

# Polysulfon-basierte amphiphile polymere Conetzwerke

Dissertation zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
im Promotionsfach Chemie  
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Catarina Nardi Tironi  
geboren in Stuttgart

Mainz, 2016

Dekan: [REDACTED]

1. Berichterstatter: [REDACTED]

2. Berichterstatter: [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: 05.12.2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom [REDACTED] am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter Betreuung von [REDACTED] durchgeführt.

Meiner Familie.

„Es ist besser eine Kerze anzuzünden, als die Dunkelheit zu verfluchen.“

(Chinesische Weisheit)



## Abkürzungsverzeichnis

$^1\text{H}$ -DQF-MAS	$^1\text{H}$ -Doppelquanten-gefilterte $^1\text{H}$ -MAS-Spektren
AFM	Rasterkraftmikroskop
ATRP	Radikalische Polymerisation unter Atomtransfer
BPA	Bisphenol A
CP-MAS	Kreuzpolarisationsexperiment mit Rotation um den magischen Winkel
DCDPS	Dichlordiphenylsulfon
DCM	Dichlormethan
DEVBPA	Diethylvinylbenzylphosphonsäure
FSLG HETCOR $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ frequenzgeschaltete LEE-GOLDBURG-heteronukleare Korrelationsspektren
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
Gew. %	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
HAADF	Weitwinkel-Dunkelfeld (High-angle annular dark field)
HEA	Hydroxyethylacrylat
HEA-TMS	Trimethylsilyloxyethylacrylat
HEMA	Hydroxyethylmethacrylat
HEMA-TMS	Trimethylsilyloxyethylmethacrylat
HO-PSU-OH	Phenol-terminiertes Polysulfon
ICP-OES	Induktiv gekoppelte Plasma Emissionsspektroskopie
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LG-HETCOR	LEE-GOLDBURG-heteronukleare NMR-Korrelationsmessungen
MA-PSU-MA	Methacryloyl-funktionalisiertes Polysulfon
MALDI-TOF	Matrix-assistierte Laser-Desorption-Ionisierung/Flugzeitanalyse
MeOH	Methanol
$M_n$	Zahlenmittleres Molekulargewicht
$M_w$	Gewichtsmittleres Molekulargewicht
PALS	Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie
PCL	Poly( $\epsilon$ -Caprolacton)
PDI	Polydispersionsindex
PES	Polyethersulfon

PEM	Polymerelektrolytmembran
PHEA	Polyhydroxyethylacrylat
PHEMA	Polyhydroxyethylmethacrylat
PLA	Polylactid
PSU	Polysulfon
PVBPA	Polyvinylbenzylphosphonsäure
PVPA	Polyvinylphosphonsäure
RAFT	Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs- Polymerisation
RH	Relative Luftfeuchtigkeit
RT	Raumtemperatur
ROP	Ringöffnende Polymerisation
SANS	Kleinwinkel-Neutronenstreuung
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung
SR101	Sulforhodamin
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
$T_g$	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMPBr	Tetramethylphosphoniumbromid
VBO-PSU-OVB	4-Vinylbenzylether-funktionalisiertem Polysulfon



# Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung .....	1
1.1	Amphiphile Conetzwerke – Definition und Eigenschaften .....	1
1.2	Synthesestrategien .....	3
1.2.1	Verknüpfung von hydrophilen und hydrophoben Präpolymeren.....	3
1.2.2	Makromermethode: Copolymerisation von Monomeren mit Makromeren .....	7
1.2.3	Vernetzung von amphiphilen Blockcopolymeren .....	11
1.3	Charakterisierungsmethoden für amphiphile Conetzwerke.....	14
1.4	Anwendungsmöglichkeiten .....	16
2.	Motivation und Zielsetzung .....	19
3.	Ergebnisse und Diskussion.....	23
3.1	PHEMA- <i>l</i> -PSU-Netzwerke .....	23
3.1.1	Synthese .....	23
3.1.2	Netzwerkcharakterisierung.....	30
3.1.2.1	Bestimmung der Netzwerkzusammensetzung .....	31
3.1.2.2	Thermogravimetrische Untersuchungen .....	39
3.1.2.3	Phasenseparation (DSC, TEM, AFM) .....	40
3.1.3	Herstellung von Netzwerken mit hohen Molekulargewichten des PSU- Makromers .....	45
3.1.4	Quellung .....	47
3.1.4.1	Gravimetrische Bestimmung der Quellungsgrade von PHEMA- <i>l</i> -PSU- Conetzwerken.....	48
3.1.4.2	NMR-Untersuchungen .....	51
3.1.5	Beladung mit kleinen organischen Molekülen.....	56
3.1.5.1	Beladung der unpolaren PSU-Phase in PHEMA- <i>l</i> -PSU .....	57
3.1.5.2	Beladung der polaren PHEMA-Phase in PHEMA- <i>l</i> -PSU .....	58
3.1.6	Zusammenfassung PHEMA- <i>l</i> -PSU-Conetzwerke .....	63
3.2	PHEA- <i>l</i> -PSU-Netzwerke .....	64

3.2.1	Synthese .....	64
3.2.2	Netzwerkcharakterisierung.....	65
3.2.2.1	Bestimmung der Netzwerkzusammensetzung .....	65
3.2.2.2	Thermogravimetrische Untersuchungen .....	66
3.2.2.3	Phasenseparation (DSC) .....	67
3.2.2.4	Quellung in Methanol – Vergleich mit PHEMA- <i>l</i> -PSU .....	68
3.2.3	Zusammenfassung PHEA- <i>l</i> -PSU-Conetzwerke .....	70
3.3	PVBPA- <i>l</i> -PSU-Conetzwerke .....	71
3.3.1	PVBPA- <i>l</i> -PSU mit VBO-PSU-OVB.....	75
3.3.1.1	Synthese .....	75
3.3.1.2	Protonenleitfähigkeitsmessungen.....	79
3.3.1.3	Langzeitstabilität der Endgruppen .....	81
3.3.2	PVBPA- <i>l</i> -PSU mit VP-PSU-VP .....	83
3.3.2.1	Synthese .....	83
3.3.2.2	Netzwerkcharakterisierung .....	89
3.3.2.3	Thermogravimetrische Analyse .....	90
3.3.2.4	Differenzialkalorimetrie.....	91
3.3.2.5	Quellverhalten in polaren Lösungsmitteln (Wasser und THF).....	92
3.3.2.6	Protonenleitfähigkeit.....	95
3.3.2.7	Stabilität unter Brennstoffzellenbedingungen.....	100
3.3.2.8	Morphologie.....	103
3.3.3	Zusammenfassung PVBPA- <i>l</i> -PSU-Conetzwerke .....	107
4.	Zusammenfassung .....	109
5.	Experimenteller Teil.....	116
5.1.	Chemikalien und Materialien .....	116
5.2.	Methoden .....	116
5.2.1	Rasterkraftmikroskopie .....	116
5.2.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	116

5.2.3	Gelpermeationschromatographie (GPC) .....	116
5.2.4	Lösungs-NMR-Spektroskopie.....	117
5.2.5	Festkörper-NMR-Spektroskopie .....	117
5.2.6	MALDI-TOF .....	118
5.2.7	Thermogravimetrische Analyse (TGA) .....	118
5.2.8	Differenzialkalometrie (DSC).....	118
5.2.9	FT-IR Spektroskopie .....	118
5.2.10	Protonenleitfähigkeit .....	118
5.3.	Synthesen.....	120
5.3.1	TMS-Cholesterol.....	120
5.3.2	Monomere .....	121
5.3.2.1	Trimethylsilyloxyethylacrylat (TMSOEA).....	121
5.3.2.2	Diethylvinylbenzylphosphonsäure (DEVBPA) .....	122
5.3.3	Homopolymere.....	123
5.3.3.1	Polyhydroxyethylacrylat (PHEA).....	123
5.3.3.2	Polyhydroxyethylmethacrylat (PHEMA) .....	124
5.3.3.3	Polyvinylbenzylphosphonsäure (PVBPA).....	125
5.3.3.4	Phenol-terminiertes Polysulfon (HO-PSU-OH).....	126
5.3.3.5	Chlor-terminiertes Polysulfon (Cl-PSU-Cl).....	128
5.3.4	Makromere .....	129
5.3.4.1	$\alpha,\omega$ -Methacryloxypolysulfon (MA-PSU-MA).....	129
5.3.4.2	$\alpha,\omega$ -p-Vinylbenzyletherpolysulfon (VBO-PSU-OVB) .....	131
5.3.4.3	$\alpha,\omega$ -4-Vinylphenylpolysulfon (VP-PSU-VP).....	132
5.3.5	Verengung der Molekulargewichtsverteilung und Erhöhung des Molekulargewichtes .....	134
5.3.5.1	Inverse Fällung von Polysulfon .....	134
5.3.5.2	SOXHLETH-Extraktionen.....	135

5.3.6	Netzwerke – Allgemeine Synthesevorschrift für PSU-basierte amphiphile Conetzwerke.....	135
5.3.7	Beladung mit Modellverbindungen.....	140
5.3.7.1	Beladung von PHEMA- <i>l</i> -PSU mit Rhodamin 6G .....	140
5.3.7.2	Beladung von PHEMA- <i>l</i> -PSU mit TMS-Cholesterol.....	140
5.3.7.3	Beladung von PHEMA- <i>l</i> -PSU mit Tetramethylphosphoniumbromid .....	141
5.3.7.4	Zweitbeladung von TMS-Cholesterol@PHEMA- <i>l</i> -PSU mit Tetramethylphosphoniumbromid.....	141
5.3.7.5	Zweitbeladung von Tetramethylphosphoniumbromid@PHEMA- <i>l</i> -PSU mit TMS-Cholesterol .....	141
6.	Kurzzusammenfassung.....	142
7.	Lebenslauf .....	143
8.	Danksagung.....	145
9.	Literatur.....	147

### 1. Einleitung

Polymernetzwerke werden durch die Verknüpfung von natürlichen (biologischen) oder künstlichen Makromolekülen gebildet. Sie sind beispielsweise in Gummi, Phenol- und Epoxidharzen, Superabsorbent, Kontaktlinsen oder Gelatine zu finden. Die dreidimensionale Vernetzung der Makromoleküle kann durch kovalente Bindungen (chemische Bindung), physikalische Bindungen (Wasserstoff-Brückenbindungen, COULOMB- und VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen sowie Verschlaufungen und Verhakungen) oder ionische Bindungen (Zusammenlagerung von ionischen Gruppen verschiedener Polymerketten zu Ionen-Clustern) erfolgen. Für die technische Synthese am wichtigsten ist die Vernetzung über kovalente Bindungen.<sup>[1]</sup>

#### 1.1 Amphiphile Conetzwerke – Definition und Eigenschaften

Amphiphile Conetzwerke (APCNs) wurden erstmals 1988 von den Gruppen von KENNEDY<sup>[2]</sup> in den USA sowie von WEBER und STADLER<sup>[3]</sup> in Freiburg wissenschaftlich publiziert. APCNs waren jedoch bereits vorher für die Herstellung von weichen Kontaktlinsen in der Industrie von Interesse. So wurde die Synthese von APCNs von den Firmen CIBA-Geigy<sup>[4]</sup> im Jahr 1977 und Bausch & Lomb<sup>[5]</sup> im Jahr 1978 patentiert. Für diese Anwendung sind die Conetzwerke vor allem wegen der gleichzeitigen Permeabilität von Wasser und Ionen sowie von Sauerstoff durch kontinuierliche hydrophile und hydrophobe Phasen geeignet.

Eine Definition für APCNs wurde 2006 von KENNEDY in einem Übersichtsartikel<sup>[6]</sup> gegeben. In diesem beschreibt er APCNs als *Zweikomponentennetzwerke aus kovalent aneinander gebundenen hydrophilen und hydrophoben Phasen mit kokontinuierlicher Morphologie. Sie quellen sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln und reagieren auf Änderungen des Mediums durch morphologische Isomerisierung. Anders gesagt sind APCNs Hydrogele, die in organischen Lösungsmitteln quellen.*

Die Voraussetzung eine kokontinuierliche Morphologie zu besitzen, ist allerdings diskussionswürdig. KENNEDY selbst begründet diese Bedingung damit, dass nur dann polare und unpolare Lösungsmittel jeweils in das gesamte Netzwerk eindringen können und dieses nur dann als Ganzes einen amphiphilen Charakter zeigt. Wie verschiedene Arbeiten aber gezeigt haben, ist es zwar für amphiphile Conetzwerke typisch, eine

## 1. Einleitung

---

cokontinuierliche Morphologie in einem großen Zusammensetzungsbereich aufzuweisen, trotzdem aber hängt die Morphologie vom Verhältnis der hydrophilen zur hydrophoben Komponente ab, und nicht bei allen Zusammensetzungen ist ein Netzwerk bikontinuierlich.<sup>[7,8]</sup> Unabhängig von der Morphologie ist jedoch eine Nanophasenseparation charakteristisch. Die aufgrund der Unmischbarkeit oder Unverträglichkeit der beiden polymeren Komponenten zu erwartende Phasenseparation wird wegen der kovalenten Bindung der Segmente aneinander auf eine Phasenseparation im Nanometerbereich limitiert. Die Domänengrößen variieren in der Regel zwischen 2 und 50 nm.<sup>[7-9]</sup> Somit sind die Domänen viel kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts, und die Netzwerke erscheinen transparent.

Trotz einiger Gemeinsamkeiten werden nicht alle Netzwerke, die aus zwei Polymerkomponenten unterschiedlicher „Philie“ aufgebaut sind, als amphiphile Conetzwerke bezeichnet.<sup>[6]</sup> Durch Copolymerisation eines monofunktionellen Makromers und eines Monomers hergestellte Netzwerke besitzen freie Kettenenden, die die mechanischen Eigenschaften reduzieren, da sie nicht zu den elastischen Eigenschaften des Netzwerkes beitragen, auch wenn sie cokontinuierliche Phasen und amphiphile Eigenschaften besitzen können.

