

**Maßgeschneiderte amphiphile Polymere für die  
Synthese mesostrukturierter Materialien**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

**Dr. rer. nat.**

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Ing. (FH) Marc Christian Leimenstoll**

geboren am 23.06.1973

in Stuttgart

**2005**

Referent: Prof. Dr. Henning Menzel  
Korreferent: Prof. Dr. Gunter Weber  
Tag der Promotion: 03.05.2005

*Meiner Schwester Katrin*

Alles auf einmal tun zu wollen, zerstört alles auf einmal

*Georg-Christoph Lichtenberg*

Auch Flöhe und Wanzen gehören zum Ganzen

*Johann Wolfgang v. Goethe*



Die Synthese von linearen amphiphilen Blockcopolymeren über verschiedene 'lebend'/ kontrollierte Polymerisationstechniken wurde untersucht und das Verhalten dieser Polymere in Lösung studiert. Über sequentielle ATRP und anschließender Quarternisierung lassen sich amphiphile PS-*b*-P4VP-Blockcopolymere mit unterschiedlichen Kettenlängen und enger Molekulargewichtsverteilung herstellen. Diese bilden in polaren Lösemittelmilieu sphärische Aggregate aus. Ferner konnte beobachtet werden, daß die Aggregate solcher Blockcopolymere in Dioxan bei Zugabe von Ethanol einer morphologischen Umwandlung von 'inversen' amphiphilen Mizellen über Cluster von sphärischen Objekten hin zu amphiphilen Mizellen unterworfen sind.

Als ein möglicher Weg zu amphiphilen Blockcopolymeren mit komplexer Architektur wurde die ATRP von Styrol und 4-VP sowie die CROP von MeOZO mit multifunktionellen Initiatoren untersucht. Als Initiatoren wurde ein über NMP synthetisiertes PS-*co*-P4CMS als *grafting from* Makroinitiator sowie ein Calix[8]-arenderivat als sternförmiger multifunktionaler Initiator verwendet. Es konnte gezeigt werden, daß sich die Polymerisationstechniken der NMP, der ATRP und der CROP problemlos kombinieren lassen. Beispielsweise kann die ATRP von Styrol oder die CROP von MeOZO mit dem *grafting from* Initiator durchgeführt werden und man erhält Grafcopolymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen. Die ATRP von 4-VP hingegen führt mit den untersuchten multifunktionellen Initiatoren stets zu Netzwerken. Die Vernetzungsreaktionen lassen sich weder mit den zahlreich untersuchten ATRP-Katalysatorsystemen, noch durch Variation der Reaktionsbedingungen unterdrücken. Daher muß angenommen werden, daß die Reaktivität des Monomers für diese Polymerisation zu hoch ist.

Des weiteren konnte gezeigt werden, daß sich PS- und PAEI-Ketten gezielt terminieren lassen und dadurch mit kopplungsfähigen Endfunktionalitäten ausgestattet werden können. Damit erschließen sich weitere Syntheseperspektiven hinsichtlich der Herstellung komplexer amphiphiler Polymerarchitekturen unter Verwendung von LFRP-Techniken.

Stichworte: LFRP, ATRP, NMP, RAFT, kationisch ring-öffnende Polymerisation, *grafting from* Polymerisation, amphiphile Blockcopolymere, unimolekulare Mizellen.

The synthesis of linear and amphiphilic block copolymers by different 'living'/controlled polymerization techniques was investigated and the behaviour of these polymers in solution was studied. By successive ATRP and following quarternization amphiphilic PS-*b*-P4VP block copolymers with different chain lengths and narrow molecular weight distributions can be synthesized. In polar media these polymers form spherical aggregates. In dioxane solutions the aggregates undergo a morphological transition upon addition of ethanol from 'inverse' amphiphilic micelles to clusters of spherical objects to amphiphilic micelles.

As a possible route to amphiphilic block copolymers with complex architecture the ATRP of styrene and 4-VP as well as the CROP of MeOZO employing multifunctional initiators was investigated. Thus, the *grafting from* macroinitiator PS-*co*-P4CMS synthesized by NMP and a calix[8]arene derivative as star-shaped multifunctional initiator were used. It was shown that NMP, ATRP and CROP can be combined. E.g., the ATRP of styrene or the CROP of MeOZO initiated by PS-*co*-P4CMS led to graftcopolymers with narrow molecular weight distributions. In contrast, with the *grafting from* and the star-shaped initiators the ATRP of 4-VP yielded cross-linked networks only. These cross-linking reactions could neither be suppressed by any investigated ATRP-catalyst systems nor by variation of the reaction conditions. Thus, it has to be concluded that 4-VP is too reactive for the ATRP employing multifunctional initiators.

Additionally, it was shown that PS- and PAEI-chains can be terminated in controlled manner. The termini can be adjusted with functionalities capable of coupling different chains. Thus, novel synthetic perspectives are deducible with respect to the preparation of complex polymer architectures employing LFRP techniques.

Keywords: LFRP, ATRP, NMP, RAFT, cationic ring-opening polymerization, *grafting from* polymerization, amphiphilic block copolymers, unimolecular micelles.

**Teile dieser Arbeit wurden in den folgenden Publikationen veröffentlicht:**

Publikationen:

S. Horstmann, M.C. Leimenstoll, H. Menzel  
*Toward Stable Unimolecular Micelles by Means of 'Living' Free Radical Polymerization (LFRP) Techniques*  
*Progr. Colloid Polym. Sci.* **2004**, 129, 50-62.

M.C. Leimenstoll, S. Horstmann, A. Eisenberg, H. Menzel  
*Structure Directing Polymers as Building Blocks for the Synthesis of Inorganic Solid State Compounds - Block Copolymerization of Styrene with 4-Vinylpyridine via ATRP and Their Behaviour in Solution*  
*Colloid Polym. Sci.*, eingereicht

Tagungsbeiträge:

Polydays, Potsdam, Okt. 2004:

M.C. Leimenstoll, H. Menzel  
*Strategies to Nitrogen Containing Unimolecular Micelles: Block Copolymerization of Styrene with 4-Vinylpyridine and 2-Methyl-2-oxazoline and their Morphologies*

Biom mineralization Workshop, Braunschweig, Sep. 2003:

M.C. Leimenstoll, S. Horstmann, H. Menzel  
*Towards Stable Unimolecular Micelles as Structure Directing Agents for the Biomimetic Synthesis of Silicates*

Bayreuth Polymer Symposium 03, Bayreuth, Sep. 2003:

M.C. Leimenstoll, H. Menzel  
*Polymer Derived Micelles: Towards Stable Unimolecular Micelles as Structure Directing Agents for the Hydrothermal Synthesis*

## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß die vorliegende Dissertation selbstständig verfaßt und die verwendeten Hilfsmittel und Quellen sowie die zu Hilfeleistungen herangezogenen Institutionen vollständig angegeben wurden.

Des weiteren erkläre ich eidesstattlich, daß die Dissertation nicht bereits als Diplomarbeit oder ähnlicher Prüfungsarbeit verwendet worden ist.

Braunschweig,

---



## **Danksagung / Vorwort**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2002 bis Dezember 2004 unter der Leitung von Prof. Dr. Henning Menzel am Institut für Technische Chemie, Abt. TC Makromolekularer Stoffe der Technischen Universität Braunschweig angefertigt. Daher sei hier dem Land Niedersachsen für die Überreichung des Georg-Christoph Lichtenberg Stipendiums gedankt, sowie Herrn Prof. Dr. Menzel, der mir im Rahmen des Promotionsprogrammes *Neue Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften* ein, wie ich finde, äußerst spannendes und vielfältiges Thema überließ. Seine liebenswerte und offene Art sowie seine vielen Anregungen trugen ganz wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei. Ganz besonders wird mir dabei in Erinnerung bleiben, daß trotz des überfüllten Terminkalenders und der Berge an zu bearbeitenden Papier stets die Tür für jeden seiner Studenten offen stand und wir uns - die einen öfter, die anderen seltener - Rat einholen konnten. Meine Einweisung in das Boßeln wird mir als Schwaben ebenso in ewig guter Erinnerung bleiben.

Herrn Prof. Dr. Gunter Weber danke ich für die Übernahme des Koreferates. Ihm möchte ich für seine informativen Vorlesungen danken und auch loben. Mit Engagement und Wissen vermittelte er den Studenten viele Aspekte, die aus industrieller Sicht enorm wichtig sind. Gerade für die Studenten ohne Industrieerfahrung sind seine Veranstaltungen eine Bereicherung für das Curriculum.

Herrn Prof. Dr. Peter Behrens möchte ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitz meiner Disputation danken. Er erleichterte uns Studenten den Einstieg in das Promotionsprogramm wesentlich und seine Geduld im wiederholten Erläutern der Programmkriterien war vorbildlich.

Prof. Dr. Adi Eisenberg von der McGill University, Montréal, möchte ich an dieser Stelle ebenfalls sehr herzlich danken. Er ermöglichte mir eine unvergessliche Zeit in seiner Arbeitsgruppe in Kanada. Seine erfrischend gastfreundliche Persönlichkeit gepaart mit seinem unerschöpflichen Erfahrungsschatz machten ihn zu einem kompetenten wie außergewöhnlich freundlichen Ansprechpartner. Hier seien auch seine Mitarbeiter erwähnt, die den lebensfrohen kanadischen Lebensstil beispiellos vorlebten. Montréal wurde mir damit ein zweites zu Hause. Viele Ergebnisse aus dieser Zeit fanden Eingang in die vorliegende Arbeit und rundeten sie ab.

Die Arbeit wäre nicht ohne die hilfreichen Hände der Mitarbeiter des Institut für Technische Chemie der Uni Braunschweig zustande gekommen. Hier seien den Sekretärinnen Christa Vieth, Marlo Schütze sowie ihrer Nachfolgerin Gabriele Schirmer gedankt. Die stets angenehme Atmosphäre war Grundlage dafür, daß man sich jederzeit an die Damen bezüglich administrativer Probleme wenden konnte.

Ohne die technischen Mitarbeiterinnen Birgit Niehoegen und Anita Scherbarth würde unser 'Laden' bei weitem nicht so rund laufen. Vor allem Anita möchte ich für ihre immer hilfsbereite Hand bei der Vermessung etlicher GPC-Proben danken. Unserem Akademischen Rat Dr. Dirk-Christian Eiting möchte ich für die erfrischende Einweisung von uns 'Neu-Braunschweigern' ins Institut danken sowie für die zahlreichen Fußballspiele, die mir besonders ans Herz gewachsen sind. Rolf Harrendorf möchte ich für all die präzise feinmechanische und die ungeliebtere aber qualitativ in nichts nachstehende grobmechanische Arbeit danken. Wir haben Glück über einen solch kompetenten wie netten Werkstattmeister zu verfügen. Genauso möchte ich mich bei Herrn Hans-Joachim Röthing, 'unserem' Glasbläser, bedanken. Sein Geschick im Umgang mit Glas und vor allem sein spezieller Humor werden mir in angenehmer Erinnerung bleiben.

Nun zu den 'Menzels': Erst einmal danke ich allen für die Durchsicht von Teilen dieser Arbeit. Jeder Einzelne trug mit seiner ganz speziellen Persönlichkeit für die familiäre Atmosphäre im AK bei. Wir waren ein harmonischer Haufen, auch wenn manchesmal Reibereien nicht ausblieben. Ich habe mich im AK äußerst wohl gefühlt.

Bei meinem Eintritt in die Gruppe zählten zu den Mitgliedern Dipl. Chem. Sandra Horstmann, Dipl. Chem. Peter Witte und Dipl. Chem. Paulus Kurniawan sowie die jetzigen Doktoren Martin Schnitter und Volker Börger. Sie alle waren Hannover'sche Gewächse und mit nach Braunschweig gezogen. Mit Paulus teilte ich über zwei Jahre das Büro, und er half mir mit seinem Humor und seiner zugänglichen Art so manchen Stress mit Witz und Ironie zu verarbeiten. Ich wünsche ihm viel Erfolg in Indonesien und ihm und seiner Familie alles Gute. Dr. Börger ist mir mit seinem 'Laß uns mal einen Kaffee trinken' und seiner einmaligen Persönlichkeit in der kurzen Zeit zu einem guten Freund geworden. Ich hoffe, daß diese Beziehung auch über unsere gemeinsame Zeit hinaus bestehen bleibt.

Einen ganz besonderen Platz nimmt Sandra Horstmann in meinem Herzen ein. Ihre Freundschaft und vor allem ihre Liebe trugen mich aus etlichen 'Tälern der Tränen' heraus. Ich bin sehr froh, daß ich mit ihr so viel erleben darf und wir manch

gemeinsame Abende damit verbrachten, unserer Arbeiten zu reflektieren. So trug sie mit unzähligen Tipps und konstruktiven Kritiken, sowie ihren Vorarbeiten zum Gelingen dieser Arbeit essentiell mit bei. Ich hoffe auch für ihre Arbeit ein gleich guter Rückhalt sein zu können.

Kaum waren wir 'Alt-Hannoveraner' in Braunschweig gelandet, trat Diplom Chemiker Yuri Egorov aus Moskau unserer Gruppe bei. Mit ihm kam russischer Charme in den AK, den er viel zu früh im Zuge seines Austritts zwei Jahre später wieder mitnahm. Die Zeit mit ihm wird mir in guter Erinnerung bleiben. Unsere erste Braunschweigerin war Frau Dipl. Chem. Nina Griep-Raming und mit ihr teilte ich gerne das erste halbe Jahr 'mein' Labor. Kurz darauf stieß die zweite Braunschweigerin als Diplomandin zu uns. Mit Frau Dipl. Chem. Simone Steig wurde nun endgültig die 'Braunschweiger Zeit' eingeläutet und der AK um eine Nuance reicher. Und so traten der Reihe nach die Dipl. Chem. 'Big O.' Olaf Helmecke und Sven Pohle ein, denen ich besonders für die regelmäßige Teilnahme am Chemiker-Kick, sowie für die zahllosen Späße mit ihnen danken möchte. Als Dipl. Chem. Uwe Mundil in unsere Gruppe eintrat, war der bislang letzte Hannoveraner 'rüber' gekommen und von unserem 'Chef' auf den Weg zu seinen zwei Buchstaben gebracht worden. Leider scheiterte ich - trotz aller Hartnäckigkeit - ihn zum Fußball zu bewegen. Während der drei Jahre im AK kamen und gingen Praktikanten. Hier seien Christian Bork und Mohsen Shirzad-Semsar gedankt, deren Ergebnisse aus ihren Schwerpunktspraktika teilweise in die vorliegende Arbeit Eingang fanden. Andere Praktikanten blieben als Diplomanden. Diese waren Dipl. Chem. Steffen Harling (unser 'Graf Zahl') und Dipl. Chem. Frauke Cornelius - ich als Schwabe konnte es kaum glauben - eine echte Ostfriesin. Mit beiden teilte ich für eine Zeit das Büro und möchte mich an dieser Stelle für ihre erfrischend witzige Art bedanken.

Weiter trugen - wenn auch indirekt - meine guten Kumpels Dipl.-Wirt.-Ing. (FH) Frank Kugler, seine Frau Isa und die neugeborene Lara sowie Dipl. Math. (FH) Alexander Ullrich und seine Frau Usha zum Gelingen dieser Arbeit bei. Zwar waren ihre fachlichen Beiträge verständlicherweise begrenzt, doch gaben sie mir durch den ein oder anderen Besuch immer wieder Kraft, im Norden meinen 'südländischen Charme' aufrecht zu erhalten. Ich danke ihnen für ihre Freundschaft und hoffe, sie bleibt auch in Zukunft so intensiv.

Zum Schluß möchte ich mich herzlich bei meiner Familie bedanken. Ohne ihren Rückhalt wäre die Arbeit nicht gelungen. Besonders meinen Großeltern Elly und Werner Sommer sowie Rosa Leimenstoll und meiner Tante Doris Walz sei für die moralische wie finanzielle Unterstützung gedankt. Auch der Familie Walz, mit Thomas, Manu, Ina-Larissa und meinem Patenkind Yannic, möchte ich an dieser Stelle danken. Tief ergriffen bin ich allerdings, daß meine Oma Elly Sommer den Tag meiner Verteidigung nicht mehr erleben durfte.

Meiner Mutter Doris und meinem Vater Günther will ich an dieser Stelle sagen, daß alle ihre Entscheidungen und erzieherischen Maßnahmen durchweg die Richtigen waren. Ich bin sehr glücklich, solche Eltern zu haben. Sehr unglücklich bin ich allerdings, daß auch meine Schwester Katrin den Tag meiner Verteidigung nicht erleben durfte. Viel zu früh ist sie von uns gegangen und da wir eine typisch lebhaftere Bruder-Schwester-Beziehung pflegten, vermisse ich sie schmerzlich. Mit ihrer außergewöhnlichen Persönlichkeit hat sie die meine wesentlich geprägt. Diese Arbeit widme ich daher ihr und darüber hinaus meinen Eltern.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>21</b>
<b>3</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>22</b>
3.1	<i>Mesostrukturierte anorganische Festkörper</i>	22
3.1.1	Einleitung	22
3.1.2	Mechanismen zur Synthese reiner mesoporöser Silicate	24
3.1.3	Morphologien von Mesophasen	28
3.1.4	Amphiphile Blockcopolymere als SDA	30
3.2	<i>Kontrollierte Polymerisationstechniken</i>	36
3.2.1	'Lebend'/kontrollierte radikalische Polymerisationen	37
3.2.2	Kationisch ring-öffnende Polymerisation	50
3.3	<i>Synthese Unimolekularer Mizellen</i>	55
<b>4</b>	<b>Lineare amphiphile Polymersysteme</b>	<b>67</b>
4.1	<i>Einleitung</i>	67
4.2	<i>Poly(styrol)-b-poly(4-vinylpyridin) (PS-b-P4VP)</i>	69
4.2.1	Synthese über RAFT	69
4.2.2	Synthese über ATRP	78
4.2.3	Studien zur Morphologie von linearen $PS_n$ -b-P4VP <sub>m</sub> <sup>+</sup> MeI	87
4.3	<i>Poly(styrol)-b-poly(N-acetylenimin) (PS-b-PAEI)</i>	100
4.3.1	Synthese durch Kombination von ATRP mit CROP	100
4.3.2	Studien zur Morphologie	108
4.4	<i>Zusammenfassung</i>	111
<b>5</b>	<b>Komplexe amphiphile Polymerstrukturen</b>	<b>113</b>
5.1	<i>Einleitung</i>	113
5.2	<i>Graftcopolymere</i>	113
5.2.1	Herstellung über 'lebende' Polymerisationen	113
5.2.2	Poly(styrol-co-4-chlormethylstyrol) (PS-co-P4CMS)	116
5.2.3	Poly(styrol)-g-poly(styrol) (PS-g-PS)	123

5.2.4	Poly(styrol)- <i>g</i> -poly(4-vinylpyridin) (PS- <i>g</i> -P4VP)	130
5.2.5	Poly(styrol)- <i>g</i> -poly(N-acetylenimin) (PS- <i>g</i> -PAEI)	132
5.3	<i>Sternförmige Polymere</i>	134
5.3.1	Einleitung	134
5.3.2	Blockcopolymerisation von Styrol und 4-Vinylpyridin mit einem sternförmigen Initiator	136
5.3.3	Sterne mit Poly(N-acetylenimin)-Blöcken	137
5.4	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	141
<b>6</b>	<b>Kopplung durch doppelte Terminierung</b>	<b>144</b>
6.1	<i>Einleitung</i>	144
6.2	<i>Terminierung einer ATRP von Styrol</i>	146
6.3	<i>Terminierung einer CROP von 2-Methyl-2-oxazolin</i>	149
6.4	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	151
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>152</b>
<b>8</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>154</b>
8.1	<i>Lösemittel und Reagenzien</i>	154
8.2	<i>Verwendete Geräte und Meßmethoden</i>	156
8.2.1	Charakterisierung der Polymere und Substanzen	156
8.2.2	Charakterisierung von Morphologien	157
8.3	<i>Herstellung von Mizellösungen</i>	157
8.4	<i>Synthesen</i>	158
8.4.1	Natriumdithiobenzoat	158
8.4.2	Dithiobenzoylsäure-1-phenylethylester	159
8.4.3	Tris-(2-dimethylaminoethyl)-amin (Me <sub>6</sub> TREN)	160
8.4.4	4- <i>tert.</i> -Butylphenyl-(2-chlorpropionat) (4- <i>t</i> BPCP)	161
8.4.5	4-Brommethylstyrol (4-BMS)	162
8.4.6	Acetoxymethylstyrol	163
8.5	<i>Polymerisationen</i>	165
8.5.1	RAFT von Styrol und 4-Vinylpyridin	165

8.5.2	ATRP von Styrol_____	166
8.5.3	ATR Blockcopolymerisation von Styrol und 4-Vinylpyridin___	167
8.5.4	Quarternisierung von PS- <i>b</i> -P4VP Blockcopolymeren _____	168
8.5.5	Synthese von PS- <i>b</i> -PAEI _____	168
8.5.6	NMP von Styrol und 4-Chlormethylstyrol (4-CMS) _____	169
8.5.7	<i>grafting from</i> ATRP mit PS- <i>co</i> -P4CMS-Makroinitiatoren_____	171
8.5.8	NMP von Styrol (PS-TEMPO)_____	173
8.5.9	<i>grafting from</i> CROP von MeOZO mit PS- <i>co</i> -P4CMS als Makroinitiator _____	173
8.5.10	Darstellung sternförmiger Initiatoren (SI-1, SI-3 u. SI-4) ____	174
8.5.11	CROP von MeOZO mit dem sternförmigen Initiator SI-1____	174
8.5.12	CROP von MeOZO mit dem sternförmigen Initiator SI-4____	175
8.5.13	NMP von Styrol und Acetoxymethylstyrol_____	175
8.6	<i>Endfunktionalisierung von Polymeren</i> _____	176
8.6.1	Abbruch einer ATRP von Styrol mit Allylalkohol _____	176
8.6.2	Abbruch einer CROP von MeOZO mit Allylalkohol _____	177
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> _____	<b>178</b>

## Abkürzungsverzeichnis

[I] <sub>0</sub>	Initiatorkonzentration
[M] <sub>0</sub>	Monomerkonzentration
4-CMS	4-Chlormethylstyrol
4-VP	4-Vinylpyridin
abs.	absolutes Lösemittel (wasserfrei)
AiBN	Azoisobuttersäuredinitril
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
bpy	2,2'-Bipyridin
CROP	Cationic Ring-Opening Polymerization
CTA	Chain Transfer Agent
d	Doublett ( <sup>1</sup> H-NMR)
DCM	Dichlormethan
def.	Deformationsschwingung (IR)
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
dNbpy	4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridin
DSC	Differential Scanning Calorimetry
Gew.%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
HMTETA	1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethyltetramin
IR	Infrarot
LFRP	Living Free Radical Polymerization
m	Multiplett ( <sup>1</sup> H-NMR)
Me <sub>6</sub> TREN	Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin
MeOZO	2-Methyl-2-oxazolin
M <sub>n</sub>	Zahlenmittel des Molekulargewichtes eines Polymers [g/mol]
MS	Massenspektroskopie
M <sub>w</sub>	Gewichtsmittel des Molekulargewichtes eines Polymers [g/mol]
n.b.	nicht bestimmt



NMP	Nitroxide Mediated Polymerization
NMR	magnetische Kernresonanz
P2VP	Poly(2-vinylpyridin)
P4VP	Poly(4-vinylpyridin)
PAEI	Poly[( <i>N</i> -acetyl)ethylenimin]
PD	Polydispersität
PE	Petrolether
PEO	Polyethylenoxid
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
PMMA	Polymethylmethacrylat
$P_n$	Polymerisationsgrad
PS	Polystyrol
q	Quartett ( $^1\text{H-NMR}$ )
RAFT	Radical Addition-Fragmentation Transfer
RI	Refraktionsindex
s	Singulett ( $^1\text{H-NMR}$ )
SLS	Statische Lichtstreuung
SSL	strong segregation limit
st	Streckschwingung (IR)
T	Temperatur
t	Zeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxyd
$T_g$	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
tr	Triplett ( $^1\text{H-NMR}$ )
UV/Vis	Ultraviolett/ Visible
WSL	weak segregation limit
v	Valenzschwingung (IR)

# 1 Einleitung

Poröse Festkörper finden in der Natur und in der industriellen Anwendung vielfältige Einsatzbereiche. *Makroporöse* Festkörper sind beispielsweise als poröse Gele oder poröse Gläser bekannt.<sup>[1,2]</sup> Auch *mikroporöse* Festkörper (z.B. Zeolithe) werden seit längerem verwendet und finden, dank ihrer hohen spezifischen Oberfläche, vor allem als Materialien in der Katalyse sowie als Sorptionsstoffe Verwendung.<sup>[3]</sup> Die große Anwendungsvielfalt von Zeolithen wird aufgrund ihrer maximalen Porengröße von ca. 1.3 nm limitiert. Katalytische Prozesse an größeren Molekülen können mit Zeolithen nicht durchgeführt werden. So sind beispielsweise die schweren Erdölfraktionen nicht mit *mikroporösen* Katalysatorträgern zu cracken. Aus dieser Schwierigkeit heraus wurden *mesoporöse*<sup>i</sup> Materialien entwickelt und 1992 erstmals von Mitarbeitern des MOBIL OIL Konzerns vorgestellt.<sup>[4]</sup> Anwendungsbereiche solcher mesostrukturierten Materialien finden sich in der heterogenen Katalyse (z.B. als Trägerkorn), als Membranen für diverse Trennverfahren, als Sorptionsstoffe oder Molekularsiebe sowie als Isolationsmaterialien in der Halbleitertechnologie.<sup>[5-8]</sup>

Die gängigste und am weitest verbreitete Technik zur Herstellung mesoporöser Festkörper ist die Endotemplat- bzw. Hydrothermalsynthese.<sup>[9,10]</sup> Hierunter versteht man heterogene Reaktionen, die im wässrigen Medium bei Temperaturen oberhalb 100°C und Drücken über 1 bar ablaufen. Mesoskopische Poren entstehen hierbei durch Verwendung strukturdirigierender Agenzien (SDA). Wird ein geeigneter anorganischer Precursor (z.B. eine Silicatquelle) mit organischem Tensid (dem Templat, z.B. Ammoniumsalze) und einem Mineralisator (z.B. KOH) in Wasser vermischt und dann bei Temperaturen oberhalb 100°C 24 bis 144 Stunden im Ofen belassen, so kondensieren die silicatischen Moleküle zu einem das Templat umschließenden Netzwerk. Mehrere Modellvorstellungen zur Bildung dieser Netzwerke sind bereits vorgeschlagen worden, die abhängig von der amphiphilen Natur des Tensids in ihren Ansätzen differieren.<sup>[11]</sup> Die organische Materie wird beim anschließenden Kalzinieren (T = 500-600°C) herausgebrannt bzw. durch Extraktion herausgelöst. Übrig bleibt der anorganische Festkörper mit definierten

---

<sup>i</sup> *meso* = [griech.] dazwischen. Die Porengrößen liegen zw. 2 und 50 nm.

Porendimensionen, deren Form und Gestalt sich von der ehemaligen organischen Templatstruktur ableitet.

Die eingesetzten SDA müssen gegen Deformationen, die beim Verfestigungsprozeß auftreten stabil und chemisch beständig sein. Sie müssen sich ohne morphologische Veränderung oder Zerstörung des anorganischen Netzwerkes entfernen lassen und die Geometrie der Templatmoleküle muß der erwünschten Pore in Gestalt und Durchmesser entsprechen. Amphiphile organische Substanzen genügen diesen Anforderungen. Begonnen hatte die Entwicklung von SDAs mit Tensiden auf Basis von Alkyltrimethylammonium. Mit diesen Templaten sind Porengrößen von 2 bis 10 nm zugänglich.<sup>[12]</sup> Verschiedene Autoren berichten sogar von erfolgreicher Kontrolle über die Porengröße durch Verwendung niedermolekularer organischer Additive. Allerdings sind diese Zuschlagstoffe oftmals nur für ein gegebenes Silicat/Templat-System effektiv.<sup>[13-16]</sup> Alle bisher beschriebenen Ansätze besitzen eine Gemeinsamkeit. Die amphiphilen Makromoleküle bilden supramolekulare Aggregate aus, die in einem dynamischen Gleichgewicht mit der Lösung stehen. Es findet also ein Austausch der Komponenten des Aggregates mit der umgebenden Lösung statt. Unter ungünstigen Umständen können die Aggregate verändert oder sogar zerstört werden. In neueren Strategien werden deshalb stabile unimolekulare Strukturen als Template eingesetzt, da diese nicht solchen Gleichgewichten unterliegen und sich als vorteilhaft für den technischen Herstellungsprozeß erwiesen.<sup>[7,17]</sup> Die wohldefinierten Polymerarchitekturen von Dendrimern,<sup>[18]</sup> Blockcopolymeren,<sup>[19]</sup> Graftcopolymeren,<sup>[20]</sup> hyperverzweigten<sup>[21]</sup> sowie sternförmigen Polymeren<sup>[22-24]</sup> können solche unimolekularen Strukturen ausbilden und sind darüber hinaus weit verbreitet. Sie bieten den Vorteil der gezielten Einstellung der Aggregatdimension. Wird z.B. von einem hydrophoben Kern aus eine hydrophile Peripherie über lebend anionische Polymerisation aufgebaut, so ist neben der Molekülarchitektur auch der amphiphile Charakter gezielt einstellbar. Es resultieren amphiphile Strukturen mit einheitlichen Blocklängen. Abhängig von der Wahl der Polymerarchitektur können kugelförmige oder stäbchenförmige Mizellen generiert werden. Dendrimere nehmen hier eine besondere Stellung ein, denn sie können sowohl zylindrische als auch sphärische Strukturen ausbilden.<sup>[25]</sup> Dendrimere erscheinen allerdings aufgrund ihrer aufwendigen Herstellung durch stufenweisen Aufbau mit klassischen organischen Kupplungsreaktionen als SDA weniger geeignet. Sternförmige Polymere hingegen,

wurden bereits erfolgreich als Template für die Endotemplatsynthese eingesetzt.<sup>[22]</sup> Diese Template sind Beispiele für kugelförmige unimolekulare Mizellen.

Stäbchenförmige unimolekulare Mizellen sind ebenso synthetisierbar. Hierfür geht man von linearen Polymeren aus, die über die Kette verteilt Funktionalitäten tragen, welche in der Lage sind *grafting from* Polymerisationen zu initiieren, um somit Seitenketten geeigneter Polarität zu bilden.<sup>[26-28]</sup> Ebenso ist denkbar, solche Seitenketten über polymeranaloge Reaktion an das Rückgrat anzukoppeln. Die Herstellung eines geeigneten Rückgrates mit enger Molekulargewichtsverteilung ist im synthetischen Sinne Stand der Technik und über mehrere Wege zugänglich.<sup>[19,29]</sup> WENDLER et al. und DEVONPORT et al. setzten beispielsweise eine 'lebend'/-kontrollierte radikalische Polymerisationstechnik mittels Nitroxidreagenzien ein.<sup>[30,31]</sup>

Die Synthese unimolekularer Mizellen gelingt über lebend anionischer Polymerisation.<sup>[29]</sup> Nachteilig an dieser Technik ist jedoch der präparative Aufwand. Aufgrund der Empfindlichkeit gegenüber Wasser, Sauerstoff oder anderen Verunreinigungen, muß unter Schlenkbedingungen und mit hochreinen Reagenzien gearbeitet werden. Lebend kontrollierte radikalische Polymerisationstechniken (LFRP)<sup>[19]</sup> sind unempfindlicher gegenüber Verunreinigungen und daher der ionischen Technik vorzuziehen. Ferner sind mit diesen Techniken komplexe Polymerarchitekturen realisierbar.<sup>[19]</sup> Inwieweit sich die LFRP zur Synthese von amphiphilen unimolekularen Mizellen eignet, ist allerdings bislang unklar.

## 2 Aufgabenstellung

Die Darstellung von amphiphilen Polymerarchitekturen, die als Endotemplate für die Hydrothermalsynthese geeignet sind, ist Gegenstand vorliegender Untersuchungen. Dabei wird die Eignungsfähigkeit von LFRPs zur Herstellung dieser Polymere untersucht. Verschiedene LFRPs werden anhand der Polymerisation von unpolaren wie polaren Monomeren studiert. Als unpolares Monomer wurde Styrol gewählt, da es keine gegenüber den Bedingungen in der Endotemplatsynthese empfindlichen Funktionalitäten besitzt. Ferner hat Polystyrol eine hinreichend hohe Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), wodurch das Polymer während des Endotemplatprozesses keinen morphologischen Übergängen unterworfen ist. Als polares Monomer wird 4-Vinylpyridin (4-VP) geprüft, da es neben seiner hohen  $T_g$  und strukturellen Verwandtschaft zu Styrol zu einer polaren Spezies umgewandelt werden kann. Damit eignet es sich zur Synthese amphiphiler Polymere. Als Alternativmonomer wurde 2-Methyl-2-oxazolin untersucht, welches über kationisch ring-öffnende Polymerisation (CROP) äußerst hydrophile Polymere bildet.

Es gilt zu klären, inwieweit die LFRP und deren Kombination mit der CROP hinsichtlich der Synthese unimolekularer Mizellen nach der Methode der sukzessiven Blockcopolymerisation geeignet ist. Hierzu werden zwei LFRP Techniken (RAFT und ATRP) bezüglich der Reaktionsparameter für die Blockcopolymerisation von Styrol und 4-VP getestet, sowie die Kombination der CROP mit der ATRP für den Aufbau von PS-*b*-PAEI-Blockcopolymeren geprüft. Für beide Copolymere wird das Verhalten in Lösung in Abhängigkeit des Gehaltes selektiver Lösemittel untersucht. Diese Modellreaktionen werden auf multifunktionelle Initiatoren ausgeweitet. Hierzu ist es notwendig, die Synthese eines *grafting from* Makroinitiators im Detail zu verstehen. Mit den synthetisierten Makroinitiatoren werden im Anschluß die Polymerisationen von Styrol, 4-VP und MeOZO getestet.

Als Alternativstrategie zu komplexen Polymerarchitekturen ist die Kopplung durch sequentielle Terminierung Gegenstand der Untersuchungen. Hierfür wird die Termination einer ATRP und einer CROP mit Allylalkohol studiert.

## 3 Grundlagen

### 3.1 Mesostrukturierte anorganische Festkörper

#### 3.1.1 Einleitung

Nach Empfehlung der IUPAC<sup>[32]</sup> werden poröse anorganische Festkörper in drei Hauptkategorien eingeteilt. Abhängig ihrer Porendimensionen (Durchmesser,  $d$ ) wird zwischen mikro- ( $d < 2$  nm), meso- ( $2$  nm  $< d < 50$  nm) und makroporösen Materialien ( $d > 50$  nm) unterschieden. Einige Beispiele von porösen Materialien sind in Tabelle 3.1 gegeben.<sup>[33]</sup>

**Tabelle 3.1.** Porengrößenbereiche mit Beispielen poröser Materialien.<sup>[33]</sup>

Porengrößenbereich	Beispiele	Porengrößen (Durchmesser)
makroporös ( $> 50$ nm)	poröse Gläser	$> 50$ nm
mesoporös ( $2 - 50$ nm)	Aerogele, Pillared Layered Clays <sup>a</sup> M41S <sup>b</sup>	$> 10$ nm 1 nm, 10 nm 1.6 - 10 nm
microporös ( $< 2$ nm)	Zeolithe	$< 1.4$ nm

<sup>a</sup> Pillared Layered Clays sind verstreute Schichtsilicate/ Tonminerale und besitzen prozeßbedingt eine breite und bimodale Porengrößenverteilung. <sup>b</sup> M41S Materialien sind neuartige Verbindungen, für die noch keine einheitliche und anwendbare Nomenklaturregelung existiert. Es ist üblich, neue Verbindungen mit einem Akronym (Entdecker, Firma, Hochschule,...) und einer Zahl (Laborjournalnummern,...) zu bezeichnen. M41S ist daher ein Oberbegriff für die mesoporösen Verbindungen MCM-41, MCM-48 und MCM-50 (MCM = mobils composition of matter).

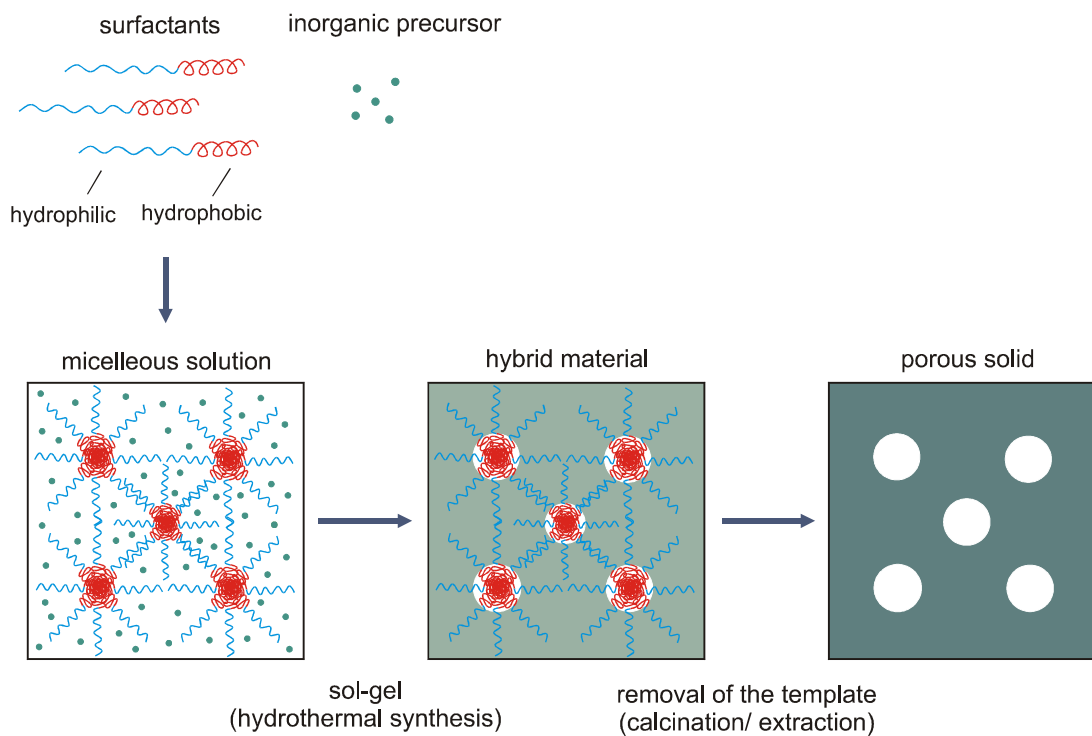
Makro- wie mikroporöse Materialien sind schon seit über 60 Jahren bekannt.<sup>[34]</sup> Aber erst im Jahre 1992 gelang es mit der Entdeckung der M41S Materialien<sup>[4]</sup> die Lücke zwischen den beiden Porengrößenbereichen zu schließen. Mit diesen mesoporösen Silicaten wurden Anwendungsgebiete zugänglich, die über mikro- oder makroporöse Festkörper bislang nicht zu erschließen waren. Aufgrund ihrer extrem hohen spezifischen Oberfläche ( $> 1000$  m<sup>2</sup>/g) und der Möglichkeit die Porengrößen

durch entsprechende Reaktionsführung präzise einstellen zu können, finden sie Anwendung in Bereichen wie z.B. der heterogenen Katalyse.<sup>[11,35-38]</sup> Hier kam es dank der vielversprechenden Perspektiven in der Entwicklung der heterogenen Katalyse gerade in jüngster Vergangenheit zu intensiver Forschung über die Funktionalisierung der Hohlraumoberflächen mesoporöser Festkörper. Daneben sind Anwendungen in der Trenntechnik<sup>[11,34,39]</sup> (hier als Molekularsiebe oder Adsorptionsmittel) oder auch in der Halbleitertechnologie<sup>[17]</sup> denkbar, in der sie als neuartige Isolationsmaterialien fungieren sollen.

Die Darstellung von mesoporösen Materialien beinhaltet eine neuartige Herangehensweise an die Festkörpersynthese. Statt der Verwendung einzelner Moleküle als Template, wie es beispielsweise bei Zeolithen der Fall ist, wurden selbstorganisierte molekulare Aggregate (z.B. Tensidmizellen) als strukturdirigierende Agenzien (SDA) eingesetzt. Einhergehend mit dieser neuen Syntheseprozedur wurden auch eine Reihe von Modellvorstellungen zum Mechanismus der Porenbildung postuliert. All diese Modellvorstellungen basieren auf der Anwesenheit von SDAs in einer Lösung anorganischer Precursor. Diese Modelle unterscheiden sich darin, wie die SDA im Detail mit den anorganischen Molekülen in Wechselwirkung treten und so zur Strukturierung der anorganischen Moleküle beitragen. Abhängig von der Zusammensetzung der Reaktionslösung und der Art des anorganischen Materials lassen sich Mechanismen für *Reine Silicate*, *Dotierte Silicate* und *Nicht-Silicate* beschreiben.<sup>[11]</sup> Die fundamentalsten Aspekte werden im folgenden Abschnitt anhand mechanistischer Modellvorstellungen zur Bildung *reiner* mesoporöser Silicate erläutert. Für Modelle, die sich auf Materialien mit komplexerer Zusammensetzung beziehen, sei auf die Literatur verwiesen.<sup>[11]</sup> Für eine Übersicht über poröse Silicate beispielsweise stehen die Artikel von VARTULI et al. (Synthese der M41S Familie),<sup>[5]</sup> STUCKY et al. (biomimetische Synthese mesoporöser Materialien),<sup>[40]</sup> RAMAN et al. (Herstellung poröser Silicate mit Tensiden und organosilicatischen Precursoren),<sup>[41]</sup> BEHRENS (mesoporöse Übergangsmetalloxide)<sup>[42]</sup> und SAYARI (katalytische Applikationen von MCM-41)<sup>[35]</sup> zu Verfügung.

### 3.1.2 Mechanismen zur Synthese reiner mesoporöser Silicate

Die Synthese von M41S Materialien erfolgt im Allgemeinen durch Umsatz einer geeigneten Silicatquelle (z.B. Tetraethylorthosilicat (TEOS) oder Natriumsilicat) mit einem SDA [z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB)] in Gegenwart eines Mineralisators (z.B. NaOH) und Wasser bei erhöhtem Druck und hohen Temperaturen ( $p > 1 \text{ bar}$ ,  $T > 100^\circ\text{C}$ ). In diesem Sol-Gel Prozeß wechselwirken die negativ geladenen anorganischen Komponenten bevorzugt mit den positiv geladenen Funktionalitäten der SDA. Dabei kondensieren sie in ein festes, regelmäßiges Netzwerk und bilden das Gerüst des mesostrukturierten Hybridmaterials, in dem die organischen Bestandteile in der anorganischen Matrix eingeschlossen sind. Die Poren entstehen durch anschließende Kalzinierung bei Temperaturen über  $500^\circ\text{C}$  oder durch Extraktion der organischen Komponente mit einem geeigneten Lösemittel (Abbildung 3.1).



**Abbildung 3.1.** Schematische Darstellung zur Synthese mesoporöser Festkörper nach dem Endotemplatverfahren.



Basierend auf diesem Synthesekonzept wurde ein *liquid crystal templating* (LCT) Mechanismus postuliert,<sup>[4]</sup> für den zwei grundsätzliche Fälle zu diskutieren sind:<sup>[43]</sup>

1. In der Reaktionslösung befinden sich bereits lyotrope flüssigkristalline (LC) Phasen (z.B. hexagonal angeordnet), die von den SDA zuvor gebildet wurden. Die Silicatprecursor besetzen dann den Raum zwischen den LC-Phasen und scheiden sich auf diesen Phasen ab.

2. Die anorganischen Silicatvorstufen vermitteln in bislang wenig verstandener Weise die Ordnung der SDA zu hexagonalen Strukturen, wobei sie gleichzeitig kondensieren.

Bereits 2 Jahre nach der Postulierung des LCT-Modells wurde der erste Vorschlag verworfen. VARTULI et al.<sup>[44]</sup> konnten zeigen, daß die normalerweise verwendeten SDA-Konzentrationen weit unterhalb der kritischen Mizellkonzentration (CMC) lagen, die nötig wäre, um LC-Phasen zu formen. Für den zweiten mechanistischen Weg des LCT wurde vage eine kooperative Selbstorganisation der SDA mit dem anorganischen Precursor unterhalb der CMC unterstellt. Daraufhin entwickelten sich Theorien wie das *Silicate Rod Assembly*,<sup>[45]</sup> das *Silicate Layer Puckering*,<sup>[46]</sup> das *Charge Density Matching*,<sup>[47]</sup> das der *Folding Sheets*,<sup>[48]</sup> der *Silicatropic Liquid Crystals*,<sup>[49]</sup> oder der *Silicate Rod Clusters*.<sup>[50]</sup> All diese Ansätze mündeten schließlich in der Formulierung eines verallgemeinerten LCT Mechanismus.<sup>[51]</sup> In diesem spielen elektrostatische Wechselwirkungen zwischen einem gegebenen anorganischen Precursor (**I**)<sup>i</sup> und einem SDA (**S**) die wesentliche Rolle. Eine Übersicht zu den möglichen elektrostatischen Wechselwirkungen ist in Tabelle 3.2 gegeben, das Schema zum Mechanismus ist in Abbildung 3.2, Seite 27 zu finden.

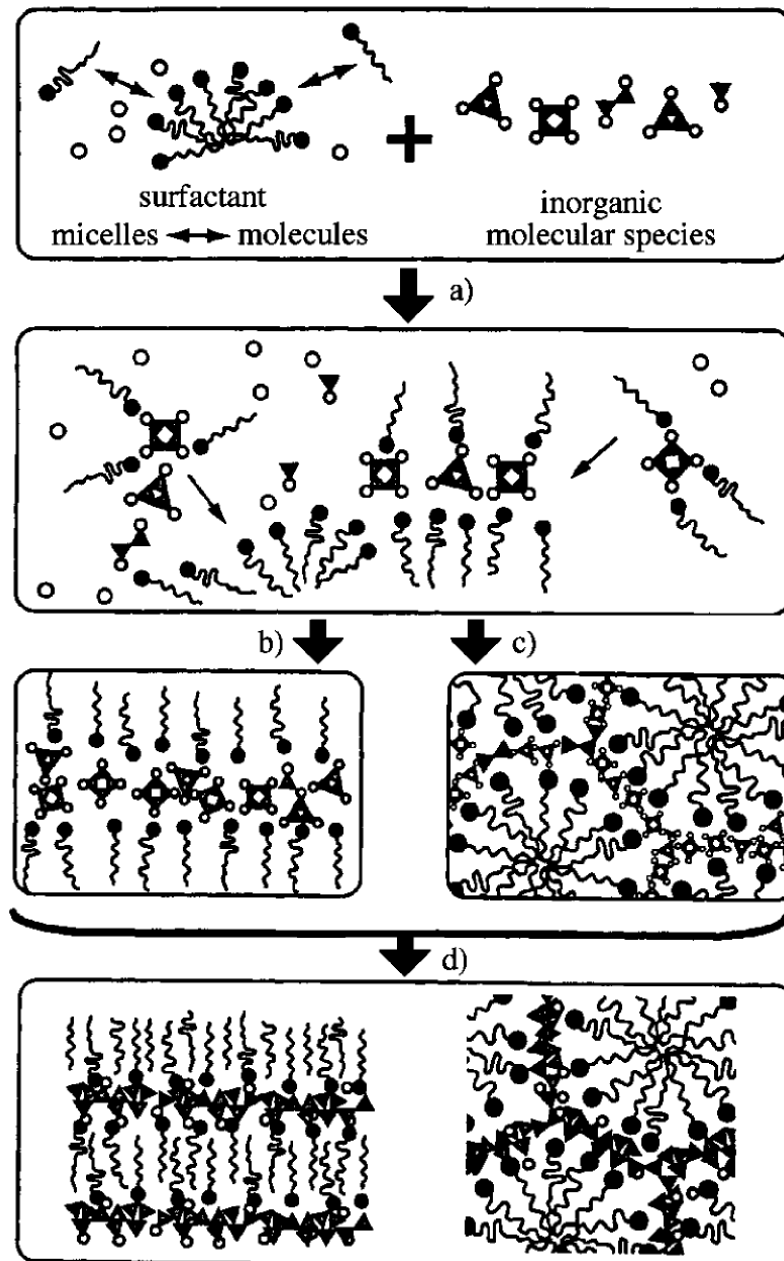
---

<sup>i</sup> Die Abkürzung **I** resultiert aus dem englischen *inorganic* für anorganisch.

**Tabelle 3.2.** Verschiedene Typen von Wechselwirkungen zwischen SDA (**S**) und anorganischer Vorstufe (**I**).<sup>[11]</sup>

Art der Bindung	Schematisch	I / S
elektrostatisch	$I^- S^+$	SiO <sup>-</sup> / CTAB
	$I^+ S^-$	Sb / Sulfonat
	$I^+ X^- S^+$	Si / CTAB, X = Cl
	$I^- M^+ S^-$	Al / Phosphat, M = Na
Wasserstoffbindung	$I^0 \cdots S^0$	Si / Amin
	$I^0 \cdots P^0$	Si / P = Polyethylenoxid
kovalent	$I-S$	Nb, Ta / Amin

Für gewöhnlich liegen die anorganischen Vorstufen **I** und das SDA **S** in entgegengesetzt geladener Form vor.<sup>[43,44]</sup> Die sich ausbildenden Wechselwirkungen zwischen **I** und **S** resultieren in diesem Fall aus Ionenbindungen. Diese sind relativ ausgeprägt, können sich aber im Laufe des Sol-Gel Prozesses wieder lösen und neu knüpfen. Dies ist zur Ausbildung mesostrukturierter Hybridmaterialien wichtig, denn damit werden die Moleküle zwar in eine gewisse Ordnung gezwungen, sind aber gleichzeitig flexibel genug, um die zur Strukturgebung notwendigen Platzwechsellvorgänge durchführen zu können. Es können sich auch Bindungen zwischen gleichnamig geladenen  $I^{+/-}$  und  $S^{+/-}$  ausbilden, sofern ein Gegenanion (**X**<sup>-</sup>) oder Metallkation (**M**<sup>+</sup>) als Brückenion zugegen ist.<sup>[16]</sup> Neben den ionischen Wechselwirkungen sind aber auch ungeladene Bindungstypen denkbar.<sup>[52,53]</sup> So kann die strukturdirigierende Wirkung z.B. über die weniger stark ausgeprägten Wasserstoffbrücken induziert werden, wie es beispielsweise bei Polyethylenoxid (PEO) als SDA der Fall ist. Für die stärkste denkbare Wechselwirkung zwischen **I** und **S**, der kovalenten Bindung, sind ebenfalls Beispiele bekannt.<sup>[54,55]</sup> Eine kovalente Bindung wird beispielsweise bei Verwendung von silanolfunktionalisierten amphiphilen Blockcopolymeren als SDA mit dem anorganischen Netzwerk geknüpft. Solche Systeme verfügen im SDA-Molekül über eine Sollbruchstelle und sind bezüglich der präzisen Synthese von katalytisch aktiven mesoporösen Silicaten vorteilhaft, denn damit gelingt auf elegante Weise die Oberflächenfunktionalisierung der Hohlräume.<sup>[5]</sup>



**Abbildung 3.2.** Verallgemeinerter LCT Mechanismus nach HUO et al.<sup>[56]</sup>  
 a) Kooperative Nukleierung; b) und c) Ausbildung der flüssigkristallinen Phase mit molekularen anorganischen Komponenten; d) anorganische Polymerisation und Kondensation.

Für den verallgemeinerten LCT-Mechanismus muß also eine gewisse Affinität zwischen SDA und anorganischem Precursor vorliegen. Auch wenn die Konzentration der SDA unterhalb ihrer CMC liegt, nimmt man an, daß in der Initialphase mizellenartige Subaggregate entstehen, die sich ständig bilden und wieder zerfallen. Im Laufe des Sol-Gel Prozesses wird dann eine Phase der

sogenannten kooperativen Nukleierung durchschritten [Abbildung 3.2(a)], in der ausgeprägte (elektrostatische) Wechselwirkungen zwischen SDA und anorganischer Vorstufe vorausgesetzt werden. Diese Phase besitzt eine sehr kurze Zeitskala, weswegen bisher nur wenige Details zur Nukleierung periodischer Mesophasen ermittelt werden konnten.<sup>[57]</sup> Ein erster Ansatz zur ausführlichen Untersuchung dieser Phase wurde erst vor 2 Jahren von MANN et al. beschrieben.<sup>[57]</sup> In diesem Ansatz wurde durch einen kontrollierten Quenchprozeß die Nukleierungsperiode deutlich verlangsamt und damit für die Untersuchung via hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zugänglich. Aus dieser Studie wurde ersichtlich, daß die Nukleierung über heterogene Unordnungs-Ordnungs-Zwischenzustände innerhalb des Silicat/SDA Aggregates verläuft.<sup>[57]</sup>

Die Nukleierungsperiode mündet in die LC-Phasenbildung [Abbildung 3.2, (b) und (c)]. Erst dann erfolgt die Kondensation der anorganischen Vorstufe, wobei die LC-Phasen als Template fungieren [Abbildung 3.2, (d)]. Trotz dieses Modells gibt es bis heute noch keine anschauliche und schlüssige Erklärung, mit der sich die Bildung der LC-Phasen und die mesostrukturierte Abscheidung der anorganischen Materie vollständig verstehen läßt.

### 3.1.3 Morphologien von Mesophasen

Wie aus den vorherigen Abschnitt deutlich wurde, sind zur Ausbildung mesostrukturierter Materialien LC-Phasen von grundlegender Bedeutung. Diese werden vom SDA gebildet und bestehen in der Regel aus Aggregaten von Tensidmolekülen. Die als Templat fungierenden LC-Phasen können abhängig von der Natur des Tensides und der Reaktionsbedingungen unterschiedliche Morphologien während des Sol-Gel Prozesses ausbilden und führen so zu Hybridmaterialien verschiedenster Struktur. Die Morphologien der LC-Phasen können z.B. hexagonal, kubisch oder lamellar sein (siehe Abbildung 3.3, Seite 33). Einige Beispiele von mesostrukturierten Silicaten sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

**Tabelle 3.3.** Mesoporöse Festkörper verschiedener Struktur mit deren synthesebestimmenden Parametern (Packungsparameter  $g = V/a_0l$ , nähere Erläuterung siehe Text).<sup>[11]</sup>

Bezeichnung	Mesophase	Raumgruppe	Parameter
MCM-41	hexagonal	$p6m$	$[SDA]/[Si] < 1$
MCM-48	kubisch	$Ia3d$	$[SDA]/[Si] = 1 - 1.5$
MCM-50	lamellar	$p2$	$[SDA]/[Si] = 1.2 - 2$
SBA-1 <sup>a</sup>	kubisch	$Pm3n$	$g = 1/3$
SBA-2 <sup>a</sup>	hexagonal	$P6_3/mmc$	$g < 1/3$
SBA-3 <sup>a</sup>	hexagonal	$p6m$	$g = 1/2$

<sup>a</sup> Silica-based acidic (SBA) materials sind mesostrukturierte Silicate, die über den sauren Syntheseweg hergestellt wurden.<sup>[58]</sup>

Über die basische Route lassen sich die Materialien der M41S Familie herstellen. Abhängig vom  $[SDA]/[Si]$  Verhältnis können drei unterschiedlich mesostrukturierte Festkörper entstehen, nämlich das hexagonal geordnete MCM-41, das kubische MCM-48 oder das lamellare MCM-50.<sup>[4]</sup> Über die saure Route lassen sich die sogenannten SBA Materialien synthetisieren.<sup>[58]</sup> Deren Synthese ist abhängig vom effektiven Packungsparameter<sup>[59]</sup>  $g$  ( $g = V/a_0l$ ) des SDA und damit vom Gesamtvolumen ( $V$ ), der effektiven Fläche der hydrophilen Kopfgruppe ( $a_0$ ) und der Kettenlänge ( $l$ ) des hydrophoben Schwanzes des SDA. So können durch geeignete Wahl des SDA SBA-1<sup>[59]</sup> (kubisch, nicht bikontinuierlich), SBA-2<sup>[60]</sup> (hexagonal dichtest gepackte sphärische Mizellen) oder SBA-3<sup>[59]</sup> (zweidimensional hexagonal) hergestellt werden. Neben diesen LC-Phasen wurden auch willkürlich geordnete, bikontinuierliche kubische LC-Phasen ( $L_3$ -Phasen) beschrieben, die zu mesostrukturierten Hybridmaterialien führten.<sup>[61,62]</sup>

Die Aspekte zur Bildung von Mesophasen werden im nächsten Abschnitt anhand amphiphiler Blockcopolymere erarbeitet, da diese Materialien Gegenstand der Untersuchungen vorliegender Arbeit waren. Die Bildung von LC-Phasen aus niedermolekularen Tensiden sind in der Literatur bereits ausführlich behandelt worden.<sup>[63]</sup>

### 3.1.4 Amphiphile Blockcopolymere als SDA

Neben niedermolekularen Tensiden können auch amphiphile Makromoleküle als SDA verwendet werden, da diese Materialklasse vergleichbare Eigenschaften aufweisen.<sup>[64]</sup> Der Fakt, daß die Natur praktisch ausschließlich amphiphile Makromoleküle zur Stabilisierung von Heterophasen verwendet (z.B. in der Milch), unterstreicht die Bedeutung dieser Art von SDA.

Amphiphile Blockcopolymere sind synthetisch hergestellte Makromoleküle mit Tensidcharakteristika. Ihr Aggregationsverhalten weicht allerdings aufgrund ihres vergleichsweise hohen Molekulargewichtes von dem der niedermolekularen Tenside erheblich ab. Amphiphile Polymere besitzen beispielsweise zum Teil außergewöhnlich niedrige CMC.<sup>[65,66]</sup> Durch das hohe Molekulargewicht ist zudem die Mobilität der einzelnen Kette und damit ihre Freisetzung aus dem Aggregat in die umgebende Lösung reduziert. Auf diese Weise kann die Kinetik des Austausches einzelner Ketten des Blockcopolymeraggregates von Sekunden über Minuten bis hin zu Stunden durch Einstellung der Kettenlänge ausgedehnt werden.<sup>i</sup> Darüber hinaus lassen sich bei geeigneter Wahl der Polymerisationstechnik<sup>ii</sup> verschiedenartige Polymerarchitekturen wie Block-, Graft-, Stern- oder Multiblockcopolymere exakt einstellen und somit das Polymeraggregat maßschneidern.

Die Verwendung amphiphiler Blockcopolymere als SDA führt allerdings auch zu einem erheblichen Anteil an Mikroporosität im mesoporösen Material.<sup>[67]</sup> Tatsächlich werden die Poren mit einem auf PS-*b*-PEO basierenden SDA beispielsweise nicht nur vom hydrophoben Kern der Blockcopolymermizelle gebildet, sondern auch von bis zu 60% der Kettenlänge des hydrophilen Teiles. Damit befinden sich bis zu 40% des PEO-Blockes im kondensierten anorganischen Netzwerk und generieren so Mikroporen nach Entfernung des Templates.<sup>[68]</sup> Die Mesoporen sind somit über mikroporige Kanäle verbunden, was für die Porenzugänglichkeit z.B. bei der Zerstörung des Templates oder der Beladung der Kavitäten enorm wichtig erscheint.

Tenside wie amphiphile Makromoleküle besitzen einen hydrophilen und einen hydrophoben Teil im selben Molekül und neigen daher unter Einwirkung selektiver

---

<sup>i</sup> Im Vergleich dazu: Tensidmizellen besitzen Austauschraten von wenigen Millisekunden.

<sup>ii</sup> die Polymerisationstechniken, die für die vorliegende Arbeit relevant waren, werden im nächsten Abschnitt ausführlich behandelt.

Lösemittel zur Selbstorganisation. Diese Lösemittel lösen einen der beiden Blöcke selektiv, d.h. ein polares Lösemittel löst den hydrophilen Teil des Blockcopolymers, während der unpolare Block in diesem Milieu schlechter gelöst vorliegt. Bei Zugabe eines solchen Lösemittels wird die Lösungsenthalpie daher so niedrig, daß sie nicht mehr vom Entropiegewinn, resultierend aus molekulargelösten Teilchen, kompensiert werden kann. Für das System wird es dann thermodynamisch günstiger, wenn auf Kosten der Entropie die Wechselwirkung zwischen dem hydrophoben Teil des Polymeren und dem hydrophilen Lösemittel durch Zusammenlagerung der unpolaren Teile minimiert wird. Folglich befinden sich die unlöslichen Teile des Makromoleküls im Kern (A-Block) und die löslichen Teile in der Korona (B-Block) der Aggregate.

