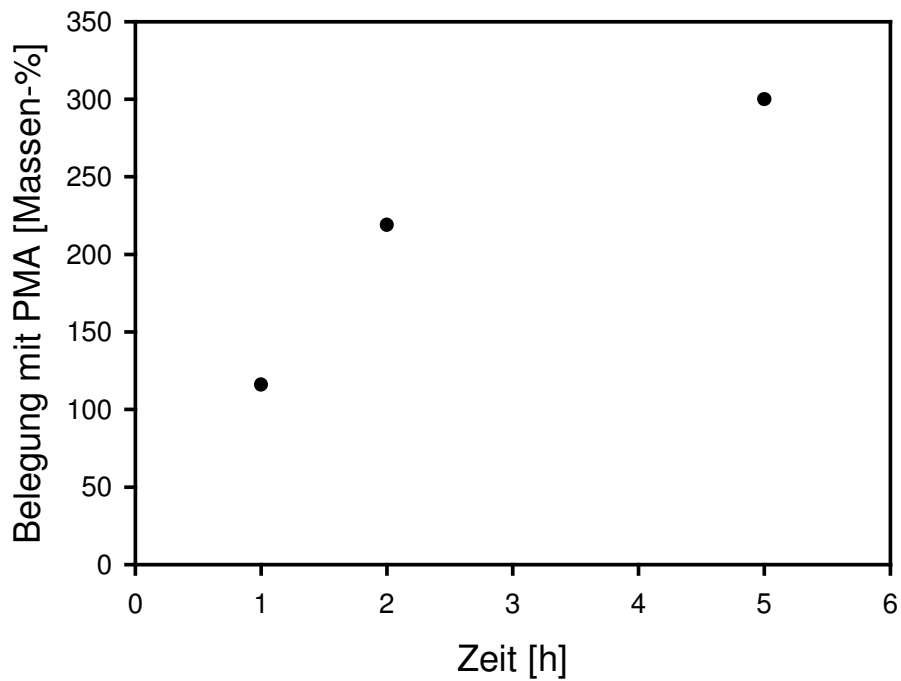


Abb. 8.6: Auftragung der Belegung in Massen-% des Silicas mit PMA als Funktion der Zeit

Um die Ergebnisse der ATR-Pfropfpolymerisation mit MA mit Ergebnissen einer ATR-Polymerisation mit einem „freien“ Initiator vergleichen zu können, wird ein Experiment mit dem Modellinitiator **32** in Aceton durchgeführt. Als Katalysator dient Kupfer(I)bromid und als Ligand wird Me₆TREN eingesetzt. Die molaren Verhältnisse der ATRP-Systemkomponenten werden dabei genau wie bei der ATR-Polymerisation mit oberflächengebundenem Initiator eingestellt.

Aus der Gesamtpolymerisationslösung werden nach bestimmten Zeitintervallen unter Schutzgas jeweils 2 mL abgenommen und wie im experimentellen Teil (Kap. 10.4.1, S. 191) beschrieben aufgearbeitet. Auch hier liegt eine Fehlerquelle bei der Entnahme des Polymer/Monomer/Lösungsmittel-Gemisches (siehe dazu Seite 100).

Bei der Polymerisation mit dem Modellinitiator **32** nimmt die Auftragung von $\ln([M]_0/[M]_t)$ (Abb. 8.7) einen linearen Verlauf. Dies zeigt, dass die ATR-Polymerisation von MA mit dem Modellinitiator **32** einer Kinetik 1. Ordnung folgt. Der Umsatz steigt im Verlauf der Polymerisation von 15,4 % (1 h) auf 45,9 % (6 h). Diese Werte liegen im Bereich der Ergebnisse der ATR-Pfropfpolymerisation mit MA (Tab. 8.8, S. 103). Die bei den oben genannten Umsätzen erreichten Molekulargewichte sind jedoch niedriger als bei der Oberflächenpolymerisation (Abb. 8.5, S. 105). Das experimentell ermittelte Molekulargewicht liegt damit zwischen 20 bis 40 % höher als das theoretische (gepunktete Linie in Abb. 8.8).

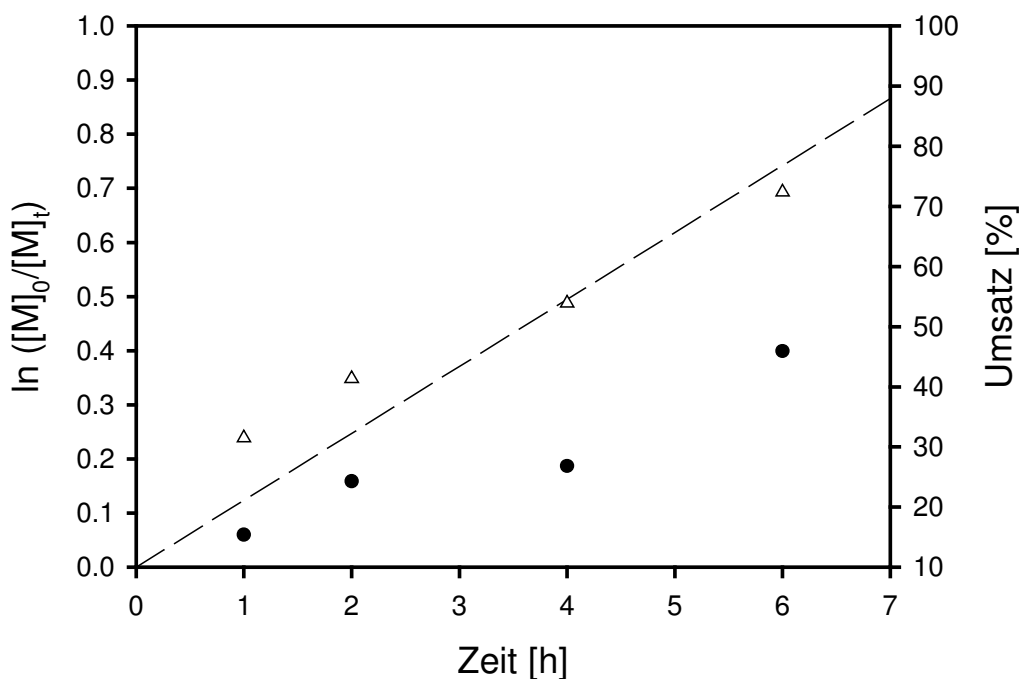


Abb. 8.7: Auftragung von $\ln([M]_0/[M]_t)$ (Δ) und des Umsatzes (●) von Poly(methylacrylat) unter Verwendung des freien Initiators **32** als Funktion der Zeit

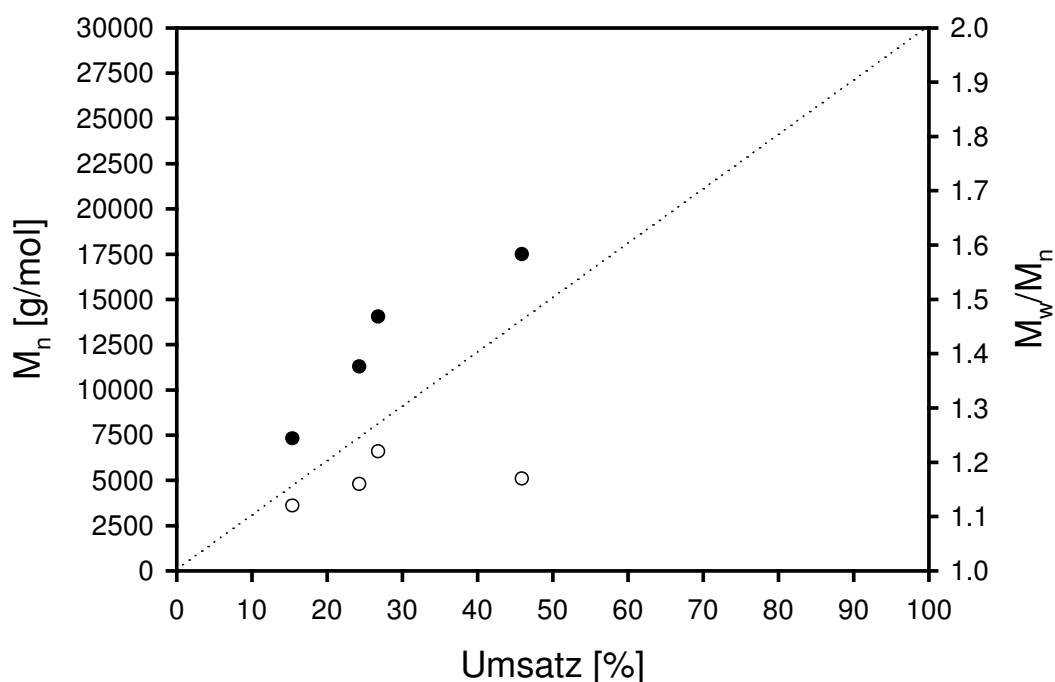


Abb. 8.8: Molekulargewicht (●) und Polydispersität (○) von Poly(methylacrylat) aus der ATR-Polymerisation unter Verwendung des freien Initiators **32** als Funktion des Umsatzes

Tab. 8.9: Ergebnisse für die ATR-Polymerisation von MA in Aceton mit Me₆TREN als Liganden

Versuch	Zeit [h]	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Umsatz [%]
PMA.F1	1	7.320	1,12	15,4
PMA.F2	2	11.280	1,16	24,3
PMA.F3	4	14.040	1,22	26,8
PMA.F4	6	17.500	1,17	45,9

In Abb. 8.9 sind die Gelpermeationschromatogramme der ATR-Polymerisation von MA unter Verwendung des Modellinitiators **32** dargestellt. Die Polydispersitäten liegen zwischen 1,12 und 1,22 (Abb. 8.9, Tab. 8.9) und somit im gleichen Bereich wie bei der Polymerisation mit oberflächengebundenem Initiator (siehe Tab. 8.8, S. 103).

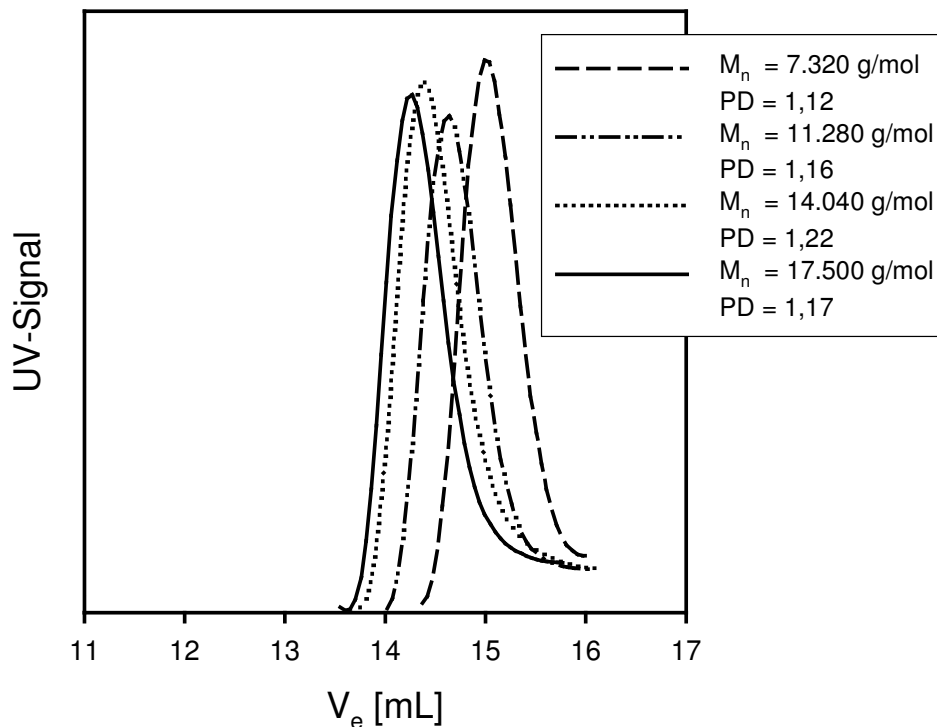


Abb. 8.9: GPC-Kurven von Poly(methylacrylat) aus der ATR-Polymerisation unter Verwendung des freien Initiators **32**

Insgesamt lässt sich feststellen, dass Abbruchreaktionen bei der ATR-Pfropfpolymerisation von MA offenbar nur in geringem Maß stattfinden, wie der Vergleich mit der „freien“ ATRP zeigt. Einzig die Initiatoreffizienz wird durch die Anbindung an die Oberfläche herabgesetzt, daher ist die Erreichbarkeit des Initiators für die ATR-Pfropfpolymerisation von entscheidender Bedeutung.

Für einen direkten Vergleich der Ergebnisse der Polymerisation von MA mit oberflächengebundenem Initiator und „freiem“ Initiator wird die Auftragung von $\ln([M]_0/[M]_t)$ als Funktion der Zeit gewählt (Abb. 8.10, S. 109). Sowohl die Werte für das abgespaltene Poly(methylacrylat) als auch die Werte des „freien“ Poly(methylacrylat)s liegen auf einer gemeinsamen Geraden (gepunktete Regressionskurve). Es kann somit davon ausgegangen werden, dass sich die Kinetiken der ATR-Pfropfpolymerisation und der ATR-Polymerisation von MA nicht signifikant unterscheiden.

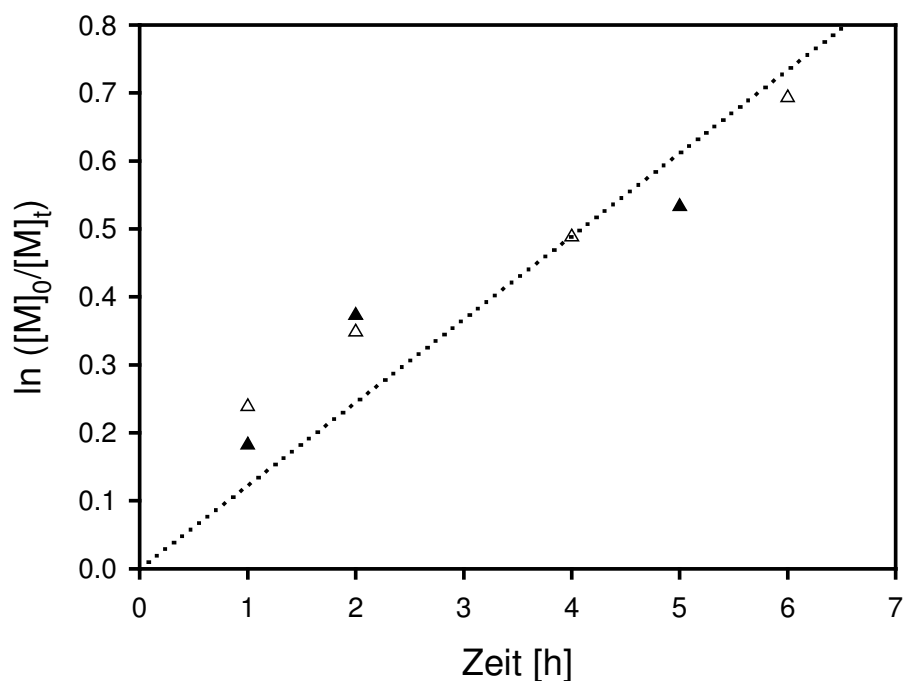


Abb. 8.10: Vergleich von abgespaltenem Poly(methylacrylat) (▲) und nicht oberflächengebundenem Poly(methylacrylat) (Δ)

Die ATR-Pfropfpolymerisation von MA bei 60 °C mit Me₆TREN als Ligand ist demnach gut geeignet, um einen hydrophoben Polymerblock mit niedriger Polydispersität und niedriger Glasübergangstemperatur, welcher als Makroinitiator für die Anbindung eines zweiten Blocks dienen soll, auf der Silica-Oberfläche anzubringen.

8.2.2.4 Verwendung von Methylmethacrylat als Monomer

Für die ATR-Pfropfpolymerisation von MMA auf Ultrasil 3370 GR werden die in der Literatur zur „freien“ ATRP beschriebenen Liganden (siehe Tab. 5.1, S. 46) eingesetzt.

Das Molekulargewicht des Versuchs PMMA.1 (Tab. 8.10, S. 110) ist um den Faktor 6,6 mal so hoch wie das für den Umsatz von 22,4 % theoretisch berechnete. Damit liegt die Initiator-effizienz für diesen Versuch bei 0,15. Auch die Polydispersität erreicht mit 2,62 einen sehr hohen Wert. Die ATR-Pfropfpolymerisation von MMA unter Verwendung des Liganden Me₆TREN läuft im Gegensatz zu der ATR-Pfropfpolymerisation von MA mit dem gleichen Liganden also nicht kontrolliert ab. Dabei werden mit HMTETA und PMDETA im Vergleich

zu Me₆TREN die besseren Ergebnisse erzielt. Die optimierten Synthesebedingungen mit HMTETA sind in Tab. 8.1 (S. 91) aufgeführt.

Mit PMDETA (Versuch PMMA.2, Tab. 8.10) liegt das erzielte Molekulargewicht von 26.100 g/mol nur um den Faktor 1,4 über dem theoretisch berechneten ($f = 0,72$). Auch die Polydispersität ist mit 1,39 deutlich niedriger als bei dem vorhergehenden Versuch PMMA.1. Die ATR-Pfropfpolymerisation von MMA kann somit durch die Verwendung von PMDETA als Liganden deutlich besser kontrolliert werden, als mit Me₆TREN.

Tab. 8.10: Molekulargewicht, Polydispersität und Umsatz von Poly(methacrylat) aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von Aceton und unterschiedlichen Liganden

Versuch	Zeit [h]	f	Ligand	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
PMMA.1	4	0,48	Me ₆ TREN	44.980	2,62	22,4	180
PMMA.2	4	0,72	PMDETA	26.100	1,39	62,1	337

Für die Versuche PMMA.3 und PMMA.4 (Tab. 8.11, S. 111) mit HMTETA als Ligand weicht das erzielte Molekulargewicht vom theoretisch berechnetem etwa um den Faktor 1,4 ab ($f = 0,72$ bzw. $0,73$). Bei niedrigeren Polymerisationszeiten wird die Abweichung des experimentellem vom theoretischen Molekulargewicht deutlich größer und damit ist auch die Initiatoreffizienz bei kürzeren Polymerisationszeiten niedriger ($f = 0,5$ für 1 h Polymerisationszeit). Offenbar können im Anfangsstadium der Polymerisation deutlich weniger auf der Oberfläche angebundene Initiatormoleküle erreicht werden, als im späteren Stadium der Polymerisation. Ein Grund hierfür könnte sein, dass zu Beginn stärker anisotrope Verhältnisse vorliegen, als im weiteren Verlauf der Polymerisation (siehe hierzu Kapitel 8.2.4, S. 135). Die Polydispersitäten sind mit Werten zwischen 1,35 und 1,43 für eine Oberflächenpolymerisation niedrig (Tab. 8.11 und Abb. 8.12). Die Versuche PMMA.3 bis PMMA.6 wurden zeitlich dicht aufeinanderfolgend durchgeführt und werden deshalb für kinetische Auswertungen herangezogen.

Tab. 8.11: Molekulargewicht, Polydispersität und Umsatz von Poly(methylmethacrylat) aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von Aceton und HMTETA

Versuch	Zeit [h]	f	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
PMMA.3	4	0,72	27.600	1,35	65,1	537
PMMA.4	4	0,73	25.150	1,36	60,5	432
PMMA.5	2	0,65	21.200	1,43	45,4	326
PMMA.6	1	0,50	16.500	1,36	27,2	193
PMMA.7	4	0,56	34.900	1,38	64,8	447
PMMA.8	1	0,29	24.300	1,28	23,3	164
PMMA.9	4	0,21	72.740	1,18	50,7	348
PMMA.10	2	0,47	24.260	1,20	37,7	254
PMMA.11	1	0,32	20.880	1,19	22,1	146

Die farblich unterlegten Tabelleneinträge stellen jeweils zeitlich dicht beieinanderliegende Experimente dar; die gelb unterlegten Ergebnisse wurden für die kinetische Auswertung herangezogen

Bei der Polymerisation mit dem oberflächengebundenem Initiator **25** nimmt die Auftragung von $\ln([M]_0/[M]_t)$ (gestrichelte Linie in Abb. 8.11) als Funktion der Zeit einen linearen Verlauf. Auch der Umsatz steigt mit der Zeit an. Bei einer Polymerisationszeit von 1 h liegt der Umsatz mit 27,2 % bereits fast doppelt so hoch wie bei der ATR-Pfropfpolymerisation von MA (Tab., S. 138). Nach 4 h wird bereits ein Umsatz von über 60 % erreicht (PMMA.3 und PMMA.4). Die ATR-Pfropfpolymerisation von MMA läuft damit fast doppelt so schnell ab, wie mit MA. Allerdings muss bei diesem Vergleich berücksichtigt werden, dass unterschiedliche Liganden für die Polymerisationen eingesetzt werden, da Me_6TREN als Ligand für die ATR-Pfropfpolymerisation von MMA nicht geeignet ist.

Das Molekulargewicht steigt mit dem Umsatz annähernd linear an, während die Polydispersität praktisch konstant bleibt (Abb. 8.12, S. 112).

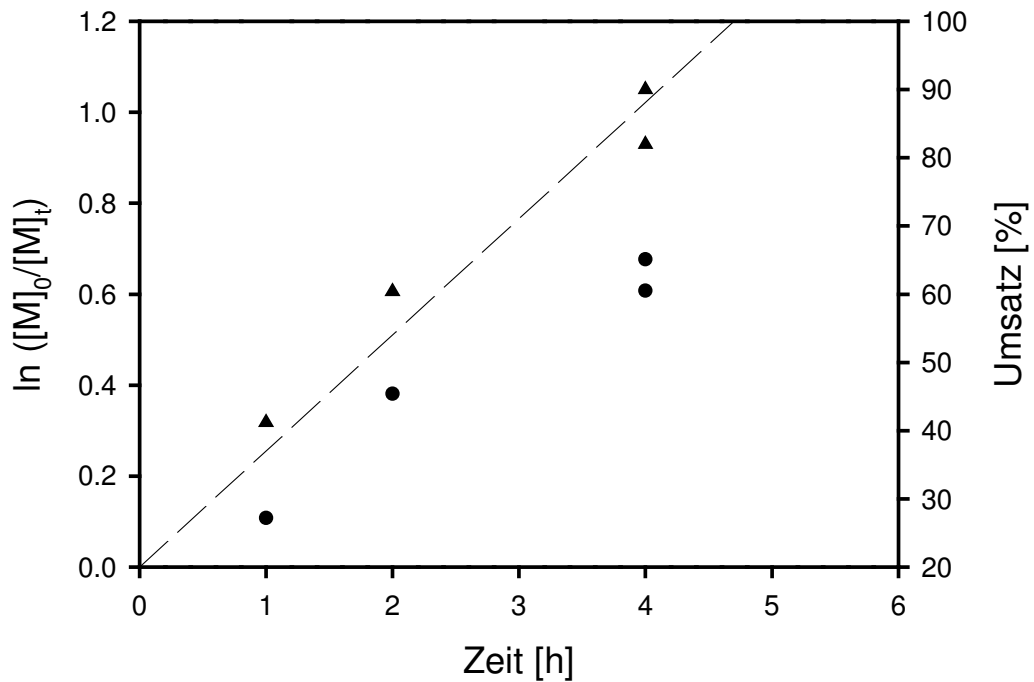


Abb. 8.11: Auftragung von $\ln([M]_0/[M]_t)$ (▲) und des Umsatzes (●) von Poly(methylmethacrylat) als Funktion der Zeit

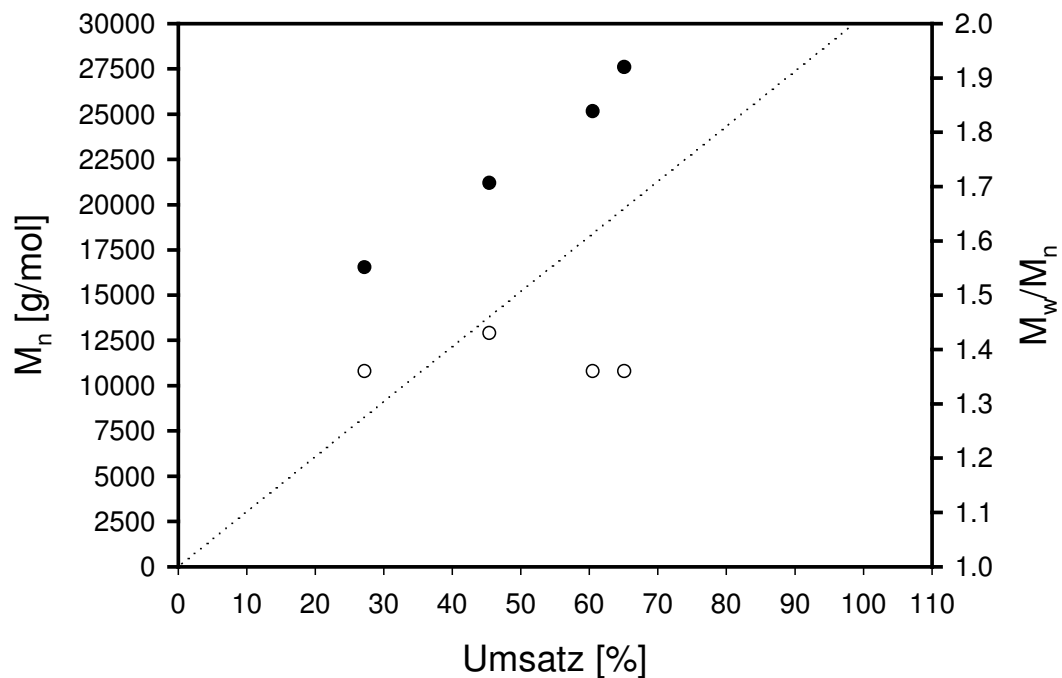


Abb. 8.12: Molekulargewicht (●) und Polydispersität (○) von Poly(methylmethacrylat) aus der ATR-Pfropfpolymerisation als Funktion des Umsatzes

Bei den Versuchen PMMA.7 bis PMMA.11 zeigen sich die gleichen Trends, die schon bei der kinetischen Auswertung der Versuche PMMA.3 bis PMMA.6 aufgezeigt werden. Die bei den Proben PMMA.7 bis PMMA.11 erzielten Polydispersitäten liegen zwischen 1,18 und 1,38 und sind damit insgesamt niedriger als bei den ersten ATR-Pfropfpolymerisationen PMMA.3 bis PMMA.6. Dies zeigt, dass die sorgfältige Einstellung der Randbedingungen bei der ATR-Pfropfpolymerisation essentiell ist für die Qualität der hergestellten Polymere. Erfahrungswerte, die bei den Polymerisationen gewonnen werden (Vorbereitung der Syntheschemikalien, Probenvorbereitung, etc.) führen so zu einer deutlichen Verbesserung der weiteren Polymerisationsversuche. Weiterhin ist eine Abnahme der Initiatoreffizienz f im Verlauf der Versuchsreihen PMMA.3 bis PMMA.11 zu erkennen (Tab. 8.11, S. 111); im Verlauf der Lagerzeit der initiatormodifizierten Kieselsäure stehen offenbar immer weniger Bromendgruppen für die ATR-Pfropfpolymerisation zur Verfügung (Alterung der initiatormodifizierten Kieselsäure).

In Abb. 8.13 (S. 114) sind die Ergebnisse aller mit MMA durchgeführten Pfropfpolymerisationen (PMMA.1 bis PMMA.11) aufgetragen. Die Regressionskurve (gestrichelte Linie in Abb. 8.13) zeigt eine Kinetik 1. Ordnung in Bezug auf das Monomer an, was bedeutet, dass die Konzentration der wachsenden Radikale während der Polymerisation konstant ist. Dies ist ein wichtiges Kriterium für die ATRP. Trotz der zunehmenden Streuung der Versuchsergebnisse mit längerer Polymerisationszeit werden die Kriterien für eine „lebende“ Polymerisation (Kinetik 1. Ordnung, enge Molmassenverteilung, linearer Anstieg des Molekulargewichts mit dem Umsatz) erfüllt.

In Abb. 8.14 (S. 114) ist die Belegung des Silicas mit PMMA ([Massen-%]) aller Versuche mit MMA als Funktion der Zeit aufgetragen. Es ist ein linearer Anstieg der Belegung mit der Zeit zu erkennen, auch hier streuen die Einzelwerte mit zunehmender Polymerisationszeit stärker um die lineare Regression (gepunktete Linie).

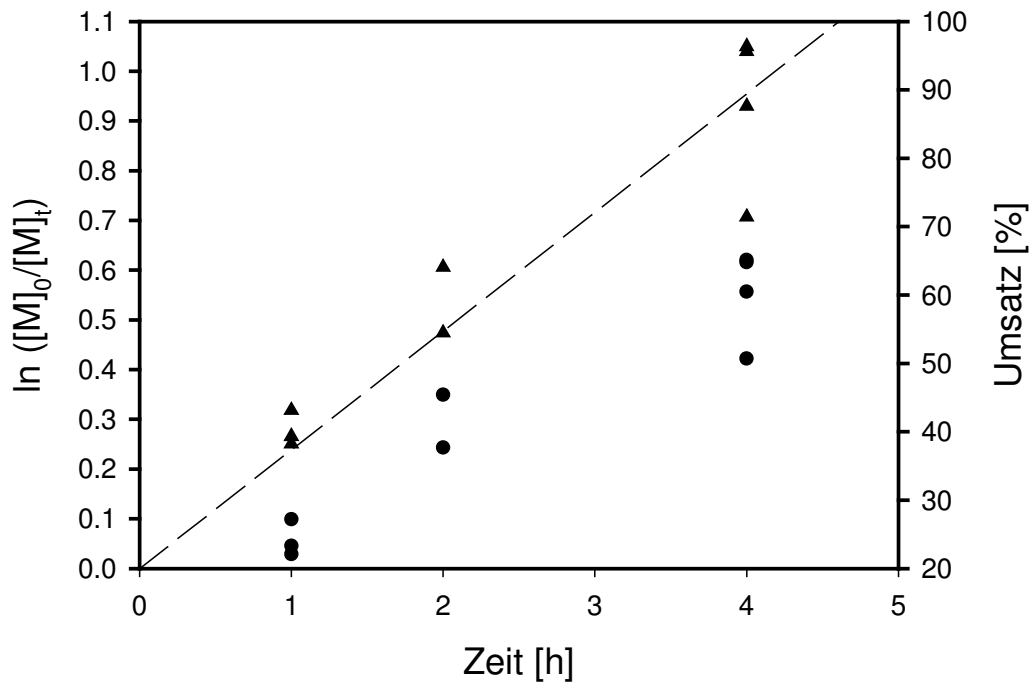


Abb. 8.13: Auftragung von $\ln ([M]_0/[M]_t)$ (▲) und des Umsatzes (●) als Funktion der Zeit von allen ATR-Pfropfpolymerisationen mit MMA als Monomer

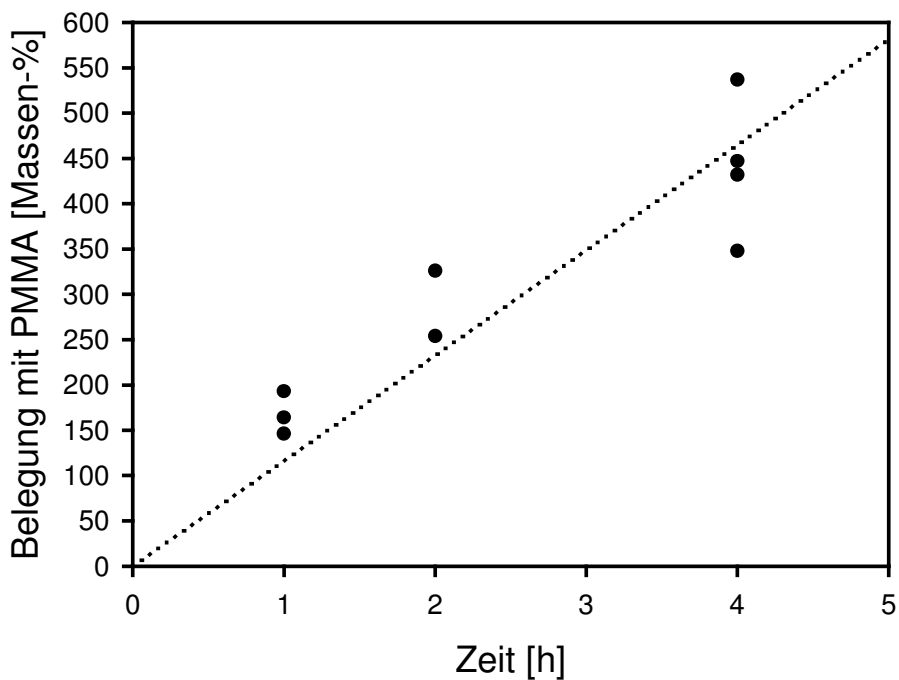


Abb. 8.14: Auftragung der Belegung in Massen-% des Silicas mit PMMA als Funktion der Zeit

In einem weiteren Versuch (PMMA.12, Tab. 8.12) wird das Verhältnis von Monomer zu Initiator von 300:1 auf 600:1 erhöht, um das bei 100 % Umsatz theoretisch erzielbare Molekulargewicht zu verdoppeln. Die Ergebnisse bestätigen zunächst die Theorie, dass eine Halbierung der Initiatorkonzentration eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 4 bewirkt: Nach einer Stunde Polymerisationszeit wird ein Umsatz von 2,6 % erreicht, während beim ursprünglichem Monomer/Initiatorverhältnis von 300:1 der Umsatz nach einer Stunde rund 20 % beträgt (Tab. 8.11, S. 111).

Obwohl die erzielte Polydispersität bei diesem Versuch mit 1,06 sehr niedrig ist, wird auf weitere Versuche mit einem Monomer/Initiatorverhältnis von 600:1 verzichtet, da die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die erzielbaren Umsätze sowie die Initiatoreffizienz zu gering sind.

Tab. 8.12: Molekulargewicht, Polydispersität und Umsatz von Poly(methylmethacrylat) aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von Aceton und HMTETA in höherer Verdünnung

Versuch	Zeit [h]	f	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
PMMA.12	1	0,17	9080	1,06	2,6	36

Auch bei diesem Monomer wird ein Experiment mit dem Modellinitiator **32** in Aceton durchgeführt, um die Ergebnisse der ATR-Pfropfpolymerisation mit MMA mit Ergebnissen einer ATR-Polymerisation mit einem „freien“ Initiator vergleichen zu können. Es kommen die gleichen Reagenzien zum Einsatz. Die molaren Verhältnisse der ATRP-Systemkomponenten werden dabei genau wie bei der ATR-Polymerisation mit oberflächengebundenem Initiator eingestellt.

Aus der Gesamtpolymerisationslösung werden nach bestimmten Zeitintervallen unter Schutzgas jeweils 2 mL abgenommen und wie im experimentellen Teil (Kap. 10.5.3, S. 195) beschrieben aufgearbeitet. Bei der Polymerisation mit dem Modellinitiator **32** nimmt die Auftragung von $\ln([M]_0/[M]_t)$ einen linearen Verlauf (Abb. 8.15).

Der Umsatz steigt mit der Zeit logarithmisch an wenn PMMA.F3 als Ausreißer betrachtet wird. Geringe Abweichungen im Bereich längerer Polymerisationszeiten sind, wie bereits erwähnt bedingt durch die Probenentnahme. Das Mischungsverhältnis von Aceton zu Mono-

mer ist bedingt durch das Entweichen von Lösungsmittel bei der Probenentnahme gegen Ende der Polymerisation nicht mehr exakt eingestellt.

Daher ist die Berechnung, welche vom ursprünglich eingestellten Verhältnis ausgeht, fehlerbehaftet. Der Umsatz steigt von 12,0 % (1h Polymerisationszeit) auf 44,8 % (4 h Polymerisationszeit) an und liegt damit deutlich unter den Umsätzen bei der von der Silica-Oberfläche aus gestarteten ATR-Polymerisation von MMA (Tab. 8.11, S. 111).

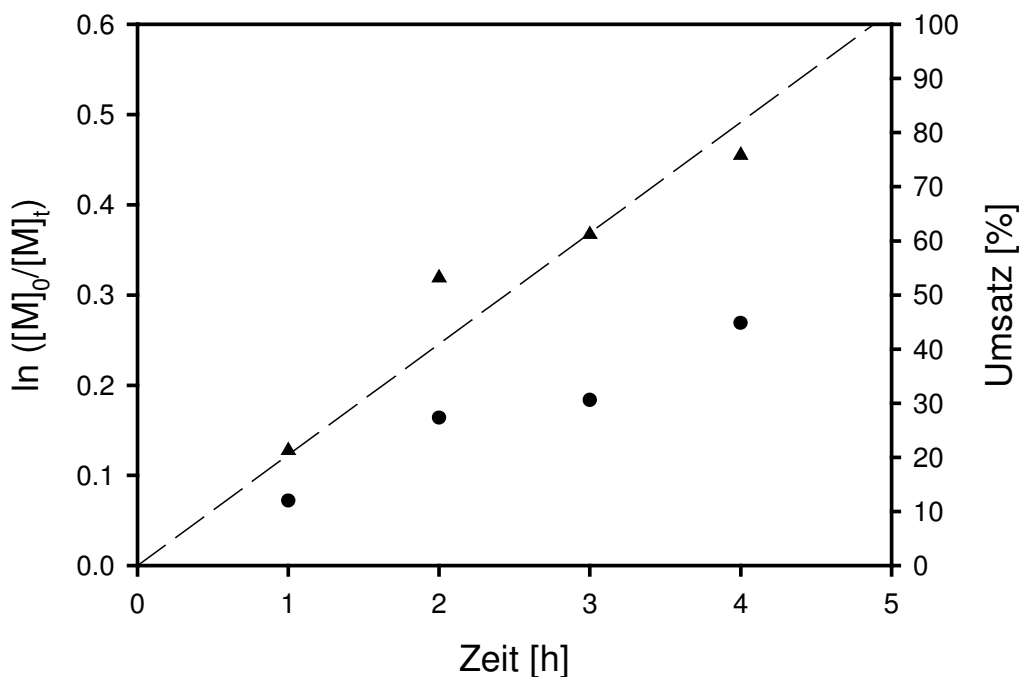


Abb. 8.15: Auftragung von $\ln ([M]_0/[M]_t)$ (▲) und des Umsatzes (●) von Poly(methylmethacrylat) unter Verwendung des freien Initiators **32** als Funktion der Zeit

Ebenso wie der erzielte Umsatz ist auch das Molekulargewicht geringer als bei der Oberflächenpolymerisation (Abb. 8.16, S.117). Die Initiatoreffizienz ist auch hier im Anfangsstadium der Polymerisation niedrig ($f = 0,30$ bei 1 h Polymerisationszeit) und steigt dann im zeitlichen Verlauf auf $f = 0,74$ (4 h Polymerisationszeit) an. Bis auf den Wert von $f = 0,30$ zu Beginn der ATR-Polymerisation mit dem „freien“ Initiator Bromisobuttersäurepropylester **32** liegt die Initiatoreffizienz damit in der gleichen Größenordnung wie bei der ATR-Pfropfpolymerisation mit MMA. Augenscheinlich beeinflusst also im Fall der ATR-Polymerisation von MMA die Anbindung des Initiators an die Silica-Oberfläche die Initiierung nicht. Bei der ATR-Pfropfpolymerisation von MA hingegen ist die Initiatoreffizienz nach der Anbindung auf die Oberfläche deutlich herabgesetzt. Bromisobuttersäurepropylester **32** ist demnach als Initiator für die ATR-Polymerisation von MMA besser geeignet, als für die von MA.