Auch sollten amphiphile Conetzwerke nicht mit interpenetrierenden Polymernetzwerken (IPNs) gleichgestellt werden, obwohl sie ähnliche Mikromorphologien mit Phasencokontinuität aufweisen. Bei IPNs handelt es sich laut der Definition der IUPAC um ein Polymer aus zwei oder mehreren Netzwerken, die zumindest partiell auf molekularer Ebene verschlauft, aber nicht kovalent aneinander gebunden sind. Sie können nicht voneinander getrennt werden, ohne chemische Bindungen zu lösen. Die Phasen sind hier also anders als bei APCNs nicht durch chemische, sondern durch physikalische Wechselwirkungen miteinander verbunden. IPNs können durch sequenzielle, vernetzende Polymerisation in einem gequollenen Netzwerk<sup>[10-13]</sup> oder durch gleichzeitige vernetzende Polymerisation verschiedener Monomere über komplementäre Polymerisationsarten<sup>[14,15]</sup> durchgeführt werden. APCNs haben relativ große Domänen und zeigen zwei unterschiedliche Glasübergangstemperaturen, während diese bei IPNs durch die Verschlaufungen sehr klein sein können und viele IPNs nur einen Glaspunkt zwischen denen der jeweiligen Homopolymere aufweisen. Die Domänengrößen sind vor allem von der Vernetzungsdichte des zuerst hergestellten Netzwerkes und dem Maß an

## 1. Einleitung

---

Verschlaufungen des zweiten Netzwerkes mit dem ersten abhängig und liegen zwischen 100 nm für sehr unverträgliche Polymere und 10 nm für relativ kompatible Polymere.<sup>[16]</sup> Im Gegensatz dazu bestimmt bei APCNs die Größe bzw. das Molekulargewicht der jeweiligen Polymersegmente die Größe der Domänen und macht sie damit unabhängig von der Vernetzungsdichte veränderbar. Während APCNs sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln quellen, ist dies bei IPNs nicht unbedingt gegeben: Wenn die Teilnetzwerke zu eng vernetzt sind, quillt das IPN in keinem Lösungsmittel.<sup>[6]</sup>

### 1.2 Synthesestrategien

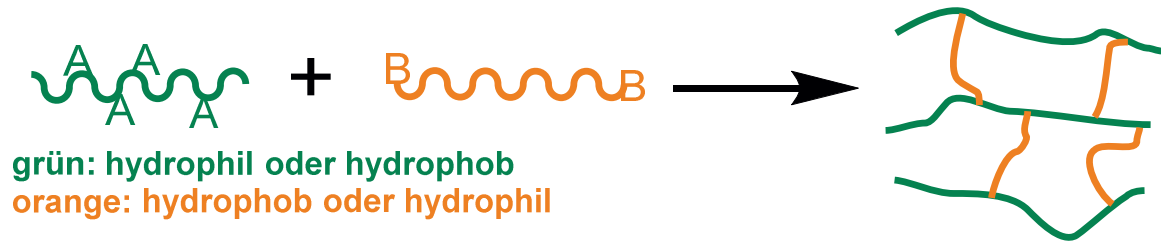
Im Folgenden werden drei in der Literatur bekannte Ansätze zur Herstellung von APCNs beschrieben. Die erste Möglichkeit ist, die Netzwerke aus bereits bestehenden Polymeren unterschiedlicher „Philie“ durch deren Verknüpfung über Endgruppen und funktionelle Gruppen in der Hauptkette darzustellen. In der sogenannten Makromeremethode wird ein beidseitig endfunktionalisiertes Makromer mit einem Monomer mit anderer „Philie“ copolymerisiert bzw. mit einem Monomer gleicher „Philie“, die durch Abspaltung einer Schutzgruppe nach der Netzwerksynthese umgekehrt wird. Im letzten Ansatz werden amphiphile Blockcopolymere miteinander zu Netzwerken verbunden.

#### 1.2.1 Verknüpfung von hydrophilen und hydrophoben Präpolymeren

In ihrer Pionierarbeit zu APCNs stellten WEBER und STADLER amphiphile Conetzwerke durch die Vernetzung eines hydrophilen und eines hydrophoben Polymers her. Bei dieser Methode reagieren die reaktiven Endgruppen des einen Polymers mit funktionellen Gruppen an der Polymerhauptkette des zweiten Polymers. WEBER und STADLER verknüpften bifunktionelle Polyethylenglycole über 1,2,4-Triazolin-3,5-dion-Endgruppen, die als Enophile in einer perizyklischen ALDER-En-Reaktion Polybutadien in Lösung vernetzten.<sup>[17,18]</sup> Wie anhand der schematischen Darstellung in Abbildung 1 zu erkennen ist, ergibt sich aus diesem Ansatz eine segmentierte Topologie; die hydrophilen und hydrophoben Komponenten bilden separate Segmente.

## 1. Einleitung

---



**Abbildung 1:** Synthese von APCNs durch die Verknüpfung von Präpolymeren unterschiedlicher „Philie“; Reaktion eines  $\alpha,\omega$ -funktionalisierten Präpolymers mit funktionellen Gruppen entlang des Rückgrats eines Präpolymers mit entgegengesetzter „Philie“.

Ebenfalls nach der Methode der Verknüpfung von Präpolymeren wurde Polyethylenglycoldimethacrylat mit Polypropylenfumarat umgesetzt.<sup>[19,20]</sup> Alkin-terminiertes Poly( $\epsilon$ -Caprolacton) wurde in der Gruppe um DUBOIS mit einem statistischen Copolymer aus 2-(*N,N*-Dimethylamino)ethylmethacrylat und einem Monomer mit Azidgruppe – 2-2'-Azidoethoxyethylmethacrylat – über 1,3-dipolare HUISGEN-Cycloaddition vernetzt. Die Präpolymere wurden zuvor über ringöffnende Polymerisation (ROP) und radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (*atom transfer radical polymerization*, ATRP) synthetisiert.<sup>[21,22]</sup> Es wurden hochporöse Strukturen erhalten. Mit Click-Chemie wurden auch Poly( $\epsilon$ -Caprolacton) mit Azidgruppen in der Hauptkette und  $\alpha,\omega$ -dialkynyl-funktionalisiertem Polyethylenoxid zu pH-responsiven und bioabbaubaren amphiphilen Conetzwirken verknüpft.<sup>[23]</sup> WHITTAKER und andere setzten Azid-terminiertes Polyethylenglycol und Polytrimethylencarbonat mit Alkingruppen in der Hauptkette für die vernetzende 1,3-dipolare HUISGEN-Cycloaddition ein.<sup>[24]</sup>

Conetzwirke aus Oligo(*n*-butylmethacrylat) mit Furan-Endgruppen und Poly(ethylenglycol-*co*-acetylendicarboxylat) konnten über DIELS-ALDER-Reaktion dargestellt werden.<sup>[25]</sup>

Während die Kettensegmentlänge der einen Komponente durch das endfunktionalisierte Makromer vorgegeben ist und je nach Synthesemethode eine enge oder breite Molekulargewichtsverteilung besitzen kann, ist die Länge der Segmente der anderen Komponente abhängig von dem stöchiometrischen Verhältnis der reaktiven funktionellen Gruppen und statistisch breit verteilt. Es können elastisch inaktive Loops durch Reaktion beider Kettenenden eines bifunktionellen Polymers mit derselben Polymerkette entstehen. Eine kontrolliertere Topologie kann durch die direkte Vernetzung der Polymerendgruppen erzielt werden. Die Gruppe von IVÁN setzte dreiarmiges Hydroxyl-terminiertes

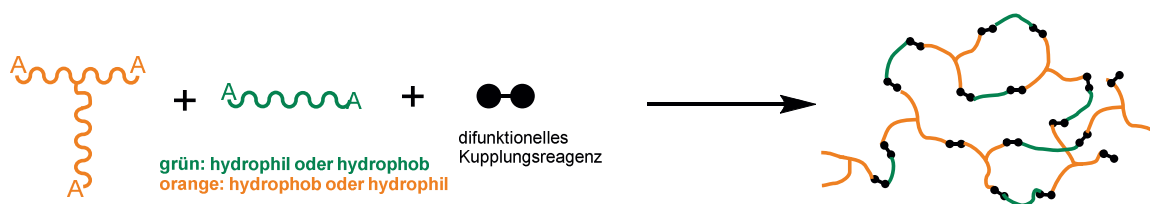


## 1. Einleitung

---

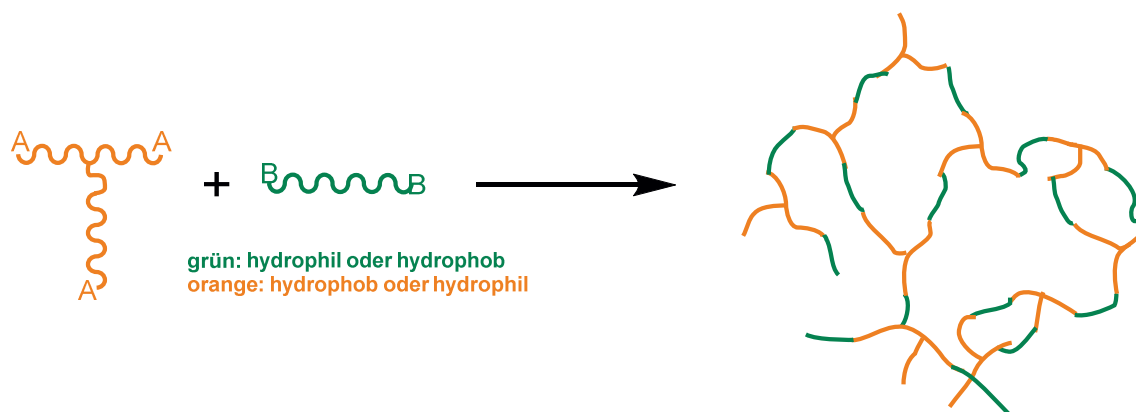
Polyisobutylen und Hydroxyl-terminiertes Polyethylenglycol ein und vernetzte es mit einem Diisocyanat.<sup>[26]</sup>

Für den entsprechenden Fall der Bildung eines APCNs aus einem trifunktionellen Sternpolymer als Vernetzer, einem difunktionellen Makromer mit denselben funktionellen Gruppen und einem difunktionellen Kupplungsreagenz ist die daraus resultierende Topologie in Abbildung 2 dargestellt. Es wird ersichtlich, dass bei diesem Fall sowohl Verknüpfungen der unterschiedlichen Ketten als auch Homopolymerisation der Makromere auftreten, was zu einer Kettenverlängerung führt.



**Abbildung 2:** Synthese von APCNs aus einem trifunktionellen Sternpolymer, einem difunktionellen Makromer mit einem difunktionellen Vernetzermolekül: Zufällige Kettenverlängerung und Vernetzung.

Eine Methode, die definiertere Netzwerke liefert, wurde ebenfalls von IVÁN publiziert. Durch eine Funktionalisierung der Polyethylenglycol-Makromere mit Isocyanatgruppen wird eine Homopolymerisation unterbunden und es entstehen alternierende Polyethylenglycol-Polyisobutylen-Netzwerke.<sup>[27]</sup> Dieser Ansatz ist schematisch in Abbildung 3 zu sehen.



**Abbildung 3:** Verknüpfung von einem di- und einem trifunktionellen Makromer mit komplementären funktionellen Gruppen.

## 1. Einleitung

---

Bei der Strategie der Verknüpfung von hydrophilen und hydrophoben Polymeren mit einem Kupplungsreagenz zu einem Conetzwirk können generell homogenere Vernetzungspunkte durch die Verwendung von drei-, vier-, oder multiarm-Sternpolymeren oder multifunktionelle Kupplungsreagenzien erzielt werden. SHIBATA und andere gingen von vierarmigem Hydroxyl-terminierten Oligo(*L*-Lactid) aus und vernetzten es ähnlich wie IVÁN mit einem Diisocyanat über Urethangruppen mit einem ebenfalls vierarmigen Hydroxyl-terminierten  $\epsilon$ -Caprolacton-Oligomer.<sup>[28]</sup>

Auch dendritische und hypervverzweigte Makromere kommen zum Einsatz. GITSOV und ZHU vernetzten lineare hydrophile Polyethylenglycolblöcke mit Isocyanat- oder Epoxygruppen an beiden Kettenenden und hydrophobe dendritische Polybenzylether mit Aminogruppen in der Peripherie miteinander.<sup>[29]</sup>

LIN und GITSOV synthetisierten zunächst lineare und verzweigte statistische Copolymere aus *p*-Chlormethylstyrol und substituiertem *p*-Chlormethylstyrol mit den kovalent angebundenen Wirkstoffen Ibuprofen oder Naproxen oder einem Pyren-Fluoreszenzmarker. Diese Copolymere wurden anschließend durch Veretherung der Cl-Gruppen des Poly(*p*-Chlormethylstyrol) mit Hydroxyl-Endgruppen von Polyethylenglycol oder durch nukleophile Substitution der Chlormethylgruppen und den Aminogruppen in Polyoxyalkyldiamin vernetzt.<sup>[30]</sup> Auch sternförmiges Polyethylenglycol kombinierten die Autoren in einer anderen Arbeit mit linearem oder verzweigtem Poly(*p*-Chlormethylstyrol).<sup>[31]</sup>

Die Gruppe von WOOLEY synthetisierte verschiedene hypervverzweigte Fluoropolymere durch Kondensationsreaktionen und kombinierten diese mit linearem hydrophilem Polyethylenglycol zu amphiphilen Conetzwirken.<sup>[32]</sup> Es wurden Diamin-terminierte Polyethylenglycol und Benzylchlorid-funktionalisierte hypervverzweigte Fluoropolymere verwendet.<sup>[33]</sup> GOETHALS und andere stellten Conetzwirke her, indem sie Polypropylenimin-Dendrimere mit lebendem linearem Polytetrahydrofuran reagieren ließen. Zwar fand eine schnelle Reaktion statt, jedoch war auch die Gelbildung so schnell, dass keine Filme oder Beschichtungen erreicht werden konnten. Eine bessere Kontrolle über die Gelbildung und damit die Herstellung von Netzwerken in Form von Beschichtungen und Filmen gelang den Autoren in einer zweistufigen Synthese. Hierbei wurden zunächst Multimakromere aus Dendrimerkernen und angepfropften Polytetrahydrofuran-Ketten mit Acrylat-Endgruppen dargestellt. Diese wurden

## 1. Einleitung

---

anschließend durch eine thermisch induzierte MICHAEL-Addition der Acrylat-Endgruppen mit den Aminogruppen des Dendrimers vernetzt.<sup>[34]</sup>

Die Methode der Verknüpfung von hydrophilen und hydrophoben Präpolymeren zur Herstellung von APCNs eröffnet Wege zu verschiedenen Topologien, auch zu Modellnetzwerken. Dabei ist von Vorteil, dass durch entsprechende kontrollierte Polymerisationstechniken die Präpolymere mit geringen Polydispersitäten hergestellt werden können. Nachteilig ist, dass die Viskosität bei der Vernetzung stark ansteigt und dadurch die Mobilität der wachsenden Kettensegmente so sehr eingeschränkt wird, dass die Polymerisation nicht vollständig abläuft. Dadurch bedingt liegt bei diesem Ansatz in der Regel ein großer Anteil von unvernetztem, extrahierbarem Homopolymer sowie freie Kettenenden vor. Ein weiterer Nachteil ist die Limitierung auf Präpolymere, die ein gemeinsames Lösungsmittel besitzen.

### 1.2.2 Makromermethode: Copolymerisation von Monomeren mit Makromeren

Viele Synthesestrategien wurden auf der Makromermethode basierend entwickelt, bei der  $\alpha,\omega$ -endfunktionalisierte Polymere mit einem Monomer copolymerisiert werden.

Die wegweisende Arbeit der Makromermethode wurde 1988 von KENNEDY veröffentlicht. Darin wurde über kationische Polymerisation hergestelltes Polyisobutylen mit zwei Methacryloyl-Endgruppen in einer vernetzenden, freien radikalischen Copolymerisation mit 2-(*N,N*-Dimethylamino)ethylmethacrylat copolymerisiert.<sup>[2]</sup> Die Synthese nach der Makromermethode ist schematisch in Abbildung 4 gezeigt.

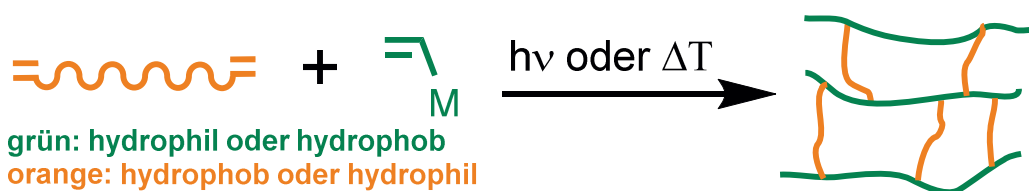


Abbildung 4: Makromermethode. Radikalische Copolymerisation eines  $\alpha,\omega$ -funktionalisierten Makromers mit einem Monomer M entgegengesetzter „Philie“.

Bei der Makromermethode ergibt sich dieselbe segmentierte Topologie<sup>[35]</sup> wie bei der zuvor beschriebenen Methode der Verknüpfung eines  $\alpha,\omega$ -funktionalisierten Polymers mit funktionellen Gruppen in der Hauptkette eines anderen Präpolymers mit entgegengesetzter

## 1. Einleitung

---

„Philie“. Vor allem auf Arbeiten von KENNEDY, IVÁN und MACKEY basierend,<sup>[36-39]</sup> werden Conetzwerke mit dieser Topologie als Poly(M)-*l*-Poly(P) bezeichnet. Dabei steht M für das verwendete Monomer, Poly(P) für das eingesetzte Makromer und -*l*- für *linked by*.