Die Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren kann nicht nur in Lösung, sondern auch im Bulk oder in binärer Mischung mit Homopolymeren stattfinden. Alle drei Systeme sind allerdings in vielerlei Hinsicht ähnlich und können mit den klassischen Konzepten zur Mikrophasenseparation im Bulk beschrieben werden. Diesen Konzepten liegen Vorstellungen aus geometrischer Sichtweise zu Grunde, die auch als *Scaling* Theorien bekannt sind. Der thermodynamische Zustand eines mikrophasenseparierten Systems läßt sich durch den Parameter  $\chi N$  beschreiben, wobei  $\chi$  für den Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter zwischen den Monomeren A und B steht und  $N$  den Polymerisationsgrad des Diblockcopolymeren mit  $N = N_A + N_B$  angibt.<sup>[69]</sup> Die Polymerketten der einzelnen Blöcke können zum einen vollständig gestreckt sein, zum anderen die ideale Knäuelform einnehmen. Der reale Zustand liegt oftmals dazwischen und ist von Parametern wie Temperatur, Lösemittel, den Blocklängen, der chemischen Zusammensetzung der Ketten und vor allem der damit verbundenen Unverträglichkeit der Kettensegmente untereinander abhängig. Je nach Konformation befindet sich das System in einem definierten thermodynamischen Bereich in dem die Blockcopolymere charakteristische Grenzflächeneigenschaften ausbilden. Mit  $\chi N$  gelingt die Klassifizierung dieser thermodynamischen Bereiche, in denen die Polymerketten ihre typische Konformation einnehmen. Mit ansteigendem  $\chi N$  streckt sich die Kette zunehmend und verändert dabei ihre Konformation vom statistischen Knäuel über Zwischenstufen bis hin zur vollständig gestreckten Kette. Je nach Größe von  $\chi N$  unterscheidet man demnach drei thermodynamische Bereiche:

1. *weak segregation limit* (WSL)<sup>[69]</sup>
2. *strong segregation limit* (SSL)<sup>[69]</sup>
3. *super strong segregation limit* (SSSL)<sup>[70]</sup>

Im WSL ist die Unverträglichkeit zwischen den Segmenten relativ gering. Dadurch wird die Domäne, in der sich die Knäuele der beiden unverträglichen Blöcke noch durchdringen können groß. Dieser thermodynamische Bereich wird durch Werte für  $\chi N \geq 10$  charakterisiert und basierend auf der *Scaling* Theorie kann eine Proportionalität von  $R$  zu  $N^{1/2}$  hergeleitet werden.<sup>[69]</sup>  $R$  ist hierbei die Dimension der Mikrophase wie z.B. der Radius der Mizelle oder des Zylinders, die Lamellendicke, oder die Weite der Kanäle in bikontinuierlichen Topologien.<sup>i</sup>

Im Gegensatz dazu durchdringen sich die Blöcke A und B im SSL ( $\chi N \gg 10$ ) kaum bis überhaupt nicht, wodurch der Kern nahezu vollständig aus A-Blöcken und die Korona vollständig aus B-Blöcken besteht. Um die Mikrodomäne gleichförmig zu füllen, besitzen die Ketten in diesem Bereich eine gestreckte Konformation. Damit wird nach der *Scaling* Theorie die Dimension der Domäne  $R \sim N^{2/3}$ .<sup>[69]</sup>

Der thermodynamische Bereich der SSSL ist dann erreicht, wenn die Ketten bis zu ihrer Konturlänge gestreckt vorliegen und die Grenzfläche zwischen den beiden inkompatiblen Blöcken der Länge ihrer chemischen Bindung zwischen ihnen entspricht. In diesem Bereich ist der Radius der Mizelle  $R \sim N^1$ .<sup>[70,71]</sup>

Des weiteren ist es möglich, eine Proportionalität zwischen der Zahl der Ketten im Aggregat  $Z$  und der Anzahl der Monomereinheiten  $N$  herzuleiten.<sup>[69,70]</sup> Es gilt:

$$Z \sim N^{1/2} \quad \text{WSL} \quad (3.1)$$

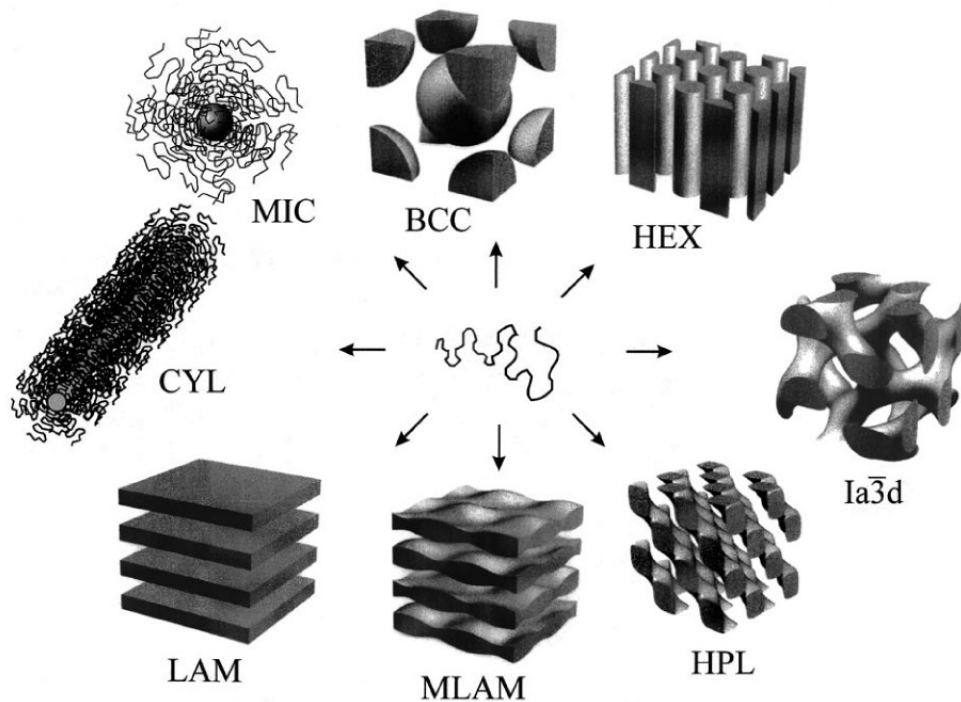
$$Z \sim N^1 \quad \text{SSL} \quad (3.2)$$

$$Z \sim N^2 \quad \text{SSSL} \quad (3.3)$$

Für die Betrachtung binärer Systeme müssen ergänzend zum Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter ( $\chi$ ) zwischen A-Block/Solvens und B-Block/Solvens weitere Parameter berücksichtigt werden. Dazu gehören das relative Volumen der einzelnen Fraktionen, die CMC, lyotrope LC Zustände und das Segregationslimit in dem sich das Aggregat befindet (WSL, SSL oder SSSL).

<sup>i</sup> Zur Berechnung von  $R$  muß der Polymerisationsgrad  $N$  mit der Länge der Wiederholungseinheit  $\alpha$  multipliziert werden.  $\alpha$  ergibt sich aus dem Kosinussatz und ist z.B. für Styrol: 0.2517 nm.





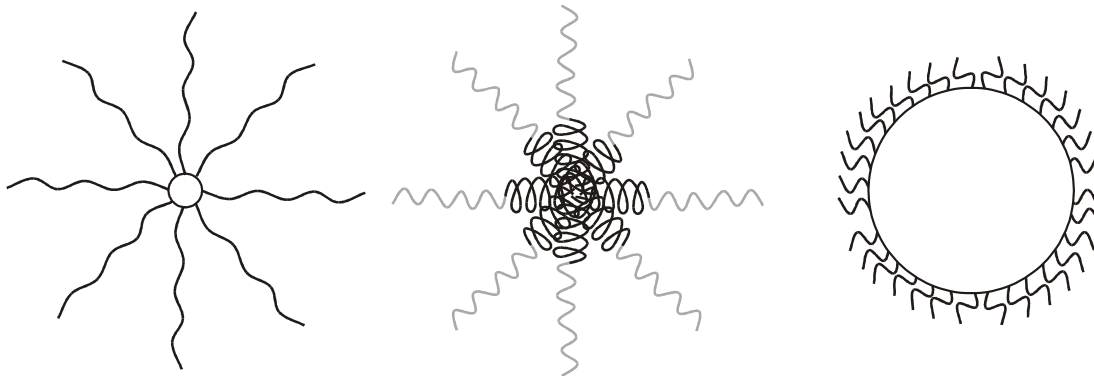
**Abbildung 3.3.** Typische Morphologien mikrophasenseparierter Blockcopolymerer: Kubisch raumzentrierte gepackte Sphären (BCC), hexagonal geordnete Zylinder (HEX), gyroide Struktur ( $Ia\bar{3}d$ ), hexagonal perforierte Lagen (HPL), modulierte Lamellen (MLAM), Lamellen (LAM), zylindrische Mizellen (CYL) und sphärische Mizellen (MIC) nach Lit.<sup>[64]</sup>

Amphiphile Blockcopolymerer aggregieren zu einer Reihe von Morphologien, wie Mizellen, Vesikel, Lamellen, geordnete Zylinder oder bikontinuierliche Phasen etc. (Abbildung 3.3). Darüber hinaus können in verdünnten Blockcopolymerlösungen Morphologieübergänge von z.B. sphärischen Mizellen über Zylinder und/oder Vesikel bis hin zu Lamellen beobachtet werden.<sup>[72,73]</sup>

Die Ausbildung der verschiedenen Morphologien wird durch ein Gleichgewicht zwischen drei Kräften kontrolliert. Diese sind die Streckkräfte des unlöslichen Blockes im Kern, die Oberflächenspannung zwischen dem Kern und dem umgebenden Lösemittel, sowie Repulsionskräfte zwischen den löslichen Ketten in der Korona des Aggregates. Diese Kräfte werden maßgeblich von der chemischen Zusammensetzung des Copolymeren, der Polymerkonzentration in der Lösung, der Art und Konzentration eventuell zugesetzter Ionen (Salz, Säure oder Base) und der Natur des selektiven Lösemittels beeinflusst.

Intensive Untersuchungen zum Verhalten amphiphiler Blockcopolymerer in unterschiedlich polaren Lösemitteln wurden von KRATOCHVIL<sup>[74]</sup> (nichtwässrige Systeme), CHU<sup>[75]</sup> (wässrige Systeme), SELB<sup>[72]</sup> und EISENBERG<sup>[66]</sup> (ionische Blockcopolymerer in Lösung) veröffentlicht. Das meiste Wissen um das Verhalten lyotroper Phasen amphiphiler Blockcopolymerer in Lösung basiert auf Studien an Polymersystemen, welche sich typischerweise im WSL befinden (z.B. PEO-PPO-PEO Triblockcopolymerer).<sup>[75]</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurde unter anderem das Aggregationsverhalten ionischer Blockcopolymerer in Lösung untersucht. Deren Blöcke sind sehr unverträglich miteinander und bilden daher Aggregate aus, die sich typischerweise im SSL befinden.<sup>[71]</sup> Dies bedeutet, daß eine Mizelle im Kern reich an unlöslichen A-Blöcken ist und in ihrer Korona ausschließlich aus B-Blöcken besteht. Abhängig von den einzelnen Blocklängen ( $N_A$  und  $N_B$ ) lassen sich für das SSL prinzipiell drei Mizelltypen beschreiben, mit denen eine Basis für die Bestimmung der Aggregatparameter  $R$  und  $Z$  geschaffen ist. Dies sind die *hairy micelles*, die *crew-cut micelles* und die *amphiphilen* Mizellen (Abbildung 3.4).



**Abbildung 3.4.** Schematische Darstellung von *hairy micelles* (links) *amphiphile* Mizellen (mitte) und *crew-cut micelles* (rechts).

Im Falle von *hairy micelles* sind die löslichen Blöcke des Copolymeren viel länger als die unlöslichen Blöcke ( $N_A \ll N_B$ ). Damit wird die Größe der Mizelle in guter Näherung ausschließlich von der Dimension der Korona bestimmt. Bei *crew-cut micelles* liegt der Fall genau entgegengesetzt. Hier ist  $N_A \gg N_B$ , und daher die Größe der Mizelle ausschließlich von der Größe des Kernes abhängig. Der dritte Typus ist bekannt als *amphiphile* Mizelle, die nach der Theorie von ZHULINA und BIRSHTEN<sup>[76]</sup> zwischen den beiden Extremfällen liegt. Demnach lassen sich z.B.

durch Variation der Blocklänge  $N_A$  alle drei charakteristischen Mizelltypen von *hairy-* über *amphiphile-* zu *crew-cut micelles* durchschreiten.

Die Abhängigkeit der Aggregatparameter  $R$  und  $Z$  vom Polymerisationsgrad  $N$  läßt sich für binäre Systeme im SSL wie folgt zusammenfassen:<sup>[76-79]</sup>

$$Z \sim N^{4/5} \quad \text{hairy micelle} \quad (3.4)$$

$$Z \sim N^1 \quad \text{crew-cut micelle} \quad (3.5)$$

$$Z \sim N^2 \quad \text{amphiphile Mizelle} \quad (3.6)$$

und

$$R \sim N^{3/5} \quad \text{hairy micelle} \quad (3.7)$$

$$R \sim N^{2/3} \quad \text{crew-cut micelle} \quad (3.8)$$

$$R \sim N^1 \quad \text{amphiphile Mizelle} \quad (3.9)$$

*Scaling* Theorien für kompliziertere Aggregate aus Blockcopolymeren existieren bislang in nur unzureichendem Maße<sup>[34,39]</sup> und sind gerade deshalb Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten.<sup>[80]</sup>

Als Besonderheit mikroseparierter Phasen sind die unimolekularen Mizellen zu verstehen (siehe Kapitel 3.3, Seite 55). Solche Mizellen sind resistent gegenüber den vorherrschenden physikalischen und chemischen Bedingungen der Hydrothermalsynthese, weshalb dieser Mizelltyp als SDA Vorteile bietet. Darüber hinaus läßt sich die Architektur und die Dimension der unimolekularen Mizelle mit 'lebend'/kontrollierten Polymerisationstechniken gezielt einstellen. Die Synthese unimolekularer Mizellen mit 'lebend'/kontrollierten Polymerisationstechniken ist das Hauptziel der vorliegenden Arbeit. Daher soll zunächst ein Überblick über die zu Verfügung stehenden 'lebend'/kontrollierten Polymerisationstechniken gegeben werden. Im Anschluß daran werden unimolekulare Mizellen ausführlich behandelt.

### 3.2 Kontrollierte Polymerisationstechniken

Unimolekulare Mizellen sind im weitesten Sinne amphiphile Makromoleküle komplexer Architektur. Eine der universellsten und gleichzeitig einfachsten Methoden Makromoleküle darzustellen ist die freie radikalische Polymerisation. Sie ist relativ unempfindlich gegenüber Verunreinigungen und vielseitig in ihrer Anwendbarkeit auf Monomere. Leider ist es mit der freien radikalischen Polymerisation nicht möglich, Polymere mit eng verteilten Molekulargewichten (Polydispersität, PD) oder komplexen Architekturen (z.B. Sterne) herzustellen. Für den Aufbau solch komplexer Architekturen sind lebende Polymerisationstechniken nötig, in denen das aktive Kettenende keinen Abbruchreaktionen unterliegt. So sind durch Verwendung von speziellen Initiatoren bzw. durch Reaktion der Kettenenden diverse Architekturen zugänglich.<sup>[29]</sup> Damit lassen sich zudem gezielt Molekulargewichte einstellen und enge Molekulargewichtsverteilungen erreichen.

Derzeit stehen dem Polymerchemiker lebend ionische und 'lebend'/kontrollierte radikalische (LFRP) Polymerisationstechniken zur Verfügung. Diese lassen sich wiederum in lebend anionische<sup>[81]</sup> und lebend kationische,<sup>[82]</sup> bzw. in *nitroxide-mediated* (NMP),<sup>[83]</sup> *reversible addition fragmentation transfer* (RAFT)<sup>[84]</sup> und *atom transfer radical polymerization* (ATRP)<sup>[85,86]</sup> unterteilen.

Mit der lebend anionischen Polymerisation<sup>[81]</sup> können Makromoleküle mit außergewöhnlich enger Molekulargewichtsverteilung gebildet werden. Diese Technik ist aber gleichzeitig sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen. So können zum Beispiel Spuren von Wasser im Reaktionsgefäß die aktiven anionischen Kettenenden absättigen und damit die Polymerisation terminieren. Damit einhergehend ist der synthetische Aufwand bezüglich Reinheit und Sorgfalt außerordentlich hoch. Es muß unter absolut wasser- und sauerstofffreien Bedingungen und mit hochreinen Reagenzien gearbeitet werden.

Da die lebend anionische Polymerisation in der vorliegenden Arbeit nicht angewandt wurde, soll auf eine eingehende Darstellung verzichtet werden. Dem interessierten Leser sei der Übersichtsartikel von HADJICHRISTIDIS<sup>[29]</sup> empfohlen, in dem diese Technik ausführlich beschrieben wird.

### 3.2.1 'Lebend'/kontrollierte radikalische Polymerisationen

Aus dem Wunsch heraus, über die radikalische Polymerisation Kontrolle zu erlangen, wurden die 'lebend'/kontrollierten radikalischen Polymerisationen (LFPR) entwickelt.<sup>[19]</sup> Die Besonderheit an der LFRP ist die reversible Abbruchreaktion des radikalischen Terminus der wachsenden Kette mit einem definierten Reagenz. Dies erlaubt ein langsames aber simultanes Wachstum aller Ketten und trägt so zu einer engen Molekulargewichtverteilung bei. Sämtliche LFRP gehorchen idealerweise den folgenden Kriterien:<sup>[19]</sup>

1. Der Polymerisationsgrad ( $P_n$ ) wird bestimmt durch das Verhältnis an verbrauchtem Monomer ( $\Delta[M]$ ) und der Initiatorkonzentration  $[I]_0$ :

$$P_n = \Delta[M]/[I]_0 \quad (3.10)$$

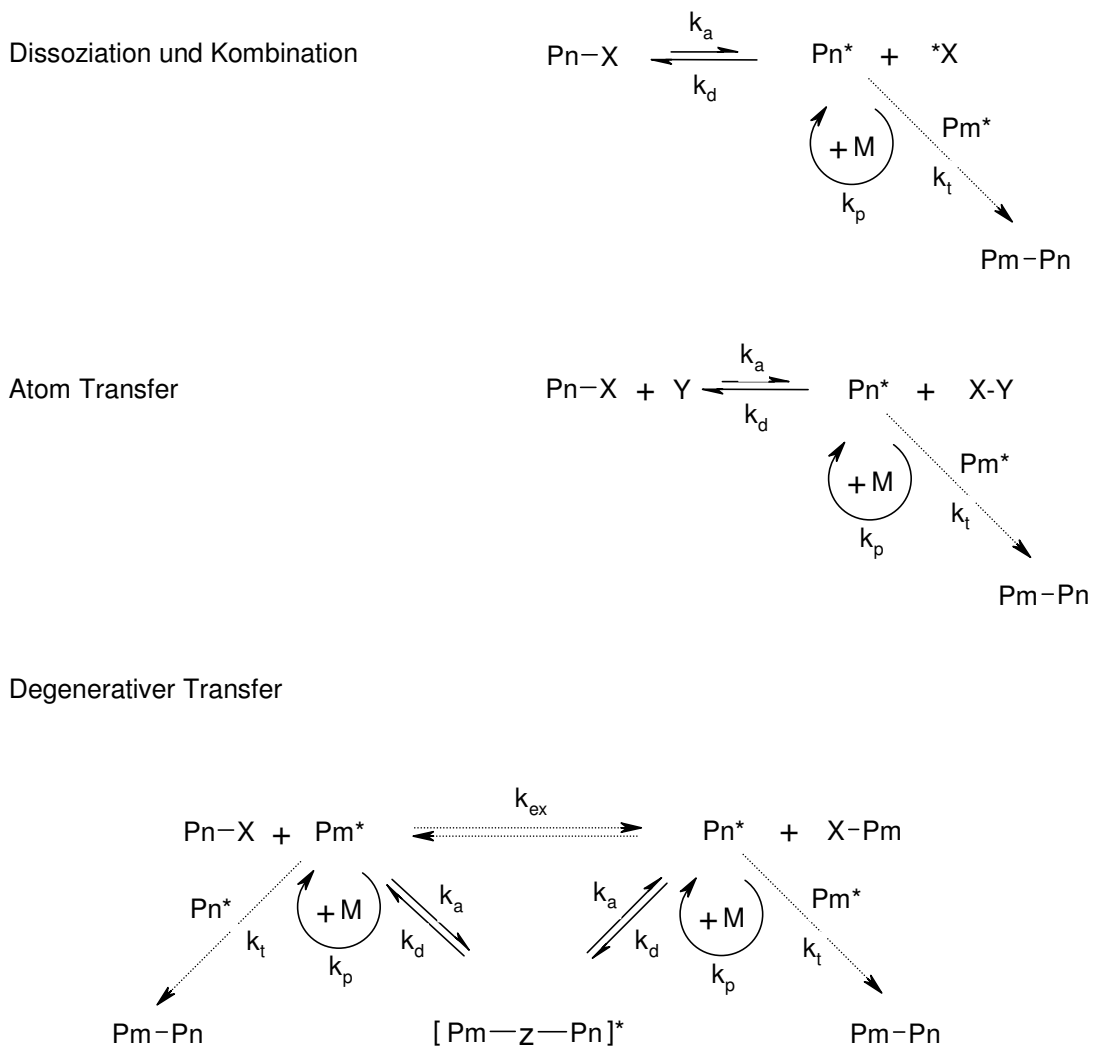
2. Das Molekulargewicht wächst linear mit dem Umsatz. Ist das Molekulargewicht geringer als die Gleichung (3.10) vorhersagt, so liegt möglicherweise eine ineffiziente Initiierung vor.

3. Die Reaktion besitzt eine Kinetik erster Ordnung bezüglich der Monomerkonzentration. Die halblogarithmische Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit ( $\ln[M]_0/[M]_t$  vs. Zeit) ist daher linear. Abweichungen von diesem Verlauf, wie z.B. eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit verraten langsame Initiierung. Im Gegensatz dazu bewirken die Deaktivierung des Katalysators oder Terminierungsreaktionen eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit.

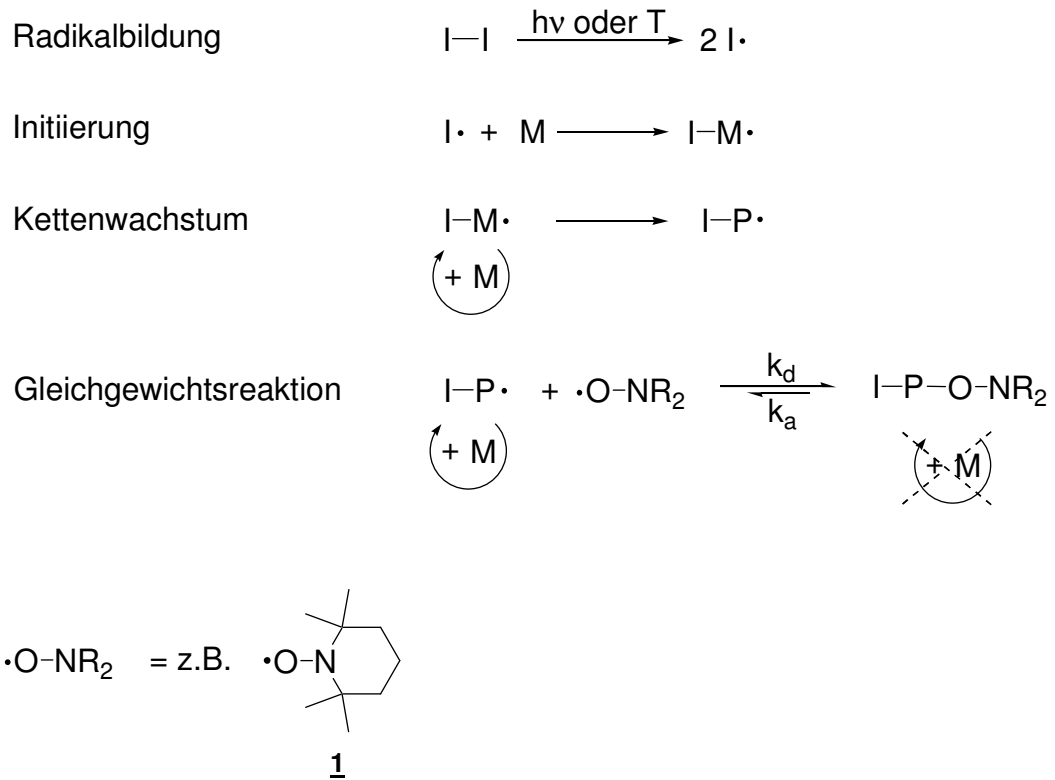
4. Die Polydispersität (PD bzw.  $M_w/M_n$ ), sollte sich im Lauf des Umsatzes verringern. Zu Beginn der Polymerisation hat sich das Gleichgewicht zwischen aktiver Kette und schlafender Spezies noch nicht optimal eingestellt. Erst wenn alle Ketten im Gleichgewicht liegen, erfolgt gleichmäßiges Kettenwachstum.

5. Die niedrigste PD, die mit konventioneller radikalischer Polymerisation erreichbar ist, liegt bei  $PD = 1.5$ .<sup>[19]</sup> PDs für die LFRP sollten daher, wenn gute Kontrolle über die Reaktion vorherrscht, deutlich unter diesem Grenzwert liegen.

Mechanistisch gesehen lassen sich die LFRPs in drei Klassen einteilen (Abbildung 3.5). Über den Mechanismus der Dissoziation/ Kombination reagiert ein stabiles Radikal X (z.B. ein Nitroxidradikal) mit der wachsenden Polymerkette zur schlafenden Spezies. Dies ist der Mechanismus dem z.B. die NMP folgt. Für den Atom Transfer bedient man sich eines Übergangsmetallkatalysators Y, der mit einem geeigneten Terminus X (meist ein Halogen) reagieren kann und so die Kette reaktiviert. Mit der RAFT existiert eine erfolgreiche Methode, die nach dem degenerativen Kettentransfer arbeitet.



**Abbildung 3.5.** Drei prinzipielle Mechanismen für LFRPs.<sup>[19]</sup>



**Abbildung 3.6.** Schematische Darstellung des Mechanismus der NMP (M = Monomer, P = Polymer, I = Initiator und  $\cdot ONR_2$  = Nitroxid Agenz; **1** = TEMPO).<sup>[19]</sup>

Die *nitroxide-mediated* Polymerisation (NMP) wird analog zur freien radikalischen Polymerisation mit einem geeigneten Initiator (I-I)<sup>i</sup> gestartet (Abbildung 3.6). Dieser zerfällt bei einer definierten Temperatur oder durch Bestrahlung und reagiert radikalisch mit einem Monomer M. Die wachsende Kette wird vom stabilen Radikal, beispielsweise einer Nitroxidverbindung, abgesättigt und in eine inaktive Kette ('schlafende' Spezies) überführt. Die universellste und daher am häufigsten verwendete Nitroxidverbindung ist das 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy **1** (TEMPO). Die Absättigungsreaktion ist reversibel, so daß es während der Polymerisation zur homolytischen Abspaltung der Nitroxidverbindung kommt. Damit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen einer aktiven, wachsenden Polymerkette und einer inaktiven 'schlafenden' Spezies ein. In diesem Gleichgewicht sind die Geschwindigkeitskonstanten der Absättigungsreaktion  $k_d$  viel kleiner, als die der homolytischen Abspaltung ( $k_a$ ) des Radikalfängers<sup>ii</sup>  $\cdot O-NR_2$  von der Polymerkette ( $k_a \ll k_d$ ).<sup>[87]</sup> Als Konsequenz liegt das Gleichgewicht zwischen aktiver

<sup>i</sup> Dies können beispielsweise Azoisobuttersäuredinitril (AIBN) oder Dibenzoylperoxid (BPO) sein.

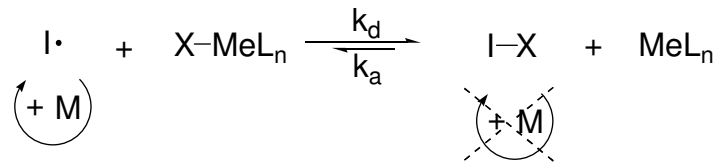
<sup>ii</sup> Durch die Fähigkeit des stabilen Radikals  $\cdot O-NR_2$  mit einer wachsenden radikalischen Polymerkette reversibel reagieren zu können, ohne dabei selber neue Ketten zu initiieren, wirkt z.B. TEMPO als Radikalfänger.

und 'schlafender' Spezies auf Seiten der 'schlafenden' Kette. Dadurch wird die Konzentration der freien radikalischen Polymerketten erheblich abgesenkt und Terminierungsreaktionen zurückgedrängt. Damit lassen sich definierte Polymerisationsgrade einstellen und enge Molekulargewichtverteilungen erreichen. Am Ende der Polymerisation sind alle Ketten mit der Nitroxidverbindung terminiert, so daß dieses Polymer beispielsweise als Makroinitiator für eine Blockcopolymerisation eines weiteren Monomers verwendet werden kann.<sup>[87]</sup>

Die *atom transfer radical polymerization* (ATRP) basiert ebenfalls auf dem Gleichgewicht zwischen einer aktiven und einer 'schlafenden' Polymerkette. Die ATRP ist ein Multikomponentensystem und vom Monomer, Initiator, Halogen, Übergangsmetall, Liganden und Lösemittel abhängig. Sie folgt, wie der Name bereits verrät, dem Mechanismus des Atom Transfers. Die Atomtransferreaktion ist schon seit 1945 als KHARASH-Addition bekannt, wurde aber erst 1995 auf die Polymerisation übertragen.<sup>[85,86]</sup> Seither sind unzählige Veröffentlichungen vieler Autoren zu diesem Themenkomplex erschienen, inklusive eines Handbuchs und zweier Übersichtsartikel,<sup>[19,88,89]</sup> in denen diese neue Technik ausführlich dokumentiert wurde.

Die Besonderheit an der ATRP ist, daß die Kontrolle über die Polymerisation über einen Atom Transfer erfolgt. Der ATRP-Mechanismus ist in Abbildung 3.7 schematisch dargestellt. Demnach wird ein radikalisches Zentrum durch die homolytische Abspaltung eines Halogenatoms gebildet. Das Halogen bindet dabei reversibel an einen Übergangsmetallkomplex ( $\text{MeL}_n$  in Abbildung 3.7) und reduziert das Metall über einen *Single Electron Transfer*. Das radikalische Zentrum reagiert mit Monomeren und bildet die polymere Kette. Dieses radikalische Kettenwachstum erfolgt solange, bis das Halogenatom aus dem Übergangsmetallkomplex fragmentiert und das radikalische Kettenende reversibel terminiert.





**Abbildung 3.7.** Schematische Darstellung des ATRP-Mechanismus.<sup>[19]</sup>  
 $\text{I}\cdot$  = radikalische Spezies (z.B. zerfallener Initiator oder wachsende Polymerkette);  
 $\text{L}_n$  = Ligand (z.B. bpy, dNbpy,  $\text{Me}_6\text{TREN}$  etc.);  $\text{M}$  = Monomer (z.B. Styrol);  
 $\text{Me}$  = Übergangsmetall (z.B. Cu, Ru, Ni, Fe, etc.);  $\text{X}$  = Halogen (z.B. Cl oder Br);  
 $k$  = Geschwindigkeitskonstanten der Deaktivierung ( $k_d$ ) und Aktivierung ( $k_a$ ).

Wie bei der NMP auch, ist der wichtigste Aspekt zum Gelingen einer ATRP ein schneller Verlauf des Deaktivierungsschrittes ( $k_d \approx 10^{7\pm 1} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) in der Gleichgewichtsreaktion.<sup>[19]</sup> Zu langsame Deaktivierungen ( $k_d \ll k_p$ ) führen zu unerwünschten Radikalkopplungsprozessen und letztlich zu einer konventionellen unkontrollierten freien radikalischen Polymerisation.

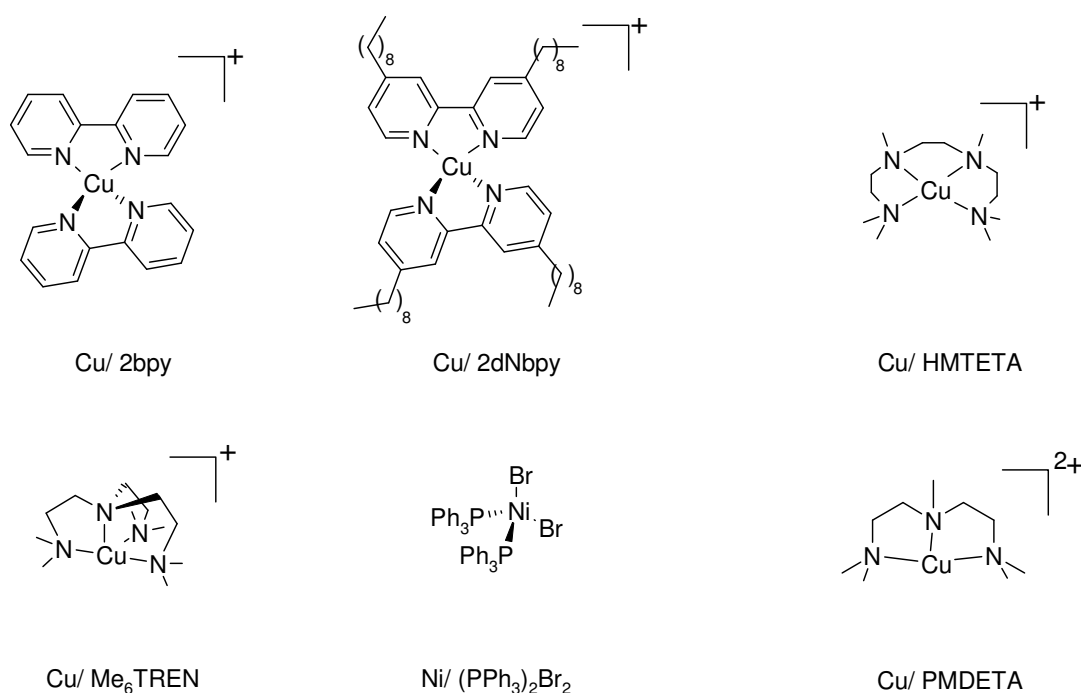
Die Komponenten des ATRP-Systems müssen daher sorgfältig aufeinander abgestimmt sein. Für den Initiator ist es z.B. vorteilhaft strukturelle Verwandtschaft mit dem Monomer zu besitzen. Damit wird eine genügend hohe Affinität des Initiators zum Monomeren gewährleistet und die Initiationseffektivität optimal eingestellt.

Das Übergangsmetall hingegen muß einen Komplex ausbilden können, in dem es zwischen seiner reduzierten und seiner oxidierten Form wechseln kann. Dieser Redoxvorgang beruht auf einem *Single Electron Transfer* mit dem aufzunehmenden Halogen aus dem Initiator bzw. der halogenterminierten Polymerkette. Damit limitiert sich die Auswahl der Metalle auf solche, die einen Einelektronenübergang ermöglichen.

Das eingesetzte Übergangsmetall beeinflusst im Weiteren die Wahl des Liganden. Die Hauptrolle des Liganden ist, das Redoxpotential sowie die Halogenophilie des Metallzentrums optimal für die ATRP zu justieren und das Übergangsmetallsalz im organischen Medium zu lösen. Damit kontrollieren Liganden in erheblichen Maße das ATRP-Gleichgewicht zwischen 'schlafender' und aktiver Spezies. Ein essentielles Kriterium für den Ligand ist, daß er mit dem Übergangsmetall einen starken Komplex bildet der gleichzeitig genügend flexibel ist, das Halogen aus dem Initiator bzw. dem 'schlafenden' Polymeren durch Aufweitung

seiner Koordinationssphäre kurzfristig anzubinden. Gute  $\sigma$ -Donoren und  $\pi$ -Akzeptoren stabilisieren das Übergangsmetall in seiner reduzierten Oxidationsstufe.<sup>[90]</sup> Solche Liganden verschieben das Gleichgewicht auf die Seite der 'schlafenden' Spezies, da in diesem Fall die Bereitschaft des Übergangsmetalles das Halogen unter eigener Oxidation aufzunehmen, abgeschwächt ist. Man kann hierbei von einem langsamen System sprechen.

Verringerte katalytische Aktivität bzw. Effektivität wird auch bei starker sterischer Behinderung um das Koordinationszentrum beobachtet oder wenn der Ligand stark elektronenziehende Substituenten trägt. Für Kupfer als Übergangsmetall kommen hauptsächlich Stickstoffliganden wie z.B. Bipyridyl (bpy), Dinonylbipyridyl (dNbpy),<sup>i</sup> Hexamethyltriethyltetramin (HMTETA), Pentamethyldiethyltriämin (PMDETA) oder Tris-(2-dimethylaminoethyl)-amin (Me<sub>6</sub>TREN) zum Zuge, während für Nickel z.B. Phosphorliganden effektiv sind (Abbildung 3.8).<sup>[88,89]</sup>



**Abbildung 3.8.** Einige typische Übergangsmetallkomplexe für die ATRP.

Neben den Initiatoren, Monomeren, Metallen und Liganden spielen auch die Halogene eine wesentliche Rolle. Hier wirken auf das Gleichgewicht die Unterschiede der Bindungsstärken zwischen Kohlenstoff des Initiators bzw. der

<sup>i</sup> Der lange Alkylrest im dNbpy erhöht die Löslichkeit des Komplexes in unpolarem Medium.

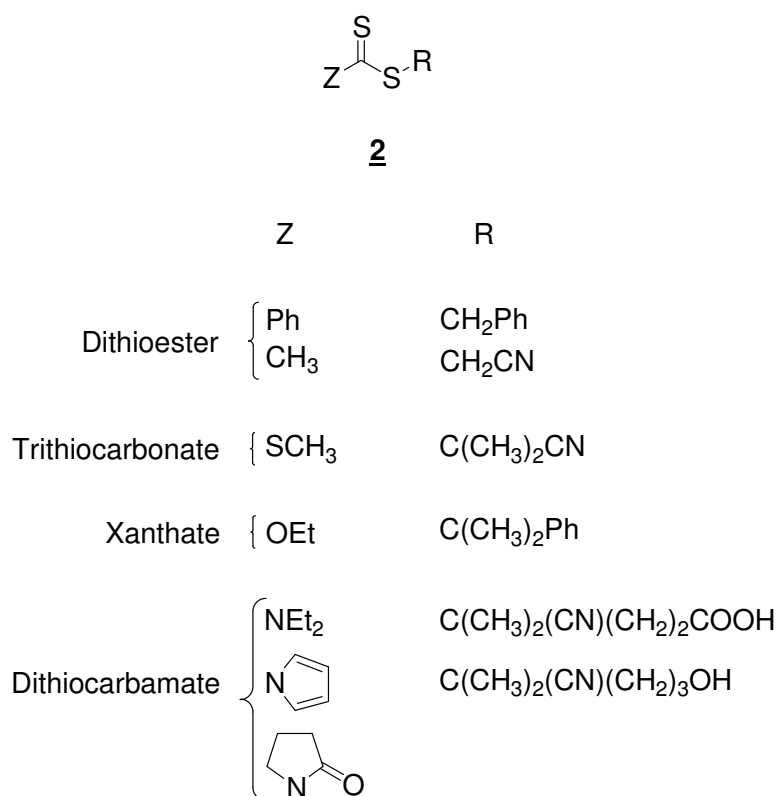
Polymerkette und dem Halogen (C-X), sowie die Bindungsstärken zwischen Halogen und Metallkomplex (Me-X) im Zusammenspiel miteinander. Die Stärke der C-X-Bindung nimmt nach der Reihenfolge  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$  ab. Als Konsequenz steigt die Reaktivierbarkeit der Kette von  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ . Die Aufnahmefähigkeit des Komplexes für ein Halogen ist ebenfalls vom Halogen abhängig. Ein kleines Halogen kann besser mit dem Koordinationszentrum wechselwirken, als ein großes, denn für ein vergleichsweise kleines Halogen muß die Koordinationssphäre weniger stark aufgeweitet werden. Bezüglich des Halogens nimmt die Bindungsstärke  $\text{L}_n\text{Me-X}$  in der Reihenfolge  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$  ab.

Aus dem Zusammenspiel zwischen den C-X und  $\text{L}_n\text{Me-X}$  Bindungsstärken resultiert eine Differenz für jedes einzelne Halogen/ Komplexsystem. Die Differenz zwischen den Bindungsstärken C-X und  $\text{Cu(II)X}$  ist für Brom als Halogen  $\Delta G = 13 \text{ kcal/mol}$ , während sich für Chlor als Halogen eine Differenz von  $\Delta G = 14 \text{ kcal/mol}$  ergibt.<sup>[19]</sup> Durch diesen geringfügigen Unterschied ist es mit Br-Systemen möglich, ATR-Polymerisationen bei geringeren Temperaturen auszuführen. Das ist ein Vorteil gegenüber Cl-Systemen, denn bei niedrigen Temperaturen finden Abbruchreaktionen oder thermische Autoinitiierungen in weit geringerem Maße statt. Allerdings neigen Bromsysteme zu HBr-Eliminierungen, die durch polare Lösemittel sogar noch gefördert werden.<sup>[91]</sup> Zudem können vermehrt Abbruchreaktionen bei Systemen mit langsamer Polymerisationsgeschwindigkeit auftreten und damit einen gewissen Verlust an Kontrolle herbeiführen.<sup>[92]</sup> Iodide sind aufgrund ihrer zu geringen Stabilität im Übergangsmetallkomplex und der zu geringen Deaktivierungsrate der Polymerkette für die ATRP meist ungeeignet und finden deshalb kaum Verwendung.<sup>[19]</sup>

Häufig sind Polymere oder der Katalysator in den Monomeren nicht löslich, weshalb ein geeignetes Solvens zum Einsatz kommen muß. Dieses kann allerdings HX-Eliminierungen begünstigen.<sup>[91]</sup> Daneben sind Wechselwirkungen zwischen Lösemittel und Übergangsmetallkomplex bekannt, die unter ungünstigen Umständen zur Vergiftung des Katalysators führen können.<sup>[93]</sup> Auch die Struktur des Katalysators kann sich in verschiedenen Lösemitteln ändern und beispielsweise eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zum Bulk verursachen.

Über die zahlreichen Komponenten ist eine vielfältige Einflußnahme auf die ATRP möglich. Daher läßt sich eine gegebene Polymerisation zielgerecht einstellen, ist jedoch u.U. sehr zeitaufwendig in ihrer Optimierung.

Die Methode des *reversible addition-fragmentation transfer* (RAFT) ist die jüngste der bisher bekannten LFRPs. Sie wurde mit der Polymerisation von Styrol unter Verwendung von schwefelorganischen Verbindungen von CHIEFARI et al. 1998 zum ersten Mal beschrieben.<sup>[84]</sup> Ähnlich wie bei der NMP und der ATRP wird dabei durch Zugabe einer Zusatzkomponente Kontrolle über die radikalische Polymerisation erlangt. Der Unterschied zu den anderen erwähnten LFRPs besteht allerdings darin, daß sich kein Gleichgewicht zwischen einer aktiven und einer 'schlafenden' Spezies ausbildet. Vielmehr gelingt über eine schnelle Additions- und Fragmentierungsreaktion mit dem Additiv das gleichmäßige Kettenwachstum. Der Zusatz im Falle der RAFT ist das Kettenübertragungsagens (CTA)<sup>i</sup> mit der allgemeinen Struktur **2** (Abbildung 3.9).

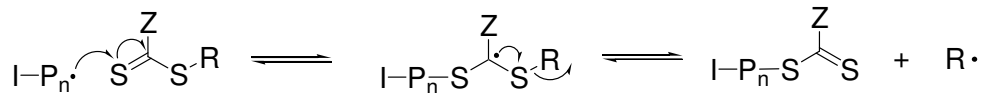


**Abbildung 3.9.** Allgemeine Struktur des CTA bei der RAFT mit Beispielen für effektive Substituenten.<sup>[94]</sup>

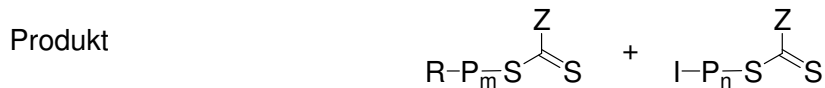
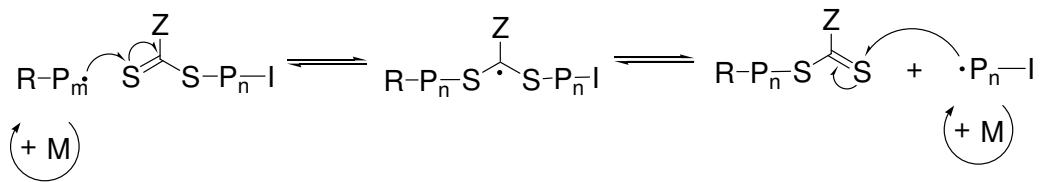
<sup>i</sup>CTA = chain transfer agent



Addition an das CTA



RAFT Gleichgewicht



**Abbildung 3.10.** Mechanismus der RAFT Polymerisation mit Dithiocarbonylagenzien als CTA.<sup>[94]</sup>

Die Radikalbildung, Initiierung und das erste Kettenwachstum der RAFT verläuft analog der konventionellen freien radikalischen Polymerisation (Abbildung 3.10). Während des Kettenwachstums kann allerdings die radikalische Polymerkette an das CTA addieren. Dabei wird über eine radikalische Zwischenstufe, in welcher der Thiocarbonylkohlenstoff das Radikal trägt, ein neues Radikal  $R\cdot$  fragmentiert und weiteres Monomer polymerisiert (Abbildung 3.10, Reinitiierung). Während der Polymerisation kommt es wiederholt zur Addition der wachsenden Ketten an das

CTA. Dabei entstehen ständig dimere Zwischenstufen<sup>1</sup>, welche permanent und schnell zerfallen und jeweils eine radikalische Kette ausstoßen. Damit finden die Deaktivierungen und Aktivierungen der Polymerketten zum gleichen Zeitpunkt statt, wodurch sich eine konstante Radikalkonzentration einstellt. Mit anderen Worten: Die Polymerisation befindet sich in einem Gleichgewichtszustand, wobei das gleichmäßige Kettenwachstum durch den dimeren Zwischenzustand gewährleistet ist. Ist die Polymerisation beendet, so enthält die weit überwiegende Mehrheit der Polymerketten  $P_n$  bzw.  $P_m$  die Thiocarbonylkomponente als Endgruppe (siehe Produkte in Abbildung 3.10).<sup>[84]</sup>

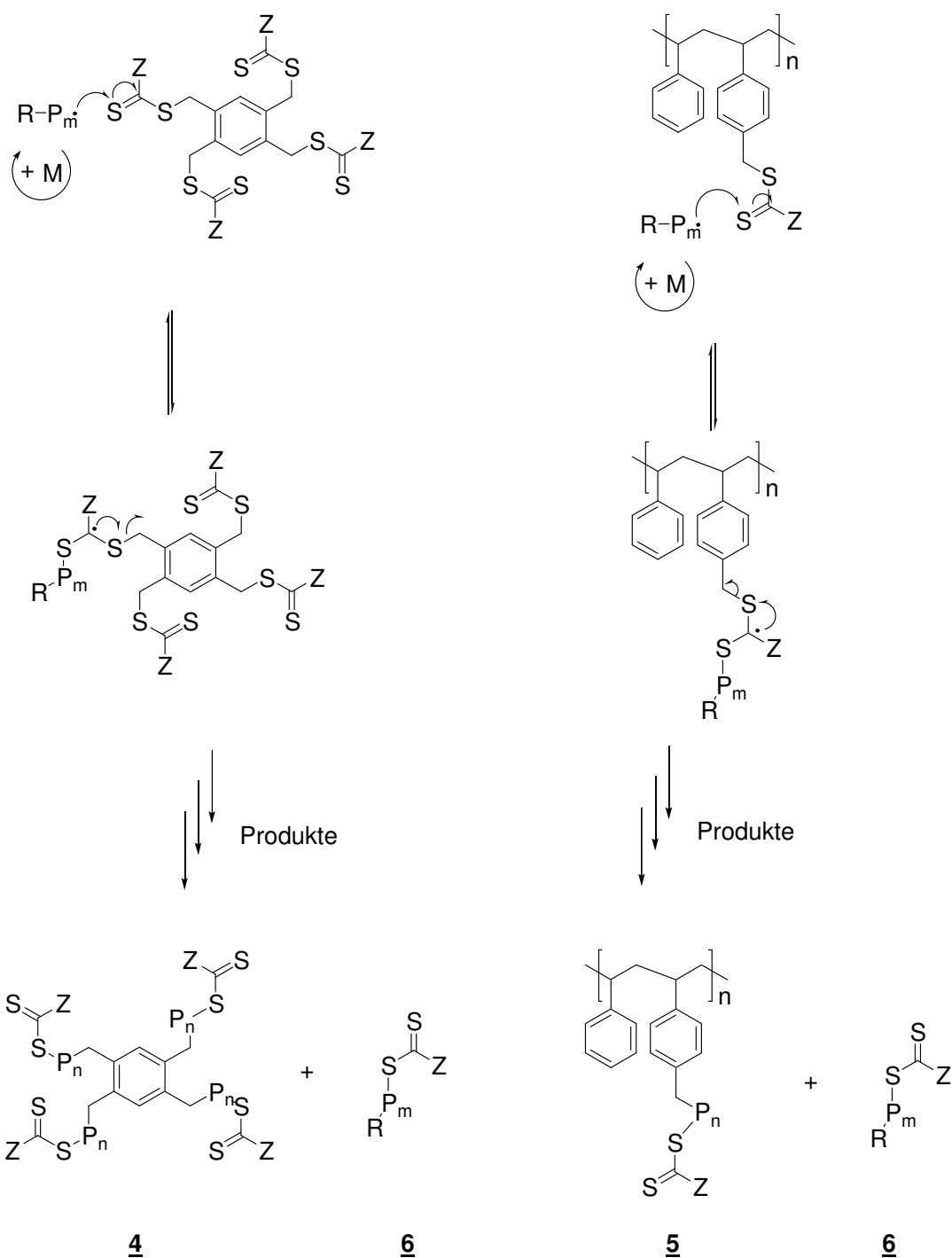
Für einen wohldefinierten RAFT Prozeß muß die Kettentransferaktivität des CTA ausreichend hoch sein. Damit stellen sich spezifische Anforderungen an die Substituenten des CTA. Zum einen muß die Doppelbindung in der Thiocarbonylverbindung ausreichend reaktiv sein, damit ein Radikal reversibel an den Schwefel anbinden kann. Während dieser Addition muß ein Radikal auf den Kohlenstoff des Thiocarbonyls übertragen werden. Dies erfolgt um so leichter, je aktivierender bzw. radikalstabilisierender der Einfluß der Z-Gruppe im CTA ist. Um weiteres Monomer zur Polymerisation zu bringen muß R eine gute homolytisch abspaltbare Abgangsgruppe sein, und gleichzeitig einen effektiven Initiator für die darauffolgende Polymerisation weiterer Monomere darstellen. Eine Fülle an Substituenten wurde bezüglich ihres Einflusses auf die Kettentransferaktivität für viele Monomere untersucht. Mit geeigneten Gruppen am CTA lassen sich neben Styrol auch Methacrylate, Acrylate, Acrylamide und Vinylester per RAFT polymerisieren.<sup>[95]</sup>

Die Vielseitigkeit der RAFT schürte früh die Hoffnung, den Prozeß auf die Herstellung komplexerer Polymerarchitekturen ausdehnen zu können. Für eine Reihe an Comonomeren sind Beispiele für statistische, Gradienten- sowie Di- und Triblockcopolymeren bekannt.<sup>[94]</sup> Im Falle der Herstellung von Blockcopolymeren und anderen komplexen Molekülarchitekturen (Sterne, etc.) muß allerdings auf ein wesentliches Problem bei der RAFT mit den gebräuchlichen Dithiocarbonylverbindungen hingewiesen werden. Im RAFT-Gleichgewicht mit konventionellen CTA, (d.h. mit einer gut homolytisch spaltbaren Abgangsgruppe R), sind beide Polymerketten  $P_n$  und  $P_m$  in der dimeren Zwischenstufe gleichermaßen am CTA gebunden. Die Wahrscheinlichkeit zu fragmentieren ist für beide Ketten  $P_n$  und  $P_m$

---

<sup>1</sup> Diese Zwischenstufe entspricht der Kombination zweier wachsenden Ketten zu einem Thiocarbonyldimer.

äquivalent. Daraus ergibt sich zwangsläufig, daß beide u.U. ungleiche  $P_n$ - und  $P_m$ -Fragmente in äquivalenter Wahrscheinlichkeit mit dem CTA terminiert vorliegen und damit als  $P_n$ -CTA bzw.  $P_m$ -CTA nebeneinander im Gesamtpolymer coexistieren (vgl. Produkte in Abbildung 3.10). Bei Synthesen komplexer Polymerarchitekturen würde das u.U. zu undefinierten Polymergemischen führen (Verbindungen **4** und **6** sowie **5** und **6** in Abbildung 3.11). Demnach ist es für die Darstellung komplexer Strukturen essentiell die adäquate Reaktivität des CTA einzustellen. Das CTA muß bevorzugt zur Fragmentation derjenigen Polymerkette neigen, welche die komplexe Architektur ausbilden soll. Damit läßt sich die Bildung von Homopolymeren weitestgehend unterdrücken. Beispielsweise sind mit den in Abbildung 3.11 gezeigten multiplen Dithiocarbonylverbindungen z.B. sternförmige Polymere oder Graftcopolymere nach der RAFT-Methode synthetisierbar.<sup>[96,97]</sup>



### sternförmige Polymere

### Graftcopolymere

**Abbildung 3.11.** Zwei mögliche Wege zur Synthese von jeweils sternförmigen Polymeren und Graftcopolymeren via RAFT ( $\text{Z} = \text{Ph}$ ).<sup>[96,97]</sup>

Die von CHONG et al.<sup>[96]</sup> synthetisierten sternförmigen Polymere weisen zum Teil relativ geringe Polydispersitäten ( $\text{PD} < 1.5$ ) auf, wenn eine 4-fach funktionelle sternförmige Thiocarbonylverbindung als CTA verwendet wird. Allerdings treten bei



dieser Polymerisation auch Stern-Stern-Kopplungen als Nebenreaktionen auf und verschlechtern so die Einheitlichkeit des Produktes.

Die von QUINN et al.<sup>[97]</sup> entwickelten CTA auf Basis von Poly(styrol-*co*-4-chlor-methylstyrol) (PS-*co*-P4CMS) führen zu Graftcopolymeren. Die zu dieser Studie veröffentlichten GPC-Kurven zeigen allerdings deutlich multimodale Molekulargewichtsverteilungen als Zeichen uneinheitlicher Polymergemische.

Daher ist als Resümee zu ziehen, daß komplexe Polymerarchitekturen, wie wohldefinierte Stern- oder Graftcopolymere, über RAFT nicht ohne umfassende Entwicklung eines geeigneten CTAs darstellbar sind und dieser Technik somit Grenzen gesetzt sind.

Alle drei LFRP-Techniken (NMP, RAFT und ATRP) besitzen Vor- wie Nachteile. Einige davon wurden in Tabelle 3.4 zur Übersicht zusammengestellt. Beispielsweise besitzt die NMP eine sehr einfache Syntheseführung, wobei z.B. für die Styrolpolymerisation verhältnismäßig hohe Temperaturen verwendet werden müssen und damit Autoinitiierung in verstärktem Maße stattfinden kann. Die ATRP ist ähnlich simpel in ihrer Durchführung. Das Polymer muß aber durch einen weiteren Aufarbeitungsschritt vom Katalysator befreit werden. Die RAFT hingegen ist sehr universell in Bezug auf zu polymerisierende Monomer, ist aber limitiert hinsichtlich der Synthese komplexer Polymerarchitekturen.

**Tabelle 3.4.** Übersicht über eine Auswahl von Vor- und Nachteilen der drei LFRP-Techniken

Polymerisations-technik	Vorteile	Nachteile
NMP	<ul style="list-style-type: none"> <li>- sehr einfache Syntheseführung.</li> <li>- Molekulargewichte bis 100.000 g/mol erreichbar.</li> <li>- geringe PD.</li> <li>- auf Styrole und Acrylate und deren Derivate anwendbar.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- hohe Temperaturen nötig. Dies kann zu Autoinitiierung bei Styrolen führen.</li> <li>- <math>\beta</math>-H-Eliminierungen bei Methacrylaten und daher keine Reaktionskontrolle.</li> </ul>
ATRP	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reaktionsführung bei geringen Temperaturen möglich.</li> <li>- sehr geringe PD möglich.</li> <li>- im polaren wie unpolaren Medium durchführbar.</li> <li>- Emulsionspolymerisation durchführbar.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Abtrennung des Katalysators nötig und damit aufwendig in der Aufarbeitung.</li> <li>- Katalysator nicht oder schwer regenerierbar.</li> <li>- Multikomponentensystem. Die Reaktion muß exakt auf ein Polymerisationsproblem eingestellt werden.</li> </ul>
RAFT	<ul style="list-style-type: none"> <li>- milde Reaktionsbedingungen.</li> <li>- im polaren wie unpolaren Medium durchführbar.</li> <li>- für eine Vielzahl an Monomeren geeignet.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- limitierte Anwendbarkeit bei Herstellung komplexer Molekülarchitekturen.</li> <li>- Schwefelreagenzien sind toxisch und geruchsbelastend.</li> <li>- Verbleib der S-Agenzien im Polymer führt zu unerwünschten Färbung.</li> </ul>

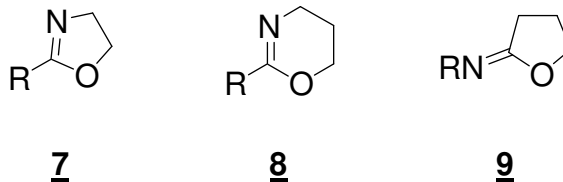
### 3.2.2 Kationisch ring-öffnende Polymerisation

Die kationisch ring-öffnende Polymerisation (CROP)<sup>i</sup> von z.B. 1,3-Oxazaverbindungen ist eine lebende Polymerisationstechnik, da die wachsenden Ketten solange reaktiv bleiben und mit weiteren Monomer reagieren können, bis sie mit

<sup>i</sup> CROP = cationic ring-opening polymerization

entsprechenden Verbindungen terminiert werden.<sup>[98,99]</sup> Damit eignet sie sich zur Synthese von definierten Polymeren und Polymerarchitekturen. Für die CROP kommen meist Systeme aus Heteroatomringen zum Einsatz.<sup>[99]</sup> Diese sind oft polar und eignen sich daher als hydrophile Gruppen für amphiphile Polymere. Die CROP ist sehr viel unempfindlicher gegenüber Verunreinigungen als die kationische Vinylpolymerisation und führt zu äußerst wohldefinierten Produkten.<sup>[98,100]</sup> In Kombination mit anderen 'lebenden'/ kontrollierten Polymerisationsmethoden eröffnet sich mit der CROP eine ganze Reihe an neuen Synthesewegen für die Darstellung unimolekularer Mizellen.

Mit der CROP lassen sich z.B. 1,3-Heteroringsysteme wie die in Abbildung 3.12 gezeigten zyklischen 1,3-Oxazaverbindungen polymerisieren. Diese Substanzen können in zwei grundlegende Klassen eingeteilt werden, in zyklische *endo*-imino Verbindungen (Abbildung 3.12, 7 u. 8) und in zyklische *exo*-imino Verbindungen (Abbildung 3.12, 9). Von diesen sind die *endo*-Strukturen, allen voran 2-Oxazolinderivate (Abbildung 3.12, 7), die am gründlichsten untersuchten Monomere.<sup>[99]</sup>

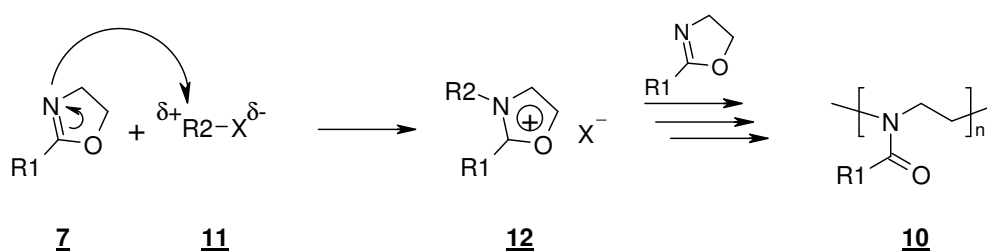


**Abbildung 3.12.** Einige 1,3-Oxazaverbindungen als Monomere für die CROP.

Die Synthese von 2-Oxazolinen ist vielfältig und variabel bezüglich des Substituenten R, wodurch die Eigenschaften der daraus herstellbaren Polymere exakt einstellbar sind.<sup>[99]</sup> Mit R = H entsteht nach CROP ein äußerst hydrophiles Polymer, während mit R = (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> ein mit steigendem n auch zunehmend hydrophobes Polymer synthetisiert werden kann. Je nach Reaktionsführung (Monomerkonzentration, Reihenfolge der Monomerzugabe, etc.) ist dadurch mit ein und derselben Polymerisationstechnik ein für bestimmte Ansprüche maßgeschneidertes Produkt zugänglich.

Die Polymerisation von substituierten wie unsubstituierten 2-Oxazolinen führt zu Poly(*N*-formylethylenimin)en (R = H) bzw. Poly(*N*-acylethylenimin)en (R = alkyl) und wurde bereits in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts von

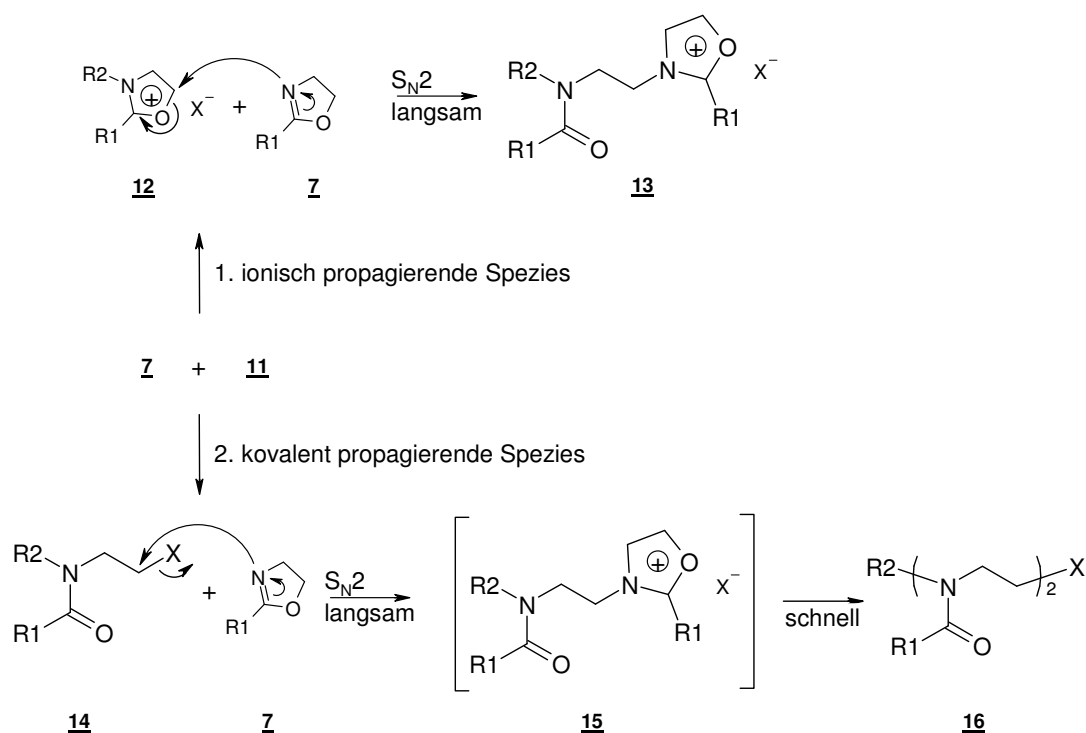
zahlreichen Autoren beschrieben und etabliert (Abbildung 3.13).<sup>[101-104]</sup> Als Initiatoren dienen typischerweise Alkylhalogenide (Verb. **11** in Abbildung 3.13, z.B. CH<sub>3</sub>I, PhCH<sub>2</sub>Cl, etc.), Lewis Säuren (z.B. BF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, etc.) und ihre Salze, oder starke protische Säuren (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, etc.) und deren Ester, Salze sowie Anhydride.<sup>[98]</sup>



R1 = H, Me, Ethyl, Ph, etc.