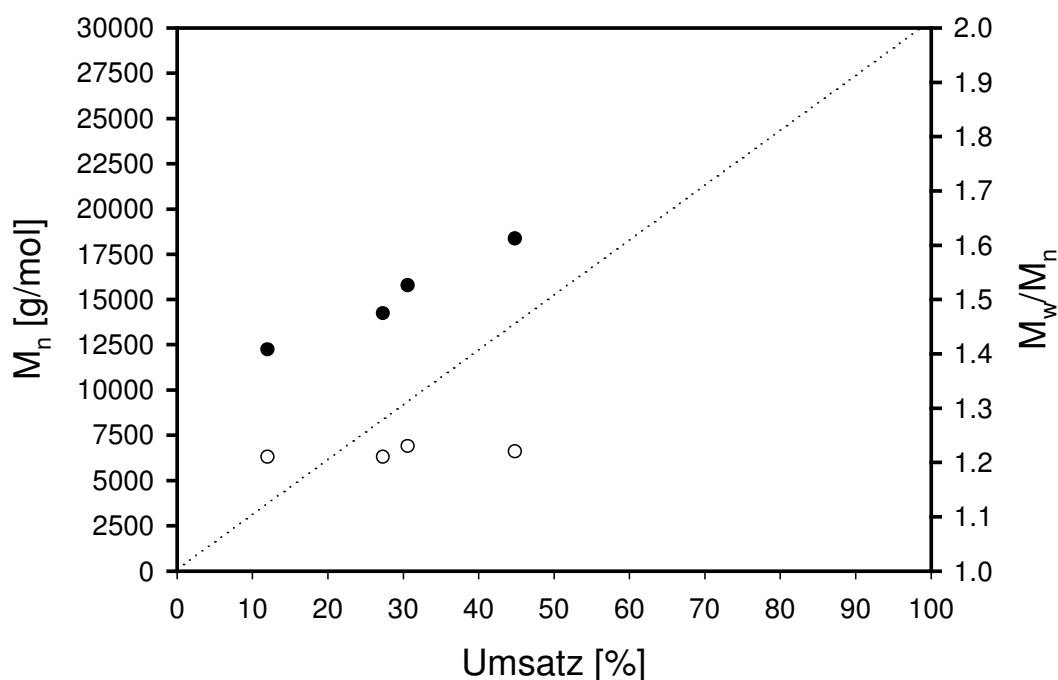


Abb. 8.16: Molekulargewicht (●) und Polydispersität (○) von Poly(methylmethacrylat) aus der ATR-Polymerisation unter Verwendung des freien Initiators **32** als Funktion des Umsatzes

Die bei der Durchführung der „freien“ ATRP von MMA erzielten Polydispersitäten sind $\leq 1,23$ (Abb. 8.16 und Tab. 8.13) und liegen damit in der gleichen Größenordnung wie bei der ATR-Pfropfpolymerisation von MMA (Tab 8.11, S. 111). Dies bestätigt die Vermutung, dass die Initiatoranbindung die ATR-Polymerisation von MMA nicht entscheidend beeinflusst.

Tab. 8.13: Molekulargewicht, Polydispersität und Umsatz von Poly(methylmethacrylat) aus der ATR-Polymerisation unter Verwendung des freien Initiators **32**, Aceton und HMTETA

Versuch	Zeit [h]	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Umsatz [%]
PMMA.F1	1	12.200	1,21	12,0
PMMA.F2	2	14.240	1,21	27,3
PMMA.F3	3	15.780	1,23	30,6
PMMA.F4	4	18.370	1,22	44,8

Somit ist festzustellen, dass mit MMA als Monomer ein hydrophober Makroinitiator mit einer hohen Glasübergangstemperatur für die Anbindung eines zweiten Blocks erfolgreich mittels ATR-Pfropfpolymerisation an eine sphärische Silica-Oberfläche angebunden werden kann.

8.2.2.5 Verwendung von n-Butylacrylat als Monomer

Für die ATRP-Synthese eines hydrophoben Blocks mit einer niedrigen Glasübergangstemperatur ($T_g = -52\text{ °C}$) wird n-Butylacrylat als Monomer eingesetzt. Die Versuchsbedingungen sind in Tab. 8.1 (S. 91) aufgeführt. Es kann ein Silica-PBA-Block mit einem Molekulargewicht des abgespaltenen Polymers von 18.100 g/mol und einer Polydispersität von 1,17 bei einem Umsatz von 21,6 % hergestellt werden. Dadurch soll lediglich die grundsätzliche erfolgreiche Anbindung von n-Butylacrylat an initiatormodifizierte Silica-Partikel demonstriert werden. Von einer kinetischen Untersuchung wird im Rahmen dieser Arbeit abgesehen.

Tab. 8.14: Molekulargewicht, Polydispersität und Umsatz von Poly(n-butylacrylat) aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von DMF

Versuch	Zeit [h]	f	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
PBA.1	1	0,39	18.100	1,17	21,6	136

8.2.2.6 Verwendung von 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat als Monomer

Für die ATRP-Synthese eines hydrophilen Blocks mit 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat haben sich die in Tab. 8.1 (S. 91) aufgeführten optimierten Versuchsbedingungen als geeignet erwiesen.

In Abb. 8.17 sind der Umsatz und $\ln([M]_0/[M]_t)$ über der Zeit aufgetragen. Trotz der deutlichen Streuung um die lineare Regression (gestrichelte Linie) kann im Rahmen der Genauigkeit der Versuchsdurchführung von einer Kinetik 1. Ordnung, bezogen auf das Monomer, ausgegangen werden. Auch beim Umsatz ist im Trend ein Anstieg im zeitlichen Verlauf der ATR-Pfropfpolymerisation von DMAEMA zu erkennen; nach einer Polymerisationszeit von 3,25 h wird ein Umsatz von 46,3 % erreicht (Tab. 8.15, S. 120).

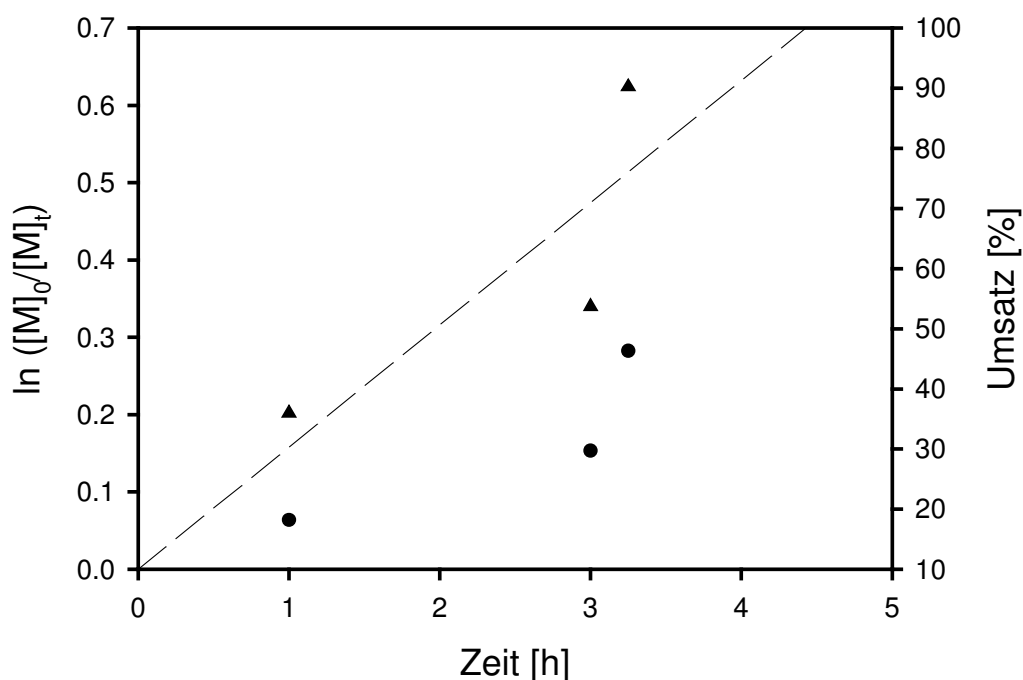


Abb. 8.17: Auftragung von $\ln ([M]_0/[M]_t)$ (▲) und des Umsatzes (●) von Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) als Funktion der Zeit

Tab. 8.15: Molekulargewicht, Polydispersität und Umsatz von Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von Aceton und HMTETA

Versuch	Zeit [h]	f	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
PDMAEMA.1	3,25	0,57	24.600	1,43	46,3	449
PDMAEMA.2	3	0,45	19.870	1,53	29,7	249
PDMAEMA.3	1	0,56	9.730	1,68	18,2	132

In Abbildung 8.18 (S. 120) sind das Molekulargewicht und die Polydispersität als Funktion des Umsatzes aufgetragen. Das Molekulargewicht erreicht bei einem Umsatz von 18,2 % einen Wert von 9.730 g/mol und steigt auf 24.600 g/mol bei einem Umsatz von 46,3 % an.

Das experimentell ermittelte Molekulargewicht weicht für alle Versuche vom theoretisch berechnetem Molekulargewicht um den Faktor 1,8 ab, damit liegt die Initiatoreffizienz zwischen 0,45 und 0,57.¹

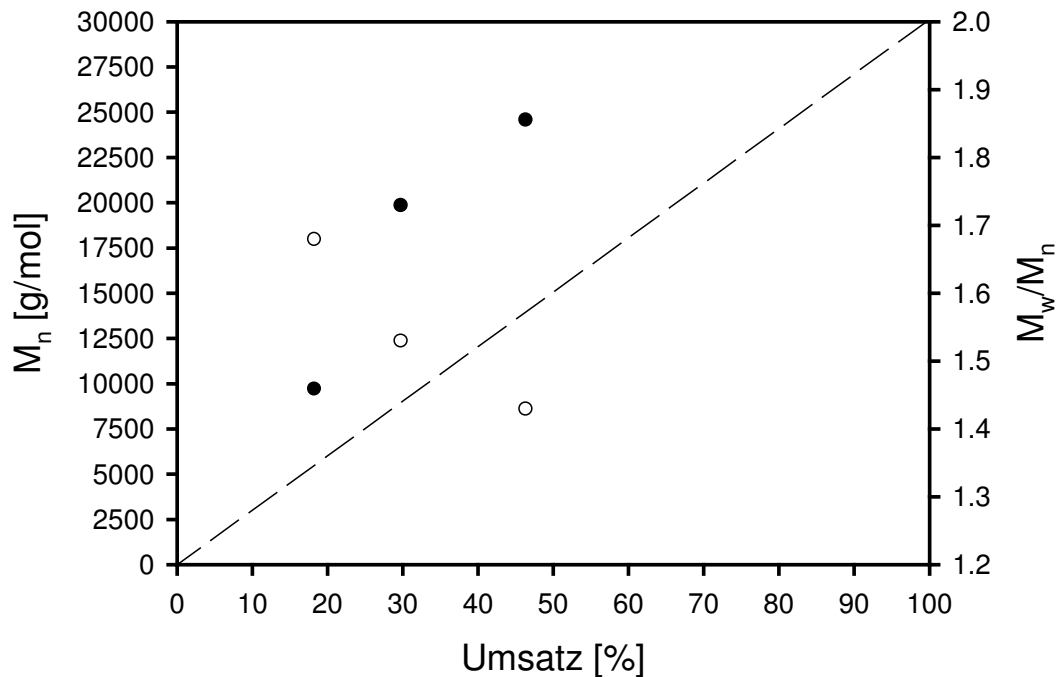


Abb. 8.18: Molekulargewicht (●) und Polydispersität (○) von Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) aus der ATR-Pfropfpolymerisation als Funktion des Umsatzes

Die Polydispersitäten liegen zwischen 1,43 und 1,68. Im Vergleich zu den ATR-Pfropfpolymerisationen mit der Anbindung eines hydrophoben Blocks auf der Silica-Oberfläche (Versuche mit MA und MMA) liegen die Polydispersitäten für den Silica-PDMAEMA-Block also durchschnittlich um 0,2 bis 0,3 höher.

Bei der von MATYJASZEWSKI et al. durchgeführten ATR-Polymerisation von DMAEMA unter Verwendung von Ethyl-2-bromisobuttersäure, Cu(I)Br und HMTETA in Dichlorbenzol (50 %ige Verdünnung) bei einer Temperatur von 50 °C werden Polydispersitäten zwischen 1,2 (Umsatz ca. 10 %) und 1,5 (Umsatz ca. 80 %) erreicht.^[90] Die erzielten Molekulargewichte liegen dabei zwischen 4.000 g/mol und 18.000 g/mol.

¹ Diese konstante Abweichung deutet auf einen systematischen Fehler bei der Molekulargewichtsbestimmung (GPC-Analyse) aufgrund der unterschiedlichen hydrodynamischen Volumina von PDMAEMA und der verwendeten PS-Standards und aufgrund von Adsorptionseffekten des Polymers auf der Säule (Erhöhung des Elutionsvolumens) hin.

Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit durchgeführten ATR-Pfropfpolymerisationen steigt die Polydispersität bei MATYJASZEWSKI et al. mit steigendem Umsatz an.^[90]

Obwohl die Versuchsbedingungen bei den in dieser Arbeit durchgeführten ATR-Polymerisationen mit DMAEMA und den in der Literatur beschriebenen Versuchen unterschiedlich sind, sind die bei der ATR-Pfropfpolymerisation erzielten Polydispersitäten trotz der Verwendung eines heterogenen Systems (Kieselsäure) im Vergleich mit den Literaturergebnissen niedrig.

Abschließend ist in Abb. 8.19 die Belegung der Kieselsäure mit PDMAEMA (in Massen-%) über der Zeit dargestellt, wobei ein annähernd linearer Verlauf zu beobachten ist.

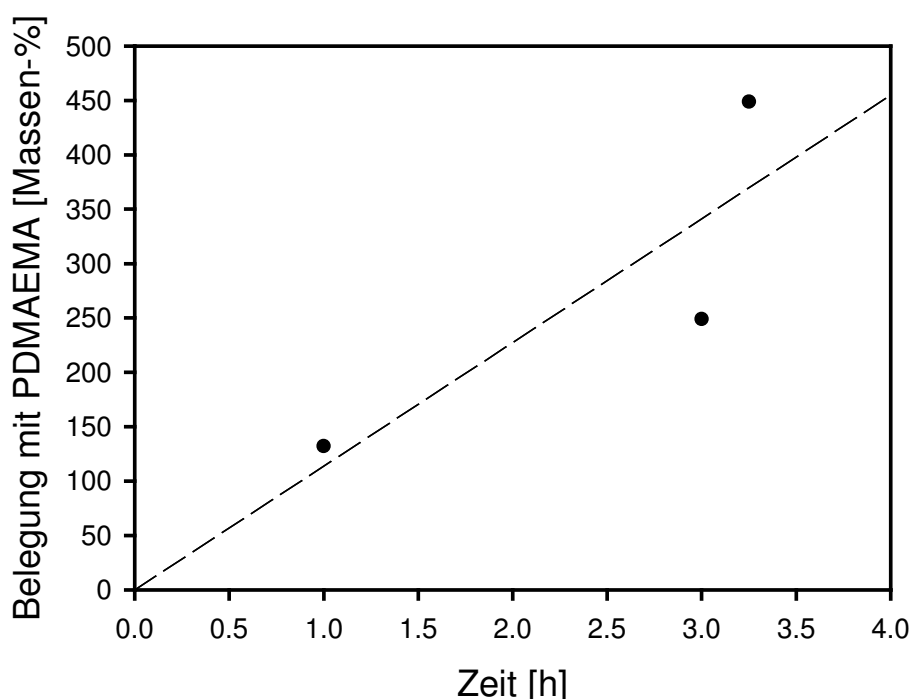


Abb. 8.19: Auftragung der Belegung des Silicas in Massen-% mit PDMAEMA als Funktion der Zeit

8.2.2.7 Zusammenfassung der Ergebnisse aus der ATR-Polymerisation des ersten Blocks auf Ultrasil 3370 GR

Wie schon in Kap. 8.2.2.2 (S. 101) beschrieben wird, zeigten die Ergebnisse der ATR-Pfropfpolymerisation mit Styrol unter Verwendung des auf Silica angebinden Initiators **30** keine befriedigenden Ergebnisse.

Mit dem immobilisierten Initiator **25** werden hingegen mit MA, MMA und BA als Monomere für die Herstellung eines hydrophoben Blocks auf Ultrasil 3370 GR gute Ergebnisse erzielt. Für den PMA-Block werden Molekulargewichte von 19.500 g/mol bis 30.400 g/mol bei Polydispersitäten von 1,16 bis 1,22 erreicht. Bei dem PMMA-Block liegen die Polydispersitäten mit 1,18 bis 1,43 im Durchschnitt etwas höher, die Molekulargewichte reichen hier von 16.500 g/mol bis 72.740 g/mol. Für den PBA-Block kann ein Molekulargewicht von 18.100 g/mol mit einer Polydispersität von 1,17 hergestellt werden. Damit sind die Silica-PMA-, die Silica-PMMA-Blöcke und der Silica-PBA-Block als Makroinitiatoren für die Anbindung eines weiteren hydrophoben bzw. hydrophilen Blocks gut geeignet. Die Ergebnisse für den hydrophilen PDMAEMA-Block können ebenfalls als gut bezeichnet werden. Es werden Blöcke mit Molekulargewichten von 9.730 bis 24.600 g/mol und Polydispersitäten von 1,43 bis 1,68 synthetisiert.

In Abb. 8.20 (S. 123) ist die molare Belegung des Silicas mit den unterschiedlichen Polymeren in mmol/g Silica als Funktion der Polymerisationszeit dargestellt. Dabei werden nur die bereits in den entsprechenden Kapiteln besprochenen Versuche (PS: PS.1, PS.3, PS.5; PMA: PMA.4 bis PMA.6; PMMA: PMMA.3 bis PMMA.6; PDMAEMA: PDMAEMA.1 bis PDMAEMA.3) zur Auswertung herangezogen. Wenn das bei den Versuchen erzielte Molekulargewicht bei der Berechnung der Belegungsmasse berücksichtigt wird, sind Unterschiede zwischen den Pfropfexperimenten mit den unterschiedlichen Monomeren zu erkennen. Die molare Belegung der Versuche mit MMA und DMAEMA steigt mit der Zeit am steilsten an; es wird ein Plateau bei ca. 0,190 mmol Polymer/g Silica erreicht. Mit Styrol und MA steigt die molare Belegung etwas weniger stark mit der Zeit an. Es wird bei diesen Experimenten eine maximale molare Belegung von ca. 0,105 mmol PMA/g Silica bzw. 0,120 mmol PS/g Silica erreicht. Die Polymerisationsgeschwindigkeit und die maximale molare Belegung bei der ATR-Pfropfpolymerisation steigen also in der Reihenfolge der verwendeten Monomere $MA \approx \text{Styrol} < MMA \approx \text{DMAEMA}$ an.

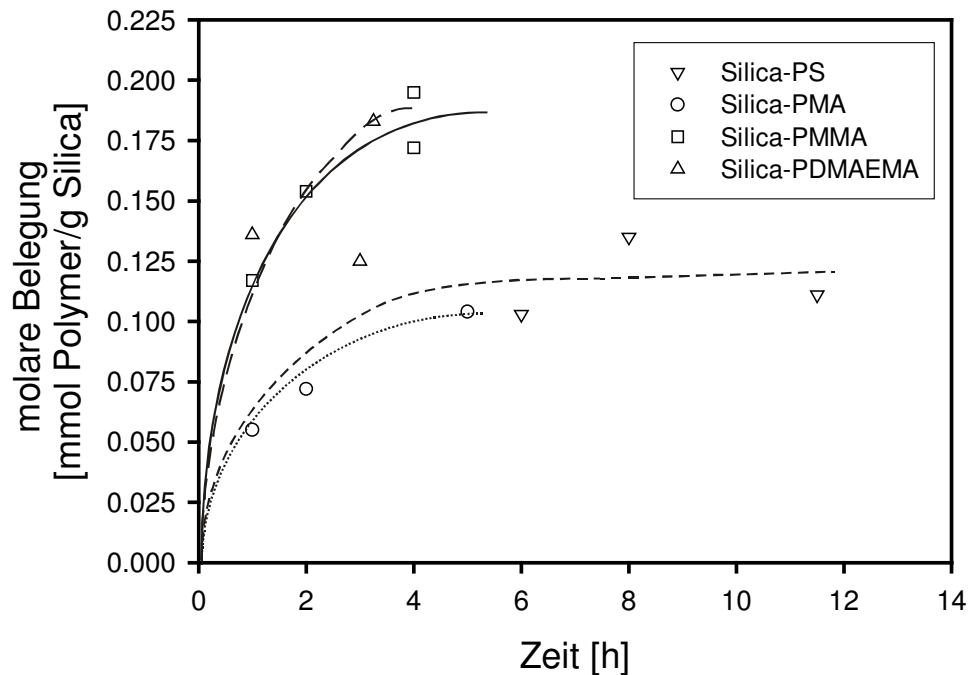


Abb. 8.20: Auftragung der molaren Belegung in mmol Polymer pro g Silica ausgewählter Versuche mit Styrol (∇), MA (\circ), MMA (\square) und DMAEMA (\triangle) als Funktion der Zeit

8.2.3 Synthese des 1. Blocks auf Highlink OG 601-31

8.2.3.1 Vorbemerkungen

Für weitere Synthesen von anorganisch/organischen Hybridmaterialien werden die monodispersen sphärischen Silica-Partikel Highlink OG 601-31 eingesetzt. Bei der Synthese der Silica-Blockpolymere mit Highlink OG 601-31 muss allerdings mit einer höheren Verdünnung als mit Ultrasil 3370 GR gearbeitet werden, da sich sonst bereits nach einer kurzen Polymerisationszeit ein physikalisches Mikrogel bildet.^[83]

Für die Anbindung eines hydrophoben Blocks werden hier ebenfalls MA und MMA verwendet. Um auch einen hydrophoben Block mit einer sehr niedrigen Glasübergangstemperatur zu synthetisieren wird BA ($T_g = -52\text{ °C}$) eingesetzt. Als Monomer für einen hydrophilen Block wird wie bei Synthesen auf Ultrasil 3370 GR DMAEMA eingesetzt.

Problematisch bei der Aufarbeitung der Polymerisationsmischungen ist die Abtrennung der Silica-Partikel. Im Gegensatz zu den Ultrasil-Partikeln können die Highlink-Partikel nicht mittels Zentrifugation von der Polymerlösung abgetrennt werden. Daher werden die Highlink-

Partikel wie im experimentellen Teil beschrieben (z.B. Kap. 10.4.5, S. 193) mit Flusssäure aufgelöst.

Durch die geringe Größe der Highlink-Partikel ist es möglich, eine GPC-Analyse auch ohne Abspaltung des Polymers durchzuführen. Dies wurde zur Überprüfung der Initiierung genutzt. Bei allen in der GPC vermessenen Silica-Polymer-Proben wurde kein weiteres Signal von initiatormodifizierten Silica oder freiem Polymer detektiert. Somit kann davon ausgegangen werden, dass an alle initiatormodifizierten Partikel auch Polymer angebunden wurde.

8.2.3.2 Verwendung von n-Butylacrylat als Monomer

Für die Synthese von Silica-Poly(n-butylacrylat)-Blockpolymeren werden die in Tab. 8.2 (S. 92) beschriebenen optimierten Polymerisationsbedingungen gewählt (Ergebnisse siehe Tab. 8.16 und 8.17). Erste Vorversuche, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, bestätigten die Literaturaussage^[83], dass sich bei einer zu geringen Verdünnung ein Mikrogel bildet; nach einer Polymerisationszeit von nur 15 Minuten bei einer Verdünnung von 40 % in Aceton bei 60 °C war das Polymerisationsgemisch bereits fest.

Ein weiterer Vorversuch, bei dem der Ligand Me₆TREN, der Katalysator Cu(I)Br und das Lösungsmittel Aceton eingesetzt und mit einer 80 %igen Verdünnung bei 60 °C gearbeitet wird, zeigt keine Mikrogelbildung oder Vernetzung der Polymerketten. Die molaren Verhältnisse der ATRP-Systemkomponenten sind für diesen Versuch Nano-PBA.1 (Tab. 8.16):

n-Butylacrylat : immobilisierter Initiator **25** : Katalysator : Ligand = 78 : 1 : 1 : 1

Tab. 8.16: Molekulargewicht, Polydispersität, Belegung und Umsatz von Poly(n-butylacrylat) aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von Aceton in 80 %iger Verdünnung

Versuch	Zeit [h]	<i>f</i>	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
Nano-PBA.1	55,55	0,60	7.600	1,10	45,7	100

Durch die hohe Verdünnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr niedrig. Nach einer Polymerisationszeit von 55,55 h beträgt das mittels GPC bestimmte Molekulargewicht

7.600 g/mol und weicht ca. um den Faktor 1,7 ($f = 0,60$) vom theoretisch berechneten Molekulargewicht ab. Ein Grund dafür liegt in einem Fehler bei der Molekulargewichtsbestimmung, der auf unterschiedliche hydrodynamische Volumina von PBA und den verwendeten PS-Standards bei der GPC-Analyse zurückzuführen ist. Die Polydispersität beträgt 1,10, die starke Verdünnung führt also nicht zu einem Kontrollverlust bei der ATR-Pfropfpolymerisation. Es wurde eine Belegung von 100 Massen-% bei einem Umsatz von 45,7 % erreicht.

Um die ATR-Pfropfpolymerisation von BA auf den Highlink Silica-Nanopartikeln im Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu optimieren, wird in Anlehnung an die Literatur^[83] mit dem Lösungsmittel DMF bei einer geringeren Verdünnung von ca. 65 % und einer Temperatur von 50 °C sowie dem Liganden PMDETA gearbeitet (Versuche Nano-PBA.2 bis Nano-PBA.4). Die Ergebnisse sind der Tabelle 8.17 zu entnehmen.

Tab. 8.17: Molekulargewicht, Polydispersität, Belegung und Umsatz von Poly(n-butylacrylat) aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von DMF

Versuch	Zeit [h]	f	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
Nano-PBA.2	22	0,69	11.200	1,15	96,6	168
Nano-PBA.3	22	0,74	9.500	1,14	88,1	153
Nano-PBA.4	22	0,65	10.900	1,15	89,1	156

Es wurden gut reproduzierbare Ergebnisse erzielt, die Molekulargewichte reichen von 9.500 g/mol (Nano.PBA.3) bei einem Umsatz von 88,1 % bis 11.200 g/mol (Nano-PBA.2) bei einem Umsatz von 96,6 %. Der Faktor für die Abweichung vom theoretische berechneten Molekulargewicht beträgt zwischen 1,35 (Nano-PBA.3) und 1,50 (Nano-PBA.4). Die daraus berechnete Initiatoreffizienz f von ca. 0,70 ist im Vergleich mit dem vorher diskutierten Versuch Nano-PBA.1 mit Aceton als Lösungsmittel somit etwas höher. Ein Vergleich ist aber nur indirekt möglich, da der bei den Versuchen Nano-PBA.2 bis Nano-PBA.4 erreichte Umsatz etwa doppelt so hoch ist wie bei dem ersten Versuch Nano-PBA.1 und ein anderer Ligand verwendet wurde. Trotz einer um 10 °C niedrigeren Temperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch deutlich höher, wobei die Polydispersität bei $\leq 1,15$ liegt.

Die erzielten Belegungsmassen sind mit Werten zwischen 153 und 168 Massen-% ebenfalls deutlich höher als beim Versuch Nano-PBA.1. Eine weitere Steigerung der Belegung ist unter diesen Bedingungen nicht möglich, da der Umsatz bereits nahe bei 100 % liegt. Es kann somit von einer maximalen Belegbarkeit von ca. 170 Massen-% bzw. 1,7 g PBA/g Silica ausgegangen werden.

In einem weiteren Experiment (Nano-PBA.5, Tab. 8.18) wird der auf Highlink OG 601-31 immobilisierte Ethoxysilaninitiator **24** eingesetzt. Die eingesetzten Synthesereagenzien und die Polymerisationsbedingungen bleiben bis auf die eingesetzte Menge an n-Butylacrylat gleich. Die molaren Verhältnisse der ATRP-Systemkomponenten sind bei diesem Versuch:

n-Butylacrylat : immobilisierter Initiator **25** : Katalysator : Ligand = 37 : 1 : 1 : 1

Bei diesem Versuch war die Polymerisation nach 22 h vollständig. Es wurde ein Molekulargewicht von 11.400 g/mol erreicht. Die Initiatoreffizienz ist mit 0,42 sehr viel niedriger als bei den vorangegangenen Versuchen mit dem auf Highlink immobilisierten Initiator **23**.

Tab. 8.18: Molekulargewicht, Polydispersität, Belegungsmasse und Umsatz von Poly(n-butylacrylat) aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von auf Highlink immobilisiertem Ethoxysilaninitiator **24**

Versuch	Zeit [h]	f	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
Nano-PBA.5	22	0,42	11.400	1,21	100	195

Trotz höherer molaren Belegung mit Initiator **24** ($I_5 = 0,365$ mmol/g Silica; Kap. 7.6.2, S. 78) im Vergleich zur molaren Belegung mit Initiators **23** ($I_4 = 0,218$ mmol/g Silica) sind weniger als 50 % des Initiators für die ATR-Pfropfpolymerisation zugänglich. Dies bestätigt die Vermutung, dass es bei der Immobilisierung des Initiators **24** auf der Highlink-Oberfläche zu Verbindung **25** entweder zu Nebenreaktionen zwischen den Initiatormolekülen oder zu einem Verlust der Halogenendgruppen gekommen ist (siehe Kap. 7.6.2; S. 81). Zwar konnte eine hohe Belegungsmasse mit Hilfe der TGA bestimmt werden, jedoch steht im Durchschnitt weniger als jede zweite Bromendgruppen bei der ATR-Pfropfpolymerisation zur Verfügung. Geht man hingegen von einer durchschnittlichen Initiatoreffizienz von 0,70 aus (siehe Tab. 8.17, S. 125), so ergäbe sich eine tatsächliche molare Belegung der Highlink-Partikel mit

dem Ethoxysilaninitiator **24** von 0, 219 mmol/g Silica, was sehr gut mit den molaren Belegungen des Silicas mit Initiator **23** korrelieren würde. Da mit den zur Verfügung stehenden Methoden aber nicht unterschieden werden kann, ob die geringe Effizienz des immobilisierten Ethoxysilaninitiators auf die postulierte Nebenreaktion zurückzuführen und somit artifiziell ist, oder ob tatsächlich ein Verlust der Bromendgruppen vorliegt, muss davon ausgegangen werden, dass die Ergebnisse der ATR-Pfropfpolymerisation mit dem immobilisierten Chlorsilan (**14**) trotz der etwas niedrigeren Belegungsmasse aufgrund der höheren Initiatoreffizienz günstiger sind.

Wegen der kolloidalen Löslichkeit der Highlink-Partikel ist anzunehmen, dass eine kinetische Untersuchung der ATR-Pfropfpolymerisation zu einheitlicheren Ergebnissen im Vergleich zur Polymerisation auf Ultrasil-Partikeln führt. Das Polymerisationsgemisch liegt homogen vor und daher ist die Probenahme, welche einen starken Einfluss auf die nachfolgende Bestimmung hat, besser reproduzierbar. Folglich wird zur näheren Charakterisierung der Reaktion eine kinetische Untersuchung mit BA durchgeführt, bei der Proben nach bestimmten Zeitintervallen aus dem Schlenkrohr entnommen werden (siehe dazu experimenteller Teil, Kap. 10.7.2, S. 199). Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 8.2 (S. 92) zusammengefasst. In Tab. 8.19 sind die Ergebnisse zur kinetischen Untersuchung der ATR-Pfropfpolymerisation mit n-Butylacrylat aufgeführt. Es wird eine Probe nach 3, 6, 9, 11, 24 und 30 Stunden aus dem Reaktionsgefäß entnommen. Zum Ende der Polymerisation wird die Reaktionsmischung zunehmend viskoser, was eine ungenaue Probenentnahme zur Folge hatte. Somit sind die Berechnung der Umsätze und der theoretischen Molekulargewichte fehlerbehaftet (ca. $\pm 5 - 10 \%$). Da die Initiatoreffizienz über das theoretische Molekulargewicht berechnet wird, ist auch dieser Wert zwangsläufig fehlerbehaftet. Wenn von den berechneten Werten ausgegangen wird, steigt die Initiatoreffizienz im Verlauf der Polymerisation von 0,73 (Nano-PBA.6 A; Tab. 8.19, S. 128) bis ca. 1 (Nano-PBA.6 F). Somit scheinen gegen Ende der ATR-Pfropfpolymerisation alle auf den Silica-Nanopartikeln immobilisierten Initiatorketten zur Initiierung beizutragen.

Tab. 8.19: Molekulargewicht, Polydispersität und Umsatz von Nano-PBA.6 (A-F) aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von DMF

Nano-PBA.6	Zeit [h]	f	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Umsatz [%]
A	3	0,73	5.230	1,12	23,9
B	6	0,88	7.060	1,14	38,8
C	9	0,91	8.360	1,15	47,9
D	11	0,93	8.840	1,16	51,5
E	24	0,92*	11.420	1,19	65,6*
F	30	1,04*	11.670	1,18	75,6*

* Die Werte konnten nicht exakt berechnet werden, da das Volumen der entnommenen Probe aufgrund erhöhter Viskosität zum Ende der Polymerisation nicht definiert war.

In Abb. 8.21 ist der Logarithmus der Monomerkonzentration zu Beginn der Polymerisation dividiert durch die Monomerkonzentration zum Zeitpunkt t als Funktion der Zeit aufgetragen. Die gestrichelte Kurve stellt in dieser Abbildung die Regressionsgerade dar. Insgesamt nimmt $\ln([M]_0/[M]_t)$ als Funktion der Zeit einen linearen Verlauf. Der Umsatz steigt im Verlauf der Polymerisationszeit logarithmisch von 23,9 % (Nano-PBA.6 **A**) auf 75,6 % (Nano-PBA.6 **F**) an.

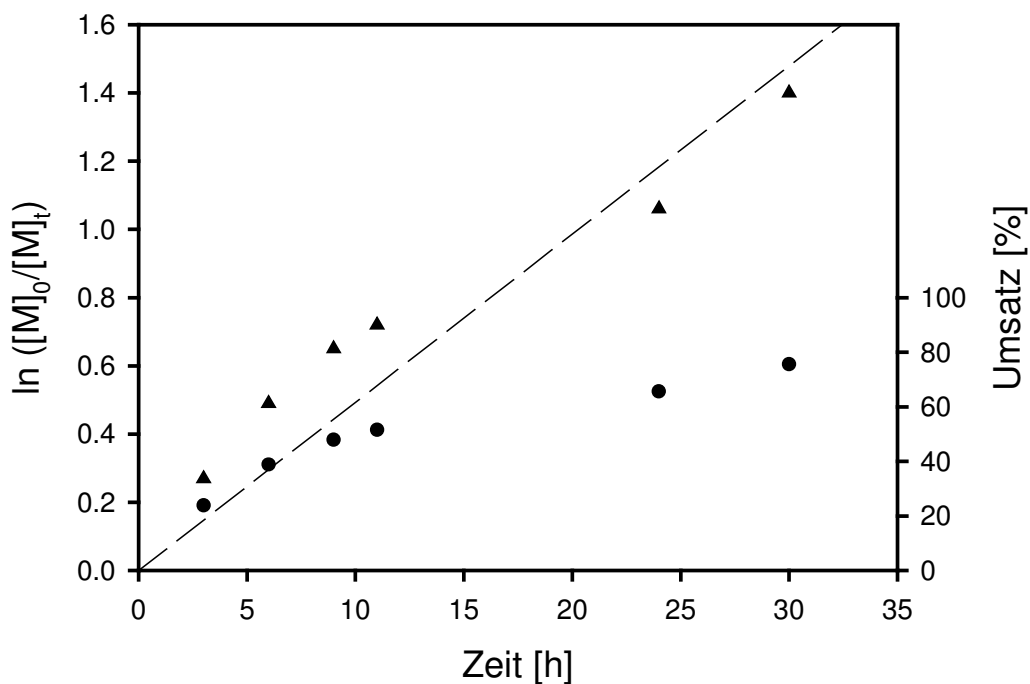


Abb. 8.21: Auftragung von $\ln([M]_0/[M]_t)$ (▲) und des Umsatzes (●) von Poly(n-butylacrylat) als Funktion der Zeit

Das Molekulargewicht steigt linear mit dem Umsatz an (Abb. 8.22). Die Polydispersitäten für die ATR-Pfropfpolymerisation von n-Butylacrylat ist mit Werten zwischen 1,12 (Nano-PBA.6 A) und 1,19 (Nano-PBA.6 E) annähernd konstant.

In Abb. 8.23 (S. 130) sind die GPC-Kurven der von der Silica-Nanopartikeloberfläche abgetrennten Poly(n-Butylacrylat)-Ketten aufgetragen. Hier ist deutlich die monomodale Verteilung der Molekulargewichte zu erkennen.

Die Belegungen werden über den Gewichtsverlust bei der TGA-Analyse (Abb. 8.24 und Tab. 8.20, S. 130) bestimmt. Hierbei werden sowohl die Belegungsmasse in g PBA/g Silica (berechnet aus dem reinen Gewichtsverlust bei der TGA) als auch die Belegungsmasse in mmol PBA/g Silica (Berücksichtigung der Molekulargewichte der einzelnen Proben) berechnet.