In der Regel werden bei der Makromermethode difunktionelle oder mehrfach funktionalisierte sternförmige Makromere und Monomere durch freie radikalische Polymerisation copolymerisiert.<sup>[8,36,37,40-47]</sup> Dabei wirken sich die typischen Nebenreaktionen der freien radikalischen Polymerisation wie die Kettenabbruchreaktion durch H-Abstraktion auf ein Monomer oder Lösungsmittelmolekül, die Kombination und Disproportionierung sowie durch Kettenübertragung entstehende Verzweigungen nachteilig auf eine kontrollierte Netzwerktopologie aus. Abgesehen davon besitzt ein ideales Conetzwerk keine freien Kettenenden, aber in der Realität reagieren nicht alle Kettenenden der  $\alpha,\omega$ -funktionalisierten Makromere, und es entstehen freie Kettenenden, die nicht zu den elastischen Eigenschaften des Netzwerkes beitragen.

In vielen Fällen werden für die Synthese von APCNs mit freier radikalischer Polymerisation polymerisierbare Makromere eingesetzt, die ihrerseits durch kontrollierte Polymerisationstechniken synthetisiert wurden. Kontrollierte Polymerisationstechniken wie ROP, kationische Polymerisation, reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation (*Reversible addition-fragmentation chain transfer*; RAFT) oder ATRP liefern lineare Polymere mit kontrollierbaren Kettenlängen und enger Molekulargewichtsverteilung und ermöglichen eine bessere Kontrolle über die Struktur der Conetzwerke. So wurden von JÉRÔME und Kollegen zunächst Polylactid- (PLA) und Poly( $\epsilon$ -Caprolacton)-Ketten (PCL) durch Koordinations-Insertions-ROP (ROP: Ringöffnende Polymerisation) mit AlEt<sub>3</sub> als Aktivator und Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) als Initiator hergestellt, die am Hydroxyl-terminierten Ende mit Methacryloylchlorid funktionalisiert wurden. Die Telechele mit kontrolliertem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung konnten anschließend mit HEMA copolymerisiert werden, um PHEMA-*l*-PLA- und PHEMA-*l*-PCL-Conetzwerke zu erhalten.<sup>[48,49]</sup> Kationische ringöffnende Polymerisation wurde beispielsweise für die Synthese von Polyoxazolin verwendet. DU PREZ et al. synthetisierten durch anschließende freie radikalische Copolymerisation mit Methylmethacrylat Polymethylmethacrylat-*l*-Polyoxazolin-Conetzwerke.<sup>[46]</sup> Durch die Copolymerisation mit HEMA und 2-Hydroxypropylacrylat konnten Conetzwerke mit ausgeprägten und reversiblen Quellungs-

## 1. Einleitung

---

und Entquellungseigenschaften dargestellt werden.<sup>[50]</sup> Auch Polytetrahydrofuran wurde durch kationische ringöffnende Polymerisation erzeugt und mit Acrylsäure oder 3-Aminopropylsäure endständig funktionalisiert. Copolymerisation mit *N*-Isopropylamid resultierte in Conetzwerken mit thermo-responsiver Wasserpermeabilität.<sup>[51]</sup>

BÉLA IVÁN und seine Mitarbeiter nutzten kationische Polymerisationstechniken, um eine Vielzahl von APCNs auf Basis von Polyisobutylene-Makromeren herzustellen, beispielsweise durch Copolymerisation mit *N,N*-Dimethylamino-2-ethylmethacrylat<sup>[52]</sup> oder Trimethylsilyl-geschütztem HEMA.<sup>[36]</sup>

APCNs mit sehr kontrollierter Topologie wurden auch durch eine Kombination aus ROP und ATRP synthetisiert.<sup>[53]</sup> DUBOIS und Mitarbeiter polymerisierten  $\epsilon$ -Caprolacton mit 1,4-Butandiol als Initiator und Zinn(II)-2-Ethylhexanoat als Katalysator für ROP und veresterten die terminalen Hydroxylgruppen anschließend mit Methacrylsäureanhydrid. Die Makromere wurden durch ATRP mit *N,N*-Dimethylaminoethylmethacrylat copolymerisiert. Zum Vergleich wurden die Poly(*N,N*-Dimethylaminoethylmethacrylat)-*l*-Poly( $\epsilon$ -Caprolacton)-Conetzwerke ebenfalls durch freie radikalische Polymerisation im zweiten Schritt synthetisiert. Es wurde beobachtet, dass das Quellvermögen bei den durch freie radikalische Polymerisation hergestellten Conetzwerken bei vergleichbarer Zusammensetzung nur etwa halb so groß war wie das der mit ATRP synthetisierten Conetzwerke. Dies begründen die Autoren mit der durch hohe Kettenwachstumsgeschwindigkeit und schlechte Kettenrelaxation bedingten Bildung von heterogenen Netzwerken mit hochvernetzten Mikrodomänen und zusätzlichen Verschlaufungen, die die Kettenmobilität und das Quellvermögen reduzieren. Sie untersuchten außerdem, ob der angenommene kontrollierte Mechanismus der ATRP bei der Vernetzungsreaktion tatsächlich so stattgefunden hatte, indem sie die Poly( $\epsilon$ -Caprolacton)-Makromere selektiv in saurer Lösung abbauten. Auf diese Weise wurden Poly(*N,N*-Dimethylaminoethylmethacrylat-*co*-Methylacrylat)-Ketten erhalten, die mit Gelpermeationschromatographie (GPC) untersucht werden konnten. Die Hydrolyseprodukte von den mit ATRP synthetisierten Conetzwerken zeigten einen kleineren Polydispersitätsindex von  $M_w/M_n = 2$ . Freie radikalische Polymerisation lieferte im Gegensatz dazu einen Wert von  $M_w/M_n = 4.5$ . Außerdem lag das mit GPC bestimmte Molekulargewicht der durch ATRP erhaltenen Poly(*N,N*-Dimethylaminoethylmethacrylat-*co*-Methylacrylat)-Ketten in derselben Größenordnung wie das dem theoretisch

## 1. Einleitung

---

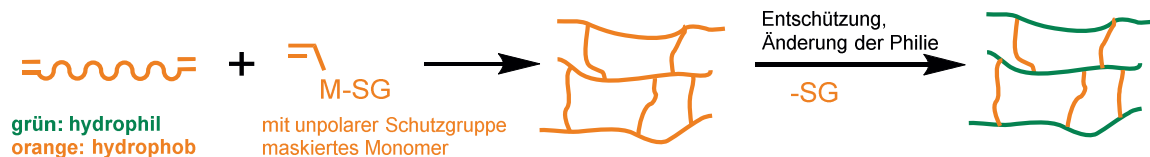
berechneten Polymerisationsgrad des Poly(*N,N*-Dimethylaminoethylmethacrylat-Makromers entsprechende.<sup>[53]</sup>

Für eine erfolgreiche Synthese mit der Makromermethode muss die Voraussetzung einer statistischen Copolymerisation der beiden Komponenten gegeben sein. Das Makromer sollte mit beiden Enden an die wachsende Kette angebunden werden, damit ein Netzwerk gebildet wird. Außerdem ist es nicht nur bei der Makromermethode, sondern ganz generell bei der Synthese von APCNs wichtig, vor Beginn der Vernetzung die Monomere und/oder Präpolymere zu kompatibilisieren und eine homogene Reaktionsmischung zu bilden. Dadurch werden während der Vernetzungsreaktion eine Makrophasenseparation und die Bildung von inhomogenen Netzwerken vermieden. Nach der Reaktion wird die Kompatibilisierung der beiden Komponenten aufgehoben, sodass eine Phasenseparation eintreten kann. Die Kompatibilisierung kann zum Beispiel durch die Wahl eines gemeinsamen Lösungsmittels geschehen. Aufgrund seiner Amphiphilie wird dazu häufig THF (Tetrahydrofuran) verwendet. Idealerweise wird die Nanophasenseparation durch die Verdampfung des Lösungsmittels induziert. Bei dieser Methode kann es allerdings während der Vernetzung zu Entmischung an den Grenzflächen der Polymerisationsformen oder Makrophasenseparation kommen.

Eine andere Möglichkeit, die dieses Problem umgeht, dafür aber monomerspezifisch ist und zusätzliche Reaktionsschritte mit sich bringt, ist die Verwendung von Schutzgruppen, die nach der Netzwerksynthese wieder abgespalten werden und damit Nanophasenseparation induzieren. Dies lässt die Copolymerisation von Monomeren zu, die kein gemeinsames Lösungsmittel besitzen und ermöglicht außerdem die Netzwerksynthese im *Bulk*. Eine hierfür häufig verwendete Schutzgruppe ist die Trimethylsilylgruppe (TMS), da sie sich leicht z.B. mit Trimethylsilylchlorid oder Hexamethyldisilazan einführen und ebenfalls leicht z.B. durch schwach saure wässrige Lösungen wieder abspalten lässt.<sup>[54,55]</sup> Dieser von MACKAY, KENNEDY und IVÁN<sup>[56]</sup> entwickelte sogenannte *Precursor Approach* wird in Abbildung 5 vorgestellt.

## 1. Einleitung

---



**Abbildung 5:** *Precursor Approach*; Radikalische Copolymerisation eines  $\alpha,\omega$ -funktionalisierten Makromers mit einem Monomer gleicher „Philie“ mit anschließender Abspaltung der Schutzgruppe und damit Änderung der „Philie“ einer der beiden Polymerkomponenten.

KALI und IVÁN benutzten neben der TMS-geschützten<sup>[57]</sup> auch Ethoxyethyl-geschützte Methacrylsäure, um diese mit Polyisobutylen-Makromeren zu Polyacrylsäure-*l*-Polyisobutylen zu copolymerisieren.<sup>[58]</sup>

Mit dem *Precursor Approach* wurden außerdem Polyhydroxyethylacrylat-*l*-Polydimethylsiloxan und Polyacrylsäure-*l*-Polydimethylsiloxan-Netzwerke durch photoinitierte radikalische Polymerisation von 2-(Trimethylsilyloxy)ethylacrylat<sup>[7,59]</sup> oder Trimethylsilylacrylat<sup>[59]</sup> mit  $\alpha,\omega$ -Methacryloyl-funktionalisiertem Polydimethylsiloxan synthetisiert. TMS-geschütztes HEMA wurde bei der Copolymerisation mit Polyisobutylen-Makromeren zur Herstellung von PHEMA-*l*-Polyisobutylen-Netzwerken verwendet.<sup>[36]</sup>

Auch Tetrahydropyranylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure wurden als Comonomere für die Synthese von APCNs über Gruppentransferpolymerisation eingesetzt, die sich ebenfalls leicht im sauren Milieu spalten lassen und so pH-responsive Netzwerke bilden.<sup>[60,61]</sup>

Der größte Vorteil der Makromermethode ist ihre Einfachheit. Die Makromere können zuvor mit engen Molekulargewichtsverteilungen hergestellt werden. Mangelnde Kontrolle durch vernetzende freie radikalische Copolymerisation können durch die Verwendung von kontrollierten Polymerisationstechniken verbessert werden. Makrophasenseparation im *Bulk* oder in Lösung kann im *Precursor Approach* durch den Einsatz von Schutzgruppen vermieden werden, wobei dieser allerdings monomerspezifisch ist.

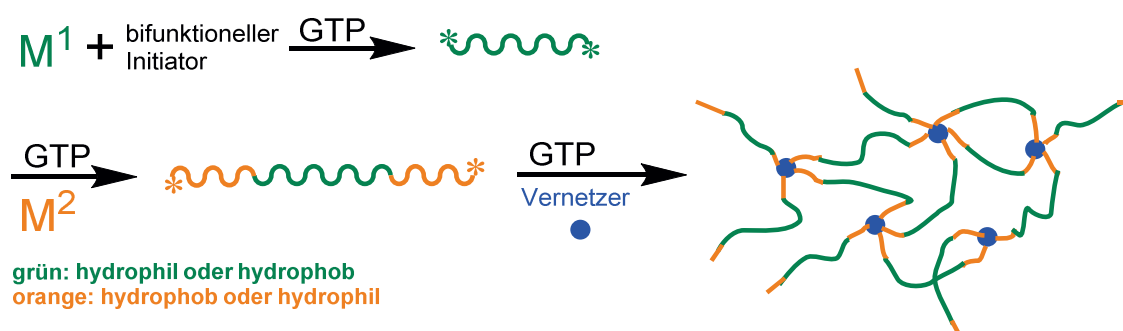
### 1.2.3 Vernetzung von amphiphilen Blockcopolymeren

Die Verwendung von Blockcopolymeren aus hydrophilen und hydrophoben Blöcken ist eine geschickte Möglichkeit, die Makrophasenseparation der verschiedenen Komponenten während der Vernetzung zu vermeiden. Die Blockcopolymer-*Precursor* liegen bereits kovalent verknüpft und nanophasensepariert vor. Eng verteilte Blockcopolymeren können

## 1. Einleitung

---

durch kontrollierte Polymerisationstechniken synthetisiert werden und durch Vernetzung der Endgruppen zu Modell-Netzwerken mit definierten Segmenten umgesetzt werden.<sup>[62-72]</sup> Vor allem die Gruppe um PATRICKIOS synthetisierte zahlreiche Modellnetzwerke unterschiedlicher Topologien mit Hilfe von Gruppentransferpolymerisation.<sup>[62-72]</sup> Durch die sequenzielle Zugabe der verschiedenen Monomere entstehen Blockcopolymere mit quasi-lebenden Kettenenden, aus denen mit Hilfe eines Vernetzers Modell-APCNs erzeugt werden können. Das Schema für den einfachsten Fall der Synthese von APCNs durch Gruppentransferpolymerisation (GTP) ist in Abbildung 6 zu finden.