**Abbildung 3.13.** Kationisch ring-öffnende Polymerisation von 2-Oxazolinen.<sup>[100]</sup>

Anders als bei den herkömmlichen ionischen Polymerisationen, bei denen lediglich eine definierte, propagierende ionische Spezies existiert, müssen für die Formulierung des Mechanismus der CROP zwei Wege in Betracht gezogen werden. Dies sind die Wege über die ionisch propagierenden oder die kovalent propagierenden Spezies (Wege 1 und 2 in Abbildung 3.14).<sup>[100]</sup>

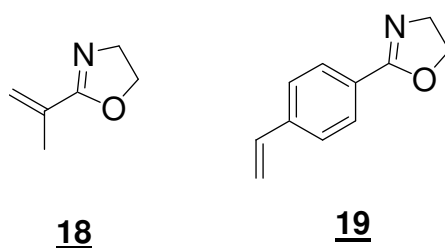


**Abbildung 3.14.** Mechanismen zur kationisch ring-öffnenden Polymerisation von 2-Oxazolinen.<sup>[100]</sup>

Nach erfolgter ring-öffnender elektrophiler Addition (Initiierung) von R2 aus dem Initiator **11** an das Stickstoffatom des 2-Oxazolins **7** wird eine propagierende Spezies **12** generiert (Abbildung 3.13 und Abbildung 3.14, 1. Weg). Diese ist entweder stabil genug, um direkt mit weiterem Monomer **7** ring-öffnend zu reagieren (ionisch propagierende Spezies **13**, Abbildung 3.14) und das Polymer bildet. Oder aber die ionische Spezies **12** ist zu kurzlebig und wird von  $X^-$  sofort abgesättigt. Es entsteht die kovalent propagierende Spezies **14** (2. Weg, Abbildung 3.14). Weiteres Monomer wird über eine  $S_N2$  Reaktion und unter Ringöffnung angekoppelt, so daß erneut eine kovalente Spezies **16** über die kurzlebige Zwischenstufe **15** entsteht. Welcher der beiden Mechanismen abläuft, hängt von der Nukleophilie des Monomers **7** und des Gegenanions  $X^-$ , den Substituenten R1 des Monomers, der Polarität des Lösemittels sowie der Polymerisationstemperatur ab.<sup>[100]</sup> So ist beispielsweise für ein 2-Oxazolin mit R1 = H die ionisch propagierende Spezies **12** bzw. **15** stabil, wenn das bezüglich des Monomeren weniger nukleophile Tosylation ( $X^- = TsO^-$ ) als Gegenanion gewählt wird. Wenn dagegen für das selbe Monomer mit einem Iodid eine nukleophilere Verbindung als Gegenanion verwendet wird, ist **12/15** instabil und der Mechanismus läuft nach dem kovalenten Wege ab. Bei einem

2-Oxazolin mit  $R = \text{CH}_3$  wiederum ist die Spezies **12/15** stabil für Tosylate, Iodide und Bromide, während Chloride über den unbeständigen Zwischenzustand **15** reagieren.<sup>[100]</sup>

Da die Ketten bei der CROP lebend im Reaktionsmedium vorliegen, sind Reaktionen die zu AB oder ABA-Blockcopolymeren führen durch sukzessive Zugabe von Monomer A und B durchführbar. Bei geeigneter Wahl eines multifunktionellen Initiators sind darüber hinaus komplexe Polymerarchitekturen zugänglich. Auch in Kombination mit anderen Polymerisationstechniken, wie z.B. der LFRP, lassen sich anspruchsvolle Polymere darstellen, da der 2-Oxazolinring unempfindlich gegenüber anionischen oder radikalischen Angriffen ist.<sup>[105,106]</sup> Beispielsweise können die 2-Oxazolinderivate **18** und **19** (Abbildung 3.15) durch sequentielle radikalische bzw. anionische und kationisch ring-öffnende Polymerisation zu Graftcopolymeren führen, deren Rückgrat aliphatischer Natur ist und deren Seitenketten aus Poly(*N*-acylethylenimin)en bestehen.<sup>[105,106]</sup>



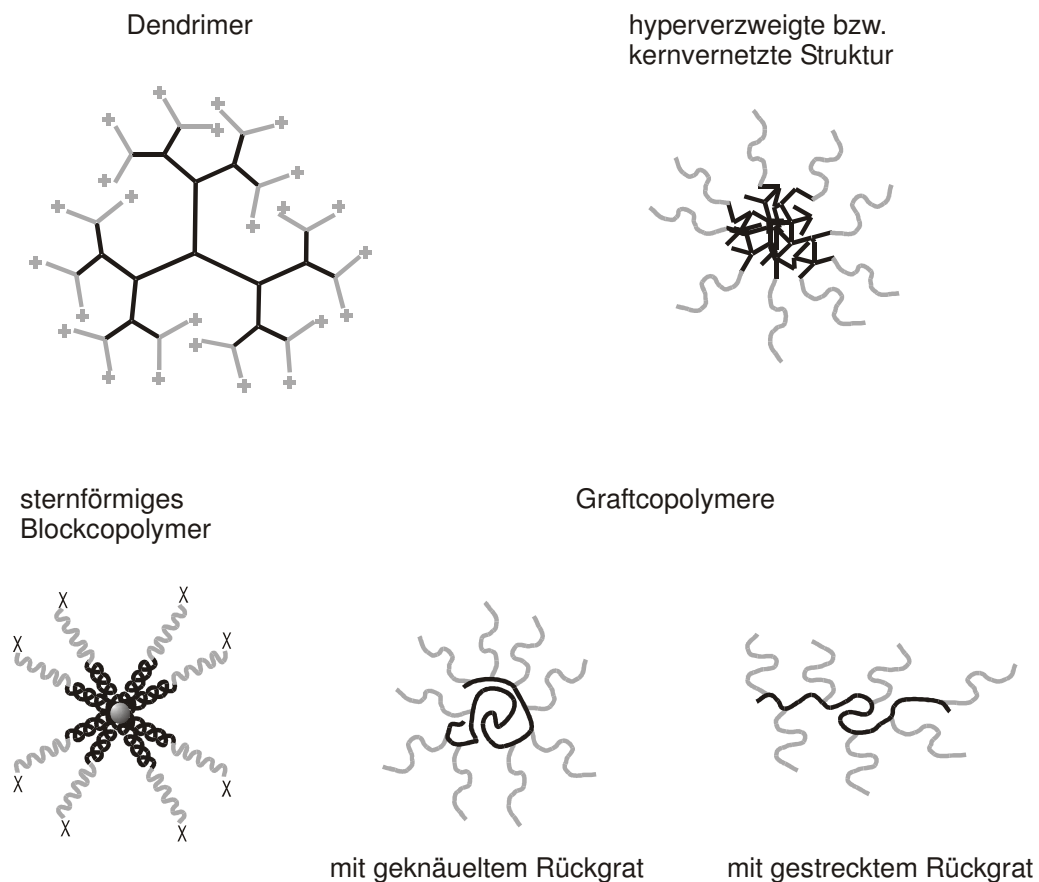
**Abbildung 3.15.** Zwei Oxazaverbindungen die nach radikalischer und ring-öffnender Technik polymerisierbar sind.<sup>[105,106]</sup>

Die Technik der CROP ist aufgrund der Unempfindlichkeit gegenüber anderen Polymerisationstechniken hervorragend zur sequentiellen Synthese von Blockcopolymeren oder komplexeren Architekturen geeignet. Dies ist ein wichtiger Aspekt bezüglich der Herstellung wohldefinierter unimolekularer Mizellen, da hierdurch eine weitere synthetische Möglichkeit besteht, hydrophile Ketten kovalent an einen hydrophoben Kern anzuknüpfen. Eine Übersicht über Mittel und Wege die dem Synthetiker zum Aufbau unimolekularer Mizellen zur Verfügung stehen, wird im folgenden Abschnitt im Detail gegeben.

### 3.3 Synthese Unimolekularer Mizellen

Charakteristikum einer unimolekularen Mizelle ist, daß die amphiphilen Molekülteile des Aggregates kovalent über ein Zentrum miteinander verknüpft sind. Durch diese chemische Verknüpfung besitzen unimolekulare Mizellen besonders hohe Stabilitäten gegenüber Temperatur, pH, Lösemittel und anderen physikalischen und chemischen Einflüssen. Anders als bei selbstorganisierten Aggregaten können einzelne Molekülteile den Verband der unimolekularen Mizelle nicht verlassen. Damit sind sie unabhängig von den teilweise komplexen Selbstaggregationsprozessen. Dieser Fakt und die Möglichkeit, die Architektur und die Dimension der unimolekularen Mizellen maßschneidern zu können, macht diesen Mizelltyp besonders interessant für die Verwendung als SDA.

Die Kern-Schale Struktur unimolekularer Mizellen kann aus unterschiedlichen Polymerarchitekturen aufgebaut werden (Abbildung 3.16).



**Abbildung 3.16.** Schematische Darstellung verschiedener Polymerarchitekturen, die als unimolekularer Mizellen agieren können. (Schwarz unterlegt: hydrophobe Ketten; grau unterlegt: hydrophile Ketten).

Dendritische Systeme, deren Oberfläche polare Gruppen tragen, können unimolekulare Mizellen ausbilden.<sup>[17,107,108]</sup> Sie sind in ihrer Struktur äußerst wohldefiniert, gleichzeitig aber wegen ihres stufenweisen Aufbaus in der Herstellung enorm aufwendig. Darüber hinaus wird derzeit die exakte Struktur typischer Dendrimere kontrovers diskutiert.<sup>[25,109-112]</sup>

Polymere mit hyperververzweigten bzw. vernetzten hydrophoben Ketten, welche an hydrophile Ketten geknüpft sind, besitzen amphiphile Eigenschaften und entsprechen ebenfalls unimolekularen Mizellen.<sup>[7,113,114]</sup> Für den Aufbau solcher Architekturen wird zunächst ein lineares hydrophiles Polymer synthetisiert. Im fortgeschrittenen Stadium der Reaktion wird dann ein di- bzw. multifunktionelles und hydrophobes Monomer (z.B. eine Divinylverbindung) hinzugegeben, wodurch ein vernetzter Kern entsteht. Die Kontrolle über diese Reaktion ist in der Regel schwierig, wodurch die Kerndimensionen schwer einstellbar und meist uneinheitlich sind. Darüber hinaus ist es unmöglich, die exakte Anzahl der hydrophilen Arme am Kern vorherzusagen. Die Konsequenz sind oftmals polydisperse Partikel.<sup>[115]</sup>

Bessere Kontrolle über die Dimension der unimolekularen Mizelle wird erreicht über die Synthese sternförmiger Blockcopolymere, deren kovalent verknüpfter und hydrophober Kern an eine hydrophile Schale gebunden ist.<sup>[7,22,116]</sup> Der Vorteil solcher Sterne ist, daß über die Zahl der initiationsfähigen Gruppen die Anzahl der Arme genau eingestellt werden kann. Darüber hinaus können die Längen der hydrophoben und hydrophilen Blöcke über das Konzentrationsverhältnis zwischen Monomer und Initiator exakt eingestellt werden. Damit lassen sich die Lösungseigenschaften und die Dimensionen der Mizelle maßschneidern.

Ferner können Graftcopolymere, deren hydrophobes Rückgrat hydrophile Seitenketten tragen, ebenfalls eine Kern-Schale-Konformation einnehmen.<sup>[27,117]</sup> Vorteilhaft an dieser Art von Makromolekül ist, daß abhängig von der Kettensteifigkeit<sup>i</sup> des Rückgrates unterschiedliche Mizellformen realisierbar sind. Ein kettensteifes Polymerrückgrat beispielsweise bildet eher zylindrische Mizellformen aus, während mit flexiblen Rückgraten sphärische Mizellen zu erwarten sind.

Die Synthese von amphiphilen Graft- und sternförmigen Blockcopolymeren basiert auf Strategien, die sich aus der Darstellung von linearen Blockcopolymeren

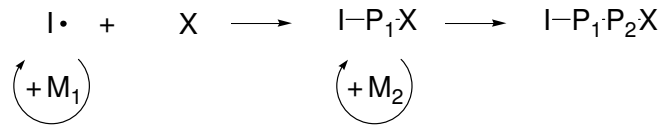
---

<sup>i</sup> kettensteife Rückgrate entstehen, wenn die Rotationsfreiheit der Kette stark eingeschränkt ist. Dies ist beispielsweise bei intramolekularen elektrostatischen Wechselwirkungen oder bei sterischen Hinderungen (z.B. hoher Graftdichte) der Fall.

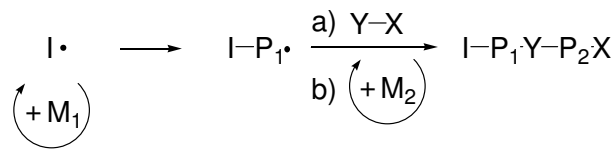


herleiten lassen. Diese lassen sich prinzipiell über die in Abbildung 3.17 gezeigten Wege synthetisieren.<sup>[87]</sup>

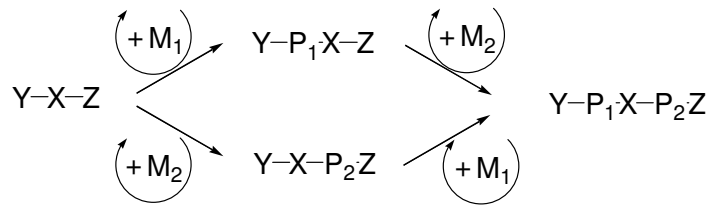
I. Blockcopolymerisation mit sukzessiver Monomeraddition



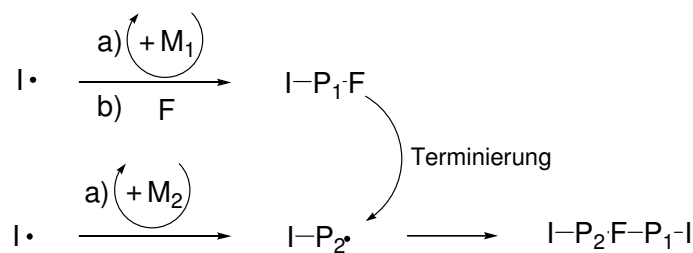
II. Blockcopolymerisation mit Termination und sukzessiver Initiierung



III. Sukzessive Blockcopolymerisation mit einem 'double-headed' Initiator



IV. Kopplung durch Termination



**Abbildung 3.17.** Schematische Darstellung prinzipieller Wege zu Blockcopolymeren.

Der erste Weg ist eine einfache sequentielle Polymerisation zweier Monomere  $M_1$  und  $M_2$  über lebend/kontrollierte Techniken, wie beispielsweise einer LFRP (Abbildung 3.17 I.). Das X ist in einem solchen Falle diejenige Verbindung, mit der man Kontrolle über die radikalische Polymerisation erlangt, z.B. Nitroxide (NMP),

Thiocarbonylverbindungen (RAFT) oder Halogene (ATRP). Diese Methode wurde bereits vielfach angewandt. So finden sich viele Beispiele zur Blockcopolymerisation unter Verwendung von 'lebend' radikalischen Polymerisationstechniken in den Übersichtsartikeln von SAWAMOTO, MATYJASZEWSKI oder HAWKER.<sup>[87-89]</sup>

Eine weitere Möglichkeit ist die lebend/kontrollierte Polymerisation eines Monomers  $M_1$ , welche bei definierten Umsätzen mit einer Verbindung Y-X über die Y-Gruppe<sup>i</sup> terminiert wird (Abbildung 3.17 II.). Die Substanz Y-X trägt mit X eine geeignete Funktionalität (z.B. ein sekundärgeladenes Halogen), um die Polymerisation von Monomer  $M_2$  zu initiieren. Als Resultat entsteht ein Blockcopolymer mit der terminierenden Funktionalität Y in seiner Mitte. Ein Beispiel eines über diesen Weg hergestellten Blockcopolymeren ist das Poly(ethylenoxid-*b*-styrol) von BOSMAN et al.<sup>[118]</sup>

Daneben bietet die Initiierung über einen sogenannten *double-headed* Initiator einen weiteren Zugang zu wohldefinierten Blockcopolymeren. Ein *double-headed* Initiator besteht aus zwei verschiedenen initiationsfähigen Funktionalitäten Y und Z. Dadurch entsteht nach sukzessiver Polymerisation ein Produkt, in dem die beiden Blöcke über die Struktur X miteinander gekoppelt sind. Die Besonderheit beim *double-headed* Initiator ist, daß mit den unterschiedlichen Funktionalitäten verschiedene Techniken für die Polymerisation von  $M_1$  und  $M_2$  angewählt werden können. Sofern sich die Reaktionen untereinander nicht stören, lassen sich  $M_1$  und  $M_2$  selektiv über einen bestimmten Mechanismus polymerisieren. Damit ist es sogar möglich, diese Strategie auf eine Ein-Topf-Reaktion auszuweiten, in der die Polymerisation von  $M_1$  und  $M_2$  nebeneinander im Reaktionsmedium abläuft, ohne sich dabei gegenseitig zu behindern. Über diese Strategie wurde beispielsweise ein Poly(styrol-*b*-caprolacton) durch Verwendung eines hydroxylsubstituierten Alkoxyamins als *double-headed* Initiator synthetisiert.<sup>[119]</sup>

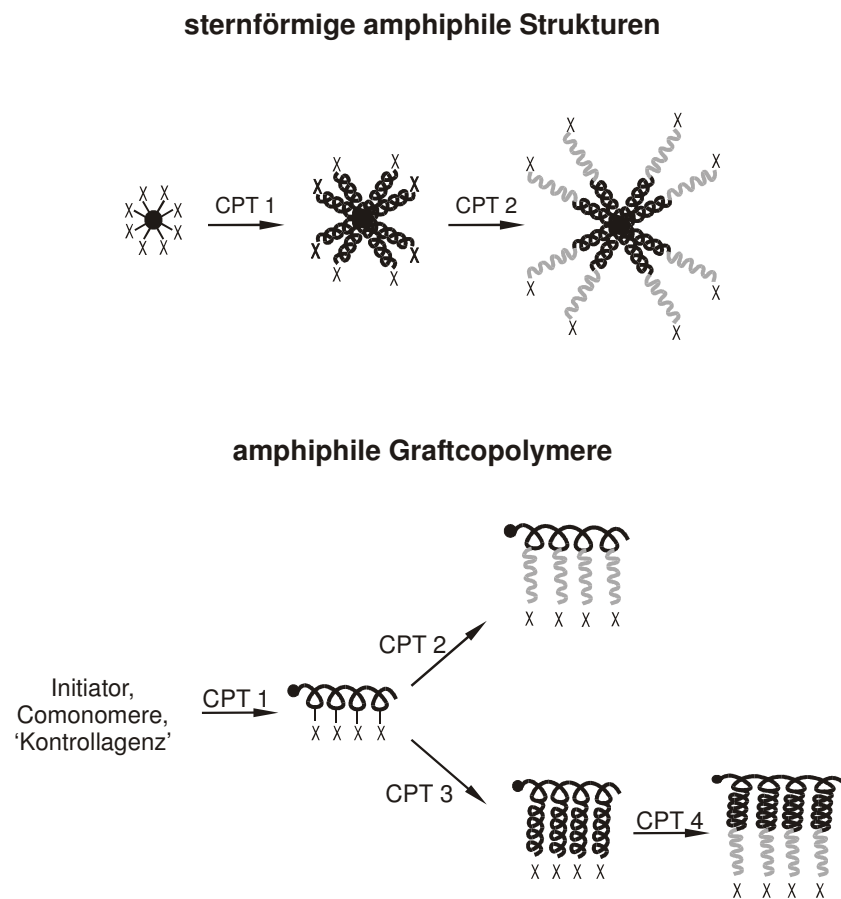
Die vierte in Abbildung 3.17 aufgezeigte Strategie führt über Kopplung durch sequentielle Termination mit einem makromolekularen Agenz ebenfalls zu Blockcopolymeren. In diesem Fall muß das makromolekulare Terminationsreagenz separat in einer Polymerisation dargestellt werden und selber mit einer geeigneten Funktionalität F terminiert werden. Diese Funktionalität muß über die Eigenschaft verfügen, erneut mit dem aktiven Ende einer zweiten wachsenden Kette (I-P<sub>2</sub>') zu reagieren. Bei dieser Terminierung wird das Polymer 1 (P<sub>1</sub>) an die wachsende Kette

---

<sup>i</sup> Diese Gruppe kann eine Doppelbindung sein, die mit der wachsenden Kette reagiert und dabei die Polymerisation abbricht.

(P<sub>2</sub>) gekoppelt. Dabei ist zu beachten, daß die stöchiometrischen Verhältnisse genau eingehalten werden und die Terminierungen vollständig verlaufen, andernfalls führt die Reaktion zu einem Polymergemisch in dem Homopolymere neben Blockcopolymeren vorliegen. Als Variante dieser Strategie ist denkbar, zwei bereits geeignet endfunktionalisierte Blöcke polymeranalog zu koppeln. Diese Reaktion besitzt bezüglich der Stöchiometrie sowie der Reinigung allerdings dieselben Nachteile.

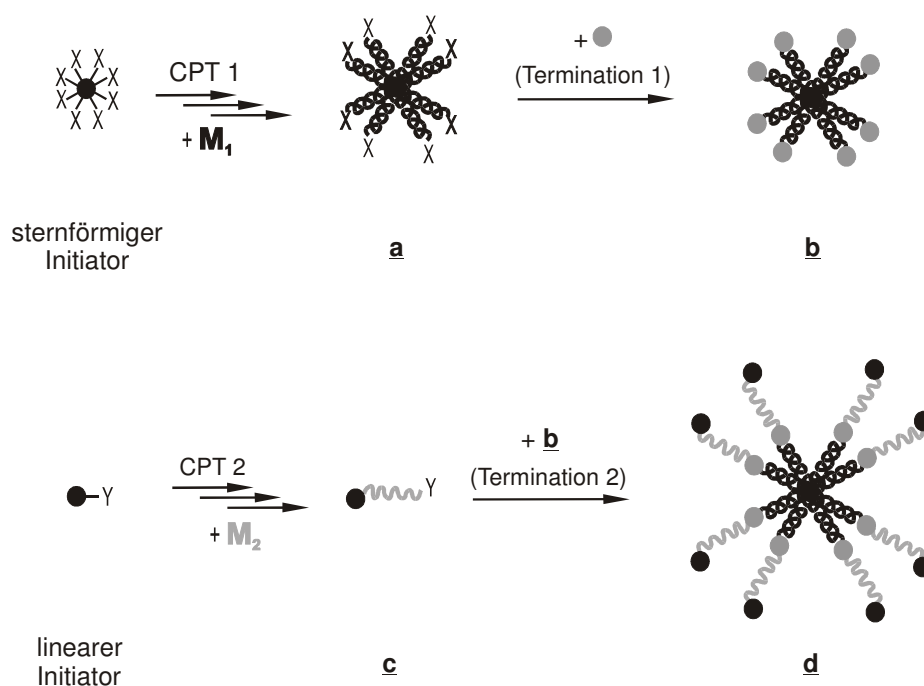
Aus diesen grundlegenden Überlegungen zur Darstellung linearer Blockcopolymerer ergeben sich prinzipiell drei Strategien für den Aufbau von sternförmigen amphiphilen Blockcopolymeren bzw. amphiphilen Graftcopolymeren (Abbildung 3.18 und Abbildung 3.19).



**Abbildung 3.18.** Strategien zur Synthese von sternförmigen amphiphilen Blockcopolymeren und Graftcopolymeren über sequentielle Copolymerisation mittels verschiedener kontrollierter Polymerisationstechniken (CPT).<sup>i</sup>

<sup>i</sup> CPT = controlled polymerization technique(s).

Analog zur sukzessiven Blockcopolymerisation mit monofunktionellen Initiatoren lassen sich Sterne oder Graftcopolymere darstellen, sobald man mit geeigneten multifunktionellen Initiatoren arbeitet (Abbildung 3.18). Sternförmige Initiatoren (z.B. Calixarenderivate), die mit entsprechenden Funktionalitäten (z.B. Halogenide für die ATRP) ausgestattet sind, führen idealerweise zu sphärischen unimolekularen Mizellen (sternförmige amphiphile Strukturen, Abbildung 3.18). Alternativ dazu können auch Polymere als multifunktionelle Initiatoren zum Zuge kommen, die über initiationsfähige Seitengruppen in der Lage sind, *grafting from* Polymerisationen zu starten und damit zu unimolekularen Mizellen auf Basis von Graftcopolymeren führen (amphiphile Graftcopolymere, Abbildung 3.18). Die Methode über sequentielle Blockcopolymerisation mit multifunktionellen Initiatoren stellt, aufgrund ihrer Simplität und Kontrollierbarkeit, die am weitest verbreitetste Strategie zur Darstellung amphiphiler Blockcopolymere mit komplexer Architektur dar.<sup>[120]</sup>



**Abbildung 3.19.** Sternförmige amphiphile Blockcopolymere nach der Strategie der sequentiellen Terminierung.

Eine weiteres Verfahren zu komplexen Blockcopolymerstrukturen ist über Kopplung durch Terminierung mit einem multifunktionellen Agenz gegeben

(Abbildung 3.19). In dieser Strategie wird zunächst eine Polymerisation eines Monomers  $M_1$  mit einem multifunktionellen Initiator (z.B. ein sternförmiges Calixarenderivat) gestartet und anschließend mit einem geeigneten Reagenz (Terminierung 1, Abbildung 3.19) definiert abgebrochen. Dieses Sternpolymer besitzt damit die geeignete Funktionalität, um eine weitere Polymerisation eines zweiten Monomers  $M_2$  abzubereiten (Termination 2, Abbildung 3.19). Dies führt letztlich zur Kopplung des sternförmigen Polymers **b** mit einem linearen Polymer **c** und damit zur Ausbildung einer sternförmigen Gesamtstruktur **d**. Wie bei der Herstellung linearer Blockcopolymere durch Kopplung über Termination auch, muß bei dieser Methode auf exakte Einhaltung der Stöchiometrie geachtet werden, um einheitliche Produkte zu isolieren.

Eine ganze Reihe an verschiedenen Typen unimolekularer Mizellen wurden nach diesen Methoden synthetisiert und auf ihre Dimensionen hin untersucht. Einige Beispiele sind in Tabelle 3.5 aufgeführt.

**Tabelle 3.5.** Diverse Systeme für unimolekulare Mizellen und deren charakteristische Dimensionen.

Architektur	Zusammensetzung (A = Kern, B = Schale)	Methode	Dimensionen der Mizelle	Ref.
multiarm Stern	A = Amid B = PMMA	ATRP mit Kernvernetzung	5 - 42 nm <sup>a</sup>	[115]
multiarm Stern	A = Norbonen B = PEO- Norbonenderivat	Ru-katalysierte, ring- öffnende Metathese mit Kernvernetzung	11 - 26 nm <sup>a</sup> 11 - 24 nm <sup>b</sup> 8 - 13 nm <sup>c</sup>	[7]
Nanopartikel	A = PS/BCB <sup>d</sup> B = PEO	NMP mit Kernvernetzung	6 - 10 nm <sup>b</sup>	[121]
3-arm Stern	A <sub>1</sub> = PS A <sub>2</sub> = PMMA B = PEO	anionisch sukzessiv	16 nm <sup>b</sup>	[122]
Graftcopolymer	A = PS B = P2VP <sup>e</sup>	anionisch sukzessiv	14 - 68 nm <sup>b</sup>	[117]
G4 <sup>f</sup> - Dendrimer <sup>g</sup>	A = methoxy B = OC <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	stufenweise Dendrimersynthese	keine Angaben	[107]
3-arm Stern <sup>g</sup>	A = PEO B = PS	anionisch sukzessiv	27 - 58 nm <sup>c</sup>	[123]

<sup>a</sup> Trägheitsradius; <sup>b</sup> hydrodynamischer Radius; <sup>c</sup> Radius bestimmt durch TEM; <sup>d</sup> Benzocyclobuten; <sup>e</sup> Poly(2-Vinylpyridin); <sup>f</sup> Dendrimer der Generation 4; <sup>g</sup> *reversed* unimolekulare Mizellen.

Über das Verfahren der Kernvernetzung in Kombination mit kontrollierten Polymerisationstechniken sind Multiarmsterne zu realisieren, deren Dimensionen

zwischen 5 und ca. 50 nm liegen.<sup>[7,115]</sup> Auch Nanopartikel mit Dimensionen um 10 nm sind herstellbar und besitzen als Kern eine kollabierte Kette aus Polystyrol und Benzocyclobuten.<sup>[121]</sup> Mit anionischen Techniken gelingt es unter anderem 3-arm Sterne aus PS-, PMMA- und PEO-Blöcken, oder Graftcopolymeren aus PS- und P2VP-Blöcken darzustellen.<sup>[117,122]</sup> Deren Radien liegen im Bereich von 14 - 68 nm. *Reversed* unimolekulare Mizellen sind ebenfalls darstellbar, wenn man die Anordnung der hydrophilen und hydrophoben Blöcke umkehrt. In solchen unimolekularen Mizellen befinden sich die hydrophoben Teile des Makromoleküls in der Schale, während der hydrophile Teil den Kern bildet. Beispiele solcher Architekturen sind die dendritischen Strukturen von HAWKER und FRÉCHET et al.<sup>[107]</sup> oder die 3-arm Sterne von DURAN et al.<sup>[123]</sup> (Tabelle 3.5).

Über die Morphologien, die diese komplexen und amphiphilen Polymerarchitekturen in Lösung ausbilden können, wurden erst in jüngerer Zeit Forschungen angestellt. So ist bekannt, daß Dendrimere oder Sterne - analog zu linearen Amphiphilen - zu supramolekularen Strukturen aggregieren können. Beispiele von zur Selbstaggregation neigenden Sternen wurden in den Jahren 2000 und 2001 im Rahmen zweier Studien zur Ausbildung von LC-Phasen amphiphiler AB-Heteroarmsterne beschrieben.<sup>[124,125]</sup> Diese Materialien unterscheiden sich im Aufbau allerdings wesentlich von den amphiphilen Systemen auf der Basis von den Blockcopolymeren der Tabelle 3.5.<sup>[125]</sup> Die untersuchten AB-Heteroarmsterne verfügen über kurze unpolare A-Blöcke und lange polare B-Blöcke, die in gleicher Zahl kovalent an einen vernetzten Polydivinylbenzolkern geknüpft wurden. Damit entsprechen diese Substanzen im weitesten Sinne AB-Diblockcopolymeren, deren inkompatiblen Blöcke A und B über deren Verknüpfungsstelle zwischen A- und B-Block gekoppelt wurden. Sie verfügen durch die Fixierung polarer und unpolarer Homopolymere an ein und denselben Kern über ausgeprägte amphiphile Eigenschaften und bilden interessante Morphologien aus. Für Polymere, deren A- und B-Blöcke beispielsweise jeweils aus PS und P2VP besteht, wurden in Lösung lamellare, sphärische und bikontinuierliche Phasen beobachtet,<sup>[125]</sup> während sich bei Molekülen aus PS (A-Block) und PEO (B-Block) hexagonale LC-Phasen ausbilden können.<sup>[124]</sup>

Daneben sind auch eine Vielzahl an Systemen mit komplexen Polymerarchitekturen bekannt, die nicht zur Selbstorganisation neigen und sich wie unimolekulare Mizellen verhalten.<sup>[126]</sup> Solche Materialien können beispielsweise als

strukturdirigierende Agenzien (SDA) für die Herstellung poröser Silicate mit niedriger Dielektrizitätskonstante<sup>i</sup> eingesetzt werden.<sup>[17]</sup> Die Gestalt dieser SDA basiert bislang vornehmlich auf dendritischer, hyperverzweigter, oder sternförmiger amphiphiler Architektur bzw. auf Kombinationen aus diesen. Während die Synthese solcher unimolekularer Mizellen ausführlich von zahlreichen Autoren beschrieben wurde,<sup>[8,17,22,108,113,114,127-133]</sup> finden sich vergleichsweise wenige Untersuchungen zur Anwendung dieser spezifischen SDA im Sol-Gel-Prozeß.<sup>[7,113,134,135]</sup>

Die ersten Studien zur Darstellung poröser Silicate mit unimolekularen Mizellen als SDA wurde im Jahr 2000 von LARSEN et al. veröffentlicht.<sup>[134,135]</sup> Die Substanzen, die hier synthetisiert und als SDA eingesetzt wurden, waren Polyamidoamin- (PAMAM) und Polypropylenimin- (PPI) Dendrimere der vierten Generation. Die durch PAMAM induzierten Porengrößen der Silicate lagen mit Durchmesser um 0.3 - 0.4 nm im mikroporösen Bereich und waren damit erheblich kleiner als die Dimensionen des dendritischen Templates (4 nm). Offenbar war in diesem Fall der Strukturstabilität des dendritischen SDA Grenzen gesetzt. Es wurde argumentiert, daß die Struktur des Dendrimers niedriger Packungsdichte (PAMAM) durch den hohen Druck während des Sol-Gel-Prozesses kollabiert bzw. Lösemittelleffekte die Kontraktion induzieren.<sup>[134]</sup> Mit molekular dichter gepackten PPI Dendrimern lagen die Porengrößen der Silicate zwar mit 2.7 nm ebenfalls signifikant unter den Dimension des Dendrimers (4 nm), doch war die Kontraktion des SDA weit weniger ausgeprägt als bei den PAMAM System.<sup>[135]</sup> Demnach läßt sich die Kontraktion minimieren, wenn dichter gepackte Dendrimere als Template eingesetzt werden. Es bleibt aber festzustellen, daß mit diesen dendritischen SDA keine Porengrößen erreicht werden konnten, die über den Grenzbereich zwischen Mikro- und Mesoporosität hinausreichten (2 nm).

Neben Dendrimern wurden auch polyesterbasierende Systeme (lineare, sternförmige und hyperverzweigte Polyester) als SDA beschrieben und ihr Einfluß auf den Sol-Gel-Prozeß spektroskopisch sowie thermomechanisch untersucht.<sup>[17]</sup> Dabei stellte sich heraus, daß die Bildung des anorganischen (silicatischen) Netzwerkes bei Temperaturen um 150°C beginnt und schon bis 250°C alle SiOH-Funktionalitäten kondensiert sind. Die phasenseparierte Morphologie tritt während des Reifeprozesses des Silicates bei 250°C auf, wobei die Dimension der geordneten und separierten Phasen stark von der Architektur des SDA abhängt. Bei dieser

---

<sup>i</sup> Materialien für mikroelektronische Anwendungen.



Temperatur sind diese Ester noch stabil, verbleiben im anorganischen Netzwerk und bilden damit ein Hybridmaterial mit geordneter Morphologie. Die Poren wurden durch Kalzinierung bei Temperaturen oberhalb 400°C erzeugt.<sup>[113]</sup> So lassen sich beispielsweise mit linearen Polycaprolactonen Porengrößen von > 100 nm darstellen, während mit sternförmigen (ca. 30 nm) und hyperverzweigten Polycaprolactonen (ca. 18 nm) weit feinporigere Materialien synthetisierbar sind.<sup>[22,113]</sup> Diese Unterschiede werden durch die erheblich verbesserte Löslichkeit der verzweigten Materialien erklärt, da diese im Vergleich zu ihrem linearen Analogon über eine höhere Dichte an polaren Funktionalitäten an den Kettenenden verfügen. Diese bessere Löslichkeit bewirkt eine zeitliche Verzögerung der Phasenseparation im Reifeprozess, wodurch die Ausbildung grober Morphologien minimiert werden.

Bei Systemen mit z.B. vernetzten Kernen liegt dagegen eine andere Situation vor. Diese Systeme müssen streng genommen als organische Nanopartikel angesehen werden, da sich der vernetzte Kern unabhängig von seiner Polarität nicht im Reaktionsmedium lösen kann. Die Folge ist, daß das Partikel eine einzige Pore generiert, deren Dimension und Form identisch mit dem Templat ist und damit als stabiles SDA fungiert. Dadurch wird die Porenbildung von der Mischbarkeit des Templates mit dem anorganischen Precursor unabhängig. Die Phasenseparation beruht daher nicht auf Nukleierungs- und Wachstumsprozessen. Dies steht im Gegensatz zu den bereits diskutierten mechanistischen Vorstellungen zur Herstellung mesoporöser Silicate (vgl. Kapitel 3.1.2). Ein Beispiel solcher Nanopartikel mit vernetztem Kern und löslicher Schale, sind die Polycaprolactonderivate von MECERREYES und MILLER et al. mit Partikelgrößen von 6.5 nm, die über eine sequentielle Polymerisation<sup>i</sup> aufgebaut werden können und Porengrößen von 7 nm generieren.<sup>[136]</sup>

Mit den norbonenbasierenden Polymeren von CONNOR et al. steht eine weitere Alternative zu Nanopartikel als SDA zur Verfügung.<sup>[7]</sup> Diese lassen sich über rutheniumkatalysierte ring-öffnende Metathesereaktionen darstellen und führen zu Materialien mit Dimensionen<sup>ii</sup> um 8 - 26 nm (vgl. Tabelle 3.5, Ref.<sup>[7]</sup>). Die Porengrößen poröser Silicate, die mit diesen SDAs synthetisiert wurden, liegen mit 15 bzw. 25 nm im Bereich der Partikelgröße des Templates. Diese sternförmigen

---

<sup>i</sup> erst eine kationisch ring-öffnende Copolymerisation, dann eine radikalische Polymerisation als Vernetzungsreaktion.

<sup>ii</sup> Trägheitsradius, hydrodynamischer Radius bzw. Radius bestimmt über TEM.

Nanopartikel verfügen ebenfalls über einen vernetzten Kern, sind aber darüber hinaus aufgrund der unterschiedlich polaren Blöcke in ihren Armen amphiphil.

Es ist festzustellen, daß sich Dendrimere, hyperverzweigte Polymere und vernetzte Polymerarchitekturen als SDA für die Herstellung mesostrukturierter Silicate eignen. Dendrimere besitzen äußerst wohldefinierte Strukturen, sind allerdings aufwendig in ihrer Herstellung und hinsichtlich ihrer Strukturstabilität problematisch für den Sol-Gel-Prozeß. Besser geeignet scheinen hyperverzweigte Polycaprolactone zu sein, da für deren Synthese auf konventionelle Polymerisationsmethoden zurückgegriffen werden kann. Dennoch sind sie für den Sol-Gel-Prozeß anspruchsvolle Materialien, da die Strukturstabilität aufgrund der Esterfunktionalitäten bei extremen pH-Werten verloren gehen kann. Polycaprolactone mit vernetzten hydrophoben Kernen sind ebenfalls als SDA eingesetzt worden und besonders stabil. Allerdings sind diese Stoffe Nanopartikel, weshalb die Induktion der Mesostruktur nicht auf die diskutierten mechanistischen Vorstellungen beruht (vgl. Kapitel 3.1.2, Seite 24). Zudem lassen sich die vernetzten hydrophoben Kerne in ihrer Größe nicht exakt dimensionieren und die Anzahl der hydrophilen Kettensegmente nicht maßschneidern.

Sternförmige amphiphile Blockcopolymere oder amphiphile Graftcopolymere, deren hydrophile Ketten an einen chemisch wohldefinierten hydrophoben Kern geknüpft sind (vgl. Abbildung 3.16, Seite 55 und Abbildung 3.18, Seite 59), wurden bereits über sequentielle lebend anionische Blockcopolymerisation hergestellt. Bis dato sind diese Materialien allerdings nicht hinsichtlich ihrer Eignung als SDA für den Sol-Gel-Prozeß untersucht worden. Daher ist nicht klar, welche Einflüsse die Polymerarchitektur und die Größe solcher unimolekularen Mizellen auf den Porenbildungsprozeß ausüben können. Von besonderem Interesse sind hierbei der Einfluß der Blocklängen der beiden unverträglichen Segmente. Ferner sind bislang keine Untersuchungen erfolgt, wohldefinierte amphiphile Blockcopolymersterne oder Graftcopolymere über die unempfindlicheren Techniken der 'lebend'/kontrollierten radikalischen Polymerisation (RAFT, ATRP oder NMP) darzustellen. Ob sich die Polymerarchitektur mit der RAFT, der ATRP oder der NMP oder die Kombination dieser Techniken mit der lebend kationisch ringöffnenden Polymerisation maßschneidern läßt, soll in den folgenden Kapiteln detailliert behandelt werden.

## 4 Lineare amphiphile Polymersysteme

### 4.1 Einleitung

Mit der Entwicklung der LFRPs besteht ein Zugang zu komplexen Polymerarchitekturen bei geringem präparativen Aufwand. Die LFRP mit multifunktionellen Initiatoren wird allerdings unter ungünstigen Umständen von störenden Nebenreaktionen, wie Kopplungs- und Vernetzungsreaktionen begleitet. Anders als bei ionischen Mechanismen, in denen diese Nebenreaktionen durch elektrostatische Abstoßung der einzelnen wachsenden Kettenenden unterdrückt wird, können bei der radikalischen Reaktion die aktiven Enden miteinander reagieren. Mit multifunktionellen Initiatoren kann es beispielsweise zu intramolekularen Kopplungsreaktionen kommen, wenn der Initiator eine zu hohe lokale Dichte der Initiationsgruppen besitzt. Ferner sind intermolekulare Kopplungen bei unzureichender Verdünnung wahrscheinlich. Für ein nicht optimiertes System, d.h. bei zu hohen Radikalkonzentrationen, ist daher ein Polymer mit breiter Molekulargewichtsverteilung (u.U. sogar ein Netzwerk) zu erwarten. Dementsprechend müssen für jedes Reaktionssystem die idealen Verfahrensparameter bestimmt werden. Dazu ist es sinnvoll, zunächst anhand von Modellreaktionen das Verfahren zu optimieren. Die Radikalkonzentration kann z.B. durch Verwendung eines monofunktionellen Initiators signifikant reduziert werden. Damit lassen sich die für gegebene Polymerisationsreaktionen notwendigen Parameter, wie Monomerkonzentrationen, Lösungsmittel, Temperatur aber auch die geeignetste Polymerisationstechnik einwandfrei bestimmen. Sind die idealen Bedingungen ermittelt, kann diese Modellreaktion auf Polymerisationen mit multifunktionellen Initiatoren ausgedehnt und für diese weiter optimiert werden. Dann sollte es möglich sein, entsprechend komplexe Polymerarchitekturen zu erhalten.

Solche anspruchsvollen Strukturen sind unimolekulare Mizellen, die für die Herstellung mesoporöser Materialien verwendet werden sollen. Da die dafür vorgesehene Endotemplatsynthesen typischerweise in wäßrigem Medium erfolgen, muß der Kern der unimolekularen Mizelle aus einem hydrophoben und die Schale aus einem hydrophilen Teil bestehen. Demnach müssen für den Aufbau dieser komplexen Strukturen jeweils unpolare und polare Monomere herangezogen werden. Ein geeignetes unpolares Monomer ist Styrol, das eine hohe Glasübergangstemperatur besitzt

und so zu starren kompakten Kernen führt, die auch bei erhöhten Prozeßtemperaturen stabil bleiben. Darüber hinaus ist Styrol ein für die LFRP gängiges Monomer und ausführlich untersucht worden.<sup>[19]</sup> Für die hydrophile Schale sind stickstoffhaltige Monomere gut geeignet, da diese vor allem in kationischer Modifikation mit dem Silicatprecursor in starke Wechselwirkung treten.<sup>[137]</sup> Eine entsprechende Verbindung ist 4-Vinylpyridin (4-VP), das bereits erfolgreich über LFRP-Techniken polymerisiert wurde.<sup>[138-141]</sup> Des Weiteren läßt es sich durch z.B. Alkylierung des Stickstoffes relativ leicht in das positiv geladene Pyridinium überführen (Quarternisierung).<sup>[27,142]</sup> Aufgrund seiner strukturellen Analogie mit Styrol sind somit Poly(styrol-*b*-4-vinylpyridin) (PS-*b*-P4VP) Blockcopolymere über anionische Polymerisation<sup>[27,142]</sup> oder LFRP, d.h. NMP,<sup>[143]</sup> RAFT<sup>[144]</sup> bzw. ATRP<sup>[145,146]</sup> synthetisierbar. Die quarternisierten amphiphilen PS-*b*-P4VP Polymere aggregieren in Lösung zu verschiedenen Morphologien. Obwohl solche Polymere über lebend anionische Polymerisation hergestellt und deren Eigenschaften in Lösung detailliert untersucht wurden,<sup>[27,72,147-149]</sup> sind LFRP-Methoden noch nicht etabliert und noch keine Morphologiestudien mit diesen Materialien durchgeführt worden.<sup>[143,144,146]</sup> Aus diesem Grund wurden zunächst lineare amphiphile PS-*b*-P4VP Blockcopolymere über LFRP synthetisiert und deren Eigenschaften in Lösung studiert.

Neben 4-VP können 1,3-Oxazaverbindungen wie 2-Methyl-2-oxazolin (MeOZO) als stickstoffhaltiges Monomer zum Aufbau der polaren Schale herangezogen werden. Diese liefern nach CROP äußerst hydrophile Poly[(*N*-acetyl)ethylenimine] (PAEI), die im Gegensatz zu 4-VP bereits ohne weitere Modifizierung wasserlöslich sind.<sup>[99]</sup> Daher sollten amphiphile PS-*b*-PAEI Blockcopolymere ebenfalls als SDA geeignet sein. Darüber hinaus bieten PAEI-Polymere den Vorteil, daß sie durch Hydrolyse zu Polyethyleniminen (PEI) bzw. durch reduktive Methylierung zu Poly[(*N*-methyl)ethyleniminen] (PMEI) umgesetzt werden können.<sup>[150,151]</sup> Die natürlichen Derivate dieser Polyamine spielen als SDA in der Biomineralisation von Silicaten eine bedeutsame Rolle.<sup>[152-155]</sup> Da keiner der bereits vorgeschlagenen Mechanismen zur Biomineralisation die Silicatabscheidung vollständig zu erklären vermag,<sup>[156-160]</sup> sind die synthetisch hergestellten Derivate für die Aufklärung des Mechanismus wertvolle Modellsubstanzen.<sup>[153,160,161]</sup>

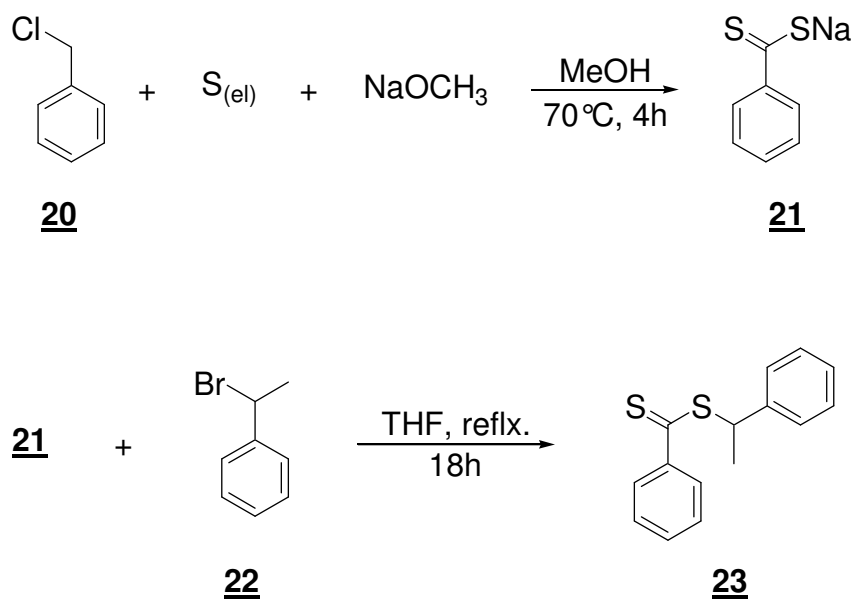
Die CROP von MeOZO ist bereits detailliert beschrieben worden. Darüber hinaus ist die kationische Blockcopolymerisation von Styrol mit MeOZO bekannt,

sowie die Eigenschaften dieser Polymere in Lösung untersucht worden.<sup>[100,162-167]</sup> Allerdings finden sich für die Kombination der CROP mit Techniken der LFRP bis dato keine Vorschriften, die zu wohldefinierten PS-*b*-PAEI-Blockcopolymeren führen. Ferner sind die Morphologien, die diese Systeme ausbilden können bislang unbekannt. So gilt zu klären, inwieweit die LFRP und deren Kombination mit der CROP hinsichtlich der Synthese unimolekularer Mizellen nach der Methode der sukzessiven Blockcopolymerisation geeignet ist. Hierzu wurden zwei LFRP Techniken (RAFT und ATRP) bezüglich der Reaktionsparameter für die Blockcopolymerisation von Styrol und 4-VP getestet sowie die Kombination der CROP mit der ATRP für den Aufbau von PS-*b*-PAEI-Blockcopolymeren geprüft. Für beide Copolymere wurde das Verhalten in Lösung in Abhängigkeit des Gehaltes selektiver Lösemittel untersucht und die Ergebnisse in den Abschnitten 4.2.3 und 4.3.2 zusammengefaßt.

## **4.2 Poly(styrol)-*b*-poly(4-vinylpyridin) (PS-*b*-P4VP)**

### **4.2.1 Synthese über RAFT**

Für die Durchführung der RAFT wird ein geeignetes CTA, wie Verbindung **23** in Abbildung 4.1 benötigt, welches für die Polymerisation von Styrol bekannt und leistungsfähig ist.<sup>[84]</sup> Die Darstellung dieser Verbindung wurde von QUINN et al.<sup>[168]</sup> beschrieben und basiert auf einer aufwendigen dreistufigen Synthese, die eine Grignard-Reaktion und eine Reaktion mit Schwefelkohlenstoff umfaßt. Diese Synthese läßt sich allerdings auf zwei Stufen reduzieren, in der man auf den stark toxischen Schwefelkohlenstoff verzichten kann (Abbildung 4.1).



**Abbildung 4.1.** Synthese von Dithiobenzoylsäure-1-phenylethylester **23**.

Das Natriumdithiobenzoat **21** lässt sich durch Reaktion von Benzylchlorid **20** mit elementarem Schwefel und *in situ* hergestelltem Natriummethanolat herstellen.<sup>[169]</sup> Salz **21** ist ein hellrotes Pulver und lässt sich im zweiten Syntheseschritt über nukleophile Substitution mit 1-Bromethylbenzol **22** (1-PEBr) zur Thioverbindung **23** verestern. Das so erhaltene CTA ist eine dunkelrote, leicht ölige Flüssigkeit, die sich mit gängigen Labortechniken mühelos handhaben lässt.

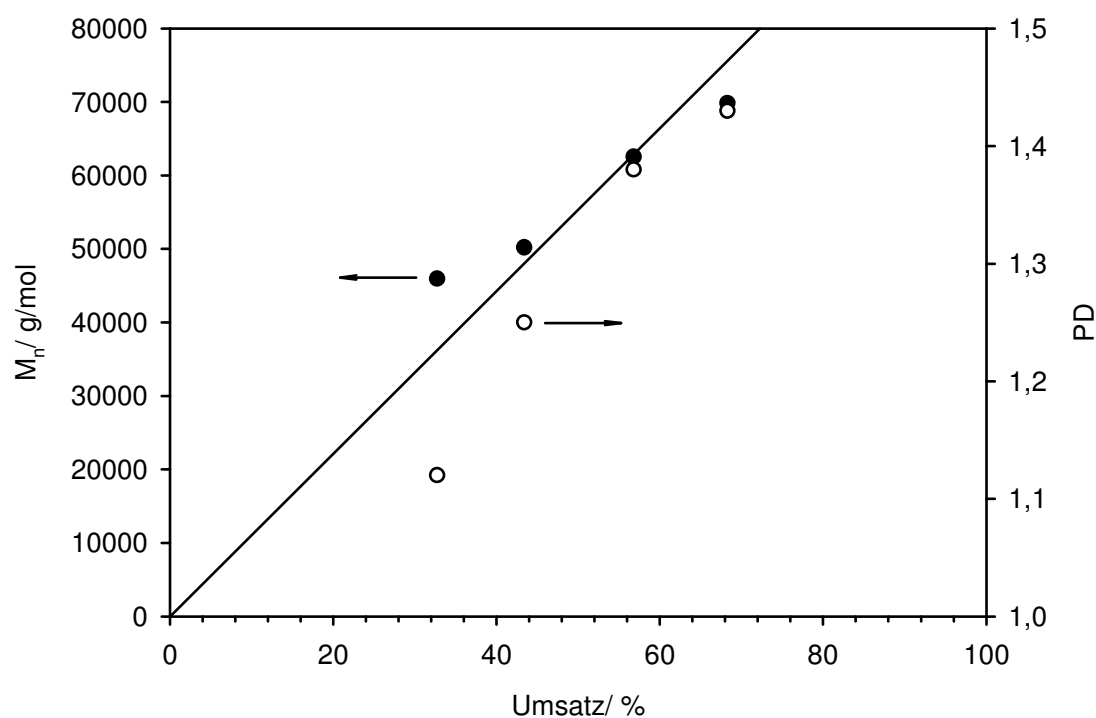
Um die Wirksamkeit des CTA **23** für die Polymerisation von Styrol zu untersuchen wurde Styrol in Gegenwart von AIBN als Initiator ( $[I]_0 = 0.005\text{M}$ ) und **23** als CTA ( $[CTA]_0 = 0.01\text{M}$ ) zur Polymerisation gebracht und in regelmäßigen Zeitintervallen (4, 6, 10 und 25 Stunden) Proben entnommen. Die Bestimmung des Molekulargewichts ( $M_n$ ) und der Polydispersität (PD) erfolgte mittels GPC in DMF.<sup>i</sup> Die dargestellten Polymere waren rosa gefärbt, was auf die Endgruppe aus dem RAFT-Reagenz zurückzuführen und typisch für Produkte aus der RAFT Polymerisation ist.<sup>[94]</sup> Die ermittelten Molekulargewichte, PD sowie Umsätze sind in der Tabelle 4.1 aufgelistet und  $M_n$  sowie PD als Funktion des Umsatzes in Abbildung 4.2 grafisch dargestellt worden. Die daraus berechneten kinetische Daten sind in Abbildung 4.3 aufgeführt.

<sup>i</sup> unter Zusatz von 0.1M LiBr.

**Tabelle 4.1.** Umsätze, Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen von über RAFT hergestellten Styrol Polymerisaten.

Bez.	T/ °C	t/ h	Umsatz <sup>a</sup> / %	M <sub>n</sub> <sup>b</sup> / g/mol	M <sub>w</sub> <sup>b</sup> / g/mol	PD <sup>b</sup>	M <sub>n</sub> (theo)
RAFT-PS(4)	110	4	33	46000	52000	1.12	59000
RAFT-PS(6)	110	6	43	50000	63000	1.25	79000
RAFT-PS(10)	110	10	59	63000	87000	1.38	100000
RAFT-PS(25)	110	25	68	70000	100000	1.43	120000

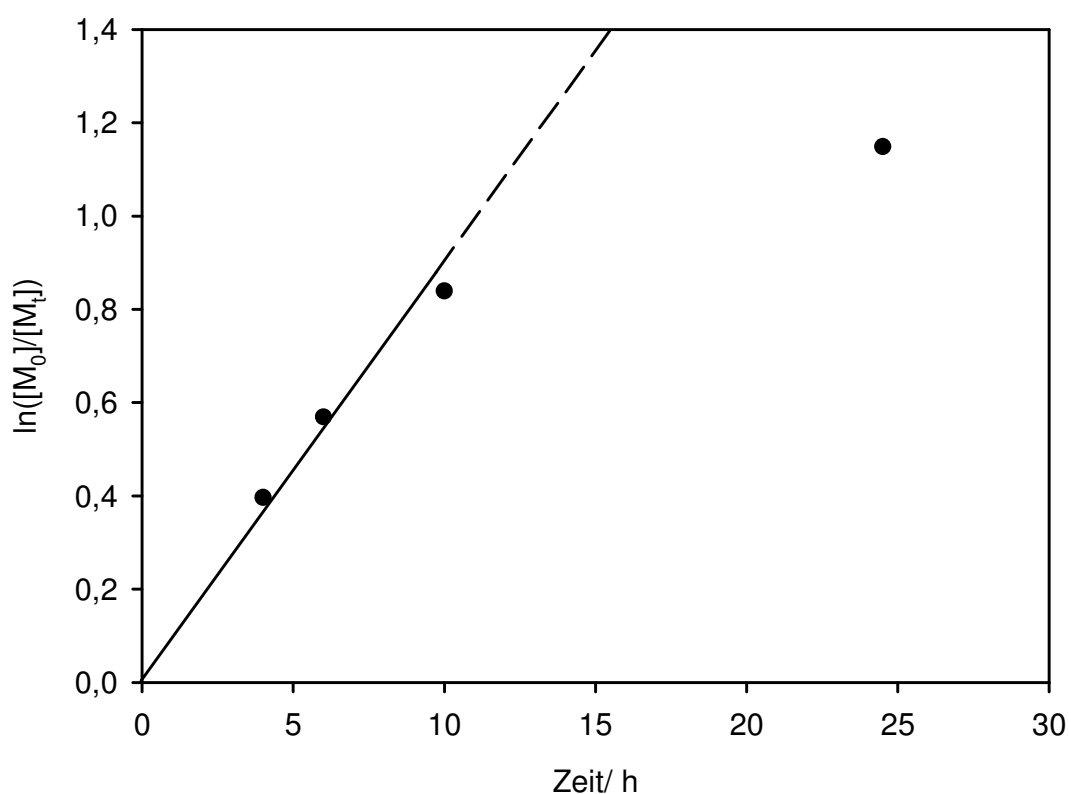
<sup>a</sup> gravimetrisch bestimmt, <sup>b</sup> über DMF-GPC bestimmt.



**Abbildung 4.2.** Polymerisation von Styrol über die RAFT Technik unter Verwendung des CTA **23**.  $[M]_0 = 8.74 \text{ mol/L}$ ,  $[I]_0 = 0.005 \text{ mol/L}$ ,  $[CTA]_0 = 0.01 \text{ mol/L}$ ,  $T = 110^\circ\text{C}$ .

Aus Tabelle 4.1 ist zu ersehen, daß sich sowohl das Molekulargewicht als auch der Umsatz im Lauf der Reaktion erhöht. Daneben ist gleichzeitig ein Anstieg der PD von 1.12 auf 1.43 zu verzeichnen. Ferner wird ersichtlich, daß bereits nach 4 Stunden Umsätze von knapp über 30% erzielt werden konnten.

Das Molekulargewicht der Proben nimmt im Laufe des Umsatzes annähernd linear zu (Abbildung 4.2). Dies ist ein erstes Indiz für das Vorliegen einer kontrollierten Polymerisation. Für alle gemessenen Proben lagen die PDs deutlich unterhalb des Grenzwertes einer konventionellen radikalischen Polymerisation von 1.5. Die Zunahme der PD über den Umsatz ist allerdings auch ein erstes Zeichen für Abbruchreaktionen. Dies wird bei Betrachtung des Plots zur Kinetik der Styrolpolymerisation bestätigt (Abbildung 4.3).

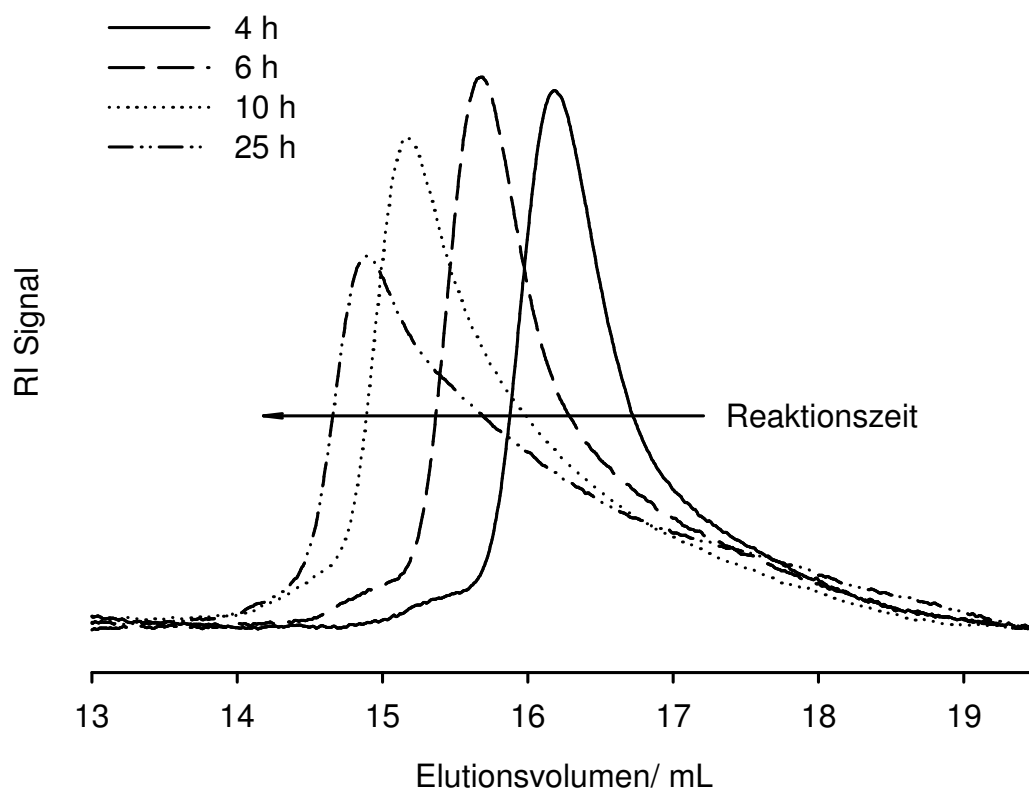


**Abbildung 4.3.** Kinetischer Plot einer Styrolpolymerisation in Anwesenheit des CTA 23. Reaktionsbedingungen siehe Abbildung 4.2.

Aus dieser Grafik ist zu erkennen, daß in den ersten 10 Stunden der Reaktion der Monomerverbrauch über die Zeit dem Gesetz der Kinetik erster Ordnung gehorcht. In diesem Zeitintervall liegt also eine kontrollierte Polymerisation vor, in der Abbruchreaktionen in vernachlässigbar geringer Wahrscheinlichkeit auftreten. Bei hohen Umsätzen jedoch treten diese Nebenreaktionen in signifikanter Häufigkeit auf, so daß die Kinetik der Reaktion erheblich von der ersten Ordnung abweicht. Daraus ist zu schließen, daß es hinsichtlich der Darstellung wohldefinierter Polymere mit



enger Molekulargewichtsverteilung entscheidend ist, die Reaktion bereits bei geringen Umsätzen (Umsatz < 50%) abubrechen.



**Abbildung 4.4.** Gelpermeationschromatogramm (in DMF) von Proben einer Styrolpolymerisation in Anwesenheit des CTA **23** nach 4, 6, 10 und 25 Stunden (von rechts nach links, Reaktionsbedingungen siehe Abbildung 4.2).

Daß vermehrt Nebenreaktionen gegen Ende der Reaktion auftreten, wird durch den Verlauf der GPC-Signale bestätigt (Abbildung 4.4). Hier sind für alle Proben ausgeprägte Tailings bei hohen Elutionsvolumina zu beobachten. Möglicherweise war die eingesetzte Konzentration an CTA zu gering, wodurch sich Abbruchreaktionen nicht hinreichend effektiv unterdrücken ließen. Zudem sind Schultern im Bereich kleinerer Elutionsvolumina bei den Proben mit kurzen Reaktionszeiten (4 und 6h, Abbildung 4.4) zu erkennen. Dies ist ein Hinweis auf Abbruchreaktionen durch Kettenkopplung, denn hierdurch entstehen Polymerketten

mit höherem Molekulargewicht. Des Weiteren ist es möglich, daß durch die relativ hohe Reaktionstemperatur aufgrund thermischer Autoinitiierung über die Zeit vermehrt neue Ketten gestartet werden. Dadurch wird die Molekulargewichtsverteilung der Polymere mit geringeren Molekulargewichten breiter, was als über die Reaktionszeit zunehmende Signalverbreiterung zu erkennen ist. Demnach ließe sich die Reaktion optimieren, indem eine höhere CTA-Konzentration verwendet und die Reaktion bei geringeren Temperaturen durchgeführt wird.

Ein weiterer Grund könnte aber auch in Adsorptionsphänomenen des Polymers an der stationären Phase<sup>i</sup> der Trennsäule liegen. Jedoch zeigen kommerziell erhältliche Polystyrolstandardsubstanzen mit äußerst enger Molekulargewichtsverteilung auf der GPC Säule typischerweise scharfe Signale ohne Tailings. Somit müßten die Ausläufer auf Wechselwirkungen zwischen der stationären Phase und den schwefelfunktionalisierten Endgruppen des Polymers zurückzuführen sein, wenn Adsorptionsphänomene vorliegen. Diese Endfunktionalitäten sind allerdings hinsichtlich ihres Beitrages zum hydrodynamischen Volumen des Gesamtpolymers verschwindend klein und zudem im Knäuel statistisch verteilt. Außerdem ist ihr Anteil bei kleinen Polymeren größer als bei langkettigen Produkten und sollte daher zu einem stärkeren Tailing bei kurz-kettigen Spezies führen. Genau das Gegenteil ist aber zu beobachten. Daher sollten die Endfunktionalitäten in ihren Einfluß auf mögliche Wechselwirkungen als vernachlässigbar klein einzuschätzen sein. Die Annahme, daß sich die Endgruppen neutral gegenüber dem Säulenmaterial zu verhalten scheinen, ist zudem aus der Literatur<sup>[84]</sup> bekannt. Demnach ist die Ursache für die zunehmende Verbreiterung der Signale hauptsächlich in niedermolekularen Anteilen 'toter' Polymerketten im Endprodukt zu suchen.

Neben Styrol wurde auch 4-VP nach der RAFT Methode unter Verwendung des Kettentransferagenz **23** polymerisiert (Tabelle 4.2). Hierbei wurden drei Präparate über die RAFT-Technik (RAFT-P4VP(1-3), Tabelle 4.2) und als Kontrolle eines über frei radikalische Polymerisation hergestellt (P4VP(4), Tabelle 4.2). Abhängig der Reaktionsbedingungen konnten Homopolymere in verschiedenen Umsätzen erhalten werden.

