

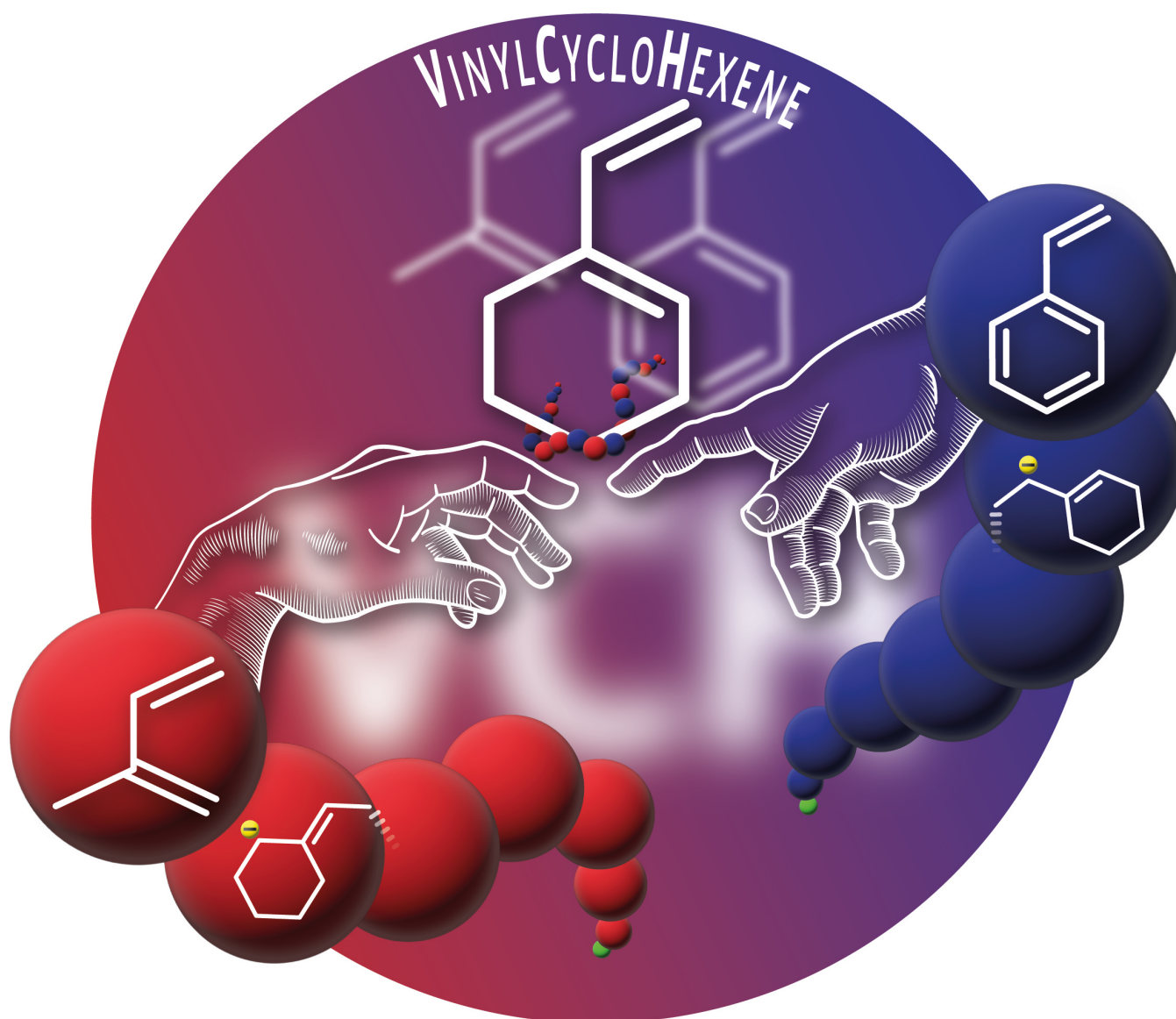
Polymerisation

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202302907

doi.org/10.1002/anie.202302907

Kombination von Styrol- und Dien-Struktur zu einem zyklischen Dien: Anionische Polymerisation von 1-Vinylcyclohexen (VCH)