**Abbildung 6:** Syntheseroute für APCNs durch Gruppentransferpolymerisation.

KRASIA und PATRICKIOS nutzten RAFT-Polymerisationstechniken, um wohldefinierte ABA- und BAB-Triblockcopolymere aus *n*-Butylmethacrylat und 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat herzustellen und diese anschließend in einer freien radikalischen Polymerisation mit dem Vernetzer Ethylenglycoldimethacrylat zu APCNs umzusetzen.<sup>[73]</sup> In einer weiteren Arbeit wurden die Monomere um Styrol erweitert und entsprechend verschiedene Vernetzer gewählt.<sup>[74]</sup>

KARUNAKARAN und KENNEDY synthetisierten Polyallylmethacrylat-*b*-Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid)-*b*-Polydimethylsiloxan-*b*-Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid)-*b*-Polyallylmethacrylat-Pentablockcopolymere über RAFT-Polymerisation und vernetzten diese durch Hydrosilylierung mit Pentamethylcyclopentasiloxan D<sub>5</sub>H und dem KARSTEDT-Katalysator.<sup>[75]</sup> Ebenfalls mit RAFT-Polymerisation wurden in der Gruppe von HE Pentablockcopolymere aus Polydimethylsiloxan, *N,N*-Dimethylacrylamid und Allylmethacrylat synthetisiert, die anschließend an den Allyl-terminierten Enden mit einem Vernetzermolekül mit vier Thiolgruppen über Thiol-En-Click-Chemie verknüpft wurden.<sup>[76]</sup>



## 1. Einleitung

---

Blockcopolymere in Lösungsmitteln weisen charakteristische Strukturen auf,<sup>[77]</sup> die durch Vernetzung fixiert werden können (siehe Schema in Abbildung 7). So fixierte MEIER durch lichtinduzierte Polymerisation der Endgruppen die lamellare Struktur, die ein Methacrylat-funktionalisiertes Polyethylenglycol-*b*-Polyisopren-*b*-Polyethylenglycol-Triblockcopolymer in einer Wasser-in-Öl-Mikroemulsion aufwies.<sup>[78]</sup>

Zuvor hatte MEIER bereits die lamellare flüssigkristalline Phase einer Pentaethylenglycollaurylether/Wasser/Decan-Mischung als Templat für die Ausrichtung hydrophob modifizierter PEG-Makromere mit Acrylat-Endgruppen und die anschließende Vernetzung mit einer Monomermischung aus Octanyldimethacrylat und Dodecylmethacrylat zu lamellaren Netzwerken genutzt.<sup>[79]</sup>

MEIER und Kollegen beschrieben außerdem die Vernetzung von amphiphilen Triblockcopolymeren Poly(2-methyloxazolin)-*b*-Polydimethylsiloxan-*b*-Poly(2-methyloxazolin), die in verdünnter wässriger Lösung vor der Vernetzung Vesikel mit einstellbarer Größe zwischen 50 und 500 nm bildeten. Nach der freien radikalischen Polymerisation der Methacrylat-Endgruppen bildeten sich Polymernanokapseln, die aufgrund der Vernetzung auch außerhalb von Wasser formstabil waren.<sup>[80]</sup>

ANTONIETTI et al. vernetzten lyotrope Mesophasen von Polyethylenglycol-*b*-Polybutadien-Diblockcopolymeren in Wasser mit  $\gamma$ -Strahlung zu festen, mechanisch stabilen, elastischen Gelen. Dabei wurde die ursprüngliche Ordnung erhalten. Abhängig von der Zusammensetzung bzw. Blocklängen und Konzentration der Blockcopolymere konnten so hexagonale, lamellare und kubische Phasen erzielt werden.<sup>[81]</sup>

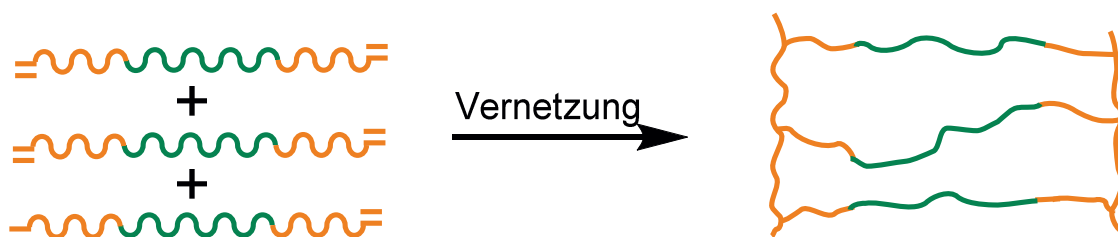


Abbildung 7: Synthese von APCNs durch Vernetzung von amphiphilen Blockcopolymeren.

### 1.3 Charakterisierungsmethoden für amphiphile Conetzwerke

Für die Untersuchung der Mikrophasenseparation von APCNs können viele der bereits für die Mikrophasenseparation in linearen Blockcopolymeren etablierten Techniken<sup>[82]</sup> genutzt werden. Zu den Standardmethoden gehören Transmissionselektronenmikroskopie (TEM),<sup>[8,83]</sup> Rasterkraftmikroskopie (AFM)<sup>[7,8]</sup> und Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS).<sup>[8,84-86]</sup> Mit TEM und AFM kann die Oberfläche der Probe bzw. die eines Mikrotomschnittes der Probe abgebildet werden und geprüft werden, ob eine Nanophasenseparation vorliegt. Die Domänengröße kann aus den Aufnahmen bestimmt werden. Zur Bestimmung der Domänengröße in der festen Phase sind Streumethoden wie SAXS<sup>[8,84-86]</sup> und SANS<sup>[8,65,87]</sup> gut geeignete Verfahren zur Ergänzung. Auch mit <sup>1</sup>H-Spin-Diffusions-Experimenten kann die Domänengröße bestimmt werden.<sup>[84]</sup>

GELAN, DU PREZ und andere verglichen Untersuchungen des Multiphasenverhaltens von Poly(1,3-Dioxolan)-*l*-Polymethylmethacrylat-Conetzwerken und Blends der Homopolymere mit <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektroskopie und thermischer Analyse und bestätigten so die nanostrukturierte Morphologie der Conetzwerke. Der Spin-Gitter-Relaxationsabfall und die Protonen-Spin-Lock-Relaxationszeiten der Conetzwerke deuteten auf eine makroskopisch homogene Phasenmorphologie mit Poly(1,3-Dioxolan)-Domänengrößen zwischen 1 und 20 nm hin.<sup>[45]</sup>

Üblicherweise kann die Phasenseparation (ohne Hinweise auf die Morphologie) mit Hilfe von DSC-Messungen nachgewiesen werden, in denen die zwei Glasübergangstemperaturen der beiden Komponenten beobachtet werden können.<sup>[6,88]</sup> Allein anhand von bildgebenden Verfahren wie TEM und AFM die Frage zu beantworten, ob eine kokontinuierliche Morphologie vorliegt, ist schwierig, da sich von einem zweidimensionalen Bild nicht ohne Weiteres Rückschlüsse auf die dreidimensionale Struktur ziehen lassen. Die Gruppe um GREGORY TEW wies die Kontinuität der mit Salz beladenen PEG-Phase in Polyethylenglycol/Polystyrol-Conetzwerken zusätzlich durch Ionenleitfähigkeitsmessungen nach.<sup>[89]</sup>

Eine der wichtigsten Eigenschaften von APCNs ist ihr Quellvermögen in sowohl polaren als auch unpolaren Lösungsmitteln. Die Quellungsgrade im Quellungs-gleichgewicht werden im Allgemeinen gravimetrisch bestimmt. Für Poly(*N*-vinylimidazol)-*l*-Polytetrahydrofuran-Conetzwerke wurde von IVÁN, SÜVEGH und anderen die Quellungskinetik zusätzlich zu den gravimetrischen Experimenten mit Positronen-

## 1. Einleitung

---

Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS) sowie  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie, Kreuzpolarisationsexperiment mit Rotation um den magischen Winkel (CP-MAS) und zweidimensionale  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -frequenzgeschaltete LEE-GOLDBURG-heteronukleare Korrelationsspektren (FSLG HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) untersucht.<sup>[90]</sup> Bei PALS werden Positronen verwendet, die beim Zusammentreffen auf ein Elektron zerstrahlen (annihilieren) und dabei zwei Photonen in gegenseitiger Richtung emittieren, die detektiert werden. Um Strukturinformationen polymerer Materialien zu gewinnen, wird das *o*-Positronium verwendet, das aus einem Elektron und einem Positron besteht. Die etwa 0.1  $\mu\text{s}$  lange Lebenszeit des *o*-Positronium endet in Polymeren meist schon nach einigen Nanosekunden mit der sogenannten Pick-off-Annihilation: Das Positron annihiliert mit einem Elektron der Probe. Die Wahrscheinlichkeit für die Pick-off-Annihilation wird also bei höherer lokaler Elektronendichte größer. So können beispielsweise intermolekulare freie Volumina zwischen Polymerketten aufgespürt werden, denn dort steigt die Lebensdauer des *o*-Positronium. Die Lebensdauer liefert Informationen über die sterischen und chemischen Eigenschaften des untersuchten Polymersystems. Mit Hilfe von CP-MAS-NMR-Spektroskopie können Informationen über Änderungen der Kettenkonformation und die Mobilität von Polymersegmenten gewonnen werden. Mit den FSLG HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Korrelationsspektren kann außerdem die räumliche Nähe im atomaren Bereich nachgewiesen werden. Mit diesen Techniken konnten strukturelle und Konformationsänderungen der hydrophilen Poly(*N*-vinylimidazol)-Phase bei der Quellung aufgezeigt werden. Bis zur Erreichung des Quellungsgleichgewichts wurden verschiedene Stufen beobachtet: Zunächst erfolgte eine langsame Wasseraufnahme und gleichzeitig eine schnelle Umorientierung der Poly(*N*-vinylimidazol)-Seitengruppen und eine Vergrößerung des freien Volumens. Dann folgte Wasseraufnahme gemäß dem FICK'schen Gesetz, dadurch wurde auch eine Erhöhung der Mobilität und Umorientierung der Hauptketten der hydrophilen Phase hervorgerufen. Danach wurde der Quellprozess fortgesetzt, bis das Quellungsgleichgewicht erreicht war.<sup>[90]</sup>

In einer Arbeit von DOMJÁN, MEZEY und VARGA über Deuterium-Festkörper-NMR-Untersuchungen von Poly(*N,N*-dimethylaminoethylmethacrylat)-*l*-Polyisobutylen-Conetzwerken wurde der Schwerpunkt der Untersuchungen auf die Phasengrenzfläche gelegt. Dazu wurden Deuterium-markierte Vernetzermoleküle verwendet. So konnte gezeigt werden, dass die Mobilität der Vernetzungspunkte bei Quellung in Wasser kaum

verändert wurde, obwohl diese polar waren. Die Quellung der Conetzwerke in *n*-Heptan führte hingegen zu einem starken Anstieg der Mobilität der Phasengrenzfläche.<sup>[91]</sup>

### 1.4 Anwendungsmöglichkeiten

Die wohl wichtigste Anwendung von APCNs liegt in weichen „extended wear“ Kontaktlinsen, die bis zu einen Monat ununterbrochen getragen werden können. Sie werden auch als Polysiloxan-Hydrogele bezeichnet.<sup>[4,92]</sup>

Damit ein Material für Kontaktlinsen geeignet ist, muss es verschiedenen Anforderungen entsprechen. Diese Kriterien werden durch die Verwendung von APCNs erfüllt. Abgesehen von der optischen Transparenz und Biokompatibilität sollte das Material gut mit Tränenflüssigkeit benetzbar sein und eine gute Ionenleitfähigkeit besitzen. Dieser Anforderung wird beispielsweise PHEMA gerecht, das deshalb auch für weiche Tageslinsen eingesetzt wird. Reines PHEMA-Hydrogel besitzt allerdings keine gute Sauerstoffpermeabilität, was besonders bei langen Tragezeiten wichtig ist. Ein Polymer mit sehr guter Sauerstoffpermeabilität ist Polydimethylsiloxan (PDMS).<sup>[93]</sup> Damit ist es sinnvoll, PHEMA und PDMS in einem Netzwerk zu kombinieren, um so die vorteilhaften Eigenschaften beider Polymere in einem Material zu vereinigen. Dies wurde von den Firmen CIBA-Geigy,<sup>[4]</sup> Bausch & Lomb<sup>[5]</sup> und Toyo Contact Lens Company<sup>[94]</sup> bei der Entwicklung der ersten APCNs berücksichtigt.

Das besondere Quellverhalten<sup>[9,85,95]</sup> in sowohl polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln ist eine der Eigenschaften, mit der APCNs bis heute das Interesse verschiedener Arbeitsgruppen an ihrer weiteren Erforschung aufrechterhalten konnten. Wegen der guten Aufnahme von kleinen Molekülen werden potenzielle Anwendungen von APCNs als Träger für Katalysatoren<sup>[96]</sup> oder Biokatalysatoren<sup>[97]</sup> und als Systeme für kontrollierte Wirkstofffreisetzung<sup>[30,37,98]</sup> diskutiert. JÖRG TILLER und seine Mitarbeiter entdeckten APCNs für die Anwendung als antimikrobielle Beschichtungen. Sie beluden Conetzwerke mit dem Biozid Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTAC) und beobachteten eine langsame Freisetzung des CTAC.<sup>[99]</sup> Eine verzögerte Freisetzung des Wirkstoffes Theophyllin wurde aus Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid)-*l*-Polyisobutylen-<sup>[37]</sup> und Poly(2-hydroxyethylmethacrylat)-*l*-Polyisobutylen-Conetzwerken<sup>[36]</sup> und Poly(*N,N*-dimethylaminoethylmethacrylat)-*l*-Polyisobutylen<sup>[100,101]</sup> beschrieben. Ebenfalls für kontrollierte Freisetzung von kleinen Molekülen denkbar wäre die Verwendung der in der

## 1. Einleitung

---

Gruppe von IVÁN synthetisierten thermoresponsiven Poly(*N*-isopropylacrylamid-*l*-Polyisobutylen-Conetzwerke sein.<sup>[40]</sup>

Die Gruppe von JÉRÔME nutzte bioabbaubare APCNs für eine kontrollierte Wirkstofffreisetzung und untersuchte die Freisetzung von Dexamethason aus PHEMA-*l*-Poly( $\epsilon$ -Caprolacton) und PHEMA-*l*-Poly(*D,L*)lactid.<sup>[49]</sup>

FU und Mitarbeiter stellten bioabbaubare APCNs aus Polyethylenglycol und Poly( $\epsilon$ -Caprolacton) über eine kupferkatalysierte 1,3-dipolare Azid-Alkin-Cycloaddition von diazidfunktionalisierten Triblockcopolymeren her und beluden simultan sowohl die polare als auch die unpolare Phase mit Wirkstoffen. Als hydrophiler Wirkstoff wurde Cholintheophyllinat und als hydrophober Wirkstoff 5-Fluoruracil gewählt. Die Conetzwerke stellten sich als gute Trägersysteme für kontrollierte Wirkstofffreisetzung dar. Dabei fand die Freisetzung hauptsächlich durch Diffusion aus der hydrophilen Phase und Abbau der hydrophoben Phase statt.<sup>[102]</sup>

APCNs können außerdem als Nanoreaktoren verwendet werden. So konnten Ag-<sup>[103]</sup> und CdS<sup>[8]</sup>-Nanopartikel *in situ* in den hydrophilen Phasen von Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid)-*l*-Polyisobutylen- und Poly(2-Hydroxyethylmethacrylat)-*l*-Polyisobutylen-Conetzwerken synthetisiert werden. BRUNS und TILLER<sup>[104]</sup> konnten zeigen, dass die katalytische Aktivität von Enzymen in organischen Lösungsmitteln durch Trägerung in APCNs gesteigert werden kann. Damit ergeben sich potenzielle Anwendungen von Biokatalysatoren in organischer Synthese.

Verschiedene Forschungsgruppen untersuchten amphiphile Conetzwerke hinsichtlich Anwendungen als semipermeable Membranen für Pervaporation, eine Methode zur Aufreinigung von Flüssigkeitsgemischen, wie z.B. Azeotropen oder Wasser mit organischen Flüssigkeiten. Bei diesem Verfahren befindet sich die semipermeable Membran zwischen dem Flüssigkeitsgemisch und einem angelegten Vakuum, an dem die verdampfte Verunreinigung (Permeat) als Dampf abgezogen wird. Hierbei beruht die Trennung auf den unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der zu trennenden Flüssigkeiten durch die semipermeable Membran. DU PREZ und andere stellten fest, dass sich Polymethylmethacrylat-*l*-Poly(1,3-Dioxolan) gut als Pervaporationsmembranen für die Abtrennung von Wasser aus Wasser/Ethanol-Gemischen eignen.<sup>[44]</sup>

Polybenzylmethacrylat-*l*-Polyethylenglycol-Conetzwerke wurden sowohl für Pervaporation als auch Evapomeation untersucht. Bei Evapomeation ist die Membran nicht in direktem Kontakt mit dem Flüssigkeitsgemisch, sondern nur mit dessen Dampf. Das

## 1. Einleitung

---

Netzwerk ist nicht im gequollenen Zustand, und die Permeation erfolgt langsamer und selektiver.<sup>[105]</sup> Amphiphile Conetzwerke sind für diese Art von Anwendungen sehr gut geeignet, weil das Verhältnis von hydrophiler und hydrophober Komponente, die Vernetzungsdichte und damit auch der Quellungsgrad je nach Bedarf variiert werden kann. Auch als Sensoren zeigen APCNs Potenzial. So fungierten Poly(2-hydroxyethylacrylat)-*l*-Polydimethylsiloxan-Filme als Matrix für die Immobilisierung des Oxidationsindikators *o*-Tolidin und konnten so für die Detektion von Chlorgas eingesetzt werden.<sup>[106]</sup> Amphiphile Conetzwerke mit Polydimethylsiloxan können außerdem nach Beladung mit Bromphenolblau-Dianionen als Sensoren für gasförmige Säuren fungieren. Andere amphiphile Conetzwerke wirkten nach einer Doppelbeladung mit dem Enzym Meerrettichperoxidase und einem geeigneten Substrat als biochemischer Sensor für Peroxide.<sup>[107]</sup>

## 2. Motivation und Zielsetzung

Wie bereits in der Einleitung erklärt, bestehen amphiphile Conetzwerke aus durch kovalente Bindungen miteinander verbundenen polaren und unpolaren Kettensegmenten, die nanophasensepariert vorliegen. Die Phasen sind in weiten Zusammensetzungsbereichen bikontinuierlich. Aufgrund der zwei Phasen mit unterschiedlicher „Philie“ können die Conetzwerke sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln angequollen werden.<sup>[9,85,95]</sup>

Im Allgemeinen sind Materialien mit bikontinuierlichen Morphologien für einige Anwendungen sehr vorteilhaft, aber über die konventionelle Methode der Herstellung amphiphiler Blockcopolymeren schwer zugänglich, da die bikontinuierliche, gyroide Phase nur in einem sehr kleinen Zusammensetzungsbereich existiert<sup>[108]</sup> (siehe Phasendiagramm in Abbildung 8) und ihre Existenz überdies von der Temperatur abhängig ist.