---

<sup>i</sup> die stationäre Phase besteht aus einem definiert vernetztem Polystyrolharz.

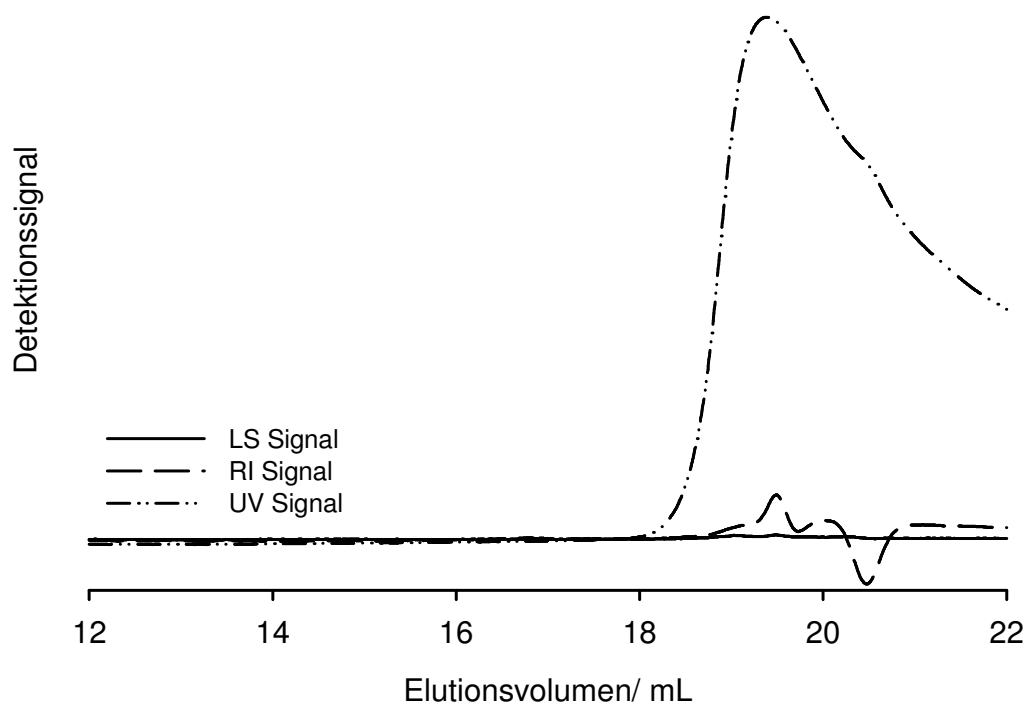
**Tabelle 4.2.** Umsätze, Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen von über RAFT hergestellten 4-Vinylpyridin Polymerisaten.

Bez.	T/ °C	t/ h	Umsatz <sup>a</sup> / %	M <sub>n</sub> <sup>b</sup> / g/mol	M <sub>w</sub> <sup>b</sup> / g/mol	M <sub>n</sub> (theo)
RAFT-P4VP(1)	75	2	48	n.b.	n.b.	4700
RAFT-P4VP(2)	75	1.5	40	n.b.	n.b.	8000
RAFT-P4VP(3)	80	1	32	n.b.	11000 <sup>c</sup>	32000
P4VP(4) <sup>d</sup>	80	1	90	n.b.	n.b.	90000

<sup>a</sup> gravimetrisch bestimmt; <sup>b</sup> über DMF-GPC; <sup>c</sup> über SLS bestimmt; <sup>d</sup> frei radikalisch synthetisiert.

In Tabelle 4.2 fällt auf, daß bei vergleichbarer Temperatur und gleicher Polymerisationstechnik der Umsatz mit der Reaktionsdauer zunimmt [RAFT-P4VP(3-1)]. Im Vergleich der Reaktionstechniken lassen sich mit der RAFT bei identischen Reaktionsparametern erwartungsgemäß deutlich geringere Umsätze erzielen. Daraus ist zu schließen, daß die RAFT eine kleinere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante besitzt. Bei der Charakterisierung der 4-VP Polymere über die GPC treten allerdings Probleme auf. Mit der verwendeten GPC<sup>i</sup> sind für alle Proben unverwertbare Signalverläufe detektiert worden. In Abbildung 4.5 ist der GPC Verlauf der RAFT-P4VP(2) Probe exemplarisch dargestellt.

<sup>i</sup> mit DMF als Elutionsmittel und mit Zusatz von LiBr (0.1M).



**Abbildung 4.5.** Charakterisierung eines RAFT-polymerisierten 4-Vinylpyridins (RAFT-P4VP(2), Tabelle 4.1) via GPC in DMF. (LS = Lichtstreuung, RI = Refraktionsindex, UV = Ultraviolett).

Es ist deutlich zu erkennen, daß die Signalintensitäten der LS- und der RI-Detektion sehr schwach sind und nahezu im Untergrundrauschen verschwinden. Daher lassen sich für  $M_n$  und  $M_w$  und damit für PD keine reproduzierbaren Werte ermitteln. Dennoch sind wichtige Informationen über das ausgeprägte UV-Signal zu gewinnen. Dieses Signal ist ausgesprochen breit und wird bei hohen Volumina eluiert. Die wahrscheinlichste Ursache liegt hier in Adsorptionsprozessen, da sich die P4VP-Proben aufgrund ihrer amphiprotischen Eigenschaft unter ungünstigen Umständen wie ein Polyelektrolyt auf der Trennsäule verhalten können und sich nicht vermessen lassen.<sup>[149,170]</sup> Es ist bekannt, daß P4VP aufgrund des nicht protonierten Stickstoffes im Ring als schwache Base auftreten kann. Dennoch kann P4VP auch als Säure agieren, in dem es ein  $\alpha$ -H vom Ring abspaltet und die resultierende negative Ladung über Resonanzstrukturen stabilisiert wird. Allerdings ist die Dissoziationskonstante für diesen Vorgang in wäßrigem Medium extrem

klein. In einem basischen Lösemittel jedoch (wie etwa DMF) erhöht sich die relative Acidität der  $\alpha$ -H-Ringatome und P4VP liegt in deprotonierter Form vor.<sup>[149]</sup> Wird dem Elutionsmittel DMF Tetrabutylammoniumbromid ( $\text{Bu}_4\text{NBr}$ ) hinzugefügt, wird die Basizität des DMF herabgesetzt und P4VP läßt sich über die Technik der GPC charakterisieren.<sup>[138]</sup> Der in unserem Labor verwendete Salzzusatz hingegen ist Lithiumbromid, mit dessen Hilfe es gelingt, die Aggregation einzelner Polypeptidketten zu größeren Assoziaten zu unterdrücken.<sup>[171,172]</sup> Für die Charakterisierung von P4VP-haltigen Proben allerdings versagt LiBr als Additiv, da es offensichtlich nicht in der Lage ist, die Basizität von DMF hinreichend herabzusetzen. Als Alternative stand eine GPC-Anlage mit THF als Laufmittel zur Verfügung. Unglücklicherweise konnten aber auch mit diesem Elutionsmittel Adsorptionsprozesse beobachtet werden, wodurch diese Methode zur Charakterisierung von P4VP-Proben ebenso ausscheidet.<sup>[173]</sup>

Aus diesen Gründen wurde das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes exemplarisch für eine der RAFT-P4VP Proben über statische Lichtstreuung (SLS) bestimmt (RAFT-P4VP(3), Tabelle 4.1). Dieser liegt mit 11000 g/mol erheblich unterhalb des theoretisch zu erwartenden Molekulargewichtes von 32000 g/mol. Leider ist es mit diesem Wert nicht möglich, eine klare Aussage hinsichtlich der Kontrollierbarkeit des RAFT-Prozesses mit den verwendeten Reagenzien zu treffen.

Der Theorie nach gelingt über die RAFT-Technik eine Blockcopolymerisation von 4-VP an ein RAFT-PS, da dieses Polymer nach eigener RAFT-Polymerisation die Kettentransferfunktionalität an seinem Terminus trägt.<sup>[94]</sup> Das Gleiche ist im umgekehrten Fall zu erwarten. So läßt sich Styrol an ein RAFT-P4VP blockcopolymerisieren.<sup>[144]</sup> Allerdings sind beide RAFT-Polymere (RAFT-PS und RAFT-P4VP) mit dem verwendeten CTA **23** und den verwendeten Reaktionsbedingungen in nur unzureichender Qualität, d.h. mit breiten Molekulargewichtsverteilungen, herstellbar. Damit ist auch für die über RAFT zu synthetisierenden PS-*b*-P4VP-Blockcopolymere eine breite Molekulargewichtsverteilung zu erwarten. Experimente von Blockcopolymerisationen via RAFT, welche an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt werden, bestätigten diese Erwartungen. Damit ist als Resümee zu ziehen, daß die RAFT als Technik zur Herstellung amphiphiler unimolekularer Mizellen ohne optimierter Reaktionsbedingungen und hinreichender Entwicklung eines spezifischen CTA ungeeignet ist.

### 4.2.2 Synthese über ATRP

Neben der RAFT besteht mit der ATRP eine weitere Möglichkeit, wohldefinierte Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung zu synthetisieren. Die ATRP zählt ebenfalls zu den LFRPs, beruht aber - anders als z.B. die RAFT - auf mehrere Komponenten. Über diese gelingt die exakte Einstellung der Polymerisation auf ein gegebenes System. Für die ATRP von Styrol sind bromhaltige Initiatoren zu favorisieren, denn durch die im Vergleich zur Kohlenstoff-Chlor-Bindung schwächeren C-Br-Bindung kann die Initiierung und Polymerisation bereits bei niedrigeren Temperaturen erfolgen. In der Konsequenz ist die Wahrscheinlichkeit unerwünschter thermischer Autoinitiierung geringer und führt somit zur besseren Kontrolle über die Polymerisation. Voraussetzung für eine hinreichend gut kontrollierte ATRP von 4-VP ist allerdings die Verwendung von Chlor als initiierendes Halogen, da Bromide starke Nukleophile sind und somit durch unerwünschte  $\beta$ -H-Eliminierungen zum Verlust der Kontrolle über die Reaktion führen können.<sup>[138]</sup> Für den zweiten Reaktionsschritt, in dem 4-VP an ein halogenterminiertes PS angeblockt werden soll, muß demnach ein chlorterminiertes PS (PS-Cl) als Makroinitiator verwendet werden.

Eine Möglichkeit chlorterminiertes PS mit Brominitiatoren herzustellen besteht mit einer Halogenaustauschreaktion während der ATRP von Styrol.<sup>[174]</sup> Wird eine ATRP durch einen bromhaltigen Initiator, wie z.B. 1-Bromethylbenzol (1-PEBr, Verbindung **22** in Abbildung 4.1, Seite 70) initiiert, so kann der Terminus hin zum Chlor gesteuert werden, wenn ein Übergangsmetallchlorid als Katalysator eingesetzt wird. Dies ist möglich, weil sich aufgrund der vergleichsweise stärkeren Kohlenstoff-Chlor-Bindung während der Reaktion bevorzugt das Alkylchlorid bildet.<sup>[174]</sup> Damit wird im Lauf der Polymerisation das Brom am Terminus der wachsenden Kette durch Chlor substituiert. Der Vorteil dieser Reaktion ist, daß durch die Verwendung eines bromhaltigen Initiators schneller Radikale gebildet werden und sich damit das ATRP-Gleichgewicht schneller einstellen kann. Über diese Verfahrensweise ist es möglich, engere Molekulargewichtsverteilungen vor allem für kurzkettige Polymere zu realisieren und bessere Kontrolle über die Polymerisation zu erhalten. Zur Herstellung von Mizellen mit kleinen hydrophoben Kernen ist dies ein wichtiger Aspekt.

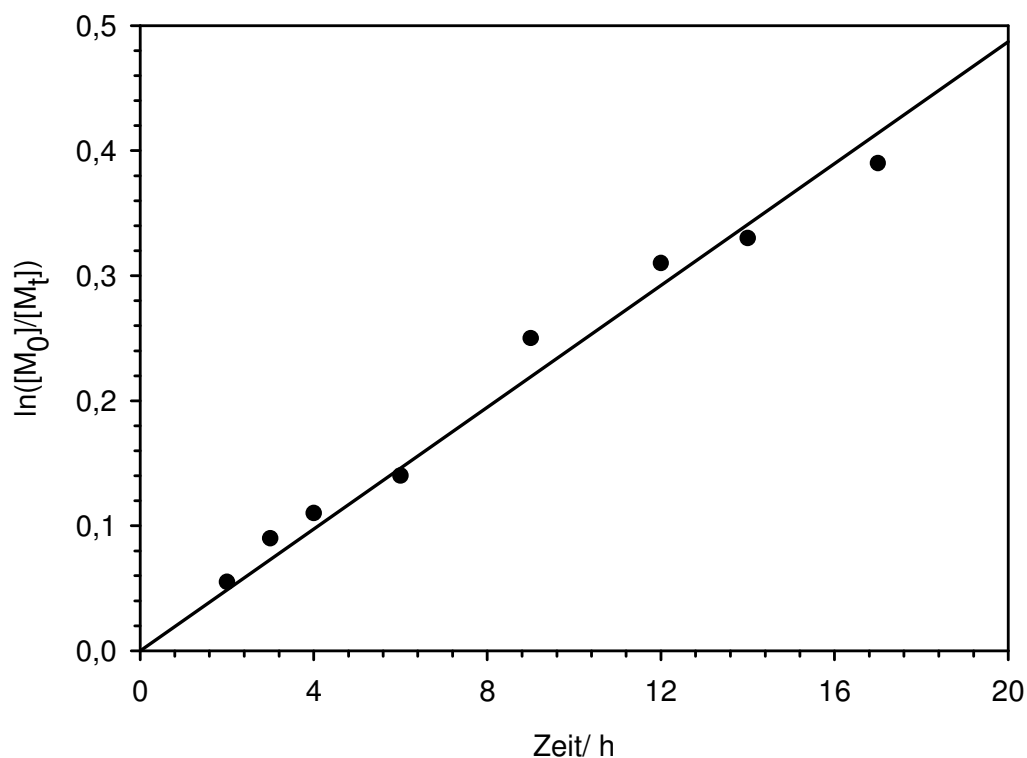
Inwieweit dieser Halogenaustausch für eine Styrol ATRP anwendbar ist, wurde mit folgenden Experimenten untersucht. Zunächst wurde Styrol mit dem Initiator 1-PEBr (**22**) zur Reaktion gebracht und in Gegenwart des ATRP-Katalysatorsystems CuCl/Dinonylbipyridyl (dNbpy) bei 130°C polymerisiert (PS-Cl (**28a**), Tabelle 4.3). Für einen Vergleich wurde eine zweite Styrolpolymerisation ebenfalls mit 1-PEBr initiiert, aber in Gegenwart von CuBr/dNbpy (PS-Br (**27**), Tabelle 4.3) bei 110°C polymerisiert. Die Synthese der beiden Polymerproben PS-Br und PS-Cl erfolgte bei identischen Reaktionszeiten ( $t = 7\text{h}$ ) und in Substanz.

**Tabelle 4.3.** Umsätze, Molekulargewichte und PD von Polystyrolproben aus dem Halogenaustauschexperiment ( $t = 7\text{h}$ ;  $[M]_0 = 8.74\text{ mol/L}$ ; Initiator: 1-PEBr (**22**);  $[I]_0 = 0.06\text{ mol/L}$ ;  $[I]_0/[CuX]/[dNbpy] = 1/1/2$ ).

Probe	T/ °C	X in CuX	Umsatz/ %	$M_n^a$ / g/mol	$M_w^a$ / g/mol	PD <sup>a</sup>
PS <sub>170</sub> -Br ( <b>27</b> )	110	Br	79	18100	19200	1.06
PS <sub>170</sub> -Cl ( <b>28a</b> )	130	Cl	82	17600	19000	1.08

<sup>a</sup> über THF-GPC bestimmt.

Beide ATRP-Systeme liefern Polymere mit Molekulargewichten um 18000 g/mol und mit enger Verteilung ( $PD \approx 1.07$ ) (Tabelle 4.3). Dies deutet darauf hin, daß Abbruchreaktionen bei beiden Polymerisationen in vernachlässigbar geringer Wahrscheinlichkeit auftreten. Für die Überprüfung des Vorliegens einer kontrolliert ablaufenden Polymerisation unter Halogenaustausch wurde die Abnahme der Monomerkonzentration mit der Zeit für die Synthese von PS-Cl in einem weiteren Experiment untersucht und als kinetischer Plot in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Linearität in diesem Plot untermauert die Annahme über das Vorliegen einer Reaktion erster Ordnung.

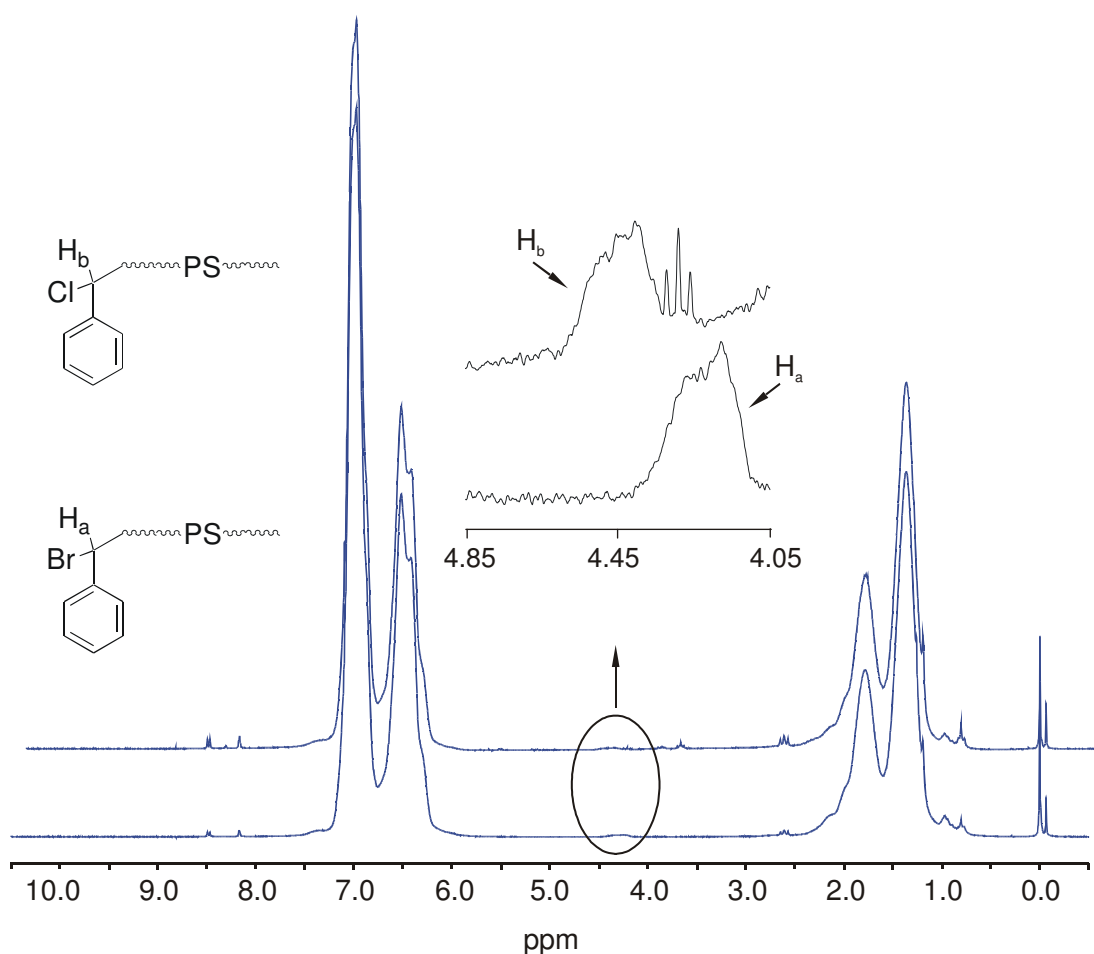


**Abbildung 4.6.** Kinetischer Plot einer Styrol ATRP in Bulk bei  $T = 130^\circ\text{C}$  initiiert durch 1-PEBr (**22**) und  $\text{Cu(I)Cl/bpy}$  als Katalysator.  $[M]_0 = 8.74 \text{ mol/L}$ ,  $[I]_0 = 0.03 \text{ mol/L}$ ,  $[I]_0/[Cu(I)Cl]/[dNbpy] = 1/1.2/2.6$ .

Hiermit allein ist jedoch noch nicht der Nachweis für vollständige Halogenaustauschreaktion erbracht. Hierfür kann die  $^1\text{H-NMR}$  wichtige Hinweise liefern. Die Kernresonanz der vicinalen Protonen einer C-Halogen-Bindung besitzt aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten der Halogene auch eine unterschiedliche chemische Verschiebung ( $\delta$ ). Bei Benzylhalogeniden beispielsweise ( $\text{Bz-X}$  mit  $X = \text{Cl}$  oder  $\text{Br}$ ) liegt dieser Unterschied bei ca.  $0.1 \text{ ppm}$ .<sup>[174]</sup> In niedermolekularen Substanzen sind die Intensitäten dieser Signale hinreichend hoch und scharf, um den geringen Unterschied in der chemischen Verschiebung eindeutig zuordnen zu können. Bei polymeren Materialien hingegen sind die Signale naturgemäß breiter, wodurch die Signale überlagern können und der Unterschied in der chemischen Verschiebung zweier unterschiedlich halogentemierter Polymere nicht klar aufzulösen ist. Zudem sind die Signalintensitäten der Protonen am Terminus derart schwach, daß eine reproduzierbare Endgruppenanalyse erschwert



wird. Dies soll anhand der beiden  $^1\text{H-NMR}$  einer jeweils brom- und chlorterminierten PS Probe (PS-Br und PS-Cl) in Abbildung 4.7 verdeutlicht werden.



**Abbildung 4.7:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektren von brom- und chlorterminiertem Polystyrol via ATRP initiiert durch 1-PEBr (**22**) nach  $t = 7\text{h}$ . Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 4.3; (unteres Spektrum: Kernresonanzen der Verbindung PS-Br; oberes Spektrum: Kernresonanz von PS-Cl).

Das untere Spektrum in Abbildung 4.7 zeigt die Kernresonanzen des bromterminierten PS, das obere Spektrum die Signale der Verbindung PS-Cl. Hier fällt auf, daß die Resonanzen der aromatischen Ringe ( $8.5 > \delta > 6.0$  ppm) und der aliphatischen Kette ( $2.5 > \delta > 0.5$  ppm) beider Polymere die höchste Intensität besitzen und erwartungsgemäß bei identischen chemischen Verschiebungen detektiert werden. Die Signale der Protonen der jeweiligen Termini fallen in diesem Spektrum äußerst schwach aus und verschwinden annähernd im Untergrundrauschen. Dennoch kann durch Vergrößerung des in Frage kommenden Bereiches ( $\delta = 4.10$  bis

5.00 ppm) eine hinreichende Auflösung erzielt werden, so daß die geringfügige relative Verschiebung der Signale von PS-Br und PS-Cl zu erkennen ist. Diese Verschiebung liegt mit ca. 0.2 ppm im Bereich der zu erwartenden  $\delta$ -Änderung, die bei niedermolekularen Analoga auftreten (0.1 ppm).<sup>[174]</sup> Aufgrund der breiten Signale ist diese Änderung allerdings nur qualitativ zu bewerten, weshalb das Ausmaß des Halogenaustausches nicht exakt angegeben werden kann. Dennoch läßt sich erkennen, daß dieser Austausch stattgefunden hat und Brom durch Chlor substituiert wurde.

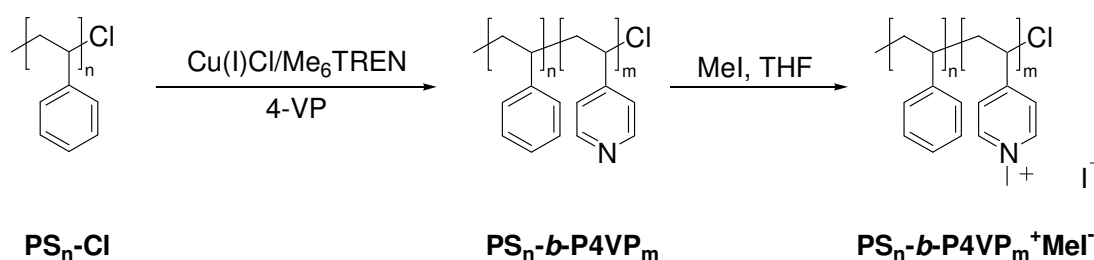
Daneben fällt in der Vergrößerung des Resonanzspektrums der Verbindung PS-Cl ein Tripletsignal bei ca. 4.25 ppm ins Auge. Dies ist eines von weiteren scharfen Signalen mit äußerst geringer Intensität im Spektrum der chlorterminierten Probe (PS-Cl) (z.B. bei 2.6 ppm oder 8.5 ppm in Abbildung 4.7, oberes Spektrum). Die bromterminierte Probe (PS-Br) zeigt gleichfalls solche intensitätsschwachen Signale bei 2.6 ppm und 8.5 ppm. Diese Signale scheinen von Verunreinigungen, möglicherweise Löse- bzw. Fällungsmittel, herzurühren.

Eine ergänzende Technik zur Bestimmung der Halogentermini ist die Elementaranalyse (EA), mit der sich alle Atomanteile des Polymers vollständig analysieren lassen. Allerdings ist der Halogenanteil aufgrund ihrer Positionierung am Terminus der Kette bezüglich des Gesamtpolymeren äußerst gering. Die theoretisch zu erwartenden Brom- und Chloranteile der beiden Polymere PS-Br und PS-Cl liegen unglücklicherweise mit 0.44 % (Br) und 0.19 % (Cl) im Bereich der Nachweisgrenze der Methode (0.2 %), so daß für die Proben keine reproduzierbaren Werte ermittelt werden können. Damit ist es für die vorliegenden Proben nicht möglich, über EA das Vorliegen eines vollständigen Halogenaustausches zu stützen und die Substitution am Terminus der Polymerproben direkt nachzuweisen. In Anbetracht der Ergebnisse von MATYJASZEWSKI et al.,<sup>[174]</sup> die den Halogenaustausch anhand von Modellsubstanzen untersuchten, und des Ergebnisses aus der <sup>1</sup>H-NMR-Analyse, kann dennoch von hinreichend vollständiger Substitution am Terminus des PS-Cl ausgegangen werden. Damit scheint die ATRP mit Halogenaustausch eine geeignete Methode zu sein, um chlorterminierte Makroinitiatoren für die ATRP von 4-VP herzustellen.

Zur Untersuchung der Reaktionskinetik der Blockcopolymerisation von 4-VP ist es allerdings sinnvoll, jeglichen Zweifel über den Chlorterminus des Makroinitiators zu zerstreuen. Dies erfolgt über die Verwendung eines PS-Cl Makroinitiators, dessen

Terminus mit Gewißheit vollständig chloriert vorliegt. Die geradlinigste Route zu solchen PS-Cl Makroinitiatoren geht über die ATRP von Styrol mit einem chlorhaltigen Initiator [z.B. 4-*tert.*-Butylphenyl-(2-chlorpropionat) (4-*t*BPCP)] sowie einem Übergangsmetallchlorid.<sup>[19,145]</sup> In diesem Kontext wurde bereits die Effektivität der Liganden Bipyridyl (bpy) und Tris[(N,N-dimethyl)aminoethyl]amin (Me<sub>6</sub>TREN) bezüglich der Temperaturführung bei der Styrolpolymerisation von HORSTMANN et al. geprüft.<sup>[145]</sup> Dabei konnte festgestellt werden, daß die Verwendung des vierzähligen Liganden Me<sub>6</sub>TREN Vorteile bietet, denn mit diesem liefert die Reaktion schon bei 60°C Produkte mit niedriger PD. Dahingegen müssen mit bpy typischerweise Temperaturen von 130°C angewandt werden und es werden dementsprechend Produkte mit erhöhten PDs erhalten. Für die Untersuchung der Blockcopolymerisation von 4-VP wurde daher ein chlorterminiertes PS aus der Styrol-ATRP mit dem System 4-*t*BPCP/CuCl/Me<sub>6</sub>TREN als Makroinitiator verwendet.

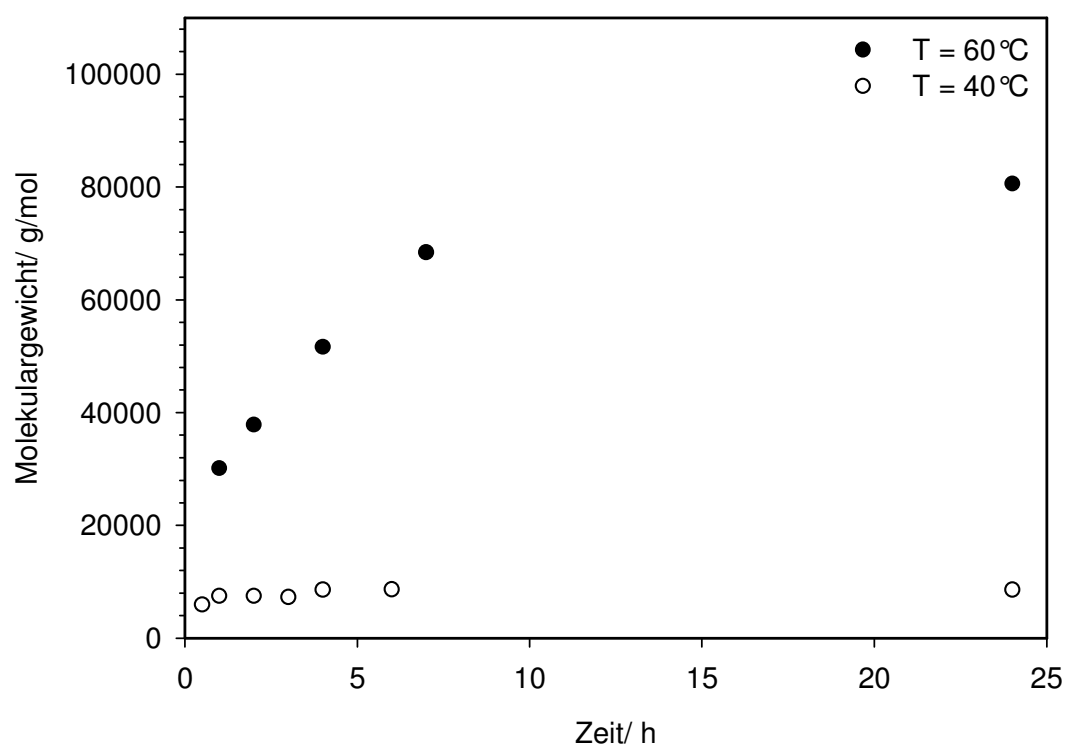
Durch Untersuchungen von XIA et al. wurde bekannt, daß chlorfunktionalisierte Initiatoren für die Polymerisation von 4-VP bei Temperaturen von 40°C geeignet sind.<sup>[138]</sup> Demnach sollte sich ein PS-*b*-P4VP-Blockcopolymer über die in Abbildung 4.8 gezeigte Reaktionssequenz bei 40°C synthetisieren und durch Reaktion mit Methyljodid zu einer amphiphilen Spezies umwandeln lassen.



**Abbildung 4.8.** Synthese eines Poly(styrol-*b*-4-vinylpyridins) (PS<sub>n</sub>-*b*-P4VP<sub>m</sub>) über ATRP mit sukzessiver Quarternisierung.

Für die Darstellung von 4-VP-Homo- als auch Blockcopolymeren über die ATRP-Technik ist es essentiell mit Liganden hoher Komplexbildungskonstanten zu arbeiten, um die konkurrierende Komplexierungsreaktion des Kupfersalzes mit 4-VP oder seinem Polymeren zurückzudrängen.<sup>[138]</sup> Mit Me<sub>6</sub>TREN steht ein solcher Ligand zur Verfügung, welcher relativ einfach über eine Leukart-Wallach Reaktion synthetisierbar ist.<sup>[175]</sup> Dieser Ligand wurde zusammen mit CuCl als Katalysator für

die Untersuchung der Blockcopolymerisation von 4-VP eingesetzt. Als Initiator wurde ein chlorterminiertes PS-Cl mit  $M_n = 4100$  g/mol ( $PD = 1.22$ )<sup>i</sup> verwendet und dessen Initiationseffektivität bei verschiedenen Temperaturen geprüft. Hierzu wurden Proben nach verschiedenen Reaktionszeiten entnommen und deren Molekulargewicht über GPC in THF bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.9 dargestellt.

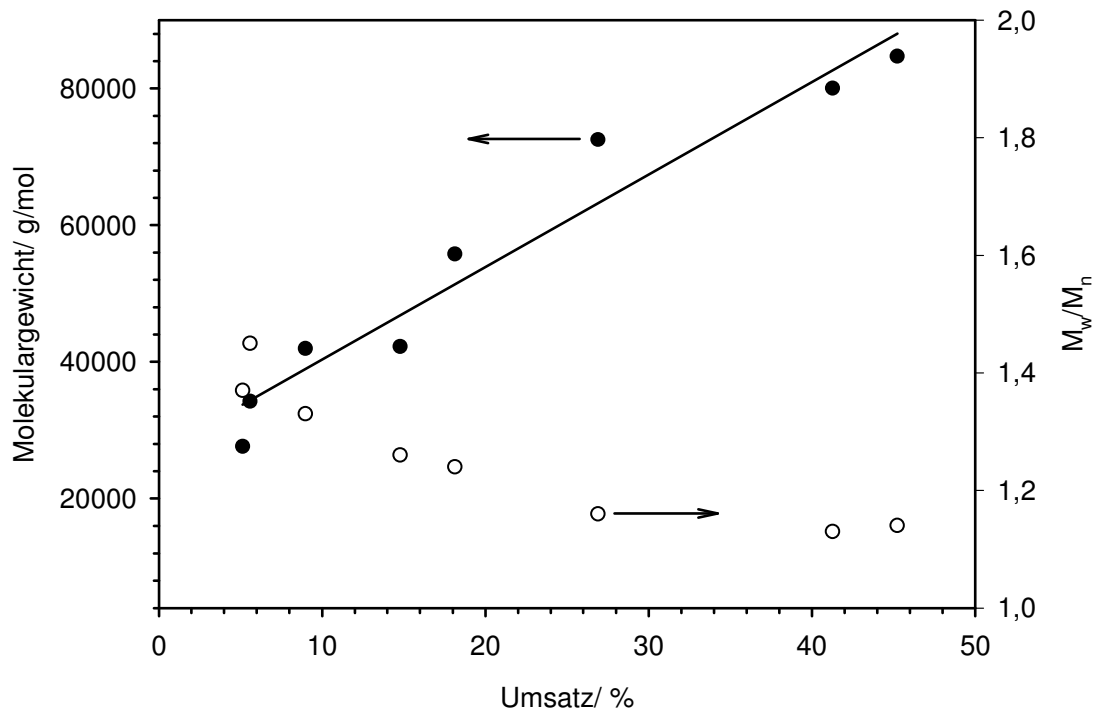


**Abbildung 4.9.** Entwicklung des Molekulargewichtes über die Zeit für eine 4-VP Blockcopolymerisation unter Verwendung eines chlorterminierten PS als Makroinitiator ( $M_n = 4100$  g/mol;  $PD = 1.22$ ).  $[M]_0 = 6.2$  mol/L (in DMF),  $[I]_0 = 6.2$  mmol/L;  $[I]_0/[CuCl]_0/[Me_6TREN]_0 = 1/1/1$ .<sup>[145]</sup>

In Abbildung 4.9 ist zu erkennen, daß bei 40°C das Molekulargewicht nicht signifikant ansteigt. Bei Temperaturen von 60°C hingegen steigt das Molekulargewicht innerhalb der ersten 10 Stunden merklich an. Längere Reaktionszeiten führen zu keiner weiteren wesentlichen Erhöhung. Bemerkenswert ist, daß die Homopolymerisation von 4-VP mit niedermolekularen Initiatoren bereits

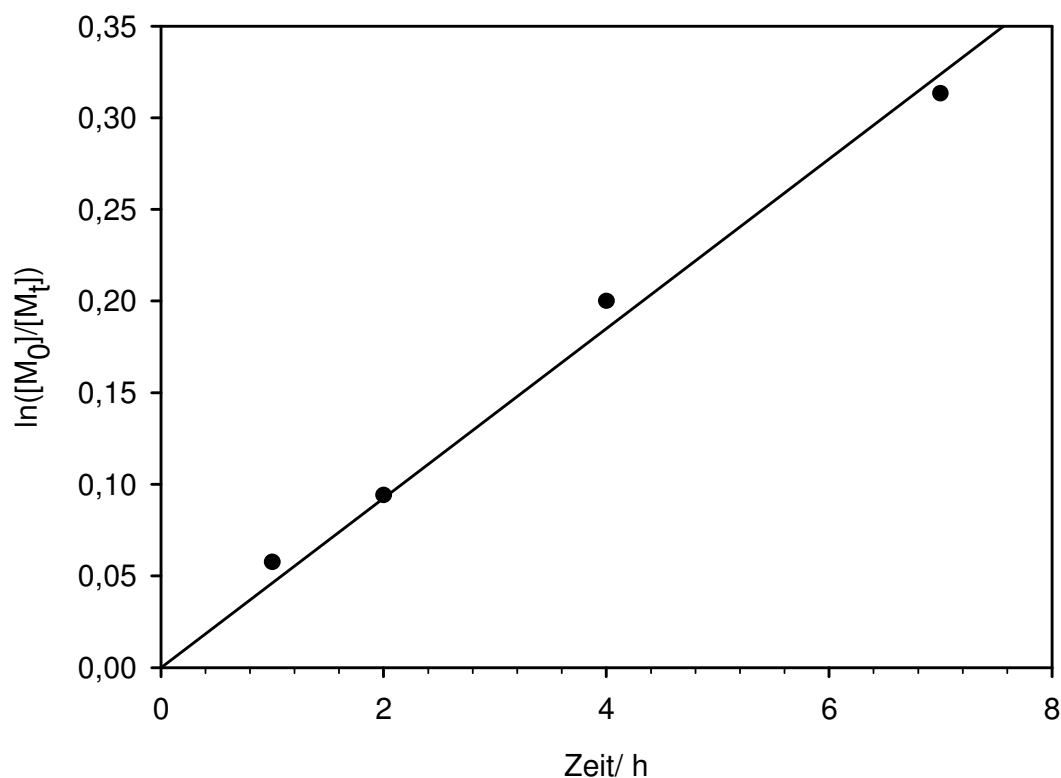
<sup>i</sup> Die Herstellung des PS-Cl erfolgte über Styrol-ATRP in Gegenwart des Katalysators CuCl/Me<sub>6</sub>TREN und wurde mit dem Initiator 4-*t*BPCP initiiert.

bei 40°C abläuft,<sup>[138]</sup> für die Blockcopolymerisation bei Verwendung des Makroinitiators PS-Cl aber unter sonst identischen Bedingungen Temperaturen von mindestens 60°C erforderlich sind. Wahrscheinlich ist aufgrund sterischer Hinderung bei Verwendung eines polymeren Makroinitiators eine höhere Initiationstemperatur notwendig.



**Abbildung 4.10.** Entwicklung des Molekulargewichtes über den Umsatz während der Blockcopolymerisation von 4-VP bei 60°C mit einem chlorterminierten PS-Makroinitiator ( $M_n = 4100$  g/mol; PD = 1.22;  $[M]_0 = 6.2$  mol/L (in DMF),  $[I]_0 = 6.2$  mmol/L;  $[I]_0/[CuCl]_0/[Me_6TREN]_0 = 1/1/1$ ).<sup>[145]</sup>

Die lineare Zunahme des Molekulargewichtes mit dem Umsatz deutet auf den 'lebenden'/ kontrollierten Charakter der Reaktion bei 60°C hin (Abbildung 4.10). Die höheren PD ( $M_w/M_n$ ) in der Initialphase der Reaktion verringern sich im Laufe der Polymerisation und enden schließlich bei Werten unter 1.2. Dies ist ein charakteristisches Verhalten einer ATRP und die PD-Werte sind für LFRPs vergleichsweise gering. Der kinetische Plot weist auf das Vorliegen einer Reaktion erster Ordnung hin und stützt damit die Annahme, daß die Blockcopolymerisation kontrolliert verläuft (Abbildung 4.11).



**Abbildung 4.11.** Kinetischer Plot einer Blockcopolymerisation von 4-VP an ein chlorterminiertes Polystyrol bei 60°C. (Reaktionsbedingungen siehe Abbildung 4.10).<sup>[145]</sup>

Damit ist die Synthese von  $PS_n-b-P4VP_m$  über eine sukzessive ATRP mit einem chlorterminierten PS-Makroinitiator in Gegenwart des Katalysators CuCl/Me<sub>6</sub>TREN bei relativ niedrigen Temperaturen durchführbar. Die Konvertierung dieser Blockcopolymeren zur amphiphilen Spezies gelingt durch anschließende Quarternisierung mit MeI in THF (Abbildung 4.8) und führt zu  $PS_n-b-P4VP_m^+MeI$  Ionomeren.<sup>[147,148]</sup>

Diese Reaktionssequenz sollte sich auf multifunktionelle Initiatoren übertragen lassen und so letztlich zu amphiphilen unimolekularen Mizellen führen (siehe Kapitel 5). Welche Eigenschaften hingegen die linearen  $PS_n-b-P4VP_m^+MeI$  Polymere in Lösung zeigen, wird im folgenden Abschnitt untersucht.

### 4.2.3 Studien zur Morphologie von linearen $PS_n$ -*b*- $P4VP_m$ +MeI<sup>+</sup>

Die Trübung einer Polymerlösung kann als Indikator für größere, durch Selbstorganisation entstandene Aggregate herangezogen werden. In einer solchen Lösung wird aufgrund der erhöhten Lichtstreuung die Intensität des transmittierten Lichtes reduziert. Diese Intensitätsabnahme kann über gewöhnliche UV/Vis-Spektroskopie bei einer Wellenlänge beobachtet werden, bei der die Absorption der Polymerausgangslösung gering ist. Für das untersuchte System ist eine Wellenlänge von  $\lambda = 650$  nm geeignet.<sup>i</sup>

Die durch die Trübung hervorgerufene scheinbare Absorption<sup>ii</sup> des Lichts durch eine Lösung amphiphiler Blockcopolymere, ändert sich aufgrund der Selbstorganisationsprozesse mit der Zunahme des Gehaltes an blockselektivem Lösemittel. Je mehr selektives Lösemittel hinzugefügt wird, desto schlechter ist die Qualität des Milieus bezüglich des unlöslichen Blockes. Damit erhöht sich die Tendenz zur Segregation und die Trübung wird ausgeprägter. Morphologische Übergänge (z.B. Übergänge von Mizellen zu Vesikeln, etc.) führen ebenfalls zu einer Änderung der Trübung. Somit ist es möglich, Selbstaggregationsprozesse und Transformationen von Morphologien durch Trübungsmessungen als eine relativ einfache Methode zu detektieren. Ist das Verhalten des Polymeren in Lösung bei zunehmendem Gehalt an selektivem Lösemittel geklärt, lassen sich die Morphologien und Übergänge gezielt untersuchen. Hierzu bietet die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) im Zusammenspiel mit der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) einen exzellenten Zugang zur Charakterisierung der Aggregate.

Für die Untersuchung des Verhaltens von  $PS$ -*b*- $P4VP$ -Blockcopolymeren in Lösung wurden daher amphiphile Polymere mit unterschiedlichen Blocklängen, wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, synthetisiert (Tabelle 4.4). Die Polymere wurden in verschiedenen Lösemittel (jeweils DMF und Dioxan) mit einer Konzentration von 0.3 Gew.% gelöst. Jeder dieser Lösungen wurde langsam (0.2 - 1.0 Gew.% / 30 sek.)<sup>iii</sup> ein polares Lösemittel hinzugefügt und die Trübung

---

<sup>i</sup> Bei dieser Wellenlänge ist die Absorption bedingt durch das Lösemittel und des Polymeren am geringsten, weshalb die durch Selbstaggregation verursachte Absorption den kleinsten Fehler aufweist.

<sup>ii</sup> im Folgenden wird von Absorption gesprochen und meint stets die durch Lichtstreuung hervorgerufene Lichtabsorption.

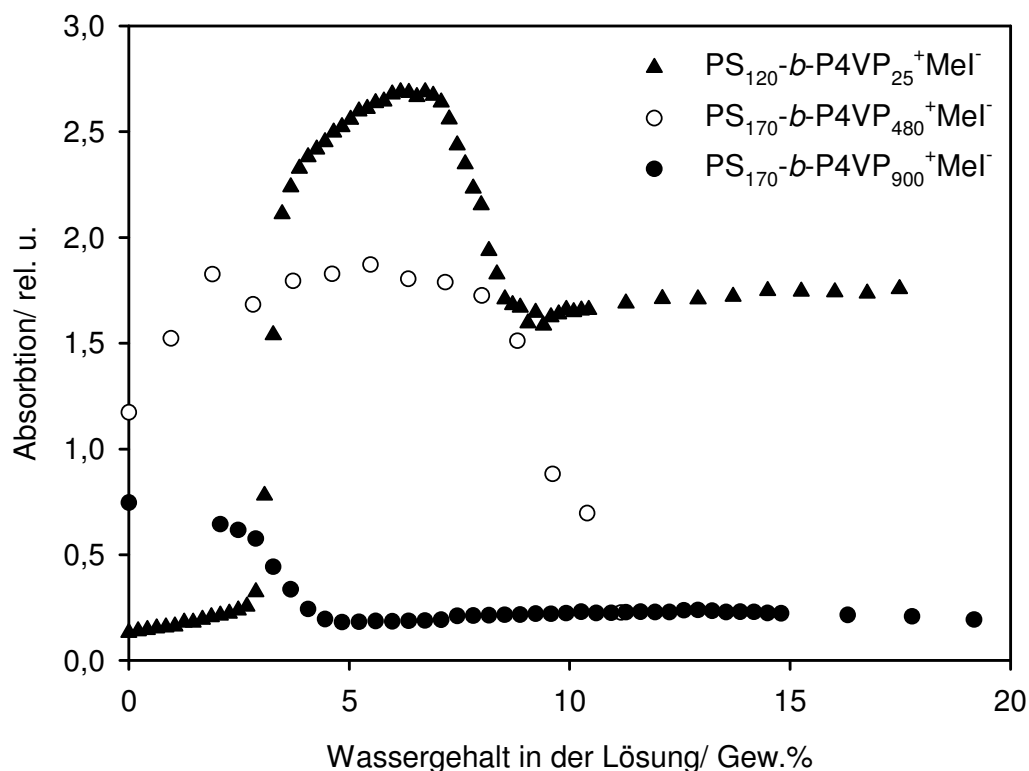
<sup>iii</sup> Durch die Methode der langsamen Zugabe an selektivem Lösemittel können vielfältige Morphologien gebildet werden.<sup>[176]</sup>

(Absorption) als Funktion der Lösemittelzugabe aufgetragen (Abbildung 4.12). Die Morphologie bei bestimmten Konzentrationen an selektivem Lösemittel wurde über TEM und DLS im Detail analysiert.

**Tabelle 4.4.** Quarternisierte  $PS_n$ - $b$ - $P4VP_m$  Blockcopolymerer mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden  $n$  und  $m$  für Morphologieuntersuchungen.

Nr.	Bez. ( $PS_n$ - $b$ - $P4VP_m$ )	$M_n^a$ (PS-Block)/ g/mol	$M_n^b$ (P4VP-Block)/ g/mol
1	$PS_{120}$ - $b$ - $P4VP_{25}^+MeI^-$	12600	2600
2	$PS_{170}$ - $b$ - $P4VP_{480}^+MeI^-$	18000	50100
3	$PS_{170}$ - $b$ - $P4VP_{900}^+MeI^-$	18000	94100

<sup>a</sup> über GPC in THF bestimmt; <sup>b</sup> über <sup>1</sup>H-NMR bestimmt.



**Abbildung 4.12.** Messung der Trübung von quarternisierten  $PS_n$ - $b$ - $P4VP_m$ -Blockcopolymerlösungen (0.3 Gew.% in DMF) als Funktion des Wassergehaltes (Zugabegeschwindigkeit: 0.2 - 1.0 Gew.% / 30 sek.).



Die Lösung der  $\text{PS}_{170}\text{-}b\text{-P4VP}_{900}^+\text{MeI}$  Probe ist zu Beginn der Messung bereits trübe (Symbol ● in Abbildung 4.12), was sich in einem relativ hohen relativen Absorptionswert von 0.7 niederschlägt. Bis zu einem Wassergehalt von ca. 3 Gew.% verringert sich die Absorption geringfügig und fällt bis 5 Gew.% scharf auf ein Niveau von 0.1 rel. Absorption ab. Dieses Niveau einer klaren Lösung bleibt bis knapp 20 Gew.% Wasser konstant.

Für die  $\text{PS}_{170}\text{-}b\text{-P4VP}_{480}^+\text{MeI}$ -Probe (Symbol ○ in Abbildung 4.12) ist die Lösung ebenfalls bereits zu Beginn mit 1.2 rel. Absorption getrübt. Innerhalb von ca. 2 Gew.% Wasseraddition nimmt die Trübung zu, bis ein konstantes Plateau erreicht wird. Bei ca. 8.5 Gew.% Wassergehalt beginnt sich die trübe Lösung aufzuklären und endet in einer klaren Lösung bei ca. 11 Gew.% Wasser.

Die  $\text{PS}_{120}\text{-}b\text{-P4VP}_{25}^+\text{MeI}$ -Lösung (Symbol ▲ in Abbildung 4.12) ist zunächst klar und die Trübung nimmt bei Wasserzugabe bis zu einem Gehalt von 3 Gew.% leicht zu. Danach ist eine scharfe Zunahme zu beobachten, was als Indikation für Selbstorganisationsprozesse zu werten ist. Dieser Punkt ist die kritische Wasserkonzentration der Lösung. Bei einem Gehalt von ca. 3.8 Gew.% flacht der Anstieg ab und die Trübung erreicht ein Maximum bei ungefähr 6.5 Gew.%. Anschließend verringert sich die rel. Absorption bis zu einem Wassergehalt von 9 Gew.% und bleibt im weiteren Verlauf der Wasserzugabe auf konstant hohem Niveau.

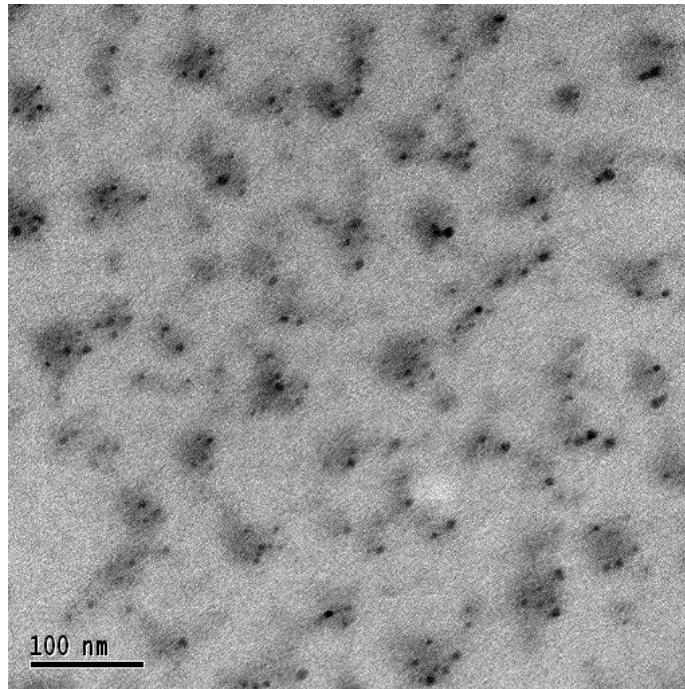
Bei den Lösungen der Polymere mit den langen P4VP-Blöcken ( $m = 480$  und  $900$ ) sind beide Ansätze bereits vor der Zugabe des selektiven Lösemittels getrübt. Daraus ist zu schließen, daß es bereits in der Stammlösung zu Selbstorganisationsprozessen kommt und sich das Polymer nicht vollständig molekulardispers lösen läßt. Damit ist mit diesem Lösemittelsystem von schwer interpretierbaren und komplexen Selbstaggregationsprozessen sowie Morphologieübergängen auszugehen. Da die Suche nach geeigneteren Lösemitteln kompliziert und zeitaufwendig ist, wurden diese Polymersysteme nicht eingehender untersucht.<sup>i</sup> Dahingegen sollte sich die Interpretation des Lösungsverhaltens des  $\text{PS}_{120}\text{-}b\text{-P4VP}_{25}^+\text{MeI}/\text{DMF}/\text{Wasser}$ -Systems schlüssiger gestalten lassen. Dessen Trübungsverhalten zeigt eine eindeutige Auslösung der Selbstaggregation durch Zugabe selektiven Lösemittels ausgehend von einer klaren Polymerlösung.

---

<sup>i</sup> Die Untersuchungen wurden während eines zeitlich limitierten Forschungsaufenthalt an der McGill University in Montréal, Canada, durchgeführt.

Die Selbstaggregation von  $\text{PS}_{120}\text{-}b\text{-P4VP}_{25}^+\text{MeI}^-$ -Polymeren in DMF ist ein dynamischer Prozeß, in dem die Aggregate (z.B. Mizellen) mit ihren frei in Lösung befindlichen Bestandteilen im Gleichgewicht stehen. Bei Zugabe von selektivem Lösemittel wird das Milieu zunehmend schlechter für den unlöslichen PS-Block. Aufgrund der langsamen Zugabe bleibt dem System allerdings Zeit, das Gleichgewicht im neuen Konzentrationsverhältnis einzustellen. Dies geht oftmals einher mit einer Änderung der Dimension und/oder der Morphologie des Aggregates und läßt sich, wie beschrieben, als Änderung in der Trübung der Lösung beobachten. Bei einem Gehalt von ca. 9 Gew.% Wasser ist ein gleichbleibendes Trübungsniveau zu erkennen. Weitere Wasserzugabe bewirkt keine Änderung in Dimension bzw. Morphologie. Offensichtlich sind hier die Bewegungsmöglichkeiten der Polymerketten stark eingeschränkt. Vermutlich ist die Wechselwirkung zwischen DMF und Wasser höher als zwischen DMF und dem PS-Block. Als Folge verarmt der PS-Kern des Aggregates an Lösemittel und erstarrt glasartig. Damit geht die Kettenbeweglichkeit verloren und dynamische Austauschprozesse werden verhindert. Man spricht daher auch von kinetisch 'eingefrorenen' Morphologien.<sup>[177]</sup>

Zur Charakterisierung der Morphologien wurden Proben aus der 0.3 Gew.%igen  $\text{PS}_{120}\text{-}b\text{-P4VP}_{25}^+\text{MeI}^-$ -Lösung mit unterschiedlichen Wassergehalten (6.5, 8 und 11 Gew.%) hergestellt und mittels TEM und DLS untersucht. Eine typische TEM-mikroskopische Aufnahme für eine Probe mit einem Wassergehalt von 6.5 Gew.% ist in Abbildung 4.13 gezeigt.



**Abbildung 4.13.** TEM Aufnahme einer  $\text{PS}_{120}\text{-}b\text{-P4VP}_{25}^+\text{MeI}$ -Lösung (0.3 Gew.% in DMF) bei einem Wassergehalt von 6.5 Gew.%. Sphärische Mizellen mit einem Durchmesser von  $5.7 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$  sind zu erkennen (hydrodynamischer Durchmesser bestimmt über DLS =  $11.1 \pm 2.5 \text{ nm}$ ).

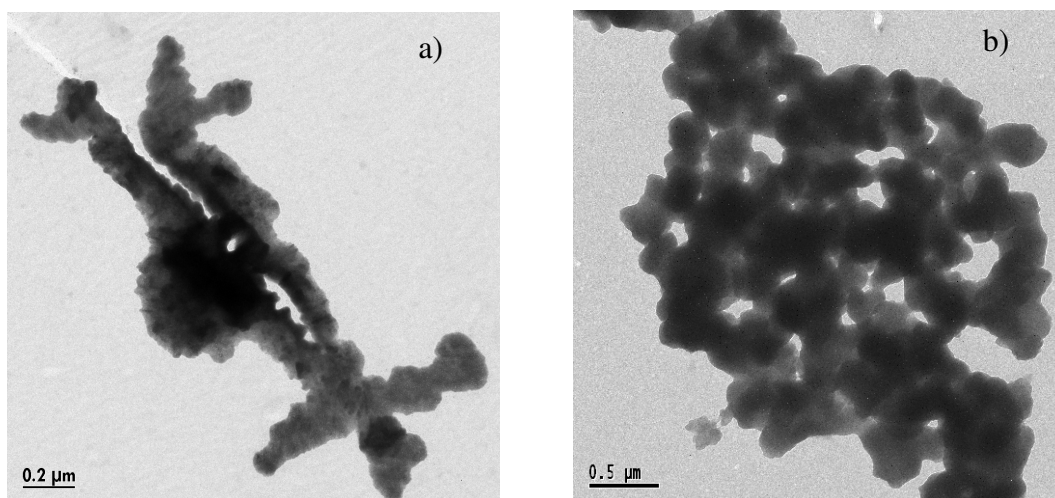
In Abbildung 4.13 sind dunkle Punkte mit Durchmessern von  $5.7 \pm 1.9 \text{ nm}$  zu erkennen. Diese sind auf den Kontrast aufgrund des negativ geladenen Iods zurückzuführen. Das Anion ist an den im Polymer befindlichen Kationen lokalisiert.<sup>[178,179]</sup> Daher ist davon auszugehen, daß es sich bei den dunklen Punkten in Abbildung 4.13 um die Korona der einzelnen Aggregate und damit um sphärische Mizellen handeln muß. Das Vorliegen von Aggregaten konnte auch über DLS Untersuchungen bestätigt werden. Hier wurden hydrodynamische Durchmesser von  $11.1 \pm 2.5 \text{ nm}$  ermittelt. Damit lagen die Dimensionen der Aggregate der DLS zufolge deutlich höher, als nach der Bestimmung über TEM. Die Proben für die TEM-Aufnahmen wurden dialysiert und getrocknet. Dadurch können die Aggregate unter Umständen in der TEM-Darstellung kleiner sein, als sie in der Lösung tatsächlich sind. Dies ist für die untersuchte Probe augenscheinlich der Fall, denn die Werte aus der TEM-Analyse sind um rund 50% geringer als die Durchmesser, die über DLS gemessen wurden. Da über DLS die Aggregatgrößen *in situ* erfaßt werden, spiegeln diese den realen Durchmesser wider und sind im vorliegenden Fall zuverlässiger. Die Zuordnung des Mizelltyps der Aggregate aus Abbildung 4.13 gelingt anhand eines Vergleiches des gemessenen Durchmesser aus der DLS mit den

theoretisch berechneten Durchmessern aus den *Scaling* Theorien (vgl. Kapitel 3, Grundlagen). Für ein Blockcopolymer aus PS- und geladenen P4VP-Blöcken ist es legitim von einem System im sog. *strong segregation limit* (SSL) auszugehen.<sup>[77,79]</sup> In diesem sind die beiden unverträglichen Blöcke stark segregiert, so daß der Kern der Aggregate, die diese Blockcopolymere in wäßrigem Medium ausbilden, reich an PS- und die Schale reich an geladenen P4VP-Blöcken ist. Da die Sequenzen des P4VP-Blockes klein im Verhältnis zum kernbildenden PS-Block sind, bildet sich als Aggregat mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Mizelle des Typs *crew-cut micelle* aus. Nach der *Scaling* Theorie für diese Art von Mizellen berechnet sich der Durchmesser nach

$$R \sim N_A^{2/3} \quad (\text{crew-cut micelle})$$

wobei  $R$  für den Durchmesser der Mizelle und  $N_A$  für den  $P_n$  des kernbildenden Blockes steht. Zur Berechnung der Dimension ist  $N$  noch mit der Länge der Wiederholungseinheit  $\alpha$  zu multiplizieren.  $\alpha$  ergibt sich aus dem Bindungswinkel und der Bindungslänge einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung über Berechnung nach dem Kosinussatz und ist  $\alpha = 0.2517$  nm.

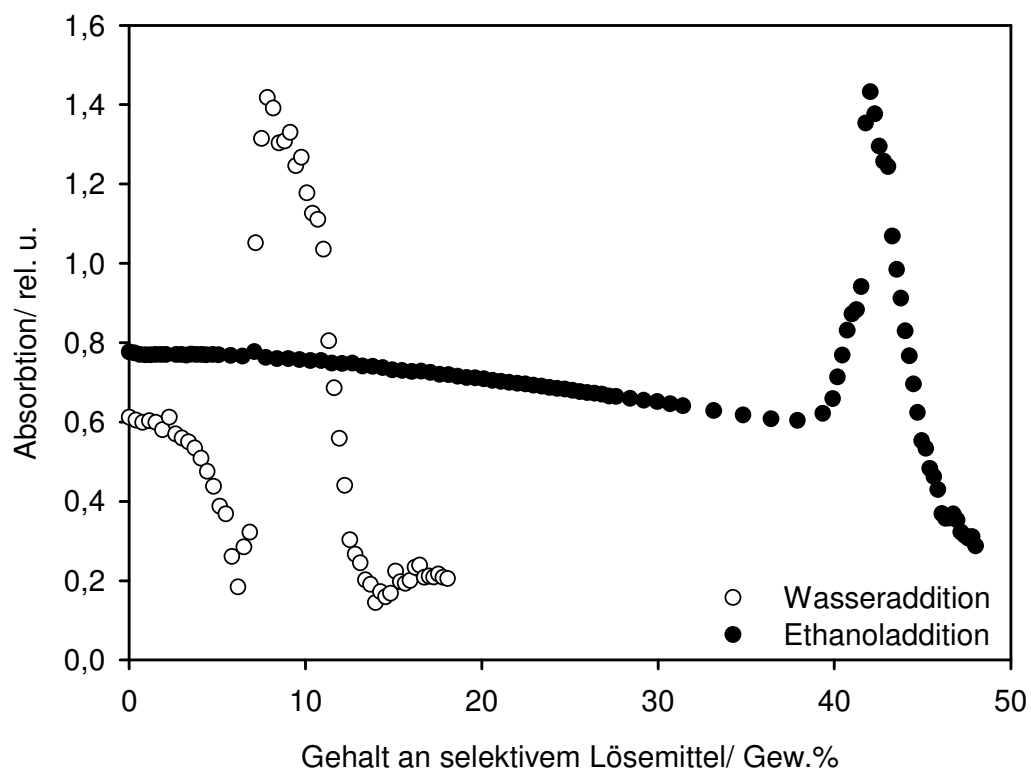
Für das untersuchte System mit dem kernbildenden PS-Block ( $P_n = 120$ ) und dem koronabildenden P4VP<sup>+</sup>MeI<sup>-</sup>-Block ( $P_n = 25$ ) ergibt sich ein Durchmesser von 12.3 nm. Dieser liegt im Bereich der über DLS bestimmten Dimension. Demnach sollte es sich bei den in Abbildung 4.13 gezeigten Aggregaten um *crew-cut micelles* handeln.



**Abbildung 4.14.** TEM Aufnahme einer PS<sub>120</sub>-*b*-P4VP<sub>25</sub><sup>+</sup>MeI<sup>-</sup>-Lösung (0.3 Gew.% in DMF) bei einem Wassergehalt von a) 8.0 Gew.% und b) 11.0 Gew.%.