Christoph Hahn⁺, Moritz Rauschenbach⁺, und Holger Frey*

Angewandte
Chemie

Abstract: Wir berichten über die erste anionische Polymerisation von 1-Vinylcyclohexen (VCH). Diese Struktur kann als eine Kombination von Dien und Styrol betrachtet werden. Die Polymerisation dieses zyklischen, 1,2-disubstituierten 1,3-Diens verlief quantitativ in Cyclohexan bei 25 °C mit *sec*-Butyllithium als Initiator. Die erhaltenen Polymere wiesen gut kontrollierte Molekulargewichte im Bereich von 5 bis 142 kg mol⁻¹ auf, die durch das molare Verhältnis von Monomer und Initiator einstellbar waren, mit engen Molekulargewichtsverteilungen ($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.07\text{--}1.20$). Die kinetische *in situ* Untersuchung der Polymerisation mittels ¹H NMR ergab eine schwach ausgeprägte Gradientenstruktur für die Copolymere von Styrol und VCH ($r_{\text{Sty}} = 2.55$, $r_{\text{VCH}} = 0.39$). PVCH, das in Cyclohexan mit *sec*-BuLi als Initiator erhalten wurde, zeigte sowohl 1,4- als auch 3,4-Einbau von VCH (Verhältnis: 64:36). Es wurde weiterhin gezeigt, dass die Mikrostruktur des resultierenden PVCH durch Zugabe eines polaren Additivs (THF) verändert werden kann, was zu einem erhöhten Anteil der 3,4-Mikrostruktur (bis zu 78 %) und einer erhöhten Glasübergangstemperatur von bis zu 89 °C führte. Somit polymerisiert das Monomer VCH carbanionisch lebend wie ein Dien, liefert dabei jedoch recht rigide Polymere mit hoher Glasübergangstemperatur, was interessante Möglichkeiten für die Kombination mit anderen Dienen zu hoch definierten Polymerarchitekturen und Materialien bietet.

Lineare 1,3-Diene können durch verschiedene Polymerisationstechniken wie Emulsionspolymerisation, kontrollierte und freie radikalische Polymerisation, lebende anionische Polymerisation und katalytische oder durch Insertionspolymerisation polymerisiert werden.^[1] Lineare Diene spielen eine Schlüsselrolle als hochflexible Polymere für vielfältige Elastomer-Anwendungen. Allerdings wurden cyclische 1,3-Diene mit einer Vinyl-Doppelbindung nur begrenzt erforscht. Die erste Arbeit über die Polymerisation von 1-Vinylcyclohexen (VCH) von Hara et al. erschien 1971.^[2] Die Autoren polymerisierten VCH unter Einsatz kationischer Initiatoren und berichteten sowohl über eine 3,4- als auch eine 1,4-Propagationsweise. Jedoch wurden keine GPC-Messungen durchgeführt. Bonnans-Plaisance untersuchte

die Polymerisation von VCH mit kationischen oder radikalischen Initiatoren.^[3] Im Jahr 1997 berichteten Longo et al., dass VCH in Gegenwart von Methylaluminumoxan (MAO) und *rac*-[Ethylen-bis-(1-indenyl)]ZrCl₂ ausschließlich im 3,4-Anlagerungsmodus polymerisiert.^[4] Allerdings führte die geringe katalytische Aktivität zu extrem niedrigen Monomerumsätzen (0.1 %). Im Gegensatz dazu lieferte das (Flu)-(Cp)⁺PrZrCl₂-MAO-System Polymere mit einer 1,4-*trans*-Mikrostruktur.