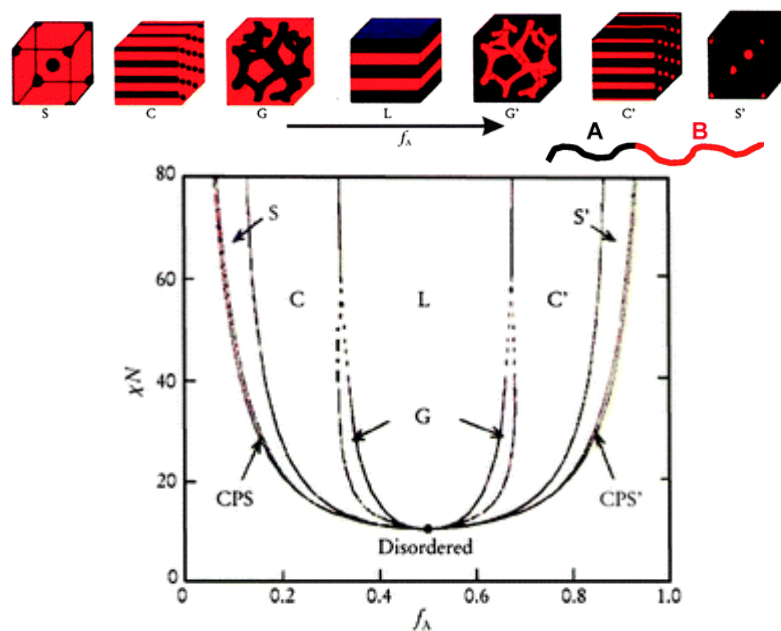


Abbildung 8:<sup>[108]</sup> Morphologien von Blockcopolymeren in *Bulk*. S: Kubisch innenzentrierte Kugeln, C: hexagonal angeordnete Zylinder, G: bikontinuierliches Gyroid, L: Lamellen, CPS: Kugeln in kubisch dichtester Packung. Unten: Theoretisches Phasendiagramm von AB-Blockcopolymeren in Abhängigkeit des Volumenbruchs  $f$  und der Unverträglichkeit  $\chi N$ . (Editiert und mit Genehmigung der Royal Chemistry Society nachgedruckt von Y. Mai, A. Eisenberg, *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 5969-5985. Copyright 2016.)

Materialien mit bikontinuierlichen Morphologien sind beispielsweise für organische Solarzellen von Interesse. In Bulk-Heterojunction-Solarzellen müssen Donor- und Akzeptormoleküle räumlich getrennt in kontinuierlichen Domänen vorliegen, um eine

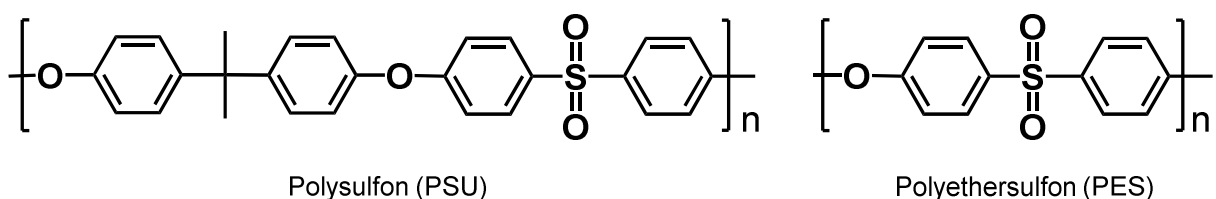
## 2. Motivation und Zielsetzung

---

effiziente Elektronen- und Lochleitung zu den Elektroden zu gestatten. Die in der Donorschicht generierten Excitonen müssen bis zur Donor/Akzeptor-Grenzfläche diffundieren, um dort in Elektronen und Löcher zu dissoziieren. Während die Excitondiffusionslänge in konjugierten Polymeren nur etwa 5-14 nm beträgt,<sup>[109-113]</sup> sind aber für eine effektive Absorption des gesamten einfallenden sichtbaren Lichts Schichtdicken von 100-300 nm erforderlich.<sup>[114]</sup> Ein nanophasensepariertes Material mit bikontinuierlicher Morphologie ist hierfür ideal, da so die Donor/Akzeptor-Grenzfläche maximiert wird und die Wege, die von den Excitonen zurückgelegt werden müssen, kleiner als ihre mittlere Diffusionslänge sind.

Eine ähnliche Morphologie ist auch für protonenleitende Materialien vorteilhaft, die als Membranen in Brennstoffzellen Anwendung finden. Die Morphologie nimmt Einfluss auf die Protonenleitfähigkeit,<sup>[115,116]</sup> die mechanische Festigkeit und die Wasseraufnahme der Polymermembran.<sup>[117]</sup> Dies zeigt sich zum Beispiel beim derzeit für diese Anwendung bedeutendsten Material Nafion®, bei dem die Lösung und ein erneutes Filmgießen zu einer um bis zu vier Größenordnungen kleineren Protonenleitfähigkeit führen kann.<sup>[118]</sup> Für eine gute Protonenleitfähigkeit sind kontinuierliche Perkolationswege für die Protonen und damit kontinuierliche Domänen eines protonenleitenden Materials erforderlich. Neben der polaren, protonenleitenden Phase ist aber auch eine unpolare Matrix wichtig, um die Quellung der Membran zu kontrollieren und mechanische Stabilität zu gewährleisten.<sup>[119]</sup>

Im Hinblick auf derartige Anwendungen sollen in dieser Arbeit amphiphile Conetzwerke aus einem Hochleistungspolymer hergestellt werden. Aromatische Polysulfone mit Ether-Bindungen wie Polysulfon (PSU) und Polyethersulfon (PES) sind bereits etabliert und gelten wegen ihrer herausragenden Eigenschaften als vielversprechende Materialien für medizinische Anwendungen oder als Rohrleitungen, Isolationsmaterial oder Anwendungen mit Lebensmittelkontakt.<sup>[120]</sup>



**Abbildung 9:** Aromatische Polysulfone. Polysulfon (PSU) und Polyethersulfon (PES).



## 2. Motivation und Zielsetzung

---

Da ihre Polymerhauptkette aus chemisch inerten, aromatischen Ether- und Sulfongruppen aufgebaut ist, sind lineare aromatische Polysulfone sehr stabil gegenüber Hydrolyse und sauren oder alkalischen Bedingungen. Auch bei Hochdruckdampf-, Säure-, Base-Exposition oder Behandlungen mit kochendem Wasser oder Salzlösungen findet keine Hydrolyse statt. Die hohe Oxidationsstufe der Schwefelatome und die resonanzstabilisierten aromatischen Ringe sorgen für Beständigkeit gegenüber Oxidation selbst bei hohen Temperaturen von 150-190 °C.<sup>[120]</sup> Auch gegenüber elektromagnetischer Strahlung<sup>[120,121]</sup> wie Mikrowellen, infrarotem und sichtbarem Licht besitzen sie eine gute Resistenz. Im Vergleich von PES und PSU ist PES vor allem gegenüber UV-Strahlung stabiler und hat ebenfalls eine bessere thermische und chemische Resistenz als PSU. Ein Vorteil von PSU gegenüber PES hingegen ist die geringere Wasseraufnahme aus der Luftfeuchtigkeit, da das Polymerrückgrat weniger hygroskopische Sulfongruppen enthält. Wegen der aliphatischen Isopropyl-Gruppe im Polymerrückgrat lässt sich PSU im Gegensatz zu PES, das nur in sehr polaren Lösungsmitteln wie *N*-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylacetamid und Dimethylsulfoxid löslich ist, auch in weniger polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Chloroform oder Dichlormethan lösen.<sup>[120]</sup> Dies ist für die Verwendung bei der Synthese von Conetzwerken sehr wichtig, weil einerseits ein gemeinsames Lösungsmittel mit dem Comonomer gefunden werden muss und andererseits *N*-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylacetamid und Dimethylsulfoxid sehr hohe Siedepunkte besitzen und daher schwer aus dem Netzwerk zu entfernen wären. Aus diesen Gründen fällt die Wahl für die unpolare Komponente der Netzwerke, die in dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert werden, auf Polysulfon.

Ziel ist die Synthese und Charakterisierung neuartiger Polysulfon-basierter amphiphiler Conetzwerke. Im Vergleich zu anderen, literaturbekannten Conetzwerken, die in der Regel aus einer weichen und einer harten<sup>[6]</sup> oder zwei weichen Polymerkomponenten aufgebaut sind, werden in dieser Arbeit Conetzwerke aus zwei Polymeren mit Glasübergangstemperaturen deutlich über RT synthetisiert und charakterisiert. Als zweite Komponente neben Polysulfon soll hier zunächst das bereits gut untersuchte und mehrfach in APCNs verwendete Polyhydroxyethylmethacrylat (PHEMA) verwendet und später Conetzwerke mit dem weicheren Polyhydroxyethylacrylat (PHEA) und PSU zum Vergleich synthetisiert werden.

## 2. Motivation und Zielsetzung

---

Ihre gute Quellbarkeit sowohl in polaren als auch unpolaren Lösungsmitteln macht die Nutzung von amphiphilen Conetzwerken als Template möglich. APCNs wurden bereits mit kleinen Molekülen wie Katalysatoren<sup>[96]</sup>, Biokatalysatoren<sup>[97,104]</sup> oder Wirkstoffen<sup>[36,37,49,100-102]</sup> beladen, sogar anorganische Nanopartikel<sup>[8,103]</sup> wurden darin *in situ* synthetisiert. Genaue Untersuchungen über die gerichtete Beladung jeweils einer spezifischen Phase im Netzwerk mit Gastmolekülen wurden jedoch noch nicht veröffentlicht. Für eine Nutzung der vorteilhaften Morphologie der Conetzwerke als Template für funktionelle Moleküle ist dies aber von großer Bedeutung. In dieser Arbeit soll deshalb PHEMA-*l*-PSU mit Modellsubstanzen beladen werden und die gerichtete Beladung jeweils einer spezifischen Phase nachgewiesen werden. Als Vorbereitung auf die Beladung sind Untersuchungen des Quellverhaltens der Conetzwerke in verschiedenen Lösungsmitteln erforderlich.

Außerdem sollen Conetzwerke mit Polyvinylbenzylphosphonsäure (PVBPA) als polare Komponente in PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerken synthetisiert und charakterisiert werden. Diese Conetzwerke sollen vor allem auch auf ihre Protonenleitfähigkeit hin untersucht werden. Mit PVBPA wurde ein phosphonsäurebasierter Protonenleiter gewählt, da diese im Gegensatz zu Sulfonsäure-basierten Materialien wie Nafion® nicht auf Betriebstemperaturen unterhalb des Siedepunkts von Wasser limitiert sind.

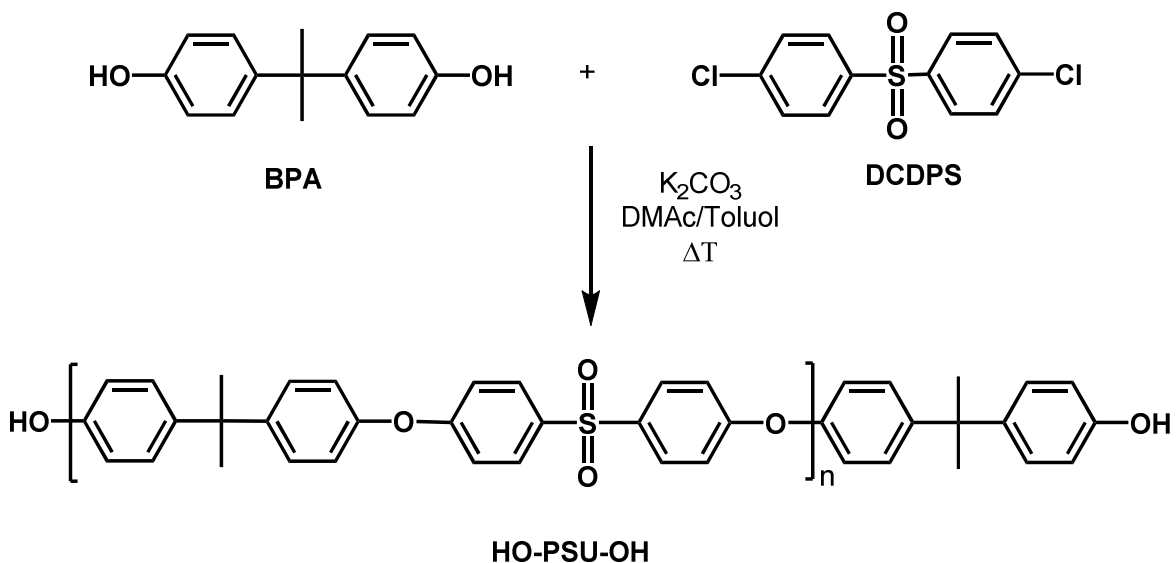
## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 PHEMA-*l*-PSU-Netzwerke

In diesem Kapitel wird die Synthese und Charakterisierung von PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerken beschrieben. Im Gegensatz zu den anderen, literaturbekannten amphiphilen Conetzwerken, die meist aus einer weichen Komponente<sup>[6]</sup> wie PIB<sup>[103]</sup> oder PTHF<sup>[90]</sup> und einer härteren oder sogar zwei weichen Komponenten<sup>[87]</sup> aufgebaut sind, besitzen sowohl das bereits in Hydrogelen und APCNs etablierte PHEMA als auch das Hochleistungspolymer PSU Glastemperaturen oberhalb der Raumtemperatur.

#### 3.1.1 Synthese

Für die Synthese der PHEMA-*l*-PSU-Netzwerke wurden zunächst Phenol-terminierte Polysulfone synthetisiert. Dies wurde durch eine nukleophile aromatische Substitutionsreaktion von Bisphenol A (BPA) und Dichlordiphenylsulfon (DCDPS) mit einem leichten Überschuss an BPA erreicht.



Schema 1: Synthese von Phenol-terminierten PSU-Makromeren.