Bei höheren Wassergehalten (8 und 11 Gew.%) konnte ein Trend zur Bildung großer Mizellcluster in unvorhersehbarer Form und Gestalt<sup>i</sup> beobachtet werden (Abbildung 4.14). Damit ist bei erhöhter Selektivität der Lösung in Bezug auf den geladenen P4VP-Block eine Tendenz zur Zusammenballung der Mizellen zu verzeichnen. Dies ist ein wichtiger Befund hinsichtlich des Sol-Gel-Prozesses zur Herstellung mesostrukturierter Feststoffe, denn es ist nicht zu erwarten, daß große und in ihrer Form undefinierte Aggregate zu wohldefinierten Mesostrukturen führen werden.

Eine 0.3 Gew.%ige  $PS_{120}\text{-}b\text{-}P4VP_{25}^+\text{MeI}$ -Lösung in Dioxan zeigt dagegen den folgenden Trübungsverlauf in Abhängigkeit des Wassergehaltes (Symbol  $\circ$ , Abbildung 4.15) bzw. des Ethanolgehaltes (Symbol  $\bullet$  in Abbildung 4.15).

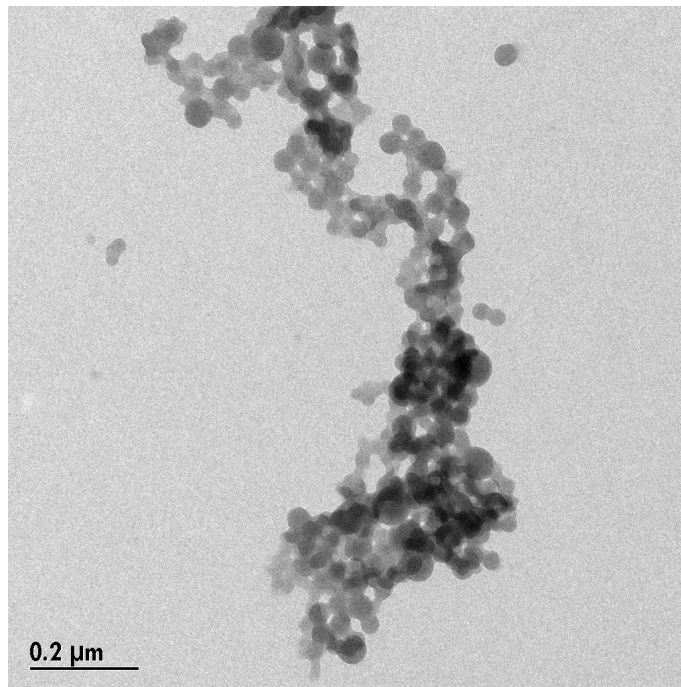


**Abbildung 4.15.**  $PS_{120}\text{-}b\text{-}P4VP_{25}^+\text{MeI}$ -Lösungen (0.3 Gew.%) in Dioxan. Absorptionsverhalten in Abhängigkeit des Gehaltes an selektivem Lösemittel [Wasser ( $\circ$ ) und Ethanol ( $\bullet$ )].

<sup>i</sup> kuriose Formen können dabei auftreten, wie die in Abbildung 4.14 a) gezeigte, welche an einen auf dem Kopf stehenden 'Nanomann' erinnert.

**Tabelle 4.5.** Dimensionen und Formen der Aggregate von  $PS_{120}\text{-}b\text{-}P4VP_{25}^+\text{MeI}^-$ -Lösungen (0.3 Gew.% in Dioxan) bei verschiedenen Wassergehältern.

Wassergehalt/ Gew. %	Durchmesser (TEM)/ nm	Durchmesser (DLS)/ nm	Form
2	$58.4 \pm 21.9$	$63.1 \pm 1.8$	Sphären
6	$45.9 \pm 12.4$	$141.1 \pm 8.3$	große Cluster bestehend aus Sphären



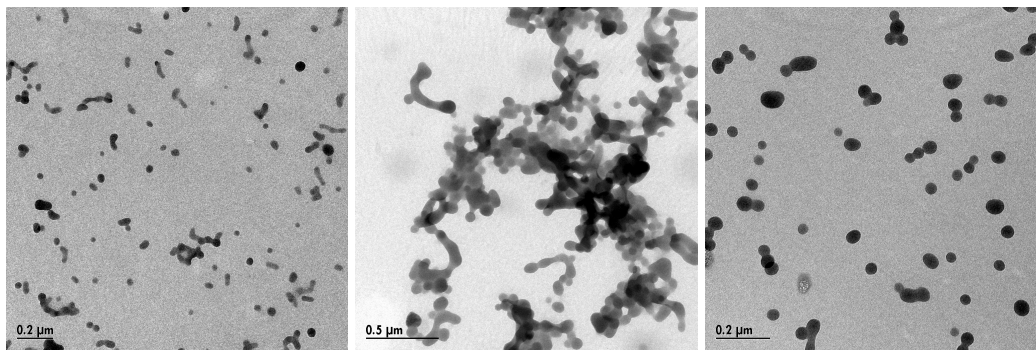
**Abbildung 4.16.** TEM Aufnahme von  $PS_{120}\text{-}b\text{-}P4VP_{25}^+\text{MeI}^-$  (0.3 Gew.%) in Dioxan bei 6 Gew.% Wassergehalt zeigt Sphären, die zu große Cluster assoziiert sind. Durchmesser =  $45.9 \pm 12.4$  nm; hydrodynamischer Durchmesser =  $141.1 \pm 8.3$  nm.

Die Dioxanlösung ist im Gegensatz zur DMF-Lösung bereits zu Beginn der Messung trübe. Sie klärt sich aber bis zu einem Wassergehalt von ca. 6 Gew.% auf. Dies kann als Indiz für spontane Selbstorganisation in Dioxan gewertet werden und läßt vermuten, daß Dioxan - anders als DMF - ein schlechteres Lösemittel in Bezug auf einen der beiden Blöcke ist. Nach Durchschreiten des Absorptionsminimums nimmt die Trübung stark zu und erreicht bei ca. 8 Gew.% ihr Maximum. Durch

weitere Wasserzugabe klärt sich die Lösung wieder auf, wobei das Polymer ab ca. 11 Gew.% ausfällt. Die Morphologien wurden für Proben mit verschiedenen Wassergehalten untersucht und die Durchmesser über TEM und DLS bestimmt (Tabelle 4.5 und Abbildung 4.16). Aus diesen Untersuchungen kann geschlossen werden, daß bereits bei geringem Gehalt an selektivem Lösemittel Selbstorganisationsprozesse auftreten. Es bilden sich Sphären mit Durchmessern zwischen 46 und 58 nm (Tabelle 4.5). Damit sind die Durchmesser wesentlich größer, als die zu erwartenden Dimensionen, die durch *Scaling* Theorien für *crew-cut micelles* vorhergesagt werden (12.3 nm). Aus Abbildung 4.16 wird ersichtlich, daß sich die Mizellen bei 6 Gew.% Wasser zusammenballen und Cluster in verschiedenen Größen und Formen bilden. Dennoch sind sphärische Mizellen als Substrukturen innerhalb der Cluster deutlich zu erkennen. Deren Durchmesser können direkt aus dem Bild ermittelt werden. Diese Substrukturen haben einen Durchmesser von ca. 46 nm. Über DLS werden andererseits Durchmesser von rund 140 nm gemessen. Damit weichen diese Werte erheblich von denen aus der TEM-Analyse ab. Dies ist nicht überraschend, denn mit der DLS werden Partikeldimensionen aller Partikel, d.h. Sphären und Cluster erfaßt, wohingegen über TEM ausschließlich die Substrukturen vermessen wurden. Diese Ergebnisse sprechen für ein kompliziertes Aggregationsverhalten, welches anhand der gesammelten Daten für das Dioxan/Wasser-System nicht schlüssig geklärt werden kann.

Daher wurde ein weiteres Experiment mit Ethanol als selektives Solvens durchgeführt (Symbol ●, Abbildung 4.15). Ethanol hat eine deutlich geringere Polarität als Wasser und ist damit weniger selektiv für den geladenen P4VP-Block. Mit Ethanol gelingt es, die Kinetik der Selbstaggregation zu retardieren und damit die Beobachtung zu vereinfachen. Unter Ethanolzugabe verringert sich die Trübung erwartungsgemäß weniger, als mit Wasser als selektives Solvens und es wird ein Minimum bei weit höherem Ethanolgehalt erreicht (38 Gew.%). Zudem bleibt die Lösung bei diesem Ethanolgehalt getrübt. Bei ungefähr 43 Gew.% ist ein scharfes Maximum zu beobachten, was auf morphologische Transformationen hindeutet. Danach fällt die Trübung steil ab und endet schließlich in einer klaren Lösung mit einer rel. Absorption von ca. 0.3 bei 48 Gew.% Ethanol. Das Polymer verbleibt dabei in Lösung.

Zur Charakterisierung der Morphologien wurden Proben aus der 0.3 Gew.%igen PS<sub>120</sub>-*b*-P4VP<sub>25</sub><sup>+</sup>MeI-Lösung in Dioxan durch langsame Zugabe an Ethanol jeweils bis zu Gehalten von 40, 43 und 48 Gew.% hergestellt. In Abbildung 4.17 sind von links nach rechts typische TEM-Aufnahmen der Proben mit 40, 43 und 48 Gew.% Ethanol dargestellt.



**Abbildung 4.17.** TEM Aufnahmen von 0.3 Gew.%igen PS<sub>120</sub>-*b*-P4VP<sub>25</sub><sup>+</sup>MeI-Lösung in Dioxan bei (v.l.n.r.) 40, 43 und 48 Gew.% Ethanolgehalt. Durchmesser siehe Tabelle 4.6.

**Tabelle 4.6.** Durchmesser von Aggregaten aus 0.3 Gew.%igen PS<sub>120</sub>-*b*-P4VP<sub>25</sub><sup>+</sup>MeI-Lösungen in Dioxan unter Zugabe selektiven Lösemittels (Ethanol).

Ethanolgehalt/ Gew.%	Durchmesser (TEM)/ nm	Durchmesser (DLS)/ nm
40	63.2 ± 10.2	67.6 ± 22.2
43	69.5 ± 20.4	97.6 ± 9.8
48	73.3 ± 15.0	82.4 ± 3.0

Das linke Bild der Abbildung 4.17 zeigt hauptsächlich sphärische Aggregate mit Durchmessern um 63 nm. DLS-Messungen ergaben hydrodynamische Durchmesser von ca. 68 nm. Neben diesen sphärischen Mizellen sind auch einige Aggregate zu sehen, die offensichtlich aus sphärischen Substrukturen bestehen und zu kleinen Clustern oder wurmartigen Objekten zusammengeballt sind.

Die Erhöhung des Ethanolgehaltes auf 43 Gew.% führt zu einer starken Erhöhung der Absorption während der Trübungsmessung. Die Natur der selbstorganisierten Aggregate ist in Abbildung 4.17, mittleres Bild gezeigt. Es wird deutlich, daß sich die Aggregate zusammengeballen und ausschließlich als Cluster



vorliegen. Die Dimensionen der sphärischen Substrukturen, die über die TEM-Aufnahmen zweifelsfrei bestimmt werden können, liegen bei 70 nm und sind damit um 10 nm größer, als die Aggregate, die bei Ethanolgehalten von 40 Gew.% beobachtet werden konnten. Der für Lösungen mit 40 Gew.% Ethanolgehalt bestimmte hydrodynamische Durchmesser beträgt ca. 100 nm.

Die weitere Zugabe von Ethanol erhöht die Selektivität der Lösung bezüglich des geladenen P4VP-Blocks und führt zu einer Desaggregation der großen Cluster zu kleineren sphärischen Mizellen (Abbildung 4.17, rechts). Diese haben einen Durchmesser von 73 nm und es sind nur vereinzelt Zusammenballungen zu erkennen. Die über DLS gemessenen hydrodynamischen Durchmesser liegen bei 82 nm und sind damit im Bereich der Dimensionen, die über TEM ermittelt werden konnten.

Zwischen den Durchmessern der Mizellen, die bei 40 und 48 Gew.% Ethanol erhalten wurden (63 und 73 nm), scheint ein geringfügiger Unterschied von ca. 10 nm zu bestehen. Allerdings ist dieser Unterschied hinsichtlich der Meßgenauigkeit der Methoden als nicht signifikant einzustufen. Dennoch wird eine morphologische Transformation beobachtet. Zum Verständnis dieses Verhaltens ist es erforderlich, die gemessenen Durchmesser mit den zu erwartenden theoretischen Dimensionen zu vergleichen. Diese lassen sich über die *Scaling* Theorien berechnen.

Hierzu muß zunächst die korrekte Modellvorstellung ermittelt werden. Aus der Trübungsmessung wird deutlich, daß die  $\text{PS}_{120}\text{-}b\text{-P4VP}_{25}^+\text{MeI}$ /Dioxan-Lösung trübe ist. Dies ist nicht überraschend, denn Dioxan ist kein gutes Lösemittel für den geladenen P4VP-Block. Demnach ist eine Mikrophasenseparation zu erwarten, was zu 'inversen' Mizellen führt. Deren Kern besteht aus den geladenen P4VP-Blöcken und deren Schale aus den PS-Ketten. Aufgrund der langen PS-Blöcken und den vergleichsweise kurzen P4VP-Ketten ist möglicherweise von 'inversen' Mizellen des Typs *hairy micelle* auszugehen. Das Längenverhältnis zwischen den kern- und koronabildenden Blöcken ist mit ca. 5 : 1 für das  $\text{PS}_{120}\text{-}b\text{-P4VP}_{25}$ -Blockcopolymer alleirdings nicht sehr groß. Daher muß auch der Typ der *amphiphilen* Mizelle für die Morphologieanalyse in Betracht gezogen werden. Dagegen kann der Typ der *crew-cut* Mizelle ausgeschlossen werden, da nicht davon auszugehen ist, daß sich die in Dioxan schlechter löslichen kurzen P4VP-Blöcke in der Korona der Mizelle befinden.

Des Weiteren muß für die Berechnung der Durchmesser angenommen werden, daß sich das geladene amphiphile PS-*b*-P4VP/Dioxan-System im *strong segregation limit* (SSL) befindet, da der Parameter  $\chi N^i$  für dieses System  $\gg 10$  ist.<sup>[77,79]</sup> In Folge all dieser Annahmen berechnen sich die theoretischen Durchmesser der Mizellen nach den *Scaling* Theorien zu den Werten, die in Tabelle 5.8 aufgelistet sind (vgl. Kapitel 3, Grundlagen).

**Tabelle 4.7.** Theoretische und gemessene Durchmesser für eine 0.3 Gew.%ige PS<sub>120</sub>-*b*-P4VP<sub>25</sub><sup>+</sup>MeI-Lösung in Dioxan bei einem Ethanolgehalt von 40 Gew.%.

Durchmesser/ nm	bestimmt durch
8.9	<i>Scaling</i> Theorie für <i>hairy micelles</i>
73.0	<i>Scaling</i> Theorie für <i>amphiphile</i> Mizellen
63.2	TEM
67.6	DLS

Demnach ergibt sich für den theoretischen Durchmesser einer *hairy micelle* ein zu erwartender Wert von 8.9 nm. Die über TEM und DLS ermittelten Dimensionen liegen mit rund 65 nm weit oberhalb der vorhergesagten Dimension für eine *hairy micelle*. Der Typ der *hairy micelle* setzt allerdings voraus, daß die vergleichsweise kurzen Ketten einen sehr kompakten Kern bilden und so in ihrem Beitrag zum Gesamtdurchmesser der Mizelle vernachlässigbar klein sind. Jedoch wirken aufgrund gleichnamiger Ladungen dem Selbstorganisationsprozeß geladener Polymere repulsive Wechselwirkungen entgegen. Daher kann ein Kern aus geladenen Polymeren nicht so kompakt vorliegen, wie Kerne aus ungeladenen Polymeren. Bei hinreichend hohen  $P_n$  werden die Kerndurchmesser so groß, daß sie zur Berechnung des Gesamtdurchmessers der Mizelle nicht mehr vernachlässigt werden dürfen. In diesem Fall muß das Model der *amphiphilen* Mizelle zur Berechnung herangezogen werden. Nach den Ergebnissen in Tabelle 4.7 zu urteilen, sind daher die im linken Bild der Abbildung 4.17 gezeigten sphärischen Mizellen dem Typ der 'inversen' *amphiphilen* Mizelle zuzuordnen.

<sup>i</sup>  $\chi N$  dient als Parameter zur Beschreibung des thermodynamischen Zustandes von amphiphilen Blockcopolymeren. (Siehe Kapitel 3, Seite 29).

Bei einem Ethanolgehalt von 43 Gew.% stellt das Lösemittel eine schlechtes Milieu für beide Blöcke dar. An diesem Punkt versucht das System die Wechselwirkung mit dem Solvens soweit zu minimieren, daß es zu einer Zusammenballung der Aggregate kommt (Abbildung 4.17, Mitte).

Weitere Ethanolzugabe führt zu einem Lösemittelmilieu, das schlecht für den PS-Block, hingegen gut für den geladenen P4VP-Block ist. Als Konsequenz desaggregieren die Cluster zu Sphären, wobei der PS-Block den Platz im Kern der Mizelle mit dem Platz des P4VP-Blocks in der Korona tauscht (Abbildung 4.17, rechts). Diese sphärischen Mizellen sollten daher aus PS-Kernen und P4VP-Schalen bestehen. Wegen des langen PS- und kurzen P4VP-Blocks sollten diese Aggregate vom Typ der *crew-cut micelle* oder der *amphiphilen* Mizelle sein. Die theoretischen Durchmesser berechnen sich nach den *Scaling* Theorien zu (Tabelle 4.8):

**Tabelle 4.8.** Theoretische und gemessene Durchmesser für eine 0.3 Gew.%ige PS<sub>120</sub>-*b*-P4VP<sub>25</sub><sup>+</sup>MeI-Lösung in Dioxan bei einem Ethanolgehalt von 48 Gew.%.

Durchmesser/ nm	bestimmt durch
12.3	<i>Scaling</i> Theorie für <i>crew-cut micelles</i>
73.0	<i>Scaling</i> Theorie für <i>amphiphile</i> Mizellen
73.3	TEM
82.4	DLS

Demnach ergibt sich für eine Mizelle des Typs *crew-cut micelle* ein Durchmesser von etwa 12 nm. Die gemessenen Dimensionen liegen mit rund 78 nm deutlich über diesen theoretischen Wert und fallen in den Bereich für Dimensionen einer *amphiphilen* Mizelle. Daher sollte es sich bei den im rechten Bild der Abbildung 4.17 gezeigten Aggregate um amphiphile Mizellen handeln.

Als Erklärung kann der relativ hohe  $P_n$  der geladenen P4VP-Blöcke herangezogen werden. Dieser bewirkt eine ausgeprägte repulsive Wechselwirkungen innerhalb der geladenen Korona. Dadurch wird die Schale soweit aufgeweitet, daß das Modell der *crew-cut micelle* nicht mehr gültig ist. Dies steht in Übereinstimmung zu den Beobachtungen, die mit PS<sub>120</sub>-*b*-P4VP<sub>25</sub><sup>+</sup>MeI in DMF gemacht werden konnten. In DMF entstanden unter Wasserzugabe *crew-cut micelles*. Offensichtlich

ist die Wechselwirkung zwischen geladenem P4VP-Block mit DMF höher als mit Dioxan. Das entspricht der bekannten Annahme, DMF sei ein besseres Lösemittel für den besagten Block als Dioxan. Dadurch wird der P4VP-Block vollständiger von DMF Molekülen durchsetzt, wodurch die Ladungen effektiver abgeschirmt und somit repulsive Wechselwirkungen reduziert werden.

Als Resümee der Morphologiestudien an PS-*b*-P4VP-Blockcopolymersystemen ist folgendes zu ziehen. Trübungsmessungen an geladenen Polymersystemen mit langen P4VP-Blöcken zeigen in DMF/Wasser ein komplexes Verhalten. Trübungsmessungen an geladenen PS-*b*-P4VP/DMF/Wassersystemen mit kurzem P4VP-Blöcken hingegen zeigen eindeutig die Auslösung des Selbstaggregationsprozesses. Bei höherem Wassergehalt wird die Morphologie kinetisch 'eingefroren'. Aggregate, die über TEM und DLS analysiert wurden, sind als *crew-cut micelles* identifiziert worden. In Dioxan zeigt dasselbe System ein anderes Verhalten. Bereits zu Beginn sind die Lösungen trübe, was auf Selbstorganisationsprozesse hindeutet. Die Zugabe von Wasser hat eine im Vergleich zur Ethanolzugabe schnellere Kinetik bezüglich des Selbstaggregationsprozesses und der Umwandlung von Morphologien zur Folge. Bei dem System PS<sub>120</sub>-*b*-P4VP<sub>25</sub><sup>+</sup>MeI/Dioxan/Ethanol konnte eine Morphologietransformation beobachtet werden. Der Analyse nach findet ein Übergang von 'inversen' amphiphilen Mizellen über Cluster von sphärischen Mizellen hin zu amphiphilen Mizellen statt. Dieser Vorgang ist durch die Inversion der Lösemittelselektivität gegenüber dem geladenen P4VP-Block zu erklären.

### 4.3 Poly(styrol)-*b*-poly(*N*-acetylethylenimin) (PS-*b*-PAEI)

#### 4.3.1 Synthese durch Kombination von ATRP mit CROP

Die Darstellung von Poly(styrol-*b*-*N*-acetylethylenimin) (PS-*b*-PAEI) gelingt durch Blockcopolymerisation von Styrol nach einem 'lebend'/ kontrollierten Polymerisationsmechanismus<sup>i</sup> und sukzessiver ring-öffnender kationischer Polymerisation (CROP) von 2-Methyl-2-oxazolin (MeOZO). Die 'lebend'/ kontrollierte Polymerisation von Styrol liefert Polystyrol mit einer engen Molekular-

---

<sup>i</sup> Diese können anionische, kationische oder LFRP Mechanismen sein.

gewichtsverteilung.<sup>i</sup> Durch definierten Abbruch bzw. definierter Initiierung dieser Polymerisation kann das Polystyrol mit einer Funktionalität ausgestattet werden, die es erlaubt, einen zweiten Polymerisationsschritt zu initiieren.<sup>[100,162,163,165,166]</sup> Als effektive Initiatoren für die CROP von MeOZO wurden unter anderem Funktionalitäten beschrieben, die auch als gute Abgangsgruppen in der klassischen organischen Chemie bekannt sind.<sup>[98]</sup> Unter den bekanntesten und effektivsten Abgangsgruppen finden sich Halogene, Tosylate, Mesylate oder Triflate.<sup>[180]</sup> So können beispielsweise definiert-terminierte Polystyrole (PS-X mit X = Cl) über kationische Polymerisation aufgebaut werden, in dem man die Polymerisation nach Erreichen eines gewünschten  $P_n$  mit einem Überschuß an 1,2-Dichlorethan abbricht.<sup>[165]</sup> Die Anbindung von Tosylatendgruppen beispielsweise gelingt, in dem die kationische Polymerisation von Styrol zunächst mit Ethylenoxid abgebrochen wird und damit ein hydroxylterminiertes Polystyrol (PS-OH) entsteht.<sup>[165]</sup> In einer anschließenden polymeranalogen Umsetzung mit Tosylchlorid wird die Hydroxylgruppe in eine Tosylatgruppe überführt und es entsteht PS-OTs. Diese so endfunktionalisierten Polystyrole (PS-Cl und PS-OTs) sind als Makroinitiatoren für die CROP von MeOZO effektiv. Beide Strategien beruhen allerdings auf anspruchsvolle Synthesewege, was die Herstellung dieser definiert terminierten Polystyrole sehr erschwert. Eine sehr elegante und einfache Methode zur Darstellung von halogenterminierten PS-Makroinitiatoren ist über die ATRP gegeben, weil sich durch Verwendung des halogenhaltigen Katalysatorsystems die Initiatorfunktionalität (z.B. X = Cl) zu jeder Zeit der Polymerisation am Terminus der Kette befindet. Dadurch werden aufwendige polymeranaloge Endfunktionalisierungsschritte hinfällig. Bislange ist allerdings noch nicht beschrieben worden, ob solche Makroinitiatoren für die ring-öffnende Polymerisation von MeOZO effektiv sind. Daher wurden in verschiedenen Experimenten der Einfluß der Halogenendgruppe des Makroinitiators auf das Molekulargewicht des PAEI-Blockes untersucht. Hierzu wurden zwei jeweils mit Chlor und Brom terminierte Polystyrolmakroinitiatoren nach der ATRP-Technik synthetisiert und für die Initiierung der CROP von MeOZO verwendet (PS<sub>170</sub>-Br (**27**) und PS<sub>170</sub>-Br (**28a**), Tabelle 4.9).

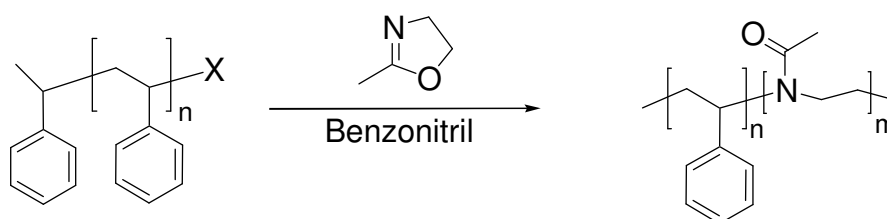
---

<sup>i</sup> Dies ist hinsichtlich eines definiert dimensionierten Kerns einer Templatmizelle ein wichtiger Aspekt.

**Tabelle 4.9.** Über ATRP synthetisierte, halogeterminierte Polystyrole als Makroinitiatoren für die CROP von MeOZO. ( $t = 7\text{h}$ ;  $[\text{M}]_0 = 8.74\text{ mol/L}$ ; Initiator: 1-PEBr (**22**);  $[\text{I}]_0 = 0.06\text{ mol/L}$ ;  $[\text{I}]_0/[\text{CuX}]/[\text{dNbpy}] = 1/1/2$ ; vgl. Tabelle 4.3, Seite 79).

Initiator	T/ °C	X in CuX	$M_n^a$ / g/mol	$M_w^a$ / g/mol	PD <sup>a</sup>
PS <sub>170</sub> -Br ( <b>27</b> )	110	Br	18100	19200	1.06
PS <sub>170</sub> -Cl ( <b>28a</b> )	130	Cl	17600	19000	1.08

<sup>a</sup> bestimmt durch THF-GPC.



**27** X = Br  $M_n(\text{PD}) = 18100 (1.06)$

**28a** X = Cl  $M_n(\text{PD}) = 17600 (1.08)$

**Abbildung 4.18.** Kationisch ring-öffnende Polymerisation von 2-Methyl-2-oxazolin initiiert durch ATRP-synthetisierte, halogeterminierte Polystyrole. Reaktionsbedingungen siehe Text.

Es ist bekannt, daß die Initiatoreffektivität in einer CROP durch Kaliumiodid (KI) wesentlich verbessert werden kann.<sup>[100]</sup> Daher wurde neben dem Einfluß des Initiatorterminus auch die Wirkung von KI erforscht. So wurde in einer ersten Versuchsreihe der chlorterminierte Makroinitiator **28a** eingesetzt und dessen Effektivität in Abhängigkeit der An- bzw. Abwesenheit von KI geprüft. Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von  $T = 130^\circ\text{C}$  und in Benzonitril durchgeführt (Monomer/Benzonitril = 1/2 (V/V)) (Tabelle 4.10, Reihe 1 und 2). In einer weiteren Versuchsreihe wurde der bromterminierte Makroinitiator **27** untersucht. Diese Polymerisationen wurden bei einer Temperatur von  $T = 110^\circ\text{C}$  und ebenfalls in Benzonitril ausgeführt [Monomer/Benzonitril = 1/1 (V/V)] (Reihe 3-6, Tabelle 4.10). In dieser Versuchsreihe wurde neben der Wirkung von KI auch der Einfluß Reaktionszeit überprüft (Tabelle 4.10, Reihen 3-6). Die Ergebnisse aus beiden Versuchsreihen sind in Tabelle 4.10 zusammengefaßt.

**Tabelle 4.10.** PAEI-Blocklängen von PS<sub>170</sub>-*b*-PAEI<sub>m</sub> Blockcopolymeren initiiert durch halogenterminierte PS<sub>170</sub>-X Makroinitiatoren (**27** und **28a**) in Ab- und Anwesenheit von KI. (Details zu den Reaktionsparametern siehe Experimenteller Teil).

Nr.	Bez.	X	[KI] <sub>0</sub> / mol/L	Zeit/ h	P <sub>n</sub> (GPC)	PD (GPC)	P <sub>n</sub> ( <sup>1</sup> H- NMR)	Umsatz/ %	P <sub>n,theo</sub> / g/mol
1 <sup>a</sup>	PS <sub>170</sub> - <i>b</i> - PAEI <sub>330</sub>	Cl	-	48	-	-	330	n. b.	(420) <sup>b</sup>
2 <sup>a</sup>	PS <sub>170</sub> - <i>b</i> - PAEI <sub>3500</sub>	Cl	0.037	42	150	1.50	3525	n. b.	(455) <sup>b</sup>
3	PS <sub>170</sub> - <i>b</i> - PAEI <sub>1400</sub>	Br	-	8	40	1.22	1400	10	40 (400) <sup>b</sup>
4 <sup>a</sup>	PS <sub>170</sub> - <i>b</i> - PAEI <sub>2500</sub>	Br	-	16	80	1.73	2470	14	56 (400) <sup>b</sup>
5 <sup>a</sup>	PS <sub>170</sub> - <i>b</i> - PAEI <sub>2100</sub>	Br	-	24	160	1.62	2130	18	72 (400) <sup>b</sup>
6	PS <sub>170</sub> - <i>b</i> - PAEI <sub>140</sub>	Br	0.006	16	140	1.85	n.b.	22	88 (400) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Verfestigung während der Reaktion; <sup>b</sup> bei Annahme von 100%igem Umsatz.

Aus Tabelle 4.10 (Reihe 1 und 2) ist zu erkennen, daß sich die Umsätze für die Experimente mit dem chlorterminierten Initiator nicht berechnen lassen. Dies liegt daran, daß nach Aus- und Umfällung der Probe eine Produktmenge erhalten wurde, die unterhalb der Masse des eingesetzten Makroinitiators lag. Dies hat zur Folge, daß die Berechnung des Umsatzes über die gravimetrische Methode irreführend ist. Da die Umsätze unbekannt sind, kann kein theoretischer P<sub>n</sub> für die entsprechenden Proben angegeben werden. Dennoch ist es legitim den maximal zu erwartenden P<sub>n</sub> (P<sub>n,max</sub>) für die Polymerisation von MeOZO für das gegebene Verhältnis von Monomer- und Initiatorkonzentration anzugeben (Tabelle 4.10, Reihen 1 und 2).

Aus Tabelle 4.10 geht weiter hervor, daß sich alle P<sub>n</sub> aus der NMR- und GPC-Analyse deutlich voneinander unterscheiden. Die Werte aus der Kernresonanzanalyse fallen für alle Proben wesentlich höher aus, als die P<sub>n</sub>-Werte aus der GPC. Beispielsweise ist der über die Kernresonanz ermittelte P<sub>n</sub> für Reaktion 2 in der Tabelle 4.10 mit rund 3500 um einen Faktor von über 20 höher, als der über die GPC

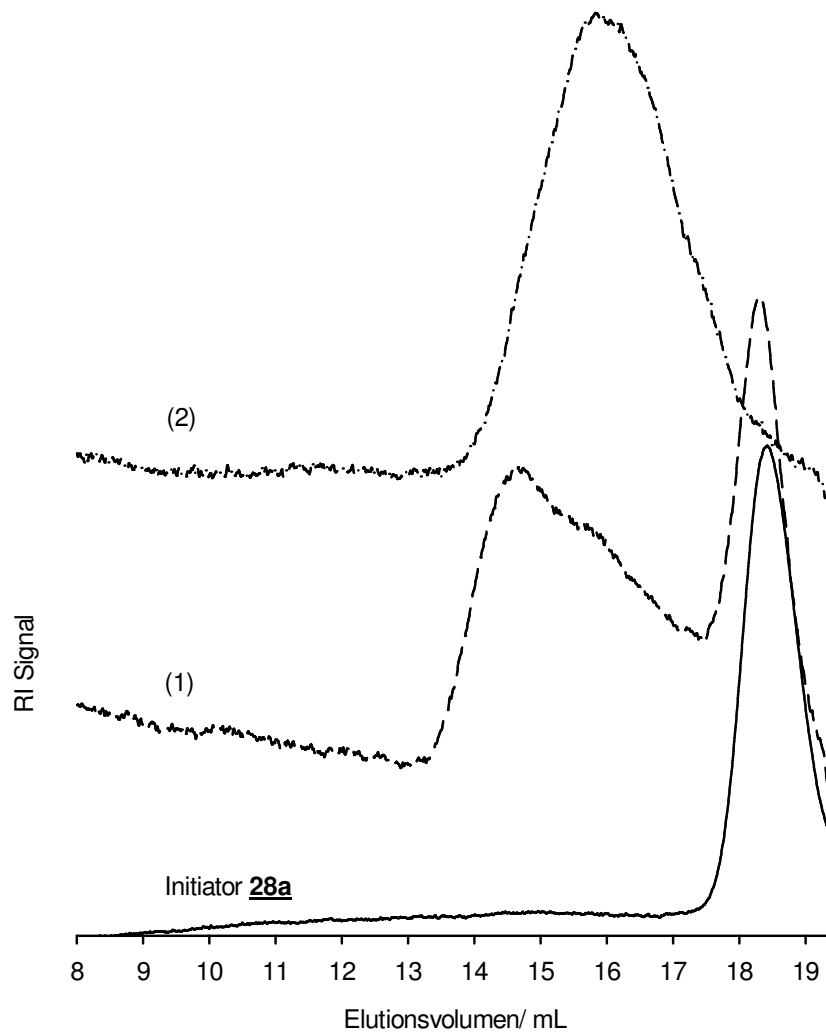
ermittelte Wert von  $P_n = 150$ . Bevor diese Ergebnisse diskutiert werden, muß zunächst die Bestimmung der  $P_n$  nach der NMR- und der GPC-Methode erläutert werden.

Für die Bestimmung der  $P_n$  nach der NMR-Methode werden die Signalintensitäten charakteristischer Protonen miteinander zum Verhältnis gesetzt. Für den Polystyrolblock sind chemische Verschiebungen ( $\delta$ ) der Kernresonanzen für aromatische Protonen zwischen 7.50 und 6.00 ppm typisch. Für die Protonen der Ethylgruppe im Rückgrat des PAEI liegt  $\delta$  hingegen bei ungefähr 3.50 ppm. Aus diesem Grund können die Signalintensitäten eindeutig zugeordnet und integriert werden. Des weiteren läßt sich das Molekulargewicht des Polystyrolblockes bereits vor der Reaktion über GPC bestimmen. Dadurch gelingt die Zuordnung der Signalintensitäten der aromatischen Protonen zu einem bestimmten Molekulargewicht<sup>i</sup>. Durch das Verhältnis der beiden Signalintensitäten kann somit auf das Molekulargewicht des PAEI-Blocks geschlossen werden. Die hierdurch bestimmten  $P_n$ -Werte sind allerdings für alle Proben deutlich höher, als die theoretischen  $P_n$ . Der Grund hierfür könnte in einer reduzierten Effektivität der Makroinitiatoren liegen. Bei solchen Initiatoren ist die effektive Initiatorkonzentration  $[I]_{\text{eff}}$  viel geringer, als die eingestellte Anfangskonzentration des Initiators  $[I]_0$ . Dadurch erhöht sich das Konzentrationsverhältnis von Monomer und Initiator ( $[M]_0/[I]_0$ ) und damit der zu erwartende  $P_n$ . Wenn der verwendete Initiator nicht hinreichend effektiv ist, müßten sich die uneffektiven Initiatormoleküle über die GPC detektieren lassen. Mit Kurve (1) in Abbildung 4.19 ist ein solches Beispiel gegeben.

---

<sup>i</sup> Für den verwendeten Makroinitiator lag  $M_n$  bei 18000 g/mol.



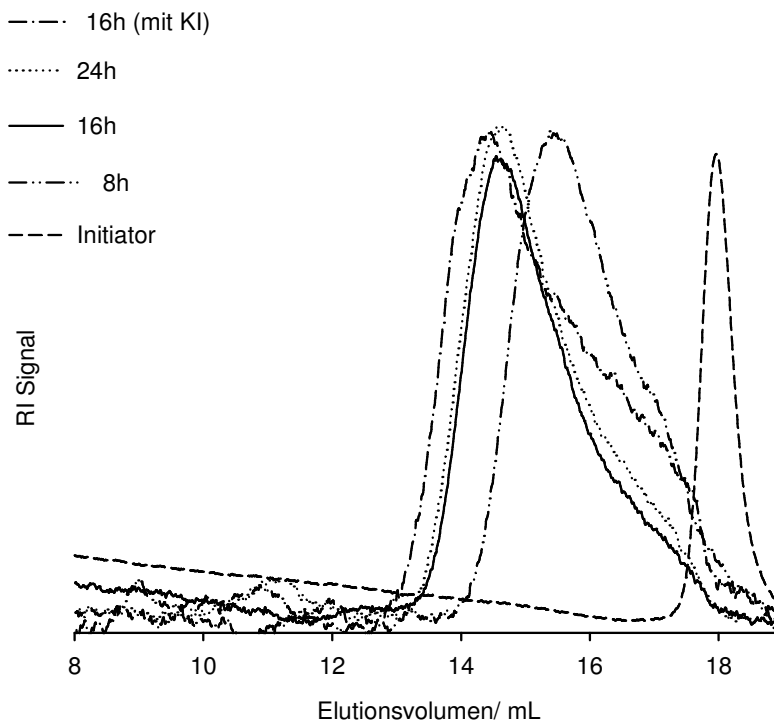


**Abbildung 4.19.** DMF-GPC Verläufe von Proben aus einer MeOZO Blockcopolymerisation in Benzonitril (MeOZO/Benzonitril = 1/2).  $T = 130^{\circ}\text{C}$ ; Initiator = **28a**. (1)  $[\text{M}]_0 = 8.0 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{I}]_0 = 0.02 \text{ mol/L}$ ; (2)  $[\text{M}]_0 = 10.0 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{I}]_0 = 0.02 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{KI}]_0 = 0.04 \text{ mol/L}$ .

Die unterste Kurve in Abbildung 4.19 stellt den GPC Verlauf in DMF des PS-Makroinitiators **28a** dar. Diese Kurve eignet sich als Referenz für die Kurven (1) und (2) der Proben 1 und 2 aus Tabelle 4.10. In Kurve (1) ist deutlich ein Peak im Elutionsbereich von ca. 18 mL zu erkennen. Dieser ist in seiner Form dem Signal des Makroinitiators sehr ähnlich und wird bei fast gleichen Elutionsvolumen detektiert. Dies ist ein Hinweis auf den Verbleib von unvollständig reagiertem Initiator in der Probe und damit von ineffektiver Initiierung. Der durch den Makroinitiator bedingte

Peak ist bei der Probe des Experimentes mit KI allerdings nicht zu erkennen (Kurve (2) in Abbildung 4.19).

Bei den Experimenten mit dem bromterminierten Makroinitiator ist ebenfalls deutlich zu erkennen, daß das vom Makroinitiator herrührende Signal (bei ca. 18 mL, Abbildung 4.20) verschwunden ist. Diese Ergebnisse lassen daher auf vollständige Abreaktion des Makroinitiators schließen.

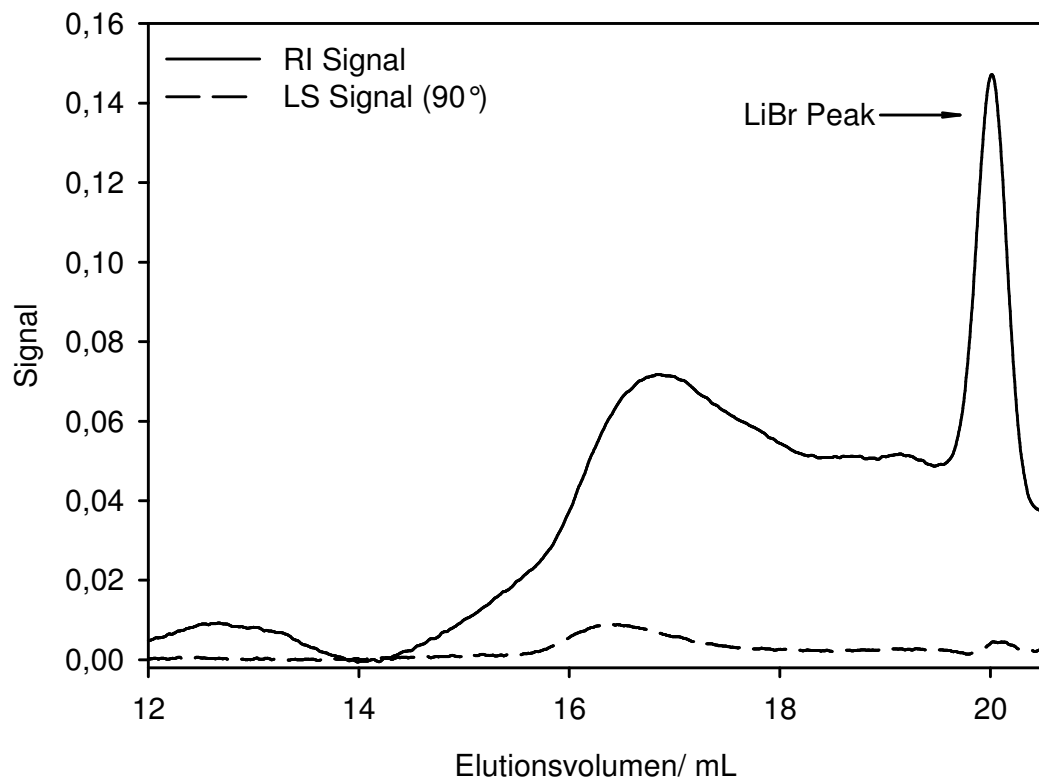


**Abbildung 4.20.** DMF-GPC Verläufe von Proben aus einer MeOZO Blockcopolymerisation in Benzonitril (MeOZO/Benzonitril = 1/1).  $T = 130^{\circ}\text{C}$ ; Initiator = 27;  $[\text{M}]_0 = 6.0 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{I}]_0 = 0.015 \text{ mol/L}$ ;  $[\text{KI}]_0 = 0.006 \text{ mol/L}$ .

Diesem Fakt widersprechen jedoch die vergleichsweise hohen  $P_n$ -Werte aus der NMR-Analyse für die Proben der Reihen 2-5 der Tabelle 4.10. Bei diesen Proben ist der unreaktierte Makroinitiator möglicherweise während der Aufarbeitung durch Ausfällung in Diethylether abgetrennt worden. Diethylether ist bekanntlich weder für PAEI noch für PS ein Lösemittel. Vielmehr ist es ein gutes Fällungsmittel für PAEI, wodurch die Abtrennung des Polymers vom Monomer (MeOZO) gelingt. Für PS hingegen ist Diethylether kein optimales Fällungsmittel. In diesem Mittel neigt PS sehr fein auszufallen. Der zu feine Niederschlag ist nicht über Filtration von der Flüssigkeit abzutrennen und verbleibt im Filtrat, so daß hauptsächlich das isolierte

Endprodukt aus PS-*b*-PAEI besteht. Dadurch gelingt bei den Proben mit den langen PAEI-Blöcken über GPC keine Detektion von unreaktiertem Initiator.

Demnach liefert die Kernresonanz verlässlichere Ergebnisse als die GPC. Der Grund hierfür wird durch die Schultern in den GPC-Kurven (Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20) angedeutet und soll anhand einer GPC-Kurve eines Homo-PAEI (Abbildung 4.21) erläutert werden.



**Abbildung 4.21.** GPC-Verlauf eines Homopolymers aus PAEI.<sup>[181]</sup>

In dieser Abbildung ist die Signalintensität einer Homo-PAEI Probe<sup>[181]</sup> über das Elutionsvolumen aufgetragen. Aufgrund des Zusatzes an LiBr bei der verwendeten GPC mit DMF als Elutionsmittel wird ein typisches Signal bei einem Elutionsvolumen von ca. 20 mL detektiert. Darüber hinaus ist zu erkennen, daß die Signalintensitäten bei verschiedenen Detektoren (RI und Lichtstredetektor) sehr unterschiedlich sind. Beide Signale erstrecken sich jedoch über einen weiten Elutionsbereich und besitzen ein ausgeprägtes Tailing. Dies ist ein Zeichen von Adsorption des PAEI auf dem Material der Trennsäule. Dies ist der Grund, weshalb die Bestimmung des  $P_n$  eines PAEI-Polymeren über die verwendete DMF-GPC nicht

sinnvoll ist. Die zur Verfügung stehende Alternative der GPC in THF scheidet ebenso für eine Messung aus, da PAEI in THF nicht löslich ist. Angesichts der Probleme bei der Molekulargewichtsbestimmung von PAEI Homopolymeren sind ähnliche Probleme für die  $P_n$ -Ermittlung von PS-*b*-PAEI-Copolymeren zu erwarten. Tatsächlich lassen sich diese Adsorptionsphänomene in Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20 als Schultern detektieren. Die GPC-Signale sind aufgrund der Adsorption zu hohen Elutionsvolumen hin verschoben und daher die  $P_n$ -Werte aus der GPC für dieses Blockcopolymer unrealistisch gering.

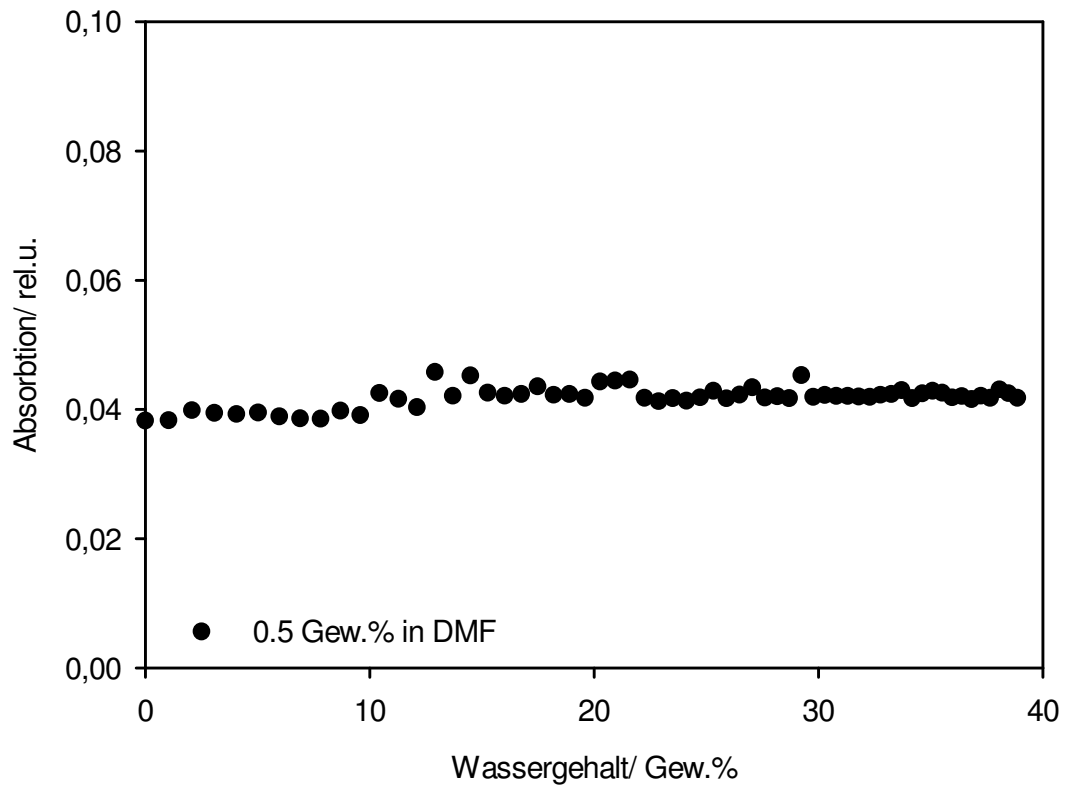
Des Weiteren wurde beobachtet, daß sich die Reaktionslösungen im Laufe der Polymerisation verfestigen (Reihen 1, 2, 4 und 5, Tabelle 4.10). Da sich die Proben aus diesen Lösungen in Chloroform einwandfrei lösen und in Diethylether ausfällen lassen, kann es sich bei der Verfestigung nicht um eine Netzwerkbildung handeln. Die relativ hohen Werte der PD dieser Polymerproben (1.50, 1.73 und 1.62) läßt auf eine schlechte Kontrolle über die Polymerisation schließen. Da die GPC allerdings keine reproduzierbaren Ergebnisse liefert, sind die ermittelten PD-Werte nicht zu diskutieren. Mit diesen Daten und Beobachtungen ist es daher nicht möglich, die Verfestigung schlüssig zu erklären.

### 4.3.2 Studien zur Morphologie

Ein weiteren Hinweis auf die Zuverlässigkeit der über NMR gemessenen  $P_n$ -Werte kann die Ermittlung von Form und Durchmesser von Aggregaten aus PS-*b*-PAEI-Copolymeren geben. Sind die Werte realistisch, besitzen die Blockcopolymere lange hydrophile Blöcke (z.B.  $P_n = 1400$  für Probe 3, Tabelle 4.10) und sollten in wäßriger Lösung zu Mizellen des Typs der *hairy micelle* aggregieren. Nach der *Scaling* Theorie für *hairy micelles* müßten beispielsweise die Mizellen aus dem Polymer der Probe 3 (Tabelle 4.10) einen Durchmesser von knapp 40 nm aufweisen. Dies wird in diesem Abschnitt anhand einer Studie zur Morphologie des PS<sub>170</sub>-*b*-PAEI<sub>1400</sub>-Blockcopolymeren (Reihe 3, Tabelle 4.10) geprüft und diskutiert.

Analog zu den Morphologiestudien an PS-*b*-P4VP<sup>+</sup>MeI-Blockcopolymeren wurden an den PS<sub>170</sub>-*b*-PAEI<sub>1400</sub>-Copolymeren Trübungsmessungen durchgeführt. Hierzu wurde einer 0.5 Gew.%igen Polymerlösung (in DMF) unter Rühren

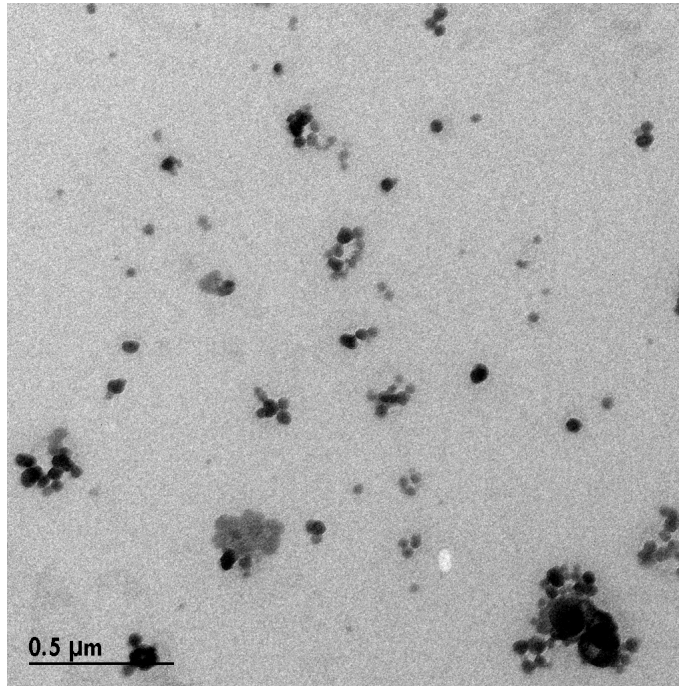
schrittweise Wasser zugesetzt (1.0 Gew.%/min.). Nach jedem Schritt wurde die Absorption des Lichtes bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 650$  nm gemessen und über den Wassergehalt aufgetragen (Abbildung 4.22).



**Abbildung 4.22.** Messung der Trübung von PS<sub>170</sub>-*b*-PAEI<sub>1400</sub>-Lösung (0.5 Gew.% in DMF) als Funktion des Wassergehaltes (Zugabegeschwindigkeit: 1.0 Gew.%/min.). Absorption bei  $\lambda = 650$  nm.

Abbildung 4.22 zeigt eine gleichbleibend geringe Trübung bei einer Wasserzugabe bis zu einem Gehalt von knapp 40 Gew.%. Die Lösung trübt sich bis zu diesem Gehalt nicht ein. Das ist ein Hinweis auf nicht detektierbare Morphologien. Möglicherweise ist bis zu diesem Wassergehalt (40 Gew.%) die kritische Wasserkonzentration noch nicht erreicht worden, die zur Auslösung von Selbstaggregationsprozessen notwendig wäre. TEM-Analysen gelangen ebenfalls nicht, da das verwendete TEM nicht hinreichend hochauflösend ist. Über DLS läßt sich jedoch der hydrodynamische Durchmesser einer 0.5 Gew.%igen Blockcopolymerlösung in DMF bei einem Wassergehalt von 38 Gew.% bestimmen. Dieser liegt bei  $7.8 \pm 0.9$  nm.

Die Auslösung von Selbstaggregation gelingt, wenn eine andere Präparationsmethode gewählt wird. Wird die Polymerlösung in einen Überschuss an Wasser gequench, lassen sich die in Abbildung 4.23 gezeigten Aggregate herstellen.



**Abbildung 4.23.** TEM Aufnahme einer  $PS_{170}$ - $b$ - $PAEI_{1400}$ -Lösung (0.5 Gew.% in DMF), gequench in Wasser. Dimensionen der sphärischen Substrukturen: Durchmesser =  $39.8 \pm 10.0$  nm. Hydrodynamischer Durchmesser (über DLS) =  $100.4 \pm 6.6$  nm.

In dieser Abbildung sind deutlich sphärische Aggregate zu sehen, die teilweise zusammengelagert erscheinen. Die Durchmesser dieser Agglomerate liegt bei rund  $172.3 \pm 50.3$  nm und liegen damit ungefähr im Bereich der Dimensionen, die über DLS gemessen werden (rund 100 nm). Die sphärischen Substrukturen sind mit knapp 40 nm deutlich kleiner, als die Dimensionen der Zusammenlagerungen. Berechnet man die theoretischen Durchmesser nach den *Scaling* Theorien für eine  $PS_{170}$ - $b$ - $PAEI_{1400}$ -Blockcopolymerlösung, so ergeben sich die folgenden Werte (Tabelle 4.11).

**Tabelle 4.11.** Durchmesser der Morphologien einer PS-*b*-PAEI-Lösung (0.5 Gew.% in DMF), welche in einem Überschuß Wasser gequencht wurde.

Meßmethode/ <i>Scaling</i> Theorie	Durchmesser/ nm
DLS	100.4 ± 6.6
TEM (nur Substrukturen)	39.8 ± 10.0
<i>hairy micelle</i>	38.9
amphiphile Mizelle	790.0
<i>crew-cut micelle</i>	15.5

Aus Tabelle 4.11 ist zu sehen, daß der theoretische Wert für eine *hairy micelle* am besten mit dem Meßwert für die Substrukturen übereinstimmt. Dies geht auch mit der Modellvorstellung konform, daß ein Blockcopolymer mit langen Koronablöcken (PAEI<sub>1400</sub>) und kurzen kernbildenden Blöcken (PS<sub>170</sub>) eine Mizellform des Typs *hairy micelle* bildet. Allerdings ist die Herstellung der Mizellen durch quenchen eine Methode, in der sich das System nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die Modellvorstellungen der *Scaling* Theorien sind daher für dieses System u.U. ungültig. Demnach liefert diese Studie allenfalls einen schwachen Hinweis, nicht aber den Beweis dafür, daß die P<sub>n</sub>-Werte aus der Kernresonanzspektroskopie korrekt sind.

#### 4.4 Zusammenfassung

Die Herstellung eines CTA für die RAFT Polymerisation von Styrol gelingt über eine zweistufige Reaktionssequenz. Diese Verbindung ist für die RAFT Polymerisation von Styrol ein geeignetes CTA. Die Reaktion gehorcht der Kinetik erster Ordnung und die Molekulargewichte der erhaltenen Polystyrole sind eng verteilt. Bei höheren Umsätzen ist zunehmend eine Abweichung vom Verhalten einer Reaktion erster Ordnung zu erkennen. Dies wird mit Abbruchreaktionen in zunehmender Wahrscheinlichkeit und damit den zunehmenden Verlust der Kontrolle über die Reaktion erklärt. Homopolymere aus 4-VP sind über die Methode der RAFT mit dem synthetisierten CTA zwar darstellbar, die eindeutige Charakterisierung gelingt jedoch nicht mit den zur Verfügung stehenden GPC-Anlagen. Adsorptions-

phänomene werden beobachtet, weshalb für die Polymere keine reproduzierbaren Molekulargewichte und Verteilungen ermittelt werden können.

Über eine ATRP mit CuCl/Ligand als Katalysatorsystem können Polymerketten mit Chlorendgruppen erhalten werden, auch wenn ein bromhaltiger Initiator verwendet wird. Die ATR-Blockcopolymerisation von 4-VP gelingt, wenn ein chlorterminiertes Polystyrol als Initiator verwendet wird. Die Blockcopolymerisation gehorcht der Reaktionskinetik erster Ordnung und führt zu Blockcopolymeren mit engen Molekulargewichtsverteilungen. Diese PS-*b*-P4VP-Polymere lassen sich mit Methyljodid zur amphiphilen Spezies quarternisieren und zeigen interessante Aggregationsverhalten in Lösung.

Aus einer Lösung in DMF werden sphärische Aggregate mit Durchmessern um 11 nm erhalten. Bei hohen Wassergehalten 'frieren' die Morphologien kinetisch ein und ändern sich nicht weiter in Form und Größe. In Dioxan wird ein anderes Verhalten beobachtet. Die Ergebnisse aus der TEM- und DLS-Analyse sprechen für eine Umkehrung in der Morphologie der Aggregate. Die sphärischen Aggregate wechseln ihre Form bei zunehmender Polarität des Lösemittelmilieus von 'inversen' amphiphilen Mizellen über Cluster von Aggregaten bis hin zu amphiphilen Mizellen. Dieser Vorgang ist durch die Inversion des Lösemittelselektivität gegenüber dem geladenen Block zu erklären.

Ein chlorterminiertes Polystyrol ist in der Lage eine CROP von MeOZO zu initiieren. Die Charakterisierung der Polymere ist über GPC in DMF erschwert, da Adsorptionsprozesse auf der stationären Phase beobachtet werden. Die PAEI-Kettenlänge kann jedoch über Kernresonanzspektroskopie bestimmt werden. Polymere mit langen PAEI- und kurzen PS-Blöcken bilden in polarem Medium *hairy micelles* aus, wenn die Quenchingmethode zur Herstellung von Mizellen verwendet wird. Das Verhalten dieser Polymere in Lösung ist allerdings noch nicht verstanden und bedarf weiterer Untersuchungen.



## 5 Komplexe amphiphile Polymerstrukturen

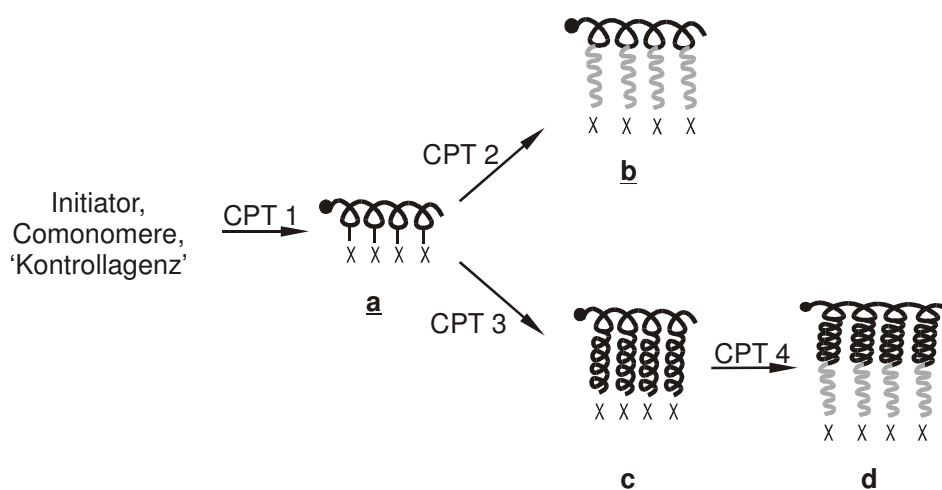
### 5.1 Einleitung

Aus den Studien an monofunktionellen Initiatoren (Kapitel 4) wurde ersichtlich, daß z.B. eine ATR-Blockcopolymerisation von Styrol und 4-Vinylpyridin (4-VP) unter bestimmten Reaktionsbedingungen durchführbar ist. In diesem Kapitel soll geklärt werden, inwieweit sich die Reaktionsbedingungen auf Synthesen mit multifunktionellen Initiatoren übertragen lassen, um damit komplexe Polymerarchitekturen zu erhalten. Hierzu erfolgen Studien an zwei verschiedenen Initiator-typen. Zum einen wird die LFRP von Styrol und 4-Chlormethylstyrol (4-CMS) zu Poly(styrol-*co*-4-chlormethylstyrol) (PS-*co*-P4CMS) beschrieben und dessen Effektivität als Makroinitiator für eine kontrollierte *grafting from* Polymerisation von Styrol und 4-VP untersucht (Abschnitte 5.2.2 bis 5.2.4). Zum anderen wird der PS-*co*-P4CMS-Initiator für eine kationisch ring-öffnende Polymerisation (CROP) von 2-Methyl-2-oxazolin (MeOZO) geprüft (Abschnitt 5.2.5). Im Anschluß daran wird die Synthese eines Calix[8]arenderivats vorgestellt (Abschnitt 5.3.1). Diese Verbindung besitzt acht Funktionalitäten, die zur Initiierung einer Polymerisation fähig sind, und eignet sich zum Aufbau sternförmiger Polymere. Daher wird dieses Calix[8]-arenderivat als Makroinitiator für die Polymerisation von Styrol, 4-VP und MeOZO verwendet und dessen Initiationseffektivität geprüft (Abschnitte 5.3.2 und 5.3.3).

### 5.2 Graftcopolymere

#### 5.2.1 Herstellung über 'lebende' Polymerisationen

Graftcopolymere besitzen ein polymeres Rückgrat aus einem (oder mehreren) miteinander verknüpften Monomeren und am Rückgrat aufgepfropften (gegrafteten) Polymerketten aus den gleichen (bzw. unterschiedlichen) Monomeren. In Abbildung 5.1 ist der Aufbau eines Graftcopolymers nach der *grafting from* Methode schematisch dargestellt.



**Abbildung 5.1.** Schematische Darstellung der Synthesestrategie zu Graftcopolymeren nach der *grafting from* Methode unter Verwendung unterschiedlicher, kontrollierter Polymerisationstechniken (CPT). Schwarz unterlegt: hydrophobe Ketten; grau unterlegt: hydrophile Ketten. X ist eine Funktionalität, die eine lebende Polymerisation initiiert (z.B. ein sekundärgebundenes Chloratom für die ATRP).

Nach dieser Strategie kann in einem ersten Polymerisationsschritt ein Rückgrat aufgebaut werden, in dem mit einer geeigneten kontrollierten Polymerisationstechnik (CPT, z.B. NMP) polymerisiert wird. Damit gelingt die exakte Einstellung von Polymerisationsgraden und es lassen sich enge Molekulargewichtsverteilungen für das Rückgrat erreichen. Für den zweiten Reaktionsschritt, der *grafting from* Polymerisation, muß das wohldefinierte Rückgrat über geeignete Funktionalitäten X verfügen, welche in der Lage sind, eine weitere kontrollierte Polymerisation (z.B. eine ATRP von 4-VP) zu initiieren.