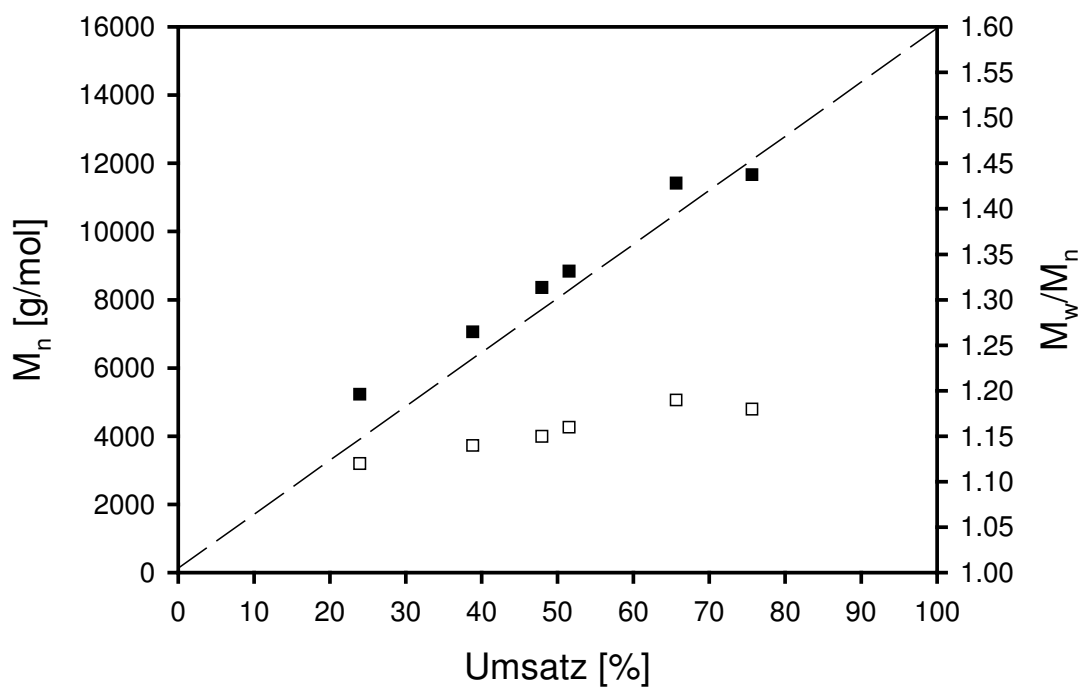


Abb. 8.22: Molekulargewicht (■) und Polydispersität (□) von Poly(n-butylacrylat) aus der ATR-Pfropfpolymerisation als Funktion des Umsatzes

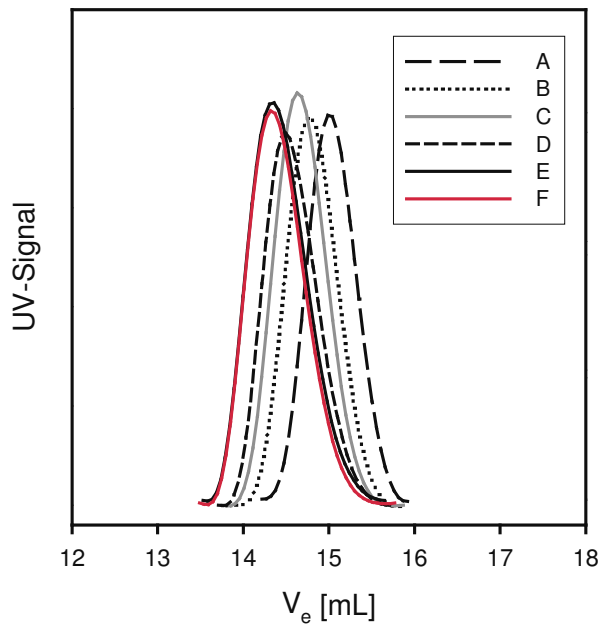


Abb. 8.23: GPC-Kurven von Poly(n-butylacrylat) Nano-PBA.6 (A-F)

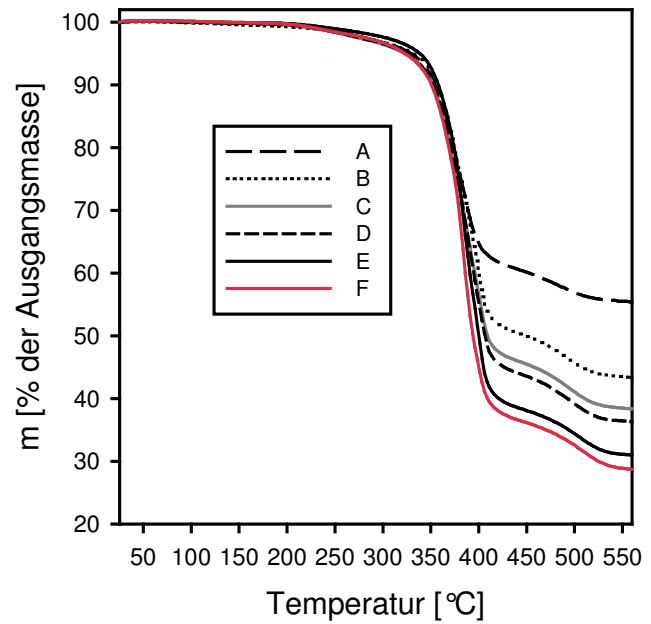


Abb. 8.24: TGA-Kurven von Highlink OG 601-31 mit angebundenem Poly(n-butylacrylat) nach unterschiedlichen Polymerisationszeiten (Nano-PBA.6 (A-F))

Tab. 8.20: Belegungsmasse von Poly(n-butylacrylat) aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von DMF

Nano-PBA.6	Zeit [h]	TGA Gewichtsverlust (200 – 550 °C) [%]	Belegung [Massen-%]	molare Belegung [mmol PBA/g Silica]
A	3	44,02	83	0,159
B	6	55,76	135	0,191
C	9	61,10	167	0,200
D	11	63,18	179	0,202
E	24	68,64	228	0,200
F	30	70,81	263	0,225

Die molare Belegung der Kieselsäure mit PBA (Abb. 8.25) nimmt einen einheitlichen Verlauf, wie die bereits in Kap. 8.2.2.7 (ATR-Pfropfpolymerisation auf Ultrasil 3370 GR, S. 121) zusammengefassten Untersuchungen. Nach einem steilen Anstieg der molaren Belegung im Anfangsbereich der Polymerisation (bis 6 Stunden) wird schnell ein Plateau bei ca. 0,2 mmol PBA/g Silica erreicht. Dies stellt offenbar den Sättigungswert dar, ab hier wird kein neues Kettenwachstum mehr an der Oberfläche gestartet, sondern die vorhandenen Polymerketten wachsen nur noch.

Aufgrund der gleichbleibend niedrigen Polydispersität kann von einem kontinuierlichen Wachstum der bereits vorhandenen Ketten ausgegangen werden, was wiederum auf eine außerordentlich gute Kontrolle über die Polymerisation hinweist.

Insgesamt zeigt die kinetische Auswertung des Versuchs Nano.PBA.6, dass die ATR-Pfropfpolymerisation unter mit n-Butylacrylat als Monomer und DMF als Lösungsmittel nach einem „lebenden“ Mechanismus verläuft. Es kann sowohl ein linearer Anstieg von $\ln([M]_0/[M]_t)$ mit der Zeit als auch ein linearer Anstieg des Molekulargewichts mit dem Umsatz nachgewiesen werden. Die gemessenen Molekulargewichte liegen dabei nahe an den theoretisch berechneten.

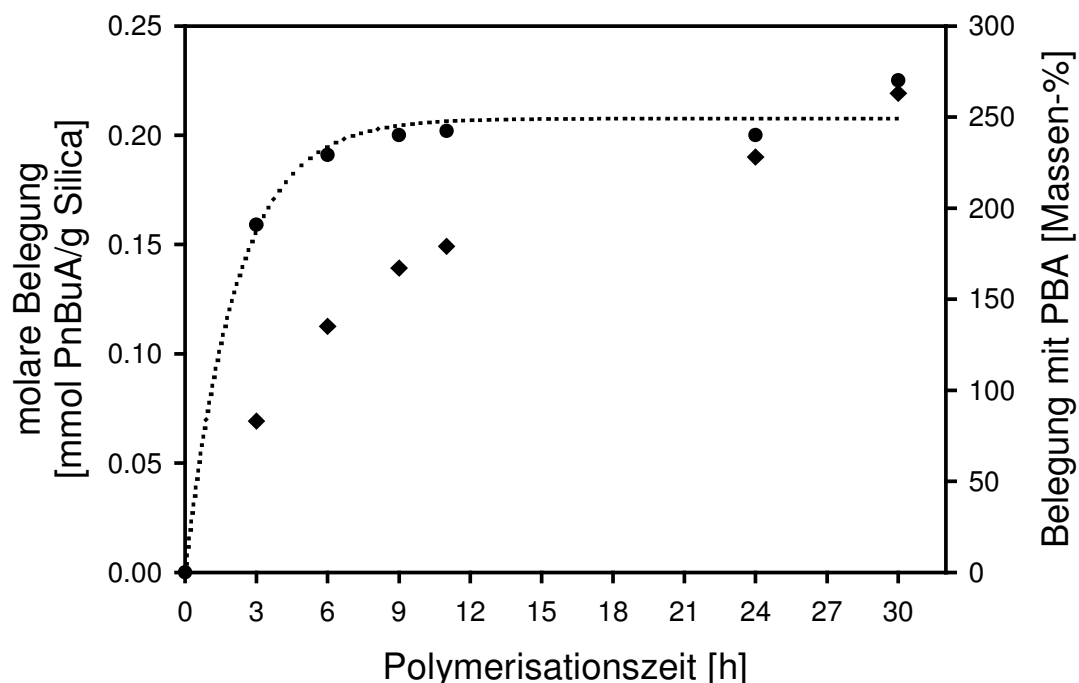


Abb. 8.25: Auftragung der molaren Belegung (●) und der Belegung (◆) der Versuche Nano-PBA.6 A-F als Funktion der Zeit

Ein weiteres wichtiges Kriterium der ATRP ist eine enge Molmassenverteilung des Polymers, was ebenfalls bei dieser Versuchsreihe beobachtet werden kann. Nach einer Polymerisationszeit von 30 h und einem Umsatz von 75,6 % wird eine Belegung von 263 Massen-% erreicht. Extrapoliert man diesen Wert, so sollte bei einem Umsatz von 100 % eine Belegung von etwa 340 Massen-% erzielbar sein.

Unter den gezeigten Polymerisationsbedingungen ist es somit möglich, nanoskalige, anorganisch/organische „Core-Shell“-Hybridmaterialien mit einem harten Kern (Silica) und einer äußerst weichen Schale (PBA) herzustellen.

8.2.3.3 Verwendung von Methylmethacrylat als Monomer

Für die Herstellung eines hydrophoben Blocks mit Methylmethacrylat auf Highlink OG 601-31 werden die in Tabelle 8.2 (S. 92) beschriebenen Polymerisationsbedingungen gewählt.

Das Polymerisationsgemisch ist nach einer Polymerisationsdauer von 2,5 h bereits fest. Das erzielte Molekulargewicht bei einem Umsatz von 54,0 % weicht vom theoretisch berechneten um etwa den Faktor 4 ab. Damit beträgt die Initiatoreffizienz lediglich 0,27. Offenbar wird nur ein geringer Teil der Initiator Ketten auf der Oberfläche erreicht. Trotz der unvollständigen Initiierung ist die erzielte Polydispersität mit 1,17 niedrig. Es werden 124 Massen-% auf die Highlink-Partikel aufgepfropft.

Tab. 8.21: Initiatoreffizienz, Molekulargewicht, Polydispersität, Umsatz und Belegung von Poly(methylmethacrylat) aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von DMF

Versuch	Zeit [h]	f	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
Nano-PMMA.1	2,5	0,27	19.560	1,17	54,0	124

Offenbar ist DMF als Lösungsmittel für die ATR-Pfropfpolymerisation von MMA nicht optimal geeignet. Mit einem anderen Lösungsmittel (z.B. Aceton) könnte die Initiatoreffizienz vermutlich erhöht werden. Aus zeitlichen Gründen musste jedoch auf weitere Versuche zur

Verbesserung der Initiatoreffizienz bei der ATR-Pfropfpolymerisation mit MMA verzichtet werden.

Im Vergleich zu den Ergebnissen mit den auf Ultrasil 3370 GR angebundenen Poly(methylmethacrylat)-Ketten (Kap. 8.2.2.4, S. 109) wird mit den Highlink-Partikeln eine sehr viel geringere Polydispersität erzielt. Dies ist vermutlich auf die Homogenität der kolloidal gelösten Partikel zurückzuführen. Für einen näheren Vergleich müssten jedoch auch hier kinetische Untersuchungen durchgeführt werden.

8.2.3.4 Verwendung von Methylacrylat als Monomer

Die für die ATR-Pfropfpolymerisation mit Methylacrylat verwendeten Bedingungen sind in Tabelle 8.2 (S. 92) aufgeführt.

Im Vergleich zu den Ergebnissen mit MMA ist das Polymerisationsgemisch hier erst nach 20,75 h so viskos, dass sich die Reaktionsmischung nicht mehr rühren lässt. Das bei einem Umsatz von 81,3 % erzielte Molekulargewicht beträgt 20.100 g/mol (Tab. 8.22) und liegt damit um etwa den Faktor 2,5 höher als das theoretisch berechnete Molekulargewicht. Die Initiatoreffizienz ist demnach mit 0,39 etwas höher als bei dem Versuch mit MMA. Auch die Belegung ist mit 171 Massen-% etwas höher als bei der ATR-Pfropfpolymerisation mit MMA. Die Polydispersität ist auch in diesem Versuch mit 1,19 niedrig.

Tab. 8.22: Molekulargewicht, Polydispersität, Belegungsmasse und Umsatz von Poly(methylacrylat) aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von DMF

Versuch	Zeit [h]	f	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
Nano-PMA.1	20,75	0,39	20.100	1,19	81,3	171

Auch hier scheinen die optimalen Bedingungen für eine ATR-Pfropfpolymerisation noch nicht gefunden worden zu sein. Dennoch kann genau wie bei der ATR-Pfropfpolymerisation mit MMA ein befriedigendes Ergebnis erzielt werden.

Im Vergleich zu den Pfropfexperimenten mit MA unter Verwendung des auf Ultrasil 3370 GR immobilisierten Initiators (Kap. 8.2.2.3, S. 102) wird hier eine vergleichbare Poly-

dispersität und Initiatoreffizienz erhalten. Offenbar haben die unterschiedlichen Lösungsmittel sowie die unterschiedlichen Partikel nur einen geringen Einfluss auf den Verlauf der Polymerisation.

8.2.3.5 Verwendung von 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat) als Monomer

Für die Anbindung eines hydrophilen Blocks auf initiatormodifizierten Highlink-Partikeln wird 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat als Monomer unter den in Tabelle 8.2 (S. 92) beschriebenen Polymerisationsbedingungen eingesetzt.

Bereits nach einer Stunde ist das Polymerisationsgemisch aufgrund der Bildung eines physikalischen Mikrogels fest, was an der zu geringen Verdünnung bei diesem Experiment liegt. Bei einem Umsatz von 39,8 % wird ein Molekulargewicht von 24.400 g/mol erreicht (Tab. 8.23). Das theoretisch ermittelte Molekulargewicht liegt um den Faktor 1,4 darunter, die Initiatoreffizienz beträgt somit $f = 0,69$. Im Vergleich zu den Versuchen mit initiatormodifiziertem Ultrasil 3370 GR und DMAEMA (Kap. 8.2.2.6, S. 118) ist die Initiatoreffizienz bei diesem Versuch (Nano-DMAEMA.1) also um durchschnittlich 0,20 höher. Die Belegungsmasse liegt mit 370 Massen-% in einer ähnlichen Größenordnung, wie bei den Versuchen mit Ultrasil 3370 GR. Weiterhin wurde mit einem Wert von 1,55 eine für die Anbindung eines hydrophilen Blocks an Silica-Partikel vergleichsweise niedrige Polydispersität erzielt.

Tab. 8.23: Molekulargewicht, Polydispersität, Belegungsmasse und Umsatz von Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat)) aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von Aceton

Versuch	Zeit [h]	f	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
Nano-PDMAEMA.1	1	0,69	24.400	1,55	39,8	370

Auch hier sind weitere Versuche erforderlich, um die ATR-Pfropfpolymerisation von 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat auf Highlink-Partikeln zu optimieren und hinreichend zu charakterisieren. Gleichwohl konnte die grundsätzliche Durchführbarkeit demonstriert werden.

8.2.4 Zusammenfassung aller Ergebnisse zur Synthese eines ersten Blocks auf Ultrasil 3370 GR bzw. Highlink OG 601-31

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass es möglich ist, unter Einsatz unterschiedlicher Monomere mittels ATR-Pfropfpolymerisation Polymerblöcke kovalent an eine initiatormodifizierte sphärische Silica-Oberfläche anzubinden. Dabei zeigten die Synthesen mit den Monomeren Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat größtenteils sehr gute Ergebnisse auf beiden Silicatypen.

In Tabelle 8.24 sind die Belegungsmassen (Gl. 8.1), die Flächendichte Γ (Gl. 8.2), der mittlere Ankerabstand d (Gl. 8.3) sowie die Anzahl der Anbindungsstellen pro Partikel (Gl. 8.4) auf der Silica-Oberfläche aller durchgeführten ATR-Pfropfpolymerisationen zur Synthese eines 1. Blocks aufgeführt.

$$\text{Belegungsmasse} = \frac{\text{g Polymer}}{\text{g Silica}} \quad 8.1$$

$$\text{Flächendichte } \Gamma_{\text{Polymer}} = \frac{\text{Belegungsmasse}}{M_n \cdot O_{\text{spez}}} \quad 8.2$$

$$\text{mittlerer Ankerabstand } d = \sqrt{\frac{1}{\Gamma_{\text{Polymer}} \cdot N_A}} \quad 8.3$$

$$\text{Anzahl der Polymerankerstellen} = \Gamma_{\text{Polymer}} \cdot N_A \cdot F_{\text{Kugel}} \quad 8.4$$

mit O_{spez} = spezifische Oberfläche der Kieselsäure; N_A = Avogadrokonstante,
 F_{Kugel} siehe Gl. 7.3, S. 83

Es ergeben sich bereits nach 1 Stunde Polymerisationszeit Unterschiede bei den Belegungsmassen, der Flächendichte und dem mittleren Ankerabstand (gelb unterlegte Ergebnisse in Tab. 8.24). Bei den unterschiedlichen Polymeren auf Ultrasil 3370 GR steigt die Belegungsmasse in der folgenden Reihenfolge: PMA < PDMAEMA \approx PBA < PMMA. Die Flächendichte steigt jedoch aufgrund der unterschiedlichen Länge der Polymerketten in der Reihenfolge PMA < PBA < PMMA < PDMAEMA. Das bedeutet, dass die PMA- und PBA- Ketten lediglich länger sind, PMMA und PDMAEMA jedoch in größerer Zahl auf der Kieselsäure angebunden sind. Dies wird auch aus der Reihenfolge des mittleren Ankerabstands ersichtlich, der in der gleichen Reihenfolge wie die Flächendichte von 1,4 nm auf 2,2 nm ansteigt. Letztlich tragen also bei der ATR-Pfropfpolymerisation mit MA und BA weniger Initiator-moleküle zur Initiierung bei, als bei der Polymerisation mit MMA und DMAEMA.

Tab. 8.24: Spezifische Oberfläche, Belegungsmasse, Flächendichte und mittlerer Ankerabstand aller ATR-Pfropfpolymerisation zur Synthese eines 1. Blocks

Versuch	Zeit [h]	spezifische Oberfläche O_{spez} [m ² /g]	Belegungs- masse [g Polymer/g Silica]	Flächen- dichte Γ_{Polymer} [μmol/m ²]	mittlerer Ankerab- stand d [nm]	Anzahl Anker- stellen
PS.1	6	165	0,60	0,62	1,6	230
PS.2	8		1,88	0,86	1,4	319
PS.3	11,5		2,02	0,67	1,6	248
PMA.6	1		1,16	0,33	2,2	122
PMA.5	2		2,19	0,43	2,0	159
PMA.4	5		3,00	0,63	1,6	234
PMMA.6	1		1,93	0,70	1,5	260
PMMA.5	2		3,26	0,93	1,3	345
PMMA.4	4		4,32	1,04	1,3	386
PMMA.3	4		5,37	1,17	1,2	434
PBA.1	1		1,36	0,45	1,9	167
PDMAEMA.3	1		1,32	0,82	1,4	304
PDMAEMA.2	3		2,49	0,75	1,5	278
PDMAEMA.1	3,5		4,49	1,02	1,3	378
Nano-PBA.6 A	3	300	1,77	0,52	1,8	80
Nano-PBA.6 B	6		1,61	0,63	1,6	97
Nano-PBA.6 C	9		1,58	0,66	1,6	101
Nano-PBA.6 D	11		1,57	0,67	1,6	103
Nano-PMMA.1	2,5		1,24	0,21	2,8	32
Nano-PMA.1	20,75		1,71	0,28	2,4	43
Nano-PDMAEMA.1	1		3,70	0,50	1,8	77

In Abb. 8.26 ist die Flächendichte der angebondenen Polymere als Funktion der Zeit aufgetragen. Bei ca. 5 – 6 Stunden wird ein Sättigungswert von etwa 1,1 μmol/m² für PMMA und PDMAEMA und etwa 0,6 μmol/m² für PS, PMA und PBA (auf Highlink) erreicht. Dies korrespondiert mit den Ergebnissen zum Verlauf der molaren Belegung als Funktion der Zeit (Abb. 8.20, S. 123). Bei der Auftragung des mittleren Ankerabstands als Funktion der Zeit

(Abb. 8.27) nähern sich die Kurven ebenfalls einem Grenzwert bei ca. 5 Stunden, der für PMMA und PDMAEMA bei 1,2 nm und für PS, PMA und PBA (auf Highlink) bei 1,6 nm liegt. Dies bestätigt die oben getroffene Aussage, dass die Polymer-Ketten von PMMA und PDMAEMA dichter auf der Oberfläche angeordnet sind als die von PMA und PBA.

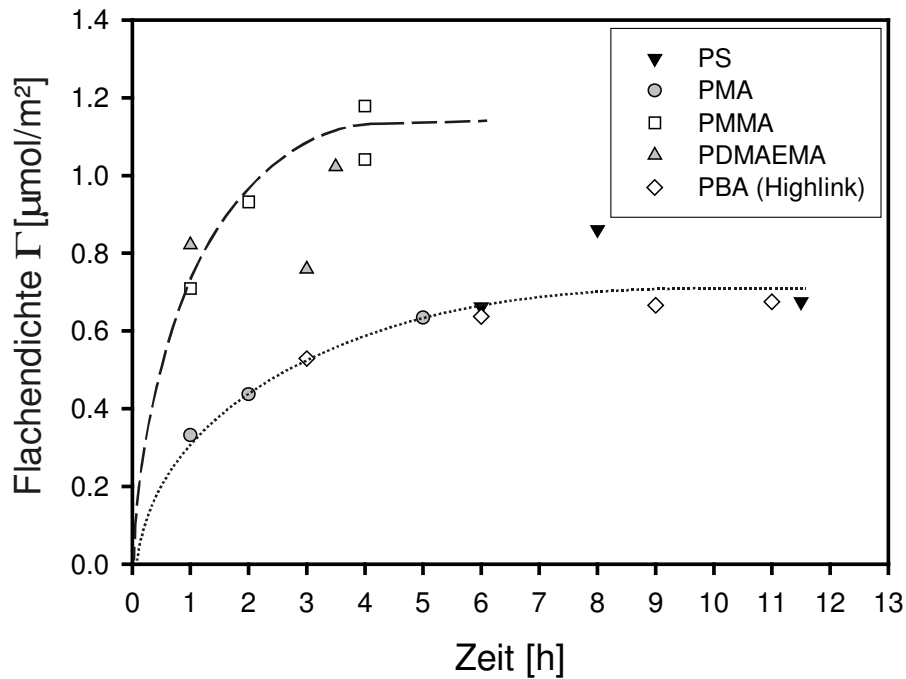


Abb. 8.26: Flächendichte der angebondenen Polymere als Funktion der Zeit

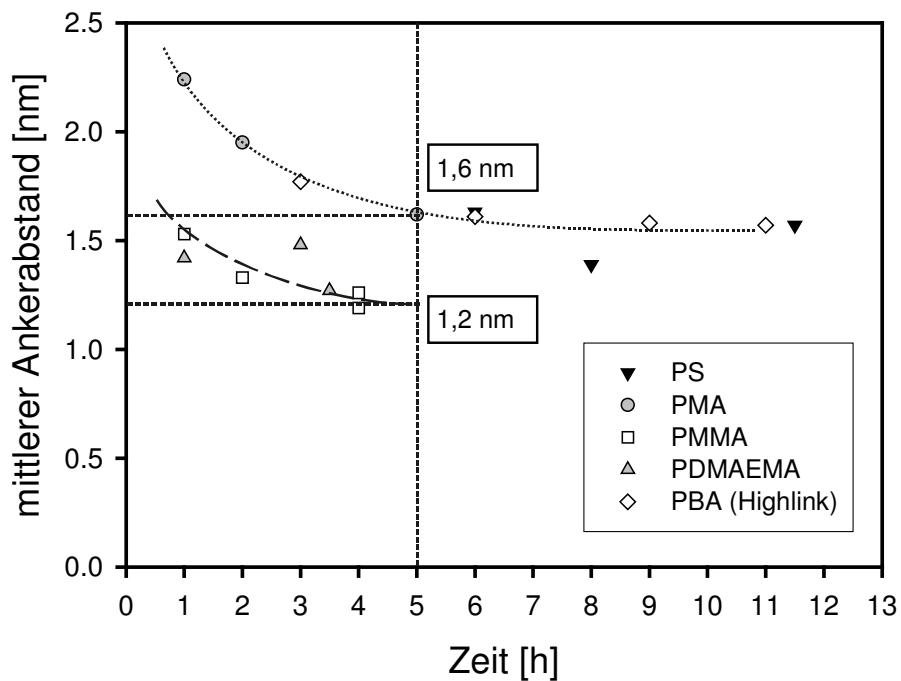


Abb. 8.27: Mittlerer Ankerabstand der angebondenen Polymere als Funktion der Zeit

Im Vergleich von DMAEMA auf Ultrasil 3370 GR mit DMAEMA auf Highlink OG 601-31 wird mit den Highlink-Partikeln eine fast dreimal höhere Belegungsmasse als mit den Ultrasil-Partikeln erzielt. Die Flächendichte ist jedoch auf den Ultrasil-Partikeln höher und die Polymer-Ketten haben einen geringeren Abstand voneinander als bei den Highlink-Partikeln. Insgesamt sind die Abstände zwischen den Polymer-Ketten auf Highlink OG 601-31 bei PMMA, PMA und PDMAEMA im Vergleich zu den Abständen auf Ultrasil 3370 GR größer. Offensichtlich stehen also auf den Highlink-Partikeln weniger Initiator-moleküle für die ATR-Pfropfpolymerisation zur Verfügung.

Die Kurvenverläufe der molaren Belegung (Abb. 8.20, S. 123), der Flächendichte (Abb. 8.26) und des mittleren Ankerabstandes (Abb. 8.27) sprechen dafür, dass der in der Literatur beschriebene Reaktionsmechanismus für die „freie“ ATRP vom Reaktionsmechanismus der ATR-Pfropfpolymerisation abweicht. Offensichtlich ist es bei der Pfropfpolymerisation nicht so, dass zunächst alle verfügbaren Initiator-moleküle von Monomer belegt werden und die Polymerketten dann gleichzeitig zu wachsen beginnen. Würde die Reaktion so ablaufen, dürften sich die Flächendichte und auch der mittlere Ankerabstand im Verlauf der Polymerisation nicht mehr ändern, denn alle verfügbaren Bindungsstellen würden am Anfang der Reaktion belegt. Da aber andererseits der Anstieg des Molekulargewichtes nicht zeitverzögert einsetzt, sondern von Anfang an linear mit der Polymerisationszeit verläuft, müssen sich also bereits am Anfang der Polymerisation zwei parallele Konkurrenzreaktionen des Monomers einstellen: Die Anbindung von Monomer an den Initiator einerseits und das Wachstum der Polymerketten andererseits. Dieser Mechanismus soll über eine sterische und eine (vereinfachte) kinetische Betrachtung vorgestellt werden (Abb. 8.28):

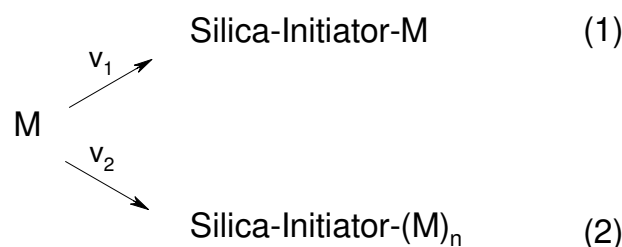


Abb. 8.28: Schematische Darstellung der vermutlich auf der Silica-Oberfläche ablaufenden Konkurrenzreaktionen

Wenn im Verlaufe der Reaktion nahezu alle Initiator-moleküle mit Monomer belegt sind, geht die Reaktionsgeschwindigkeit v_1 gegen Null, d.h. es werden keine neuen Initiator-moleküle auf der Oberfläche aktiviert. Die Plateaus in den Abbildungen 8.20, 8.26 und 8.27, also die

Maxima der erzielbaren molaren Belegung, der Flächendichte und des mittleren Ankerabstands, werden erreicht und danach läuft nur noch Reaktion (2) ab. Das Verhältnis von v_1 zu v_2 bestimmt dabei die Steilheit des Anstiegs bis zum Erreichen des Plateaus, die unterschiedliche Plateauhöhe wird durch dieses Modell aber nicht erklärt. Zur Erklärung dieses Phänomens sollen die Abbildungen 8.29 und 8.30 herangezogen werden.

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert wurde, sind die ermittelten Werte des Umsatzes und des Molekulargewichts teilweise deutlich fehlerbehaftet. Bei stark unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Monomere könnte – unter der Annahme, dass die letzten Messpunkte für PS und PMA deutlich zu niedrig liegen – der in Abb. 8.29 dargestellte Kurvenverlauf zutreffen (der Übersichtlichkeit halber wird auf die Diskussion der Ergebnisse mit Highlink OG 601-31 verzichtet). Für PMMA und PDMAEMA werden die Initiator-moleküle auf der Oberfläche schneller erreicht, die Sättigung stellt sich bereits nach ca. 6 Stunden ein. Bei PS und PMA verlief die Kurve deutlich flacher, das Kettenwachstum würde gegenüber der Neuanbindung auf der Oberfläche also bevorzugt. Der Sättigungswert von ca. $1,1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, der für PMMA und PDMAEMA nach ca. 6 Stunden erreicht wird, würde also für PS und PMA auch, aber eben erst nach einer deutlich längeren Polymerisationszeit ($\gg 20$ Stunden), erreicht.

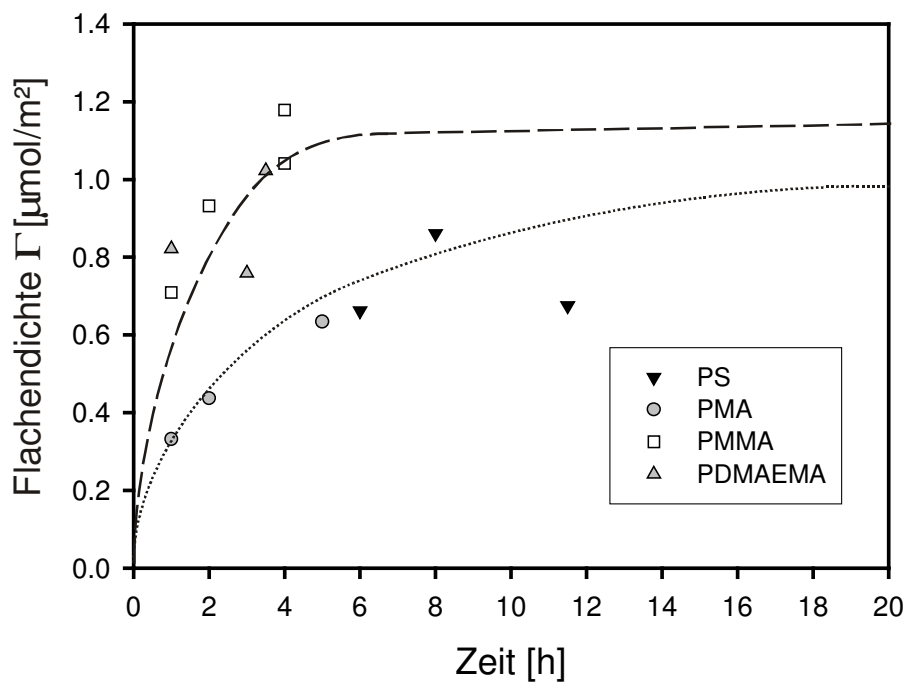


Abb. 8.29: Flächendichte der angebundenen Polymere als Funktion der Zeit ohne Highlink OG 601-31

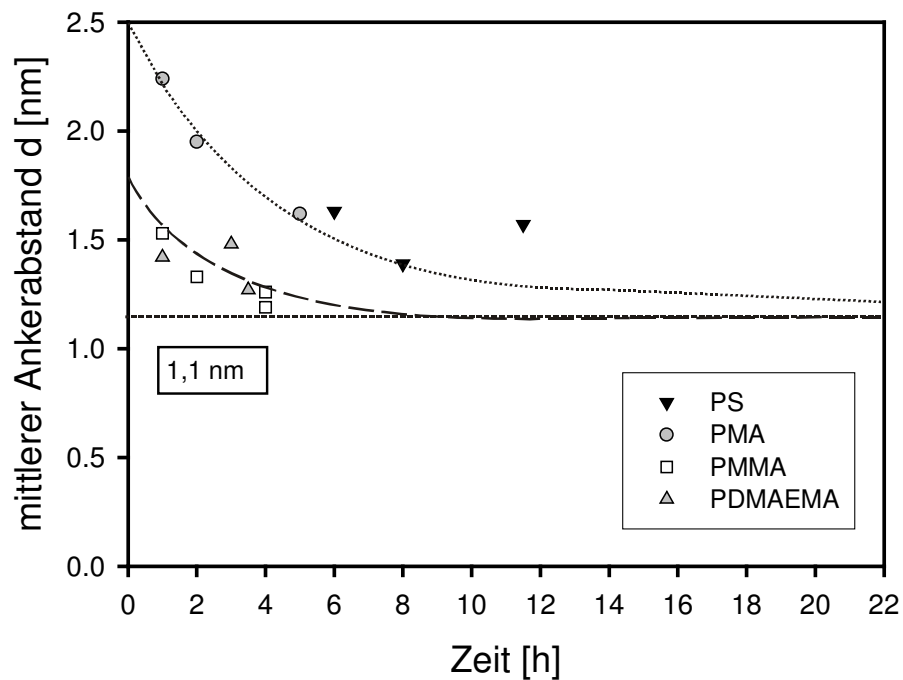


Abb. 8.30: Mittlerer Ankerabstand der angebotenen Polymere als Funktion der Zeit ohne Highlink OG 601-31

Dies würde sich auch auf den mittleren Ankerabstand auswirken, analog zur Entwicklung der Flächendichte würde das Plateau bei 1,1 nm für PS und PMA erst sehr viel später, als für PMMA und PDMAEMA erreicht. Die für das Polymer erzielte Kettenlänge wird bei diesem Modell ausschließlich durch den Umsatz und die eingesetzte Menge an Monomer bestimmt.

Das - möglicherweise vereinfachende - Modell der parallelen Konkurrenzreaktionen des Monomers erklärt also zwanglos die beobachteten Unterschiede der Monomere und der Kieselsäuren bezüglich der Reaktionskinetiken der durchgeführten ATR-Pfropfpolymerisationen. Es ist plausibel anzunehmen, dass die Aktivierungsenergien und damit auch die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Konkurrenzreaktionen sowohl von der Struktur des Monomers als auch von der Struktur des Substrates (Oberfläche der Kieselsäure) abhängig sind. Darüber hinaus wird die, zumindest teilweise, stattfindende Adsorption des Katalysatorsystems und die damit erhöhten Aktivator- und Deaktivatorkonzentrationen auf der Kieselsäureoberfläche das Verhältnis der oben definierten Reaktionsgeschwindigkeiten v_1 und v_2 zueinander beeinflussen.

Bei einer sterischen Betrachtungsweise ist davon auszugehen, dass die partikelgebundenen ATRP-Initiatoren im Gegensatz zu einer „freien“ ATRP in anisotroper Verteilung im Reaktionsmedium vorliegen. So ist es denkbar, dass im frühen Stadium der ATR-Pfropf-

polymerisation der voluminöse Kupfer-Katalysatorkomplex einen Teil der Initiatorkopfgruppen auf der sphärischen Silica-Oberfläche abschirmt. Somit könnte zum Zeitpunkt t_0 erst ein Teil der immobilisierten Initiatoren aktiviert werden. In dieser ersten Phase ist also das Konzentrationsverhältnis $[\text{Initiatorkopfgruppe}]/[\text{Cu(I)-Halogenid-Ligand}]$ nicht 1, sondern deutlich kleiner, was vermutlich die Gleichgewichtslage zwischen aktiver und ruhender Spezies beeinflusst und eine erhöhte Geschwindigkeitskonstante für das Wachstum der Polymerketten bewirkt. Nach einer gewissen Zeit, wenn die Ketten lang genug und damit auch ausreichend flexibel sind, um sich in die flüssige Phase zu strecken, kann der Katalysatorkomplex auch zu weiteren bisher noch nicht aktivierten Initiatorkopfgruppen vordringen und auch dort das Kettenwachstum starten, was das Konzentrationsverhältnis $[\text{Initiatorkopfgruppe}]/[\text{Cu(I)-halogenid-Ligand}]$ in Richtung 1 verschiebt und somit auch die Gleichgewichtslage zwischen aktiver und ruhender Spezies in Richtung des ursprünglich eingestellten Verhältnisses verändert. Je länger die Polymerketten werden, bzw. je mehr Monomer umgesetzt wird, umso mehr nähert sich die ATR-Pfropfpolymerisation also bezüglich der wachstumsaktiven Zentren im Reaktionsmedium dem isotropen Zustand einer „freien“ ATRP an. Dieser isotrope Zustand wird u.a. durch niedrige Polydispersitäten charakterisiert, was auch den bei einigen Versuchen (PMA und PDMAEMA auf Ultrasil 3370 GR, Tab. 8.8, S. 103 und Tab. 8.15, S. 120) beobachteten Abfall der Polydispersität im Verlauf der Reaktion erklären könnte.

Weitere Hinweise auf sterische Effekte ergeben sich bei näherer Betrachtung der bei den verschiedenen Silica-Partikeln beobachteten Unterschiede der Pfropfpolymerisationen. Bei der Verwendung von Highlink-OG 601-31 liegen die initiatormodifizierten Partikel bereits von Beginn an homogen im Reaktionsvolumen verteilt vor. Bei diesen Pfropfpolymerisationen wurden Polydispersitäten von $< 1,2$ für die hydrophilen Polymerblöcke erreicht, wobei die korrespondierenden „freien“ ATR-Polymerisationen mit MA und MMA keine niedrigeren Polydispersitäten erbrachten. Dies spricht für die Vermutung, dass sich der isotrope Zustand bei den kleineren unagglomerierten Highlink-Partikeln im Gegensatz zu den etwas größeren und als Agglomerat vorliegenden Ultrasil-Partikeln sehr viel schneller einstellt. Diese These wird durch den Anstieg der Flächendichte und die Verringerung des Ankerabstandes mit der Polymerisationszeit unterstützt: Für die Proben Nano-PBA.6 A – D werden bereits nach einer sehr kurzen Polymerisationszeit konstante Werte erreicht, wobei die zur Verfügung stehenden Ankerplätze praktisch quantitativ belegt werden. Die durch den auf Highlink OG 601-31 immobilisierten Initiator realisierte Anzahl an Ankerstellen beträgt für **1 4** 112 pro Partikel (Tab. 7.5, S. 83). Im Verlauf der Polymerisation (3 - 11 h) steigt die Anzahl der durch die

Poly(n-butylacrylat) belegten Ankerplätze von 80 auf 103 pro Partikel (Tab. 8.24, S. 136). Damit werden schon nach 3 Stunden Polymerisationszeit rund 70 % aller zur Verfügung stehenden Initiatorkopfgruppen von dem Katalysatorkomplex erreicht, nach 11 Stunden sind es dann rund 92 %. Bei dem auf Ultrasil 3370 GR immobilisiertem Initiator **I 1** hingegen beträgt die Anzahl der maximal zur Verfügung stehenden Ankerplätze 564 (Tab. 7.5, S. 83). Im Verlauf der Polymerisation tragen nach einer Polymerisationszeit von 5 h lediglich 41% (Tab. 8.24, PMA.4) bzw. nach 4 h 77% (Tab. 8.24, PMMA.3) der Initiatorkopfgruppen zum Kettenstart bei. Einen wesentlichen Einfluss übt jedoch sicherlich auch das gewählte Lösungsmittel und das verwendete Katalysatorsystem auf die „Erreichbarkeit“ der Initiatorkopfgruppen auf der Oberfläche aus. Beispielsweise werden bei den Versuchen Nano-PMMA.1 nach 2,5 Stunden Polymerisationsdauer nur 29 % aller zur Verfügung stehenden Ankerplätze erreicht, bei Nano-PMA.1 sind es auch nach 20,75 Stunden lediglich 38 %.