Durch das Verhältnis der beiden Monomere BPA und DCDPS wurde das Molekulargewicht beeinflusst (Tabelle 1). Das theoretische Molekulargewicht lässt sich anhand der CAROTHERS-Gleichung berechnen. Geht man von einem 100 %igen Umsatz

### 3. Ergebnisse und Diskussion

aus, so ist eine Abweichung der tatsächlichen Molekulargewichte von den theoretisch berechneten festzustellen. Die Ausbeuten lagen zwischen 80 und 90 %, entsprechen allerdings nicht dem tatsächlichen Umsatz, da durch die zweifache Fällung Substanz verloren geht. Nimmt man allerdings einen Reaktionsumsatz von 98 % an, so stimmen die mit  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GPC bestimmten Molekulargewichte sehr gut mit den mit Hilfe der CAROTHERS-Gleichung berechneten theoretischen Werten überein, und Molekulargewichte für bestimmte Monomerverhältnisse lassen sich voraussagen. Der Fehler, der durch die leichte Erhöhung des Molekulargewichtsmittels  $M_n$  durch Abtrennung der niedermolekularen Fraktionen während der Fällung entsteht, wird hierbei vernachlässigt. Als Beispiel ist hier gezeigt, wie das theoretische Molekulargewicht für ein Monomerverhältnis von 1:1.107 (Probe CT120716) bei einem Umsatz von 98 % mit der CAROTHERS-Gleichung berechnet wird:

$$X_n = \frac{q + 1}{q + 1 - 2pq} = \frac{1/1.107 + 1}{1/1.107 + 1 - 2 \cdot 0.98 \cdot 1/1.107} = 14$$

$X_n$ : Polymerisationsgrad;  $q$ : Monomerverhältnis ( $q \leq 1$ );  $p$ : Umsatz

Der Polymerisationsgrad von 14 entspricht einem Molekulargewicht von  $6 \cdot 10^3$  g/mol.

**Tabelle 1: Erhaltene Molekulargewichte bei unterschiedlichen Monomerverhältnissen.**

Probenbezeichnung	PSU <sub>6000</sub> (CT120716)	PSU <sub>9000</sub> (CT121208)	PSU <sub>10000</sub> (CT120817a)
<b>Monomerverhältnis BPA:DCDPS</b>	1:1.107	1:1.068	1:1.052
<b><math>M_n</math>; GPC (RI, THF, PS-Standard)</b>	$6 \cdot 10^3$ g/mol	$9 \cdot 10^3$ g/mol	$10 \cdot 10^3$ g/mol
<b><math>M_w</math>; GPC (RI, THF, PS-Standard)</b>	$11 \cdot 10^3$ g/mol	$18 \cdot 10^3$ g/mol	$23 \cdot 10^3$ g/mol
<b><math>M_w/M_n</math> (RI, THF, PS-Standard)</b>	1.9	1.9	2.2
<b><math>M_n</math>; NMR</b>	$5 \cdot 10^3$ g/mol	$8 \cdot 10^3$ g/mol	$11 \cdot 10^3$ g/mol
<b><math>M_n</math>, CAROTHERS <math>p=100\%</math></b>	$9 \cdot 10^3$ g/mol	$13 \cdot 10^3$ g/mol	$17 \cdot 10^3$ g/mol
<b><math>M_n</math>, CAROTHERS <math>p=98\%</math></b>	$6 \cdot 10^3$ g/mol	$8 \cdot 10^3$ g/mol	$10 \cdot 10^3$ g/mol

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Der mittels GPC bestimmte Polydispersitätsindex lag, wie für eine Polykondensation typisch<sup>[1]</sup>, bei etwa 2.

Im MALDI-TOF-Spektrum werden mehrere Serien gezeigt. Daraus wird ersichtlich, dass bei der Polymerisation aufgrund von Backbiting-Reaktionen geringe Mengen an zyklischen Verbindungen gebildet werden. Die Signale der Kalium-Addukte der zyklischen Verbindungen sind im MALDI-TOF-Spektrum (Abbildung 10) mit Ellipsen markiert. Die anderen Signale resultieren aus den Kalium-Addukten der beidseitig Phenol-terminierten PSU-Ketten. Die Zyklen treten vor allem bei niedrigen Molekulargewichten bis etwa 3500 g/mol auf. Dies ist im Einklang mit KRICHELDORF et al., die die Bildung von Zyklen bei der PSU-Synthese nach unterschiedlichen Syntheserouten mit MALDI-TOF untersucht haben.<sup>[122]</sup> Für die Synthese der Netzwerke stellen die zyklischen Nebenprodukte kein Problem dar, da sie einfach durch Quellprozesse nach der Copolymerisation entfernt werden können.

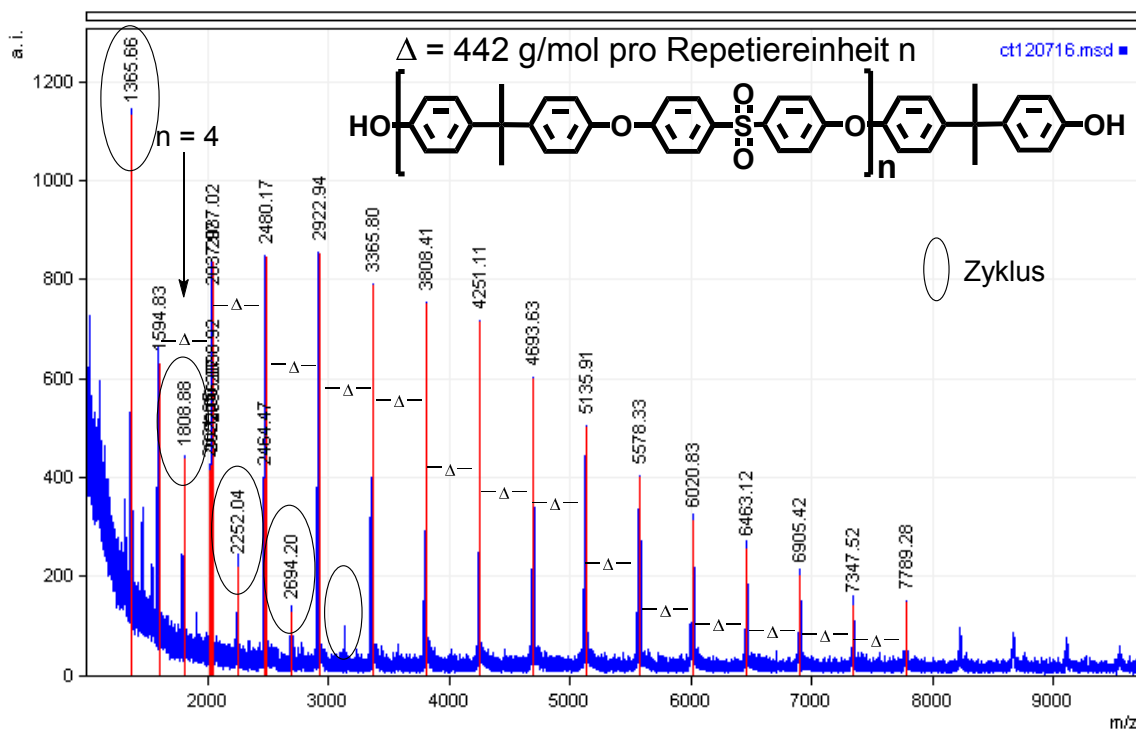


Abbildung 10: MALDI-TOF-Spektrum des Phenol-funktionalisierten PSU-Makromers PSU<sub>6000</sub> (CT120716;  $M_n$ , GPC:  $6 \cdot 10^3$  g/mol).

Das Molekulargewicht  $M_n$  wurde mit Hilfe der Signale der Endgruppen aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Abbildung 11) bestimmt. Hierbei ist zu beachten, dass das auf diese Weise

### 3. Ergebnisse und Diskussion

bestimmte Molekulargewicht aufgrund der vorliegenden Zyklen tendenziell höher ist als das tatsächliche.

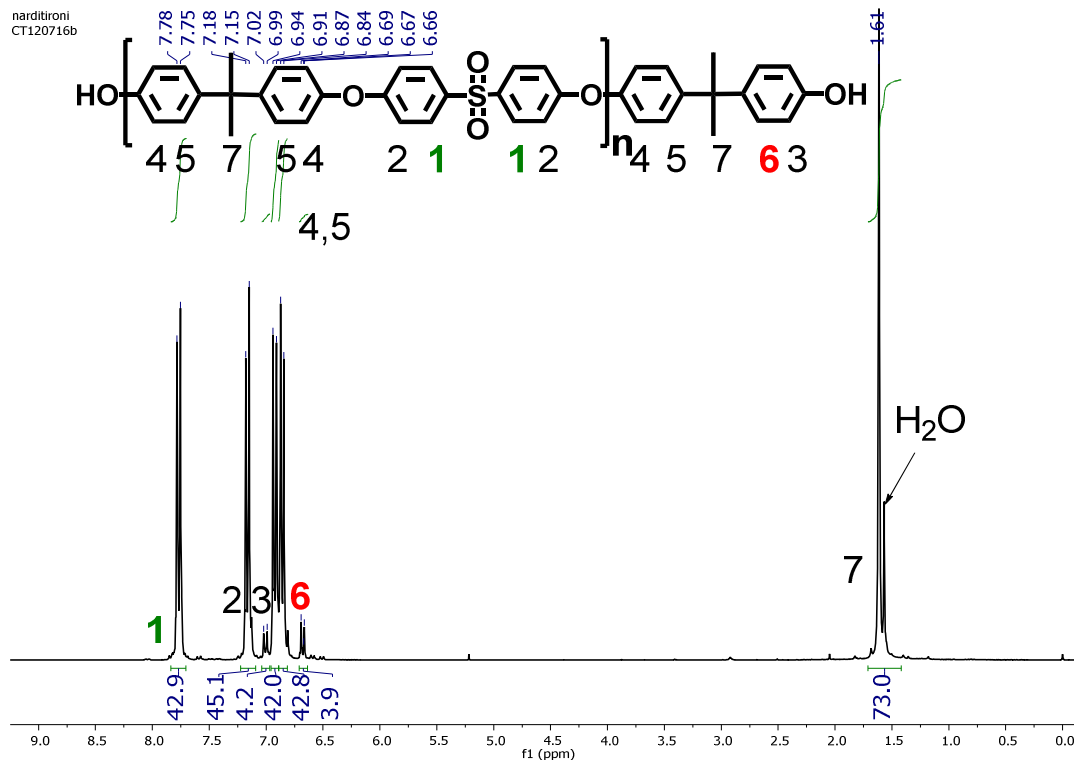


Abbildung 11:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des Phenol-funktionalisierten PSU-Makromers  $\text{PSU}_{6000}$  (CT120716;  $M_n$ , GPC:  $6 \cdot 10^3$  g/mol).

Für die Bestimmung des Molekulargewichtes  $M_n$ , NMR wurde das [Signal 6](#) der aromatischen Protonen der Phenol-Endgruppe bei 6.7 ppm und das [Signal 1](#) der aromatischen Protonen in der Kette bei 7.8 ppm verwendet. Da die Gruppen von [Signal 1](#) und [Signal 6](#) jeweils 2x2 Protonen besitzen, ergibt sich der Polymerisationsgrad  $X_n$  aus dem Verhältnis der Intensitäten der beiden Signale:  $X_n = \frac{I(1)}{I(6)}$ . Für das abgebildete Beispiel berechnet sich so ein Polymerisationsgrad von  $X_n = \frac{I(1)}{I(6)} = \frac{42,9}{3,9} = 11$ . Nach Addition der zusätzlichen BPA-Einheit am Kettenende ergibt sich ein Molekulargewicht von

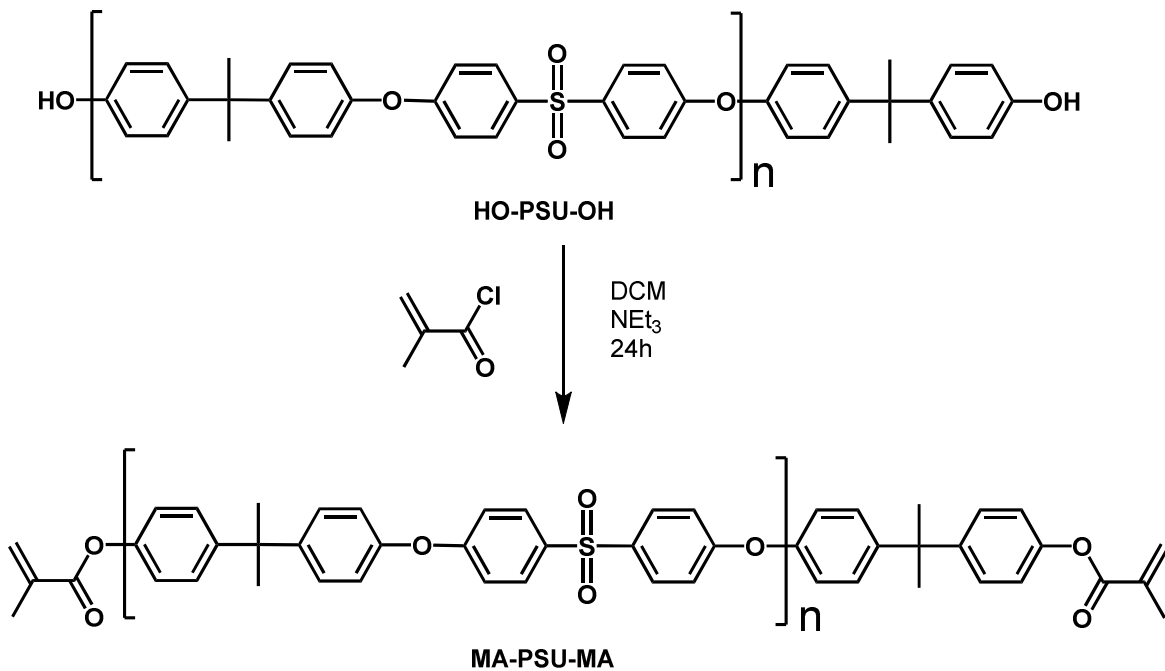
$$11 \cdot M_{\text{Repetiereinheit}} + M_{\text{BPA}} = 11 \cdot 442,53 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 225,32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 5100 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Damit ist das  $M_n$ , NMR etwas niedriger als  $M_n$ , GPC, aber im Rahmen der Genauigkeit der Methoden vergleichbar. Die anderen in Tabelle 1 aufgeführten Werte für  $M_n$ , NMR wurden auf dieselbe Weise ermittelt.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Um frei radikalisch weiterpolymerisierbare PSU-Telechele zu erhalten, ist eine Endfunktionalisierung der  $\alpha,\omega$ -Phenol-terminierten Polysulfone nötig. Diese wurden dazu mit Methacryloylchlorid umgesetzt, um Methacryloyl-funktionalisierte PSU-Makromere (MA-PSU-MA) zu erhalten (Schema 2).



Schema 2: Endfunktionalisierung von  $\alpha,\omega$ -Phenol-terminiertem Polysulfon mit Methacryloylchlorid.