Hinsichtlich der Herstellung unimolekularer Mizellen für wäßrige Systeme müssen die Polymerrückgrate hydrophob und die Seitenketten polar sein. Durch Wahl der Polarität der Monomere kann das Rückgrat unpolar gestaltet werden, wenn beispielsweise Styrol oder dessen Derivate polymerisiert werden (**a**, Abbildung 5.1). Die hydrophilen Seitenketten können durch Polymerisation polarer Monomere, wie z.B. MeOZO aufgebaut werden (**b**, Abbildung 5.1). Oder es werden unpolare Monomere verwendet, deren Ketten sich durch polymeranaloge Umsetzung in polare Spezies überführen lassen (z.B. Quarternisierung von 4-VP). Des weiteren ist es denkbar, an das Rückgrat zunächst weiteres unpolares Monomer aufzuwachsen zu lassen (**c**, Abbildung 5.1). Damit läßt sich der hydrophobe Kern der unimolekularen

Mizelle in gewissen Grenzen variieren. Die hydrophile Schale der Mizelle wird gebildet, in dem an diese unpolare Verlängerung polare Ketten polymerisiert werden (**d**, Abbildung 5.1). Voraussetzung dieser sequentiellen Strategie aus Abbildung 5.1 ist, daß sich die gewählten CPT einander nicht stören.

Es ist bekannt, daß sich radikalische und kationisch ring-öffnende Polymerisationen gegenseitig nicht beeinflussen.<sup>[105,106]</sup> Demnach ist es möglich, ein unpolares Rückgrat über freie radikalische Polymerisation aufzubauen, das als effektiver Makroinitiator für eine kationisch ring-öffnende Polymerisation (CROP) von polaren 2-Oxazolinen verwendet werden kann.<sup>[162]</sup> Darüber hinaus gelingt es durch geschickte Reaktionsführung verschiedene LFRP miteinander zu kombinieren. Mit einer Tandemstrategie kann z.B. über eine NMP zunächst das unpolare Rückgrat aufgebaut werden. Dieses dient im zweiten Polymerisationsschritt als Makroinitiator für eine ATRP eines weiteren Monomers zur Implementierung polarer Seitenketten. Beispielsweise läßt sich über NMP ein Polymerrückgrat aus Styrol und *p*-(4'-Chlormethylbenzyloxymethyl)styrol mit enger Molekulargewichtsverteilung darstellen.<sup>[182]</sup> Ausgestattet mit einer sekundärgebundenen Chlorfunktionalität ist dieses Copolymer als Makroinitiator für die ATRP bei einer höheren Temperatur nutzbar. Dieses Verfahren wurde erstmals 1997 von GRUBBS et al.<sup>[182]</sup> beschrieben. Eine ähnliche Strategie wurde von DOERFFLER et al. verfolgt.<sup>[183]</sup> In dieser wurde eine ATRP-Copolymerisation von Styrol und 4-Acetoxymethylstyrol bzw. 4-Methoxymethylstyrol zum Aufbau eines Polymerrückgrates angewandt. Die 4-Methylstyroleinheiten wurden polymeranalog zu 4-Benzylhalogeneinheiten umgesetzt und dienten so als Initiatorfunktionalität für die *grafting from* ATRP von weiterem Styrol. Auch über diesen Synthesenweg konnten Graftcopolymere mit enger Molekulargewichtsverteilung hergestellt werden. Auf den polymeranalogen Umsatz von 4-Methylstyrol- zu 4-Benzylhalogeneinheiten kann verzichtet werden, wenn die Halogenverbindung [z.B. 4-Brommethylstyrol (4-BMS) oder 4-Chlormethylstyrol (4-CMS)] direkt als Monomer verwendet und über dessen Vinyl-doppelbindung in das Rückgrat eingebaut wird. 4-BMS ist kein kommerziell erhältliches Monomer und muß eigens synthetisiert werden. Dies ist über eine nukleophile Substitution mittels eines Phasentransferkatalysators möglich.<sup>[184]</sup> Hierbei wird als Ausgangsubstanzen 4-CMS verwendet und durch den Halogen-austausch zu 4-BMS umgesetzt. 4-CMS ist kommerziell erhältlich und verfügt bereits selber über ATRP-initiiierende Funktionalitäten. Es sollte daher als *grafting*

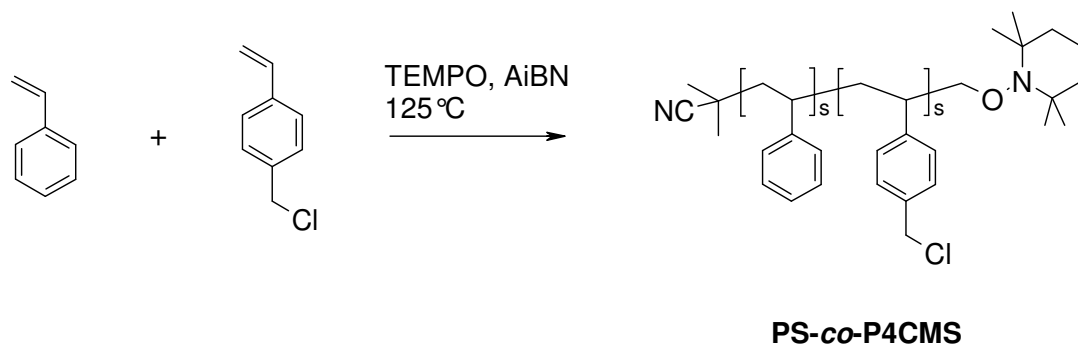
*from* Initiator geeignet sein, wenn es in ein Polymerrückgrat eingebaut wird. Untersuchungen von DEVONPORT et al.<sup>[31]</sup> konnten zeigen, daß sich 4-CMS mit Styrol über NMP copolymerisieren läßt.

Hinsichtlich der Maßschneiderung unimolekularer Mizellen ist es ein wichtiger Aspekt, die Graftdichte und somit die Kettensteifigkeit des Rückgrates einstellen zu können. Dies sollte durch Wahl des Comonomerverhältnisses zwischen z.B. Styrol und dem initiatorgruppentragenden Monomer 4-CMS ( $[St]_0/[4-CMS]_0$ ) gelingen. Allerdings wurde der Einfluß unterschiedlicher Comonomerenverhältnisse auf die Initiationseffektivität von Poly(styrol-*co*-4-chlormethylstyrol)en (PS-*co*-P4CMS) in DEVONPORTs Studie nicht untersucht.<sup>[31]</sup> Aus diesem Grund wurde die Synthese des Makroinitiators unter dem Aspekt der einstellbaren Graftdichte erforscht (Abschnitt 5.2.2) und die Effektivität bezüglich der Initiierung einer *grafting from* ATRP von Styrol, 4-VP und MeOZO geprüft (Abschnitte 5.2.3 bis 5.2.5).

### 5.2.2 Poly(styrol-*co*-4-chlormethylstyrol) (PS-*co*-P4CMS)

Aus der Literatur ist bekannt, daß für die frei radikalische Copolymerisation von Styrol und 4-CMS die Copolymerisationsparameter  $r_1 = 0.72$  (Styrol) und  $r_2 = 1.08$  (4-CMS) betragen.<sup>[185]</sup> Demnach werden die Comonomere annähernd statistisch in das Polymer eingebaut. Für eine kontrollierte radikalische Polymerisation (z.B. NMP) gelten dieselben Parameter, da sich durch das Kontrollreagenz die Reaktivität des einen Monomeren bezüglich des anderen Comonomeren nicht ändert. Über NMP besteht daher die Möglichkeit, ein statistisches PS-*co*-P4CMS Copolymer mit einstellbarem Molekulargewicht, enger Molekulargewichtsverteilung und gewünschter Graftdichte zu synthetisieren.<sup>[31]</sup>

In Abbildung 5.2 ist die Synthese von PS-*co*-P4CMS nach DEVONPORT et al.<sup>[31]</sup> skizziert. Die Reaktion wird durch AiBN bei 60°C initiiert. Die Polymerisation findet bei einer Temperatur von 125°C statt.



**Abbildung 5.2.** Synthese von Poly(styrol-*co*-4-chlormethylstyrol) (PS-*co*-P4CMS), einem Makroinitiator für die *grafting from* ATRP. (Der Index *s* steht für statistisch)

Es wurde der Einfluß von Temperatur, Comonomeren und Comonomerverhältnissen auf die Synthese des Makroinitiators PS-*co*-P4CMS geprüft (Tabelle 5.1). Die Bestimmung des Comonomerenverhältnisses erfolgte über  $^1\text{H-NMR}$ . Dies ist möglich, weil sich die chemische Verschiebung  $\delta$  für die aromatischen Protonen des Styrols sowie des 4-CMS ( $7.5 \geq \delta \geq 6.2$  ppm) und der Methylprotonen am 4-CMS ( $\delta$  bei 4.5 ppm) deutlich unterscheiden. Anhand der Intensitätsverhältnisse beider unterschiedlichen Signale kann daher auf das Verhältnis eingebauter Comonomere im Polymer geschlossen werden. Neben 4-CMS wurde auch versucht, das Monomer 4-Brommethylstyrol (4-BMS) mit Styrol zu copolymerisieren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

**Tabelle 5.1.** NMP von Styrol und 4-Chlormethylstyrol (4-CMS) bzw. 4-Brommethylstyrol (4-BMS). (I steht für Initiator; Details zu den Reaktionsparametern siehe Experimenteller Teil).

Nr.	Comonomeren verhältnis <sup>a</sup>	Reaktions bedingungen	Comonomer verhältnis im Polymer <sup>a,b</sup>	Umsatz/ %	M <sub>n</sub> <sup>c</sup> / g/mol	PD <sup>c</sup>
I-1	1:1	130°C, 8h	1:1	46	52000	1.9
I-2	2:1	130°C, 27h	1:1	48	40000	2.8
I-3	9:1	125°C, 21h	9:1	64	24000	1.2
I-4 <sup>d</sup>	9:1	125°C, 21h	9:1	61	18000	1.2
I-5	9:1	125°C, 25h	9:1	44	22200	1.2
I-6 <sup>e</sup>	9:1	125°C, 2h	n.b.	41	33000 <sup>f</sup>	3.2 <sup>f</sup>
I-7	21:1	125°C, 24h	26:1	73	36200 <sup>h</sup>	1.2 <sup>h</sup>
I-8 <sup>g</sup>	1:1 (Styrol/4-BMS)	125°C, 22h	1:1	32	11000	4.5

<sup>a</sup> Styrol : 4-CMS (Stoffmengen); <sup>b</sup> bestimmt über <sup>1</sup>H-NMR; <sup>c</sup> bestimmt über THF-GPC; <sup>d</sup> thermische Autoinitiiierung; <sup>e</sup> freie radikalische Polymerisation; <sup>f</sup> bimodale Verteilung; <sup>g</sup> Comonomer = 4-BMS; <sup>h</sup> aus DMF-GPC.

In einem ersten Experiment wurde Styrol mit 4-CMS in einem Verhältnis von 1 : 1 und bei einer Temperatur von 130°C polymerisiert (I-1, Tabelle 5.1). Als Produkt wurde ein Copolymer gewonnen, welches ein Verhältnis der eingebauten Monomere von 1 : 1 und ein Molekulargewicht von 52000 g/mol besitzt. Das GPC-Chromatogramm weist eine Schulter im höhermolekularen Elutionsbereich auf, und es wird eine relativ hohe Polydispersität (PD) von 1.9 ermittelt. Dies ist ein deutliches Zeichen für eine breite Molekulargewichtsverteilung in Folge von Kopplungs- und Vernetzungsreaktionen. Diese sind auf die hohe Polymerisationstemperatur zurückzuführen, denn bei 130°C fragmentieren die Chlorfunktionalitäten ebenso homolytisch, wie die TEMPO-Termini.

Bei einer Reaktionstemperatur von 125°C wird die homolytische Spaltung der Chlor-Kohlenstoffbindung hingegen verhindert. Dadurch wird ein Copolymer erhalten, dessen GPC-Chromatogramm monomodal ist und keine Schultern aufweist.

Es wird ein Molekulargewicht von 24000 g/mol bei einer geringen Polydispersität von  $PD = 1.2$  ermittelt (I-3, Tabelle 5.1). Eine enge Molekulargewichtsverteilung ( $PD = 1.2$ ) läßt sich auch in Abwesenheit eines Initiators erreichen (I-4, Tabelle 5.1; vgl. auch Lit.<sup>[31]</sup>). Hier werden die Ketten über thermische Autoinitiierung gestartet und es wird ein Copolymer mit einem Molekulargewicht von 18000 g/mol erhalten. Verzichtet man dagegen auf das Kontrollreagenz TEMPO, sind die entsprechenden Molekulargewichte mit  $PD = 3.2$  sehr breit verteilt (I-6, Tabelle 5.1).

Für die Initiierung einer ATRP eignet sich neben 4-CMS auch das Bromanalogon 4-BMS.<sup>[19]</sup> Die Darstellung erfolgt relativ einfach über einen Halogenaustausch an der Ausgangssubstanz 4-CMS.<sup>[184]</sup> Die Substitution von Chlor durch Brom verläuft in dieser Reaktion zu 85%. Die Copolymerisation von Styrol und 4-BMS bei 125°C führt allerdings zu einem Copolymer, dessen Molekulargewichtsverteilung sehr breit ist ( $PD = 4.5$ , I-8 in Tabelle 5.1). Offensichtlich neigt 4-BMS bei der gewählten Temperaturführung sehr stark zu Vernetzungs- und Kopplungsreaktionen. Der Grund hierfür ist in der geringeren Bindungsstärke der Brom-Kohlenstoffbindung und daher tieferen Temperatur für deren homolytischer Spaltung zu suchen. Damit muß für die Herstellung eines wohldefinierten Rückgrates aus PS-co-P4BMS mit enger Molekulargewichtsverteilung eine niedrigere Reaktionstemperatur gewählt werden. Bei Temperaturen unterhalb 125°C geht die Kontrolle über die NMP von Styrol mit TEMPO als Kontrollreagenz allerdings verloren.<sup>[87]</sup> Daher läßt sich die Vernetzungsreaktion bei der Darstellung von PS-co-P4BMS nicht vermeiden und dessen Initiationseffektivität wurde nicht weiter untersucht.

In weiteren Experimenten wurde das Monomerverhältnis von Styrol und 4-CMS im Copolymer untersucht. Hierzu wurden alle Reaktionen bei konstanter Temperatur, Reaktionszeit, Initiator- und TEMPO-Konzentration durchgeführt. Als Parameter wurden die Monomerverhältnisse in der Reaktionslösung variiert. Das Verhältnis der Monomere im Copolymer wurde über <sup>1</sup>H-NMR bestimmt. Die Ergebnisse aus diesen Experimenten sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

**Tabelle 5.2.** Copolymerisation von Styrol und 4-CMS in Gegenwart von AIBN und TEMPO (Stoffmenge  $n(\text{Styrol}) = 0.044 \text{ mol}$ ;  $[\text{TEMPO}]_0 = 0.04 \text{ mol/L}$ ;  $[\text{I}]_0 = 0.02 \text{ mol/L}$ ,  $T = 125^\circ\text{C}$ ).

Bez.	$n(\text{Styrol}) : n(4\text{-CMS})$	t/h	Umsatz/%	Monomerenverhältnis im Polymer (Styrol : 4CMS) <sup>a</sup>	$M_n^b / \text{g/mol}$	PD <sup>b</sup>
I-9	6 : 1	19	81	6 : 1	23500	1.3
I-10	9 : 1	19	78	10 : 1	26000	1.2
I-11	20 : 1	19	79	30 : 1	26400	1.2
I-12	50 : 1	15	49	110 : 1	22300	1.3

<sup>a</sup> bestimmt über  $^1\text{H-NMR}$ ; <sup>b</sup> über GPC in THF bestimmt.

Aus Tabelle 5.2 wird ersichtlich, daß für unterschiedliche Comonomer-Verhältnisse nach knapp 20 h Umsätze bis zu 81% erzielt werden. Einzige Ausnahme ist das Experiment mit einem Verhältnis von 50 : 1, bei dem nach 15 h ein Umsatz von ca. 50 % erzielt wurde (I-12, Tabelle 5.2). Die Molekulargewichte der erhaltenen Copolymere liegen bei ca. 25000 g/mol und besitzen enge Molekulargewichtsverteilungen (PD, Tabelle 5.2). Ferner fällt auf, daß der Anteil an Styrol im Polymer mit ansteigendem Anteil in der Reaktionsmischung stark zunimmt. Bei einem Styrolanteil in der Reaktionsmischung von 50 : 1 ergibt sich ein Copolymer, dessen Verhältnis eingebauter Monomere bei 110 : 1 liegt.

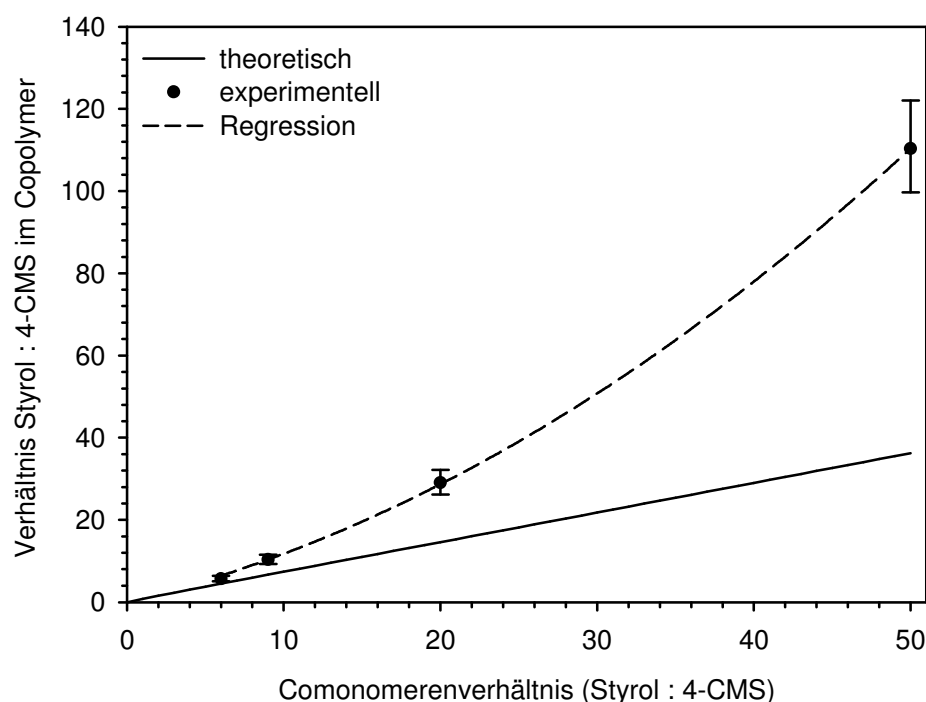
Da die  $r$ -Parameter für die Copolymerisation von Styrol und 4-CMS bekannt sind, läßt sich nach der Copolymerisationsgleichung (5.1) nach FINEMANN-ROSS der theoretische Monomereinbau vorhersagen.<sup>[186]</sup> Es gilt

$$f = F \cdot (r_1 F + 1) / (r_2 + F) \quad (5.1)^{[186]}$$

mit  $f$  = Monomerverhältnis im Copolymer,  $F$  = eingestelltes Comonomer-Verhältnis,  $r_1 = 0.72$  und  $r_2 = 1.08$ .

In Abbildung 5.3 ist der nach der Copolymerisationsgleichung (Gleichung 5.1) berechnete theoretische Monomereinbau über das eingesetzte Monomerenverhältnis der Reaktionsmischung aufgetragen.





**Abbildung 5.3.** Copolymerisation von Styrol und 4-CMS in Gegenwart von TEMPO ( $[\text{TEMPO}]_0 = 0.04 \text{ mol/L}$ ); Initiator = AiBN;  $[\text{I}]_0 = 0.02 \text{ mol/L}$ ;  $T = 125^\circ\text{C}$ ,  $t = 19\text{h}^i$ ;  $r_1(\text{Styrol}) = 0.72$ ;  $r_2(4\text{-CMS}) = 1.08$ ).

Aus der Literatur geht hervor, daß für das Comonomerensystem Styrol und 4-CMS die Parameter  $r_1(\text{Styrol}) = 0.72$  und  $r_2(4\text{-CMS}) = 1.08$  gelten.<sup>[185]</sup> Danach ist die Wahrscheinlichkeit der Reaktion von Styrol mit Styrol etwas geringer, als die der Reaktion von Styrol mit dem Comonomer 4-CMS. Dieses reagiert hingegen mit Styrol in ungefähr gleicher Wahrscheinlichkeit, wie mit sich selbst. Demnach ist beispielsweise für ein Reaktionsgemisch von 50 : 1 (Styrol : 4-CMS) theoretisch ein Copolymer mit einem Verhältnis eingebauter Monomere von ca. 40 : 1 zu erwarten (Abbildung 5.3, durchgehende Linie). Das praktisch ermittelte Einbauverhältnis liegt mit diesem Comonomerenverhältnis bei 110 : 1 (Tabelle 5.2, I-12). In Abbildung 5.3 ist außerdem zu erkennen, daß das praktisch ermittelte Einbauverhältnis mit steigendem Gehalt an Styrol zunehmend vom theoretisch zu erwartenden Verhältnis abweicht. Dabei nimmt der Fehler, der bei der Bestimmung der Kernresonanzintensitäten auftritt mit zunehmendem Styrolgehalt ebenfalls zu (Abbildung 5.3,

<sup>i</sup> Probe 50 : 1 (Styrol : 4-CMS) = 15h.

Fehlerbalken).<sup>i</sup> Die Intensität des 4-CMS Signals ist bei hohem Styrolanteil (z.B. 50 : 1) sehr gering, weshalb der Fehler in der Bestimmung der 4-CMS Signalintensität bei Polymeren mit geringen 4-CMS Anteilen schwerer wiegt. Trotz diesen Fehlers ist dennoch eine deutliche Abweichung vom theoretischen Verlauf zu erkennen. Bei den Versuchen handelt es sich um Einfachbestimmungen, weshalb keine experimentellen Fehlergrößen mit in die Fehlerbetrachtung eingerechnet werden können. Hierfür sind weitere Versuche notwendig. Zudem wurden die aus der Literatur bekannten  $r$ -Parameter ohne Fehlergrenzen angegeben.<sup>[185]</sup> Die in dieser Arbeit bestimmten Daten zur Copolymerisation lassen darauf schließen, dass die Literaturwerte - zumindest unter den hier angewandten Bedingungen - möglicherweise nicht ganz korrekt sind.

Dennoch sei darauf hingewiesen, daß es mit unterschiedlichen  $r$ -Parametern (z.B.  $r_1 < 1$ ;  $r_2 > 1$ ) im Laufe der Reaktionszeit u.U. zu einer Verarmung eines der beiden Comonomeren kommen kann. Als Konsequenz entsteht bei einer lebenden Polymerisation ein Produkt, dessen Ketten graduell aufgebaut sind. Ein solches Polymer nennt man Gradientencopolymer (Abbildung 5.4).<sup>[19]</sup>



**Abbildung 5.4.** Schematische Darstellung eines Gradientencopolymers. Im Lauf der Reaktion verarmt ein Monomer (○) und es kommt zum verstärkten Einbau des anderen Monomeren (●).

In einem solchen Falle darf der Umsatz nicht über die Verarmungsphase eines Monomeres liegen, sonst sind die Initiierungsgruppen des *grafting from* Makroinitiators nicht über das gesamte Rückgrat statistisch verteilt. Die Konsequenz wäre eine uneinheitliche Seitenkettenverteilung des Graftcopolymers. Für einheitliche Graftcopolymere ist es daher essentiell, die optimale Reaktionsdauer für ein gegebenes Monomerverhältnis zu kennen bzw. mit einem Feed-System<sup>ii</sup> zu arbeiten.

<sup>i</sup> Aufgrund der langen Relaxationszeiten eines Polymers ist es legitim, einen Erfahrungswert von  $\pm 5\%$  Abweichung bei der Bestimmung der Signalintensitäten anzunehmen.

<sup>ii</sup> Bei einem Feed-System wird die Verarmung eines Monomers  $M_1$  ausgeglichen, indem während der Reaktion weiteres  $M_1$  hinzu dosiert wird.

### 5.2.3 Poly(styrol)-*g*-poly(styrol) (PS-*g*-PS)

Die Prüfung der Effektivität von PS-*co*-P4CMS-Makroinitiatoren erfolgt über die *grafting from* ATRP von Styrol unter Verwendung diverser Initiatoren aus Abschnitt 5.2.2. Für einen ersten Überblick wurden verschiedene Reaktionsparameter wie Grafdichte, Katalysatorsystem, Lösemittel, Verdünnung und Reaktionszeit variiert. Die Ergebnisse aus diesen Versuchen sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

**Tabelle 5.3.** *grafting from* Polymerisationen von Styrol über ATRP bei T = 130°C. (Details zu den Reaktionsparametern siehe Experimenteller Teil).

Nr.	Initiator	[I] <sub>0</sub> / mol/L	Ligand	Monomer/ Lösemittel (V/V)	t/h	Umsatz/%	M <sub>n</sub> <sup>a</sup> / g/mol	PD <sup>a</sup>
P-83	I-2	1.1	bpy	- <sup>b</sup>	1	n.b.	Gel	n.b.
P-86	I-2	0.9	bpy	5:1 <sup>c</sup>	1	10	65000	1.8
P-87	I-2	0.4	bpy	1:2 <sup>c</sup>	24	- <sup>d</sup>	n.b.	n.b.
P-111A	I-4	1.0	dNbpy	0.75:1 <sup>e</sup>	2	2	16200	1.3
P-111B	I-4	3.0	dNbpy	0.75:1 <sup>e</sup>	3	15	40000	1.3
P-142	I-11	1.3	dNbpy	0.75:1 <sup>e</sup>	4	7	33500	1.2
P-129	I-11	5.0	dNbpy	- <sup>b</sup>	21	21	42100	1.2
P-171 <sup>f</sup>	I-5	5.0	dNbpy	- <sup>b</sup>	16	66	17000	1.6

<sup>a</sup> über THF-GPC bestimmt; <sup>b</sup> bulk; <sup>c</sup> DMF; <sup>d</sup> wiedergewonnene Masse < Masse eingesetzter Initiator; <sup>e</sup> *p*-Xylol; <sup>f</sup> T = 115°C.

Aus Tabelle 5.3 geht hervor, daß unter Verwendung des Initiators I-2 mit einer hohen Dichte an initiationsfähigen Funktionalitäten eine Substanzpolymerisation von Styrol zu einem Netzwerk führt (P-83, Tabelle 5.3). In Verdünnung jedoch läßt sich die Polymerisation ohne vollständige Vernetzung ausführen und ein Polymer mit einem Molekulargewicht von 65000 g/mol (PD = 1.8) gewinnen (P-86, Tabelle 5.3).

Jedoch ist die Molekulargewichtsverteilung mit 1.8 relativ breit und es mußten unlösliche Teile abgetrennt werden, weshalb hier von Kopplungsreaktionen in erheblichen Ausmaß auszugehen ist.

Polymere mit den engsten Molekulargewichtsverteilungen werden erhalten (P-111A, P-111B und P-142, Tabelle 5.3), wenn *p*-Xylol als Lösemittel verwendet wird. Dies ist vermutlich auf die besseren Lösungseigenschaften der Monomere in *p*-Xylol als in DMF zurückzuführen. Dabei scheint ein Verhältnis zwischen Styrol und Lösemittel von 0.75 : 1 vorteilhaft zu sein.

Mit einem Makroinitiator geringer Initiationsdichte kann auch in einer Bulkpolymerisation ein Copolymer mit enger Molekulargewichtsverteilung hergestellt werden (I-11, Styrol : 4-CMS im Polymer = 30 : 1, P-129, Tabelle 5.3). Bei einer geringeren Initiatorgruppendichte sind die Reaktionszentren räumlich weit von einander entfernt, womit Kopplungsreaktionen zwischen zwei wachsenden Seitenketten unwahrscheinlicher werden.

Eine Temperaturerniedrigung auf 115°C scheint nachteilig, da hierbei ein Polymer mit relativ hoher PD erhalten wird (P-171, Tabelle 5.3). Zu geringe Polymerisationstemperaturen liefern nicht mehr die nötigen Aktivierungsenergien, um die Kohlenstoff-Chlor-Bindung im Initiator rasch zu spalten. Unvollständige Initiierung der Seitenketten sind die Folge und es entstehen Ketten mit ungleichen Längen.

Als Ligand scheint dNbpy gegenüber dem in unpolarem Medium schlechter löslichen bpy besser für diese *grafting from* ATRP geeignet zu sein. Diese Beobachtung geht konform mit den Beobachtungen bei linearen Systemen. Bpy ist bekannt dafür, mit CuCl in Styrol bzw. unpolaren Lösemitteln ein heterogenes Katalysatorsystem zu bilden. Die Reaktion in heterogener Lösung hat eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung zur Folge.<sup>[19]</sup> dNbpy ist jedoch kein universell einsetzbarer Ligand für sämtliche ATRP-polymerisierbaren Monomere. Vielmehr muß oftmals das Katalysatorsystem auf ein bestimmtes Monomer angepaßt werden.<sup>[19]</sup> Hinsichtlich der *grafting from* ATRP verschiedener Monomere mit PS-*co*-P4CMS als Makroinitiator ist es sinnvoll, den Einfluß unterschiedlicher Katalysatorsysteme zu studieren. Effektive ATRP-Katalysatoren für Styrolpolymerisationen sind die von MATYJASZEWSKI et al. beschriebenen Kupferkomplexe mit verschiedenen Stickstoffverbindungen als Liganden.<sup>[19]</sup> Typische Liganden sind dabei dNbpy, Me<sub>6</sub>TREN, HMTETA und PMDETA (siehe Kapitel 3,

Abbildung 3.8). Daneben sind auch Nickelkomplexe wie  $\text{NiCl}_2[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  als Katalysatorsystem für eine ATRP sehr gut geeignet.<sup>[19]</sup> Aus diesem Grund wurden *grafting from* Polymerisationen von Styrol unter Anwendung dieser Katalysatorsysteme untersucht. Hierzu wurde der Katalysator zusammen mit dem Initiator I-7 (Tabelle 5.1, Seite 118) in einem Gemisch aus Styrol und *p*-Xylol (0.75 : 1) gelöst. Die Polymerisation erfolgt bei 130°C für 3 Stunden. Danach wird im Eisbad abgebrochen und das Produkt für die Charakterisierung aufgereinigt. Die Ergebnisse aus diesem *Katalysatorscreening* sind in Tabelle 5.4 zusammengefaßt.

**Tabelle 5.4.** *Katalysatorscreening*: ATR Polymerisation von Styrol (0.0087 mol) unter Verwendung von Makroinitiator I-7 ( $M_n = 36200$  g/mol;  $[\text{I}]_0 = 0.005$  mol/L) in Lösung (Styrol : *p*-Xylol = 0.75:1) bei  $T = 130^\circ\text{C}$ ,  $t = 3$  h. (Konzentrationen des Katalysatorsystems siehe Experimenteller Teil).

Bez.	Katalysator	Umsatz/ %	$M_n^a$ / g/mol	PD <sup>a</sup>
KS-1	ohne	27	35500	1.2
KS-2	dNbpy/CuCl	n.b. <sup>b</sup>	35300	1.2
KS-3	Me <sub>6</sub> TREN/CuCl	46	33600	1.2
KS-4	$\text{NiCl}_2[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$	n.b. <sup>b</sup>	38800	1.2
KS-5	HMTETA/CuCl	n.b. <sup>b</sup>	37600	1.5
KS-6	PMDETA/CuCl	n.b. <sup>b</sup>	52000	2.3

<sup>a</sup> aus DMF-GPC; <sup>b</sup> wiedergewonnene Masse < Masse eingesetzter Initiator

Für die Substanz aus der Polymerisation in Abwesenheit des ATRP-Katalysators wurde ein Umsatz von 27% ermittelt (KS-1, Tabelle 5.4). Das Molekulargewicht und die PD liegen jeweils mit 35500 g/mol und 1.2 im Bereich der Werte für den Initiator I-7. Mit dem Katalysatorsystem dNbpy/CuCl läßt sich eine Substanz wiedergewinnen, deren Masse unterhalb der Masse des eingesetzten Initiators liegt ( $m(\text{I-7}) = 316.2$  mg) (KS-2, Tabelle 5.4). Damit läßt sich für diese Proben nach der gravimetrischen Methode kein Umsatz bestimmen. Die Molekulargewichte und PD dieser Probe liegen ebenfalls im Bereich des Makroinitiators I-7. Für das Experiment mit dem Katalysatorsystem Me<sub>6</sub>TREN/CuCl liegt der ermittelte Umsatz bei 46% und es besteht kein signifikanter Unterschied zu den Molekulargewichten und

Verteilungen des Initiators (KS-3, Tabelle 5.4). Mit dem Nickelkatalysator läßt sich wiederum kein Umsatz bestimmen und die Werte für  $M_n$  und PD sind ähnliche derer des Initiators I-7 (KS-4, Tabelle 5.4). Signifikante Unterschiede sind für die kupferkatalysierten Polymerisationen bei Verwendung von HMTETA und PMDETA als Liganden zu erkennen (KS-5 und KS-6, Tabelle 5.4). Während das mit HMTETA erreichte Molekulargewicht von 37600 g/mol knapp oberhalb des  $M_n$  des Initiators liegt, sind die Werte für den Liganden PMDETA deutlich höher. Für beide Proben sind breite Molekulargewichtsverteilungen ( $PD_{KS-5} = 1.5$ ,  $PD_{KS-6} = 2.3$ ) ermittelt worden, was auf Vernetzungsreaktionen hinweist. Es ist davon auszugehen, daß für die Proben ohne signifikantem Unterschied in  $M_n$  und PD zum Initiator I-7 lediglich nicht umgesetzter Makroinitiator wiedergewonnen wurde. Die geringen Ausbeuten stützen diese Annahme. Bei den Proben, für die ein Umsatz bestimmt werden konnte (KS-1 und KS3, Tabelle 5.4), muß davon ausgegangen werden, daß die Substanzen in nicht ausreichender Reinheit vorlagen und möglicherweise durch Monomer oder Lösemittelinklusion ein Umsatz vorgetäuscht wird. Durch diese Versuchsreihe allein ist es nicht möglich, eine *grafting from* Polymerisation nachzuweisen. Daher wurde eine Studie zur Entwicklung des Molekulargewichtes während der *grafting from* ATRP von Styrol in Abhängigkeit der Reaktionszeit durchgeführt.

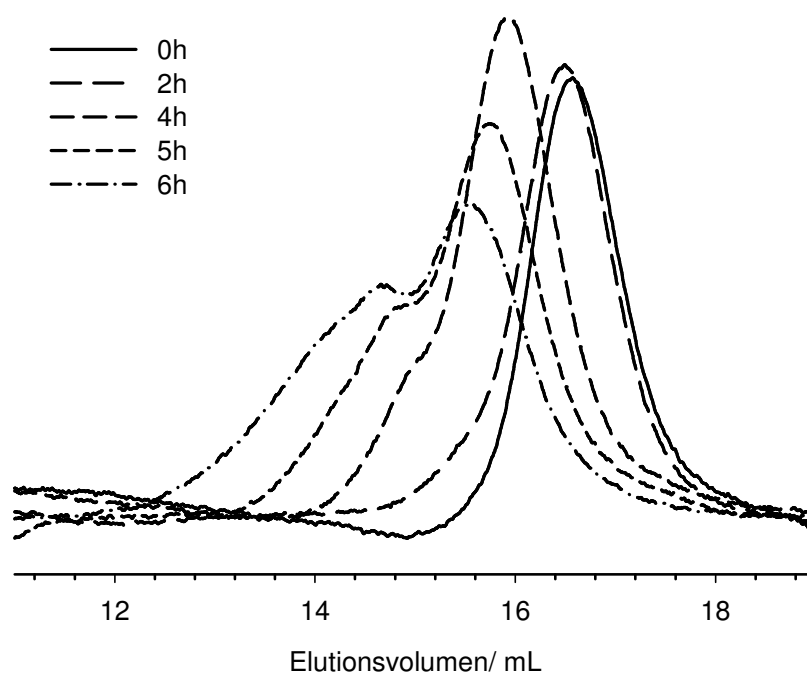
Als Katalysatorsystem wurde dNbpy/CuCl gewählt, da es auch für einen anderen multifunktionellen Makroinitiator (oktafunktionelles Calixarenderivat) geeignet ist.<sup>[145]</sup> Die Reaktionszeit-Studie wurde bei 130°C und in einer Verdünnung von 0.75 : 1 (Styrol : *p*-Xylol) ausgeführt. Der Reaktion wurden nach definierten Zeitintervallen aliquote Mengen entnommen und über GPC untersucht.

Für die GPC-Studien ist zu beachten, daß der Unterschied im hydrodynamischen Volumen zwischen Graftcopolymeren und linearen Analoga signifikant ist. Die Bestimmung des Molekulargewichtes erfolgt allerdings an der zur Verfügung stehenden THF-GPC-Anlage über Korrelation zu linearen Polystyrol Standardsubstanzen. Damit führt diese Methode zwangsläufig zu falschen Werten für das tatsächliche Molekulargewicht. Korrekte Molekulargewichte können nur durch Kalibrierung der GPC-Säule mit Graftcopolymer Standardsubstanzen erhalten werden. Solche Standards stehen jedoch nicht zur Verfügung. Mit der DMF-GPC<sup>i</sup> besteht eine Alternative zur Bestimmung des exakten Molekulargewichtes von Graftcopolymeren. Voraussetzung hierfür ist allerdings die Kenntnis des genauen

---

<sup>i</sup> Die Berechnung des Molekulargewichtes erfolgt hier über das Lichtstreuungssignal und ist daher unabhängig von der Kalibrierung mit Standardsubstanzen.

Brechungsincrementes für jede Copolymerprobe. Für deren Bestimmung sind wiederum hinreichende Mengen an Probe notwendig, die aus den  $M_n$ -Zeit-Experimenten jedoch nicht anfielen. Damit sind auch über die DMF-GPC keine korrekten Molekulargewichte und Verteilungen berechenbar. Gleichwohl lassen sich wichtige Informationen aus dem Verlauf des GPC-Chromatogrammes gewinnen (Abbildung 5.5).



**Abbildung 5.5.** DMF-GPC-Kurven (RI-Detektor) von Poly(styrol-*g*-styrol) (PS-*g*-PS) aus einer ATRP von Styrol (0.008 mol) bei 130°C nach verschiedenen Reaktionszeiten. Initiator = PS-*co*-P4CMS (I-3);  $[I]_0 = 0.005$  mol/L;  $[I]_0/[CuCl]_0/[dNbpy]_0 = 1/24/50$ ; Styrol/*p*-Xylol = 0.75/1.

In Abbildung 5.5 sind die DMF-GPC-Chromatogramme (RI-Detektor) von PS-*g*-PS-Polymeren aus einer ATRP von Styrol bei 130°C nach 2h, 4h, 5h und 6h dargestellt. Der verwendete Makroinitiator I-3 zeigt deutlich eine monomodale Molekulargewichtsverteilung (Kurve bei 0h). Im Lauf der ersten zwei Stunden der *grafting from* ATRP ändert sich die Verteilung nicht signifikant. Lediglich das Peakmaximum ist zu geringerem Elutionsvolumen hin verschoben und deutet auf zunehmendes Molekulargewicht hin. Nach 4h entwickelt sich jedoch eine Schulter

im Elutionsbereich für höhere Molekulargewichte. Diese Schulter wird im Lauf der Reaktion immer ausgeprägter, bis schließlich ein zweiter Peak mit Schulter entsteht. Die Änderung des Peakmaximums der Chromatogramme weist deutlich auf eine Polymerisation hin. Allerdings ist diese von Kopplungs- und Vernetzungsreaktionen begleitet, was auf hinreichende Aktivität der homolytisch spaltbaren Chlor-Kohlenstoff-Bindung und damit auf stattfindende *grafting from* Polymerisation hindeutet. Allerdings kann auch der Nitroxid-Terminus des *grafting from* Makroinitiators (I-3) als Initiatorgruppe fungieren, da die Bindung zwischen Polymer und TEMPO-Termini bei 130°C homolytisch spaltbar ist. Daher ist es sehr wahrscheinlich, daß das Nitroxid-terminierte Polymerrückgrat des Makroinitiators I-3 während der *grafting from* ATRP ebenso wächst. Über das Ausmaß dieses Wachstums gibt ein Kontrollexperiment Auskunft.

Hierfür wird ein Makroinitiator synthetisiert, welcher zwar über den TEMPO Terminus, nicht aber über Seitenketteninitiiierende Gruppen verfügt (PS-TEMPO, Synthesedetails siehe Experimenteller Teil). Dessen Molekulargewicht ( $M_n = 26000$  g/mol, PD = 1.1) ist nahezu identisch mit den Molekulargewichten der *grafting from* Initiatoren und daher geeignet, den Einfluß der TEMPO-Terminis bei der ATRP von Styrol aufzuklären. Für das Kontrollexperiment wird Styrol bei den gleichen Bedingungen wie im *grafting from* Experiment der Abbildung 5.5 polymerisiert. Analog zum *grafting from* Experiment werden im Lauf der Reaktion Proben nach definierten Zeitintervallen entnommen und über DMF-GPC untersucht. Die Ergebnisse aus diesem Kontrollexperiment sind in Tabelle 5.5 aufgelistet.



**Tabelle 5.5.** Kontrollexperiment zur *grafting from* ATRP von Styrol (0.008 mol). Initiator = PS-TEMPO,  $[I]_0 = 0.005$  mol/L.  $[I]_0/[CuCl]_0/[dNbpy]_0 = 1/24/50$ ; Styrol/*p*-Xylol = 0.75/1. T = 130°C.

Nr.	t/ h	Ausbeute/ mg	Umsatz/ %	$M_n^a$ / g/mol	PD <sup>a</sup>
KE-1 <sup>b</sup>	0	-	-	26000	1.10
KE-2 <sup>c</sup>	3	275.9	26.5	28000	1.02
KE-3 <sup>c</sup>	4	284.1	27.0	30000	1.03
KE-4 <sup>d</sup>	0	-	-	24000	1.20
KE-5 <sup>e</sup>	4	374.5	41.5	59800	1.42

<sup>a</sup> aus DMF-GPC; <sup>b</sup> Makroinitiator PS-TEMPO vor Reaktion; <sup>c</sup> initiiert durch PS-TEMPO; <sup>d</sup> *grafting from* Initiator I-3 vor Reaktion; <sup>e</sup> initiiert durch I-3.

Aus der Tabelle 5.5 ist zu entnehmen, daß ein Wachstum der linearen Polymerkette zu verzeichnen ist, obwohl keine ATRP initiiierungsfähigen Funktionalitäten im Makroinitiator zugegen sind. Allerdings ist diese Kettenverlängerung um 2000 g/mol in den ersten drei Stunden und weiteren 2000 g/mol in der darauffolgenden Stunde sehr gering. Im Vergleich hierzu steigt das Molekulargewicht eines Graftpolymers von  $M_n = 24000$  g/mol auf  $M_n = 59800$  g/mol nach 4 Stunden (KE-4 und KE-5 in Tabelle 5.5). Dieser Molekulargewichtsanstieg des Graftcopolymers kann daher nicht ausschließlich von der Verlängerung des Rückgrates herrühren. Vielmehr ist davon auszugehen, daß auch die Seitenketten bei geringeren Umsätzen initiiert haben und wachsen.

Aus diesen Experimenten (Abbildung 5.5 und Tabelle 5.5) wird klar, daß die ATRP von Styrol mit einem PS-*co*-P4CMS Makroinitiator gelingt. Dabei ist die Molekulargewichtszunahme in den ersten Stunden gering und vom Wachstum des Rückgrates begleitet. Im Lauf der Reaktion wird die Wahrscheinlichkeit von Kopplungsreaktionen zunehmend größer und es entstehen Polymere mit zunehmend breiteren Molekulargewichtsverteilungen bis hin zu unlöslichen Netzwerken.

### 5.2.4 Poly(styrol)-*g*-poly(4-vinylpyridin) (PS-*g*-P4VP)

Zur Prüfung der Eignung eines PS-*co*-P4CMS-Makroinitiators für die *grafting from* ATRP von 4-VP wurden für die Reaktion ähnliche Bedingungen gewählt, wie sie für die Synthese von linearen PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren optimal waren (vgl. Kapitel 4). Die Graftcopolymerisation von 4-VP wurde daher mit dem Makroinitiator I-3 bei 60°C unter Verwendung von CuCl/Me<sub>6</sub>TREN als Katalysatorsystem durchgeführt (Tabelle 5.6).

**Tabelle 5.6.** *Grafting from* ATRP von 4-VP mit dem Makroinitiator I-3 bei 60°C und in Gegenwart von CuCl/Me<sub>6</sub>TREN als Katalysator. ( $[I]_0/[Me_6TREN]_0/[CuCl]_0 = 1/24/24$ ).

Nr.	$[I]_0$ / mmol/L	Lösemittel : 4-VP	Verdünnung (V/V/V)	Umsatz
1	0.3	DMF : <i>i</i> PrOH : 4-VP	10:2:1	Gel
2	0.3	Dioxan : <i>i</i> PrOH : 4-VP	5:1:1	Gel
3	0.3	Dioxan : <i>i</i> PrOH : 4-VP	10:2:1	Gel
4	0.16	Dioxan : <i>i</i> PrOH : 4-VP	10:2:1	Gel
5	1.0	THF : 4-VP	1:1	Gel
6 <sup>a</sup>	1.0	THF : 4-VP	1:1	0%
7	1.0	THF	kein 4-VP	Gel

<sup>a</sup> ohne Katalysatorsystem.

Zum Zwecke der Reaktionsoptimierung wurden verschiedene Lösemittel und Verhältnisse geprüft (Nr. 1-5, Tabelle 5.6). Leider trat in allen Fällen unmittelbar nach Erreichen der Reaktionstemperatur eine Vernetzungsreaktion ein. Daher wurden zwei Kontrollexperimente durchgeführt. Für das erste Experiment wurde der Makroinitiator mit dem Monomer in Abwesenheit des Katalysatorsystems bei 60°C gerührt. Wie erwartet findet in diesem Fall keine Reaktion statt (Nr. 6, Tabelle 5.6). In einem zweiten Kontrollexperiment wurde der Makroinitiator zusammen mit dem Katalysator im Lösemittel (THF) gelöst und in Abwesenheit von Monomer bei 60°C gerührt. Bereits nach wenigen Minuten wird eine Gelierung des Reaktionsgemisches

beobachtet. Dies deutet darauf hin, daß das hochaktive Katalysatorsystem eine hinreichende Zahl an radikalischen Stellen entlang des Rückgrates erzeugt.

Daher scheint es vorteilhaft, ein weniger aktives Katalysatorsystem für die *grafting from* ATRP von 4-VP zu verwenden. Dieses könnte allerdings zu Problemen führen, denn es ist bekannt, daß für die 4-VP-ATRP ein Ligand mit hoher Komplexbildungskonstante verwendet werden muß.<sup>[138]</sup> Mit einem solchen Liganden werden Komplexbildungsreaktionen von CuCl mit dem Monomer bzw. seinem Polymeren (P4VP) unterdrückt. Für einen Katalysatorwechsel ist es notwendig, den Einfluß des Liganden bzw. Katalysators auf die Polymerisation zu untersuchen. Hierfür eignet sich ein *Katalysatorscreening*. Als Liganden für Kupfer(I)salze werden dNbpy, HMTETA und PMDETA untersucht.<sup>[19]</sup> Ferner wurde ein Nickel-system geprüft. Die Reaktanden (Monomer und Katalysator) wurden einem Gemisch aus DMF und Isopropanol (*i*PrOH) (2 : 1) gelöst und die ATRP mit dem Initiator I-7 bei 60°C gestartet und eine Stunde polymerisiert. Die Ergebnisse aus diesem *Katalysatorscreening* sind in Tabelle 5.7 aufgelistet.

**Tabelle 5.7.** *Grafting from* ATRP von 4-VP unter Verwendung verschiedener Katalysatorsysteme. Initiator = I-7,  $[I]_0 = 0.006$  mol/L. DMF/*i*PrOH/4-VP = 4/2/1 (V/V/V). T = 60°C, t = 1h.

Bez.	Katalysator	Konzentration/ mol/L	Ausbeute/ mg	$M_n^a$ / g/mol	PD <sup>a</sup>
KS-7	dNbpy/CuCl	0.012/0.006	253.5 <sup>b</sup>	212000	4.2
KS-8	PMDETA/CuCl	0.006/0.006	Gel	-	-
KS-9	HMTETA/CuCl	0.006/0.006	Gel	-	-
KS-10	NiCl <sub>2</sub> [P(Ph) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	0.005	Gel	-	-

<sup>a</sup> DMF-GPC; <sup>b</sup> wiedergewonnene Masse < Masse eingesetzter Initiator (m = 1.41 g).

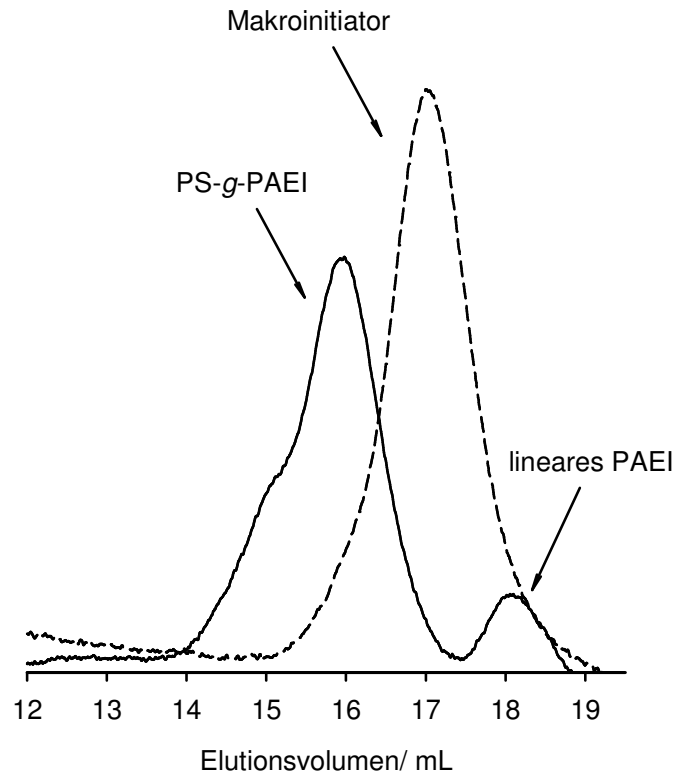
Die wiedergewonnene Masse der Probe aus Experiment KS-7 (Tabelle 5.7) liegt weit unterhalb der in der Reaktionslösung befindlichen Masse an Makroinitiator (m = 1.41 g). Damit kann für diesen Ansatz kein Umsatz nach der gravimetrischen Methode ermittelt werden. Das Molekulargewicht ist mit 212000 g/mol sehr hoch. Gleichzeitig ist die Molekulargewichtsverteilung äußerst breit (PD = 4.2). Daraus ist zu schließen, daß es bereits nach einer Stunde Reaktionszeit bei der *grafting from*

ATRP von 4-VP mit dem Katalysatorsystem dNbpy/CuCl im erheblichen Maße zu Vernetzungsreaktionen kommt. Diese sind bei Verwendung der anderen drei Katalysatorsysteme äußerst ausgeprägt, denn es werden hier unlösliche Polymernetzwerke statt wohldefinierter Graftcopolymere wiedergewonnen.

Folgendes Fazit ist zu ziehen: PS-*co*-P4CMS bildet bei 60°C radikalische Zentren entlang seiner Kette. Demnach ist das Copolymer als Makroinitiator hinreichend effektiv, um eine *grafting from* ATRP eines Monomers zu initiieren. Allerdings wird aus den *grafting from* Polymerisationen von 4-VP bei verschiedenen Reaktionsbedingungen deutlich, daß keines der untersuchten Katalysatorsysteme in der Lage ist, Vernetzungsreaktionen zu unterdrücken. Wahrscheinlich ist die Geschwindigkeitskonstante ( $k_{\text{pol}}$ ) der 4-VP-Polymerisation viel größer, als die des Deaktivierungsschrittes  $k_d$  ( $k_{\text{pol}} \gg k_d$ ). Daher muß angenommen werden, daß 4-VP zu aktiv für eine *grafting from* ATRP mit PS-*co*-P4CMS als Makroinitiator ist und dadurch die Kontrolle über die Reaktion verloren geht.

### 5.2.5 Poly(styrol)-*g*-poly(N-acetylethylenimin) (PS-*g*-PAEI)

Die Problematik der Vernetzung während einer *grafting from* Polymerisation kann durch Wahl eines ionischen Mechanismus vermieden werden. Mit der kationisch ring-öffnenden Polymerisation von beispielsweise 2-Methyl-2-oxazolin (MeOZO) steht eine Methode zur Verfügung, hydrophile Poly(*N*-acetylethylenimin)-Ketten (PAEI) aufzubauen. Darüber hinaus ist die *grafting from* Polymerisation von MeOZO mit einem PS-*co*-P4CMS Makroinitiator bekannt.<sup>[162]</sup> Dabei verwendeten SAEGUSA et al.<sup>[162]</sup> ein über die freie radikalische Polymerisation synthetisiertes PS-*co*-P4CMS. Die Synthese eines PS-*co*-P4CMS Graftcopolymers enger Molekulargewichtsverteilung gelingt über NMP (vgl. Abschnitt 5.2.2 und Lit.<sup>[31]</sup>). Der PS-*co*-P4CMS-Makroinitiator I-11 (siehe Tabelle 5.2, Seite 120) wird für das folgende Experiment zusammen mit dem Monomer in Benzonitril unter Sauerstoff- und Wasserausschluß gelöst und das Gemisch bei 110°C polymerisiert. Ein typisches DMF-GPC Chromatogramm eines so erhaltenen Polymers ist in Abbildung 5.6 gezeigt.



**Abbildung 5.6.** DMF-GPC von PS-*g*-PAEI und dem Makroinitiator I-11.  $[I]_0=0.02$  mol/L,  $[MeOZO]_0 = 5.94$  mol/L, MeOZO : Benzonitril = 1 : 1 (V/V).  $T = 110^\circ\text{C}$ ,  $t = 24\text{h}$ .

Das Peakmaximum der Probe ist im Vergleich zum Signal des Makroinitiators I-11 deutlich zu geringerem Elutionsvolumen hin verschoben. Dies ist ein klarer Hinweis auf effektive Initiierung und erfolgter Copolymerisation. Jedoch ist im Chromatogramm der Probe ein Signal bei hohem Elutionsvolumen zu erkennen (Abbildung 5.6). Damit kann dieses Signal nicht von unreaktiertem und in der Probe verbliebenem Makroinitiator herrühren. Bereits in früheren Arbeiten von SAEGUSA et al. wurden Hinweise auf Kettenübertragungsreaktionen während der CROP von MeOZO mit einem PS-*co*-P4CMS-Makroinitiator beobachtet.<sup>[100,162]</sup> Dieses Nebenprodukt verbleibt bei der Aufarbeitung im Gesamtprodukt, da als Fällungsmittel ein Nichtlösemittel sowohl für den PS- als auch den PAEI-Block verwandt wurde.

Ferner ist im Peak des Hauptproduktes eine Schulter im hochmolekularen Bereich zu erkennen. Dies ist als Hinweis für Kopplungsreaktionen unbekannter Natur zu werten. Es sei erinnert, daß die Funktionalitäten am Rückgrat des Makroinitiators homolytisch abspaltbar sind. Möglicherweise kommt es bei  $110^\circ\text{C}$  in

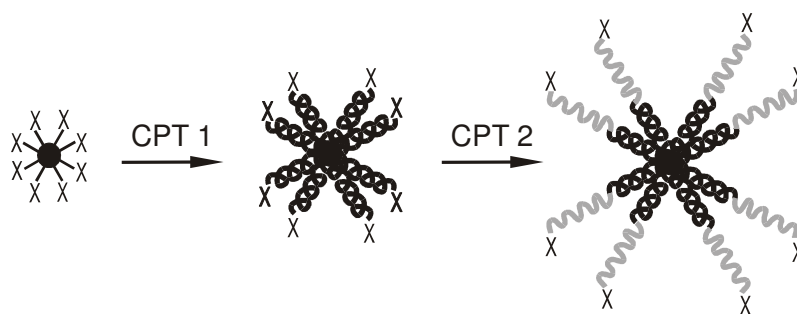
signifikanter Wahrscheinlichkeit zu solchen Fragmentierungen und damit zu Kopplungsreaktionen zwischen den Graftcopolymerketten.

Es bleibt festzustellen, daß der über NMP synthetisierte PS-*co*-P4CMS Makroinitiator für die CROP von MeOZO geeignet ist. Die Polymerisation ist allerdings noch nicht optimiert, weshalb das erhaltene Graftcopolymer nicht die erwünschte enge Molekulargewichtsverteilung aufweist. Zudem ist lineares PAEI im Produkt enthalten. Diese Verunreinigung könnte die Synthese von mesoporösen Silicaten erheblich beeinflussen.

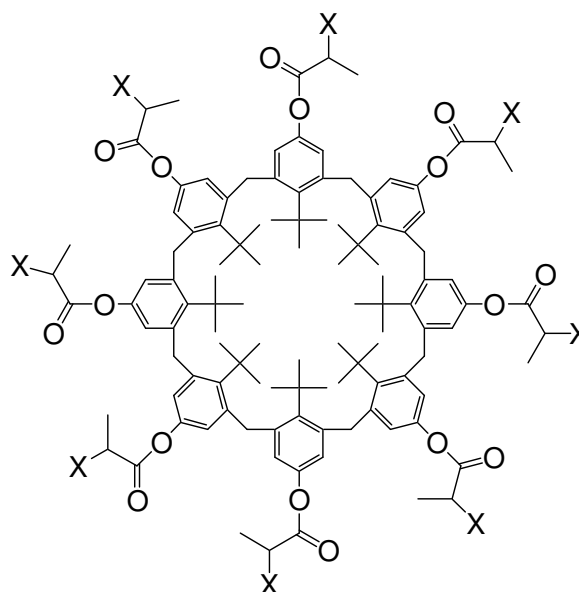
### **5.3 Sternförmige Polymere**

#### **5.3.1 Einleitung**

Neben Graftcopolymeren eignen sich auch sternförmige Polymere zum Aufbau unimolekularer Mizellen. Sternförmige Polymere bestehen aus Ketten, die über ein zentrales Molekül kovalent miteinander verknüpft sind. Eine Möglichkeit, solche Polymerarchitekturen darzustellen ist über die sogenannte *core first* Methode gegeben. Diese Technik bedient sich eines multifunktionellen Initiators, dessen ketteninitiierende Gruppen X sternförmig am zentralen Molekül angeordnet sind (Abbildung 5.7). Durch Polymerisation von Styrol oder seinen Derivaten gelingt es beispielsweise, einen hydrophoben Kern aufzubauen. An diesen Polystyrolkern lassen sich in einem weiteren Schritt hydrophile Ketten anbringen, wenn hierfür hinreichend polare Monomere (z.B. MeOZO) eingesetzt werden.



**Abbildung 5.7.** Schematische Darstellung der Synthesestrategie zu sternförmigen Copolymeren nach der Methode der sukzessiven Copolymerisation unter Verwendung unterschiedlicher kontrollierter Polymerisationstechniken (CPT). Schwarz unterlegt: hydrophobe Ketten; grau unterlegt: hydrophile Ketten; X = initiiierende Funktionalität (z.B. ein sekundärgebundenes Halogen).



**SI-1:** X = Cl

**SI-2:** X = Br

**Abbildung 5.8.** Sternförmiges Calix[8]arenderivat als Makroinitiator für die ATRP.<sup>[23]</sup>

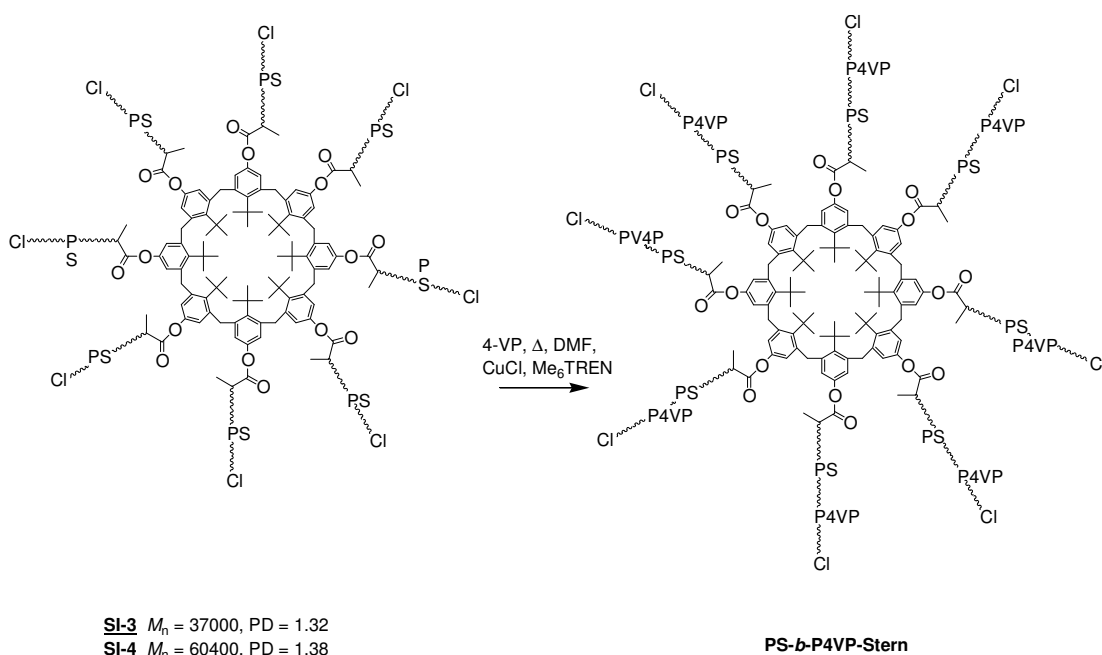
Ein besonders effektiver Initiator ist das sternförmige Calix[8]arenderivat von ANGOT et al. (SI-2, Abbildung 5.8).<sup>[23]</sup> Der von den Autoren beschriebene Initiator verfügt allerdings - anders als gefordert - über Bromfunktionalitäten. Er ist daher für den Zweck der 4-VP ATRP nicht geeignet, da brombasierende Initiatoren zu unerwünschten Nebenreaktionen und damit einhergehend zu einer Verbreiterung der

Molekulargewichtsverteilung führen.<sup>[138]</sup> Mit der von HORSTMANN et al. beschriebenen Chlorvariante der Calix[8]arenverbindung (SI-1, Abbildung 5.8) kann dieses Problem umgangen werden.<sup>[145]</sup> Wie SI-2 ist SI-1 in der Lage, eine ATRP von Styrol effektiv zu initiieren und sternförmiges Polystyrol mit enger Molekulargewichtsverteilung (PD = 1.2) zu produzieren.<sup>[145]</sup> Diese Polymere können als Makroinitiatoren für die ATRP von 4-VP eingesetzt werden, da die Ketten mit homolytisch spaltbaren Chlorfunktionalitäten terminiert sind. Die Blockcopolymerisation von 4-VP mit solchen sternförmigen PS-Makroinitiatoren wurde von HORSTMANN et al.<sup>[145]</sup> untersucht und deren Ergebnisse im Abschnitt 5.3.2 zusammengefaßt.