Offenbar hat aber auch die Partikelverteilung einen entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der Pfropfpolymerisationen. Wie durch TEM-Aufnahmen belegt werden kann, liegen sowohl bei PBA auf Highlink OG 601-31 (Abb. 8.56, S. 171) als auch bei PMA auf Ultrasil 3370 GR (Abb. 8.57 – 8.59, S. 172) die polymerumhüllten Silica-Partikel einzeln, d.h unagglomeriert vor. Bei PMA werden im Gegensatz zu PBA bei gleicher Polymerisationsdauer aber nicht alle zur Verfügung stehenden Ankerplätze auf der Oberfläche belegt. Dies ist ein weiterer Hinweis auf einen sterischen Effekt: Da die Highlink-Partikel erheblich kleiner sind, als die Ultrasil-Partikel, ist die Oberflächenkrümmung beim Highlink also größer und die auf der Oberfläche verankerten Initiatorkopfgruppen liegen wesentlich exponierter vor, als beim Ultrasil 3370 GR („quasi-isotrope“ Verhältnisse). Andererseits ist die Reaktionsgeschwindigkeit, ausgedrückt als Anstieg der Flächendichte mit der Zeit (Abb. 8.26, S. 137), bei den Pfropfungen auf Ultrasil 3370 GR entweder gleich (PMA) oder höher (PMMA und PDMAEMA), als bei den Highlink-Partikeln. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Anzahl der Initiatorkopfgruppen pro Partikel beim Ultrasil 3370 GR generell etwa um den Faktor 5 höher ist, als bei den Highlink-Partikeln (Tab. 7.5, S. 83), so dass es bei einem Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten zwei gegenläufige Einflüsse gibt: Die höhere Anisotropie der Ultrasil-Partikel bewirkt primär eine niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit bei der Pfropfung, was aber durch die erheblich höhere Anfangskonzentration der Initiatorkopfgruppen im Vergleich zu den Highlink-Partikeln überkompensiert wird.

8.3 Synthese des 2. Blocks

8.3.1 Vorbemerkungen

Wichtig für die erfolgreiche Synthese eines Blockcopolymers auf sphärischen Silica-Partikeln ist ein gutes Quellen des Silica-Polymer-Makroinitiators. Dies kann in den meisten Fällen am besten durch die Lagerung des im Monomer dispergierten Makroinitiators über Nacht im Kühlschrank realisiert werden.

Für die Synthese eines AA-, AB- und BA-Blockcopolymers auf Ultrasil 3370 GR werden die Makroinitiatoren Silica-PMA, Silica-PMMA und Silica-PDMAEMA eingesetzt.

Auch bei den über die initiatormodifizierten Highlink-Partikeln hergestellten Silica-Polymerblöcken (Makroinitiatoren) werden Versuche unternommen, einen zweiten Polymerblock anzubinden. Für die Darstellung amphiphiler Blockcopolymere werden für die Kombination 1. Block = hydrophob, 2. Block = hydrophil, Nano-PBA und DMAEMA verwendet. Auf die Darstellung des amphiphilen Silica-PBA-*b*-PDMAEMA-Blockcopolymers wird in Kapitel 8.3.3.2 (S. 163) näher eingegangen, die Darstellung eines Blockcopolymers aus zwei hydrophoben Blöcken mit Nano-PBA als Makroinitiator und PMMA als zweiten Block wird in Kapitel 8.3.3.1 (S. 161) gezeigt.

8.3.2 Synthese des 2. Blocks auf Ultrasil 3370 GR

8.3.2.1 Herstellung eines Homopolymers unter Verwendung von MA

Für die ATRP-Synthese eines Silica-Homopolymers mit Methylacrylat werden die in Tabelle 8.3 (S. 94) aufgeführten Polymerisationsbedingungen eingesetzt.

Nach einer Polymerisationszeit von 4 h wird eine Verdoppelung des Molekulargewichts erreicht (Tab. 8.25, S. 144). Der Umsatz beträgt dabei 7,3 % und die Polydispersität ist von 1,17 auf 1,32 leicht angestiegen. Die Belegung hat sich von 292 Massen-% (Makroinitiator PMA.3) auf 346 Massen-% (Homopolymer) erhöht.

Tab. 8.25: Molekulargewicht, Polydispersität und Umsatz von PMA-*b*-PMA aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von PMA.3 als Makroinitiator

Versuch	Zeit [h]	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
PMA-PMA.1	4	38.600	1,32	7,3	346
aus PMA.3	19	19.500	1,17	39,6	292

In Abb. 8.31 sind die Gelpermeationschromatogramme des PMA-Makroinitiators und des PMA-*b*-PMA-Homopolymers dargestellt.

Da das Signal des Homopolymers keine Schulter im Bereich des Elutionsvolumens des PMA-Makroinitiators aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass die Initiierung vollständig war. Somit stehen alle Br-Endgruppen des ersten Blocks für die Initiierung zur Verfügung und die ATR-Pfropfpolymerisation des zweiten PMA-Blocks ist erfolgreich.

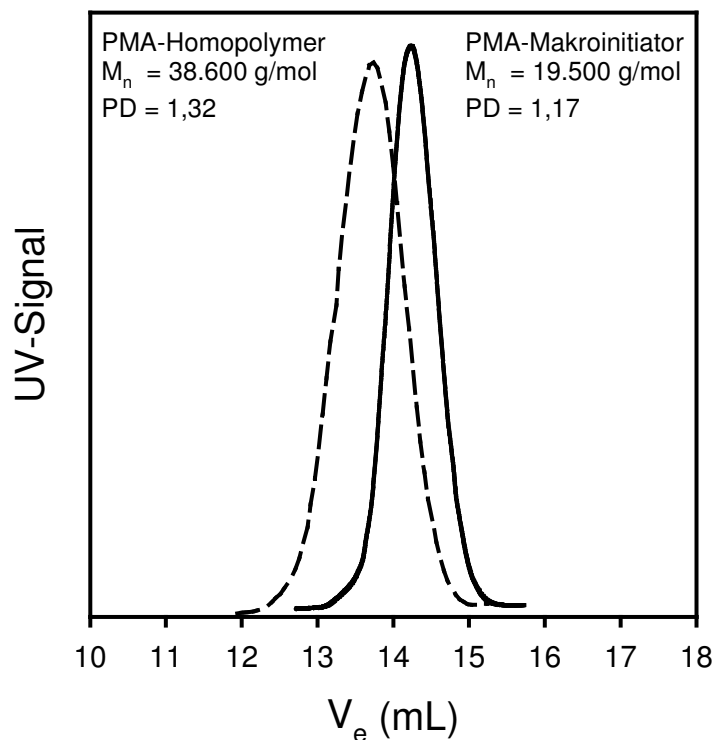


Abb. 8.31: GPC-Kurven von Poly(methylacrylat-*b*-methylacrylat) und des bei der ATR-Pfropfpolymerisation eingesetzten Silica-PMA-Makroinitiators PMA.3

8.3.2.2 Herstellung eines AB-Blockcopolymers unter Verwendung von Silica-PMA und MMA

Für die ATRP-Synthese eines AB-Blockcopolymers mit zwei hydrophoben Blöcken in der Sequenzreihenfolge Acrylat → Methacrylat wird Methylmethacrylat als Monomer und Silica-PMA (Probe PMA.3) als Makroinitiator mit HMTETA als Ligand eingesetzt. Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von 60 °C mit Kupfer(I)bromid als Katalysator ausgeführt. Die molaren Verhältnisse der ATRP-Systemkomponenten sind dabei:

Methylmethacrylat : Silica-PMA : Katalysator : Ligand = 200 : 1 : 1 : 1

Als Lösungsmittel wird Aceton im Verhältnis 2 : 3 (v : v) zum Methylmethacrylat verwendet. Das Molekulargewicht für das PMA-PMMA-Blockcopolymer beträgt nach einer Polymerisationszeit von 2 Stunden bereits 102.200 g/mol. Die Polydispersität ist mit 1,99 ebenfalls sehr hoch.

Tab. 8.26: Molekulargewicht, Polydispersität und Umsatz von PMA-*b*-PMMA aus der ATRP-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von PMA.3 als Makroinitiator

Versuch	Zeit [h]	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
PMA-PMMA.1*	2	102.200	1,99	4,3 ¹	494
aus PMA.3	19	19.500	1,17	39,6	292

* aus RI; ¹ gravimetrisch

In Abb. 8.32 (S. 146) sind die GPC-Kurven des PMA-Makroinitiators und des PMA-*b*-PMMA-Blockcopolymers aufgetragen. An der Schulter bei der Kurve des Blockcopolymers wird ersichtlich, dass der Makroinitiator nicht vollständig zur Initiierung beigetragen hat. Hier bestätigt sich die in der Literatur bereits beschriebene Reihenfolge der Blocksynthese. Methacrylate können nicht, bzw. nicht ausreichend kontrolliert, an Poly(acrylat)-Blöcke angebunden werden.^[60]

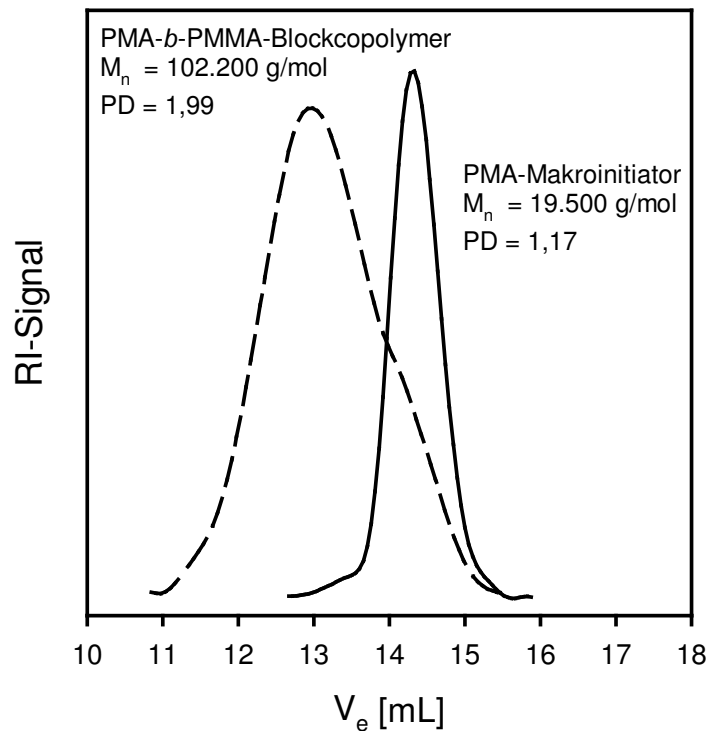


Abb. 8.32: GPC-Kurven von Poly(methylacrylat-*b*-methylnmethacrylat) und des bei der ATR-Pfropfpolymerisation eingesetzten Silica-PMA-Makroinitiators PMA.3

Entgegen der in der Literatur für die Synthese eines „freien“ PMA-PMMA-Blockcopolymers beschriebenen Halogenaustausches, welcher diese Sequenzreihenfolge ermöglichen soll, konnte in eigenen Arbeiten durch einen Halogenaustausch (Einsatz von Kupfer(I)chlorid anstatt von Kupfer(I)bromid) die erfolgreiche Synthese eines Silica-PMA-*b*-PMMA-Blockcopolymers nicht realisiert werden.^[59]

8.3.2.3 Herstellung eines AB-Blockcopolymers unter Verwendung von Silica-PMMA und MA

In weiteren Versuchen zur Herstellung eines AB-Blockcopolymers mit zwei hydrophoben Blöcken wird die Sequenzreihenfolge der Blöcke umgekehrt. Hier wird Methylacrylat als Monomer und Silica-PMMA (Probe PMMA.10, bzw. PMMA.11) als Makroinitiator verwendet. Diese Synthese konnte mit Erfolg unter den in Tabelle 8.3 (S. 94) aufgeführten Versuchsbedingungen ausgeführt werden.

Mit dem PMMA-Makroinitiator PMMA.11 werden PMMA-*b*-PMA-Blockcopolymeren mit Molekulargewichten von 64.600 g/mol (PMMA-PMA.1) bzw. 80.800 g/mol (PMMA-PMA.2) hergestellt (Tab. 8.27). Die Belegung mit Polymer steigt mit der Polymerisationszeit an. Es werden Belegungen von 411 Massen-% und 521 Massen-% erzielt. Mit PMMA.10 als Makroinitiator wird ein AB-Blockcopolymer mit einer Belegung von 481 Massen-% und einem Molekulargewicht der einzelnen Pfropfäste von 65.500 g/mol hergestellt.

Die Polydispersitäten für die AB-Blockcopolymeren sind mit Werten zwischen 1,19 und 1,31 für eine Polymerisation eines AB-Blockcopolymeren auf einer Oberfläche sehr niedrig. Insbesondere ist der Anstieg der Polydispersitäten vom Übergang Makroinitiator → AB-Blockcopolymer niedrig, was auf eine gute Kontrolle bei der Anbindung des zweiten Blocks hinweist. Die ATR-Pfropfpolymerisation läuft demnach nach einem „lebenden“ Mechanismus ab, alle Bromendgruppen des ersten Blocks sind intakt geblieben und können für die Anbringung des zweiten Blocks reinitiiert werden. Dies wird aus Abb. 8.33 (S. 148) ersichtlich, wo die GPC-Kurven des PMMA-Makroinitiators (PMMA.10) und des PMMA-*b*-PMA-Blockcopolymeren (PMMA-PMA.3) aufgetragen sind. Im Gelpermeationschromatogramm des Blockcopolymeren ist keine Schulter im Bereich des Elutionsvolumens des PMMA-Makroinitiators zu erkennen, was die vorher getroffene Annahme der vollständigen Reinitiiierung bestätigt.

Tab. 8.27: Molekulargewicht, Polydispersität und Umsatz von PMMA-*b*-PMA aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von PMMA.10 und PMMA.11 als Makroinitiator

Versuch	Zeit [h]	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
PMMA-PMA.1*	2	64.600	1,31	6,3 ¹	411
PMMA-PMA.2*	4	80.800	1,19	8,2 ¹	521
aus PMMA.11	1	20.880	1,19	22,1	146
PMMA-PMA.3	6	65.500	1,30	3,3 ¹	481
aus PMMA.10	1	24.260	1,20	37,7	254

* aus RI; ¹ gravimetrisch

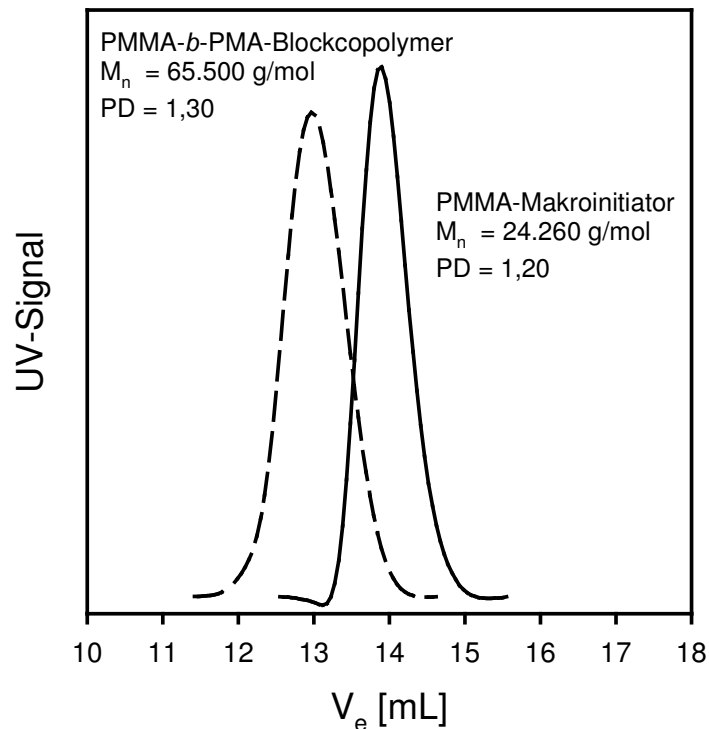


Abb. 8.33: GPC-Kurven von Poly(methylmethacrylat-*b*-methylacrylat) und des bei der ATR-Pfropfpolymerisation eingesetzten Silica-PMMA-Makroinitiators PMMA.10

8.3.2.4 Herstellung eines AB-Blockcopolymers unter Verwendung von Silica-PMMA und n-Butylacrylat

Für die Synthese eines weiteren AB-Blockcopolymers in gleicher Sequenzreihenfolge Methacrylat → Acrylat mit einem 1. Block mit hoher Glasübergangstemperatur und einem 2. Block mit sehr niedriger Glasübergangstemperatur werden Silica-PMMA und n-Butylacrylat eingesetzt. Die Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 8.3 (S. 94) aufgeführt.

Das so hergestellte Silica-Blockcopolymer weist ein Molekulargewicht von 30.700 g/mol nach einer Polymerisationszeit von 2 h auf (Tab. 8.28, S. 149). Die Belegung des Silicas wird um 128 Massen-% (ausgehend vom Makroinitiator PMMA.11) auf 274 Massen-% gesteigert. Dabei hat sich die Polydispersität nur geringfügig von 1,19 auf 1,31 erhöht.

Auch hier kann von einer vollständigen Initiierung ausgegangen werden, da in Abb. 8.34 (S. 149) beim Gelpermeationschromatogramm des Blockcopolymers im Elutionsbereich des Makroinitiators keine Schulter zu erkennen ist.

Tab. 8.28: Molekulargewicht, Polydispersität und Umsatz von PMMA-*b*-PBA aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von PMMA.11 als Makroinitiator

Versuch	Zeit [h]	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
PMMA-PBA.1*	2	30.700	1,31	6,3	274
aus PMMA.11	1	20.880	1,19	22,1	146

* aus RI

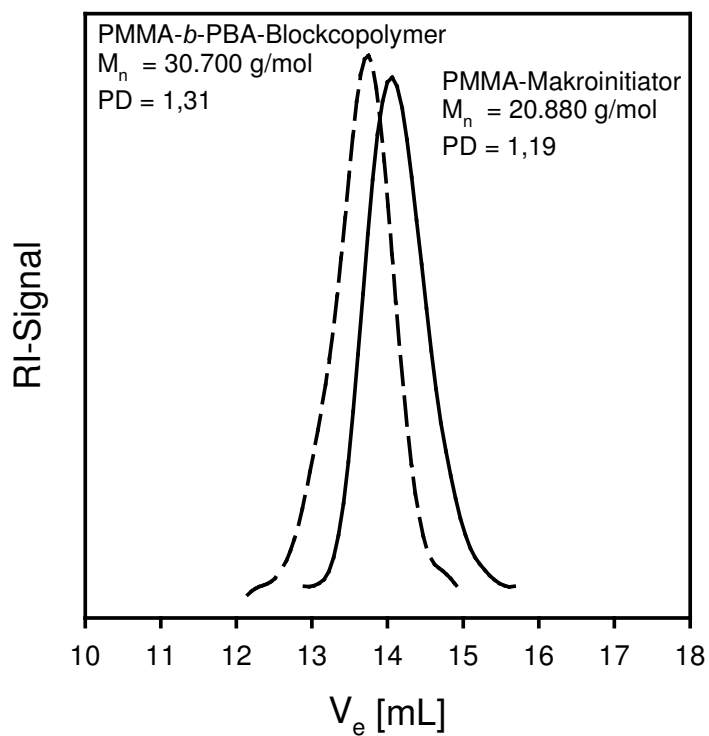


Abb. 8.34: GPC-Kurven von Poly(methylacrylat-*b*-*n*-butylacrylat) und des bei der ATR-Pfropfpolymerisation eingesetzten Silica-PMMA-Makroinitiators PMMA.11

8.3.2.5 Herstellung eines amphiphilen AB-Blockcopolymers unter Verwendung von Silica-PMA und DMAEMA

Für die Herstellung eines amphiphilen AB-Blockcopolymers in der Sequenzreihenfolge Acrylat → Methacrylat werden Silica-PMA (PMA.3) als Makroinitiator und 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat als Monomer eingesetzt. Als Ligand wird HMTETA verwendet. Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von 60 °C mit Kupfer(I)chlorid als Katalysator ausgeführt. Die molaren Verhältnisse der ATRP-Systemkomponenten sind dabei:

2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat: Silica-PMA : Katalysator : Ligand = 116 : 1 : 1 : 1

Als Lösungsmittel wird Aceton im Verhältnis 2 : 3 (v : v) zum 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat eingesetzt.

Das Molekulargewicht des Blockcopolymers ist nach 3 Stunden Polymerisationszeit auf ca. das Doppelte des Makroinitiators (19.500 g/mol, Tab. 8.29) angestiegen. Die Belegung des Blockcopolymers ist mit 1860 Massen-% um mehr als das 6-fache gegenüber der des Makroinitiators angestiegen.

Tab. 8.29: Molekulargewicht, Polydispersität und Umsatz von PMA-*b*-PDMAEMA aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von PMA.3 als Makroinitiator

Versuch	Zeit [h]	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
PMA-PDMAEMA.1	3	37.100	2,69	35,0 ¹	1860
aus PMA.3	19	19.500	1,17	39,6	292

* aus RI; ¹ gravimetrisch

Das mit dem Makroinitiator PMA.3 hergestellte amphiphile Blockcopolymer Silica- PMA-*b*-PDMAEMA weist mit 2,69 eine sehr hohe Polydispersität auf. Auch hier ist es nicht möglich, einen Poly(methylmethacrylat)-Block wohldefiniert an einen Poly(acrylat)-Block anzubinden. Die Synthese des Silica-PMA-*b*-PMMA-Blockcopolymers (Tab. 8.26, S. 145) ist aus den dort beschriebenen Gründen ebenfalls nicht gelungen.

Wie in Abb. 8.35 (S. 151) deutlich zu sehen ist, hat der Makroinitiator nur zu einem sehr geringen Prozentsatz zur Initiierung beigetragen. Es liegt eine bimodale Verteilung des Moleku-

largewichts vor. Silica-PMA ist demnach nicht geeignet zur Synthese von amphiphilen Blockcopolymeren unter Verwendung von DMAEMA.

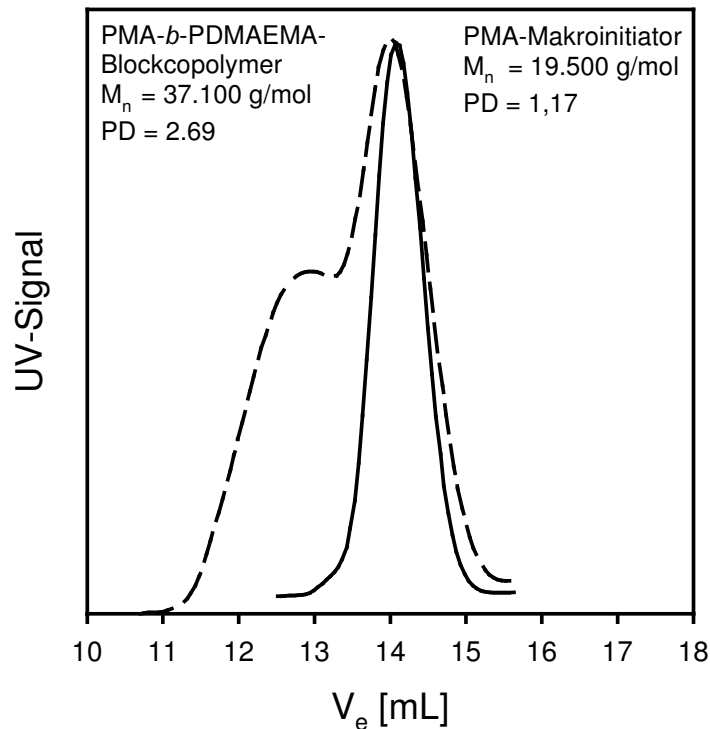


Abb. 8.35: GPC-Kurven von Poly(methylacrylat-*b*-2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) und des bei der ATR-Pfropfpolymerisation eingesetzten Silica-PMA-Makroinitiators PMA.3

8.3.2.6 Herstellung eines amphiphilen AB-Blockcopolymers unter Verwendung von Silica-PMMA und DMAEMA

Zur Herstellung eines amphiphilen Blockcopolymers mit Monomeren, die derselben Substanzklasse angehören, werden Silica-PMMA als Makroinitiator und DMAEMA als Monomer eingesetzt. Hier ist die Sequenzreihenfolge bei der Herstellung der Blockcopolymere nach Literaturangaben ohne Belang.^[59]

Bei dieser ATR-Pfropfpolymerisation von Silica-PMMA (PMMA.3, PMMA.11 und PMMA.13) mit DMAEMA werden die in Tabelle 8.3 (S. 94) aufgeführten optimierten Reaktionsbedingungen gewählt.

In Tab. 8.30 sind die Ergebnisse der ATR-Pfropfpolymerisation zusammengefasst. Ausgehend vom Makroinitiator PMMA.3 wurden zwei amphiphile Blockcopolymere (PMMA-PDMAEMA.1 und PMMA-PDMAEMA.2) hergestellt. Die erreichten Molekulargewichte betragen 47.200 g/mol und 42.800 g/mol und die Polydispersitäten sind mit 1,35 und 1,29 niedrig.

Tab. 8.30: Molekulargewicht, Polydispersität und Umsatz von PMMA-*b*-PDMAEMA aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von PMMA.3, PMMA.13 und PMMA.10 als Makroinitiator

Versuch	Zeit [h]	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
PMMA-PDMAEMA.1*	4	47.200	1,35	33,1 ¹	2376
PMMA-PDMAEMA.2*	4	42.800	1,29	18,3 ¹	1015
aus PMMA.3*	4	28.100	1,26	65,1	537
PMMA-PDMAEMA.3*	1	36.600	1,48	10,4 ¹	358
aus PMMA.13*	0,5	18.300	1,25	7,3	101
PMMA-PDMAEMA.4	1	58.300	1,36	9,5 ¹	616
aus PMMA.10*	2	23.300	1,17	37,7	254

* aus RI; ¹ gravimetrisch

Ein deutlicher Unterschied ist hingegen bei der Belegung erkennbar. Bei der Probe PMMA-PDMAEMA.1 konnte noch eine Belegung von 2376 Massen-% erreicht werden, was mehr als einer Vervielfachung der Belegung im Vergleich zum Makroinitiator PMMA.3 entspricht. Beim Versuch PMMA-PDMAEMA.2 wird nur noch eine ungefähre Verdoppelung der Belegung erzielt. Ein Verlust an Bromendgruppen beim Makroinitiator kann hierfür nicht verantwortlich sein, da das Gelpermeationschromatogramm (Abb. 8.36, S. 153) beim Signal des Blockcopolymers keine Schulter im Bereich des Makroinitiators zeigt. Inwiefern andere Faktoren einen Einfluss ausschließlich auf die erzielbare Belegung und offenbar keinen Einfluss auf das Molekulargewicht und die Polydispersität des Blockcopolymers haben, kann hier nicht abschließend beurteilt werden.

Die TGA-Diagramme des Initiators **23**, des Makroinitiators PMMA.3 und des amphiphilen Blockcopolymer PMMA-PDMAEMA.1 sind in Abb. 8.37 dargestellt. Aus der Gewichtsabnahme wurde die Belegung berechnet.

Für den Versuch PMMA-PDMAEMA.3 wird der Makroinitiator PMMA.13 eingesetzt. Es wird für das Blockcopolymer eine Verdoppelung des Molekulargewichts von 18.300 g/mol (Makroinitiator PMMA.13) auf 36.600 g/mol (Blockcopolymer PMMA-PDMAEMA.3) nach 1 h Polymerisationszeit erreicht. Die Belegung ist dabei von 101 auf 358 Massen-% angestiegen. Des weiteren ist ein leichter Anstieg der Polydispersität von 1,25 auf 1,48 zu verzeichnen.

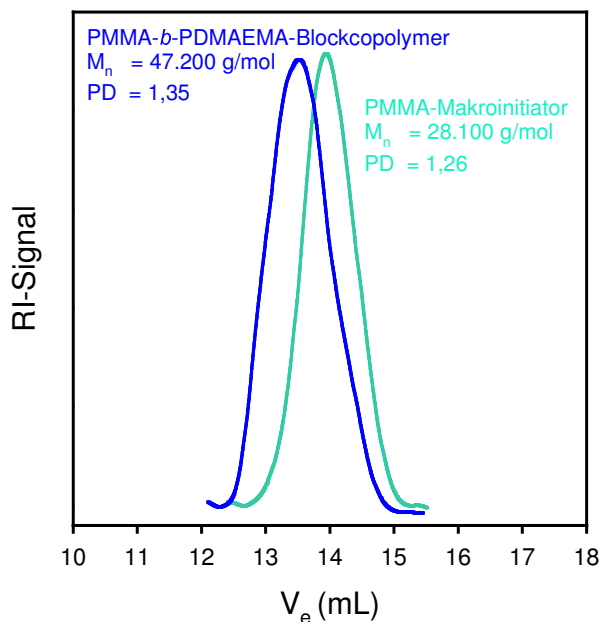


Abb. 8.36:

GPC-Kurven von Poly(methylmethacrylat-*b*-2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) und des bei der ATR-Pfropfpolymerisation eingesetzten Silica-PMMA-Makroinitiators PMMA.3

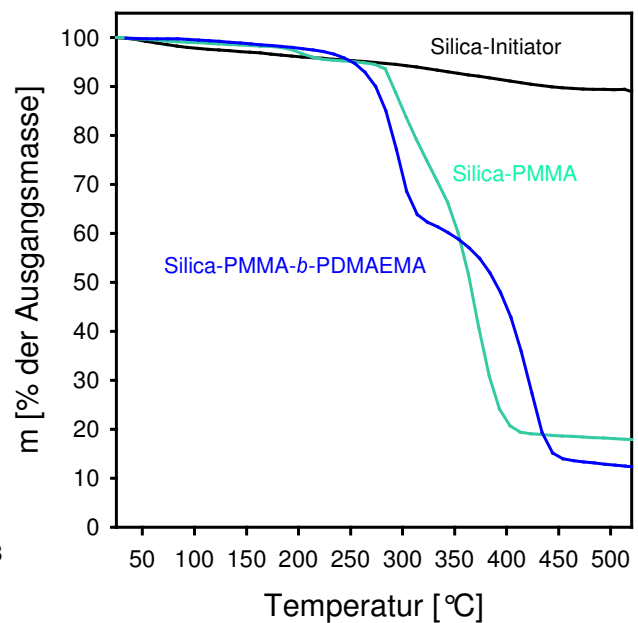


Abb. 8.37:

TGA-Kurven von Ultrasil 3370 GR mit dem Initiator (3-(2-Brom-isobutyryl)propyl)dimethylchlorsilan **23** (—), mit dem PMMA-Makroinitiator PMMA.3 (—) und mit dem PMMA-*b*-PDMAEMA-Blockcopolymer PMMA-PDMAEMA.1 (—)

Für die Herstellung des amphiphilen Blockcopolymers PMMA-PDMAEMA.4 wird der Makroinitiator PMMA.10 eingesetzt. Für diesen Versuch wird eine höhere Verdünnung bzw. ein höheres theoretisches Molekulargewicht eingestellt. Nach einer Stunde Polymerisationszeit hat sich das Molekulargewicht von ursprünglich 23.300 g/mol (PMMA.10) auf 58.300 g/mol (PMMA-PDMAEMA.4) erhöht. Das entspricht dem Faktor 2,5 und damit auch etwa dem Faktor für die Erhöhung der Belegung. Diese steigt von 254 auf 660 Massen-% an. Die Polydispersität erhöht sich für diesen Versuch von 1,17 (PMMA.10) auf 1,36.

In Abb. 8.38 sind die IR-Spektren des Silica-PMMA-Makroinitiators (—) und des Silica-PMMA-*b*-PDMAEMA-Blockcopolymers (—) dargestellt.

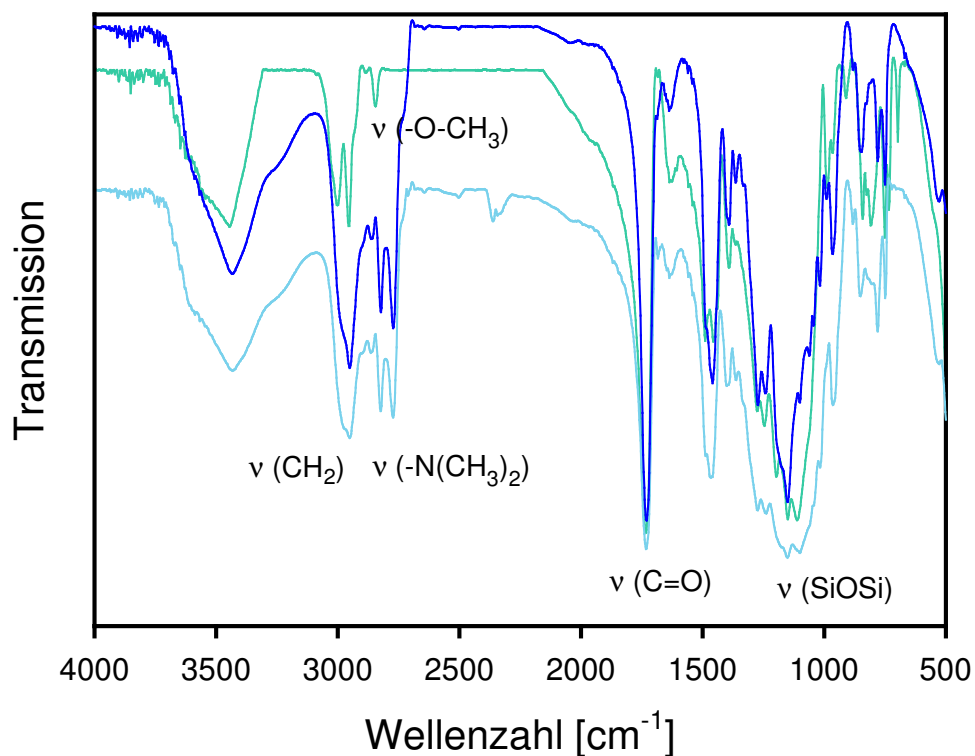


Abb. 8.38: Infrarotspektren von Ultrasil 3370 GR mit dem PMMA-Makroinitiator PMMA.3 (—), mit dem PMMA-*b*-PDMAEMA-Blockcopolymer PMMA-PDMAEMA.1 (—) und mit dem PDMAEMA-Makroinitiator PDMAEMA.1 (—)

Zum Vergleich der charakteristischen Schwingungen ist das IR-Spektrum von Silica-PDMAEMA (—) beigegefügt. Die für den Makroinitiator typischen Schwingungsbanden vom aufgepfropften PMMA, die CH₂-Valenzschwingungen bei 2953 cm⁻¹ und 2953 cm⁻¹ sowie die

-O-CH₃-Schwingungsbande bei 2843 cm⁻¹ werden im IR-Spektrum des Silica-PMMA-*b*-PDMAEMA-Blockcopolymers wiedergefunden (Tab. 8.31).

Die für PDMAEMA charakteristischen Banden bei 2823 cm⁻¹ und 2772 cm⁻¹ (-N(CH₃)₂-Valenzschwingungen) sind ebenfalls im Spektrum des Blockcopolymers zu finden. Die durch die Si-O-Si-Gerüstschwingung hervorgerufene breite Bande der Kieselsäure ist in allen Spektren zwischen 1000 und 1250 cm⁻¹ vorhanden.

Da kein „freies“ Blockcopolymer nach der ATR-Pfropfpolymerisation ausgefällt werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass das amphiphile Blockcopolymer vollständig an die Silica-Oberfläche angebunden ist.

Tab. 8.31: Charakteristische Absorptionsbanden für PMMA.3, PMMA-PDMAEMA.1 und PDMAEMA.1

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingungsart	PMMA.3	PDMAEMA.1	PMMA-PDMAEMA.1
2999	aliphatische CH ₂ -Valenzschwingung	+++	0	0
2953	aliphatische CH ₂ -Valenzschwingung	+++	++	++
2843	aliphatische -O-CH ₃ -Valenzschwingung	++	++	+
2823	aliphatische -N(CH ₃) ₂ -Valenzschwingung	-	++	++
2772	aliphatische -N(CH ₃) ₂ -Valenzschwingung	-	++	++
1732	aliphatische C=O-Valenzschwingung	+++	+++	+++
1467	asymmetrische CH-Deformationsschwingung (CH ₃)	++	++	++

- = nicht vorhanden, 0 = sehr schwach, + = schwach, ++ = mittel, +++ = stark

Insgesamt ist festzustellen, dass die Herstellung eines auf Silica aufgepfropften amphiphilen Blockcopolymers mit der Sequenzreihenfolge Poly(methylmethacrylat) → Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) erfolgreich durchgeführt werden kann. Die Aktivierung des Makroinitiators gelingt problemlos, alle Bromendgruppen können anscheinend für die Anbindung

eines hydrophilen Blocks reaktiviert werden und die Pfropfpolymerisation läuft nach einem „lebenden“ Mechanismus ab. Die Polydispersitäten der hergestellten Blockcopolymeren steigen gegenüber dem Makroinitiator nur geringfügig um Werte zwischen 0,03 bis hin zu 0,23 an. Weiterhin wurden Belegungen zwischen 3,58 g Polymer/g Silica (PMMA-PDMAEMA.3) bis hin zu 23,76 g Polymer/g Silica (PMMA-PDMAEMA.1) erreicht. Die Belegung hat sich damit bei Versuch PMMA-PDMAEMA.1 mehr als vervierfacht und kann bei einer längeren Polymerisationszeit wahrscheinlich noch gesteigert werden.

8.3.2.7 Herstellung eines amphiphilen AB-Blockcopolymeren unter Verwendung von Silica-PDMAEMA und MMA

Für die Herstellung eines amphiphilen AB-Blockcopolymeren in umgekehrter Reihenfolge wird PDMAEMA.1 als Makroinitiator und Methylmethacrylat als Monomer eingesetzt. Die molaren Verhältnisse der ATRP-Systemkomponenten sowie die Polymerisationsbedingungen sind in Tabelle 8.3 (S. 94) aufgeführt.

Für die Synthese der amphiphilen Silica-PDMAEMA-*b*-PMMA-Blockcopolymeren werden unterschiedliche Lösungsmittel verwendet (Tab. 8.32, S. 157). Wie bereits erwähnt wurde, ist ein gutes Quellen des Silica-Makroinitiators entscheidend für die erfolgreiche Reinitiiierung zur Anbindung eines zweiten Blocks. Bei der Probe PDMAEMA-PMMA.1 wird Toluol als Lösungsmittel verwendet und der Silica-PDMAEMA-Makroinitiator auch in diesem Lösungsmittel über Nacht gequollen. Nach einer Polymerisationszeit von 5 h wird ein Molekulargewicht von 44.500 g/mol erreicht, die Polydispersität ist gegenüber dem Makroinitiator ($M_w/M_n = 1,33$) leicht auf 1,45 angestiegen.