Im Allgemeinen wurde für andere Strukturen gezeigt, dass cyclische 1,3-Diene mit unterschiedlichem Substitutionsmuster für eine lebende anionische Polymerisation geeignet sind. Gemäß der Definition von Szwarc treten während der lebenden Polymerisation keine Übertragungs- oder Terminierungsreaktionen auf.^[5] Ishizone et al. berichteten über die anionische Polymerisation einer Reihe von sterisch extrem gehinderten Allyliden-Monomeren. 1,1-disubstituierte 1,3-Butadien-Derivate wurden in einer lebenden Polymerisation umgesetzt, unter Verwendung von *sec*-BuLi entweder in Cyclohexan bei 40 °C oder in THF bei 0–30 °C.^[6] In 1,1-Position wurden Dimethyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl-, 2,2,5,5-Tetramethylcyclopentyl- und Bornyl-Substituenten verwendet. Die Autoren zeigten, dass weniger sperrige Substituenten zu Polymeren führten, bei denen die 1,4-*trans*-Mikrostruktur vorherrschend war, während sperrigere Substituenten unter denselben Bedingungen eine ausschließliche 3,4-Mikrostruktur ergaben.^[6] Die selektive Hydrierung von PI in PS-*b*-PI-*b*-PS Triblockcopolymeren wird eingesetzt, um die thermische Stabilität zu erhöhen und verbesserte mechanische Eigenschaften wie ausgeprägte Dehnungsverfestigung zu induzieren.^[7,8] Darüber hinaus führt die Hydrierung von Polymeren zur Erhöhung des Flory-Huggins-Parameters (χ) und der Ordnungs-Unordnungs-Übergangstemperatur (T_{ODT}). Die zentrale Herausforderung besteht darin, den PI-Block selektiv zu hydrieren, während die PS-Blöcke unter den harschen Bedingungen keine Kettenbrüche eingehen und ungesättigt bleiben.^[9] Zur vollständigen Sättigung aller Doppelbindungen in PI-PS-Copolymeren (olefinisch und aromatisch) kann ein heterogener Palladiumkatalysator auf Calciumcarbonat verwendet werden. Die gesättigte 3,4-Mikrostruktur von PVCH ist identisch mit einem aus der vollständig Hydrierung von Polystyrol erhaltenem Polyvinylcyclohexan.^[4,10]

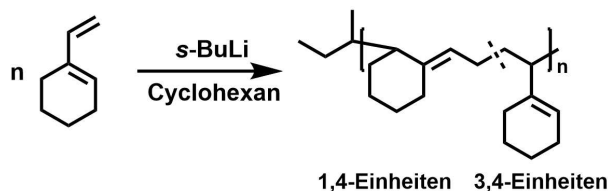
Im Folgenden wird die in Schema 1 gezeigte anionische Polymerisation von VCH beschrieben, mit dem Ziel das Verhalten eines konjugierten zyklischen 1,3-Dien zu unter-

[*] C. Hahn,⁺ M. Rauschenbach,⁺ H. Frey
Department Chemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz (Deutschland)
E-mail: h.frey@uni-mainz.de

C. Hahn⁺
Max-Planck Graduate Center, MPG
Staudingerweg 9, 55128 Mainz (Deutschland)

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

© 2023 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.



Schema 1. Anionische Polymerisation von VCH in Cyclohexan. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur die *trans*-1,4 Mikrostruktur in diesem Schema gezeigt. (Details bezüglich der Charakterisierung der Mikrostrukturen siehe Hintergrundinformationen).

suchen, das eine endozyklische und eine exozyklische, vinyliche Doppelbindung aufweist. Hierbei stellt sich die Frage, ob das Polymerisationsverhalten mit einem konjugierten Diens (wie Isopren) oder mit Styrol aufgrund der verwandten molekularen Struktur vergleichbar ist. Hinsichtlich der resultierenden Polymereigenschaften sollte die zyklische 1,3-Dien-Struktur ausreichende Steifigkeit aufweisen, um ein Polymer zu erzeugen, das eine mit PS vergleichbare, hohe Glasübergangstemperatur (T_g) aufweist. Zudem kann das zyklische 1,3-Dien als ein weniger delokalisiertes Styrol-Analogon mit einem teilweise hydrierten aromatischen Ring betrachtet werden. Im Gegensatz zur oben genannten katalytischen Polymerisation von VCH wird ein quantitativer Monomerumsatz und eine lebende Polymerisation erwartet.