### **5.3.2 Blockcopolymerisation von Styrol und 4-Vinylpyridin mit einem sternförmigen Initiator**

Die Herstellung von sternförmigen Polystyrol mit unterschiedlichen Molekulargewichten gelingt über ATRP in Gegenwart von CuCl/bpy als Katalysatorsystem bei einer Temperatur von 120°C und unter Anwendung von SI-1 als Initiator (SI-1, Abbildung 5.8).<sup>[145]</sup> Über diese Reaktion wurden die Initiatoren SI-3 und SI-4 mit  $M_n(\text{SI-3}) = 37000 \text{ g/mol}$  und  $M_n(\text{SI-4}) = 60400 \text{ g/mol}$  synthetisiert (Abbildung 5.9).<sup>[145]</sup>





**Abbildung 5.9.** Synthesestrategie zu sternförmigen PS-*b*-P4VP Blockcopolymeren.<sup>[145]</sup>

Diese Verbindungen wurden als Makroinitiatoren für die ATR-Blockcopolymerisation von 4-VP eingesetzt. Dabei sind ein Katalysatorsystem und Reaktionsbedingungen zum Einsatz gekommen, die sich für die Synthese linearer PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren bewährt haben (vgl. Kapitel 4). Für die Untersuchung des sternförmigen Makroinitiators wurden Parameter wie Initiatorkonzentrationen, Monomer/Lösemittelverhältnisse sowie Reaktionszeit und -temperatur variiert, um die Polymerisation zu optimieren. Bei allen Experimenten wurden vernetzte Produkte erhalten.

Aus diesen Ergebnissen ist daher zu schließen, daß mit dem Katalysatorsystem CuCl/Me<sub>6</sub>TREN<sup>i</sup> die Synthese von sternförmigen Blockcopolymeren mit einem PS-Kern und einer P4VP-Schale nicht möglich ist. Diese Beobachtungen gehen konform mit den Ergebnissen aus den *grafting from* Experimenten in Abschnitt 5.2.4.

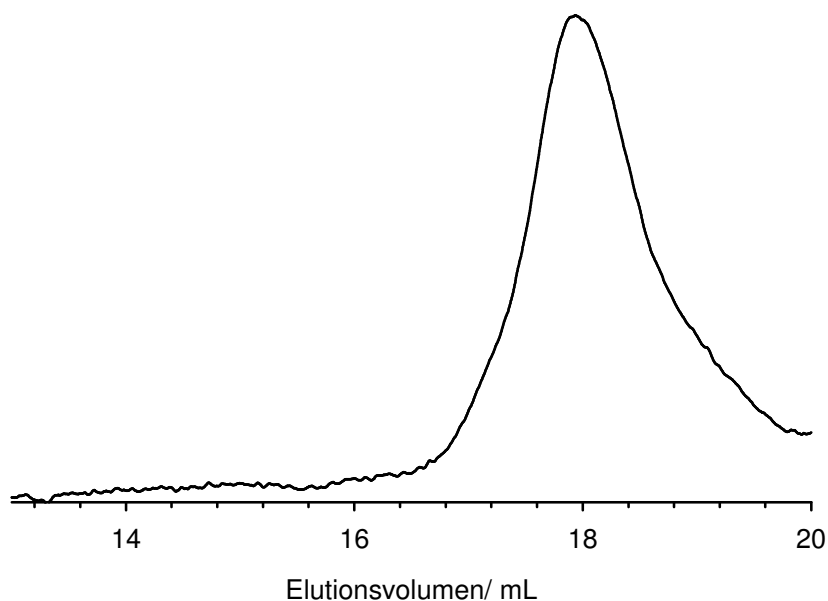
### 5.3.3 Sterne mit Poly(N-acetylethylenimin)-Blöcken

Die ATRP von 4-VP mit multifunktionellen Initiatoren ist in ihrer Anwendbarkeit zur Synthese wohldefinierter Polymerarchitekturen limitiert. Die

<sup>i</sup> welches sich zur Herstellung von linearen PS-*b*-P4VP-Blockcopolymeren eignet.

durch Makroinitiatoren<sup>i</sup> gestartete kationisch ring-öffnende Polymerisation von MeOZO stellt jedoch eine Alternative zu wohldefinierten amphiphilen Polymerarchitekturen dar.<sup>[100,162]</sup> In dieser Studie soll ermittelt werden, ob sich der von HORSTMANN et al.<sup>[145]</sup> hergestellte multifunktionelle Initiator SI-1 (siehe Abbildung 5.8, Seite 135) auch für die Synthese eines sternförmigen PAEI eignet. Ferner soll überprüft werden, inwieweit das chlorterminierte, sternförmige Polystyrol SI-3 als Initiator für eine ring-öffnende Blockcopolymerisation von MeOZO zweckmäßig ist.

Zunächst wurde der Initiator SI-1 zusammen mit MeOZO in Benzonitril gelöst und bei 110°C für 48 Stunden polymerisiert. Während der Reaktion erhöhte sich die Viskosität des Reaktionsgemisches augenscheinlich, was ein typisches Indiz für eine erfolgreiche Polymerisation ist. Das aufgereinigte Polymer wurde über DMF-GPC vermessen und ergab das folgende Chromatogramm (Abbildung 5.10).

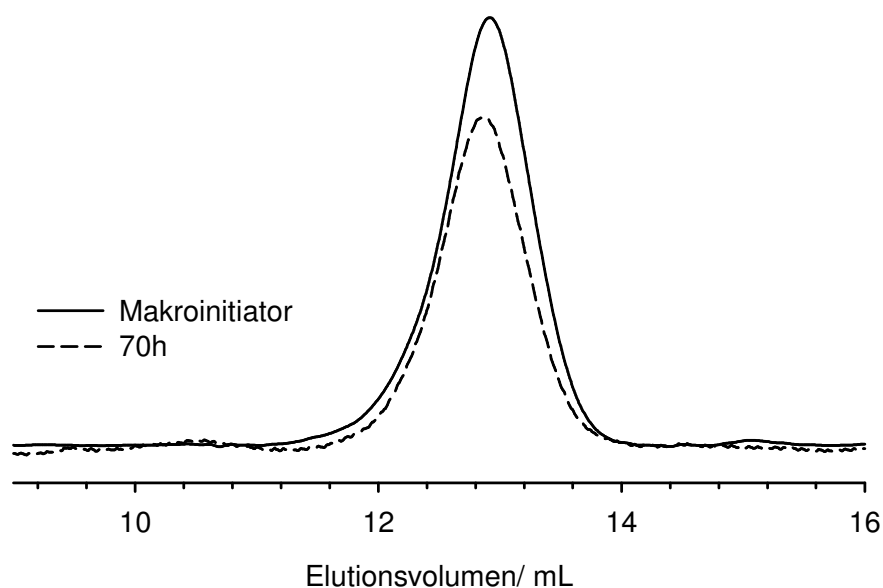


**Abbildung 5.10.** DMF-GPC-Chromatogramm (RI-Detektor) einer sternförmigen PAEI-Probe ( $M_n = 11800$  g/mol, PD = 1.28). Synthese über kationisch ring-öffnende Polymerisation von MeOZO initiiert durch SI-1.  $[I]_0 = 0.009$  mol/L,  $[M]_0 = 5.9$  mol/L, MeOZO/Benzonitril = 1/1, T = 110°C, t = 48 h.

<sup>i</sup> vgl. Abschnitt 5.2.5 und SAEGUSA et. al.<sup>[100,162]</sup>

Aus dem Chromatogramm in Abbildung 5.10 wird ersichtlich, daß mit der kationisch ring-öffnenden Polymerisation ein Polymer mit monomodaler Molekulargewichtsverteilung entsteht. Das Molekulargewicht liegt bei 11800 g/mol und die PD bei 1.28. Ferner ist ein leichtes Tailing bei höherem Elutionsvolumen erkennbar. Dies ist ein Hinweis auf Adsorptionsprozesse während der Messung. Allerdings ist auch möglich, daß durch Kettenübertragung entstandene kurze PAEI-Ketten für dieses Tailing verantwortlich sind. Anhand der GPC kann dies nicht eindeutig unterschieden und nachgewiesen werden. Über  $^1\text{H-NMR}$  werden die Signale der Protonen der PAEI-Kette bei deren typischen chemischen Verschiebungen detektiert [ $\delta = \text{ca. } 3.5 \text{ ppm}$  (in MeOD)]. Damit ist der Nachweis erbracht, daß sich PAEI-Ketten gebildet haben. Nicht gesichert ist allerdings, ob es sich bei dem Produkt ausschließlich um sternförmige PAEI-Ketten handelt.

Die Initiatoreffektivität des sternförmigen Polystyrols SI-4 ( $M_n(\text{THF-GPC}) = 60400 \text{ g/mol}$ ,  $M_n(\text{DMF-GPC}) = 71300 \text{ g/mol}$ ,  $\text{PD} = 1.38$ ) für die kationisch ring-öffnende Polymerisation von MeOZO ist Gegenstand der weiteren Untersuchung. Hierzu wurde Verbindung SI-4 zusammen mit dem Monomer in Benzonitril bei  $120^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht und für 70 Stunden gerührt. Die Charakterisierung der Probe erfolgte über DMF-GPC.



**Abbildung 5.11.** DMF-GPC (RI-Detektor) von SI-4 (—) und einer Probe aus einer kationisch ring-öffnenden Polymerisation von MeOZO initiiert durch SI-4 (---).  $[I]_0 = 2.0 \text{ mmol/L}$ ,  $[M]_0 = 11.8 \text{ mol/L}$ , MeOZO/Benzonitril = 1/1,  $T = 120^\circ\text{C}$ ,  $t = 70\text{h}$ .

In Abbildung 5.11 ist jeweils das Chromatogramm des Makroinitiators SI-4 (durchgehende Linie) und der Probe aus dem Experiment nach 70 Stunden Reaktionszeit (gestrichelte Linie) dargestellt. Das über die Auswertungssoftware ermittelte Molekulargewicht der Probe liegt bei  $M_n = 88500 \text{ g/mol}$  ( $PD = 1.15$ ) und damit geringfügig höher als die  $M_n$  des Makroinitiators SI-4 ( $M_n = 71300 \text{ g/mol}$ ). Die Molekulargewichtsverteilung ist mit  $PD = 1.15$  geringer als die des Initiators ( $PD = 1.38$ ). Über Wasserstoff-Kernresonanzspektroskopie werden Signale bei ca.  $3.5 \text{ ppm}$  (in  $\text{CDCl}_3$ ) detektiert, welche auf die Existenz von PAEI-Polymeren in der Probe hindeuten. Allerdings ist das Signal-Rausch-Verhältnis so ungünstig, daß die Bestimmung der PAEI-Kettenlängen über  $^1\text{H-NMR}$  nicht reproduzierbar ist. Auf die Darstellung der Ergebnisse aus dieser Analyse wird daher verzichtet. Die Resultate aus der GPC und der Kernresonanzspektroskopie lassen auf ein äußerst geringes Kettenwachstum unter gegebenen Reaktionsbedingungen schließen. Sie sind ein deutliches Zeichen einer noch nicht optimierten Reaktion.

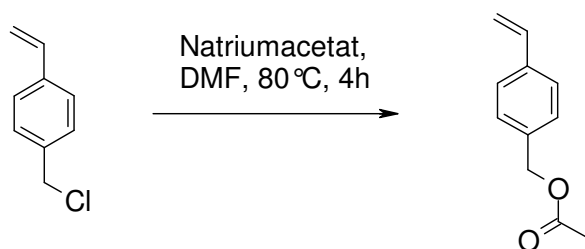
## 5.4 Zusammenfassung und Ausblick

Prinzipiell kann eine sequentielle Blockcopolymerisation mit multifunktionalen Initiatoren dazu herangezogen werden, unimolekulare Mizellen darzustellen. Ein hierfür geeigneter multifunktionaler Makroinitiator ist PS-*co*-P4CMS. Vorteil eines solchen Makroinitiators ist, daß über das Comonomerenverhältnis die Graftdichte in gewissen Grenzen einstellbar und damit die Architektur der unimolekularen Mizelle variierbar ist. Bei der Synthese des Makroinitiators ist es essentiell, die Reaktionszeit auf das gewählte Monomerverhältnis abzustimmen, um eine statistische Verteilung der initiierenden Funktionalitäten über das Rückgrat des Initiators zu gewährleisten. Ferner ist zu beachten, daß die Reaktionstemperatur unterhalb der Temperatur der homolytischen Fragmentierung der Chlorfunktionalität liegt, damit unerwünschte Kopplungs- und Vernetzungsreaktionen vermieden werden.

Die *grafting from* ATRP von Styrol gelingt bis zu geringen Umsätzen ohne Nebenreaktionen und führt zu Graftcopolymeren mit enger Molekulargewichtsverteilung. Bei höheren Umsätzen nehmen Vernetzungsreaktionen zu, so daß die Kontrolle über die Polymerisation verloren geht.

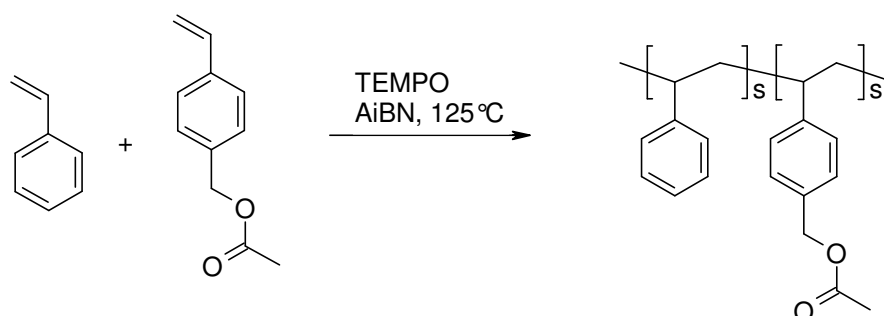
Die *grafting from* ATRP von 4-VP führt zu Netzbildung. Eine weitreichende Variation der Reaktionsbedingungen genügt nicht, diese Vernetzungsreaktionen zu unterdrücken. Der Grund hierfür liegt höchstwahrscheinlich in der hohen Aktivität des Monomers, wodurch das ATRP-Gleichgewicht stark auf die Seite der aktiven Spezies verschoben ist. Keiner der untersuchten Parameter (Reaktionszeit, Temperatur, Katalysatorsystem oder Verdünnung) ist in der Lage, das Gleichgewicht optimal einzustellen.

Die *grafting from* CROP von MeOZO gelingt in Benzonitril und bei einer Temperatur von 110°C. Die Graftpolymerisation ist allerdings begleitet von Kettenübertragungen. Diese sind verantwortlich für die Parallelinitierung einer MeOZO Polymerisation und letztlich der Bildung von linearem PAEI als Nebenprodukt. Dies könnte vermieden werden, in dem die Chlorfunktionalität mit einer effektiveren Initiatorgruppe, z.B. einer Tosylgruppe, substituiert wird. Ein möglicher Syntheseweg zu solchen Tosylgruppen tragenden Polymerrückgraten ist in Abbildung 5.13 skizziert. Die Synthese des hierfür benötigten Acetoxymethylstyrols ist in Abbildung 5.12 aufgezeigt.

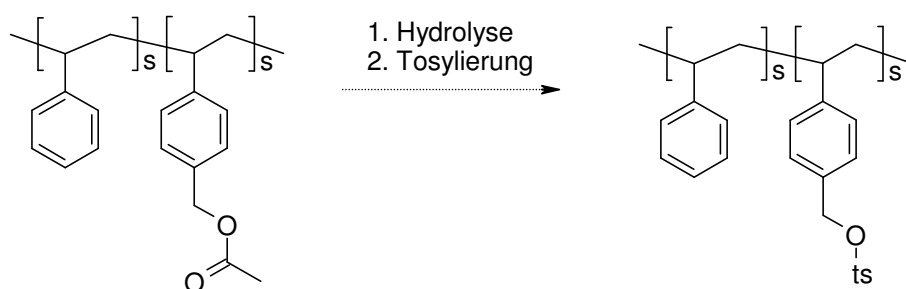


Acetoxymethylstyrol

**Abbildung 5.12.** Synthese von Acetoxymethylstyrol. Synthesedetails siehe Experimenteller Teil und Text.



Acetoxymethylstyrol



**Abbildung 5.13.** Synthesestrategie zu einem *grafting from* Makroinitiator für die CROP von MeOZO. Das Rückgrat trägt effektive Tosylgruppen als initiierungsfähige Funktionalität. Synthesedetails siehe Experimenteller Teil und Text.

Die Darstellung des Comonomeren Acetoxymethylstyrol gelingt über eine nukleophile Substitution mit Natriumacetat in 53 %iger Ausbeute. Das Comonomer

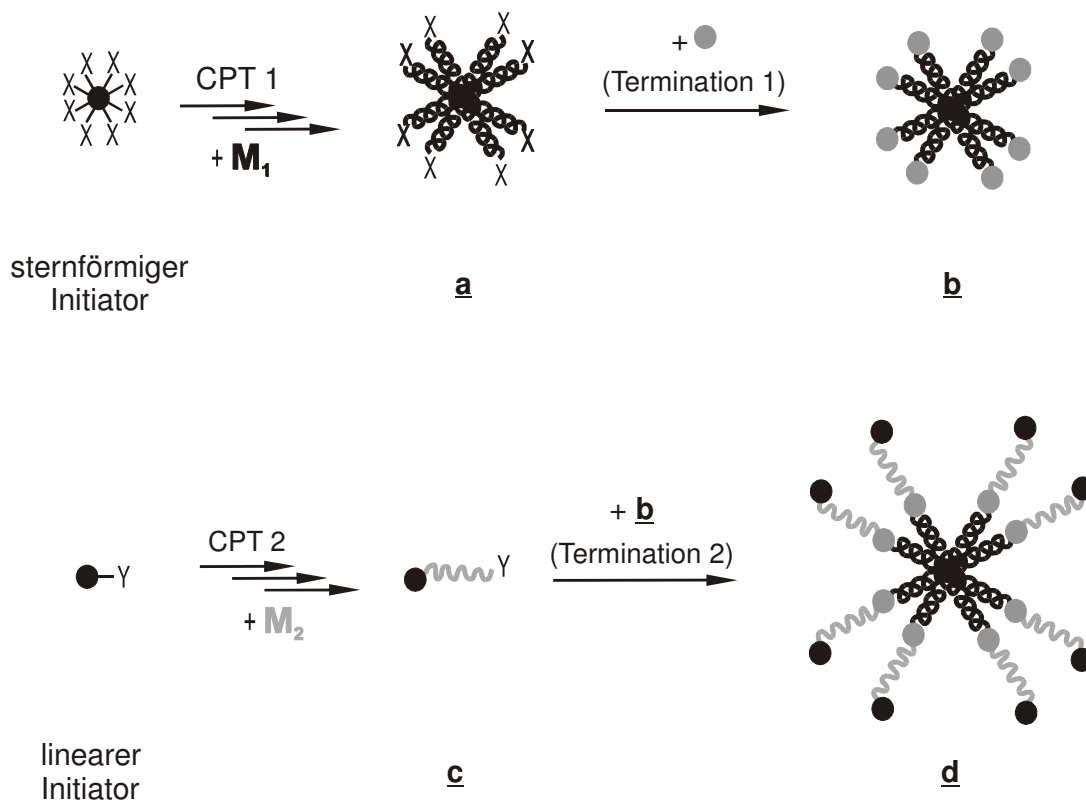
läßt sich mit Styrol in einer NMP copolymerisieren und liefert ein Copolymer mit einem Molekulargewicht von 34800 g/mol (PD = 1.13) und einem Comonomerenverhältnis im Polymer von 15 : 1 (Styrol : Acetoxymethylstyrol). Über eine Hydrolyse/Tosylierungssequenz sollte sich die Tosylgruppe in das Polymerrückgrat implementieren lassen und diese Verbindung als effektiver Makroinitiator für die *grafting from* von MeOZO geeignet sein.

Als Alternative zum *grafting from* Makroinitiator steht ein sternförmiges multifunktionelles Calix[8]arenderivat zur Verfügung. Mit diesem Initiator ist es möglich, einen wohldefinierten PS-Stern mit enger Molekulargewichtsverteilung aufzubauen. Darüber hinaus scheint es mit dem selben Initiator möglich zu sein, einen wohldefinierten PAEI-Stern synthetisieren zu können. Der PS-Stern ist als Makroinitiator für eine ATR-Blockcopolymerisation von 4-VP nicht geeignet. Ähnlich wie bei der *grafting from* Polymerisation werden auch mit diesem lediglich vernetzte Produkte erhalten. Dahingegen deuten die Ergebnisse aus ersten Experimenten zum Aufbau von PAEI-Blöcken an den PS-Stern darauf hin, daß unter den angewendeten Reaktionsbedingungen die Blockcopolymerisation von MeOZO gelingt. Jedoch konnten bislang nur sehr kurze PAEI-Blöcke aufpolymerisiert werden. Die Reaktion ist allerdings noch nicht optimiert. Ferner ist noch nicht abschließend geklärt, ob die Signale, die auf erfolgreiche Blockcopolymerisation schließen lassen, tatsächlich von Kettenübertragung, also der Bildung von linearem PAEI als Nebenprodukt herrühren.

## 6 Kopplung durch doppelte Terminierung

### 6.1 Einleitung

Aus Kapitel 5 geht hervor, daß der Aufbau komplexer Polymerarchitekturen über sukzessive LFRP an ihre Grenzen stößt. Eine mögliche Alternative besteht in einem Wechsel zu einem lebend ionischen Polymerisationsmechanismus. Damit geht allerdings ein erhöhter synthetischer Aufwand einher. Eine weitere Alternative zu komplexen Architekturen besteht durch einen Wechsel in der Synthesestrategie. Statt einer sukzessiven Blockcopolymerisation kann auch eine sequentielle Termination zweier 'lebend'/ kontrollierten Polymerisationen (CPT) zur Kopplung von Polymerketten dienen.<sup>[19]</sup> Übertragen auf z.B. sternförmige Ketten sollten so komplexe Polymerarchitekturen zugänglich sein (Abbildung 6.1).



**Abbildung 6.1.** Schematische Synthesestrategie zu komplexen Polymerarchitekturen über Kopplung durch sequentielle Termination. ( $M_1$  (Schwarz) = hydrophobes Monomer;  $M_2$  (Grau) = hydrophiles Monomer; CPT = 'lebend'/ kontrollierte Polymerisationstechnik).



In Abbildung 6.1 ist diese Strategie zu amphiphilen Strukturen schematisch dargestellt. In einem ersten Schritt wird mit einem multifunktionellen Initiator die kontrollierte Polymerisation (CPT 1) eines unpolaren Monomers ( $M_1$ ) gestartet. Nachdem das gewünschte Molekulargewicht von **a** erreicht ist, wird die Polymerkette mit einer doppelt-funktionellen Verbindung terminiert (Termination 1, grauer Punkt in Abbildung 6.1). Es entsteht die endfunktionalisierte Verbindung **b**. In einer zweiten Reaktion wird die kontrollierte Polymerisation (CPT 2) eines polaren Monomers ( $M_2$ ) mit einem monofunktionellen Initiator gestartet, so daß im Lauf der Reaktion ein lineares Polymer **c** entsteht. Nach Erreichen des gewünschten Polymerisationsgrades für **c** wird die Polymerisation durch Zugabe stöchiometrischer Mengen an Verbindung **b** abgebrochen. Diese Termination gelingt, da das Makromolekül **b** über seine Endfunktionalitäten mit dem wachsenden Kettenende von **c** irreversibel und selektiv reagieren kann. Dabei werden die beiden unterschiedlichen Ketten miteinander verknüpft. Sind die Reaktionsparameter und stöchiometrischen Verhältnisse optimal gewählt, sollte sich so ein einheitliches und amphiphiles Polymer mit komplexer Architektur gewinnen lassen (Verbindung **d** in Abbildung 6.1).

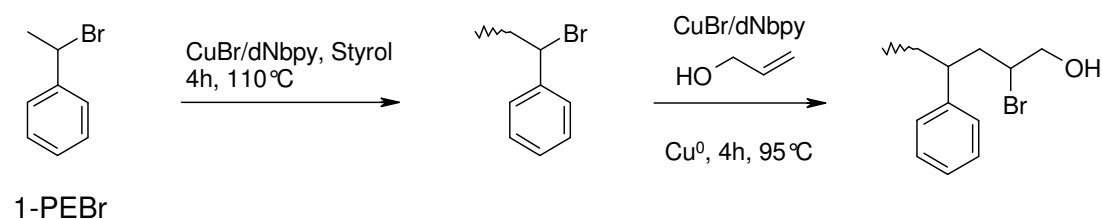
Eine Schwierigkeit bei dieser Strategie ist, die geeigneten Funktionalitäten für die Terminationsreaktionen in einer Verbindung zu vereinen. Die Funktionalitäten müssen selektiv und irreversibel mit den wachsenden Polymerketten reagieren können. Hierfür ist es vorteilhaft, verschiedene CPT für den Aufbau der beiden unterschiedlich polaren Ketten zu verwenden. Durch Wahl eines bestimmten Polymerisationsmechanismus wird auch der Mechanismus der Abbruchreaktion vorgegeben und ist selektiv für bestimmte Polymerisationen einstellbar. So läßt sich eine ATRP von MMA beispielsweise mit Allylalkohol irreversibel terminieren und ein hydroxylfunktionalisiertes PMMA synthetisieren.<sup>[187-189]</sup> Ferner ist durch Arbeiten von SAEGUSA et al.<sup>[100,162]</sup> und WEBERSKIRCH et al.<sup>[190]</sup> bekannt, daß Hydroxylgruppen und sekundäre Aminverbindungen (z.B. Piperazine) mit dem geladenen Terminus einer kationisch wachsenden Kette irreversibel kombinieren können. Damit lassen sich beispielsweise Oxazolinpolymerisationen gezielt abbrechen.

Allylalkohol scheint mit seinen zwei Funktionalitäten in der Lage zu sein, die ATRP und die CROP irreversibel und selektiv zu terminieren. Daher sollte es

möglich sein, eine Styrol-ATRP mit Allylalkohol zu terminieren, um dieses hydroxylfunktionalisierte Polymer als Terminationsagenz für die kationisch ring-öffnende Polymerisation von MeOZO zu verwenden. Durch Anwendung eines sternförmigen Initiators für die Styrol-ATRP sind über diese Strategie im Idealfall sternförmige Blockcopolymere mit einem unpolaren Kern und einer polaren Korona zugänglich. Inwieweit sich die beschriebenen Terminierungsreaktionen auf die Monomere Styrol und MeOZO anwenden lässt, soll in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

## 6.2 Terminierung einer ATRP von Styrol

Für die Terminierung einer Styrol-ATRP mit Allylalkohol kann in Anlehnung an die Prozedur von COESSENS et al. durchgeführt werden (Abbildung 6.2).<sup>[187-189]</sup>

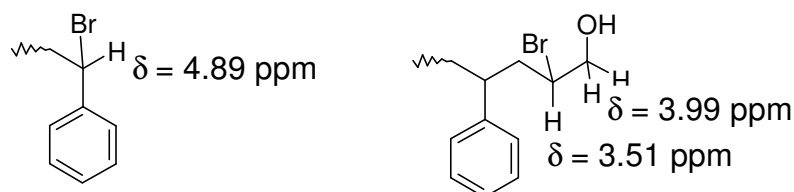


**Abbildung 6.2.** Endfunktionalisierung von Polystyrol mit Allylalkohol.

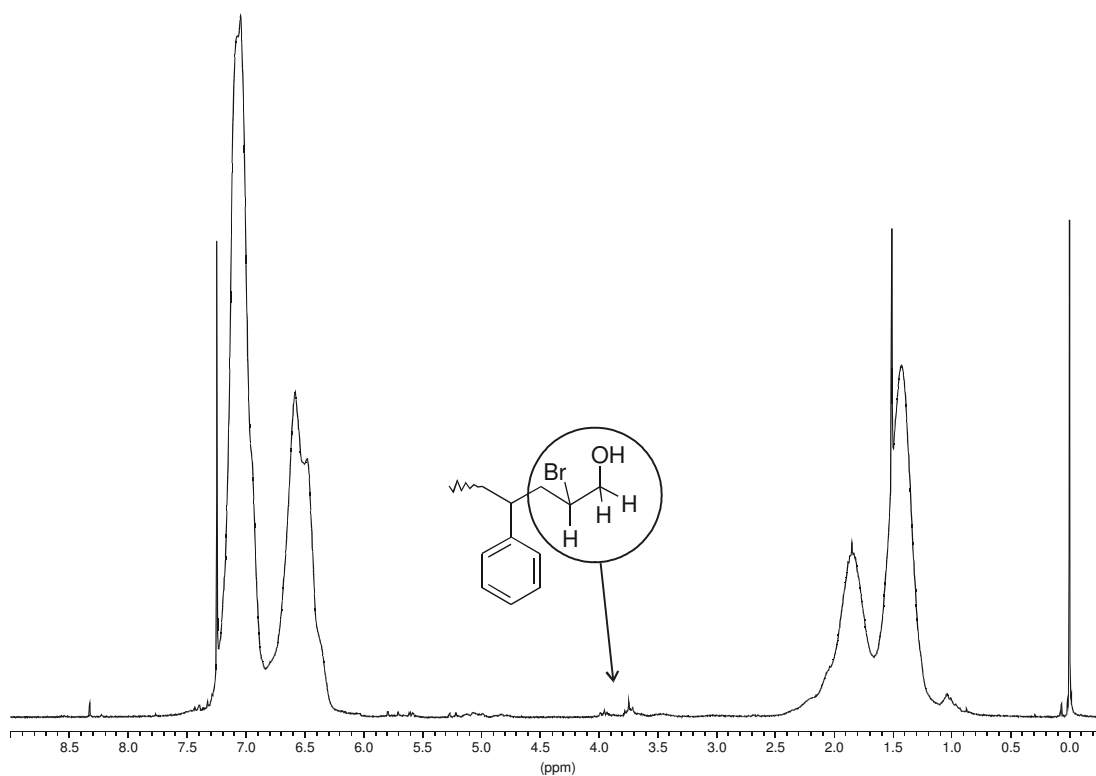
Wie in Abbildung 6.2 gezeigt, wird die Styrol-ATRP mit dem Initiator 1-PEBr gestartet. Nach 4 Stunden Reaktion bei 110°C wird dem Gemisch Allylalkohol und Cu<sup>0</sup> hinzugeführt und bei 95°C weitere 4 Stunden gerührt. Die Addition von Cu<sup>0</sup> ist vorteilhaft, da hierdurch die Cu(II)-Konzentration in der Reaktionsmischung reduziert wird.<sup>[187-189]</sup> Geringere Cu(II)-Konzentrationen führen zu schnelleren Radikalreaktionen und damit zu zügigerer Abbruchreaktion mit dem Terminationsreagenz. Als Produkt entsteht ein Polymer mit einem Molekulargewicht von 4900 g/mol<sup>i</sup> und einer PD von 1.12. Für die Charakterisierung des Terminus einer Polymerkette liefert die Kernresonanzspektroskopie wichtige Hinweise. In Abbildung 6.3, links, ist die zu erwartende chemische Verschiebung  $\delta$  der Protonen des Terminus einer PS-Kette aus einer konventionell abgebrochenen ATRP zu sehen.

<sup>i</sup> bestimmt über GPC in THF.

Daneben sind zum Vergleich die chemischen Verschiebungen des Terminus einer PS-Kette aus einer mit Allylalkohol abgebrochenen Styrol-ATRP aufgezeigt (Abbildung 6.3). Demnach sollten sich die unterschiedlichen Termini im NMR-Spektrum eindeutig zuordnen lassen.



**Abbildung 6.3.** Zu erwartende chemische Verschiebungen verschiedener PS Termini in  $\text{CDCl}_3$ .

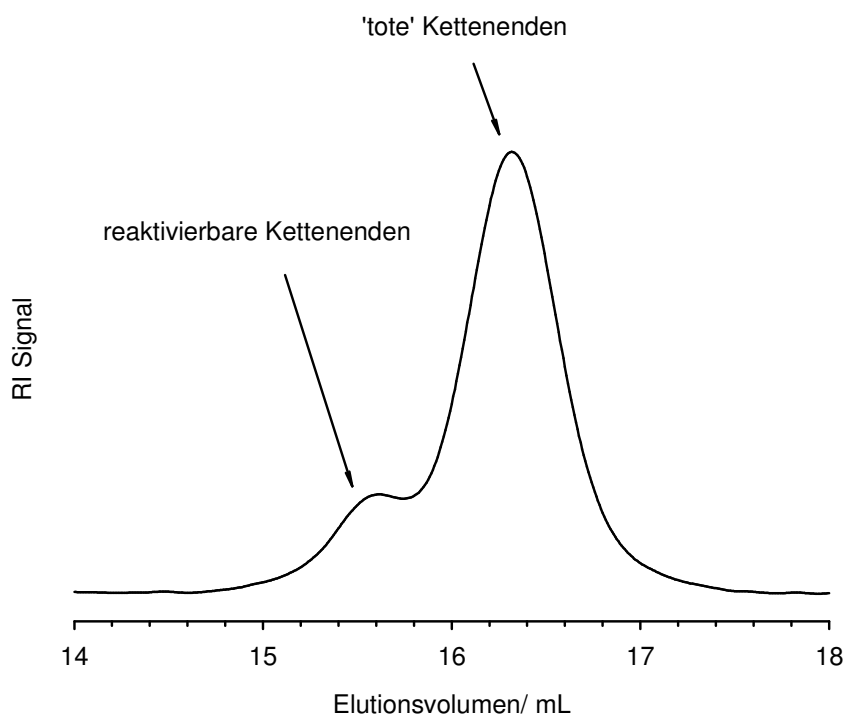


**Abbildung 6.4.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines mit Allylalkohol terminierten PS (in  $\text{CDCl}_3$ ).

Das Kernresonanzspektrum der Probe aus dem Abbruchexperiment weist die für Polystyrol typischen chemischen Verschiebungen zwischen 7.5 bis 6.0 ppm, sowie zwischen 2.5 und 1.0 ppm auf (Abbildung 6.4). Zusätzlich sind im Spektrum Signale bei 3.75 und 3.95 ppm mit geringer Intensität zu erkennen. Diese sind auf den Hydroxylterminus des Polystyrols zurückzuführen. Im Bereich von

4.8 ppm <  $\delta$  < 4.9 ppm sind keine Signale zu erkennen. Dies kann als Hinweis für erfolgreiche Reaktion mit Allylalkohol angesehen werden.

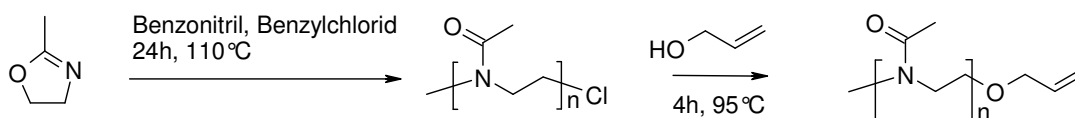
Als zusätzlichen, indirekten Hinweis auf mit Allylalkohol terminierte Ketten dient ein Experiment mit langer Abbruchreaktion. Einmal mit Allylalkohol abgebrochen, können die terminierten Ketten nicht reinitiiert werden. Ist die Anbindung von Allylalkohol vollständig, befinden sich ausschließlich 'tote' Termini im Reaktionsmedium. Diese können im Lauf der ATRP nicht reagieren und somit nicht weiterwachsen. Da sich eine radikalische Polymerisation von Styrol thermisch autoinitiiert, kann überschüssiges, nicht umgesetztes Monomer in der Reaktionsmischung autoinitiiert werden und neue Ketten bilden. Wählt man hinreichend lange Polymerisationszeiten, sollten sich damit neben den 'toten' Ketten auch längere, reaktivierbare Ketten in der Probe finden lassen. Ein GPC-Chromatogramm einer solchen Probe müsste demnach eine bimodale Verteilung aufweisen. Aufgrund der hohen Konzentration kürzerer 'toter' Ketten, sollten die Signalintensitäten bei höherem Elutionsvolumen sehr ausgeprägt sein. Für diesen indirekten Hinweis wurde daher erneut ein Abbruchexperiment (Abbildung 6.2) durchgeführt, die Zeit der Abbruchreaktion aber diesmal auf 16 Stunden verlängert. Das THF-GPC-Chromatogramm einer solchen Probe ist in Abbildung 6.5 aufgeführt. Dieses zeigt deutlich einen zweiten Peak im höhermolekularen Elutionsbereich mit geringer Signalintensität, welcher auf thermisch autoinitiierte PS-Ketten zurückzuführen ist. Der Hauptpeak im niedermolekularen Elutionsbereich basiert auf 'toten' PS-Ketten. Damit ist der indirekte Hinweis auf eine erfolgreiche Terminierung einer Styrol-ATRP mit Allylalkohol erbracht.



**Abbildung 6.5.** THF-GPC Chromatogramm einer PS-Probe nach einer Abbruchreaktion mit Allylalkohol ( $t = 16$  h).

### 6.3 Terminierung einer CROP von 2-Methyl-2-oxazolin

Es ist bekannt, daß eine CROP von Oxazolinen mit Alkoholen oder sekundären Aminen definiert terminiert werden kann.<sup>[100,162,190]</sup> Allylalkohol sollte demnach mit dem wachsenden PAEI-Kettenende reagieren und damit einen definierten Terminus bilden können. Zur Überprüfung dieses Sachverhaltes wurde eine CROP von MeOZO mit Allylalkohol abgebrochen und das erhaltene Produkt untersucht (Abbildung 6.6).

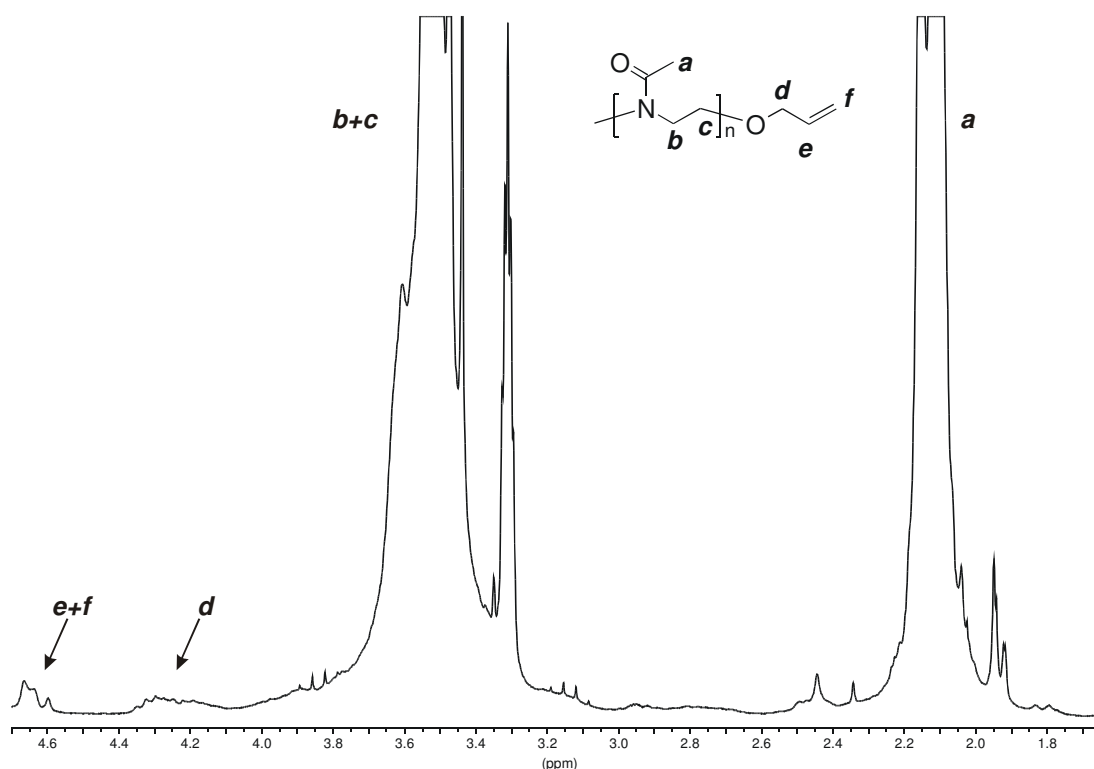


**Abbildung 6.6.** Endfunktionalisierung von PAEI mit Allylalkohol.

Die MeOZO Polymerisation wird in Benzonnitril durchgeführt und mit Benzylchlorid gestartet. Die Zugabe des Abbruchreagenzes Allylalkohol erfolgt nach

24 Stunden und bei 95°C. Zur Gewährleistung vollständiger Reaktion werden weitere 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und das entstandene Polymer untersucht.

Eine eindeutige Charakterisierung über DMF-GPC versagt, da das Polymer zur Adsorption neigt (vgl. Kapitel 4 und 5). Daneben eignet sich das Experiment zum Nachweis von 'toten' Ketten neben reaktivierbaren Ketten in der Probe nicht für die CROP von MeOZO, da dieses Monomer nicht thermisch initiiert werden kann. Ein Indiz zum Nachweis der Endfunktionalität ist allerdings über die Kernresonanzspektroskopie gegeben (Abbildung 6.7).



**Abbildung 6.7.** 1H-NMR-Spektrum eines mit Allylalkohol terminierten PAEI.

In Abbildung 6.7 ist das Spektrum einer PAEI-Probe aus dem Abbruchexperiment mit Allylalkohol aufgeführt. Deutlich sind die intensitätsstarken Signale der Protonen der Polymerhauptkette zu erkennen ( $3.9 > \delta > 3.0$  ppm und  $2.3 > \delta > 1.9$  ppm). Die Signale der Protonen der Termini sind erwartungsgemäß schwach. Dennoch sind sie bei den charakteristischen chemischen Verschiebungen von 4.60 bis 4.70 ppm und 4.10 bis 4.35 ppm zu detektieren. Dieser Hinweis zusammen mit dem Fakt, daß die CROP äußerst sensitiv gegenüber elektrophilen Agenzien reagiert, ist ein hinreichender Grund zur Annahme, daß Allylalkohol nahezu vollständig an den Terminus einer PAEI-Kette anbindet.

## **6.4 Zusammenfassung und Ausblick**

Die Endfunktionalisierung einer Styrol-ATRP gelingt mit Allylalkohol. Hierdurch werden Hydroxylgruppen an die Termini der PS-Ketten eingebracht. Allylalkohol scheint auch in der Lage zu sein, eine CROP von MeOZO abzubrechen. Dadurch sind die PAEI-Ketten mit einer Doppelbindung endfunktionalisiert und stehen der Reaktion mit dem aktiven Ende einer radikalisch wachsenden Kette zur Verfügung. Damit scheint Allylalkohol als doppelfunktionelles Abbruchreagenz geeignet, zwei unterschiedlich polare Polymerketten zu verknüpfen.

Erste Kopplungsversuche zweier linearer PS- und PAEI-Ketten wurden durchgeführt, indem zunächst eine CROP mit Allylalkohol abgebrochen und das allylfunktionalisierte PAEI einer ATRP von Styrol zugeführt wurde. Die Reaktion ist allerdings in ihren Reaktionsbedingungen bislang nicht optimiert und die ersten Ergebnisse aus der Charakterisierung nicht verwertbar. Zudem ist zu diskutieren, ob die optimale Reaktionsfolge gewählt wurde. Da die Abbruchreaktion einer CROP besser verläuft, könnte eine umgekehrte Reaktionssequenz (erst ATRP, dann CROP) erfolgreicher sein. Für die Klärung dieser Frage sind weitere Untersuchungen notwendig, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr ausgeführt wurden.

## 7 Zusammenfassung

Eine mögliche Strategie zum Aufbau komplexer amphiphiler Polymerarchitekturen ist über sequentielle Blockcopolymerisation mit multifunktionellen Initiatoren gegeben. Hierfür wurden verschiedene 'lebende' Polymerisationstechniken untersucht. Dabei wurde die Kombination der *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP) mit der *Nitroxide Mediated Polymerization* (NMP) sowie der ATRP mit der *Cationic Ring-Opening Polymerization* (CROP) studiert. Als Modellreaktionen dienten Polymerisationen, in denen monofunktionelle Initiatoren zum Einsatz kamen. So wurde Styrol über ATRP polymerisiert und als monofunktioneller Makroinitiator für die ATRP von 4-Vinylpyridin (4-VP) bzw. für die CROP von 2-Methyl-2-oxazolin (MeOZO) verwendet. Die über diese Modellpolymerisationen ermittelten Reaktionsbedingungen sind auf multifunktionelle Initiatoren ausgeweitet worden. Als multifunktionelle Initiatoren wurde ein Calix[8]arenderivat sowie ein Poly(styrol-*g*-4-chlormethylstyrol) (PS-*g*-P4CMS) Graftcopolymer synthetisiert und im Detail studiert. Deren Initiatoreffektivität wurde durch Initiierung einer ATRP von 4-VP sowie einer CROP von MeOZO geprüft. Ferner wurde die Kopplung durch sequentielle Terminierung als Alternativstrategie zu komplexen amphiphilen Polymerstrukturen getestet.

Über die Reaktionssequenz i) ATRP von Styrol ii) ATRP von 4-VP und iii) Quarternisierung sind lineare amphiphile Blockcopolymere mit enger Molekulargewichtsverteilung synthetisierbar. Morphologiestudien an Lösungen dieser amphiphilen Polymere zeigen, daß sich sphärische Aggregate in polarem Lösemittelmilieu ausbilden. In Dioxan ist bei Zugabe von Ethanol ein Übergang von 'inversen' amphiphilen Mizellen über Cluster von sphärischen Objekten hin zu amphiphilen Mizellen zu beobachten. Hinsichtlich der Synthese mesoporöser Silicate ist diese Schaltbarkeit solcher Aggregate ein interessanter Aspekt. Blockcopolymere aus PS und Poly(*N*-acetylenimin) (PAEI) sind über die Reaktionssequenz i) ATRP von Styrol und ii) CROP von MeOZO zugänglich. Hierbei konnten Blockcopolymere mit langen PAEI-Ketten synthetisiert werden. Diese scheinen in Lösungen hoher Polarität *hairy micelles* auszubilden. Untersuchungen hierzu stehen allerdings erst am Anfang und bedürfen weiterer detaillierter Experimente.



Die Übertragung einer sequentiellen ATRP von Styrol und 4-VP auf multifunktionelle Initiatoren gelingt nicht. Über diese Methode werden vernetzte Produkte erhalten. Ferner gelingt es mit den untersuchten Reaktionsbedingungen und ATRP-Katalysatorsystemen nicht, diese Vernetzungsreaktionen hinreichend zu unterdrücken. Daher muß angenommen werden, daß die Reaktivität des Monomers 4-VP für eine ATRP mit multifunktionellen Initiatoren zu hoch ist. Die *grafting from* Polymerisation von PAEI gelingt mit einem über NMP hergestellten Makroinitiator. Nachteilig ist, daß hierbei durch Kettenübertragungen lineares Homo-PAEI als Nebenprodukt entsteht. Welche Auswirkungen das Nebenprodukt auf den Porenbildungsprozeß hat, wurde nicht untersucht. Die Darstellung eines sternförmigen PS-*b*-PAEI-Blockcopolymers ist mit dem über ATRP synthetisierten sternförmigen chlorterminierten PS noch nicht optimiert.

Die Endfunktionalisierung von Styrol gelingt während einer ATRP mit Allylalkohol. Dadurch sind hydroxyterminierte PS mit enger Molekulargewichtsverteilung herstellbar. Ebenso kann eine CROP von MeOZO mit Allylalkohol terminiert werden, wobei allylendfunktionalisiertes PAEI entsteht. Damit sind zwei unterschiedlich polare Makroterminationsreagenzien synthetisierbar. Es bleibt zu prüfen, ob eine ATRP von Styrol mit einem allylendfunktionalisierten PAEI terminiert werden kann und dabei Blockcopolymere entstehen. Genauso bleibt zu untersuchen, ob ein hydroxyterminiertes PS zur Terminierung einer CROP von MeOZO geeignet ist und über diesen Weg Blockcopolymeren zugänglich sind.

Die ATRP von Styrol und 4-VP scheint hinsichtlich des Aufbaus komplexer amphiphiler Polymerarchitekturen an ihre Grenzen zu stoßen. Zu hoch ist die Wahrscheinlichkeit der Quervernetzung, als das wohldefinierte Strukturen zu gewinnen wären. Mit ionischen Techniken können diese Kopplungen verhindert werden, da die reaktiven Kettenenden durch Coulomb'sche Repulsionskräfte lokal voneinander getrennt vorliegen. Trotz der in dieser Arbeit aufgezeigten synthetischen Probleme erscheint die Kombination von ionischen Techniken mit der *'Living' Free Radical Polymerization* (LFRP) eine vielversprechende Strategie zu amphiphilen unimolekularen Mizellen.

## 8 Experimenteller Teil

### 8.1 Lösemittel und Reagenzien

1-Bromethylbenzol (1-PEBr)	Acros	97%
1-Chlorethylbenzol (1-PECl)	Acros	97%
2,2-Azoisobuttersäuredinitril (AiBN)	Acros	98%
2,2'-Bipyridin (bpy)	Acros	99%
2-Chlorpropionsäurechlorid	Aldrich	97%
2-Methyl-2-oxazolin (MeOZO)	Acros	99%
4,4'-Dinonyl-2,2'-dipyridin (dNbpy)	Aldrich	97%
4-Chlormethylstyrol (4-CMS)	Fluka	98%
4- <i>tert.</i> -Butylphenol	Acros	97%
4-Vinylpyridin (4-VP)	Aldrich	96-98%
Aceton	Riedel de Haën	techn.
Allylalkohol	Aldrich	99+%
Allylamin	Aldrich	98%
Aluminiumoxid	Alfa Aesar	96%
Ameisensäure	Acros	99%
Benzonitril	Fluka	99%
Benzylchlorid	Acros	99%
Bis-(Triphenylphosphin)nickel(II)bromid	Aldrich	99%
Bis-(Triphenylphosphin)nickel(II)chlorid	Aldrich	98%
Calciumhydrid	Aldrich	90-95%
Calciumoxid	Riedel de Haën	96%
Chloroform	Riedel de Haën	techn.
Dichlormethan (DCM)	BASF	techn.
Diethylether	Hüls	techn.
Dimethylformamid (DMF)	Acros	99%
Dimethylsulfoxid (DMSO)	Acros	99.7%
Dioxan	Brenntag	techn.
Ethanol (EtOH)	Riedel de Haën	techn.
Formaldehyd	Acros	37%
Hexamethylenetriethyltetramin (HMTETA)	Aldrich	97%

Hexan	Riedel de Haën	techn.
Hydrochinon	Fluka	>99%
Isopropanol ( <i>i</i> PrOH)	Riedel de Haën	techn.
Kaliumbromid	Aldrich	99%
Kaliumcarbonat	Merck	p.a.
Kaliumhydroxid	Roth	p.a.
Kieselgel 60	Macherey&Nagel	p.a.
Kupfer	Merck	99.5%
Kupfer(I)bromid	Acros	98%
Kupfer(I)chlorid	Fluka	97%
Methanol (MeOH)	BASF	techn.
Methyliodid (MeI)	Fluka	99%
Natrium	Fluka	purum
Natriumacetat	Acros	p.a.
Natriumbromid	Aldrich	99%
Natriumhydroxid	Riedel de Haën	p.a.
Natriumchlorid	Fluka	>99.5%
Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA)	Fluka	99%
Petrolether (PE)	Raab Karcher	techn.
Salzsäure	Riedel de Haën	37%
Schwefel	Acros	purum
Schwefelsäure	Merck	98%
Styrol	Acros	99%
Tetrabutylammoniumbromid (Bu <sub>4</sub> NBr)	Acros	99%
Tetrahydrofuran (THF)	BASF	techn.
Tetramethylpiperidinyloxid (TEMPO)	Acros	98%
Toluol	Brenntag	techn.
Triethylamin	Riedel de Haën	99%
Tris-(2-aminoethyl)amin (TREN)	Acros	96%
Xylol	Fluka	98%

Technische Lösemittel wurden vor ihrer Verwendung getrocknet und destilliert. Alle Monomere wurden getrocknet, destilliert und vor ihrer Verwendung bei -30°C unter Intertgasatmosphäre gelagert. Benzylchlorid und 4-Chlormethylstyrol wurden

über Aluminiumoxid säulenchromatographisch entstabilisiert und bis zur Verwendung bei  $-30^{\circ}\text{C}$  im Schlenkrohr unter  $\text{N}_2$  Atmosphäre gelagert. Alle anderen Substanzen wurden, sofern sie nicht in der erforderlichen Reinheit vorlagen, durch gängige Methoden gereinigt.<sup>[191]</sup>

## **8.2 Verwendete Geräte und Meßmethoden**

### **8.2.1 Charakterisierung der Polymere und Substanzen**

Der Umsatz von Polymerisationsreaktionen wurde gravimetrisch bestimmt. Die Spektren der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR wurden an einem Bruker AM400 Fouriertransformationspektrometer (400MHz) aufgenommen. Die Probenkonzentrationen lagen bei 15 - 25 mg/mL für  $^1\text{H}$ - und 60 - 80 mg/mL für  $^{13}\text{C}$ -Spektren. TMS wurde als interner Standard verwendet. Massenspektroskopische Untersuchungen wurden an einem Finnigan MAT112 und MAT SSQ7000 Instrument bei einem Ionisationspotential von 70 eV ausgeführt. IR Spektren wurden auf einem Equinox IFS55 IR-Fourierspektrometer von Bruker aufgenommen und mit OPUS Software analysiert. Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen wurden über Gel-permeationschromatographie (GPC) auf zwei PL-gel 5- $\mu\text{m}$  mixed-C Säulen (Polymer Laboratories) jeweils in DMF (entgast und membranfiltriert und mit 0.1 mol% LiBr-Zusatz bei einer Flußrate von 0.5 mL/ min. und  $T = 80^{\circ}\text{C}$ ) oder THF (entgast und membranfiltriert, 0.5 mL/ min.,  $40^{\circ}\text{C}$ ) durchgeführt. Die Probenkonzentration lag bei 1 mg/mL. Die Säulen wurden mit PS Standards (Polymer Laboratories,  $M_n = 1.2 - 1.7$  Mio. g/mol) kalibriert. Die Detektion für die DMF-GPC erfolgte mit einem Melz LCD201 Differential Refraktometer bei  $35^{\circ}\text{C}$ , einem Thermo Separation Products UV150 Spectraseries UV/Vis Detektor bei 270 nm und einem TriStar MiniDawn Lichtstredetektor von Wyatt Technology bei Winkeln von  $30, 90$  und  $120^{\circ}$ . Die Auswertung wurde mit ASTRA und Corona 1.40 Software ausgeführt. Die Detektion für die THF-GPC erfolgte mit einem Kronwald Labomatic 1000 UV Detektor (270 nm) und einem Schambeck SFD RI 2000-F Detektor bei  $35^{\circ}\text{C}$ . Die Auswertung wurde mit Janus/Vulcanus Software ausgeführt. Statische Lichtstreuung (SLS) wurde an einem Fica 50 LS Photometer bei 632 nm und Winkeln zwischen  $35^{\circ}$  und  $135^{\circ}$  ( $5^{\circ}$  Schritte) durchgeführt. Die Daten wurden über die Software der Firma SLS-Systemtechnik (Freiburg) analysiert. Für die

Bestimmung der Glasübergangstemperaturen von PS-*b*-P4VP wurde die Differential Scanning Calorimetry (DSC) herangezogen. Diese erfolgte an einem Netzsch DSC 204 Gerät bei einer Aufheizrate von 10 K/min. und in einem Temperaturbereich von 0 - 150°C. Die Auswertung erfolgte über Proteus Analysis Software.

## 8.2.2 Charakterisierung von Morphologien

Trübungsmessungen wurden auf einem 8452A diode array UV/Vis Spektrometer von Hewlett-Packard mit der HP 89531A MS-DOS UV/Vis Software bei 650 nm ausgeführt. Dynamische Lichtstreuung (DLS) wurde an einem Brookhaven Instruments Photon Correlation Spectrophotometer, ausgestattet mit einem BI-9000AT Digital Korrelator und einem Compass 315M-150 Laser (532 nm) von Coherent Technologies durchgeführt. Die verdünnten Mizellösungen wurden in staubfreie Type 1 Glasgefäße von Canadawide Scientific mit Schraubdeckel gefiltert (0.45 µm Porengröße). Alle Messungen erfolgten bei einem Winkel von 90° und bei einer Temperatur von 20°C. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erfolgte auf einem Phillips EM400 Mikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV. EM Kupfergitter wurden als Träger verwendet und erst mit einem dünnen Formvarfilm (J.B. EM Services Inc.), dann mit einem Graphitfilm beschichtet, bevor sie mit der Probenlösung beschickt wurden. Für die Beschickung der TEM-Gitter siehe Abschnitt 8.3, Seite 157.

## 8.3 Herstellung von Mizellösungen

Die Herstellung einer Lösung von Polymeraggregaten erfolgt in Anlehnung an die von EISENBERG et al. beschriebene Vorschrift und verläuft typischerweise wie folgt.<sup>[73,176]</sup> 13.2 mg des Blockcopolymeren PS<sub>120</sub>-*b*-P4VP<sub>25</sub><sup>+</sup>MeI werden in 5 mL DMF gelöst, so daß eine 0.3 Gew.%ige Lösung entsteht. Von dieser Stammlösung werden 0.5 mL entnommen und in einem Gefäß mit Magnetrührstäbchen vorgelegt. Zur Polymerlösung tropft man unter Rühren Milli-Q Wasser in 1 µL-Schritten hinzu (= 0.2 Gew.% Wasser/ 30 Sek.). Sobald die gewünschte Konzentration erreicht ist, läßt man noch kurziterrühren und quencht die milchige Lösung in einen Überschuß Wasser (1-2 mL). Für die TEM-Gitterbeschickung wird anschließend die

wäßrige Lösung in einen Dialyseschlauch (Spectra/Por, Fa. Spectrum Laboratories Inc. USA+CAN, MWCO 3,500, 18 mm, 11.5 mm Porendurchmesser, 1 mL/cm) überführt und gegen leicht salzsaures Milli-Q Wasser (pH = ca. 3) drei Tage dialysiert. Dabei wird das Wasser jeden Tag mindestens einmal gewechselt. Die so dialysierten Mizellösungen werden für die TEM-Analyse direkt auf das Kupfergitter getropft (ca. 5  $\mu$ L) und im Exsikkator bei Raumtemperatur getrocknet.

Für die Herstellung von Mizellösungen aus Polymerlösungen in Dioxan wird analog zum DMF-System vorgegangen. Allerdings fällt hier der Dialyseschritt weg, denn Dioxan löst die TEM-Gitterbeschichtung nicht auf, so daß die Beschickung über Gefriertrocknung erfolgen kann. Hierzu wird die dioxanhaltige Mizellösung direkt auf ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes TEM-Gitter getropft.<sup>i</sup> Die Flüssigkeit gefriert dabei sofort und kann anschließend im Exsikkator bei Raumtemperatur unter Vakuum entfernt werden.

Ein zweiter Weg zur Herstellung von Mizellösungen aus PS-*b*-PAEI-Blockcopolymeren ist wie folgt. Die Polymerlösung wird in einem Überschuß an Milli-Q Wasser gequencet, indem ca. 10  $\mu$ L der Lösung in ca. 5 mL Wasser unter starkem Rühren getropft werden. Für DMF-Lösungen ist die Entfernung des DMF über Dialyse notwendig, während für Dioxanlösungen darauf verzichtet werden kann.

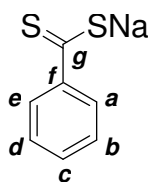
## 8.4 Synthesen

### 8.4.1 Natriumdithiobenzoat

Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an die Vorschrift von VOSS et al.<sup>[169]</sup> 4.6 g (0.2 mol) metallisches Natrium werden in 100 mL trockenem Methanol gelöst. 6.4 g (0.2 mol) Schwefel und 12.6 g (0.1 mol) Benzylchlorid werden hinzugegeben. Die Mischung wird 4 Stunden bei 70°C unter N<sub>2</sub> Atmosphäre gerührt und nach Abkühlen am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und mit Chloroform gewaschen. Danach wird die wäßrige Phase soweit wie möglich am Rotationsverdampfer eingeeengt und Gefriergetrocknet. Als Produkt gewinnt man einen hellroten Feststoff.

---

<sup>i</sup> Das TEM-Gitter, befestigt auf ein Objektträgerglas, wird auf einen in flüssigen Stickstoff gekühlten Metallblock gelegt.

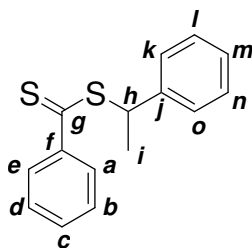


**Abbildung 8.1.** Natriumdithiobenzoat **21**

Ausbeute:	99% (17.25 g).
$^1\text{H-NMR}$ in $\text{CDCl}_3$ (ppm):	7.9148 (m, 2H, H-a, H-e); 7.4166 (tr, 1H, H-c, $J_1 = 14.65$ Hz, $J_2 = 7.33$ Hz); 7.3042 (tr, 2H, H-d, H-b, $J_1 = 15.41$ Hz, $J_2 = 7.71$ Hz).
$^{13}\text{C-NMR}$ in $\text{CDCl}_3$ (ppm):	132.8595 (1C, C-c); 130.2073 (2C, C-a, C-e); 128.5059 (2C, C-b, C-d); 156.2195 (1C, C-f); 238.9906 (1C, C-g).
IR (KBr), ( $\text{cm}^{-1}$ ):	1217 (st), 1173 (st), 1078 (st).

#### 8.4.2 Dithiobenzoylsäure-1-phenylethylester

2 mL (0.016 mol) (1-Bromethyl)benzol **22** werden in 10 mL trockenem THF gelöst. Zu dieser Mischung werden 5.7 g (0.03 mol) Natriumdithiobenzoat **21** gegeben und 18 Stunden refluxiert. Dabei entsteht ein weißliches Pulver (NaBr) das abgenutscht und solange mit THF gewaschen wird, bis keine Aufhellung mehr zu erkennen ist. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit, mit Chloroform gelöst und dreimal mit Wasser gewaschen. Die wäßrige Phase wird mit Chloroform dreimal gegengewaschen und die vereinigten organischen Phasen eingengt. Das Produkt wird säulenchromatografisch über Silicagel gereinigt [Hexan : Chloroform = 10:1, 5:1, 3:1;  $R_f = 0.33$  in 3:1 (Hexan : Chloroform)] und ist eine dunkelrote, leicht ölige Flüssigkeit mit der Dichte  $\rho = 1.213$  g/mL.



**Abbildung 8.2.** Dithiobenzoylsäure-1-phenylethylester **23**

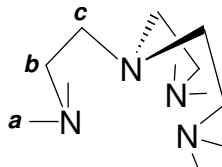
Ausbeute:	43% (1.90 g).
$^1\text{H-NMR}$ in $\text{CDCl}_3$ (ppm):	1.8372 (d, 3H, H-i, $J = 7.07$ Hz); 5.2886 (dd, 1H, H-h, $J_1 = 7.32$ Hz, $J_2 = 7.07$ Hz); 7.6316 und 7.9909 (2m, 10H, H-a bis H-e und H-k bis H-o).
$^{13}\text{C-NMR}$ in $\text{CDCl}_3$ (ppm):	20.7401 (1C, C-i); 50.2146 (1C, C-h); 126.8929 bis 132.2380 (10C, C-a bis C-e und C-k bis C-o); 144.9476 (1C, C-f); 141.2551 (1C, C-j); 226.7279 (1C, C-g).
IR (KBr), ( $\text{cm}^{-1}$ ):	1044 (st)
MS:	$m/z = 258.1$

### 8.4.3 Tris-(2-dimethylaminoethyl)-amin ( $\text{Me}_6\text{TREN}$ )

Die Reaktion erfolgt über eine Modifikation der Vorschrift von CIAMPOLINI et al.<sup>[175]</sup> In einem 250 mL Kolben werden 10 mL (66.34 mmol) TREN vorgelegt. Unter Eiskühlung werden 62.6 mL Ameisensäure (1.66 mol), dann 13.3 mL (477.64 mmol) Formaldehyd (37%ig) langsam innerhalb einer Stunde zugetropft. Dabei färbt sich die Lösung braun. Nach Zugabe wird noch 5 min. bei Eiskühlung weitergerührt, langsam auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt und 16 Stunden unter Rückfluß gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Salzsäure stark angesäuert, um das Produkt in seine Salzform zu überführen. Die überstehende Flüssigkeit wird im Vakuum abgezogen bis nur noch Feststoff im Kolben zurückbleibt. Dieser wird in Wasser gelöst, mit NaOH stark basisch gestellt, um ins freie Amin zurückzuführen und über Nacht stehen gelassen. Die basische Lösung wird fünfmal mit DCM extrahiert und die organische Phase über KOH getrocknet. Das DCM wird am



Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand bei 10 mbar und 84°C über eine Kolonne destilliert. Als Produkt fällt ein farbloses Öl an mit der Dichte  $\rho = 1.165 \text{ g/mL}$ .