Eine Funktionalisierung der Phenol-Enden mit Methacryloylchlorid kann mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Nach der Endfunktionalisierung erscheinen die Signale der olefinischen CH<sub>2</sub>-Gruppe und der CH<sub>3</sub>-Gruppe der Methacryloylgruppe im Spektrum (Abbildung 12, oben). Zur Bestimmung des Molekulargewichts der Methacryloyl-funktionalisierten Polysulfone wurden die Signale 8 der olefinischen CH<sub>2</sub>-Gruppe der Endgruppe bei 6.3 und 5.7 ppm sowie das aromatische Signal 1 der Polymerhauptkette bei 7.8 ppm verwendet. Die Ergebnisse dazu sind in Tabelle 2 dargestellt.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

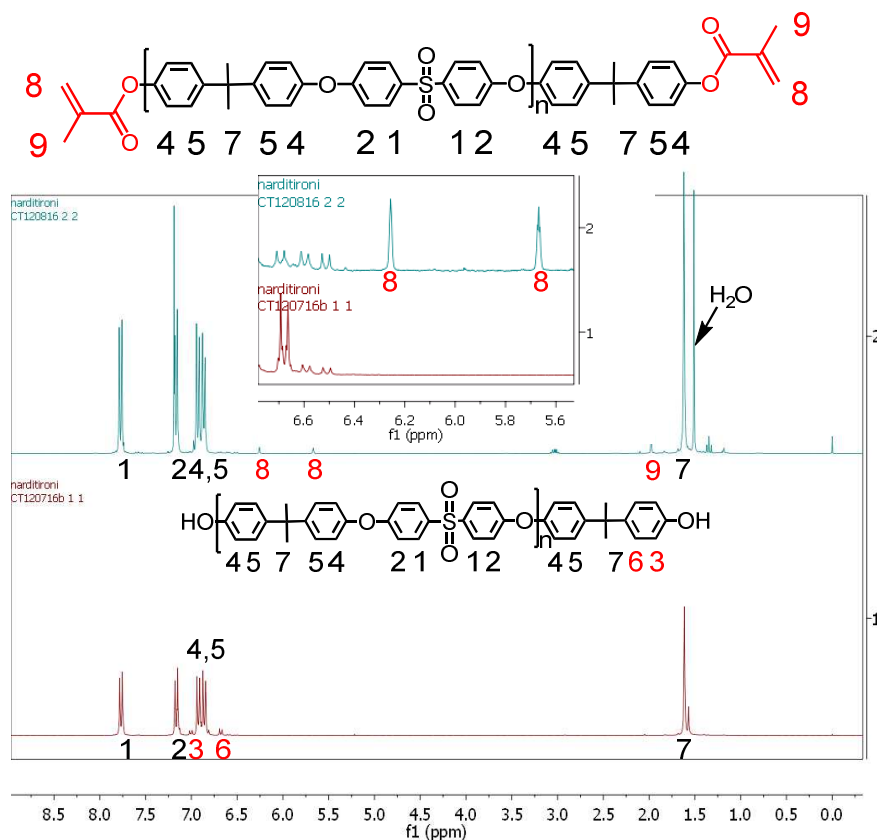


Abbildung 12: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz in CDCl<sub>3</sub>) des Methacryloyl-funktionalisierten PSU-Makromers CT120816.

Im MALDI-TOF-Spektrum (Abbildung 13) sind weder Signale von mono- oder unfunktionalisierten Ketten zu sehen. Stattdessen sind nur die Signale der doppelt endfunktionalisierten Ketten sowie der bereits im vorigen Reaktionsschritt der Polykondensation gebildeten Zyklen erkennbar (mit Ellipsen gekennzeichnet). Dies deutet auf eine quantitative Reaktion hin.

Die hergestellten und weiterverwendeten endfunktionalisierten Polysulfone und ihre mit GPC und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmten Molekulargewichte sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die leichte Erhöhung der Molekulargewichte und die geringere Polydispersität der Proben nach der Funktionalisierung kann durch die erneute Fällung der Polymere nach der Reaktion erklärt werden.



### 3. Ergebnisse und Diskussion

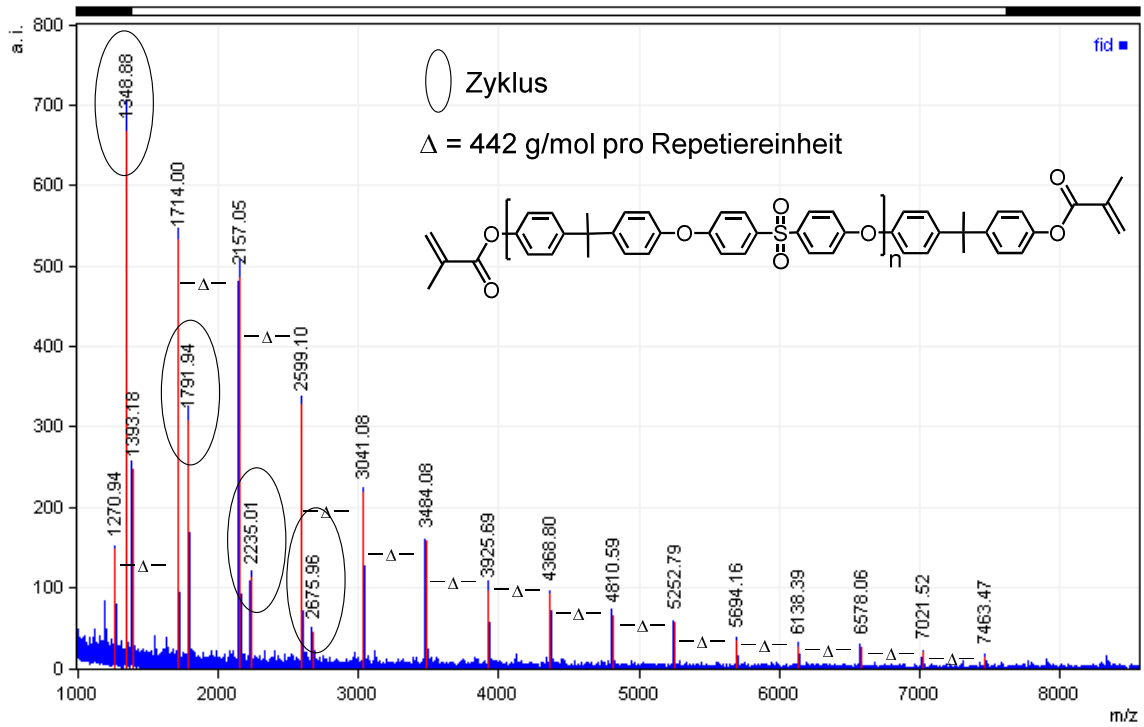


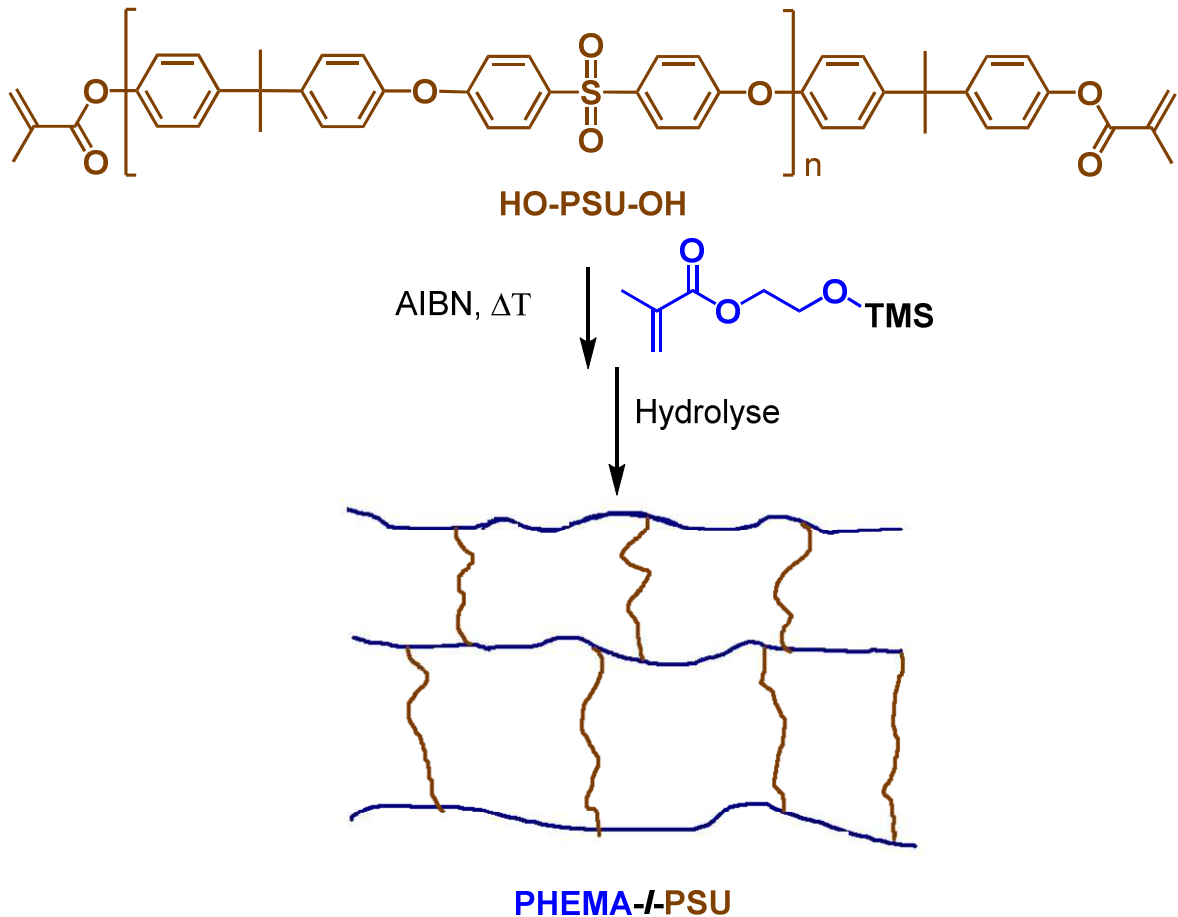
Abbildung 13: MALDI-TOF-Spektrum des Methacryloyl-funktionalisierten PSU-Makromers PSU<sub>7000</sub> (CT120816).

Tabelle 2: Gegenüberstellung der Molekulargewichte aus THF-GPC und <sup>1</sup>H-NMR der Phenol-terminierten Polysulfone und der daraus synthetisierten Methacryloyl-funktionalisierten Polysulfone.

	M <sub>n,GPC</sub> / g/mol	M <sub>w,GPC</sub> / g/mol	PDI	M <sub>n,NMR</sub> / g/mol	
CT120716	6·10 <sup>3</sup>	11·10 <sup>3</sup>	1.9	5·10 <sup>3</sup>	HO-PSU <sub>6000</sub> -OH
CT120816	7·10 <sup>3</sup>	13·10 <sup>3</sup>	1.9	4·10 <sup>3</sup>	MA-PSU <sub>7000</sub> -MA
CT121208	9·10 <sup>3</sup>	18·10 <sup>3</sup>	1.9	8·10 <sup>3</sup>	HO-PSU <sub>9000</sub> -OH
CT121213	9·10 <sup>3</sup>	17·10 <sup>3</sup>	2.0	11·10 <sup>3</sup>	MA-PSU <sub>9000</sub> -MA

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die amphiphilen Conetzwerke PHEMA-*l*-PSU wurden durch eine freie radikalische Copolymerisation der MA-PSU-MA-Telechele mit TMS-geschütztem Hydroxyethylmethacrylat (TMS-HEMA) dargestellt und als im Lösungsmittel THF gequollene, unlösliche Gele erhalten. Anschließend wurden die Silylgruppen durch saure Hydrolyse entfernt (Schema 3).



Schema 3: Synthese von PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerken.

#### 3.1.2 Netzwerkcharakterisierung

In diesem Unterkapitel werden verschiedene Methoden zur Bestimmung der Netzwerkzusammensetzung verglichen, die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse beschrieben und die Phasenseparation anhand von DSC-, TEM und AFM-Messungen diskutiert.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

#### 3.1.2.1 *Bestimmung der Netzwerkzusammensetzung*

Um die Zusammensetzung der Netzwerke zu ermitteln, wurden mehrere Methoden angewendet und die Ergebnisse miteinander verglichen. Zunächst wurden die Netzwerke extrahiert, die prozentuale Menge an Extrakt gravimetrisch bestimmt, die Zusammensetzung des Extraktes mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt und daraus die Zusammensetzung der Netzwerke begerechnet. Als weitere Methode wurde FTIR-Spektroskopie verwendet und die Zusammensetzung aus Intensitätsverhältnissen von charakteristischen Signalen der beiden Komponenten abgeschätzt. Als letzte Methode wurde die Festkörper- $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie angewendet.

#### **Bestimmung der Netzwerkzusammensetzung aus den Extrakten**

Die Netzwerke wurden drei Tage mit THF extrahiert. Das THF wurde jeden Tag ausgewechselt und die Extrakte getrocknet. Die gewichtsprozentuale Menge an Extrakt bezogen auf die gesamte Menge an Netzwerk wurde bestimmt und die Extrakte mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Bei Netzwerken mit theoretischen PSU-Anteilen von 30 bis 80 Gew.% lag die Menge an Extrakt zwischen 18 und 14 Gew.%.

Als Beispiel ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Extrakte des Netzwerkes mit der Zusammensetzung PSU:PHEMA 30:70 in Abbildung 14 gezeigt.

Aus den Intensitätsverhältnissen der aromatischen **Signale 1** der PSU-Einheiten bei 7.8 ppm und der aliphatischen  $\text{CH}_2$ -Signale **a** und **b** der PHEMA-TMS-Einheiten bei 4.0 und 3.8 ppm und dem prozentualen Anteil an Extrakten der Netzwerke nach Quellung in THF und Trocknen lässt sich der ungefähre im Netzwerk eingebaute PSU-Anteil ermitteln. Da im NMR-Spektrum keine Signale für die Methacryloyl-Endgruppen zu sehen sind, muss es sich beim PSU-Anteil der Extrakte hauptsächlich um Zyklen und nichtvernetzte Copolymere mit HEMA-TMS handeln. Außerdem gehören zu den extrahierbaren Komponenten, die nicht zum Netzwerk beitragen, HEMA-TMS-Homopolymere. Vinylgruppen von Monomerresten konnten NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Dies kann daran liegen, dass eventuelle Monomerreste bei unvollständigem Umsatz bei der Entfernung des Lösungsmittels ebenfalls entfernt wurden. Der dadurch entstehende Fehler führt zu tendenziell zu geringeren berechneten PSU-Anteilen im Netzwerk.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

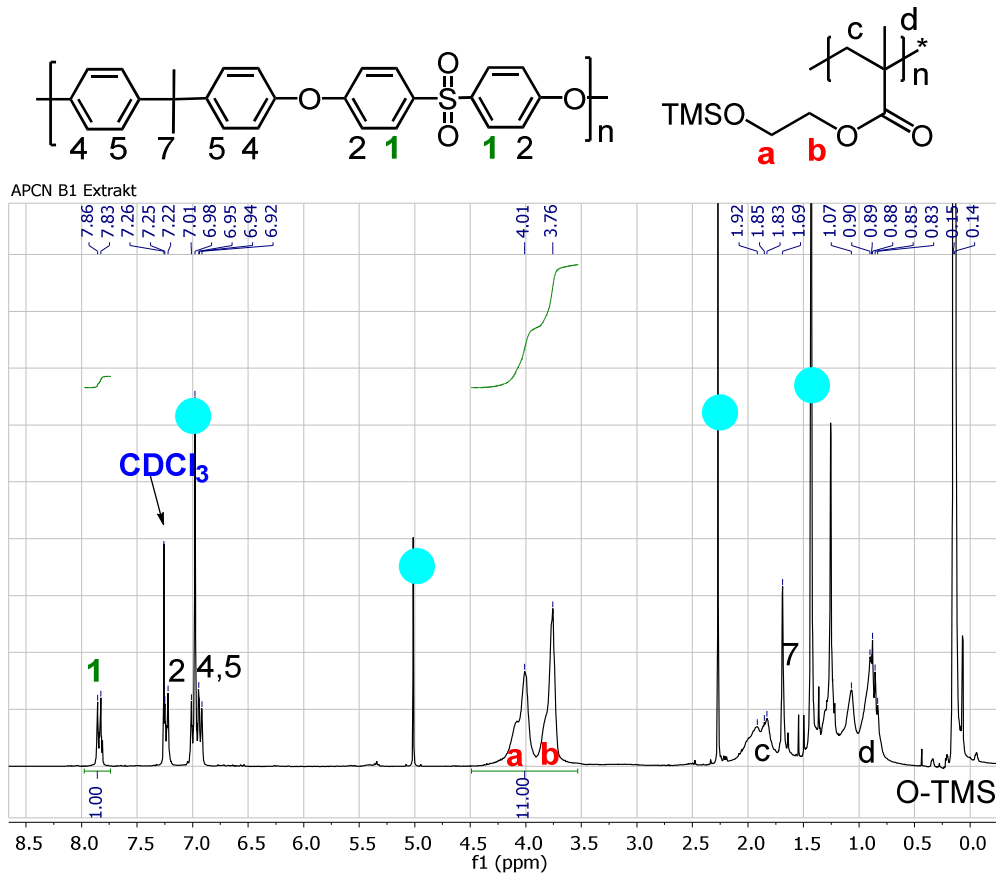


Abbildung 14:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der Extrakte des Netzwerkes PHEMA-TMS-I-PSU. Die mit einem hellblauen Punkt markierten Signale stammen vom im Lösungsmittel THF als Stabilisator enthaltenen Butylhydroxytoluol.