Das Monomer 1-Vinylcyclohexen (VCH) wurde nach einer Literaturvorschrift aus 1-Ethynylcyclohexen durch partielle Hydrierung des terminalen Alkins mit $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ -vergiftetem Pd/CaCO_3 Katalysator synthetisiert.^[11]

Unseres Wissens wurde die lebende anionische Polymerisation von VCH Organo-Lithium-Initiatoren bisher nicht beschrieben. Der Start der lebenden Polymerisation ist visuell mit einer intensiven gelben Färbung (Abbildung S21) nach der Initiierung mit *sec*-Butyllithium erkennbar, welche auf die Delokalisierung des lebenden Carbanions hinweist. Der lebende Charakter der Polymerisation wird durch die lineare Steigung von $\ln(M_0/M)$ in der Auftragung gegen die Reaktionszeit (Hintergrundinformationen Abbildung S20) nachgewiesen.

Es wurde eine Reihe von Homopolymeren mit angestrebten Molekulargewichten im Bereich von 5 bis 142 kg mol^{-1} (GPC, THF, PS-Kalibrierung) synthetisiert (Tabelle 1). Die resultierenden Dispersitäten lagen im Bereich von $\bar{D}=1.07\text{--}1.20$. Zusätzlich wurde das absolute Molekulargewicht eines niedermolekularen Polymers mittels MALDI-ToF MS bestimmt, wodurch die enge Verteilung und der Einbau von 1-Vinylcyclohexen ($108.18 \text{ g mol}^{-1}$) bestätigt wurden. Das MALDI-ToF-Spektrum (Abbildungen S6,S7) zeigt die verschiedenen Spezies, die den Verteilungen mit den jeweiligen Kationen zugeordnet sind. Das

relative Molekulargewicht (GPC, 5.1 kg mol^{-1}) und das absolute Molekulargewicht gemäß MALDI-ToF MS (4.8 kg mol^{-1}) stimmen gut überein.

Die T_g s von PVCH, welche über DSC-Messungen ermittelt wurden, liegen in einem Bereich von $62\text{--}78^\circ\text{C}$ und somit niedriger als für PS. Ab einem Molgewicht von 18 kg mol^{-1} wird ein konstanter Wert erhalten. Die Polymerisation von VCH wurde auch hinsichtlich der Zugabe von polaren Additiven untersucht, um ihren Einfluss auf die Mikrostruktur zu bestimmen. Die Mikrostruktur wurde durch Integration der allylischen Protonen (5.1 ppm und 5.3 ppm) in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des resultierenden Polymers bestimmt (Abbildung 1).

Das durch anionische Polymerisation mit dem Initiator *sec*-BuLi erhaltene Poly(vinylcyclohexen, PVCH) weist 64 % der 1,4-Mikrostruktur (bzw. 36 % 3,4-Mikrostruktur) auf. Die Bestimmung der 1,4- und 3,4-Einheiten durch NMR-Spektroskopie wurde gemäß der Literatur durchgeführt.^[4] Abbildung 1 zeigt die durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesene Veränderung der Mikrostruktur von PVCH bei zunehmender THF-Konzentration, mit deutlich erhöhtem 3,4-Monomereinbau. Weitere Untersuchungen zur Polymerstruktur mittels NMR-Spektroskopie sind in der Hintergrundinformationen dargestellt (Abbildungen S9–S12).