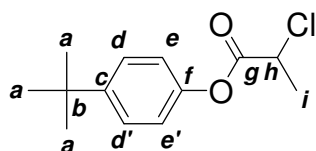
**Abbildung 8.3.** Tris-(2-dimehtylaminoethyl)-amin (Me<sub>6</sub>TREN)

Ausbeute:	81% (10.6 mL)
<sup>1</sup> H-NMR in CDCl <sub>3</sub> (ppm):	2.2401 (s, 18H, H-a); 2.3839 und 2.6232 (dd, 6H, H-b, J <sub>1</sub> = 6.9 Hz, J <sub>2</sub> = 95.75 Hz); 2.4047 und 2.6625 (dd, 6H, H-c, J <sub>1</sub> = 5.6 Hz, J <sub>2</sub> = 79.12 Hz).
<sup>13</sup> C-NMR in CDCl <sub>3</sub> (ppm):	47.1064 (6C, C-a); 54.1959 (3C, C-c); 58.6618 (3C, C-b).
IR (KBr), (cm <sup>-1</sup> ):	2969, 2943 (v, CH <sub>2</sub> - und CH <sub>3</sub> ); 2857, 2816, 2765 (def., Amin); 1460 (def., CH <sub>2</sub> - und CH <sub>3</sub> ).

#### 8.4.4 4-*tert*-Butylphenyl-(2-chlorpropionat) (4-*t*BPCP)

Die Synthese dieses monofunktionellen Initiators für die ATRP von Styrol und 4-VP erfolgt in Anlehnung an ANGOT et al.<sup>[23]</sup> In einem 250 mL 3-Halsrundkolben mit Magnetührstab und Tropftrichter sowie Trockenrohr werden 5.0 g (33.0 mmol) 4-*tert*-Butylphenol in 40 mL trockenem THF suspendiert. Zu dieser Lösung werden 5.5 mL Triethylamin hinzugefügt und das Gemisch auf 0°C abgekühlt. Über den Tropftrichter werden 3.66 mL (39.6 mmol) 2-Chlorpropionsäurechlorid (gelöst in 10 mL trockenem THF) innerhalb einer Stunde unter Eiskühlung hinzuge tropft, wobei das Chloridsalz des Amins ausfällt. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur 16 Stunden gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Salzes, wird das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand in Diethylether gelöst. Die organische Phase wird mit verdünnter Kaliumcarbonatlösung dreimal gewaschen und

über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt [PE : Toluol = 100% PE, 50:1, 20:1, 5:1, 100% Toluol;  $R_f = 0.21$  in 5:1 (PE : Toluol)]. Das Produkt ist eine farblose Flüssigkeit mit der Dichte  $\rho = 1.337 \text{ g/mL}$ .



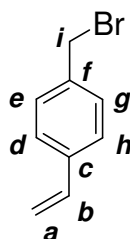
**Abbildung 8.4.** 4-*tert.*-Butylphenyl-(2-chloropropionat) (4-*t*BPCP)

Ausbeute:	32% (2.56 g)
$^1\text{H-NMR}$ in $\text{CDCl}_3$ (ppm):	1. 335 (s, 9H, H-a); 1.841 und 1.824 (d, 3H, H-i, $J = 6.95 \text{ Hz}$ ); 4.646 - 4.597 (q, 1H, H-h, $J_1 = 20.84 \text{ Hz}$ , $J_2 = 6.95 \text{ Hz}$ ); 7.080 - 7.043 (dtr, 2H, H-e/e', $J_1 = 8.84 \text{ Hz}$ , $J_2 = 5.18 \text{ Hz}$ ); 7.434 - 7.397 (dtr, 2H, H-d/d', $J_1 = 8.84 \text{ Hz}$ , $J_2 = 5.18 \text{ Hz}$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ in $\text{CDCl}_3$ (ppm):	21.4 (1C, C-i); 31.4 (3C, C-a); 34.5 (1C, C-b); 52.4 (1C, C-h); 120.4 (2C, C-d/d'); 126.4 (2C, C-e/e'); 148.1 (1C, C-c); 149.2 (1C, C-f); 168.8 (1C, C-g).
MS:	$m/z = 240.0$

#### 8.4.5 4-Brommethylstyrol (4-BMS)

Die Synthese des Comonomers 4-BMS erfolgt in Anlehnung an die Vorschrift von YOSHIDA et al.<sup>[184]</sup> In einem 50 mL Kolben werden 2 mL (14.2 mmol) stabilisiertes 4-Chlormethylstyrol (4-CMS) in 10 mL Toluol gelöst. Dieser Mischung werden 10 mL einer gesättigten Natriumbromidlösung und ca. 20 mg des Phasentransferkatalysators  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  hinzudosiert. Die Reaktionslösung wird bei  $60^\circ\text{C}$  unter Rückflußkühlung 2 Tage gerührt. Die organische Phase wird im Scheidetrichter von der Wäßrigen abgetrennt, über Aluminiumoxid vom Stabilisator befreit und über

Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel Toluol wird am Rotationsverdampfer vom Rohprodukt abgetrennt und über eine Kugelrohrdestillation bei 70°C und 0.5 mbar gereinigt. Das Produkt ist eine farblose, leicht ölige Flüssigkeit mit der Dichte  $\rho = 1.287 \text{ g/mL}$ . Das Monomer wird bis zur Verwendung in einem Schlenkrohr bei -30°C unter Stickstoffatmosphäre gelagert.



**Abbildung 8.5.** 4-Bromomethylstyrol (4-BMS).

Ausbeute:	90% (2.52 g)
Reinheit:	85% (bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$ )
$^1\text{H-NMR}$ in $\text{CDCl}_3$ (ppm):	7.4052 (m, 4H, H-d/e/g/h); 6.7521 (dd, 1H, H-b, $J = 10.88 \text{ Hz}$ ); 5.8070 (d, 1H, H-a', $J_1 = 17.66 \text{ Hz}$ ); 5.3186 (d, 1H, H-a, $J_1 = 10.89 \text{ Hz}$ ); 4.6114 (s, 2H, H-i).
$^{13}\text{C-NMR}$ in $\text{CDCl}_3$ (ppm):	33.36 (1C, C-i); 114.56 (1C, C-a); 126.52 (2C, C-d/h); 129.20 (2C, C-e/g); 136.09 (1C, C-b).
$^{13}\text{C-DEPT135}$ in $\text{CDCl}_3$ (ppm):	33.54 (1C, C-i, $-\text{CH}_2$ ); 114.75 (1C, C-a, $\text{CH}_2$ ); 126.70 (2C, C-d/h, CH); 129.37 (2C, C-e/g, CH); 136.27 (1C, C-b, CH).

#### 8.4.6 Acetoxymethylstyrol

In einem trockenen 500 mL 2-Halskolben mit Hahn und Stopfen werden 1 g KI und 15 mL (0.106 mol) 4-CMS in 25 mL DMF gelöst. Zu dieser Mischung werden 1 Spatelspitze Hydrochinon als Stabilisator und 17.46 g (0.213 mol) Natriumacetat hinzudosiert. Unter Stickstoffatmosphäre wird bei 80°C 4 Stunden gerührt. Dabei verfärbt sich die Lösung innerhalb der ersten Stunde von gelb nach farblos trübe.

Nach 4 Stunden ist die Lösung rot. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird mit DCM verdünnt und mit Wasser dreimal extrahiert. Das Rohprodukt wird am Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit und über Silicagel gereinigt. Als Elutionsmittel dient Toluol.

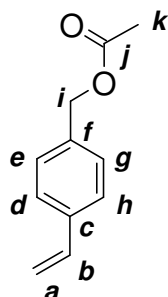


Abbildung 8.6. Acetoxymethylstyrol

Ausbeute:	53% (9.95 g)
Dichte:	1.1391 g/mL
R <sub>f</sub> (DCM):	0.47
<sup>1</sup> H-NMR in CDCl <sub>3</sub> (ppm):	7.3479-7.1069 (m, 4H, C-d/e/g/h); 6.6340 (dd, 1H, C-b, J <sub>1</sub> = 11 Hz, J <sub>2</sub> = 17.6 Hz); 5.6754 (dd, 1H, C-a, J <sub>1</sub> = 0.86 Hz, J <sub>2</sub> = 17.6 Hz); 5.1820 (dd, 1H, C-a', J <sub>1</sub> = 0.98 Hz, J <sub>2</sub> = 10.88 Hz); 5.0086 (s, 2H, C-i); 2.0161 (s, 3H, C-k).
<sup>13</sup> C-NMR in CDCl <sub>3</sub> (ppm):	170.87 (1C, C-j); 137.62 (1C, C-f); 136.33 (1C, C-b); 135.41 (1C, C-c); 128.54 (2C, C-e/g); 126.38 (2C, C-d/h); 114.34 (1C, C-a); 66.05(1C, C-i); 21.02 (1C, C-k).

## 8.5 Polymerisationen

### 8.5.1 RAFT von Styrol und 4-Vinylpyridin

Eine typische RAFT Substanzpolymerisation wurde wie folgt ausgeführt. In einem trockenen und mit Stickstoff gespülten Schlenkrohr mit Magnetrührstab werden die entsprechenden Mengen (siehe Tabelle 8.1) an Initiator und Kettentransferagenz **23** im Monomer gelöst. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 10 min. mit Stickstoff gespült, das Gefäß verschlossen und zunächst 30 min. bei 60°C gerührt, um vollständigen Initiatorzerfall zu garantieren. Anschließend wird in einem thermostatisierten Ölbad bei der erforderlichen Temperatur polymerisiert. Zur Beendigung der Reaktion wird das Gefäß mit dem Reaktionsgemisch im Eisbad abgekühlt, das Produkt mit Lösemittel (THF für PS und Chloroform für P4VP) verdünnt und im zehnfachen Überschuß an Fällungsmittel (MeOH für PS und Toluol für P4VP) ausgefällt. Nach zweimaligen Umfällen wird das Produkt bei 60°C im Vakuum über Nacht getrocknet.

Zur Ermittlung kinetischer Daten werden dem Gemisch während der Reaktion in definierten Zeitintervallen Proben entzogen, diese in ein Reagenzglas überführt, im Eisbad abgekühlt und wie beschrieben aufgearbeitet.

**Tabelle 8.1.** Reaktionsbedingungen und Eduktkonzentrationen für die Herstellung von Polystyrol und Poly-4-vinylpyridin nach der RAFT Methode.

Bez.	Monomer	[M <sub>0</sub> ]/ mol/L	[I <sub>0</sub> ] <sup>a</sup> / mol/L	[ <b>23</b> ] <sub>0</sub> <sup>b</sup> / mol/L	T/ °C	t/ h
RAFT-PS(4)	Styrol	8.74	0.005	0.01	110	4
RAFT-PS(6)	Styrol	8.74	0.005	0.01	110	6
RAFT-PS(10)	Styrol	8.74	0.005	0.01	110	10
RAFT-PS(25)	Styrol	8.74	0.005	0.01	110	25
-----						
RAFT-P4VP(1)	4-VP	9.41	0.1	0.1	75	2
RAFT-P4VP(2)	4-VP	9.41	0.05	0.1	75	1.5
RAFT-P4VP(3)	4-VP	9.41	0.01	0.02	80	1
P4VP(4) <sup>c</sup>	4-VP	9.41	0.01	-	80	1

<sup>a</sup> AiBN; <sup>b</sup> Dithiobenzoylsäure-1-phenylethylester; <sup>c</sup> frei radikalisch synthetisiert.

### 8.5.2 ATRP von Styrol

Eine typische ATRP wird wie folgt durchgeführt. In einem mit Stickstoff gespülten und trockenen Schlenkgefäß werden der entsprechende Ligand, das Kupfersalz und der Initiator im Monomer gelöst. Nach dem das Gemisch 10 min. mit Stickstoff gespült wurde, wird das Gefäß verschlossen und bei der erforderlichen Temperatur unter Rühren polymerisiert. Die Reaktion wird nach entsprechender Zeit im Eisbad abgebrochen, das Gemisch mit THF verdünnt und durch Säulenfiltration über Aluminiumoxid vom Katalysator befreit. Das Rohprodukt wird am Rotationsverdampfer auf die für die Fällung optimale Konsistenz eingeeengt und in 10-20ig fachem Überschuß an MeOH aus- und zweimal umgefällt. Das Produkt wird im Vakuum bei 60°C über Nacht getrocknet.

Zur Ermittlung kinetischer Daten werden dem Reaktionsgemisch in definierten Zeitintervallen Proben entnommen und analog aufgearbeitet.

**Tabelle 8.2.** ATR-Polymerisationen von Styrol ( $[M]_0 = 8.74 \text{ mol/L}$ ; Substanzpolymerisation) mit verschiedenen Katalysatorsystemen. (Indices der Probenbezeichnung stehen für den Polymerisationsgrad).

Nr.	Bez.	Initiator	$[I]_0/$ mol/L	Katalysator (CuX/L)	$[CuX]_0/$ mol/L	$[L]_0/$ mol/L	T/ °C	t/ h	$M_n^a/$ g/mol	PD <sup>a</sup>
<b>24a</b>	PS <sub>80</sub> - Cl	4- <i>t</i> BPCP	0.08	CuCl/bpy	0.08	0.16	130	7	8000	1.4
<b>24b</b>	PS <sub>40</sub> - Cl	4- <i>t</i> BPCP	0.08	CuCl/ Me <sub>6</sub> TREN	0.08	0.08	60	7	4100	1.22
<b>27</b>	PS <sub>170</sub> - Br	1-PEBr	0.06	CuBr/dNbpy	0.06	0.12	110	7	18100	1.06
<b>28a</b>	PS <sub>170</sub> - Cl	1-PEBr	0.06	CuCl/dNpby	0.06	0.12	130	7	17600	1.08
<b>28b</b>	PS <sub>120</sub> - Cl	1-PEBr	0.09	CuCl/bpy	0.09	0.18	130	8	12600	1.20

<sup>a</sup> über THF-GPC bestimmt.

### 8.5.3 ATR Blockcopolymerisation von Styrol und 4-Vinylpyridin

Die Synthese von PS-*b*-P4VP Blockcopolymeren erfolgt in Anlehnung an die Vorschrift von HORSTMANN et al.<sup>[145]</sup> und analog einer typischen ATRP. Statt Verwendung niedermolekularer Initiatoren kommen chlorterminierte Makroinitiatoren zu Einsatz. Die Synthese dieser Initiatoren ist in Tabelle 8.2, Abschnitt 8.5.2 beschrieben worden. Die Blockcopolymerisationen erfolgen in Lösung (Tabelle 8.3). Nach der erforderlichen Zeit wird die Polymerisation im Eisbad abgebrochen und mit Chloroform verdünnt. Der ATRP-Katalysator wird über Aluminiumoxid säulenchromatographisch abgetrennt und die Polymerlösung eingeeengt. Das Blockcopolymer wird in Petrolether aus- und zweimal umgefällt, über einen Glasfiltertiegel vom Fällungsmittel abgetrennt und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Als Produkt fällt ein weißgelbliches Polymer an.  $T_{g1}$  (PS-Block) = 102.6°C und  $T_{g2}$  (P4VP-Block) = 143.7°C. Die unterschiedlichen Polymerisationsgrade ( $P_n$ ) sind als Indices in der Probenbezeichnung angegeben [z.B. PS<sub>120</sub>-*b*-P4VP<sub>25</sub>:  $P_n$  (PS-Block) = 120;  $P_n$  (P4VP-Block) = 25)].

**Tabelle 8.3.** Reaktionsbedingungen und Stoffmengen für die Synthese von PS<sub>*n*</sub>-*b*-P4VP<sub>*m*</sub> Blockcopolymeren ( $n = P_n$  PS-Block;  $m = P_n$  P4VP-Block).

Bez.	Löse- mittel	[M] <sub>0</sub> / mol/L	Initiator	[I] <sub>0</sub> / mol/L	[CuCl]/ mol/L	[Me <sub>6</sub> TREN]/ mol/L	T/ °C	t/ h	M <sub>n</sub> <sup>a</sup> / g/mol
PS <sub>120</sub> - <i>b</i> - P4VP <sub>25</sub>	THF	8.57	<b><u>28b</u></b>	0.17	0.17	0.17	60	24	2600
PS <sub>170</sub> - <i>b</i> - P4VP <sub>480</sub>	<i>i</i> PrOH	4.55	<b><u>28°</u></b>	0.002	0.002	0.002	60	5	50100
PS <sub>170</sub> - <i>b</i> - P4VP <sub>900</sub>	<i>i</i> PrOH	4.70	<b><u>28a</u></b>	0.002	0.002	0.002	60	10	94100

<sup>a</sup> über <sup>1</sup>H-NMR bestimmt, nur P4VP-Block.

### 8.5.4 Quarternisierung von PS-*b*-P4VP Blockcopolymeren

Die Quarternisierung der PS-*b*-P4VP Blockcopolymeren erfolgt in Anlehnung an die Vorschriften von EISENBERG et al.<sup>[147,148]</sup> und verläuft typischerweise wie folgt. In einem 100 mL Rundkolben werden 650 mg PS<sub>120</sub>-*b*-P4VP<sub>25</sub> in 15 mL THF gelöst. Zu dieser Lösung werden 0.6 mL Methyljodid hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird unter Stickstoff 16 h refluxiert. Das PS<sub>120</sub>-*b*-P4VP<sub>25</sub><sup>+</sup>MeI wird in *i*PrOH ausgefällt, 2 mal umgefällt und im Vakuum bei 60°C über Nacht getrocknet. Als Beweis für vollständige Quarternisierung gilt das Verschwinden der C=N-Valenzschwingung bei 1414 cm<sup>-1</sup> und das Auftreten von N<sup>+</sup>-C-Valenzschwingungen bei 1642 und 1473 cm<sup>-1</sup>.

### 8.5.5 Synthese von PS-*b*-PAEI

Eine typische kationisch ring-öffnende Polymerisation von MeOZO an einen halogenterminierten Polystyrolmakroinitiator wurde wie folgt ausgeführt. In einem trockenen und ausgeheizten Schlenkrohr mit Magnetrührstab werden der Makroinitiator, gegebenenfalls KI und MeOZO der erforderlichen Menge in Benzotrinitril gelöst (Tabelle 8.4). Das Gefäß wird verschlossen, in ein thermostatisiertes Ölbad eingetaucht und das Reaktionsgemisch bei der entsprechenden Temperatur und Zeit polymerisiert. Während der Reaktion verfärbt sich die Lösung gelblich und die Viskosität nimmt augenscheinlich zu. Die Reaktion wird durch Eintauchen des Gefäßes in ein Eisbad abgebrochen und das Produkt mit Chloroform verdünnt. Das Polymer wird durch aus- und zweimaliges Umfällen aus Chloroform in Diethylether gereinigt und über <sup>1</sup>H-NMR und DMF-GPC charakterisiert. Das Produkt ist weiß und besitzt zwei Glasübergangstemperaturen ( $T_{g1} = 105^{\circ}\text{C}$  (PS-Block) und  $T_{g2} = 55\text{-}60^{\circ}\text{C}$  (PAEI-Block)). Ausbeuten und Molekulargewichte siehe Kapitel 4.



**Tabelle 8.4.** Reaktionsbedingungen für die kationisch ring-öffnende Polymerisation von 2-Methyl-2-oxazolin.

Bez.	Initiator	Benzonitril/Monomer (V/V)	[M] <sub>0</sub> / mol/L	[I] <sub>0</sub> / mol/L	[KI] <sub>0</sub> / mol/L	T/ °C	t/ h
PS <sub>170-b</sub> - PAEI <sub>330</sub>	<b><u>28a</u></b>	1/2	8.0	0.02	-	130	48
PS <sub>170-b</sub> - PAEI <sub>3500</sub>	<b><u>28a</u></b>	1/2	10.0	0.02	0.04	130	42
PS <sub>170-b</sub> - PAEI <sub>1400</sub>	<b><u>27</u></b>	1/1	6.0	0.015	-	110	8
PS <sub>170-b</sub> - PAEI <sub>2500</sub>	<b><u>27</u></b>	1/1	6.0	0.015	-	110	16
PS <sub>170-b</sub> - PAEI <sub>2100</sub>	<b><u>27</u></b>	1/1	6.0	0.015	-	110	24
PS <sub>170-b</sub> - PAEI <sub>140</sub>	<b><u>27</u></b>	1/1	6.0	0.015	0.006	110	16

Bei allen Proben konnte der gravimetrische Umsatz nicht bestimmt werden, da die Masse des gewonnenen Produktes aus der Umfällung unterhalb der Masse des eingesetzten Initiators lag.

### 8.5.6 NMP von Styrol und 4-Chlormethylstyrol (4-CMS)

Eine typische NMP von Styrol und 4-CMS erfolgt analog zur Vorschrift von DEVONPORT et al.<sup>[31]</sup> In einem trockenen und mit Stickstoff gespülten Schlenkrohr werden der Initiator AiBN und das Kontrollreagenz TEMPO in den Monomeren Styrol und 4-CMS<sup>i</sup> gelöst. Nachdem das Reaktionsgemisch ca. 10 min. mit Stickstoff durchgespült wurde, wird das Gefäß verschlossen und in ein bei 60°C temperiertes Ölbad gebracht. Nach 30 min. ist der Initiatorzerfall vollständig. Das Rohr wird in ein Bad mit der erforderlichen Temperatur (Tabelle 8.5 und Tabelle 8.6) eingetaucht. Bei dieser Temperatur wird das Reaktionsgemisch die erforderliche Zeit polymerisiert. Zur Beendigung der Polymerisation wird das Rohr in ein Eisbad getaucht, mit THF verdünnt und in Methanol aus- und zweimal umgefällt. Das

<sup>i</sup> bzw. 4-Brommethylstyrol (4-BMS)

Precipitat wird über ein Glasfiliertiegel vom Fällungsmittel abgetrennt und über Nacht bei 60°C im Vakuum getrocknet. Als Produkt entsteht ein weißes Pulver.

**Tabelle 8.5.** (Co)polymerisation von Styrol und 4-CMS nach der NMP-Technik bei unterschiedlichen Reaktionsparametern.

Bez.	n(Styrol)/ mmol	[I] <sub>0</sub> / mol/L	[TEMPO] <sub>0</sub> / mol/L	Verhältnis <sup>a,f</sup>	T/ °C	t/ h	Ausbeute/g	Verhältnis <sup>a,b,g</sup>
I-1	7.1	0.008	0.016	1:1	130	8	0.843	1:1
I-2	42.6	0.008	0.016	2:1	130	27	3.69	1:1
I-3	43.6	0.02	0.042	9:1	125	21	3.402	9:1
I-4 <sup>c</sup>	43.6	0.02	0.042	9:1	125	21	3.227	9:1
I-5	0.12	0.02	0.042	9:1	125	25	6.179	9:1
I-6 <sup>d</sup>	26.2	0.02	-	9:1	125	2	1.300	n.b.
I-7	270.0	0.02	0.042	21:1	125	24	21.93	26:1
I-8 <sup>e</sup>	2.76	0.007	0.02	1:1	125	22	0.268	1:1

(4-BMS)

<sup>a</sup> Styrol : 4-CMS (Stoffmengen); <sup>b</sup> bestimmt über <sup>1</sup>H-NMR; <sup>c</sup> thermische Autoinitiiierung; <sup>d</sup> freie radikalische Polymerisation; <sup>e</sup> Comonomer = 4-BMS; <sup>f</sup> Comonomer in Reaktionslösung; <sup>g</sup> Comonomere im Polymer.

**Tabelle 8.6.** Copolymerisation von Styrol und 4-CMS mit verschiedenen Comonomerverhältnissen und unter Anwendung der NMP-Technik. Initiator = AiBN, [I]<sub>0</sub> = 0.02 mol/L; [TEMPO]<sub>0</sub> = 0.04 mol/L.

Bez.	Stoffmenge (Styrol)/ mmol	Comonomeren- verhältnis <sup>a</sup>	t/ h	Ausbeute/ g	Monomeren- verhältnis <sup>a</sup> im Polymer
I-9	44.0	6 : 1	19	4.590	6 : 1
I-10	44.0	9 : 1	19	4.130	10 : 1
I-11	88.0 <sup>b</sup>	20 : 1	19	7.730	30 : 1
I-12	44.0	50 : 1	15	2.280	110 : 1

<sup>a</sup> Styrol : 4CMS (Stoffmengen); <sup>b</sup> doppelter Ansatz.

Für die Synthese von I-11 wurde ein doppelter Ansatz gewählt, da mit dieser Substanz eine Reihe weiterer Experimente durchgeführt wurden.

### 8.5.7 *grafting from* ATRP mit PS-co-P4CMS-Makroinitiatoren

Eine *grafting from* ATRP wird typischerweise wie folgt durchgeführt. In einem trockenen und mit Stickstoff gespülten Schlenkrohr werden der Makroinitiator, der ATRP-Katalysator und das Monomer in der erforderlichen Menge Lösemittel gelöst. Nach ca. zehnmütiger Spülung der Reaktionsmischung mit Stickstoff, wird das Gefäß verschlossen und in ein Ölbad mit der erforderlichen Temperatur getaucht. Die Polymerisation wird nach definierter Zeit im Eisbad abgebrochen. Der Katalysator wird über Aluminiumoxid säulenchromatographisch abgetrennt und im Fällungsmittel ausgefällt. Für ein PS-g-PS Polymer ist das Fällungsmittel MeOH, für PS-g-P4VP Petrolether und für PS-g-PAEI Diethylether. Die exakten Reaktionsparameter sind in Tabelle 8.7 bis Tabelle 8.10 angegeben.

**Tabelle 8.7.** *grafting from* ATRP von Styrol mit PS-g-P4CMS Makroinitiatoren. (T = 130°C, Ligand = dNbpy).

Nr.	Initiator	Styrol/ mol	[I] <sub>0</sub> / mol/L	[CuCl] <sub>0</sub> / mol/L	[Ligand] <sub>0</sub> / mol/L	Lösemittel	Monomer/ Lösemittel (V/V/V)	t/ h	Ausbeute/ mg
P-83	I-2	0.01	1.1x10 <sup>-3</sup>	0.457	0.210 <sup>a</sup>	bulk	-	1	gel
P-86	I-2	0.044	0.9x10 <sup>-3</sup>	0.173	0.375 <sup>a</sup>	DMF	5 : 1	1	480.5
P-87	I-2	0.0088	0.4x10 <sup>-3</sup>	0.070	0.153 <sup>a</sup>	DMF	1 : 2	24	- <sup>c</sup>
P-111A	I-4	0.0065	0.001	0.019	0.039	<i>p</i> -Xylol	0.75 : 1	2	17.4
P-111B	I-4	0.0065	0.003	0.064	0.128	<i>p</i> -Xylol	0.75 : 1	3	117.6
P-142	I-10	0.06	1.3x10 <sup>-3</sup>	1.3x10 <sup>-3</sup>	0.003	<i>p</i> -Xylol	0.75 : 1	4	494.8
P-129	I-10	0.02	0.005	0.005	0.012	bulk	-	21	442.3
P-171 <sup>b</sup>	I-5	0.02	0.005	0.050	0.105	bulk	-	16	47.5

<sup>a</sup> Ligand = bpy; <sup>b</sup> T = 115°C; <sup>c</sup> wiedergewonnene Masse < Masse eingesetzter Initiator.

**Tabelle 8.8.** *Katalysatorscreening:* ATR Polymerisation von Styrol (0.0087 mol) unter Verwendung von Makroinitiator I-7 ( $[I]_0 = 0.005$  mol/L) in Lösung (Styrol : *p*-Xylol = 0.75:1 (V/V)) bei  $T = 130^\circ\text{C}$ ,  $t = 3$  h.

Bez.	Katalysator	Katalysatorkonzentrationen/ mol/L	Ausbeute/ mg
KS-1	ohne	-	329.8
KS-2	dNbpy/CuCl	0.012/0.005	295.1 <sup>a</sup>
KS-3	Me <sub>6</sub> TREN/CuCl	0.006/0.005	565.6
KS-4	NiCl <sub>2</sub> [P(Ph) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	0.005	162.0 <sup>a</sup>
KS-5	HMTETA/CuCl	0.006/0.005	150.0 <sup>a</sup>
KS-6	PMDETA/CuCl	0.006/0.005	221.1 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> wiedergewonnene Masse < Masse eingesetzter Initiator

**Tabelle 8.9.** *Grafting from* ATRP von 4-VP mit dem Makroinitiator I-3 bei  $60^\circ\text{C}$  und in Gegenwart von CuCl/Me<sub>6</sub>TREN als Katalysator. ( $[I]_0/[Me_6TREN]_0/[CuCl]_0 = 1/24/24$ ).

Nr.	$[I]_0/$ mmol/L	Lösemittel : 4-VP	Verdünnung (V/V/V)	Umsatz
1	0.3	DMF : <i>i</i> PrOH : 4-VP	10:2:1	Gel
2	0.3	Dioxan : <i>i</i> PrOH : 4-VP	5:1:1	Gel
3	0.3	Dioxan : <i>i</i> PrOH : 4-VP	10:2:1	Gel
4	0.16	Dioxan : <i>i</i> PrOH : 4-VP	10:2:1	Gel
5	1.0	THF : 4-VP	1:1	Gel
6 <sup>a</sup>	1.0	THF : 4-VP	1:1	0%
7	1.0	THF	kein 4-VP	Gel

<sup>a</sup> ohne Katalysatorsystem.

**Tabelle 8.10.** *Katalysatorscreening: Grafting from ATRP* von 4-VP unter Verwendung verschiedener Katalysatorsysteme. Initiator = I-7,  $[I]_0 = 0.006$  mol/L. DMF/*i*PrOH/4-VP = 4/2/1 (V/V/V). T = 60°C, t = 1h.

Bez.	Katalysator	Konzentration/ mol/L	Ausbeute/ mg	$M_n^a$ / g/mol	PD <sup>a</sup>
KS-7	dNbpy/CuCl	0.012/0.006	253.5 <sup>b</sup>	212000	4.2
KS-8	PMDETA/CuCl	0.006/0.006	Gel	-	-
KS-9	HMTETA/CuCl	0.006/0.006	Gel	-	-
KS-10	NiCl <sub>2</sub> [P(Ph) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	0.005	Gel	-	-

<sup>a</sup> DMF-GPC; <sup>b</sup> wiedergewonnene Masse < Masse eingesetzter Initiator (m = 1.41 g).

### 8.5.8 NMP von Styrol (PS-TEMPO)

Der mit TEMPO endfunktionalisierte Makroinitiator PS-TEMPO wurde analog der Vorschrift von HAWKER<sup>[192]</sup> durchgeführt. In einem trockenen und mit Stickstoff gespülten Schlenkrohr werden 13.7 mg (0.088 mmol) TEMPO und 7.2 mg (0.044 mmol) AiBN in 2 mL (0.018 mol) Styrol gelöst. Die Lösung wird mit Stickstoff für ca. 15 min. gespült. Das verschlossene Gefäß wird auf 60°C erwärmt und bei dieser Temperatur 30 min. belassen. Anschließend wird in einem Öl bei 125°C polymerisiert. Nach 21h wird die Reaktion im Eisbad abgebrochen und die Lösung in THF verdünnt. Das Polymer wird in Methanol aus- und zweimal umgefällt, über ein Glasfiliertiegel vom Fällungsmittel abgetrennt und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Als Produkt fällt ein weißes Pulver an (1.053 g, 58 %). THF-GPC:  $M_n = 26000$  g/mol, PD = 1.10).

### 8.5.9 *grafting from* CROP von MeOZO mit PS-co-P4CMS als Makroinitiator

In einem ausgeheizten Schlenkolben mit Magnetrührstab wird 0.1 g (0.0305 mmol) Makroinitiator I-11 vorgelegt. Der Kolben wird verschlossen, evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Dieser Zyklus wird zweimal wiederholt. Anschließend wird der Stopfen zügig unter Stickstoffgegenstrom gegen ein Septum

getauscht und hierüber 0.65 mL Benzonitril, abs., sowie 0.65 mL (7.717 mmol) MeOZO hinzudosiert. Der Kolben wird wiederum mit einem Glasstopfen verschlossen und die Lösung auf 110°C in einem Ölbad erhitzt. Die Polymerisation wird nach 24h im Eisbad abgebrochen und in Petrolether gefällt. Die Umfällung erfolgt zweimal aus einer Chloroformlösung in Petrolether. Als Produkt wird ein gelbliches Polymer erhalten ( $m = 122.7$  mg, 3.5 %).  $^1\text{H-NMR}$ : 44110 g/mol (Gesamtgraftcopolymer), Molekulargewicht einer PAEI-Seitenkette = 2264 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ in $\text{CDCl}_3$ (ppm):	8.5-5.5 (m, 9H, alle aromatischen H); 3.46 (m, 7H, H der PAEI Seitenkette).
IR (KBr), ( $\text{cm}^{-1}$ ):	1633 (v, C=O); 3425 (v, Imin).

### 8.5.10 Darstellung sternförmiger Initiatoren (SI-1, SI-3 u. SI-4)

Der oktafunktionelle Initiator 5,11,17,23,29,35,41,47-Octa-*tert.*-Butyl-49,50,51,-52,53,54,55,56-Octa-(2-Chlorpropionyloxy)calix[8]aren (SI-1) wird über eine einfache Veresterung von 2-Chlorpropionsäurechlorid mit *tert.*-Butyl-Calix[8]aren erhalten. Die Vorschrift ist in der Literatur ausführlich beschrieben.<sup>[145]</sup> Die sternförmigen PS-Makroinitiatoren SI-3 und SI-4 werden durch ATRP von Styrol dargestellt. In dieser Reaktion wird SI-1 als Initiator verwendet. Die detaillierte Vorschrift zur Synthese findet sich in der Studie von HORSTMANN et al.<sup>[145]</sup> Die Initiatoren SI-1, SI-3 und SI-4 wurden freundlicherweise von S. HORSTMANN zur Verfügung gestellt.

### 8.5.11 CROP von MeOZO mit dem sternförmigen Initiator SI-1

In einem dreimal ausgeheizten 10 mL Schlenkrohr mit Magnetrührstab werden 36.4 mg (0.018 mmol) SI-1 eingewogen. Das Reaktionsgefäß wird dreimal evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Unter Stickstoffgegenstrom werden 1 mL Benzonitril und 1 mL (0.012 mol) MeOZO über ein Septum hinzudosiert. Nach Verschließen des Gefäßes mit einem Glasstopfen wird in einem thermostatisierten Ölbad bei 110°C unter Stickstoffatmosphäre 48 Stunden polymerisiert. Die Reaktion wird im Eisbad abgebrochen und das Polymer aus methanolischer Lösung in Petrolether aus- und

zweimal umgefällt. Als Produkt fällt 248.9 mg (24%) eines gelblichen Pulvers an. DMF-GPC:  $M_n = 11800$  g/mol,  $PD = 1.28$ . DLS (0.75 Gew.% in Wasser): Hydrodynamischer Durchmesser =  $22.5 \pm 1.4$  nm.

$^1\text{H-NMR}$ in MeOD (ppm):	3.5241 (m, 4H, aliph. H der PAEI-Seitenkette); 2.1514 und 2.1147 (m, 3H, Ac.-H der PAEI-Seitenkette); 1.4553 (m, 9H, <i>tert.</i> -Butyl-H).
IR (KBr), ( $\text{cm}^{-1}$ ):	1641 (v, C=O); 3500 (v, Imin).

### 8.5.12 CROP von MeOZO mit dem sternförmigen Initiator SI-4

In einem dreimal ausgeheizten 10 mL Schlenkrohr werden 50 mg (0.83  $\mu\text{mol}$ ) Initiator SI-4 vorgelegt. Über ein Septum werden 2 mL Benzotrinitril und 2 mL (0.024 mol) MeOZO hinzudosiert. Das Reaktionsgemisch wird in einem Ölbad bei 120°C 70 Stunden gerührt. Die Reaktion wird im Eisbad abgebrochen und die Substanz aus Chloroformlösung in Diethylether aus- und zweimal umgefällt. Es fallen 43.5 mg (2%) eines weißen Pulvers an. DMF-GPC:  $M_n = 88500$  g/mol,  $PD = 1.15$ . Die NMR-Ergebnisse wurden in Kapitel 5 erläutert.

### 8.5.13 NMP von Styrol und Acetoxymethylstyrol

In einem trockenen und mit Stickstoff gespülten 25 mL Schlenkkolben werden 102.1 mg (0.65 mmol) TEMPO, 57.7 mg (0.35 mmol) AiBN und 1.55 mL (0.01 mol) Acetoxymethylstyrol in 13.5 mL (0.12 mol) Styrol gelöst. Nach fünfzehnminütigem Spülen mit Stickstoff wird die Reaktionsmischung zunächst bei 60°C initiiert und dann bei 125°C im Ölbad polymerisiert. Nach 50 Stunden wird die Reaktion im Eisbad abgebrochen und die Mischung mit THF verdünnt. Das Polymer wird in Methanol aus- und aus THF-Lösung zweimal umgefällt. Als Produkt fallen 40.91 g (78%) eines weißen Pulvers an. THF-GPC:  $M_n = 34800$  g/mol,  $PD = 1.13$ . Co-monomerenverhältnis im Polymer (nach  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse): 15 : 1 (Styrol : Acetoxymethylstyrol).

## 8.6 Endfunktionalisierung von Polymeren

### 8.6.1 Abbruch einer ATRP von Styrol mit Allylalkohol

Eine typische Prozedur für die Abbruchsreaktion einer ATRP von Styrol ist wie folgt. In einem 50 mL Schlenkkolben werden 4 mL (35 mmol) Styrol vorgelegt und mit Stickstoff gespült. Hierzu werden 72 mg (0.5 mmol) CuBr, 450 mg (1.1 mmol) und 70  $\mu$ L (0.5 mmol) Initiator 1-PEBr hinzugefügt. Nachdem das Gemisch 10 min. mit Stickstoff gespült wurde, verschließt man den Kolben und polymerisiert 4 Stunden durch Eintauchen des Kolbens in ein thermostatisiertes Ölbad ( $T = 110^\circ\text{C}$ ). Nach Abkühlung auf  $95^\circ\text{C}$  wird dem Reaktionsgemisch im schwachen Stickstoffgegenstrom 107.1 mg (2.0 mmol)  $\text{Cu}^0$  zur Beschleunigung der ATRP und 10.2 mL (150 mmol) Allylalkohol für den Kettenabbruch hinzudosiert. Das Reaktionsgefäß wird rasch verschlossen und zum Zwecke vollständiger Reaktion weitere 4 bzw. 16 Stunden bei  $95^\circ\text{C}$  gerührt (siehe Tabelle 8.11). Die Reaktion wird durch Eintauchen in ein Eisbad beendet und das Polymer über eine Säule, gefüllt mit Aluminiumoxid, vom Katalysator abgetrennt und in Methanol ausgefällt. Aus einer THF-Lösung wird zweimal in Methanol umgefällt und das Produkt im Vakuumtrockenschrank bei  $60^\circ\text{C}$  über Nacht getrocknet. Als Produkt entsteht ein weißes Pulver.

**Tabelle 8.11.** Endfunktionalisierung von Polystyrol durch gezielten Kettenabbruch einer ATRP von Styrol mit Allylalkohol.

Reaktionszeit Kettenabbruch/ h	$[\text{M}]_0/[\text{I}]_0$	Ausbeute/ g	Umsatz/ %	$M_n^a$ / g/mol	PD <sup>a</sup>
4	140	1.96	54.3	4900	1.12
16	70	0.58	63.9	2090	1.21 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> über THF-GPC ermittelt; <sup>b</sup> bimodal.

<sup>1</sup>H-NMR in  $\text{CDCl}_3$  (ppm): 7.4000-6.2000 (m, 5H, arom. H der PS-Kette); 4.1000-3.4000 (2m, Terminus der PS-Kette); 2.4000-0.9000 (m, 3H, aliph. H der PS-Kette).



### 8.6.2 Abbruch einer CROP von MeOZO mit Allylalkohol

In einem dreimal ausgeheizten 10 mL Schlenkrohr werden 1 mL (0.012 mol) MeOZO und 13.6  $\mu$ L (0.12 mmol) Benzylchlorid in 1 mL abs. Benzonitril gelöst. Das Reaktionsgefäß wird verschlossen und in einem Ölbad auf 110°C erhitzt. Die Reaktionslösung wird 24 Stunden polymerisiert. Danach wird auf 95°C abgekühlt und über Schlenktechnik 9.5  $\mu$ L (0.14 mmol) Allylalkohol hinzudosiert und weitere 90 min. bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird im Eisbad abgebrochen und das Polymer aus Methanol in Diethylether aus- und zweimal umgefällt. Das Produkt wird im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur getrocknet und ist ein leicht gelbliches Pulver. Ausbeute: 29 % (289.6 mg). DMF-GPC:  $M_n = 2540$  g/mol, PD = 1.47.

$^1\text{H-NMR}$  in MeOD (ppm): 7.3058 (m, 5H, arom. H des Initiators am Kopf der Kette); 4.4000 - 4.1000 (m, 2H, Bn-H des Initiators am Kopf der Kette und 2H  $-\text{CH}_2\text{-O-}$  am Allylterminus); 4.7000-4.6000 (m, 3H, Doppelbindung am Allylterminus); 3.8000-3.2000 (m, 4H, aliph. PAEI-Kette); 2.3000-2.0000 (m, 3H, Ac.-H der PAEI-Kette).

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] Iler, R. K. *The Chemistry of Silica*; Wiley: New York, 1979.
- [2] Janowski, F.; Heyer, W. *Poröse Gläser*; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig, 1982.
- [3] Göltner, C. G.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 431-436.
- [4] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359*, 710-712.
- [5] Vartuli, J. C.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; McCullen, S. B.; Beck, J. S.; Schmitt, K. D.; Leonowicz, M. E.; Lutner, J. D.; Sheppard, E. W. In *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials: Modern Synthesis Methods*; Moser, W. R., Ed.; Academic Press: New York, 1996; pp 1-19.
- [6] Buchmeiser, M. R. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3911-3913.
- [7] Connor, E. F.; Sundberg, L. K.; Kim, H.-C.; Cornelissen, J. J.; Magbitang, T.; Rice, P. M.; Lee, V. Y.; Hawker, C. J.; Volksen, W.; Hedrick, J. L.; Miller, R. D. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3915-3918.
- [8] Hawker, C. J.; Hedrick, J. L.; Heise, A.; Mecerreyes, D.; Miller, R. D.; Trollsas, O. M. *U.S. Patent Nr. 6.399.666*; **2002**.
- [9] Schüth, F. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3730-3750.
- [10] Rabenau, A. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1017-1032.
- [11] Ying, J. Y.; Mehnert, C. P.; Wong, M. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56-77.
- [12] Schüth, F. *Chem. unserer Zeit* **1995**, *29*, 43-53.
- [13] Feng, P.; Bu, X.; Stucky, G. D.; Pine, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 994-995.
- [14] Zhao, D. *Science* **1998**, *279*, 548.
- [15] Schmidt-Winkel, P.; Lukens, W. W. J.; Zhao, D.; Yang, P.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 254-255.
- [16] Göltner, C. G.; Henke, S.; Weißenberger, M. C.; Antonietti, M. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 633-636.
- [17] Hedrick, J. L.; Magbitang, T.; Connor, E. F.; Glauser, T.; Volksen, W.; Hawker, C. J.; Lee, V. Y.; Miller, R. D. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3308-3319.

- [18] Schlüter, A. D.; Rabe, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 864-883.
- [19] Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*, 1st ed.; Wiley Interscience: Hoboken, Canada, 2002.
- [20] Weimer, M. W.; Fréchet, J. M. J.; Gitsov, I. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1998**, *36*, 955-970.
- [21] Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J.; Grubbs, R. B.; Dao, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10763-10764.
- [22] Heise, A.; Nguyen, C.; Malek, R.; Hedrick, J. L.; Frank, C. W.; Miller, R. D. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2346-2354.
- [23] Angot, S.; Murthy, S.; Taton, D.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7218-7225.
- [24] Angot, S.; Taton, D.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5418-5426.
- [25] Hecht, S.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 74-91.
- [26] Cheng, G.; Böker, A.; Zhang, M.; Krausch, G.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6883-6888.
- [27] Selb, J.; Gallot, Y. In *Polymeric Amines and Ammonium Salts*; Goethals, E. J., Ed.; Pergamon: Oxford, 1980; Vol. 3, pp 205-218.
- [28] Djalali, R.; Hugenberg, N.; Fischer, K.; Schmidt, M. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 444-449.
- [29] Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3747-3792.
- [30] Wendler, U.; Bohrisch, J.; Jaeger, W.; Rother, G.; Dautzenberg, H. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 185-190.
- [31] Devonport, W.; Michalak, L.; Malmström, E.; Mate, M.; Kurdi, B.; Hawker, C. J.; Barclay, G. G.; Sinta, R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1929-1934.
- [32] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A.; Moscou, L.; Pierotti, J.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- [33] Behrens, P. *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 127-132.
- [34] Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093-4138.
- [35] Sayari, A. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1840-1852.
- [36] Anwander, R. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4419-4438.

- [37] Balcar, H.; Sedláček, J.; Cejka, J.; Vohlídal, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 32-37.
- [38] Musikabhumma, K.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *203*, 115-121.
- [39] Sanchez, C.; Soler-Illia, G. J. d. A. A.; Ribot, F.; Lalot, T.; Mayer, C. R.; Cabuil, V. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3061-3083.
- [40] Stucky, G. D.; Huo, Q.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schacht, S.; Voigt-Martin, I. G.; Schüth, F. In *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Studies in Surface Science and Catalysis*; Chon, H.; Ihm, S.-K.; Uh, Y. S., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1997; Vol. 105, pp 3-28.
- [41] Raman, N. K.; Anderson, M. T.; Brinker, C. J. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1682-1701.
- [42] Behrens, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 515-518.
- [43] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olsen, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834-10843.
- [44] Vartuli, J. C.; Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Chu, A. S.; McCullen, S. B.; Johnson, I. D.; Sheppard, E. W. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2070-2077.
- [45] Chen, C.-Y.; Burkett, S. L.; Li, H.-X.; Davis, M. E. *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 27-34.
- [46] Steel, A.; Carr, S. W.; Anderson, M. W. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1571-1572.
- [47] Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F. *Science* **1993**, *261*, 1299-1303.
- [48] Inagaki, S.; Fukushima, Y.; Kuroda, K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 680-682.
- [49] Firouzi, A.; Kumar, D.; Bull, L. M.; Besier, T.; Sieger, P.; Huo, Q.; Walker, S. A.; Zasadzinski, J. A.; Glinka, C.; Nicol, J.; Margolese, D.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F. *Science* **1995**, *267*, 1138-1143.
- [50] Regev, O. *Langmuir* **1996**, *12*, 4940-4944.
- [51] Huo, Q.; Margolese, D.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P.; Schüth, F.; Stucky, G. D. *Nature* **1994**, *368*, 317-321.
- [52] Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J. *Science* **1995**, *267*, 865-867.

- [53] Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. *Science* **1995**, *269*, 1242-1244.
- [54] Koh, K.; Ohno, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4326-4329.
- [55] Shimojima, A.; Kuroda, K. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4191-4194.
- [56] Huo, Q.; Margolese, D.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schüth, F. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176-1191.
- [57] Sadasivan, S.; Fowler, C. E.; Khushalani, D.; Mann, S. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2255-2257.
- [58] Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147-1160.
- [59] Huo, Q.; Margolese, D.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147-1160.
- [60] Huo, Q.; Leon, R.; Petroff, P.; Stucky, G. D. *Science* **1995**, *268*, 1324-1327.
- [61] McGarth, K. M.; Dabbs, D. M.; Yao, N.; Aksay, I. A.; Gruner, S. M. *Science* **1997**, *277*, 552-556.
- [62] Ryoo, R.; Kim, J. M.; Ko, C. H.; Shin, C. H. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17718-17721.
- [63] Stegemeyer, H.; Hiltrop, K.; Engels, T.; von Rybinski, W.; Kratzat, K.; Müller-Goymann, C. C. *Lyotrope Flüssigkristalle*; Steinkopff: Darmstadt, 1999.
- [64] Förster, S.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 195-217.
- [65] Booth, C.; Attwood, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 501-527.
- [66] Moffitt, M.; Khougaz, K.; Eisenberg, A. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 95-102.
- [67] Göltner, C. G.; Smarsly, B.; Berton, B.; Antonietti, M. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1617-1624.
- [68] Smarsly, B.; Polarz, S.; Antonietti, M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10473-10483.
- [69] Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525.
- [70] Nyrkova, I. A.; Khokhlov, A. R.; Doi, M. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3601-3610.
- [71] Förster, S.; Zisenis, M.; Wenz, E.; Antonietti, M. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9956-9970.

- [72] Selb, J.; Gallot, Y. In *Developments in Block Copolymers*; Goodman, I., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1985; Vol. 2, p 27.
- [73] Zhang, L.; Eisenberg, A. *Science* **1995**, *268*, 1728.
- [74] Tuzar, Z.; Kratochvil, P. In *Surface and Colloid Science*; Matijevic, E., Ed.; Plenum: New York, 1993.
- [75] Chu, B. *Langmuir* **1995**, *11*, 414.
- [76] Zhulina, E. B.; Birshtein, T. M. *Vysokomol. Soedin.* **1985**, *27*, 511.
- [77] Dan, N.; Tirrell, M. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4310-4315.
- [78] de Gennes, P.-G. In *Solid State Physics*; Liebert, J., Ed.; Academic Press: New York, 1978; Vol. Suppl. 14.
- [79] Marko, J. F.; Rabin, Y. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1503.
- [80] Choucair, A.; Eisenberg, A. *Eur. Phys. J. E.* **2003**, *10*, 37-44.
- [81] Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *78*, 2656.
- [82] Miyamoto, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1984**, *17*, 265.
- [83] Solomon, D. H.; Rizzardo, E.; Cacioli, P.: U.S. Patent 4,581,429, 1986.
- [84] Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559-5562.
- [85] Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721-1723.
- [86] Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614-5615.
- [87] Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661-3688.
- [88] Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689-3745.
- [89] Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921-2990.
- [90] Matyjaszewski, K.; Göbelt, B.; Paik, H.-J.; Horwitz, C. P. *Macromolecules* **2001**, *34*, 430-440.
- [91] Matyjaszewski, K.; Davis, K. A.; Patten, T. E.; Wei, M. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15321.
- [92] Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 901-915.

- [93] Matyjaszewski, K.; Patten, T. E.; Xia, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 674-680.
- [94] Chiefari, J.; Rizzardo, E. In *Handbook of Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K.; Davis, T. P., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2002; pp 629-690.
- [95] Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Thang, S. H. *ACS Symp. Ser.* **2000**, *768*, 278.
- [96] Chong, Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071-2074.
- [97] Quinn, J. F.; Chaplin, R. P.; Davis, T. P. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2956-2966.
- [98] Frump, J. A. *Chem. Rev.* **1971**, *71*, 483.
- [99] Kobayashi, S.; Saegusa, T. In *Ring-Opening Polymerization*; Ivin, K. J.; Saegusa, T., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers: London, N.Y., 1984; Vol. 2, pp 761-807.
- [100] Kobayashi, S.; Saegusa, T. *Makromol. Chem.* **1985**, *12*, 11-24.
- [101] Bassiri, T. G.; Levy, A.; Litt, M. *Polym. Lett.* **1967**, *5*, 871.
- [102] Tomalia, D. A.; Sheetz, D. P. *J. Polym. Sci. A-1* **1966**, *4*, 2253.
- [103] Seeliger, W.: German Patent 1,206,585, 1965.
- [104] Kagiya, T.; Narisawa, S.; Maeda, T.; Fukui, K. *J. Polym. Sci.* **1966**, *B4*, 257.
- [105] Kagiya, T.; Matsuda, T. *Polym. J.* **1972**, *3*, 307.
- [106] Miyamoto, M.; Hayashizaki, K.; Tokumizu, M.; Saegusa, T. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4718-4720.
- [107] Piotti, M. E.; Rivera, F.; Bond, R.; Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9471-9472.
- [108] Hedrick, J. L.; Trollsas, M.; Hawker, C. J.; Atthoff, B.; Claesson, H.; Heise, A.; Miller, R. D.; Mecerreyes, D.; Jérôme, R.; Dubois, P. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8691-8705.
- [109] Grayson, S. M.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819-3867.
- [110] Boris, D.; Rubinstein, M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7251-7260.
- [111] Gotze, I. O.; Likos, C. N. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8189-8197.
- [112] Ballauff, M.; Likos, C. N. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3060-3082.

- [113] Nguyen, C.; Hawker, C. J.; Miller, R. D.; Huang, E.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4281-4284.
- [114] Hawker, C. J.; Chu, F.; Pomery, P. J.; Hill, D. J. T. *Macromolecules* **1996**, *77*, 71.
- [115] Baek, K.-Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7629-7635.
- [116] Liu, H.; Jiang, A.; Guo, J.; Uhrich, K. E. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1999**, *37*, 703-711.
- [117] Gauthier, M.; Li, J.; Dockendorff, J. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2642-2648.
- [118] Bosman, A. W.; Fréchet, J. M. J.; Hawker, C. J. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2001**, *84*, 376.
- [119] Hawker, C. J.; Hedrick, J. L.; Malmström, E.; Trollas, M.; Mecerreyes, D.; Dubois, P.; Jerome, R. *Macromolecules* **1998**, *31*, 213.
- [120] Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G. *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*, 1 ed.; Wiley VCH: Weinheim, 2003; Vol. 1.
- [121] Harth, E.; Van Horn, B.; Lee, V. Y.; Germack, D. S.; Gonzales, C. P.; Miller, R. D.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8653-8660.
- [122] Lambert, O.; Reutenauer, S.; Hurtrez, G.; Riess, G.; Dumas, P. *Polym. Bull.* **1998**, *40*, 143-149.
- [123] Francis, R.; Skolnik, A. M.; Carino, S. R.; Logan, J. L.; Underhill, R. S.; Angot, S.; Taton, D.; Gnanou, Y.; Duran, R. S. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6483-6485.
- [124] Tsitsilianis, C.; Alexandridis, P.; Lindman, B. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5979-5983.
- [125] Grayer, V.; Dormidontova, E. E.; Hadziioannou, G.; Tsitsilianis, C. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6330-6339.
- [126] Xu, J.; Zubarev, E. R. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5607-5612.
- [127] Gitsov, I.; Ivanova, T. P.; Fréchet, J. M. J. *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 387.
- [128] Trollas, M.; Hedrick, J. L.; Mecerreyes, D.; Dubois, P.; Jerome, R.; Ihre, H.; Hult, A. *Macromolecules* **1997**, *30*, 8508.
- [129] Ihre, H.; Padilla De Jesus, O. L.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5908.



- [130] Ihre, H.; Hult, A.; Soderlind, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6388.
- [131] Six, J.; Gnanou, Y. *Macromol. Symp.* **1995**, *95*, 137.
- [132] Stassin, F.; Halleux, O.; Dubois, P.; Detremleur, C.; Lecomte, P.; Jerome, R. *Macromol. Symp.* **2000**, *153*, 27.
- [133] Glauser, T.; Stancik, C. M.; Möller, M.; Voytek, S.; Gast, A. P.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5774-5781.
- [134] Larsen, G.; Lotero, E.; Marquez, M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 4840-4843.
- [135] Larsen, G.; Lotero, E.; Marquez, M. *J. Mater. Res.* **2000**, *15*, 1842-1848.
- [136] Mecerreyes, D.; Lee, V.; Hawker, C. J.; Hedrick, J. L.; Wursch, A.; Volksen, W.; Magbitang, T.; Huang, E.; Miller, R. D. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 204-208.
- [137] Krämer, E.; Förster, S.; Göltner, C. G.; Antonietti, M. *Langmuir* **1998**, *14*, 2027-2031.
- [138] Xia, J.; Zhang, X.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3531-3533.
- [139] Bohrisch, J.; Wendler, U.; Jaeger, W. *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 975-982.
- [140] Fischer, A.; Brembilla, A.; Lochon, P. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6069-6072.
- [141] Convertine, A. J.; Sumerlin, B. S.; Thomas, D. B.; Lowe, A. B.; McComrick, C. L. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4679-4681.
- [142] Lysenko, E. A.; Bronich, T. K.; Slonkina, E. V.; Eisenberg, A.; Kabanov, V. A.; Kabanov, A. V. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6351-6361.
- [143] Baumann, M.; Schmidt-Naake, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2751-2755.
- [144] Yuan, J.-J.; Ma, R.; Gao, Q.; Wang, Y.-F.; Cheng, S.-Y.; Feng, L.-X.; Fan, Z.-Q.; Jiang, L. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 1017-1025.
- [145] Horstmann, S.; Leimenstoll, M. C.; Menzel, H. *Progr. Colloid Polym. Sci.* **2004**, *129*, 50-62.
- [146] Yang, R.; Wang, Y.; Wang, X.; He, W.; Pan, C. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 2029-2033.
- [147] Gauthier, S.; Duchesne, D.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1987**, *20*, 753-759.
- [148] Gauthier, S.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1987**, *20*, 760-767.

- [149] Shen, H.; Zhang, L.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2728-2740.
- [150] Saegusa, T.; Ikeda, H.; Fujii, H. *Macromolecules* **1972**, *5*, 108.
- [151] Tanaka, R.; Koike, M.; Tsutsui, T.; Tanaka, T. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1978**, *16*, 13-19.
- [152] Kröger, N.; Deutzmann, R.; Sumper, M. *Science* **1999**, *286*, 1129.
- [153] Kröger, N.; Deutzmann, R.; Bergsdorf, C.; Sumper, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2000**, *97*, 14133-14138.
- [154] Kröger, N.; Deutzmann, R.; Sumper, M. *J. Biol. Chem.* **2001**, *276*, 26066-26070.
- [155] Sumper, M. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2301-2304.
- [156] Gordon, R.; Drum, R. W. *Int. Rev. Cytol.* **1994**, *150*, 243-372.
- [157] Hecky, R. E.; Mopper, K.; Kilham, P.; Degens, E. T. *Mar. Biol.* **1973**, *19*, 323-331.
- [158] Patwardhan, S. V.; Mukherjee, N.; Steinitz-Kamman, M.; Clarson, S. J. *Chem. Commun.* **2003**, 1122-1123.
- [159] Sumper, M. *Science* **2002**, *295*, 2430-2433.
- [160] Vrieling, E. G.; Beelen, T. P. M.; van Santen, R.; Gieskes, W. W. C. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1613-1616.
- [161] Menzel, H.; Horstmann, S.; Behrens, P.; Bärnreuther, P.; Krueger, I.; Jahns, M. *Chem. Commun.* **2003**, *24*, 2994-2996.
- [162] Saegusa, T.; Kobayashi, S.; Yamada, A. *Macromolecules* **1975**, *8*, 390-396.
- [163] Ishizu, K.; Ishikawa, S.; Fukutomi, T. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1985**, *23*, 445-452.
- [164] Kobayashi, S.; Uyama, H.; Lee, S. W.; Matsumoto, Y. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1993**, *31*, 3133-3139.
- [165] Ishizu, K.; Fukutomi, T.; Kakurai, T. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1983**, *21*, 405-408.
- [166] Seung, S. L. N.; Young, R. N. *Polym. Bull.* **1979**, *1*, 481-484.
- [167] Percec, V.; Guhaniyogi, S. C.; Kennedy, J. P.; Ivan, B. *Polym. Bull.* **1982**, *8*, 25-32.
- [168] Quinn, J. F.; Rizzardo, E.; Davis, T. P. *Chem. Commun.* **2001**, 1044-1045.

- [169] Voss, J.; Von Bülow, C.; Drews, T.; Mischke, P. *Acta Chem. Scan. B* **1983**, *37*, 519-525.
- [170] Liu, F.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15059-15064.
- [171] Deming, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4240-4241.
- [172] Witte, P.; Menzel, H. *Polym. Prepr.* **2003**, *44*, 423-424.
- [173] Horstmann, S. **2000**, *Diplomarbeit*, Universität Hannover.
- [174] Matyjaszewski, K.; Shipp, D. A.; Wang, J.-L.; Grimaud, T.; Patten, T. E. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6836-6840.
- [175] Ciampolini, M.; Nardi, N. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 41-44.
- [176] Zhang, L.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3168-3181.
- [177] Gao, Z.; Varshney, S. K.; Wong, S.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7923-7927.
- [178] Guillaume, B.; Ballauff, M.; Goerigk, G.; Wittemann, M.; Rehahn, M. *Colloid Polym. Sci.* **2001**, *279*, 829-835.
- [179] Guillaume, B.; Blaul, J.; Ballauff, M.; Wittemann, M.; Rehahn, M.; Goerigk, G. *Eur. Phys. J. E.* **2002**, *8*, 299-309.
- [180] Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E. *Organische Chemie*, 2 ed.; VCH: Weinheim, 1995.
- [181] Horstmann, S. **2004**, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Universität Braunschweig.
- [182] Grubbs, R. B.; Hawker, C. J.; Dao, J.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 261-264.
- [183] Doerffler, E. M.; Patten, T. E. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8911-8914.
- [184] Yoshida, H.; Itsuno, S.; Ito, K. *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 1757-1764.
- [185] Brandrup, J.; Immergut, E. H. *Polymer Handbook*, 2 ed.; Wiley Interscience: New York, 1975.
- [186] Cowie, J. M. G. *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, 2 ed.; Vieweg Verlag: Braunschweig/Wiesbaden, 1991.
- [187] Coessens, V.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 127-134.
- [188] Coessens, V.; Pyun, J.; Miller, P. J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 103-109.

- 
- [189] Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 337-377.
- [190] Weberskirch, R.; Preuschen, J.; Spiess, H. W.; Nuyken, O. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 995-1007.
- [191] Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1996.
- [192] Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11185-11186.

# LEBENS LAUF

- TU BRAUNSCHWEIG seit Jan. 2002  
Georg-Christoph Lichtenberg Stipendiat  
bei Prof. Dr. H. Menzel  
Thema der Dissertation:  
*Synthese maßgeschneiderter  
Polymerarchitekturen durch Anwendung  
lebend radikalischer Polymerisationstechniken*  
angestrebter Abschluß: Dr. rer. nat.
- MCGILL UNIVERSITY, Montréal, Canada Mai 2004 - Juli 2004  
*Visiting researcher* bei Prof. Dr. A. Eisenberg  
Forschung am Dissertationsthema
- UNIVERSITÄT HANNOVER Juni 2001 - Dez. 2001  
Studiengang: Chemie
- STANFORD UNIVERSITY, California, USA Sep. 2000 - Mai 2001  
DAAD Stipendiat  
bei Prof. Dr. T.J. Wandless  
Forschungsprojekt:  
*Towards the Synthesis of a Thymidine Dimer*
- UNIVERSITÄT HANNOVER Okt. 1999 - Aug. 2000  
Studiengang: Chemie
- FACHHOCHSCHULE REUTLINGEN, März 1995 - Feb. 1999  
Studiengang: Makromolekulare Chemie
- Gymnasium für Naturwissenschaft und Technik, 1990 - 1993  
Stuttgart, Feuerbach
- Realschule in Schwieberdingen 1983 - 1990
- Grundschule in Hemmingen 1979 - 1983