Bei dem Versuch PDMAEMA-PMMA.2 wird mit Aceton als Lösungsmittel gearbeitet, der Makroinitiator wird dabei in dem Monomer MMA gequollen und das Lösungsmittel erst kurz vor der ATR-Polymerisation zugesetzt. Hier wird nach 5 Stunden mit 67.000 g/mol ein deutlich höheres Molekulargewicht für das amphiphile Blockcopolymer erzielt, die Polydispersität ist mit 1,63 erhöht.

Der Versuch PDMAEMA-PMMA.3 wird mit DMF als Lösungsmittel durchgeführt, der Makroinitiator wird auch hierin über Nacht gequollen. Die Polymerisation läuft gegenüber den anderen beiden Versuchen sehr viel schneller ab. Bereits nach 2 Stunden wird ein Molekulargewicht von 73.800 g/mol erzielt. Die Polydispersität ist mit 1,48 niedrig gegenüber der ATR-Pfropfpolymerisation in Aceton, wo ein ähnlich hohes Molekulargewicht erzielt wurde.

Tab. 8.32: Molekulargewicht, Polydispersität und Umsatz von PDMAEMA-*b*-PMMA aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von PDMAEMA.1 als Makroinitiator

Versuch	Bemerkung	Zeit [h]	M _n [g/mol]	M _w /M _n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
PDMAEMA-PMMA.1*	Quellen in Toluol	5	44.500	1,45	4,3 ¹	471
PDMAEMA-PMMA.2*	Quellen in MMA	5	67.000	1,63	5,9 ¹	625
PDMAEMA-PMMA.3*	Quellen in DMF	2	73.800	1,48	7,5 ¹	663
aus PDMAEMA.1*	-	3,25	29.200	1,33	46,3	449

* aus RI; ¹ gravimetrisch

In Abb. 8.39 (S. 158) sind die GPC-Elugramme der unter den verschiedenen Bedingungen synthetisierten Blockcopolymere dargestellt. In allen Fällen kann der Silica-PDMAEMA-Makroinitiator für die Anbindung des PMMA-Blocks vollständig reinitiiert werden. Das leichte Tailing im Bereich niedriger Molmassen ist auf die Adsorption der Polymermoleküle auf der verwendeten Säule zurückzuführen.

Für den Versuch PDMAEMA-PMMA.1 mit Toluol als Lösungsmittel ergibt sich keine nennenswerte Erhöhung der Belegung gegenüber dem Makroinitiator. Ausgehend vom ersten auf Ultrasil 3370 GR aufgepfropften Block PDMAEMA.1 mit 449 Massen-% werden lediglich 22 Massen-% PMMA angebunden. Bei den Versuchen PDMAEMA-PMMA.1 und PDMAEMA-PMMA.2 werden 176 bzw. 214 Massen-% PMMA an den ersten Block angebunden.

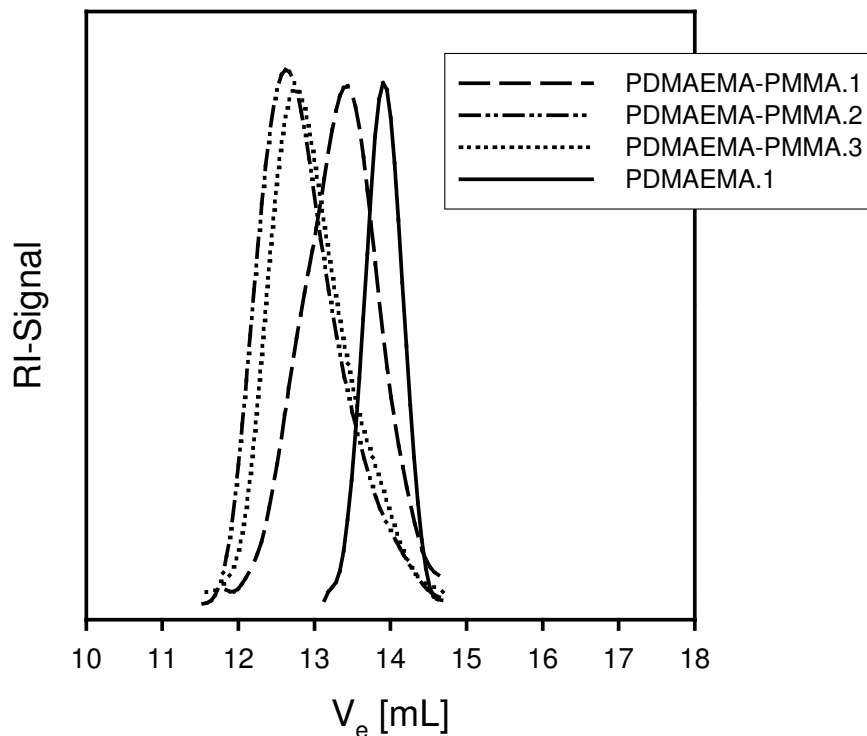


Abb. 8.39: GPC-Kurven von Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat-*b*-methylmethacrylat) und des bei der ATR-Pfropfpolymerisation eingesetzten Silica-PDMAEMA-Makroinitiators PDMAEMA.1

Von den durchgeführten ATR-Pfropfpolymerisationen mit Silica-PDMAEMA als Makroinitiator und MMA als Monomer erscheint die Verwendung von DMF als Lösungsmittel am besten geeignet. Mit dem in DMF gequollenen Makroinitiator kann eine hohe Belegungsmasse sowie ein hohes Molekulargewicht bei einer relativ niedrigen Polydispersität und Polymerisationsdauer erzielt werden.

Insgesamt sind die Belegungen für die amphiphilen Blockcopolymere mit der Blockreihenfolge hydrophil-hydrophob (PDMAEMA-PMMA) bei längerer Polymerisationszeit geringer als in umgekehrter Sequenzreihenfolge. Es kann eine maximale Steigerung der Belegung gegenüber dem Makroinitiator um 214 Massen-% (PDMAEMA-PMMA.3) und damit weniger als eine Verdoppelung erzielt werden. Gleichzeitig werden aber größere Blocklängen für das PDMAEMA-*b*-PMMA-Blockcopolymer erreicht. Die Reinitiation des Silica-PDMAEMA scheint demnach nicht vollständig möglich zu sein, was auch die höheren Polydispersitäten im Vergleich zu den PMMA-*b*-PDMAEMA-Blockcopolymeren erklärt. Mögliche Gründe dafür könnten ein partieller Verlust der Bromendgruppen bei dem Silica-PDMAEMA-Makro-

initiator oder eine unzureichende Quellung des Makroinitiators im Lösungsmittel sein. Dafür spricht auch die etwas erhöhte Polydispersität im Vergleich mit den Versuchen mit einem hydrophoben ersten Block und einem hydrophilen zweiten Block: Dort haben sich die Polydispersitäten gegenüber dem Makroinitiator lediglich um 0,09 bis 0,23 (siehe vorangegangenes Kapitel) erhöht. Bei den Versuchen zur Herstellung eines Blockcopolymeres mit einem hydrophilen ersten Block und einem hydrophoben zweiten Block hat sich die Polydispersität hingegen um 0,12 bis 0,30 gegenüber dem Makroinitiator erhöht. Hier muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Polydispersität des hydrophilen Makroinitiators im Vergleich zum hydrophoben Makroinitiator bereits deutlich höher liegt. Im Gelpermeationschromatogramm des Blockcopolymeres müsste eine Schulter im Molmassenbereich des Makroinitiators zu erkennen sein, wenn ein Verlust an Bromendgruppen vorliegen würde. Dies kann jedoch nicht bestätigt werden (siehe Abb. 8.39, S. 158), so dass eher eine unzureichende Quellung für die erhöhte Polydispersität verantwortlich zu sein scheint.

8.3.2.8 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Herstellung von Silica-AA-, Silica-AB- und Silica-BA-Blockcopolymeren unter Verwendung von Ultrasil 3370 GR

Bei der Synthese eines auf Ultrasil 3370 GR aufgepfropftem AA- AB- und BA-Blockcopolymeres wurden die folgenden Copolymere erfolgreich hergestellt:

- ✓ Silica-PMA-*b*-PMA
- ✓ Silica-PMMA-*b*-PMA
- ✓ Silica-PMMA-*b*-PBA
- ✓ Silica-PMMA-*b*-PDMAEMA
- ✓ Silica-PDMAEMA-*b*-PMMA

Die ATR-Pfropfpolymerisation der folgenden Blockcopolymeren konnte hingegen im Rahmen dieser Arbeit nicht optimiert werden, um Copolymere mit definiertem Molekulargewicht und niedriger Polydispersität zu erhalten:

- Silica-PMA-*b*-PMMA
- Silica-PMA-*b*-PDMAEMA

In Abb. 8.40 ist die Belegung von Ultrasil 3370 GR mit unterschiedlichen Blockcopolymeren dargestellt. Unter Einsatz des gleichen PMMA-Makroinitiators kann durch Erhöhung der Polymerisationszeit auch die Belegung mit einem zweiten PMA-Block erhöht werden (PMMA-PMA.1, 2h; PMMA-PMA.2, 4 h). Mit einem anderen PMMA-Makroinitiator wird die Belegung des Silicas mit AB-Blockcopolymer in etwa verdoppelt (PMMA-PMA.3). Auch für den Versuch PMMA-PBA.1 werden annähernd gleich lange hydrophobe Blöcke erhalten.

Bei der Synthese eines amphiphilen Blockcopolymeres auf Ultrasil 3370 GR werden unterschiedliche Belegungen des ersten Silica-PMMA-Blocks bei gleicher Polymerisationszeit (4 h) erreicht (PMMA-PDMAEMA.1 und PMMA-PDMAEMA.2). Bei den Versuchen PMMA-PDMAEMA.3 und PMMA-PDMAEMA.4, bei denen jeweils andere Makroinitiatoren eingesetzt wurden, um die Blocklängen variieren zu können, konnten hydrophile PDMAEMA-Blöcke mit einer größeren Blocklänge als der erste hydrophobe PMMA-Block angebracht werden.

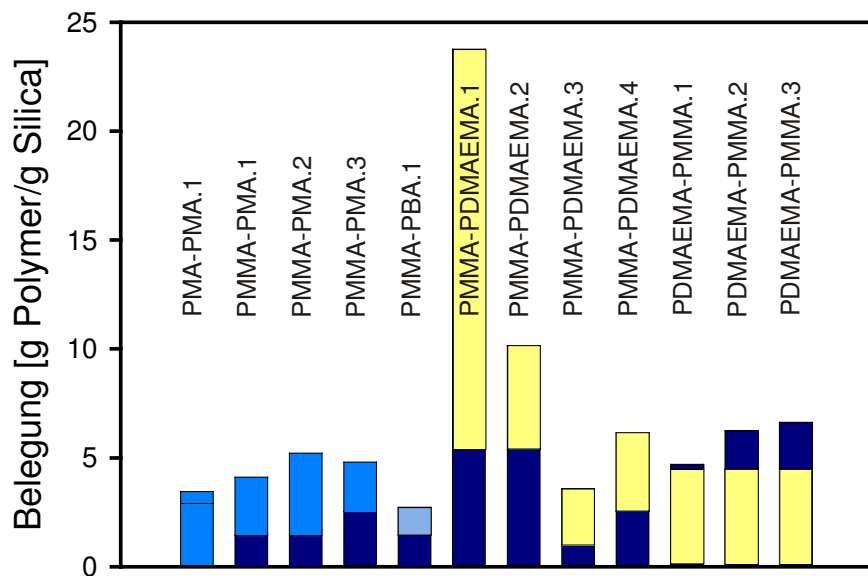


Abb. 8.40: Darstellung der Belegung von Ultrasil 3370 GR mit unterschiedlichen Blockcopolymeren (blau = hydrophob; gelb = hydrophil)

Für die inverse Kombination der Blöcke wird in den drei Versuchen (PDMAEMA-PMMA.1 bis PDMAEMA-PMMA.3) jeweils der gleiche Makroinitiator eingesetzt. Bei diesen Versuchen konnte gezeigt werden, dass die Wahl des Lösungsmittel und damit das Quellen des Makroinitiators essentiell für die weitere erfolgreiche Anbindung eines zweiten Blocks ist. Trotz längerer Polymerisationszeit im Vergleich mit dem letzten Versuch kann für den zuerst

beschriebenen Versuch lediglich eine Erhöhung der Belegung um 0,22 g gegenüber dem Silica-PDMAEMA-Block erreicht werden. Insgesamt werden an den Silica-PMMA-Makroinitiator jedoch nur sehr viel kürzere hydrophile Blöcke angebracht, als es für die umgekehrte Sequenzreihenfolge möglich ist.

Mit Methylacrylat als Makroinitiator auf Ultrasil 3370 GR wurde ein Homopolymer (PMA-PMA.1) erfolgreich synthetisiert. Als Makroinitiator für die Herstellung eines hydrophoben Silica-PMA-*b*-PMMA- bzw. eines amphiphilen Silica-PMA-*b*-PDMAEMA-Blockcopolymeres ist PMA aus den in den entsprechenden Kapiteln diskutierten Gründen jedoch nicht geeignet. Insgesamt kann gezeigt werden, dass es möglich ist, durch Einstellen der Synthesebedingungen die Blocklängen zu variieren. So kann beispielsweise ein sehr langer hydrophober Block auf einen sehr kurzen hydrophilen Block folgen oder auch umgekehrt. Dies bietet vielfältige neue Möglichkeiten bei der Synthese von mit (amphiphilen) Blockcopolymeren modifizierten Silica-Partikeln. Lediglich bei den Blocklängen und damit auch den Molekulargewichten ist eine Grenze bei ca. 100.000 g/mol gesetzt, da es bei größerer Blocklänge schwierig wird, die ATR-Pfropfpolymerisation zu kontrollieren.

8.3.3 Synthese des 2. Blocks auf Highlink OG 601-31

8.3.3.1 Herstellung eines AB-Blockcopolymeres unter Verwendung von Nano-PBA und MMA

Für die Synthese eines AB-Blockcopolymeres mit zwei hydrophoben Blöcken wird Nano-PBA.4 als Makroinitiator und MMA als Monomer für den zweiten Block eingesetzt. Die Versuchsbedingungen sind in Tab. 8.3 (S. 94) zusammengefasst.

In Tab. 8.33 (S. 162) sind die Ergebnisse der ATR-Pfropfpolymerisation dargestellt. Bereits nach einer Stunde Polymerisationszeit wird ein AB-Blockcopolymer mit einem Molekulargewicht von 53.400 g/mol bei einem Umsatz von 18,3 % gebildet (Nano-PBA-PMMA.2). Auch die Belegung hat sich gegenüber dem Makroinitiator deutlich erhöht: Ausgehend von 156 Massen-% werden für das Blockcopolymer 290 Massen-% erreicht. Die Polydispersität ist dabei nur leicht von 1,16 auf 1,26 angestiegen. Bei einer längeren Polymerisationszeit von 2 h wird für das Blockcopolymer ein Molekulargewicht von 69.300 g/mol bei einem Umsatz von 23,6 % erreicht (Nano-PBA-PMMA.1). Die Belegungsmasse ist entsprechend der länge-

ren Polymerisationszeit auf 329 Massen-% angestiegen; die Polydispersität ist mit 1,27 wiederum niedrig geblieben.

Das experimentell ermittelte Molekulargewicht weicht vom theoretisch berechneten jedoch deutlich ab, daher berechnet sich die Initiatoreffizienz lediglich zu einem Wert von ca. 0,24. Für das Blockcopolymer Nano-PBA.PMMA.1 sollte beispielsweise das theoretische Molekulargewicht 23.700 g/mol betragen. Tatsächlich wird ein Molekulargewicht von 69.300 g/mol ermittelt. Da aus den Ergebnissen der TGA-Untersuchungen Umsätze und Belegungsmassen für die Silica-Blockcopolymere nicht exakt berechnet werden können und auch eine gewisse Ungenauigkeit durch den Fehler der Molekulargewichtsbestimmung in die Berechnungen mit eingebracht wird, kann das theoretisch berechnete Molekulargewicht nur zu einer ungefähren Abschätzung der Ergebnisse herangezogen werden.

Tab. 8.33: Molekulargewicht, Polydispersität und Umsatz von PBA-*b*-PMMA aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von Nano-PBA.4 als Makroinitiator

Versuch	Zeit [h]	<i>f</i>	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
Nano-PBA-PMMA.1	2	0,23	69.300	1,27	23,6	329
Nano-PBA-PMMA.2*	1	0,24	53.400	1,26	18,3	290
aus Nano-PBA.4*	22	--	10.400	1,16	89,1	156

* aus RI

Wie aus den Ergebnissen der GPC-Analyse ersichtlich ist, wird der Makroinitiator vollständig reinitiiert (Abb. 8.41, S. 163). Die Monomere PBA und MMA werden also erfolgreich mittels ATR-Pfropfpolymerisation an nanoskalige, monodisperse Silica-Partikel in Form eines Silica-AB-Blockcopolymers angebunden.

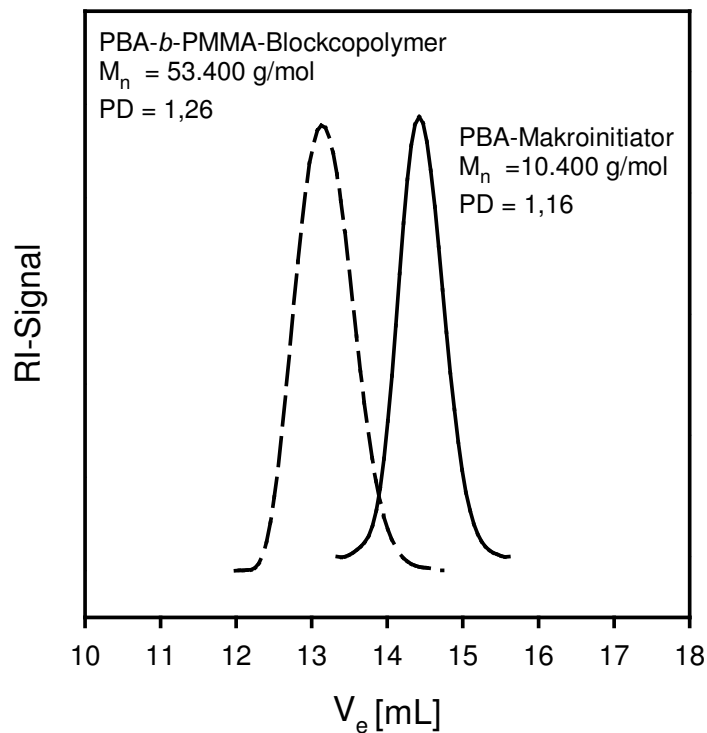


Abb. 8.41: GPC-Kurven von Poly(*n*-butylacrylat-*b*-methacrylat) (Nano-PBA-PMMA.2) und des bei der ATRP-Pfropfpolymerisation eingesetzten Makroinitiators Nano-PBA.4

8.3.3.2 Herstellung eines AB-Blockcopolymers unter Verwendung von Nano-PBA und DMAEMA

Für die Synthese eines amphiphilen AB-Blockcopolymers wird Nano-PBA.4 als Makroinitiator und DMAEMA als Monomer für den zweiten Block eingesetzt. Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von 60 °C mit Kupfer(I)bromid als Katalysator und HMTETA als Ligand ausgeführt. Die molaren Verhältnisse der ATRP-Systemkomponenten sind:

2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat : Nano-PBA.4 : Katalysator : Ligand = 323 : 1 : 1 : 1

Als Lösungsmittel wird Aceton im Verhältnis 2:3 (v:v) zum 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat eingesetzt.

Nach 1,25 h Polymerisationszeit wird für das amphiphile Blockcopolymer ein Molekulargewicht von 98.600 g/mol bei einem Umsatz von 58,9 % erreicht; die Polydispersität beträgt 2,93 (Tab. 8.34, S. 164). Die Initiatoreffizienz liegt mit 0,25 in der gleichen Größenordnung

wie bei der Synthese von Silica-Poly(n-butylacrylat-*b*-methylmethacrylat). Offenbar ist dieser Wert also unabhängig vom Polymertyp des eingesetzten Makroinitiators und hängt lediglich von der Erreichbarkeit der intakten Halogenendgruppen ab.

Tab. 8.34: Molekulargewicht, Polydispersität und Umsatz von PBA-*b*-PDMAEMA aus der ATR-Pfropfpolymerisation unter Verwendung von Nano-PBA.4 als Makroinitiator

Versuch	Zeit [h]	f	M_n [g/mol]	M_w/M_n	Umsatz [%]	Belegung mit Polymer [Massen-%]
Nano-BA-PDMAEMA.1	1,25	0,25	98.600	2,93	58,9	584
aus Nano-PBA.4*	22	--	10.900	1,15	89,1	156

* aus RI

In Abb. 8.42 (S. 165) sind die Gelpermeationschromatogramme der von dem Makroinitiator Nano-PBA.4 und von dem amphiphilen Blockcopolymer Nano-PBA-PDMAEMA.1 abgespaltenen Polymere dargestellt. Der Makroinitiator konnte nicht vollständig reinitiiert werden, wie durch die bimodale Molekulargewichtsverteilung deutlich wird.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Darstellung dieses amphiphilen Blockcopolymers mittels ATR-Pfropfpolymerisation unter den gewählten Bedingungen nicht optimal verläuft. Eine weitere Optimierung der Versuchsbedingungen wäre also erforderlich, um die Polymerisation besser kontrollieren zu können und bessere Ergebnisse hinsichtlich des Molekulargewichtes, und der Molmassenverteilung zu erhalten. Sinnvoll wären hier Ansätze, bei denen das Lösungsmittel, die Monomerkonzentration und das Verhältnis zwischen Monomer und Lösungsmittel variiert werden. Aus Zeitgründen musste hierauf aber im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden.

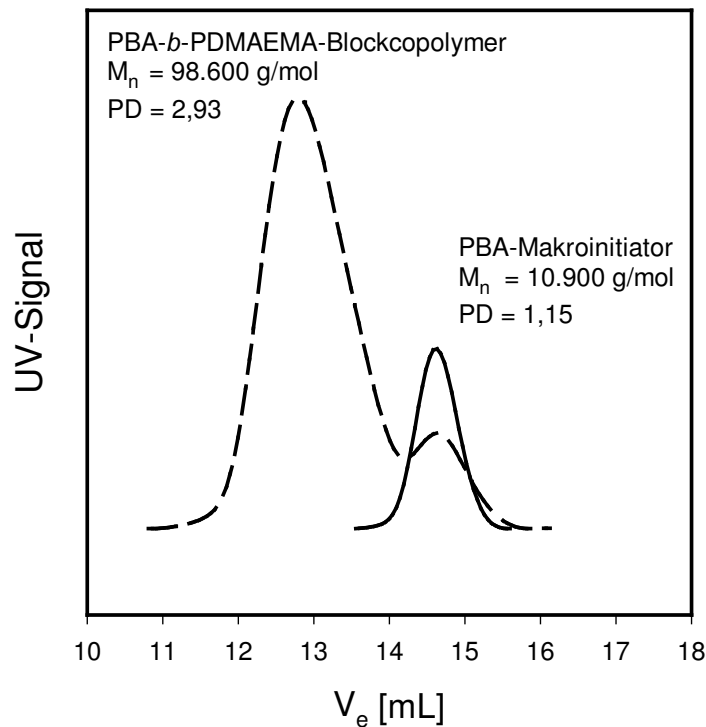


Abb. 8.42: GPC-Kurven von Poly(*n*-butylacrylat-*b*-2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) und des bei der ATR-Pfropfpolymerisation eingesetzten Nano-PBA-Makroinitiators Nano-PBA.4

8.4 Elektronenmikroskopische Aufnahmen

Die Partikelgröße der verwendeten Kieselsäure wird durch Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die für die verwendete Kieselsäure vom Hersteller angegebenen physikalischen Daten sind in Tab. 8.35 aufgeführt.

Tab. 8.35: Vom Hersteller angegebene physikalische Daten für Ultrasil 3370 GR und Highlink OG 601-31

Partikel	Hersteller	BET-Oberfläche [m ² /g]	Primärpartikelgröße \varnothing [nm]
Ultrasil 3370 GR	Degussa AG	165	14 ^{*)}
Highlink OG 601-31	Clariant	300	9

*) bildet Agglomerate

Die TEM-Aufnahmen der Kieselsäure Ultrasil 3370 GR sind in Abb. 8.42 und Abb. 8.43 in 50.000facher und 140.000facher Vergrößerung dargestellt. In den Abbildungen sind große Agglomerate zu erkennen. Dies ist typisch für Kieselsäuren mit einer Primärpartikelgröße im Nanometerbereich < 100 nm (siehe Kapitel 4.1.1, S. 34). Bei Ultrasil 3370 GR liegt das Maximum der Partikelgrößenverteilung bei $10 \mu\text{m}$.^[16]

Der in Abb. 8.43 gekennzeichnete Bereich ist in Abb. 8.44 mit einer Vergrößerung von 140.000 dargestellt. Die teilweise im Randbereich des Agglomerates sichtbaren Partikel liegen, wie vom Hersteller angegeben, in der Größenordnung von 14 nm.

Die Größe der Aggregate bzw. Agglomerate ist schwer zu bestimmen, da die einzelnen Partikel größtenteils dicht übereinander liegen (anhand des Kontrastes zu erkennen: je dunkler, desto dicker und somit umso mehr Partikel).

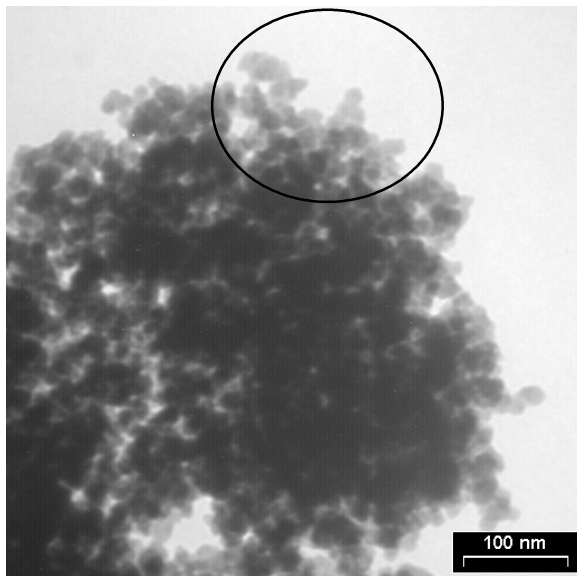


Abb. 8.43:
TEM-Aufnahme von Ultrasil 3370 GR in 50.000facher Vergrößerung

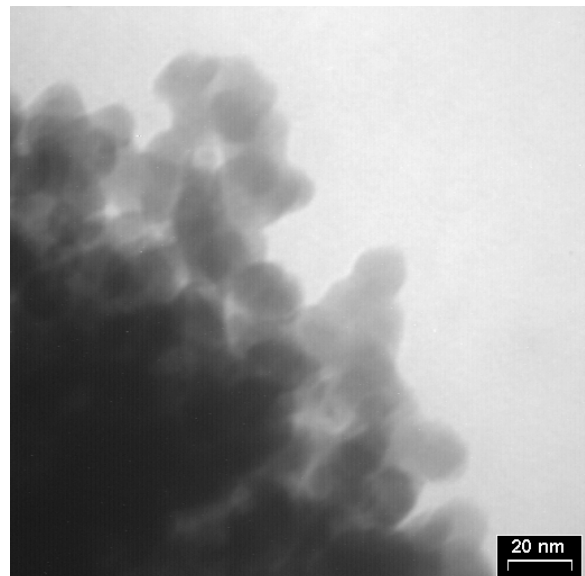


Abb. 8.44:
Ausschnittsvergrößerung (siehe Markierung in Abb. 8.42) in 140.000facher Vergrößerung

Durch die Agglomeratbildung der Kieselsäure kann angenommen werden, dass bei der anschließenden ATR-Polymerisation nach Anbringung des Initiators auf der Silica-Oberfläche das gesamte Agglomerat mit Polymer entweder „ummantelt“ wird oder das Monomer an den nicht agglomerierten Stellen angebunden wird und sich das Agglomerat durch das Polymerwachstum aufweitet bzw. aufbricht. Wie in der Literatur gezeigt wurde, können die Agglomerate nur in geringem Maß durch Ultraschallbehandlung deagglomeriert werden.^[16]

Für eine mögliche industrielle Anwendung des anorganisch/organischen Hybridmaterials ist es jedoch sinnvoll, nur einzelne Partikel mit Polymer zu beschichten, denn Agglomerate bilden keine definierten Strukturen aus und haben eine breite Größenverteilung.

Aus einer Lösung ausgefällte Hybrid-Nanopartikel bilden Domänen aus, in denen die anorganischen Zentren gleichmäßig innerhalb der gesamten Polymermatrix verteilt sind. Nur wenn die verwendeten sphärischen Silica-Partikel eine enge Größenverteilung aufweisen, bilden die Silica-Partikel innerhalb der gebildeten Domänen eine Nahordnung aus. Durch eine 2- bzw. 3-dimensionale Anordnung der mit Polymer beschichteten Silica-Partikel ist die Herstellung von Filmen mit interessanten magnetischen und optischen Eigenschaften denkbar.^[26] Ein weiteres Beispiel wäre die Herstellung von Membranen mit definierter, einheitlicher Porengröße, wenn das Polymer vernetzt und die Silica-Partikel anschließend mit Flusssäure entfernt werden.

Die sphärischen monodispersen Silica-Partikel Highlink OG 601-31 weisen eine enge Größenverteilung auf und liegen als Lösung vor. Demnach wären diese Partikel für solche industriellen Anwendungen geeignet und wurden demzufolge, wie in Kapitel 8.2.3.1 (S. 123) beschrieben, ebenfalls mit Polymer beschichtet.

In den Abbildungen 8.45 bis 8.47 sind REM-Aufnahmen von initiatormodifizierten Highlink-Partikeln (14) in unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die Probe ohne vorherige Behandlung (Verdünnen in einem organ. Lösungsmitteln und Schütteln) vermessen wurde.

In Abb. 8.45 sind deutliche große Stücke erkennbar, wenn die Auflösung erhöht wird, ist die Oberflächenstruktur zu erkennen (Abb. 8.46 und 8.47 in 10.000facher bzw. 20.000facher Vergrößerung, S. 168). Dabei sind sphärische Partikel in der Größenordnung von hauptsächlich ca. 50 bis 100 nm zu erkennen. Auf den Bildern ist aufgrund der hohen Partikelkonzentration allerdings nicht zu

erkennen, ob es sich lediglich um einen lockeren Zusammenschluss einzelner Partikel bedingt durch den Ausfällungsprozess oder um Aggregate handelt.

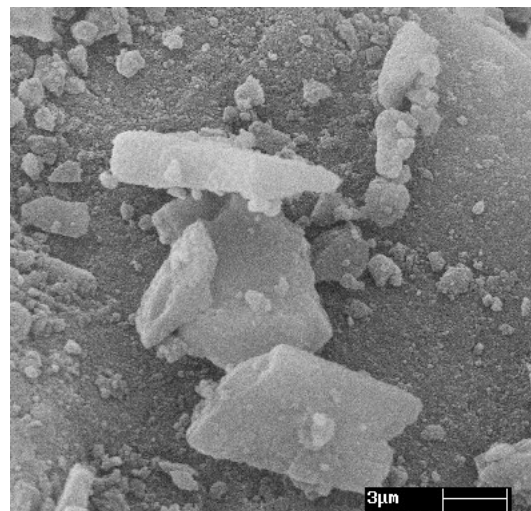
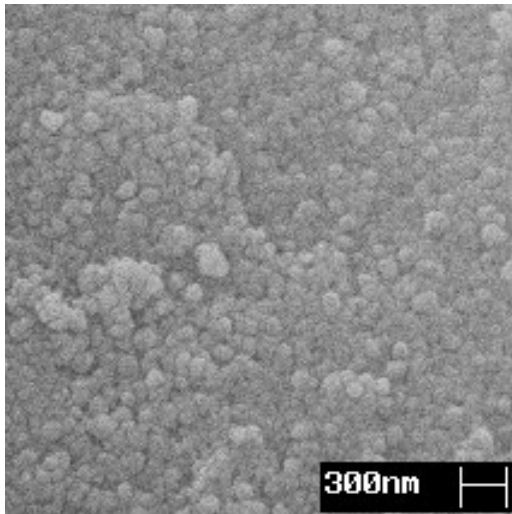
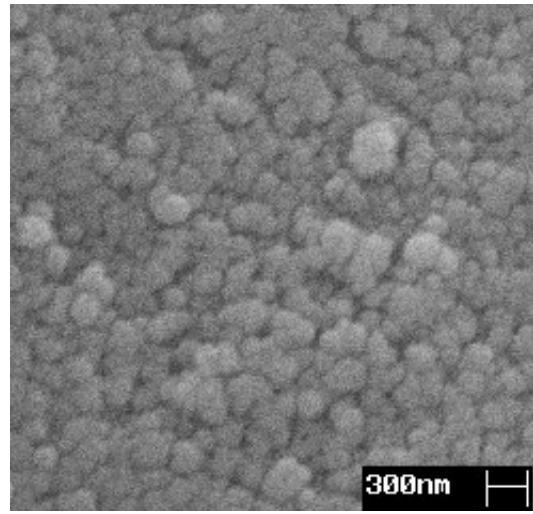


Abb. 8.45:

REM-Aufnahme von initiatormodifizierten Highlink OG 601-31 Partikeln (14) in 2.500facher Vergrößerung (Probe vergoldet)

**Abb. 8.46:**

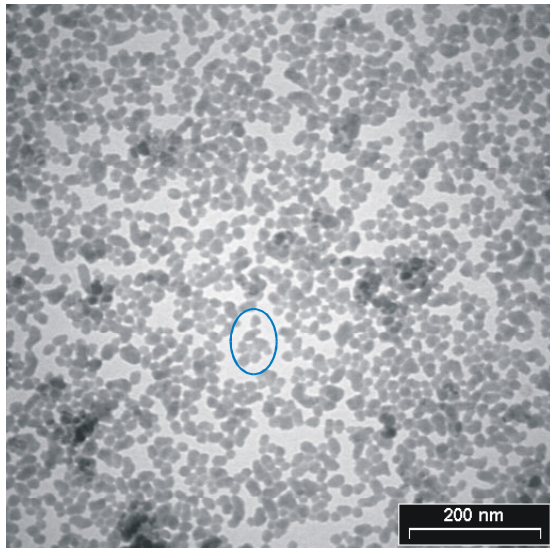
REM-Aufnahme von initiatormodifizierten Highlink OG 601-31 Partikeln (I 4) in 10.000facher Vergrößerung (Probe vergoldet)

**Abb. 8.47:**

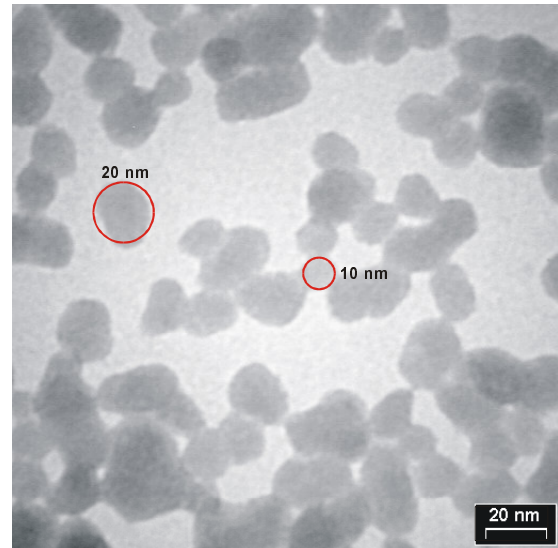
REM-Aufnahme von initiatormodifizierten Highlink OG 601-31 Partikeln (I 4) in 20.000facher Vergrößerung (Probe vergoldet)

Dass es sich tatsächlich um lockere Zusammenballungen handelt wird aus den TEM-Aufnahmen der initiatormodifizierten Highlink-Partikel ersichtlich (Abb. 8.48 bis Abb. 8.50, S. 169). Die Partikelproben wurden vor den Aufnahmen im Transmissionmikroskop mit Dichlormethan versetzt und für 1 Stunde geschüttelt und dann auf das Kupferdrahtnetz aufgetropft. Trotz der hohen Verdünnung (ca. 1 Spatelspitze auf 20 mL Lösungsmittel) liegen die Partikel eng beieinander. Im Gegensatz zu den Ultrasil-Partikeln (Abb. 8.43 und 8.44) können hier keine Agglomerate und auch nur vereinzelte Aggregate (siehe blauer Kreis in Abb. 8.48) erkannt werden.

Die vom Hersteller angegebene monodisperse Größenverteilung von 9 nm kann jedoch nicht bestätigt gefunden werden. In Abb. 8.49 (S. 169) können Partikel von ca. 10 nm bis ≥ 20 nm erkannt werden. Ob es sich bei den zusammenliegenden Partikeln um Aggregate handelt kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, dafür ist die Konzentration an Partikeln zu hoch.

**Abb. 8.48:**

TEM-Aufnahme von initiatormodifizierten Highlink OG 601-31 Partikeln (I 4) in 30.000facher Vergrößerung

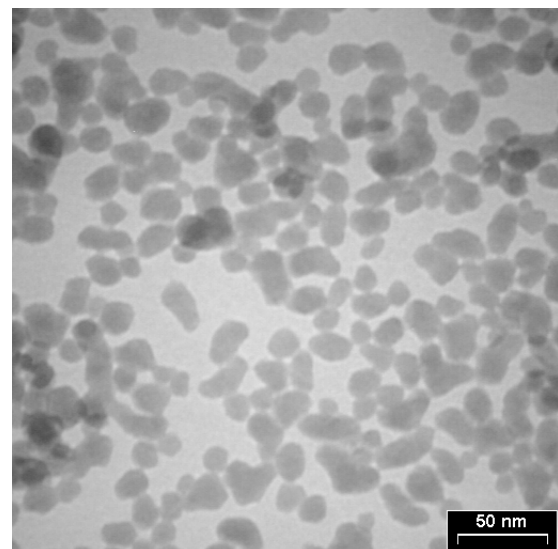
**Abb. 8.49:**

TEM-Aufnahme von initiatormodifizierten Highlink OG 601-31 Partikeln (I 4) in 140.000facher Vergrößerung

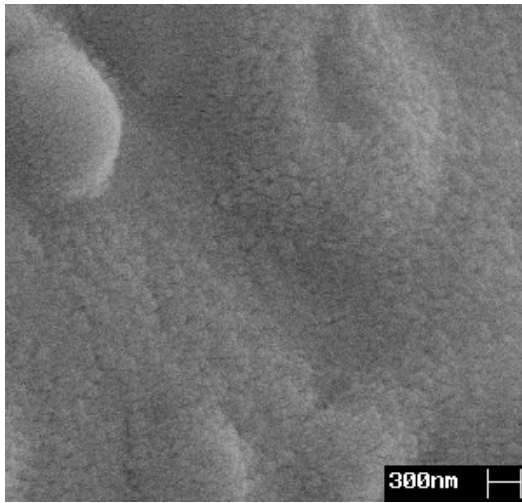
Die Gestalt der initiatormodifizierten Highlink-Partikel wirkt anstatt sphärisch leicht oval (siehe Abb. 8.50). Dies kann durch den Herstellungsprozess bedingt sein (Kap. 4.2.2, S. 40).

In einer REM-Aufnahme würden die Partikel sphärisch aussehen. Insgesamt kann jedoch festgestellt werden, dass die Highlink-Partikel nach dem Lösungsmittelaustausch (Kap. 10.2.11, S. 188) immer noch größtenteils unaggregiert vorliegen und somit auch nach der ATR-Pfropfpolymerisation uniform vorliegen sollten.