Analog zu der bekannten katalytischen Polymerisation wurde keine 1,2-Mikrostruktur des VCH nachgewiesen (siehe Hintergrundinformationen, Abbildung S11)). Polare Additive wie THF sind bekannt dafür, die Mikrostruktur von 1,3-Dienen zu höheren Anteilen an 3,4-Einheiten (und 1,2-Mikrostruktur) zu verschieben.^[12] Geringe Erhöhung der Polarität des Systems führt zur bevorzugten Bildung einer 3,4-Mikrostruktur. Diese Mikrostruktur ist vergleichbar mit einem (teil-)hydrierten Polystyrol. Nach Zugabe von mehr als 20 Äquivalenten THF pro Lithium-Ion wurde keine weitere Zunahme der 3,4-Einheiten beobachtet. Bei den

Tabelle 1: Zusammenfassung der Charakterisierung der synthetisierten Homopolymere von VCH in Cyclohexan und unter Zugabe von THF, sowie der Mikrostruktur und Glasübergangstemperaturen.

Nr.	M_{theo} [kg mol^{-1}]	$M_n^{[a]}$ [kg mol^{-1}]	\bar{D}	[THF]/ [Li]	1,4/3,4 [%]	T_g [$^\circ\text{C}$]
P1	5	5.1	1.07	0	64/36	62
P2	7.5	6.5	1.15	0	64/36	65
P3	15	15.4	1.17	0	64/36	77
P4	20	18.7	1.20	0	64/36	76
P5	40	36.2	1.09	0	64/36	78
P6	50	48.7	1.07	0	64/36	77
P7	140	142.6	1.19	0	64/36	n.d.
P8	15	15.3	1.05	0.5	56/44	74
P9	15	15.2	1.07	1	39/61	75
P10	15	16.2	1.11	2	25/75	83
P11	15	18.1	1.08	4	25/75	83
P12	15	19.8	1.09	20	22/78	89

[a] GPC, Eluent THF, PS-Eichung.

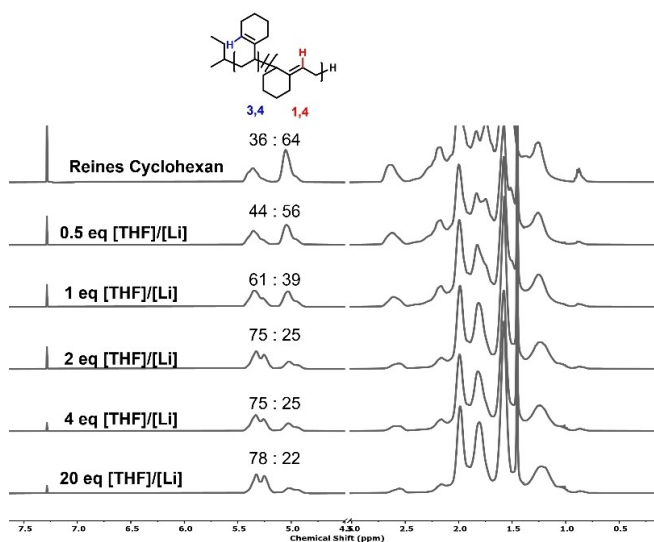


Abbildung 1. Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3 , 25°C , 400 MHz) von PVCH mit unterschiedlichen THF-Äquivalenten (von oben nach unten: reines Cyclohexan, 0.5 Äquiv., 1 Äquiv., 2 Äquiv., 4 Äquiv., 20 Äquiv.) als polares Additiv.

Polymeren, welche durch THF-Zugaben modifizierte Mikrostrukturen aufweisen, wurden signifikant höhere Glasübergangstemperaturen im Vergleich zu Polymeren, die in Cyclohexan erhalten wurden, festgestellt ($T_g = 74$ bis 89°C).

Aufgrund der strukturellen Verwandtschaft wurde die statistische Copolymerisation mit Styrol sowie Isopren untersucht. Von besonderem Interesse war hierbei die Untersuchung des VCH-Monomers im Hinblick auf die Vergleichbarkeit mit einem 1,3-Dien oder einem Vinylmonomer (z. B. Styrol).

Die detaillierten Ergebnisse der Echtzeit-Kinetik der Copolymerisation von VCH mit Styrol beziehungsweise Isopren sind ebenso wie die Beschreibung der Messung in der Hintergrundinformationen dargestellt. Die Copolymerisationsparameter von Styrol und VCH wurden zu $r_{\text{Sty}} = 2.55$ und $r_{\text{VCH}} = 0.39$ bestimmt. Der Übergang des PS-Li Kettenendes auf PVCH-Li bei VCH-Anlagerung wird durch einen signifikanten Farbumschlag bei der Blockcopolymerisation von P(S-*b*-VCH) angezeigt (siehe Hintergrundinformationen Abbildung S21).

Zu unserer Überraschung stellten wir eine Umkehrung der Copolymerisationsparameter von VCH und Styrol im Vergleich zu konventionellen Dien/Styrol-Copolymeren fest.^[13] In der Regel führt die Copolymerisation von Styrol und 1,3-Dienen (z. B. Isopren und Butadien) zu ausgeprägten Gradientenstrukturen aufgrund des langsamen Kreuzwachstumsschritts von PI-Li zu Styrol. Im Gegensatz dazu zeigen die Echtzeit NMR-Daten für das Styrol/VCH System, dass Styrol bei der statistischen Copolymerisation stark bevorzugt eingebaut wird. Dieses Ergebnis legt nahe, dass der Übergang von PVCH-Li zu Styrol schnell erfolgt, im Gegensatz zu linearen Dienen wie Isopren oder Myrcen.^[14] Im Allgemeinen bietet die β -Kohlenstoff-Verschiebung in der ^{13}C NMR-Spektroskopie eine Möglichkeit zur Abschätzung der Reaktivität von Styrolderivaten. Die Reaktivität eines Monomers basiert hauptsächlich auf der Elektronendichte der reaktiven Vinylbindung, die mit der chemischen Verschiebung des β -Kohlenstoffs korreliert. VCH zeigt eine signifikant niedrigere β -Kohlenstoff-Verschiebung (109.72 ppm) im Vergleich zu Styrol (113.36 ppm).^[15] Basierend auf diesen Beobachtungen schlussfolgern wir eine geringere Reaktivität von VCH im Vergleich zu Styrol. Dies wird vorläufig damit erklärt, dass die Vinylbindung im 1,3-Dien wesentlich weniger delokalisiert ist als die Vinylgruppe am aromatischen Ring im Fall von Styrol. Anders ausgedrückt wird eine geringere Stabilisierung im Vergleich zu Styrol angenommen.

Die sequentielle Blockcopolymerisation von VCH mit Isopren führte zu bimodalen Verteilungen mit erhöhten Dispersitäten von >1.35 . Dies lässt sich auf einen hohen Reaktivitätsunterschied zwischen Isopren und VCH zurückführen, welcher zu einer sehr niedrigen Crossover-Geschwindigkeit zum weniger bevorzugten Monomer führt. Dieses sehr langsame Kreuzwachstum wurde durch Initiierung von VCH mit lebenden Poly(isoprenyl)-Lithium-Verbindungen und umgekehrt nachgewiesen. Die Ergebnisse zeigen, dass unabhängig vom ersten Monomer die GPC-Kurven bimodale Verteilungen aufweisen (Abbildung S23). Folglich ist die Bedingung einer schnellen Initiierung für

eine kontrollierte Polymerisation nicht erfüllt, was zu der beobachteten bimodalen Molekulargewichtsverteilung führt. Überraschenderweise zeigten die lebenden Kettenenden von Isopren und VCH in beiden Fällen eine unvollständige Initiierung des jeweils anderen Monomers, was zu bimodalen Verteilungen in beiden Fällen führte. Darüber hinaus führte eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf 40°C nicht zu verbesserten Molekulargewichtsverteilungen (Abbildung S23). Die Echtzeit-Kinetikuntersuchung der statistischen Copolymerisation von Isopren und VCH zeigte einen vollständigen Verbrauch von Isopren. Die Integrale der dem VCH zugeordneten Signale blieben nahezu unverändert, und die Propagation von VCH begann erst, als kein Isopren mehr vorhanden war. Dies deutet auf extrem unterschiedliche Copolymerisationsparameter von $r_1 \gg 1$ und $r_{\text{VCH}} \ll 1$ hin, was die ungünstige Crossover-Reaktion bestätigt (Abbildungen S24–S27), und zu einem sehr steilen Gradienten, wie vom System Isopren/4-Methylstyrol bekannt, führen sollte.^[16]