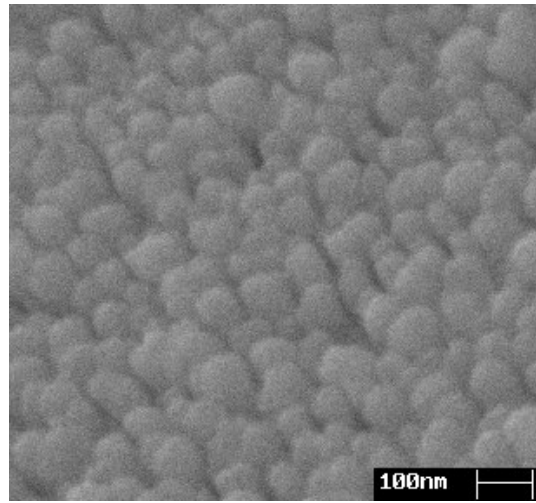
In den Abbildungen 8.51 bis 8.53 (S. 170) sind die REM-Aufnahmen von einer Probe mit auf Highlink-Partikeln angebundenem Poly(n-butylacrylat) dargestellt. Auch diese Probe wurde ohne vorangegangene Verdünnung vermessen. In Abb. 8.51 ist das Oberflächenrelief zu sehen, es können in der 20.000fachen Vergrößerung bereits einzelne Partikel erkannt werden.

**Abb. 8.50:**

TEM-Aufnahme von initiatormodifizierten Highlink OG 601-31 Partikeln (I 4) in 85.000facher Vergrößerung

**Abb. 8.51:**

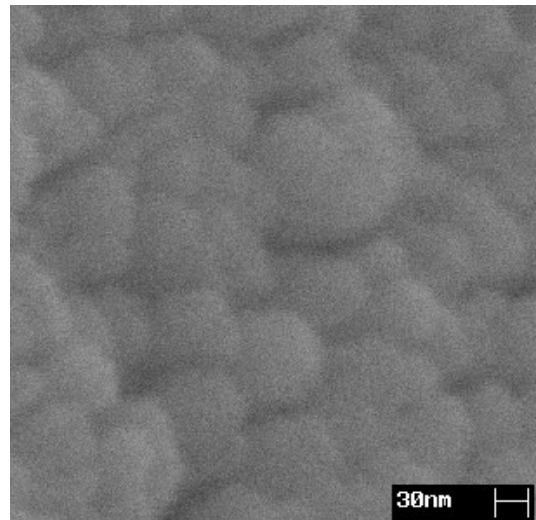
REM-Aufnahme von PBA auf Highlink OG 601-31 Partikeln in 20.000facher Vergrößerung (Probe vergoldet)

**Abb. 8.52:**

REM-Aufnahme von PBA auf Highlink OG 601-31 Partikeln in 50.000facher Vergrößerung (Probe vergoldet)

Bei einer Vergrößerung von 50.000 (Abb. 8.52) wirken die mit PBA beschichteten Partikel pilzartig, es können Zwischenräume erkannt werden, die Partikeldurchmesser reichen von ca. 60 bis über 100 nm. Auch hier kann anhand der REM-Aufnahmen die Größe der einzelnen Partikel nicht exakt bestimmt werden.

Auf den TEM-Aufnahmen (Abb. 8.54 und 8.55, S. 171) ist aber zu erkennen, dass die mit PBA beschichteten Highlink-Partikel unaggregiert vorliegen. Auch hier wurden die Partikel wie bei den initiatorsmodifizierten Proben in einem Lösungsmittel verteilt. Die Größe der Silica-PBA-Hybridpartikel bewegt sich zwischen ca. 10 und 30 nm (Abb. 8.55).

**Abb. 8.53:**

REM-Aufnahme von PBA auf Highlink OG 601-31 Partikeln in 100.000facher Vergrößerung (Probe vergoldet)

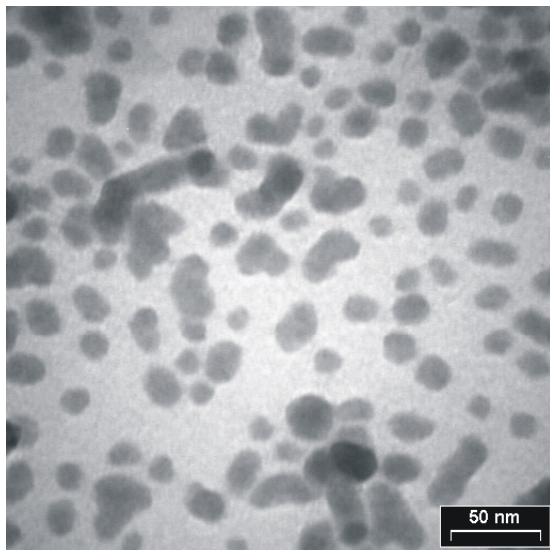


Abb. 8.54:
TEM-Aufnahme von PBA auf Highlink
OG 601-31 Partikeln in 85.000facher Ver-
größerung

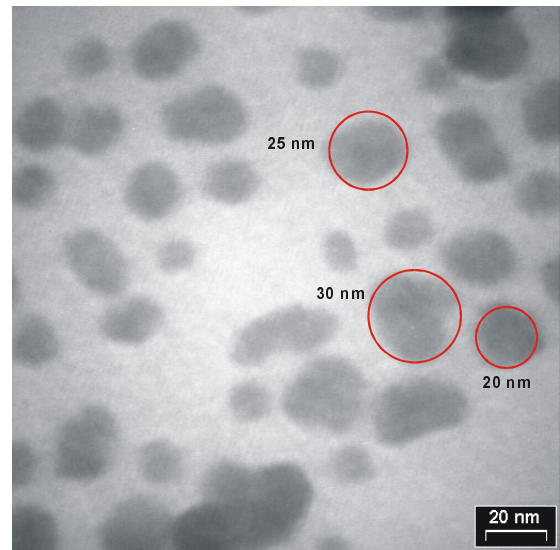


Abb. 8.55:
TEM-Aufnahme von PBA auf Highlink
OG 601-31 Partikeln in 140.000facher
Vergrößerung

Ein direkter Vergleich der TEM-Aufnahmen der initiatormodifizierten und der mit PBA verbundenen Highlink-Partikel zeigt sehr gut die Unterschiede zwischen den initiatormodifizierten und den polymermodifizierten Partikeln (Abb. 8.56 und Abb. 8.57).

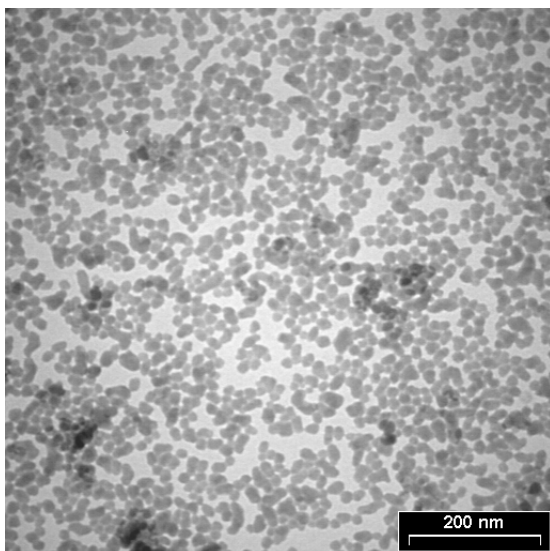


Abb. 8.56:
TEM-Aufnahme von initiatormodifizierten
Highlink OG 601-31 Partikeln (1 4) in
30.000facher Vergrößerung

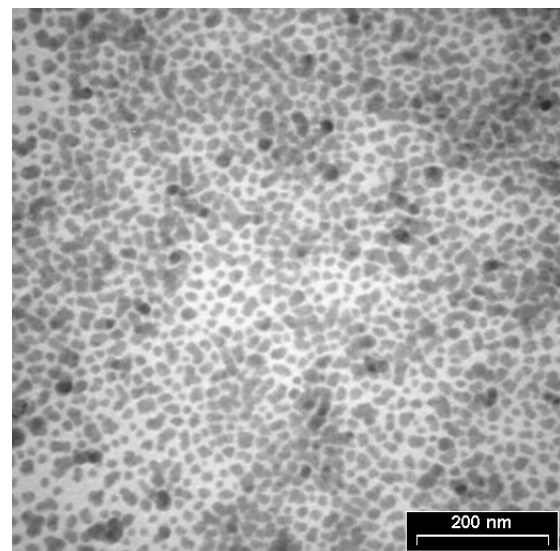


Abb. 8.57:
TEM-Aufnahme von PBA auf Highlink
OG 601-31 Partikeln in 30.000facher Ver-
größerung

Während die initiatormodifizierten Partikel bei gleicher Vorbehandlung noch in kleinen Domänen zusammengeballt sind, liegen die mit Poly(n-butylacrylat) beschichteten Highlink-Partikel einzeln vor. Die Polymerhülle sorgt also dafür, dass die Partikel sich gleichförmig nebeneinander anordnen. Die Hybridpartikel wirken im Vergleich zu den initiatormodifizierten Partikeln in ihrer Gestalt eckiger. Dies ist möglicherweise auf den Einfluss des Lösungsmittels zurückzuführen indem die Polymerketten eine bestimmte Konformation einnehmen.

In den Abbildungen 8.58 bis 8.60 sind die TEM-Aufnahmen von Hybridpartikel aus mit Poly(methylacrylat) modifizierten Ultrasil-Partikeln dargestellt. Diese Partikeln bilden bemerkenswerte Domänen aus, die entweder eine kreisförmige oder eine gestreckte Anordnung (wobei die kreisförmige überwiegt) einnehmen (Abb. 8.59 und Abb. 8.60). Die Partikel liegen dabei größtenteils unaggregiert vor.

Die durch das Schütteln der Probe in Dichlormethan eingebrachte Energie hat also ausgereicht, um die Hybridpartikel im Gegensatz zu den Kieselsäure-Partikeln (Abb. 8.43 und 8.44, S. 166) zu separieren.

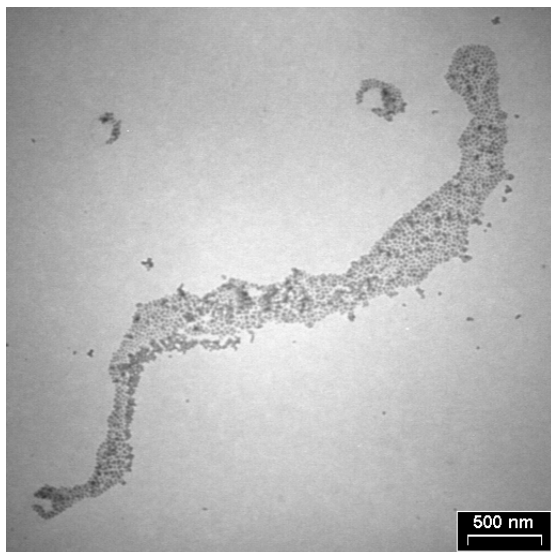


Abb. 8.58:

TEM-Aufnahme von PMA auf Ultrasil 3370 GR Partikeln in 7.000facher Vergrößerung (Probe PMA.3)

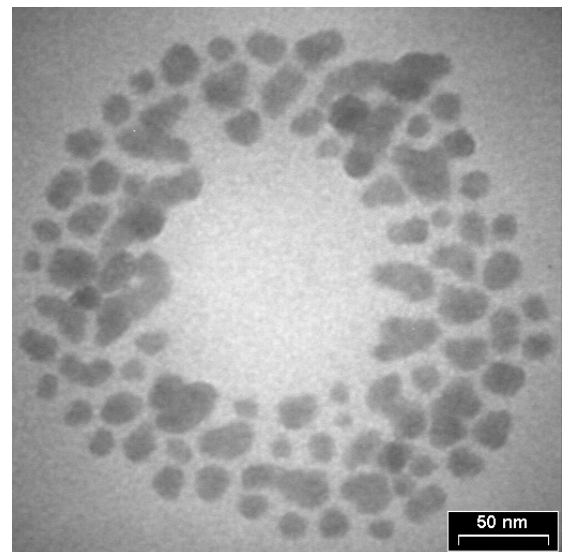


Abb. 8.59:

TEM-Aufnahme von PMA auf Ultrasil 3370 GR Partikeln in 85.000facher Vergrößerung (Probe PMA.3)

Wichtig in diesem Zusammenhang ist sicher auch das verwendete Lösungsmittel und das Polymer. Wie die folgenden TEM-Aufnahmen (Abb. 8.61 bis Abb. 8.63) zeigen, liegen die mit PMMA beschichteten Ultrasil-Partikel in großen Domänen vor. Einzelne Hybridpartikel konnten im gesamten untersuchten Bereich nicht gefunden werden. Die Agglomerate konnten entweder durch die Beschichtung der Ultrasil-Partikel mit PMMA im Gegensatz zur ATR-Pfropfpolymerisation mit MA nicht aufgebrochen werden oder in dem für die TEM-Aufnahmen verwendeten Lösungsmittel nehmen die Partikel als günstigste Konformation einen lockeren Zusammenschluss im Bereich von 100 bis 300 nm ein.

Welche der beiden Thesen letztendlich die wahrscheinlichere ist, kann anhand der vorliegenden TEM-Aufnahmen nicht beurteilt werden.

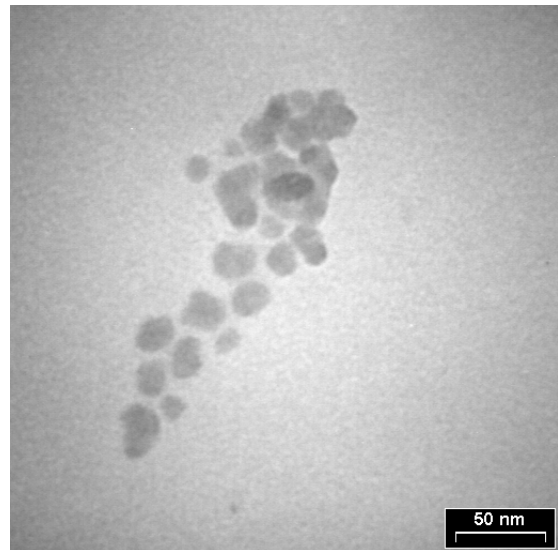


Abb. 8.60:

TEM-Aufnahme von PMA auf Ultrasil 3370 GR Partikeln in 85.000facher Vergrößerung (Probe PMA.3)

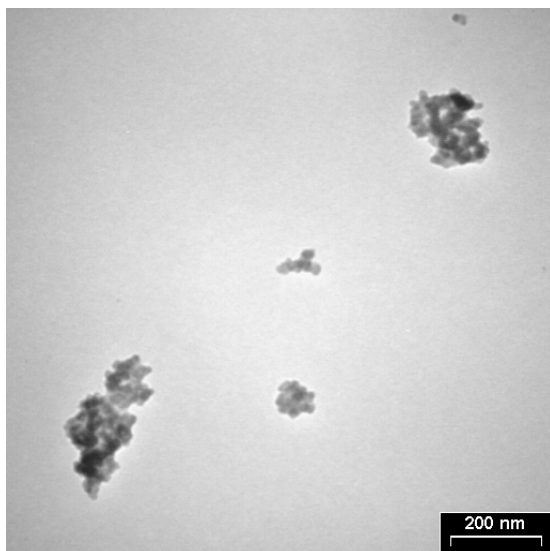


Abb. 8.61:

TEM-Aufnahme von PMMA auf Ultrasil 3370 GR Partikeln in 20.000facher Vergrößerung (Probe PMMA.11)

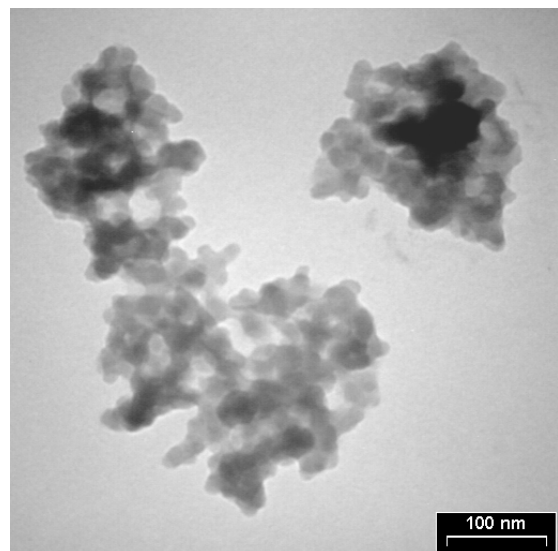


Abb. 8.62:

TEM-Aufnahme von PMMA auf Ultrasil 3370 GR Partikeln in 50.000facher Vergrößerung (Probe PMMA.11)

Ausgehend von einem Silica-PDMAEMA-Makroininitiator wurde als zweiter Block PMMA angebunden. Die TEM-Aufnahmen dieses amphiphilen Hybridmaterials sind in den Abbildungen 8.64 und 8.65 dargestellt.

Hier sind die Lösungsmiteleinflüsse ganz deutlich erkennbar, die beschichteten Partikel haben eine unregelmäßige Gestalt, was durch den amphiphilen Charakter der Probe bedingt ist. Insgesamt wirken die Proben im Gegensatz zu den vorher diskutierten durchscheinend. Dies ist bedingt durch den hohen Polymeranteil von 6,25 g pro g Silica. Eine genaue Größenbestimmung kann auch hier nicht vorgenommen werden.

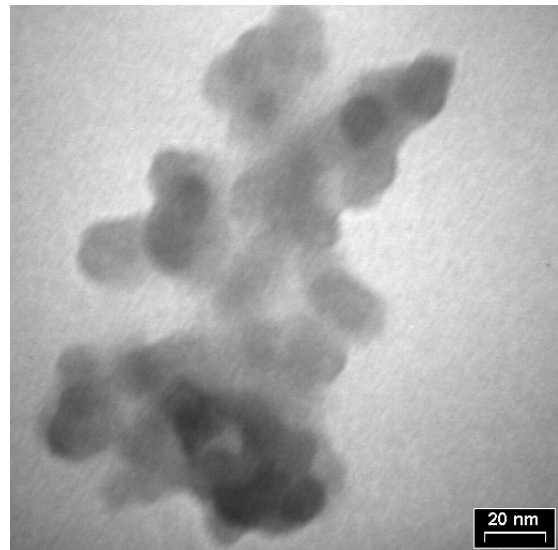


Abb. 8.63:
TEM-Aufnahme von PMMA auf Ultrasil 3370 GR Partikeln in 140.000facher Vergrößerung (Probe PMMA.11)

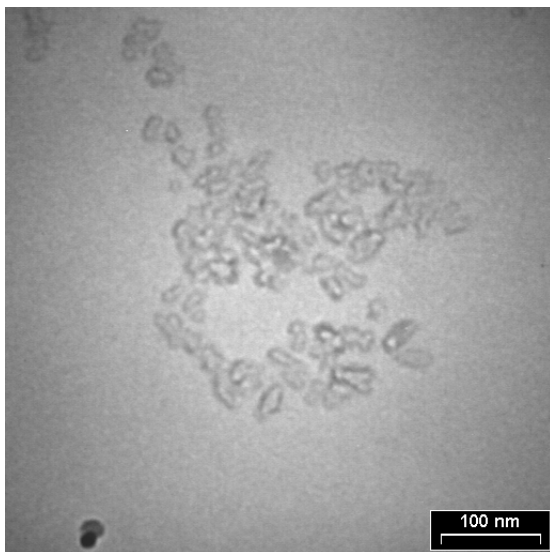


Abb. 8.64:
TEM-Aufnahme von PDMAEMA-*b*-PMMA auf Ultrasil 3370 GR Partikeln in 50.000facher Vergrößerung (Probe PMMA-PDMAEMA.2)

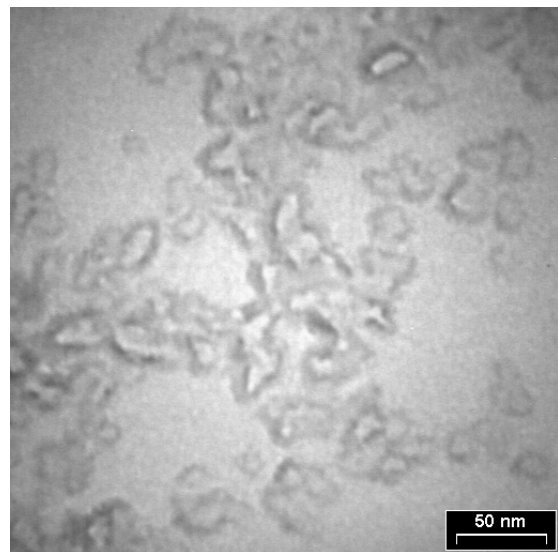


Abb. 8.65:
TEM-Aufnahme von PDMAEMA-*b*-PMMA auf Ultrasil 3370 GR Partikeln in 85.000facher Vergrößerung (Probe PMMA-PDMAEMA.2)

Die REM- und TEM-Aufnahmen können nur einen optischen Eindruck von der Morphologie der Partikel vermitteln, eine exakte Bestimmung der Größe und damit auch der Größenverteilung ist nicht möglich. Insgesamt kann jedoch festgestellt werden, dass sowohl die initiator-modifizierten als auch die polymermodifizierten Highlink-Partikel separiert vorliegen. Bei der Kieselsäure Ultrasil 3370 GR liegen nur die mit PMA gefropften Partikel einzeln vor, die initiator-modifizierten, mit PMMA beschichteten und auch die mit einem amphiphilen PDMAEMA-b-PMMA Zweiblockcopolymer belegten Partikel liegen in Domänen bzw. als Aggregate oder Agglomerate vor.

9 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass es mit Hilfe der „grafting from“-Technik möglich ist, auf unterschiedlichen sphärischen Silica-Partikeln (amphiphile) Block(co)copolymere mittels ATR-Pfropfpolymerisation kovalent anzubinden.

Da die Übertragung der in der Literatur beschriebenen Polymerisationsbedingungen einer „freien“ ATRP auf die Polymerisation von einer sphärischen Silica-Oberfläche nur in sehr begrenztem Rahmen möglich ist, wurden neue Synthesebedingungen erarbeitet. Die in Tabelle 9.1 (S. 177) aufgeführten hydrophoben (blau), hydrophilen (weiß) und amphiphilen (gelb) Silica-Block(co)polymere wurden so erfolgreich synthetisiert, bzw. sind noch zu optimieren oder durchzuführen.

Durch Variation der Liganden und der Polymerisationstemperatur konnten die Versuchsbedingungen für die ATR-Pfropfpolymerisation von MA auf Ultrasil 3370 GR so eingestellt werden, dass die Herstellung von Hybridmaterialien mit hoher Belegung (bis zu 300 Massen-%) und niedriger Polydispersität $M_w/M_n < 1,22$ möglich war. Auch für die kolloidalen Nanopartikel Highlink OG 601-31 war es möglich, das PMA kovalent an das anorganische Trägermaterial anzubinden und dabei eine Belegung von 171 Massen-% und einer im Vergleich zu den Ergebnissen mit Ultrasil 3370 GR mit 1,19 ebenfalls niedrigen Polydispersität zu erreichen. Bei der Anbindung von PMMA an die Kieselsäureoberfläche wurden die Polymerisationsbedingungen durch Variation der Liganden und unterschiedliche Verdünnungen so eingestellt, dass Belegungen von 146 bis 537 Massen-% und Polydispersitäten zwischen 1,18 und 1,43 für Ultrasil 3370 GR erreicht wurden. Durch die Verwendung eines anderen Lösungsmittels konnte auch ein Silica-PMMA-Block auf Highlink OG 601-31 mit einer Polydispersität von 1,17 und einer Belegung mit 124 Massen-% realisiert werden. Poly(n-butylacrylat) wurde als ein weiterer hydrophober Block sowohl an Ultrasil 3370 GR als auch an Highlink OG 601-31 angebunden.

Für Ultrasil 3370 GR wurde eine Belegung von 136 Massen-% an PBA bei einer Polydispersität von 1,17 erreicht. Bei den Highlink-Partikeln wurden gut reproduzierbare Ergebnisse durch Abwandlung der in der Literatur^[85] beschriebenen Bedingungen für die ATR-Pfropfpolymerisation von sphärischen Silica-Nanopartikeln (Verdünnung, Temperatur) erzielt. Die Werte für die Belegung lagen dabei im Bereich von 83 bis 263 Massen-%, die erreichte Polydispersität war mit Werten $< 1,2$ sehr gering und zeigte somit eine gute Kontrolle über die Reaktion an. Ein hydrophiler PDMAEMA-Block wurde ebenfalls auf beide Kieselsäurearten

angebunden, die Belegung betrug 370 Massen-% für Highlink OG 601-31 und wies Werte im Bereich von 132 bis 449 Massen-% für Ultrasil 3370 GR auf. Die Polydispersitäten lagen unter 1,7.

Tab. 9.1: Erfolgreich optimierte und noch zu verbessernde bzw. durchzuführende ATR-Pfropfpolymerisationen

Silica	1. Block	2. Block	optimiert bzw. durchgeführt		Kapitel
			ja	nein	
Ultrasil 3370 GR	Styrol			x	8.2.2.1
	PMA	--	x		8.2.2.3
	PMMA	--	x		8.2.2.4
	PBA	--	x		8.2.2.5
	PDMAEMA	--	x		8.2.2.6
	PMA	PMA	x		8.3.2.1
	PMA	PMMA		x	--
	PMA	PDMAEMA		x	8.3.2.5
	PMMA	PMA	x		8.3.2.3
	PMMA	PBA	x		8.3.2.4
	PBA	PMMA		x	--
	PMMA	PDMAEMA	x		8.3.2.6
	PDMAEMA	PMMA	x		8.3.2.7
Highlink OG 601-31	PBA	--	x		8.2.3.2
	PMMA	--	x		8.2.3.3
	PMA	--	x		8.2.3.4
	PDMAEMA	--	x		8.2.3.5
	PMMA	PBA		x	--
	PBA	PMMA	x		8.3.3.1
	PMMA	PDMAEMA		x	--
	PDMAEMA	PMMA		x	--
	PBA	PDMAEMA		x	8.3.3.2

blau = hydrophob; weiß = hydrophil; gelb = amphiphil

Für die Synthese von hydrophoben Zweiblockcopolymeren auf Ultrasil 3370 GR wurden Silica-PMA und Silica-PMMA erfolgreich als Makroinitiatoren eingesetzt. Die Reinitiiierung gelang bei der Herstellung eines Silica-Homopolymers mit zwei PMA-Blöcken problemlos. Das Molekulargewicht wurde bei einem Anstieg der Polydispersität um lediglich 0,15 nahezu verdoppelt; bei der Belegung wurde eine Steigerung um ca. das 1,2-fache erreicht. Weitere hydrophobe Blöcke konnten an den Silica-PMA-Makroinitiator nicht erfolgreich angebunden werden, hierfür wären weitere Experimente zur Optimierung der Anbindung von Blöcken unterschiedlicher Substanzklassen in der Reihenfolge Acrylat → Methacrylat erforderlich. In der inversen Reihenfolge Methacrylat → Acrylat wurde Methylacrylat an einen Silica-PMMA-Makroinitiatorblock auf Ultrasil 3370 GR aufgepfropft. Die Polydispersitäten stiegen hierbei für die PMMA-*b*-PMA-Blockcopolymeren lediglich um maximal 0,12 gegenüber dem ersten PMMA-Block an, wobei Steigerungen der Belegung um den Faktor 1,9 bis hin zu 3,6 erreicht wurden. Mit PBA wurde ein weiterer hydrophober Block auf den Makroinitiator Silica-PMMA auf Ultrasil 3370 GR aufgepfropft. Auch hier war ein nur geringer Anstieg der Polydispersität des Zweiblockcopolymeren gegenüber dem Makroinitiator um 0,12 zu beobachten, die Belegung mit Polymer wurde annähernd verdoppelt. Die Realisierung eines Zweiblockcopolymeren in umgekehrter Blockreihenfolge (Silica-PBA-*b*-PMMA) konnte im Rahmen dieser Arbeit nur für Highlink OG 601-31 erreicht werden. Auch hier wurde eine Verdoppelung der Belegung bei nur einer geringfügigen Erhöhung der Polydispersität um 0,11 erzielt.

Die Synthese amphiphiler Blockcopolymeren wurde auf Ultrasil 3370 GR sowohl in der Sequenz PMMA → PDMAEMA, als auch in der Sequenz PDMAEMA → PMMA optimiert. Für analoge ATR-Pfropfpolymerisation von amphiphilen Zweiblockcopolymeren auf Highlink OG 601-31 sind weiterführende Versuche zur Optimierung der Versuchsbedingungen unerlässlich. Die synthetisierten Silica-PMMA-*b*-PDMAEMA-Blockcopolymeren wiesen Belegungen von bis zu 2376 Massen-% und damit eine Steigerung gegenüber dem Silica-PMMA-Makroinitiator um das 4,4-fache auf. Die Polydispersität stieg dabei nur leicht um 0,03 bis 0,23 an. Bei der inversen Blockreihenfolge zeigte sich, dass das Quellen des Silica-Makroinitiators essentiell in einem geeigneten Lösungsmittel für das Gelingen der ATR-Pfropfpolymerisation eines zweiten Blocks ist. Durch Variation des Lösungsmittels wurde die Reaktion soweit optimiert, dass ein Silica-PDMAEMA-*b*-PMMA-Blockcopolymer hergestellt werden konnte, dessen Polydispersität gegenüber dem ersten Block nur um 0,15 angestiegen war, während die Belegung des Ultrasils mit Polymer um das 1,5-fache gesteigert wurde.

Es wurde gezeigt, dass das Lösungsmittel einen wesentlichen Einfluss auf den Reaktionsverlauf bei Pfropfpolymerisationen nach dem ATRP-Mechanismus ausübt. Wenn der Makroinitiator bzw. der auf Silica immobilisierte Initiator in dem verwendeten Lösungsmittel gut gequollen ist, können Pfropf(co)polymere mit niedriger Polydispersität und hoher Belegung nach einem „lebenden“ Mechanismus hergestellt werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich die molare Belegung des Silicas nach einer bestimmten Polymerisationszeit einem Grenzwert nähert, oberhalb dessen keine neuen Ketten mehr gestartet werden. Vielmehr erhöht sich im weiteren Verlauf der Reaktion dann der Polymerisationsgrad, d.h. die vorhandenen Ketten wachsen nur noch. Aufgrund dieses Ergebnisses wird davon ausgegangen, dass sich der Mechanismus der ATRP-Pfropfpolymerisation von dem der „freien“ ATRP dahingehend unterscheidet, dass die Initiierungsphase wesentlich langsamer abläuft und somit einen wesentlichen Einfluss auf die Wachstumsphase ausübt. Hierzu wurde ein Ansatz vorgestellt, der von zwei an der Oberfläche parallel ablaufenden Konkurrenzreaktionen des Monomers ausgeht.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass es durch die Wahl der geeigneten ATRP-Systemkomponenten und Reaktionsbedingungen möglich sein sollte, nahezu alle Polymerblockkombinationen auf sphärischen Silica-Partikeln zu realisieren. Hierbei konnten in vorliegender Arbeit die ebenfalls in Tabelle 9.1 (S. 177) aufgeführten Blöcke bzw. Blockkombinationen wegen des Zeitdiktates nicht in ausreichendem Maß hinsichtlich des „lebenden“ Charakters der ATRP-Pfropfpolymerisation (niedrige Polydispersität, Reinitiiierbarkeit) optimiert (Ultrasil 3370 GR: Styrol, PMA-*b*-PDMAEMA; Highlink OG 601-31: PBA-*b*-PDMAEMA), bzw. gar nicht erst durchgeführt (Ultrasil 3370 GR: PMA-*b*-PMMA, PBA-*b*-PMMA; Highlink OG 601-31: PMMA-*b*-PBA, PMMA-*b*-PDMAEMA, PDMAEMA-*b*-PMMA) werden.

Weitergehende Untersuchungen hinsichtlich des Verhaltens der amphiphilen Silica-Blockcopolymere in unterschiedlichen Medien und hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit z.B. als Trägermaterialien in chromatographischen Systemen könnten interessante Anwendungsgebiete (beispielsweise die Trennung von Biomolekülen) erschließen. Weiterhin könnte die zwei- bzw. dreidimensionale Anordnung der Silica-Blockpolymere mit anschließender Vernetzung und Entfernung der Silica-Partikel zu einer Herstellung von Membranen mit nanoskaliger Porengröße und extrem enger Porengrößenverteilung genutzt werden, was z.B. die Konstruktion neuartiger Filtrationssysteme ermöglichen würde.

10 Experimenteller Teil

10.1 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

10.1.1 Synthesereagenzien

Ameisensäure	BASF	99 %
α -Bromisobuttersäurebromid	Aldrich	97 %
2-Chlor-2-phenylethylsäurechlorid	Acros	97 %
2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat, stab.	Acros	99 %
Dimethylchlorsilan	Fluka	96 %
Dimethylethoxysilan	ABCR	97 %
Hexachloroplatinsäure-Hexahydrat	Merck	Pt \approx 40 %
Highlink OG 601-31	Clariant	29,2 %
HMTETA	Aldrich	97 %
Kieselsäure Ultrasil 3370 GR	Degussa	
Kupfer(I)bromid	Fluka	\geq 98 %
Kupfer(I)chlorid	Acros	99 %
Methylacrylat, stab.	Acros	99 %
Methylmethacrylat, stab.	Degussa	k. A.
n-Butylacrylat, stab.	Acros	99 %
PMDETA	Fluka	$>$ 98 %
1-Propanol	Merck	99,8 %
2-Propen-1-ol	Aldrich	99 %
p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat	Fluka	99 %
Styrol, stab.	BASF AG	
Triethylamin	Fluka	98 %
Tris-(2-aminoethyl)amin	Aldrich	96 %
Undecanol	Fluka	\geq 99,5 %
10-Undecen-1-ol	Fluka	\approx 97 %
wässrige Formaldehydlösung	Bayer	37 %

10.1.2 Lösungsmittel

Aceton	Acros	99,5 %
1,2-Dichlorbenzol	Fluka	99 %
Dichlormethan	Riedel de Haën AG	99,5 %
Diethylether	Hüls AG	techn.
DMF	Fluka	> 99,5 %
Diphenylether	Merck	> 98 %
Essigsäureethylester	Riedel de Haën AG	techn.
Ethanol	Riedel de Haën AG	techn.
Methanol	Degussa	techn.
Petrolether	Riedel de Haën AG	techn.
1,2-Propylencarbonat	Aldrich	> 99 %
THF	BASF AG	techn.
Toluol	Hüls AG	techn.
<i>p</i> -Xylol	Fluka	99 %

10.1.3 Sonstige Chemikalien

Calciumhydrid	Acros	93 %
Flusssäure	Fluka	40 %
Kieselgel	Baker	
Natriumchlorid	Deutsche Solvay GmbH	techn.
Natriumhydrogencarbonat	Deutsche Solvay GmbH	
Natriumsulfat, wasserfrei	Riedel de Haën AG	99 %
Salzsäure, konz.	Fluka	37 %
Seesand, zur Chromatographie	Aldrich	

10.1.4 Reinigung der Lösungsmittel und Chemikalien

Diethylether, Essigsäureethylester, Ethanol, Methanol und Petrolether werden vor der Verwendung destilliert. Tetrahydrofuran und Toluol werden über Natriumdraht getrocknet und destilliert. Styrol, Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, 2-(Dimethylamino)-ethylmethacrylat und Triethylamin werden über Calciumhydrid getrocknet, anschließend im Vakuum destilliert und werden bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Schutzgas gelagert. Diphenylether wird mit 2M Natronlauge ausgeschüttelt, fraktioniert im Vakuum destilliert und unter Schutzgas aufbewahrt.

Kupfer(I)bromid wird in Eisessig gewaschen und anschließend in abs. Ethanol getropft, über einen Porzellanfiltertiegel mit Filterpapier abgesaugt und mit Diethylether gewaschen. Das aufgereinigte Kupfer(I)bromid wird dann im Vakuumtrockenschrank bei 29 mbar und RT bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

10.2 Organische Synthesen

10.2.1 Darstellung des Liganden Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin (Me_6TREN)

2 mL (13,4 mmol) Tris-(2-aminoethyl)amin (TREN) werden in einem Reaktionsgefäß mit Rückflusskühler vorgelegt. Unter Rühren und Eiskühlung wird langsam eine Lösung aus 12 mL (0,335 mol) Ameisensäure und 4 mL dest. Wasser zugetropft. Anschließend werden 8 mL (96,5 mmol) wässrige Formaldehydlösung (37 %ig) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt, dabei setzt bei ca. $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Kohlendioxidentwicklung ein. Nachdem alles Kohlendioxid entwichen ist, säuert man mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 – 3 an und destilliert die Flüssigkeit ab. Der Rückstand wird in ca. 100 mL dest. Wasser aufgenommen und mit 15 %iger Natronlauge neutralisiert. Anschließend wird die Lösung dreimal mit je 50 mL Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Kaliumhydroxid getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird durch Destillation bei $108 - 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 9 mbar als farblose viskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 78 %

IR (NaCl) [cm^{-1}]: 2968, 2942, 2856, 2815, 2764, 1460

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 2,24 (s, 18H, =NCH₃); 2,38 und 2,63 (d, 12 H, =NCH₂CH₂-); 2,40 und 2,61 (d, 12 H, (=N-CH₂CH₂-)₃N)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 20,6 (=NCH₃); 54,9 ((=NCH₂CH₂-)₃N); 59,3 ((=NCH₂CH₂-)₃N)

10.2.2 Darstellung von Bromisobuttersäureallylester **20**

In einer ausgeheizten Apparatur werden 80 mL abs. THF und 6,8 mL (0,1 mol) 2-Propen-1-ol **19** unter Schutzgas vorgelegt. Nach Zugabe von 9,7 mL (70,8 mmol) Triethylamin wird eine Lösung aus 12,4 mL (0,1 mol) α -Bromisobuttersäurebromid **18** und 40 mL abs. THF langsam zum Reaktionsgemisch zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch über Nacht bei RT unter Schutzgas gerührt hat, werden die entstandenen Triethylammoniumhydrobromid-Kristalle abfiltriert. Das Rohprodukt wird durch Destillation unter vermindertem Druck (16 mbar) bei 50 °C gereinigt. Es werden 10,1 g (50,7 mmol) des Bromisobuttersäureallylester **20** als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 48,8 %

IR (NaCl) [cm^{-1}]: 3088, 2978, 2932, 1737, 1649, 1464

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 1,96 (s, 1H, -CH₃); 4,58 (d, 2 H, -CH₂O-); 5,15 - 5,33 (m, 2 H, =CH₂-); 5,77 - 5,91 (m, 1 H, =CH₂-)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 29,5 (CH₃ und CH₂); 55,6 (C_{tert.}); 66,4 (CH₂O); 117,2 (=CH₂); 130,2 (=CH); 170,4 (CO)

10.2.3 Darstellung von Bromisobuttersäurepropylester **32**

7,5 mL (0,1 mol) 1-Propanol **31** in 80 mL abs. THF werden in einer ausgeheizten Apparatur vorgelegt. Anschließend wird eine Lösung aus 12,4 mL (0,1 mol) α -Bromisobuttersäurebromid **18** und 40 mL abs. THF zum Reaktionsgemisch gegeben. 9,7 mL (70,8 mmol) abs. Triethylamin werden hinzugegeben und man lässt die Lösung über Nacht unter Schutzgas rühren. Die bei der Reaktion Triethylammoniumhydrobromid-Kristalle werden über einen Faltenfilter abfiltriert. Das Rohprodukt wird durch Vakuumdestillation (55 mbar) bei 92 °C aufgereinigt. Es werden 13,2 g (63,1 mmol) des Bromisobuttersäurepropylester **32** als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 62,9 %

IR (NaCl) [cm^{-1}]: 3066, 3034, 2925, 2855, 1751, 1459, 1159
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 0,91 (t, 1H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,61 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-$); 2,02 (1 H, $-\text{CH}_3$);
 4,18 (t, 4 H, $-\text{CH}_2\text{O}-$);
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 22,71 – 31,93 (CH_3 und CH_2); 59,2 ($\text{C}_{\text{tert.}}$); 66,6 (CH_2O); 168,4
 (CO)

10.2.4 Darstellung von (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlorsilan **23**

In einer ausgeheizten Apparatur werden 50 mL (0,45 mol) Dimethylchlorsilan **21** unter Schutzgas vorgelegt und 8,4 g (40,6 mmol) des Bromisobuttersäureallylesters **20** darin gelöst. Dann werden 50 mg Hexachloroplatinsäure-Hexahydrat gelöst in 0,5 mL Dimethylether/abs. Ethanol (1/1, v/v) langsam über ein Septum zugetropft. Die Reaktionslösung fängt nach ca. 10 Minuten an zu sieden, es wird unter Schutzgas über Nacht gerührt. Das überschüssige Silan wird unter Schutzgas abdestilliert. Der Rückstand wird in 30 mL abs. Dichlormethan aufgenommen und unter Schutzgas über eine mit getrocknetem Natriumsulfat gefüllte Säule zur Abtrennung des Katalysators filtriert. Das Dichlormethan wird im Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert. Es werden 12,10 g (40,1 mmol) (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlorsilan **23** als hellgelbe viskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 98,9 %

IR (NaCl) [cm^{-1}]: 2978, 2961, 1737, 1465, 1259, 1162
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 0,44 (s, 6H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$); 0,85 (m, 2H, $-\text{SiCH}_2-$); 1,65 - 1,80 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); 1,94 (s, 1H, $-\text{CH}_3$); 4,15 - 4,21 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}-$)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 2,0 (SiCH_3), 13,3 (SiCH_2), 20,6 und 29,2 (CH_2 und CH_3), 55,7 ($\text{C}_{\text{tert.}}$), 66,2 (CH_2O), 170,0 (CO)

10.2.5 Darstellung von (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylethoxysilan **24** ^[81]

8,9 mL (64,8 mmol) Dimethylethoxysilan **22** und 10,6 g (51,2 mmol) Bromisobuttersäureallylester **20** werden in einer ausgeheizten Apparatur unter Argon vorgelegt. Unter Rühren werden anschließend 66 mg Hexachloroplatinsäure-Hexahydrat, gelöst in 0,5 mL Dimethylether/abs. Ethanol (1/1, v/v), über ein Septum zugetropft. Die Reaktionslösung wird langsam auf 60 °C erhitzt und für 4h bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen der Reaktionslö-

sung wird das nicht umgesetzte Silan unter Schutzgas abdestilliert. Das Rohprodukt wird in 30 mL abs. Dichlormethan aufgenommen und unter Schutzgas über eine mit Natriumsulfat gefüllte Säule gegeben. Nach destillativer Abtrennung des Lösungsmittels werden 10,15 g (32,60 mmol) (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylethoxysilan (BIDS) **24** als hellgelbe viskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 63,7 %

IR (NaCl) [cm^{-1}]: 2956, 1742, 1467, 1262, 1167

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 0,03 (s, 6 H); 0,55 (m, 2 H); 1,13 (t, 3 H); 1,64 (m, 2 H); 1,90 (s, 6 H); 3,62 (q, 2 H); 4,09 (m, 2 H)

10.2.6 Darstellung von 2-Chlor-2-phenylessigsäure(10'-undecenyl)ester **28**

In einer ausgeheizten Apparatur werden 150 ml abs. THF und 13,3 mL (66,0 mmol) 10-Undecen-1-ol **27** unter Schutzgas vorgelegt. Nachdem 10,2 mL (74,4 mmol) Triethylamin zum Reaktionsgemisch gegeben worden sind, wird eine Mischung aus 30 mL abs. THF und 9,6 mL (66,5 mmol) 2-Chlor-2-phenylessigsäurechlorid **26** langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch rührt über Nacht, der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und das Rohprodukt im Vakuum von flüchtigen Komponenten befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, PE/EE; 15/1, v/v) werden 20,6 g (63,8 mmol) der Verbindung **28** als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 88,4 %

IR (NaCl) [cm^{-1}]: 3067, 2926, 2854, 1757, 1456, 1280, 1161

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 1,24 (s, 18 H); 4,15 (t, 1 H); 5,01 (m, 2 H); 5,82 (m, 1 H); 7,37 (m, 2 H); 7,49 (m, 2 H)

MS: 322 (M^+), 286, 197, 170, 152, 125, 97, 83, 69

10.2.7 Darstellung von 2-Chlor-2-phenylessigsäureundecylester **40**

In 50 mL abs. THF werden 4,5 mL (21,7 mmol) Undecanol **39** und 3,4 mL (24,8 mmol) Triethylamin in einer trockenen Apparatur unter Schutzgas gelöst.

Anschließend wird eine Lösung aus 10 mL abs. THF und 3,2 mL (22,0 mmol) 2-Chlor-2-phenylessigsäurechlorid **26** langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und anschließend der entstandene Feststoff abfiltriert. Das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, PE/EE; 15/1, v/v). Es werden 7,57 g (23,3 mmol) der Verbindung **40** als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 69,6 %.

IR (NaCl) [cm^{-1}]: 2927, 2854, 1952, 1883, 1755, 1640, 1456, 1281

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 0,89 (t, 3 H); 1,30 (m, 16 H); 1,63 (m, 2 H); 4,17 (t, 2 H); 5,37 (s, 1 H); 7,35 (m, 3 H); 7,51 (d, 2 H)

10.2.8 Darstellung von 2-Chlor-2-phenylessigsäure(11'-chlordimethylsilyl)undecylester **29**

Im Argonstrom werden in einer ausgeheizten Apparatur 50 mL (0,45 mol) Dimethylchlorosilan **21** vorgelegt und 8,53 g (26,4 mmol) 2-Chlor-2-phenylessigsäure(10'-undecen)ester **28** zugegeben. Anschließend werden 50 mg Hexachloroplatinsäure-Hexahydrat gelöst in 0,5 mL abs. Dimethylether/abs. Ethanol (1/1, v/v) langsam zugetropft. Nach ca. 15 Minuten beginnt die Reaktionsmischung zu sieden. Die Lösung wird über Nacht gerührt. Das überschüssige Silan wird unter Schutzgas abdestilliert. Der Rückstand wird in 30 mL abs. Dichlormethan aufgenommen und unter Schutzgas über eine mit getrocknetem Natriumsulfat gefüllte Säule filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert. Es werden 8,13 g (19,5 mmol) der Verbindung **29** als hellgelbe viskose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 73,8 %

IR (NaCl) [cm^{-1}]: 2926, 2855, 1755, 1737, 1455, 1282, 1255, 1163

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 0,40 (t, 6 H); 0,81 (t, 2 H); 1,23 (s, 16 H); 1,60 (m, 2 H); 4,15 (t, 2 H); 5,35 (s, 1 H); 7,37 (m, 3 H); 7,50 (m, 2 H)

10.2.9 Immobilisierung von (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlorsilan **23** auf Ultrasil 3370 GR

Unter Argon werden 20 g getrocknete Kieselsäure (Ultrasil 3370 GR) in einer Apparatur in 670 mL abs. THF suspendiert. 12,91 g (42,8 mmol) (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlorsilan **23** werden in 120 mL (73,23 mmol) abs. THF gelöst und zur Reaktionsmischung gegeben. Anschließend werden 10 mL abs. Triethylamin vorsichtig hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch rührt über Nacht und wird anschließend zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird verworfen und die modifizierte Kieselsäure mit THF, Ethanol, angesäuertem Ethanol/dest. H₂O (pH 3; 1/1, v/v), Ethanol/dest. H₂O (1/1, v/v), Ethanol und Diethylether gewaschen.

Tab. 10.1: Übersicht über die initiatormodifizierte Kieselsäure **I 1**

Probe	Einwaage Initiator/Kieselsäure [mmol/g]	Molare Belegung $\delta_{\text{Initiator}}^{*})$ [mmol/g Silica]	Flächendichte Γ [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]	mittlerer Ankerabstand d [nm]
I 1	1,78	0,251	1,52	1,05

*) Berechnet aus Ergebnissen der TGA-Untersuchung

10.2.10 Immobilisierung von 2-Chlor-2-phenylelessigsäure(11'-chlordimethylsilyl)undecylester **29** auf Ultrasil 3370 GR

In einer ausgeheizten Apparatur werden unter Schutzgas 10 g getrocknete Kieselsäure (Ultrasil 3370 GR) in 200 mL abs. THF suspendiert. Anschließend wird eine Lösung aus 8,1 g (19,5 mmol) des Initiators **29** in 90 mL abs. THF zugegeben und die Reaktionsmischung mit 4 mL (29,3 mmol) abs. Triethylamin versetzt. Bei RT wird über Nacht gerührt.

Die Reaktionsmischung wird anschließend zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird verworfen und das Zentrifugat mit THF, Ethanol, angesäuertem Ethanol/dest. H₂O (pH 3; 1/1, v/v), Ethanol/dest. H₂O (1/1, v/v), Ethanol und Diethylether gewaschen.

Das Produkt wird im Vakuum bei 20 mbar und RT bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Tab. 10.2: Übersicht über die initiatormodifizierte Kieselsäure **12**

Probe	Einwaage Initiator/Kieselsäure [mmol/g]	Belegungs- masse $\delta_{\text{Initiator}}$ *) [mmol/g]	Flächendichte Γ [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]	Mittlerer Ankerabstand d [nm]
12	1,95	0,264	1,60	1,02

*) Berechnet aus Ergebnissen der TGA-Untersuchung

10.2.11 Immobilisierung von (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlorsilan **23** auf Highlink OG 601-31

Die kolloidale Siliciumdioxidlösung besteht aus 29,2 Gew.% Silica, gelöst in ca. 50-70% n-Butylacetat. Neben dem Hauptlösungsmittel liegen ca. 1 – 15 % Propan-2-ol vor. Das Lösungsmittel der kolloidalen Silicalösung wird gegen DMF ausgetauscht. Dafür werden 10 mL der Siliciumdioxidlösung entnommen und mit 200 mL DMF versetzt. Im Vakuum werden 100 mL Lösungsmittel entfernt. Anschließend werden unter Schutzgas erneut 100 mL DMF hinzugegeben und erneut 100 mL Lösungsmittel mittels Vakuumdestillation abgetrennt. Dieser Vorgang wird noch viermal wiederholt. Die in DMF (bzw. als zusätzliches Lösungsmittel abs. THF; **14**) gelösten Silicananopartikel werden anschließend unter Schutzgas mit einer Lösung aus (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylchlorsilan **23** in DMF versetzt. Unter Rühren wird langsam abs. Triethylamin hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch rührt über Nacht. Die Silica-Partikel mit dem immobilisierten Initiator werden in Cyclohexan ausgefällt und abfiltriert. Anschließend werden sie in Diethylether aufgelöst und erneut in Cyclohexan ausgefällt. Die Silica-Partikel werden im Vakuum bei 20 mbar und RT bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Tab. 10.3: Eingesetzte Reagenzien

Probe	Kieselsäure [g]	DMF (Kieselsäure) [mL]	THF (Kieselsäure) [mL]	DMF (Initiator) [mL]	Initiator 23 [g]	Triethylamin [mL]
13	2,92	100	-	20	4,5	4
14	11,72	200	140	60	10,0	12

Tab. 10.4: Übersicht über die initiatormodifizierten kolloidalen Silica-Partikel **I 3** und **I 4**

Probe	Einwaage Initiator/Kieselsäure [mmol/g]	molare Belegung $\delta_{\text{Initiator}}^{*)}$ [mmol/g Silica]	Flächendichte Γ [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]	mittlerer Ankerabstand d [nm]
I 3	5,10	0,191	0,64	1,61
I 4	2,83	0,218	0,73	1,17

*) Berechnet aus Ergebnissen der TGA-Untersuchung

10.2.12 Immobilisierung von (3-(2-Bromisobutyryl)propyl)dimethylethoxysilan (BIDS) **24** auf monodispersen kolloidalen Silica-Nanopartikeln

Der Austausch der originären Lösungsmittel der kolloidalen Silica-Partikel wird wie in Kapitel 10.2.11 beschrieben durchgeführt. Zu den ca. 2,92 g in DMF gelösten Silica-Partikeln werden 1,77 g (5,7 mmol) BIDS **24** unter Schutzgas gegeben und für 12 h bei 85 °C unter Rückfluss erhitzt. Die Silica-Partikel mit dem immobilisierten Initiator werden in Cyclohexan ausgefällt und abfiltriert. Anschließend werden sie in Diethylether aufgelöst und erneut in Cyclohexan ausgefällt. Die Silica-Partikel werden im Vakuum bei 20 mbar und RT bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Tab. 10.5: Übersicht über die initiatormodifizierten kolloidalen Silica-Partikel **I 5**

Probe	Einwaage Initiator/Kieselsäure [mmol/g]	molare Belegung $\delta_{\text{Initiator}}^{*)}$ [mmol/g]	Flächendichte Γ [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]	mittlerer Ankerabstand d [nm]
I 5	1,95	0,365	1,22	1,17

*) Berechnet aus Ergebnissen der TGA-Untersuchung

10.3 ATR-Pfropfpolymerisation mit Styrol

10.3.1 Verwendung des auf Kieselsäure immobilisierten Initiators **29**

Variante 1: 0,5 g initiatormodifizierte Kieselsäure **30** wird in einem 50 mL Schlenkrohr dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. 13,2 mg (0,13 mmol) Kupfer(I)chlorid werden in einem 10 mL Kolben ebenfalls dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Zu der Kieselsäure werden unter Schutzgas 3,5 mL (30,5 mmol) Styrol gegeben. Das Kupfer(I)chlorid wird mit 3,5 mL Dichlorbenzol und 30,4 mg (0,13 mmol) Me₆TREN versetzt und mittels einer Kanüle und einem Septum in das Schlenkrohr überführt. Das Schlenkrohr wird in ein auf 60 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Nach Ablauf einer vorgegebenen Zeitspanne wird die Polymerisation abgebrochen und die Reaktionslösung mit THF verdünnt. Die Suspension wird auf Zentrifugengläser verteilt und je zehnmal mit THF suspendiert und zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird abgetrennt und im Vakuum eingeengt.

Das darin gelöste freie Poly(styrol) wird mit Methanol ausgefällt, abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C getrocknet. Die mit Poly(styrol) beschichtete Kieselsäure wird in eine Extraktionshülse überführt und in einer Soxhlet-Apparatur 20 h mit Toluol extrahiert. Dabei wird das restliche freie Polymer abgetrennt und analog aufgearbeitet. Die beschichtete Kieselsäure wird zur Abtrennung des Katalysatorsystems in THF suspendiert, in Methanol gefällt, abfiltriert und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

Variante 2: Anstatt Dichlorbenzol wird die gleiche Menge Xylol verwendet (Versuch PS.6).

Variante 3: Anstatt Dichlorbenzol wird die gleiche Menge Diphenylether verwendet (Versuch PS.7).

Variante 4: Anstatt Dichlorbenzol wird die gleiche Menge Propylencarbonat verwendet (Versuch PS.8).

Variante 5: Anstatt Dichlorbenzol werden 2,3 mL Toluol eingesetzt (Versuch PS.9).

Variante 6: Es wird anstatt Toluol die gleiche Menge Aceton verwendet (Versuch PS.10)

10.3.2 Abspaltung des angebundenen Poly(styrol)s durch säurekatalytische Umesterung

0,2 g mit Polymer beschichtete Kieselsäure wird in 60 mL Toluol suspendiert und mit jeweils 4 mL Methanol und 40 mg (0,23 mmol) para-Toluolsulfonsäure (p-TsOH) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 20 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend wird die Kieselsäure durch Zentrifugieren von dem abgespaltenen Polymer abgetrennt. Das abgespaltene Poly(styrol) wird nach dem Einengen der Polymerlösung mit Methanol ausgefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

10.3.3 Verwendung von 2-Chlor-2-phenylelessigsäureundecylester **40** als Initiator

282,6 mg (0,86 mmol) 2-Chlor-2-phenylelessigsäureundecylester **40** und 10 mL Styrol (87,0 mmol) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und ca. 5 Minuten mit Argon gespült. 86,11 mg (0,87 mmol) Kupfer(I)chlorid werden in einem Spitzkolben dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend werden 10 mL Aceton und 200 mg (0,85 mmol) Me₆TREN über eine Kanüle mittels Septum zum Kupfer(I)chlorid hinzugegeben. Der Katalysatorkomplex wird mittels einer Kanüle zum Styrol/Initiator-Gemisch im Schlenkrohr unter Schutzgas gegeben. Die Reaktionslösung wird im vorgeheizten Ölbad auf 60 °C erwärmt. In bestimmten Zeitintervallen werden unter Argon jeweils 2 mL der Reaktionslösung entnommen und durch Zugabe von THF verdünnt. Zur Abtrennung des Katalysatorsystems wird die Lösung über eine mit Aluminiumoxid (N) beschickte Säule gegeben und mit THF eluiert. Nach Einengen der Lösung im Vakuum wird das Polymer in Methanol ausgefällt, abfiltriert und bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

10.4 ATR-Pfropfpolymerisation mit Methylacrylat

10.4.1 Verwendung des auf Kieselsäure immobilisierten Initiators **23**

Variante 1: 0,5 g initiatormodifizierte Kieselsäure **25** werden in einem 50 mL Schlenkrohr dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. In einem 10 mL Spitzkolben werden 15,1 mg (0,15 mmol) Kupfer(I)bromid ebenfalls dreimal evakuiert und mit Ar-

gon belüftet. Zu der Kieselsäure werden unter Schutzgas 3,3 mL (36,4 mmol) Methylacrylat gegeben und ca. 5 Minuten mit Argon gespült. Das Kupfer(I)bromid wird mit 2,2 mL Aceton und 0,0286 mL (0,12 mmol) Me₆TREN versetzt und mittels einer Kanüle und einem Septum zu der Kieselsäure und dem MA gegeben. Das Schlenkrohr wird in ein auf 60 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Nach Ablauf einer vorgegeben Zeitspanne wird die Polymerisation abgebrochen und die Reaktionslösung mit THF verdünnt. Die mit Poly(methylacrylat) beschichtete Kieselsäure wird in Petrolether ausgefällt, abfiltriert und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

Variante 2: Anstatt Me₆TREN wird HMTETA verwendet. Die Polymerisation wird bei 90 °C durchgeführt (Versuch PMA.1).

Variante 3: Anstatt Me₆TREN wird PMDETA als Ligand eingesetzt (Versuch PMA.2)

10.4.2 Abspaltung des angebundenen Poly(methylacrylat)s durch säurekatalytische Umesterung

0,2 g mit Polymer beschichtete Kieselsäure wird in 60 mL Toluol suspendiert und mit jeweils 4 mL Methanol und 40 mg (0,23 mmol) p-TsOH versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 20 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend wird die Kieselsäure durch Zentrifugieren von dem abgespaltenen Polymer abgetrennt. Das abgespaltene Poly(methylacrylat) wird nach dem Einengen der Polymerlösung in Methanol ausgefällt, abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet.

10.4.3 Verwendung von Bromisobuttersäurepropylester **32** als Initiator

6,6 mL Methylacrylat (72,8 mmol) und 43,9 mg (0,1 mmol) Bromisobuttersäurepropylester **32** werden in ein Schlenkrohr überführt und ca. 5 Minuten mit Argon gespült. 30,12 mg (0,30 mmol) Kupfer(I)bromid werden in einen Spitzkolben eingewogen und dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Das Kupfer(I)bromid wird anschließend unter Rühren mit 4,4 mL Aceton und 0,057 mL (0,24 mmol) Me₆TREN über eine Kanüle mittels Septum versetzt. Der Katalysatorkomplex wird unter Schutzgas mittels einer Kanüle zum MA/Initiator-Gemisch

gegeben. Die Reaktionslösung wird im vorgeheizten Ölbad auf 60 °C erwärmt. In bestimmten Zeitintervallen werden unter Argon jeweils 2 mL der Reaktionslösung entnommen und durch Zugabe von THF verdünnt. Zur Abtrennung des Katalysatorsystems wird die Lösung über eine mit Aluminiumoxid (N) beschickte Säule gegeben und mit THF eluiert. Nach Einengen der Lösung im Vakuum wird das Polymer in Methanol ausgefällt, abfiltriert und bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

10.4.4 Verwendung des auf Highlink OG 601-31 immobilisierten Initiators 23

In einem 50 mL Schlenkrohr werden 0,3 g initiatormodifizierte Highlink-Silica-Partikel 25 gegeben und dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. 2,4 mg (0,02 mmol) Kupfer(I)bromid werden in einem Spitzkolben ebenfalls dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Zu den Silica-Partikeln werden unter Schutzgas 0,66 mL (7,3 mmol) Methylacrylat gegeben und ca. 5 Minuten mit Argon gespült. Das Kupfer(I)bromid wird mit 2 mL DMF und 0,004 mL (0,017 mmol) Me₆TREN versetzt und mittels einer Kanüle und einem Septum zu der Kieselsäure und dem MA gegeben. Das Schlenkrohr wird in ein auf 60 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Die Polymerisation wird nach einer bestimmten Zeit abgebrochen. Das Reaktionsgemisch wird mit THF versetzt die mit Poly(methylacrylat) beschichteten Highlink-Silica-Partikel werden in Petrolether ausgefällt, abfiltriert und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

10.4.5 Abspaltung des angebundenen Poly(methylacrylat)s mit Flusssäure

0,2 g mit Polymer beschichtete Highlink-Partikel werden in 5 mL Toluol gelöst und mit 5 mL 5 %iger Flusssäure versetzt. Die Suspension wird für 4 h Stunden gerührt und anschließend mit 5 %iger Natronlauge neutralisiert. Nach dem Einengen bis zur Trockne am Vakuumrotationsverdampfer wird das Polymer in Toluol aufgenommen und in Methanol ausgefällt und abzentrifugiert. Anschließend wird das Poly(methylacrylat) im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

10.5 ATR-Pfropfpolymerisation mit Methylmethacrylat

10.5.1 Verwendung des auf Kieselsäure immobilisierten Initiators 23

Variante 1: 0,5 g initiatormodifizierte Kieselsäure 25 werden in einem 50 mL Schlenkrohr dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. In einem 10 mL Spitzkolben werden 15,1 mg (0,15 mmol) Kupfer(I)bromid ebenfalls dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Zu der Kieselsäure werden unter Schutzgas 3,4 mL (31,9 mmol) Methylmethacrylat gegeben und ca. 5 Minuten mit Argon gespült. Das Kupfer(I)bromid wird mit 2,3 mL Aceton und 0,0286 mL (0,11 mmol) HMTETA versetzt und mittels einer Kanüle und einem Septum zu der Kieselsäure und dem MMA gegeben. Das Schlenkrohr wird in ein auf 60 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Nach Ablauf einer vorgegeben Zeitspanne wird die Polymerisation abgebrochen und die Reaktionslösung mit THF verdünnt. Die mit Poly(methacrylat) beschichtete Kieselsäure wird in Methanol ausgefällt, abfiltriert und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

Variante 2: Anstatt von HMTETA werden Me₆TREN (Versuch PMMA.1) und PMDETA (Versuch PMMA.2) als Liganden eingesetzt

Variante 3: Das Verhältnis von Monomer zu Initiator wird von 300:1 auf 600:1 erhöht.

10.5.2 Abspaltung des angebundenen Poly(methylmethacrylat)s durch säurekatalytische Umesterung

0,2 g mit Polymer beschichtete Kieselsäure wird in 60 mL Toluol suspendiert und mit jeweils 4 mL Methanol und 40 mg (0,23 mmol) p-TsOH versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 20 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend wird die Kieselsäure durch Zentrifugieren von dem abgespaltenen Polymer abgetrennt. Das abgespaltene Poly(methylmethacrylat) wird nach dem Einengen der Polymerlösung in Methanol ausgefällt, abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet.

10.5.3 Verwendung des Initiators **32**

6,8 mL (63,8 mmol) Methylmethacrylat und 43,9 mg (0,1 mmol) Bromisobuttersäurepropylester **32** werden in ein Schlenkrohr überführt und ca. 5 Minuten mit Argon gespült. In einem Spitzkolben werden 30,12 mg (0,30 mmol) Kupfer(I)bromid dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Zu dem Kupfer(I)bromid werden unter Rühren 4,5 mL Aceton und 0,057 mL (0,21 mmol) HMTETA über eine Kanüle mittels Septum zugesetzt. Anschließend wird der Katalysatorkomplex unter Schutzgas mittels einer Kanüle zum MMA/Initiator-Gemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird im vorgeheizten Ölbad auf 60 °C erwärmt. Nach bestimmten Zeitintervallen werden unter Argon jeweils 2 mL der Mischung abgenommen und durch Zugabe von THF verdünnt. Zur Abtrennung des Katalysatorsystems wird die Lösung über eine mit Aluminiumoxid (N) beschickte Säule gegeben und mit THF eluiert. Nach Einengen der Lösung im Vakuum wird das Polymer in Methanol ausgefällt, abfiltriert und bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

10.5.4 Verwendung des auf Highlink OG 601-31 immobilisierten Initiators **23**

0,3 g initiatormodifizierte Highlink-Silica-Partikel **25** werden in einem 50 mL Schlenkrohr dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. 2,4 mg (0,02 mmol) Kupfer(I)bromid werden in einem Spitzkolben ebenfalls dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Zu den Silica-Partikeln werden unter Schutzgas 0,58 mL (5,4 mmol) Methylmethacrylat gegeben und ca. 5 Minuten mit Argon gespült. Das Kupfer(I)bromid wird mit 2 mL DMF und 0,004 mL (0,015 mmol) HMTETA versetzt und mittels einer Kanüle und einem Septum zu den Highlink-Silica-Partikel und dem MMA gegeben. Das Schlenkrohr wird in ein auf 60 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Die Polymerisation wird nach einer bestimmten Zeit abgebrochen, das Reaktionsgemisch mit THF versetzt und in die mit Poly(methylmethacrylat) beschichteten Highlink-Silica-Partikel in Methanol ausgefällt, abfiltriert und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

10.5.5 Abspaltung des angebundenen Poly(methylmethacrylat)s mit Flusssäure

0,2 g mit Polymer beschichtete Highlink-Partikel werden in 5 mL Toluol gelöst und mit 5 mL 5 %iger Flusssäure versetzt. Die Suspension wird für 4 h Stunden gerührt und anschließend mit 5 %iger Natronlauge neutralisiert. Nach dem Einengen bis zur Trockne am Vakuumrotationsverdampfer wird das Polymer in Toluol aufgenommen und in Methanol ausgefällt und abfiltriert. Anschließend wird das Poly(methylmethacrylat) im Vakuum bei 50 °C getrocknet

10.6 ATR-Pfropfpolymerisation mit 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat

10.6.1 Verwendung des auf Kieselsäure immobilisierten Initiators 23

In einem 10 mL Spitzkolben werden 15,1 mg (0,15 mmol) Kupfer(I)bromid dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. In einem 50 mL Schlenkrohr werden 0,5 g initiatormodifizierte Kieselsäure 25 ebenfalls dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Zu der Kieselsäure werden unter Schutzgas 3,4 mL (20,1 mmol) 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat gegeben und unter Rühren ca. 5 Minuten mit Argon gespült. Das Kupfer(I)bromid wird mit 2,3 mL Aceton und 0,0286 mL (0,11 mmol) HMTETA versetzt und mittels einer Kanüle und einem Septum zu der Kieselsäure und dem DMAEMA gegeben. Das Schlenkrohr wird in ein auf 60 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Nach Ablauf einer vorgegeben Zeitspanne wird die Polymerisation abgebrochen und die Reaktionslösung mit THF verdünnt. Die mit Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) beschichtete Kieselsäure wird in Petrolether ausgefällt, abfiltriert und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

10.6.2 Abspaltung des angebundenen Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat)s mit Flusssäure

0,2 g mit Polymer beschichtete Ultrasil-Partikel werden in 5 mL Toluol gelöst und mit 5 mL 5 %iger Flusssäure versetzt. Die Suspension wird für 4 h Stunden gerührt und anschließend mit 5 %iger Natronlauge neutralisiert. Nach dem Einengen bis zur Trockne am Vakuumrotationsverdampfer wird das Polymer in Toluol aufgenommen und in Petrolether ausgefällt und

abfiltriert. Anschließend wird das Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) im Vakuum bei 50 °C getrocknet

10.6.3 Verwendung des auf Highlink OG 601-31 immobilisierten Initiators 23

6,1 mg (0,05 mmol) Kupfer(I)bromid in einem 10 mL Spitzkolben und 0,3 g initiatormodifizierte Highlink-Silica-Partikel 25 werden in einem 50 mL Schlenkrohr je dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Zu den Silica-Partikeln werden unter Schutzgas 3 mL (17,7 mmol) 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat gegeben und ca. 5 Minuten mit Argon gespült. Das Kupfer(I)bromid wird mit 2 mL Aceton und 0,0086 mL (0,032 mmol) HMTETA versetzt und mittels einer Kanüle und einem Septum zu den Highlink-Silica-Partikel und dem DMAEMA gegeben. Das Schlenkrohr wird in ein auf 60 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Die Polymerisation wird nach einer bestimmten Zeit abgebrochen, das Reaktionsgemisch mit THF versetzt und die mit Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) beschichteten Highlink-Silica-Partikel werden in Petrolether ausgefällt, abfiltriert und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

10.6.4 Abspaltung des angebundenen Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat)s mit Flusssäure

0,2 g mit Polymer beschichtete Highlinkpartikel werden in 5 mL Toluol gelöst und mit 5 mL 5 %iger Flusssäure versetzt. Die Suspension wird für 4 h Stunden gerührt und anschließend mit 5 %iger Natronlauge neutralisiert. Nach dem Einengen bis zur Trockne am Vakuumrotationsverdampfer wird das Polymer in Toluol aufgenommen und in Methanol ausgefällt und abzentrifugiert. Anschließend wird das Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) im Vakuum bei 50 °C getrocknet

10.7 ATR-Pfropfpolymerisation mit n-Butylacrylat

10.7.1 Verwendung des auf Kieselsäure immobilisierten Initiators 23

In einem 5 mL Spitzkolben werden 9,1 mg (0,09 mmol) Kupfer(I)bromid dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. In einem 50 mL Schlenkrohr werden 0,3 g initiatormodifizierte Kieselsäure 25 ebenfalls dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Zu der Kieselsäure werden unter Schutzgas 2,1 mL (14,7 mmol) n-Butylacrylat gegeben und unter Rühren ca. 5 Minuten mit Argon gespült. Das Kupfer(I)bromid wird mit 1,41 mL DMF und 0,0171 mL (0,08 mmol) PMDETA versetzt und mittels einer Kanüle und einem Septum zu der Kieselsäure und dem n-Butylacrylat gegeben. Das Schlenkrohr wird in ein auf 50 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Nach Ablauf einer vorgegeben Zeitspanne wird die Polymerisation abgebrochen und die Reaktionslösung mit THF verdünnt. Die mit Poly(n-butylacrylat) beschichtete Kieselsäure wird in Petrolether ausgefällt, abfiltriert und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

10.7.2 Verwendung des auf Highlink OG 601-31 immobilisierten Initiators 23

Variante 1: 9,4 mg (0,08 mmol) Kupfer(I)bromid werden in einem 10 mL Spitzkolben dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. 0,3 g initiatormodifizierte Highlink-Silica-Partikel 25 werden in einem 50 mL Schlenkrohr ebenfalls dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Zu den Silica-Partikeln werden unter Schutzgas 0,73 mL (5,12 mmol) n-Butylacrylat gegeben und ca. 5 Minuten mit Argon gespült. Das Kupfer(I)bromid wird mit 2,9 mL Aceton und 0,0151 mL (0,06 mmol) Me₆TREN versetzt und mittels einer Kanüle und einem Septum zu den Highlink-Silica-Partikel und dem BA gegeben. Das Schlenkrohr wird in ein auf 60 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Die Polymerisation wird nach einer bestimmten Zeit abgebrochen, das Reaktionsgemisch mit THF versetzt und in die mit Poly(n-Butylacrylat) beschichteten Highlink-Silica-Partikel werden in Petrolether ausgefällt, abzentrifugiert und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

Variante 2: 2,4 mg (0,02 mmol) Kupfer(I)bromid werden in einem 10 mL Spitzkolben dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. 0,3 g initiatormodifizierte Highlink-Silica-Partikel 25 werden in einem 50 mL Schlenkrohr ebenfalls dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Zu den Silica-Partikeln werden unter Schutzgas

0,58 mL (4,1 mmol) n-Butylacrylat gegeben und ca. 5 Minuten mit Argon gespült. Das Kupfer(I)bromid wird mit 2 mL DMF und 0,004 mL (0,02 mmol) PMDETA versetzt und mittels einer Kanüle und einem Septum zu den Highlink-Silica-Partikel und dem BA gegeben. Das Schlenkrohr wird in ein auf 50 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Die Polymerisation wird nach einer bestimmten Zeit abgebrochen, das Reaktionsgemisch mit THF versetzt und in die mit Poly(n-Butylacrylat) beschichteten Highlink-Silica-Partikel werden in Petrolether ausgefällt, abzentrifugiert und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

Variante 3: Anstatt der mit Initiator **23** modifizierten Highlink-Silica-Partikel werden die mit Initiator modifizierten **24** verwendet.

Variante 4: Es wird eine Reaktionslösung wie in Variante 2 beschrieben hergestellt. Allerdings werden 0,9 g initiatormodifizierte Highlink-Silica-Partikel **25** eingesetzt. Die molaren Verhältnisse der einzelnen ATRP-Komponenten bleiben dabei gleich. Von der Reaktionsmischung wird unter Schutzgas in regelmäßigen Abständen je 2 mL bzw. ab dem dritten Mal 1 mL abgenommen und sofort mit THF versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Variante 2 beschrieben.

10.7.3 Entfernung des Kupferkomplexes

Mit dem Harz DOWEX 50 WXZ (mesh 100 – 200) wurde der Kupferkomplex in den durchgeführten Experimenten mit n-Butylacrylat und Highlink OG 601- 31 entfernt. Dazu wurde das Silica-Blockpolymer in THF 4 h mit dem Harz gerührt, das Harz über einen Faltenfilter abfiltriert und das Silica-Poly(n-butylacrylat) in Methanol ausgefällt.

10.7.4 Abspaltung des angebundenen Poly(n-butylacrylat)s mit Flusssäure

0,2 g mit Polymer beschichtete Highlink-Partikel werden in 5 mL Toluol gelöst und mit 5 mL 5 %iger Flusssäure versetzt. Die Suspension wird für 4 h Stunden gerührt und anschließend mit 5 %iger Natronlauge neutralisiert. Nach dem Einengen bis zur Trockne am Vakuumrotationsverdampfer wird das Polymer in Toluol aufgenommen und in Petrolether ausgefällt und abzentrifugiert. Anschließend wird das Poly(n-butylacrylat) im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

10.8 Synthese des 2. Blocks

10.8.1 Synthese des 2. Blocks auf Ultrasil 3370 GR

Für die Synthese des zweiten Blocks wird der auf Silica angebundene erste Block als Makroinitiator eingesetzt.

10.8.1.1 Verwendung von Silica-PMA und MA

0,2 g Silica-PMA (Probe PMA.3) werden in einem 50 mL Schlenkrohr dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Zu dem Makroinitiator werden unter Schutzgas 0,97 mL (10,66 mmol) MA gegeben. Das Gemisch wird anschließend ca. 5 Minuten mit Argon gespült und verschlossen. Zum Quellen wird das Gemisch über Nacht in den Kühlschrank gestellt. 4,4 mg (0,04 mmol) Kupfer(I)bromid werden in einem 10 mL Spitzkolben dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Das Kupfer(I)bromid wird mit 0,64 mL Aceton und 0,007 mL (0,03 mmol) Me₆TREN versetzt und mittels einer Kanüle und einem Septum zu dem Silica-PMA/MA-Gemisch gegeben. Das Schlenkrohr wird in ein auf 60 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Die Polymerisation wird nach einer bestimmten Zeit abgebrochen, das Reaktionsgemisch mit THF versetzt und in die mit dem PMA-Homopolymer beschichteten Silica-Partikel werden in Methanol ausgefällt und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

10.8.1.2 Abspaltung des angebundenen Poly(methylacrylat-*b*-methylacrylat)s durch säurekatalytische Umesterung

0,2 g mit Polymer beschichtete Kieselsäure wird in 60 mL Toluol suspendiert und mit jeweils 4 mL Methanol und 40 mg (0,23 mmol) p-TsOH versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 20 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend wird die Kieselsäure durch Zentrifugieren von dem abgespaltenen Polymer abgetrennt. Das abgespaltene Poly(methylacrylat-*b*-methylacrylat) wird nach dem Einengen der Polymerlösung in Methanol ausgefällt, abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet.

10.8.1.3 Verwendung von Silica-PMA und MMA

0,3 g Silica-PMA (Probe PMA.3) werden in einem 50 mL Schlenkrohr dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Zu dem Makroinitiator werden unter Schutzgas 2,3 mL (21,6 mmol) MMA gegeben. Das Gemisch wird anschließend ca. 5 Minuten mit Argon gespült und verschlossen. Zum Quellen wird das Gemisch über Nacht in den Kühlschrank gestellt. 5,2 mg (0,05 mmol) Kupfer(I)bromid werden in einem 10 mL Spitzkolben dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Das Kupfer(I)bromid wird mit 1,5 mL Aceton und 0,009 mL (0,033 mmol) HMTETA versetzt und mittels einer Kanüle und einem Septum zu dem Silica-PMA/MMA-Gemisch gegeben. Das Schlenkrohr wird in ein auf 60 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Die Polymerisation wird nach einer bestimmten Zeit abgebrochen, das Reaktionsgemisch mit THF versetzt und die mit dem PMA-*b*-PMMA-Blockcopolymer beschichteten Silica-Partikel werden in Methanol ausgefällt und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

10.8.1.4 Abspaltung des angebundenen Poly(methylacrylat-*b*-methylemethacrylat)s durch säurekatalytische Umesterung

0,2 g mit Polymer beschichtete Kieselsäure wird in 60 mL Toluol suspendiert und mit jeweils 4 mL Methanol und 40 mg (0,23 mmol) p-TsOH versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 20 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend wird die Kieselsäure durch Zentrifugieren von dem abgespaltenen Polymer abgetrennt. Das abgespaltene Poly(methylacrylat-*b*-methylemethacrylat) wird nach dem Einengen der Polymerlösung in Methanol ausgefällt, abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet.