PVCH-Proben, die durch Polymerisation in Cyclohexan (P3, 36 % 3,4-Addition) und PVCH-Proben, die unter Zusatz von 20 Äquivalenten THF erhalten wurden (P11, 78 % 3,4-Addition), wurden mit Palladium auf Kohlenstoff (10 Gew.-%) als Katalysator bei 30 bar Wasserstoffdruck bei 130°C in einem Parr-Reaktor hydriert. Die Hydrierung führte zur vollständigen Umsetzung der Doppelbindungen, wie durch ^1H NMR-Spektroskopie bestätigt wurde (Abbildungen S28, S29). Poly(vinylcyclohexan) (PVCH) wurde zuvor durch Koordinationspolymerisation von Vinylcyclohexan oder durch vollständige katalytische Hydrierung von PS hergestellt. Im Vergleich zur Literatur fanden wir identische Verschiebungen in den ^1H - und ^{13}C NMR-Spektren für hydriertes PVCH.^[4]

Für die Probe P11 wird nach der Hydrierung eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur von 89°C auf 114°C beobachtet. Das hydrierte Polymer besteht zu 78 % aus Poly(vinylcyclohexan)-Einheiten mit einer Glasübergangstemperatur von 140°C .^[7] Es wurden keine Hinweise auf Kettenbrüche oder Abbau des Polymer-Rückgrats nach der Hydrierung gefunden (siehe GPC-Diagramme, Abbildung S30). Eine verringerte T_g von 70°C wurde nach der Hydrierung von Probe P3 beobachtet (Abbildung S31), was unter Vorbehalt auf eine erhöhte Rotationsfreiheit des gesättigten Polymer-Rückgrats zurückgeführt wird.

Die lebende anionische Polymerisation von VCH, welche bisher nicht berichtet wurde, liefert Polymere mit guter Kontrolle über die Molekulargewichte und mäßig bis enge Molekulargewichtsverteilungen. Im Vergleich zum katalytischen Ansatz^[4] wurde immer eine vollständige Umsetzung aufgrund des lebenden Charakters der anionischen Polymerisation erreicht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Mikrostruktur von PVCH durch die Zugabe des polaren Additivs THF verändert werden kann, was zu einem höheren Ausmaß an 3,4-Einbau führt.^[17] In Fall des VCH wird ein starres Polydien mit einem einstellbaren T_g im Bereich von 77 – 89°C erhalten.

Eingangs wurde die Frage aufgeworfen, ob das VCH-Monomer als 1,3-Dien oder eher als Styrol-Monomer reagiert. Basierend auf dieser Studie verhält sich VCH in der

anionischen Polymerisation vergleichbar wie etablierte Diene, jedoch sind die resultierenden Materialeigenschaften vergleichbar mit Polystyrol. Die Hydrierung von PVCH führte zu Polymeren, die Poly(vinylcyclohexan)-Segmente enthalten, was zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur auf 114 °C führte, bei einer monomodalen Molekulargewichtsverteilung ohne Anzeichen von Kettenabbau.

Diese Arbeit zeigt die signifikanten Auswirkungen einer sterisch stark eingeschränkten Doppelbindung in einem 1,3-Dien auf das Verhalten in der anionischen Polymerisation. Es ist wichtig zu betonen, dass VCH ein Modellsystem für verschiedene biobasierte 1,3-Diene darstellt, die aus natürlichen Terpenen abgeleitet sind. VCH selbst zeigt faszinierendes Potenzial zur Herstellung von vollständig hydrierten Materialien mit hohem T_g , verbessertem Phasenseparationsverhalten und ermöglicht den Zugang zu komplexen Polymerarchitekturen mittels lebender anionischer Copolymerisation.