10.8.1.5 Verwendung von Silica-PMMA und MA

0,3 g Silica-PMMA (Probe PMMA.11 für PMMA-PMA.1 und PMMA-PMA.2, bzw. PMMA.10 für PMMA-PMA.3) werden in einem 50 mL Schlenkrohr dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Zu dem Makroinitiator werden unter Schutzgas 3,1 mL (34,2 mmol) MA gegeben. Das Gemisch wird anschließend ca. 5 Minuten mit Argon gespült und verschlossen. Zum Quellen wird das Gemisch über Nacht in den Kühlschrank gestellt. 3,5 mg (0,03 mmol) Kupfer(I)bromid werden in einem 10 mL Spitzkolben dreimal evakuiert und mit Argon belüf-

tet. Das Kupfer(I)bromid wird mit 2 mL Aceton und 0,007 mL (0,03 mmol) Me₆TREN versetzt und mittels einer Kanüle und einem Septum zu dem Silica-PMMA/MA-Gemisch gegeben. Das Schlenkrohr wird in ein auf 60 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Die Polymerisation wird nach einer bestimmten Zeit abgebrochen, das Reaktionsgemisch mit THF versetzt und in die mit dem PMMA-*b*-PMA-Blockcopolymer beschichteten Silica-Partikel werden in Methanol ausgefällt und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

10.8.1.6 Abspaltung des angebundenen Poly(methylmethacrylat-*b*-methylacrylat)s durch säurekatalytische Umesterung

0,2 g mit Polymer beschichtete Kieselsäure wird in 60 mL Toluol suspendiert und mit jeweils 4 mL Methanol und 40 mg (0,23 mmol) p-TsOH versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 20 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend wird die Kieselsäure durch Zentrifugieren von dem abgespaltenen Polymer abgetrennt. Das abgespaltene Poly(methylmethacrylat-*b*-methylacrylat) wird nach dem Einengen der Polymerlösung in Methanol ausgefällt, abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet.

10.8.1.7 Verwendung von Silica-PMMA und BA

0,3 g Silica-PMMA (Probe PMMA.11) werden in einem 50 mL Schlenkrohr dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Zu dem Makroinitiator werden unter Schutzgas 3,1 mL (21,8 mmol) n-Butylacrylat gegeben. Das Gemisch wird anschließend ca. 5 Minuten mit Argon gespült und verschlossen. Zum Quellen wird das Gemisch über Nacht in den Kühlschrank gestellt. 3,5 mg (0,03 mmol) Kupfer(I)bromid werden in einem 10 mL Spitzkolben dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Das Kupfer(I)bromid wird mit 2 mL Aceton und 0,007 mL (0,026 mmol) HMTETA versetzt und mittels einer Kanüle und einem Septum zu dem Silica-PMMA/BA-Gemisch gegeben. Das Schlenkrohr wird in ein auf 60 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Die Polymerisation wird nach einer bestimmten Zeit abgebrochen, das Reaktionsgemisch mit THF versetzt und in die mit dem PMMA-*b*-PBuA-Blockcopolymer beschichteten Silica-Partikel werden in Petrolether ausgefällt und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

10.8.1.8 Abspaltung des angebundenen Poly(methylmethacrylat-*b*-*n*-butylacrylat)s mit Flusssäure

0,2 g mit Polymer beschichtete Ultrasil-Partikel werden in 5 mL Toluol gelöst und mit 5 mL 5 %iger Flusssäure versetzt. Die Suspension wird für 4 h Stunden gerührt und anschließend mit 5 %iger Natronlauge neutralisiert. Nach dem Einengen bis zur Trockne am Vakuumrotationsverdampfer wird das Polymer in Toluol aufgenommen und in Petrolether ausgefällt und abzentrifugiert. Anschließend wird das Poly(methylmethacrylat-*b*-*n*-butylacrylat) im Vakuum bei 50 °C getrocknet

10.8.1.9 Verwendung von Silica-PMA und DMAEMA

0,2 g Silica-PMA (Probe PMA.3) werden in einem 50 mL Schlenkrohr dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Zu dem Makroinitiator werden unter Schutzgas 0,82 mL (4,85 mmol) DMAEMA gegeben. Das Gemisch wird anschließend ca. 5 Minuten mit Argon gespült und verschlossen. Zum Quellen wird das Gemisch über Nacht in den Kühlschrank gestellt. 3,0 mg (0,03 mmol) Kupfer(I)chlorid werden in einem 10 mL Spitzkolben dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Das Kupfer(I)chlorid wird mit 0,54 mL Aceton und 0,008 mL (0,029 mmol) HMTETA versetzt und mittels einer Kanüle und einem Septum zu dem Silica-PMA/DMAEMA-Gemisch gegeben. Das Schlenkrohr wird in ein auf 60 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Die Polymerisation wird nach einer bestimmten Zeit abgebrochen, das Reaktionsgemisch mit THF versetzt und die mit dem PMA-*b*-PDMAEMA-Blockcopolymer beschichteten Silica-Partikel werden in Petrolether ausgefällt und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

10.8.1.10 Abspaltung des angebundenen Poly(methylacrylat-*b*-2-(dimethylamino)ethylmethacrylat)s mit Flusssäure

0,2 g mit Polymer beschichtete Ultrasil-Partikel werden in 5 mL Toluol gelöst und mit 5 mL 5 %iger Flusssäure versetzt. Die Suspension wird für 4 h Stunden gerührt und anschließend mit 5 %iger Natronlauge neutralisiert. Nach dem Einengen bis zur Trockne am Vakuumrotationsverdampfer wird das Polymer in Toluol aufgenommen und in Petrolether ausgefällt und

abfiltriert. Anschließend wird das Poly(methylacrylat-*b*-2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) im Vakuum bei 50 °C getrocknet

10.8.1.11 Verwendung von Silica-PMMA und DMAEMA

Variante 1: 0,2 g Silica-PMMA (Probe PMMA.3) werden in einem 50 mL Schlenkrohr dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Zu dem Makroinitiator werden unter Schutzgas 1,26 mL (7,45 mmol) DMAEMA gegeben. Das Gemisch wird anschließend ca. 5 Minuten mit Argon gespült und verschlossen. Zum Quellen wird das Gemisch über Nacht in den Kühlschrank gestellt. 4,22 mg (0,03 mmol) Kupfer(I)bromid werden in einem 10 mL Spitzkolben dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Das Kupfer(I)bromid wird mit 0,84 mL Aceton und 0,008 mL (0,03 mmol) HMTETA versetzt und mittels einer Kanüle und einem Septum zu dem Silica-PMMA/DMAEMA-Gemisch gegeben. Das Schlenkrohr wird in ein auf 60 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Die Polymerisation wird nach einer bestimmten Zeit abgebrochen, das Reaktionsgemisch mit THF versetzt und die mit dem PMMA-*b*-PDMAEMA-Blockcopolymer beschichteten Silica-Partikel werden in Petrolether ausgefällt und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

Variante 2: 0,5 g Silica-PMMA (Probe PMMA.11) werden in einem 50 mL Schlenkrohr dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Zu dem Makroinitiator werden unter Schutzgas 2,23 mL (14,0 mmol) DMAEMA gegeben. Das Gemisch wird anschließend ca. 5 Minuten mit Argon gespült und verschlossen. Zum Quellen wird das Gemisch über Nacht in den Kühlschrank gestellt. 3,9 mg (0,03 mmol) Kupfer(I)bromid werden in einem 10 mL Spitzkolben dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Das Kupfer(I)bromid wird mit 1,6 mL Aceton und 0,006 mL (0,02 mmol) HMTETA versetzt und mittels einer Kanüle und einem Septum zu dem Silica-PMMA/DMAEMA-Gemisch gegeben. Das Schlenkrohr wird in ein auf 60 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Die Polymerisation wird nach einer bestimmten Zeit abgebrochen, das Reaktionsgemisch mit THF versetzt und die mit dem PMMA-*b*-PDMAEMA-Blockcopolymer beschichteten

Silica-Partikel werden in Petrolether ausgefällt und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

Variante 3: 0,5 g Silica-PMMA (Probe PMMA.10) werden in einem 50 mL Schlenkrohr dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Zu dem Makroinitiator werden unter Schutzgas 5,24 mL (31,0 mmol) DMAEMA gegeben. Das Gemisch wird anschließend ca. 5 Minuten mit Argon gespült und verschlossen. Zum Quellen wird das Gemisch über Nacht in den Kühlschrank gestellt. 5,8 mg (0,04 mmol) Kupfer(I)bromid werden in einem 10 mL Spitzkolben dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Das Kupfer(I)bromid wird mit 3,4 mL Aceton und 0,011 mL (0,04 mmol) HMTETA versetzt und mittels einer Kanüle und einem Septum zu dem Silica-PMMA/DMAEMA-Gemisch gegeben. Das Schlenkrohr wird in ein auf 60 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Die Polymerisation wird nach einer bestimmten Zeit abgebrochen, das Reaktionsgemisch mit THF versetzt und die mit dem PMMA-*b*-PDMAEMA-Blockcopolymer beschichteten Silica-Partikel werden in Petrolether ausgefällt und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

10.8.1.12 Abspaltung des angebundenen Poly(methylmethacrylat-*b*-2-(dimethylamino)ethylmethacrylat)s mit Flusssäure

0,2 g mit Polymer beschichtete Ultrasil-Partikel werden in 5 mL Toluol gelöst und mit 5 mL 5 %iger Flusssäure versetzt. Die Suspension wird für 4 h Stunden gerührt und anschließend mit 5 %iger Natronlauge neutralisiert. Nach dem Einengen bis zur Trockne am Vakuumrotationsverdampfer wird das Polymer in Toluol aufgenommen und in Petrolether ausgefällt und abfiltriert. Anschließend wird das Poly(methylmethacrylat-*b*-2-(dimethylamino)ethylmethacrylat) im Vakuum bei 50 °C getrocknet

10.8.1.13 Verwendung von Silica-PDMAEMA und MMA

Variante 1: 0,3 g Silica-PDMAEMA (Probe PDMAEMA.1) werden in einem 50 mL Schlenkrohr dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Zu dem Makroinitiator werden unter Schutzgas 1,52 mL Toluol gegeben. Das Gemisch wird anschließend ca. 5 Minuten mit Argon gespült und verschlossen. Zum Quellen wird das Gemisch über Nacht in den Kühlschrank gestellt. 5,1 mg (0,04 mmol) Kupfer(I)bromid werden in einem 10 mL Spitzkolben dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Das Kupfer(I)bromid wird mit 2,3 mL (21,6 mmol) MMA und 0,010 mL (0,037 mmol) HMTETA versetzt und mittels einer Kanüle und einem Septum zu dem Silica-PDMAEMA/Toluol-Gemisch gegeben. Das Schlenkrohr wird in ein auf 60 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Die Polymerisation wird nach einer bestimmten Zeit abgebrochen, das Reaktionsgemisch mit THF versetzt und die mit dem PDMAEMA-*b*-PMMA-Blockcopolymer beschichteten Silica-Partikel werden in Petrolether ausgefällt und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

Variante 2: Anstatt in Toluol wird der PDMAEMA-Makroinitiator über Nacht in MMA gequollen.

Variante 3: Anstatt in Toluol wird der PDMAEMA-Makroinitiator über Nacht in DMF gequollen.

10.8.1.14 Abspaltung des angebundenen Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat-*b*-methylmethacrylat)s mit Flusssäure

0,2 g mit Polymer beschichtete Ultrasil-Partikel werden in 5 mL Toluol gelöst und mit 5 mL 5 %iger Flusssäure versetzt. Die Suspension wird für 4 h Stunden gerührt und anschließend mit 5 %iger Natronlauge neutralisiert. Nach dem Einengen bis zur Trockne am Vakuumrotationsverdampfer wird das Polymer in Toluol aufgenommen und in Petrolether ausgefällt und abfiltriert. Anschließend wird das Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat-*b*-methylmethacrylat) im Vakuum bei 50 °C getrocknet

10.8.2 Synthese des 2. Blocks auf Highlink OG 601-31

10.8.2.1 Verwendung von Nano-PBA und PDMAEMA

0,3 g Nano-PBA (Probe Nano-PBA.4) werden in einem 50 mL Schlenkrohr dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Zu dem Makroinitiator werden unter Schutzgas 2,34 mL (13,8 mmol) DMAEMA gegeben. Das Gemisch wird anschließend ca. 5 Minuten mit Argon gespült und verschlossen. Zum Quellen wird das Gemisch über Nacht in den Kühlschrank gestellt. 5,5 mg (0,03 mmol) Kupfer(I)bromid werden in einem 5 mL Spitzkolben dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Das Kupfer(I)bromid wird mit 1,55 mL Aceton und 0,011 mL (0,040 mmol) HMTETA versetzt und mittels einer Kanüle und einem Septum zu dem Nano-PBA/DMAEMA-Gemisch gegeben. Das Schlenkrohr wird in ein auf 60 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Die Polymerisation wird nach einer bestimmten Zeit abgebrochen, das Reaktionsgemisch mit THF versetzt und die mit dem Nano-PBA-*b*-PDMAEMA-Blockcopolymer beschichteten Highlinkpartikel werden in Petrolether ausgefällt und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

10.8.2.2 Abspaltung des angebundenen Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat-*b*-methylmethacrylat)s mit Flusssäure

0,2 g mit Polymer beschichtete Highlinkpartikel werden in 5 mL Toluol gelöst und mit 5 mL 5 %iger Flusssäure versetzt. Die Suspension wird für 4 h Stunden gerührt und anschließend mit 5 %iger Natronlauge neutralisiert. Nach dem Einengen bis zur Trockne am Vakuumrotationsverdampfer wird das Polymer in Toluol aufgenommen und in Petrolether ausgefällt und abfiltriert. Anschließend wird das Poly(2-(dimethylamino)ethylmethacrylat-*b*-methylmethacrylat) im Vakuum bei 50 °C getrocknet

10.8.2.3 Verwendung von Nano-PBA und MMA

0,3 g Nano-PBA (Probe Nano-PBA.4) werden in einem 50 mL Schlenkrohr dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Zu dem Makroinitiator werden unter Schutzgas 2,34 mL (22,0 mmol) MMA gegeben. Das Gemisch wird anschließend ca. 5 Minuten mit Argon gespült und ver-

schlossen. Zum Quellen wird das Gemisch über Nacht in den Kühlschrank gestellt. 5,5 mg (0,04 mmol) Kupfer(I)bromid werden in einem 10 mL Spitzkolben dreimal evakuiert und mit Argon belüftet. Das Kupfer(I)bromid wird mit 1,56 mL Aceton und 0,011 mL (0,04 mmol) HMTETA versetzt und mittels einer Kanüle und einem Septum zu dem Nano-PBA/MMA-Gemisch gegeben. Das Schlenkrohr wird in ein auf 60 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Die Polymerisation wird nach einer bestimmten Zeit abgebrochen, das Reaktionsgemisch mit THF versetzt und die mit dem Nano-PBA-*b*-PMMA-Blockcopolymer beschichteten Highlinkpartikel werden in Petrolether ausgefällt und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

10.8.2.4 Abspaltung des angebundenen Poly(n-butylacrylat-*b*-methacrylat)s mit Flusssäure

0,2 g mit Polymer beschichtete Highlinkpartikel werden in 5 mL Toluol gelöst und mit 5 mL 5 %iger Flusssäure versetzt. Die Suspension wird für 4 h Stunden gerührt und anschließend mit 5 %iger Natronlauge neutralisiert. Nach dem Einengen bis zur Trockne am Vakuumrotationsverdampfer wird das Polymer in Toluol aufgenommen und in Petrolether ausgefällt und abfiltriert. Anschließend wird das Poly(n-butylacrylat-*b*-methacrylat) im Vakuum bei 50 °C getrocknet

10.9 Verwendete Geräte

10.9.1 Gelpermeationschromatographie

Für die Gelpermeationsuntersuchungen wurde ein Flüssigchromatograph des Typs SP 8100 der Firma Spectra-Physics verwendet.

Für die Detektion wurden ein Differentialfraktometer R 402 der Firma WATERS und ein UV-Spektrometer Lamda 5 der Firma Perkin-Elmer eingesetzt. Die Kalibrierung erfolgte mit Poly(styrol)-Standards.

Chromatographiebedingungen:

Vorfilter	Inline (Rheodyne)
Säulen	2 Säulen PL Gel „mixed B“
Injektionsvolumen	100 μ L
Lösungsmittel	abs. THF, membranfiltriert, He entgast
Flußrate	1 mL/min
Säulentemperatur	55 °C
Detektionswellenlänge	250 nm
Druck	34 bar
Detektorschaltung	UV \rightarrow RI

10.9.2 IR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der FT-IR-Spektren wurde das Gerät Equinox 55 der Firma Bruker verwendet. Feststoffe wurden als KBr-Preßling (1 mg Substanz pro 100 mg KBr), Flüssigkeiten als Filme zwischen NaCl-Platten vermessen (Schichtdicke 1,4 cm).

10.9.3 Differential Scanning Calorimetrie (DSC)

Die differentialkalorimetrischen Messungen wurden mit einem Gerät der Firma Netzsch (Typ 204) durchgeführt. Es wurden ca. 10 mg Probensubstanz in gelochte Aluminiumpfännchen eingewogen. Ein leerer Tiegel diente als Referenz. Der Probenraum wurde mit Stickstoff gespült.

Bedingungen:

Temperaturbereich	- 80 – 180 °C
Heizrate	10 K/min
Gasfluß	20 mL/min N ₂

10.9.4 Thermogravimetrische Analyse

Für die thermogravimetrischen Untersuchungen wurde ein Gerät der Firma Netzsch (Typ 209) verwendet. Von den Proben wurden 5 – 15 mg in einen Al₂O₃- bzw. Platintiegel eingewogen.

Bedingungen:

Flußrate (N ₂ und Luft)	10 mL/min
Heizrate	10 K/min
Heizprogramm	20 – 550 °C unter N ₂ 550 – 700 °C unter Luft

10.9.5 Kernresonanzspektroskopie

Für die NMR-Aufnahmen wurde ein Gerät der Firma Bruker (AM 400) verwendet (¹H-NMR 400,1 MHz; ¹³C-NMR 100,6 MHz). Die Proben wurden in CDCl₃ gelöst und mit Tetramethylsilan als internem Standard versetzt. Die Messungen wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover durchgeführt.

10.9.6 REM-Aufnahmen

Für die REM-Aufnahmen wurde ein Gerät der Firma Leica (S 430) verwendet. Dabei wurde eine Wolfram-Kathode verwendet. Die Strahlenblende hatte einen Durchmesser von 30µm. Es wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einem Probenstrom von 100 pA gearbeitet.

Die REM-Bilder wurden bei der Firma Rodia Acetow GmbH in Freiburg aufgenommen.

10.9.7 TEM-Aufnahmen

Für die TEM-Aufnahmen wurde ein Gerät der Firma Zeiss (EM 902) verwendet. Das Gerät arbeitet mit einer Vergrößerung von 150 – 40.000. Die Beschleunigungsspannung beträgt 50 kV. Die Proben wurden 10 Minuten in Methanol (Ultrasil 3370 GR) bzw. 1 Stunde in Dichlormethan (restliche Proben) geschüttelt und auf ein Kupferdrahtnetz mit einer Maschen-

weite von 400 mesh getropft. Die Vermessung der Proben erfolgte im Vakuum bei ca. $6 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Die Aufnahmen erfolgten mit einer CCD-Kamera, für die Bildanalyse wurde ein Gerät der Firma SIS mit der Software Analysis verwendet. Die TEM-Bilder wurden am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK) Hannover aufgenommen.

11 Literatur

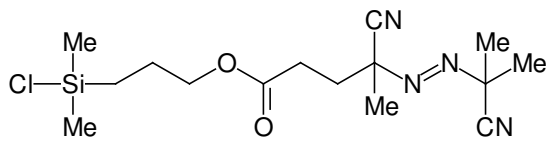
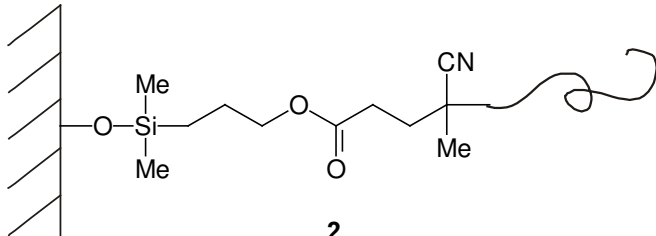
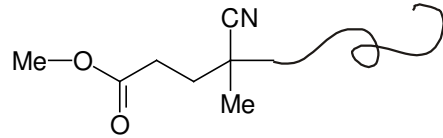
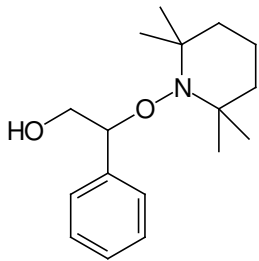
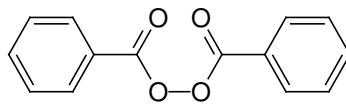
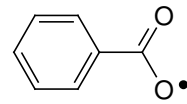
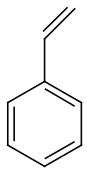
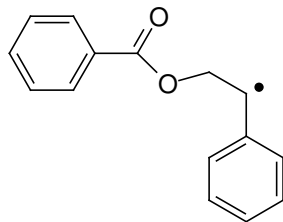
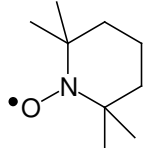
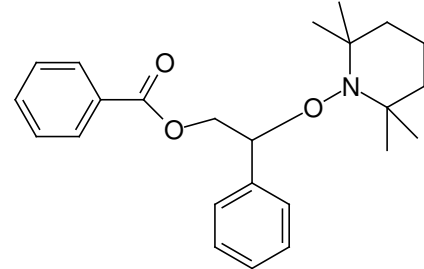
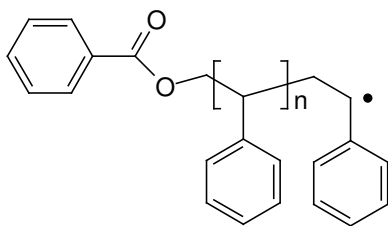
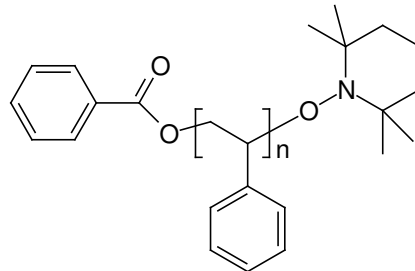
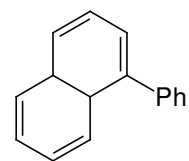
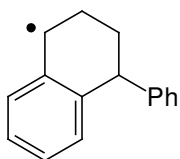
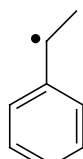
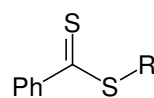
- [1] Förster, S.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **10**, 195 (1998)
- [2] Alivisatos, A. P. *Science* **271**, 933 (1996)
- [3] Möller, M.; Spatz, J. P. *Curr. Opin. Colloid Int. Sci.* **2**, 177 (1997)
- [4] Golden, J. H.; Deng, H.; DiSalvo, F.; Thompson, P. M.; Fréchet, J. M. J. *Science* **268**, 1463 (1995)
- [5] Prucker, O.; Schimmel, M.; Tovar, G; Knoll, W.; Rühle, J. *Adv. Mater.* **10**, 1073 (1998)
- [6] Israelachvili, J. „Intermolecular and surface forces“, Academic Press, New York (1992)
- [7] Ratmer, B., *J. Biomed. Mater. Res.* **27**, 837 (1993)
- [8] Dumitriu, S. „*Polymeric Biomaterials*“ Marcel Dekker, New York (1994)
- [9] Bowden, M. J.; Turner, S. R. „*Electronic and Photonic Applications of Polymers*“ Advances in Chemistry Series 218, Am. Chem. Soc. (1988)
- [10] a) Matijevic, E. *Acc. Chem. Res.* **14**, 22 (1981)
b) Matijevic, E. *Chem. Mater.* **5**, 412 (1993)
c) Matijevic, E. *Langmuir* **10**, 8 (1994)
- [11] Stöber, W.; Fink, A. J. *Colloid Interface Sci.* **26**, 62 (1968)
- [12] Philipse, A.P., Vrij, A. J. *Colloid Interface Sci.* **129**, 121 (1989)
- [13] Baumann, F.; Dubzer, B.; Geck, M.; Dauth, J.; Schmidt, M. *Adv. Mater.* **9**, 955 (1997)
- [14] Hedrick, J. L.; Müller, R. D.; Hawker, C. J.; Carter, K. R.; Völksen, W.; Yoon, D. Y.; Trollsås, M. *Adv. Mater.* **10**, 1049 (1998)
- [15] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chemelka, B. F.; Stucky, G.D. *Science* **279**, 548 (1998)
- [16] Blume, A. *KGK* **6**, 338 (2000)
- [17] Crivello, J.; Mao, Z. *Chem. Mater.* **9**, 1562 (1997)
- [18] Prucker, O; Rühle, J. *Langmuir* **14**, 6893 (1998)
- [19] Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. *Acc. Chem. Res.* **32**, 895 (1999)
- [20] Cosgrove, T.; Vincent, B.; Scheutjens, J. M. H. M; Fler, G. J.; Cohen-Stuart, M. A. „*Polymers at Interfaces*“; Chapman & Hall, London (1993)
- [21] Ulman, A. *Ultrathin Organic Films*; Academic Press, San Diego CA (1991)
- [22] Laible, R.; Hamann, K. *Adv. Colloid Interface Sci.* **13**, 65 (1980)
- [23] Tsubokawa, N; Hosoya, M.; Yanadori, K.; Sone, Y. J. *Macromol. Sci. Chem.* **A27**, 445 (1990)

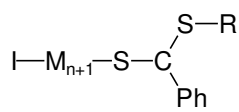
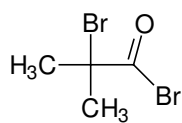
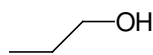
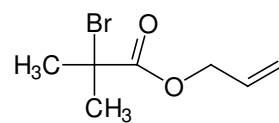
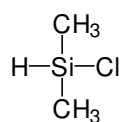
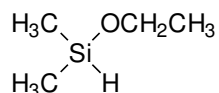
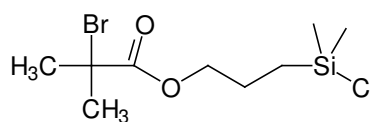
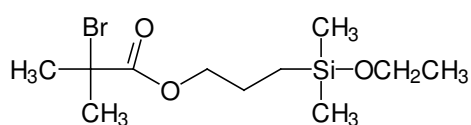
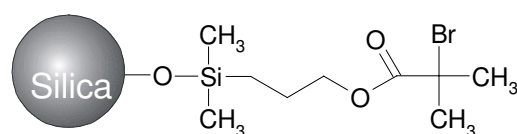
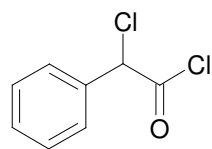
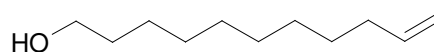
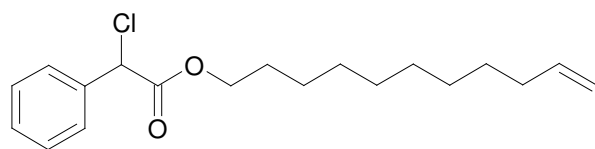
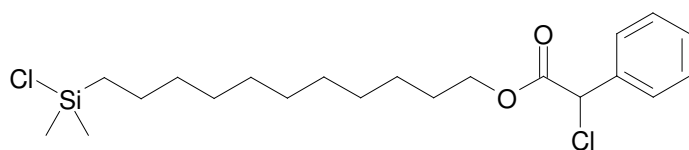
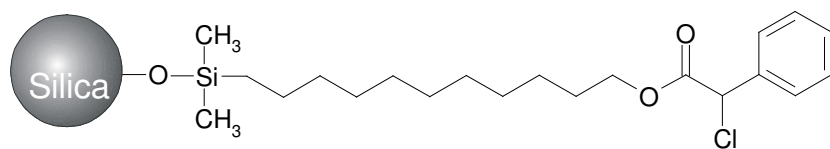
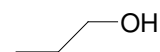
- [24] Bridger, K.; Vincent, B. *Eur. Polym. J.* **16**, 1017 (1980)
- [25] Ben Ouáda, H.; Hommel, H.; Legrand, A. P.; Balard, H.; Papirer, E. *J. Colloid Interface Sci.* **122**, 441 (1988)
- [26] von Werne, T., Patten, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7409 (1999)
- [27] Böttcher, H. „*Dissertation*“, Universität Hannover, in Vorbereitung (2003)
- [28] Moad, G., Solomon, D. H. „*The chemistry of free radical polymerization*“ Pergamon, Oxford (1995)
- [29] Fukuda, T.; Goto, A.; Ohno, K. *Macromol. Rapid Commun.* **21**, 151 (2000)
- [30] Matyjaszewski, K. *ACS Symp. Ser.* **685**, 2 (1998)
- [31] Qiu, J., Charleux, B., Matyjaszewski, K. *Polimery* **46**, 453 (2001)
- [32] Fukuda, T.; Goto, A. *Polym. Prepr.* **40(2)** (1999)
- [33] Matyjaszewski, K. *Current Opinion in solid state materials science* **1**, 769 (1996)
- [34] Bisht, H. S.; Chatterjee, A. K. *J. Macromol. Sci. – Polymer Reviews* **C 41(3)**, 139 (2001)
- [35] Matyjaszewski, K., Pintauer, T., Gaynor, S. *Macromolecules* **33**, 1476 (2000)
- [36] Solomon, D. H.; Rizzardo, E.; Calcioli, P. *U. S. Patent* **4,581,429** (1986)
- [37] Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules* **26**, 2987 (1993)
- [38] Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3904 (1999)
- [39] Grimaldi, S.; Finet, J.-P.; Le Moine, F.; Zeghdaoui, A.; Tordo, P. Benoit, D.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **33**, 1141 (2000)
- [40] Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Hamer, G. K., Kazmaier, P. M. *Macromol. Symp.* **88**, 89 (1995)
- [41] Hawker, C. J., Bosman, A. W., Harth, E. *Chem. Rev.* **101**, 3661 (2001)
- [42] Zammit, M. D., Davis, T. P., Haddelton, D. M., Suddaby, K. G. *Macromolecules* **30**, 1915 (1997)
- [43] Goto, A.; Sato, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. *Macromolecules* **34**, 402 (2001)
- [44] Mayadunne, R.; T. A., Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Krstina, J.; Moad, G.; Postma, A.; Thang, S. H. *Macromolecules* **33**, 243 (2000)
- [45] Chong, B.Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **32**, 2071 (1999)

- [46] Cheng, X. „Recent Advances in Synthesis of Water-Soluble Polymer RAFT“;
<http://www.mse.ufl.edu>
- [47] a) Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., Higashimura, T. *Macromolecules* **28**, 1721 (1995)
b) Wang, J. S., Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **28**, 7901 (1995)
- [48] Matyjaszewski, K. *Curr. Org. Chem.* **6**, 67 (2002)
- [49] a) Gossage, R. A., Kuil, L. A. V. D., van Koten, G. *Acc. Chem. Res.* **31**, 423 (1998)
b) Kamigaito, M., Ando, Tsuyoshi, Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **101**, 3689 (2001)
c) Kharash, M.S., Jensen, E. U., Urry, W. H. *Science* **102**, 128 (1945)
- [50] Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. *Adv. Mater.* **10**, 901 (1998)
- [51] Matyjaszewski, M., Göbel, B., Paik, H.-J., Horwitz, C. P. *Macromolecules* **34**, 430 (2001)
- [52] Xia, J., Zhang, X., Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **32**, 3531 (1999)
- [53] Matyjaszewski, K., Davis, K., Patten, T. E., Wei, M. L. *Tetrahedron* **53**, 15321 (1997)
- [54] Matyjaszewski, K. *J.M.S - Pure Appl. Chem. A* **34(10)**, 1785 (1997)
- [55] Matyjaszewski, K. *Chem. Eur. J.* **5**, 3095 (1999)
- [56] Matyjaszewski, K. *Macromol. Symp.* **152**, 29 (2000)
- [57] a) Rademacher, J. T., Baum, M., Pallack, M. E., Brittain, W. J. *Polym. Prepr.* **40(2)**, 255 (1999)
b) Mandal, T. K., Fleming, M. S., Walt, D. R. *Nanoletters* **2(1)**, 3 (2002)
- [58] a) Hong, S. C., Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **35**, 7592 (2002)
b) Haddelton, D. H., Kukulj, D., Radigue, P. *Chem. Commun.*, 99 (1999)
c) Shen, Y.; Zhu, S., Pelton, R. *Macromolecules* **34**, 3182 (2001)
d) Shen, Y., Zhu, S., Zeng, F. Pelton, R. *J. Polym. Sci.; Part A* **39**, 1051 (2001)
e) Hong, S. C., Lutz, J.-F., Inoue, Y., Strissel, C., Nuyken, Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **36**, 1075 (2003)
- [59] Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **101**, 2921 (2001)
- [60] Matyjaszewski, K. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **84**, 363 (2001)
- [61] Iler, K. I. „*The chemistry of silica*“ Wiley, New York 1979
- [62] Carmen, P. C. *Trans. Faraday Soc.* **36**, 964 (1940)
- [63] Iler, R. K. „*Surface and Colloid Science*“ Vol. 6, Wiley, New York 1973
- [64] Xia, Y.; Gates, B.; Yin, Y.; Lu, Y. *Adv. Mater.* **12**, 693 (2000)
- [65] Beck, C., Härtl, W., Hempelmann, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 1297 (1999)

- [66] Barthel, H.; Heinemann, M.; Stintz, M.; Wessely, B. *Part. Syst. Charact.* **16**, 169 (1999)
- [67] Uhrlandt, S., Blume, A. *KGK* **54**, 520 (2001)
- [68] Narrainen, A. P., Pascual, S., Haddelton, D. M. *Polym. Prepr.* **42** (1), 500 (2001)
- [69] Huang, X., Wirth, M. J. *Anal. Chem.* **69**, 4577 (1997)
- [70] Kim, J.-B., Huang, W., Miller, M. D., Baker, G. L., Bruening, M. L. *J. Polym. Sci. Part A* **41**, 386 (2003)
- [71] Shipp, D. A.; Wang, J.-L.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **31**, 8005 (1998)
- [72] Jérôme, R., Teyssié, P., Vuillemin, B., Zundel, T., Zune, C. *J. Polym. Sci. Part A* **37**, 1 (1999)
- [73] Queffelec, J., Gaynor, S.G., Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **33**, 8629 (2000)
- [74] Horstmann, S. „Diplomarbeit“ Institut für Makromolekulare Chemie, Universität Hannover (2000)
- [75] Xia, J., Gaynor, S. G., Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **31**, 5958 (1998)
- [76] Gromada, J., Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **34**, 7664 (2001)
- [77] Xia, J., Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **30**, 7697 (1997)
- [78] Shen, Y., Zhu, S., Zeng, F., Pelton, R. *Macromolecules* **33**, 5399 (2000)
- [79] Matyjaszewski, M., Beers, K. L., Mühlebach, A., Coca, S., Zhang, X., Gaynor, S. G. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **79**, 429 (1998)
- [80] Böttcher, H., Hallensleben, M. L., Nuß, S., Wurm, H. *Polymer Bulletin* **44**, 223 (2000)
- [81] von Werne, T., Patten, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 7497 (2001)
- [82] Ramakrishnan, A, Dhamodharan, R., Rühle, J. *Macromol. Rapid Commun.* **23**, 612 (2002)
- [83] Carrot, G., Diamanti, S., Manuszak, M., Charleux, B., Vairon, J.-P. *J. Polym. Sci., Part A* **39**, 4294 (2001)
- [84] Matyjaszewski, K., Acer, M. H., Beers, K. L., Coca, S., Davis, K. A., Gaynor, S. G., Miller, P. J., Paik, H.-J., Shipp, D. A., Teodorescu, M., Xia, J., Zhang, X. *Polym. Prepr.* **40** (2), 966 (1999)
- [85] Matyjaszewski, K., Shipp, D. A., McMurtry, P., Gaynor, S. G., Pakula, T. *J. Polym. Sci. Part A* **38**, 2023 (2000)
- [86] Zhang, X., Matyjaszewski, K. *Polym. Prepr.* **39**, 560 (1998)
- [87] Zhang, X., Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **32**, 1763 (1999)
- [88] Davis, K. A., Charleux, B., Matyjaszewski, K. *J. Polym. Sci. Part A* **38**, 2274 (2000)
- [89] Mühlebach, A., Gaynor, S.G., Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **31**, 6046 (1998)

- [90] Zhang, X., Xia, J. Matyjaszewski, K. *Polym. Prepr.* **39**, 564 (1998)
- [91] Kunde, V. „*Diplomarbeit*“ Institut für Makromolekulare Chemie, Universität Hannover (2000)
- [92] <http://www.ir-spektroskopie.de>
- [93] Kunde, V. „*Protokoll Schwerpunktpraktikum*“ Institut für Makromolekulare Chemie, Universität Hannover (1999)
- [94] <http://fbva.forvie.ac.at>
- [95] <http://www.cis.tugraz.at>
- [96] CD Römpp, Version 2.0 (1995)
- [97] Wortberg, J., Schmachtenberg, E. Übungsskript „Einführung in die Kunststofftechnik“ Universität Essen (2000)
- [98] Prucker, O. *Dissertation*, Universität Bayreuth (1995)
- [99] Savin, D. A., Pyun, J., Patterson, G. D., Kowalewski, T., Matyjaszewski, K. *J. Polym. Sci., Part B* **40**, 2667 (2002)
- [100] Bontempo, D., Tirelli, Feldman, K., Masci, G., Crescenzi, V., Hubbell, J. A. *Adv. Mater.* **14**, 1239 (2002)

**1****2****3****4****5****6****7****8****9****10****11****12****13****14****15****16****16a** R = CH₂Ph**16b** R = CH(CH₃)Ph**16c** R = C(CH₃)₂Ph**16d** R = C(CH₃)(CN)CH₂CH₂CO₂H

**17****18****19****20****21****22****23****24****25****26****27****28****29****30****31**

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name: Vanessa Kunde
Geburtstag: 11. April 1969
Geburtsort: Hannover

Schul- und Berufsausbildung

Schulbildung:

1975 – 1979 Grundschule in Frielingen
1979 – 1981 Orientierungsstufe in Garbsen
1981 – 1985 Realschule in Garbsen
(erw. Sekundarabschluß I)
1988 – 1989 Fachoberschule Technik in Neustadt a. Rbg.
(Fachhochschulreife)
1992 – 1994 Abendgymnasium Hannover
(allg. Hochschulreife)

Berufsausbildung:

1985 – 1988 Ausbildung zur Chemielaborantin bei der Pelikan AG in Hannover

Berufstätigkeit

1989 – 1994 Chemielaborantin beim Deutschen Institut für Kautschuktechnologie (DIK) in Hannover
2000 – 2002 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Makromolekulare Chemie, Universität Hannover

Studium

10/1994 – 04/2000 Chemiestudium an der Universität Hannover
11/1999 – 04/2000 Diplomarbeit am Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Hannover unter Leitung von Prof. Dr. M. L. Hallensleben
Thema: „Untersuchungen zum Kopplungsabbruch bei ATRP-Pfropfreaktionen“

Promotion

08/2000 – 12/2003 Anfertigung einer Dissertation am Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Hannover unter Leitung von Prof. Dr. M. L. Hallensleben
Thema: „Synthese von anorganisch/organischen Hybridmaterialien auf der Basis von nanoskaligen sphärischen Silica-Partikeln unter Anwendung der ATRP-Pfropfpolymerisation“