Autorenbeiträge

Christoph Hahn*: Erforschung, Synthese, Datenaufbereitung, Methodik, Konzeptualisierung, Schreiben. **Moritz Rauschenbach***: Erforschung, Datenaufbereitung, Methodik, Schreiben. **Holger Frey**: Betreuung, Konzeptualisierung, Schreiben – Überprüfung und Bearbeitung. * trugen beide im gleichen Umfang zu dieser Arbeit bei.

Danksagung

Diese Arbeit wurde teilweise durch die Max-Planck-Graduiertenschule Mainz (MPGC) unterstützt. Die Autoren danken Philip von Tiedemann für sein ursprüngliche Konzeptualisierung dieses Projekts. Wir danken weiterhin Manfred Wagner für die Echtzeitkinetik-Messungen sowie Prof. A. H. E. Müller für wertvolle Diskussionen. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf Anfrage beim Autor erhältlich.

Stichwörter: Copolymerization Kinetics • 1,3-Dienes • Living Anionic Polymerization • Polyisoprene • Polystyrene

- [1] a) W. Cooper, G. Vaughan, *Prog. Polym. Sci.* **1967**, *1*, 91; b) S. Bywater, Y. Firat, P. E. Black, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1984**, *22*, 669.
- [2] K. Hara, Y. Imanishi, T. Higashimura, M. Kamachi, *J. Polym. Sci. A* **1971**, *9*, 2933.
- [3] C. Bonnans-Plaisance, *Eur. Polym. J.* **1979**, *15*, 581.
- [4] P. Longo, A. Grassi, F. Grisi, S. Milione, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 229.
- [5] a) I. Natori, S. Inoue, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4687; b) R. D. Barent, M. Wagner, H. Frey, *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 5478; c) M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168.
- [6] S. Uchida, K. Togii, S. Miyai, R. Goseki, T. Ishizone, *Macromolecules* **2020**, *53*, 10107.
- [7] B. S. Beckingham, R. A. Register, *Macromolecules* **2013**, *46*, 3084.
- [8] a) F. S. Bates, G. H. Fredrickson, D. Hucul, S. F. Hahn, *AIChE J.* **2001**, *47*, 762; b) A. Laramée, P. Goursot, J. Prud'homme, *Colloid Polym. Sci.* **1977**, *255*, 1141.
- [9] P. von Tiedemann, J. Yan, R. D. Barent, R. J. Spontak, G. Floudas, H. Frey, R. A. Register, *Macromolecules* **2020**, *53*, 4422.
- [10] D. A. Hucul, S. F. Hahn, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1855.
- [11] E. N. Marvell, J. Tashiro, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3991.
- [12] D. A. H. Fuchs, H. Hübner, T. Kraus, B.-J. Niebuur, M. Gallei, H. Frey, A. H. E. Müller, *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 4632.
- [13] a) D. J. Worsfold, S. Bywater, *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 2884; b) S. Quinebèche, C. Navarro, Y. Gnanou, M. Fontanille, *Polymer* **2009**, *50*, 1351.
- [14] E. Grune, J. Bareuther, J. Blankenburg, M. Appold, L. Shaw, A. H. E. Müller, G. Floudas, L. R. Hutchings, M. Gallei, H. Frey, *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 1213.
- [15] P. von Tiedemann, J. Blankenburg, K. Maciol, T. Johann, A. H. E. Müller, H. Frey, *Macromolecules* **2019**, *52*, 796.
- [16] E. Grune, T. Johann, M. Appold, C. Wahlen, J. Blankenburg, D. Leibig, A. H. E. Müller, M. Gallei, H. Frey, *Macromolecules* **2018**, *51*, 3527.
- [17] A. Forens, K. Roos, C. Dire, B. Gadenne, S. Carlotti, *Polymer* **2018**, *153*, 103.

Manuskript erhalten: 26. Februar 2023

Akzeptierte Fassung online: 25. April 2023

Endgültige Fassung online: 6. Juni 2023