Die Berechnung des prozentualen PSU-Anteiles, der nicht vernetzt wurde, wird am Beispiel von PSU:PHEMA 30:70 gezeigt.

Aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Abbildung 15 wird mit Hilfe der Intensitäten der Signale 1 bei 7.8 ppm der PSU-Komponente und der Signale a und b der PHEMA- bzw. PHEMA-TMS-Komponente bei 4.0 und 3.8 ppm zunächst der molare PSU-Anteil  $\chi$  im Extrakt und daraus der massenprozentuale Anteil berechnet

$$\chi_{\text{PSU-Einheit im Extrakt}} = \frac{I(1)}{I(1) + I(a + b)} = \frac{1}{1 + 11} = 0.083$$

$$m\% \text{-Anteil PSU: } m\%_{\text{PSU im Extrakt}} = 100 \cdot \frac{M_{\text{PSU-Einheit}} \cdot \chi_{\text{PSU-Einheit im Extrakt}}}{M_{\text{PSU-Einheit}} + (1 - \chi_{\text{PSU-Einheit}}) \cdot M_{\text{HEMA}}}$$

$$= 100 \cdot \frac{442.53 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0.083}{442.53 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + (1 - 0.085) \cdot 130.14 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 7\%$$

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Dementsprechend liegt der PHEMA-Anteil bei 93 %.

Daraus kann wie folgt die Netzwerkzusammensetzung berechnet werden:

$$m\%_{PSU \text{ in Netzwerk}} = \frac{m\%_{PSU_{theor.}} - m\%_{PSU \text{ im Extrakt}} \cdot m\%_{Extrakt}}{100 \% - m\%_{PSU \text{ in Extrakt}}}$$

$$= \frac{30 \% - 7 \% \cdot 18 \%}{100 \% - 18 \%} = 35 \%$$

Der PSU-Anteil im Netzwerk beträgt in diesem Fall 35 %.

Die jeweils für die Berechnung verwendeten Werte und die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Der prozentuale Anteil von nicht vernetztem Material variiert mit dem eingesetzten PSU:PHEMA-Verhältnis in der Regel zwischen 10 und 20 Gew.%. Bei einem niedrigen PSU-Gehalt bestehen die Extrakte hauptsächlich aus HEMA-TMS-Oligomeren, während mit zunehmender eingesetzter PSU-Menge wie zu erwarten der extrahierbare PSU-Anteil zunimmt. Bei einem eingesetzten PSU:PHEMA-Verhältnis von 50:50 ist der (gewichtsprozentuale) Einbau der Reaktionskomponenten in das Netzwerk maximal; es bleibt ein extrahierbarer Rest von 11 %. Bei unvollständigem (und prozentual ungleichmäßigem) Einbau stimmen die theoretische und die tatsächliche Zusammensetzung der Netzwerke nicht überein. Die aus den Gewichten und NMR-Spektren der Extrakte berechnete jeweilige Zusammensetzung ist ebenfalls in Tabelle 3 zu finden.

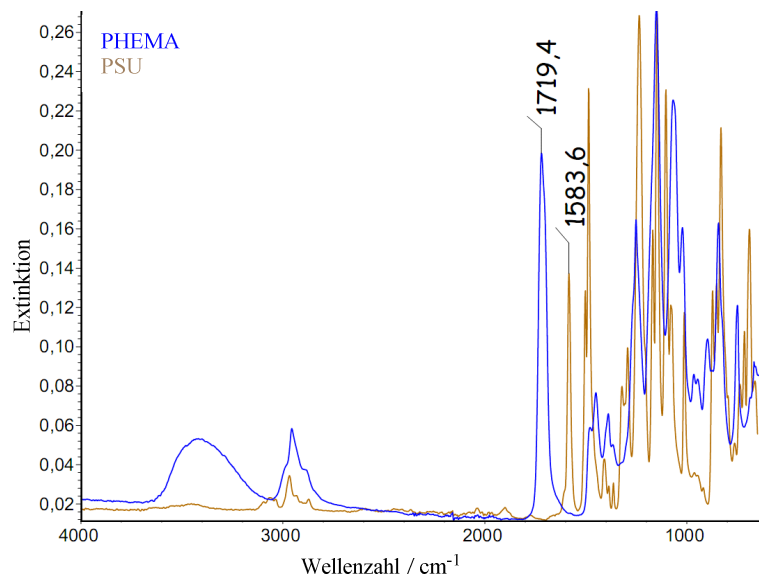
**Tabelle 3: Berechnung der Zusammensetzungen der PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerke.**

Zusammensetzung PSU:PHEMA	Extrakte / m%	PSU:PHEMA-Zusammensetzung der Extrakte (bestimmt aus NMR) / m%	Berechnete PSU:PHEMA- Netzwerk-Zusammensetzung
<b>30:70</b>	18	7:93	35:65
<b>40:60</b>	13	14:86	43:57
<b>50:50</b>	11	29:71	53:47
<b>60:40</b>	14	44:56	63:37
<b>70:30</b>	14	49:51	74:26
<b>80:20</b>	14	41:59	86:14

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### Bestimmung der Netzwerkzusammensetzung mittels FTIR-ATR-Spektroskopie

Des Weiteren wurden die Proben mit FTIR-ATR-Spektroskopie untersucht. Aus den Spektren wurden nach Abzug der Basislinie die relativen Intensitäten der Signale der Bande der C=O-Schwingung der Estergruppe der PHEMA-Segmente bei etwa  $1720\text{ cm}^{-1}$  und der aromatischen Bande bei  $1584\text{ cm}^{-1}$  von PSU bestimmt. Es wurde jeweils das Intensitätsverhältnis von Arom.(PSU)/C=O(PHEMA) berechnet. Diese Banden wurden gewählt, da sie mit keiner anderen der jeweils anderen Polymerkomponente überlappen, wie aus den IR-Spektren der Homopolymere (Abbildung 15) ersichtlich wird.



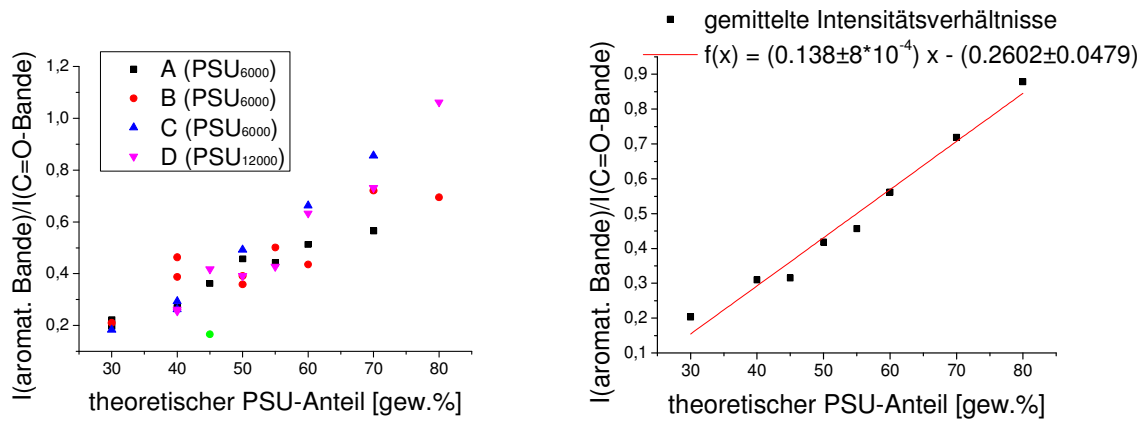
**Abbildung 15: FTIR-ATR-Spektren der beiden Homopolymere PHEMA (blau) und PSU (braun).**

Mit Hilfe einer Kalibrationsgeraden aus Blends bekannter Zusammensetzung können anschließend Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der APCNs gezogen und so eine Abschätzung des tatsächlichen PSU-Gehaltes in einem Netzwerk gemacht werden.

Wie anhand von Abbildung 16 links erkennbar ist, gibt es eine Streuung der Intensitätsverhältnisse von Arom.(PSU)/C=O(PHEMA) bei wiederholten Messungen von denselben Proben, die durch Inhomogenitäten innerhalb der einzelnen Netzwerke verursacht sein kann. Die Bildung der Mittelwerte der jeweiligen Werte der Intensitätsverhältnisse für einen theoretischen PSU-Anteil liefert einen annähernd linearen

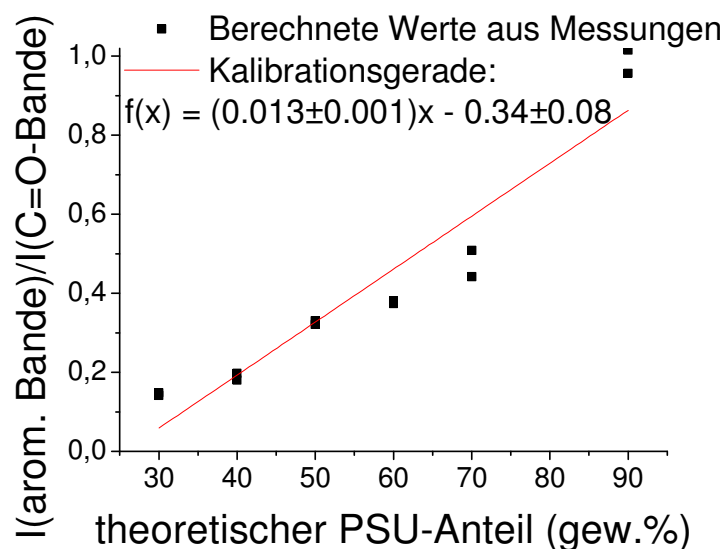
### 3. Ergebnisse und Diskussion

Zusammenhang zwischen Intensitätsverhältnis der Banden und theoretischem PSU-Anteil (Abbildung 16 rechts).



**Abbildung 16:** Intensitätsverhältnisse der arom. PSU-Bande zur CO-Bande in Abhängigkeit zum theoretischen PSU-Anteil der Proben. Links: Einzelne Proben, rechts: Mittelwerte.

Um aus diesen Werten die tatsächliche Zusammensetzung der Netzwerke bestimmen zu können, wurde eine Eichgerade aus den Spektren von Blends der Homopolymere mit definierter Zusammensetzung erstellt (Abbildung 17). Die mit Hilfe der Geradengleichung der Ausgleichsgeraden aus den Mittelwerten der Intensitätsverhältnisse ermittelten Werte für den tatsächlichen PSU-Gehalt sind in Tabelle 4 zusammengefasst.



**Abbildung 17:** Eichgerade zur Bestimmung der Zusammensetzung der PHEMA-l-PSU-Netzwerke.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Da die Blends nicht vollständig homogen sind, entstehen Fehler für die Eichgerade. Die Methode ist nicht für eine genaue Bestimmung der Netzwerkzusammensetzung geeignet, sondern eher für eine grobe Abschätzung.

Die Ergebnisse zeigen jedoch deutlich, dass der tatsächlich im Netzwerk eingebaute PSU-Anteil in der Regel signifikant höher ist als der theoretische (Tabelle 4). Die Gründe dafür werden auf S. 38 diskutiert.

**Tabelle 4: Mit IR-Spektroskopie abgeschätzte Zusammensetzung der Netzwerke.**

<b>PSU:PHEMA (Theor. Zusammensetzung)</b>	<b>PSU:PHEMA</b>
<b>30:70</b>	41:59
<b>40:60</b>	48:52
<b>45:55</b>	49:51
<b>50:50</b>	57:43
<b>55:45</b>	60:40
<b>60:40</b>	67:33
<b>70:30</b>	79:21
<b>80:20</b>	91:9

Als weitere Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung wurde die Festkörper-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie eingesetzt. Der Vorteil dieser Methode ist, dass hier die Bulk-Zusammensetzung bestimmt wird und nicht wie bei FTIR-Spektroskopie nur ein kleiner Teil an der Oberfläche der Probe untersucht wird. Die Zusammensetzung von APCNs kann an der Oberfläche von der Bulk-Zusammensetzung abweichen, da sich je nach verwendetem Material des Reaktionsgefäßes bzw. Oberfläche (z.B. Glas, Teflon, Polypropylen) bevorzugt eines der beiden Netzwerkkomponenten an der Grenzfläche anreichern kann.<sup>[123], [124]</sup>

Aufgrund der zu großen Anzahl konnten nicht alle synthetisierten Conetzwerke mit Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Es wurden stichprobenartig Proben mit unterschiedlichen theoretischen Zusammensetzungen ausgewählt und gemessen. Für ein Netzwerk mit einer theoretischen Zusammensetzung von 50:50 wird die Bestimmung der Zusammensetzung mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie beispielhaft gezeigt. Aus den <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Daten können das Signal der aromatischen Protonen der PSU-



### 3. Ergebnisse und Diskussion

Segmente bei etwa 7 ppm ( $I = 43\%$ ) und das Signal der OH- und OCH<sub>2</sub>-Gruppen der PHEMA-Segmente bei etwa 4 ppm ( $I = 27\%$ ) für die Berechnung verwendet werden.

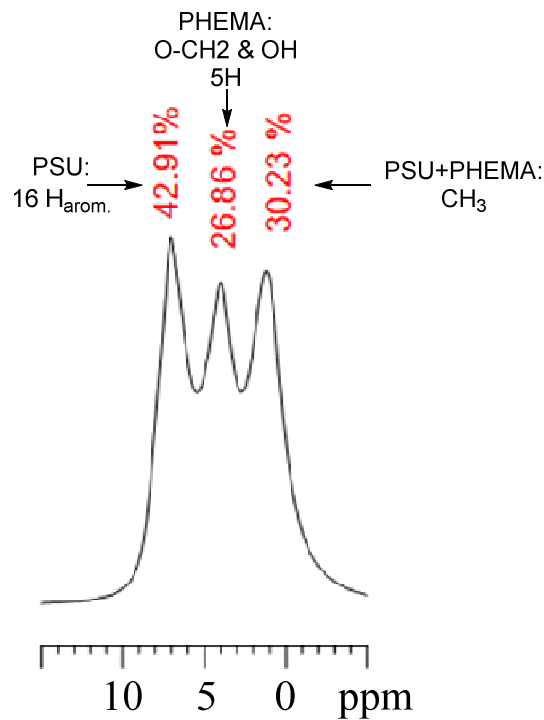


Abbildung 18: <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektrum von PHEMA-*l*-PSU (50/50). Die Intensitätsanteile wurden mit Deconvolution mit dem Programm DMfit bestimmt.

Das (molare) Verhältnis von PSU-Einheiten zu PHEMA ergibt sich aus den Intensitäten des aromatischen PSU-Signals und dem OH- und OCH<sub>2</sub>-Signal von PHEMA.

$$\text{PSU:PHEMA} = \frac{\text{PSU}}{\text{PHEMA}} = \frac{I(\text{aromat})/16}{I(\text{OCH}_2, \text{OH})/5} = \frac{43\%/16}{27\%/5} = 0.5$$

$$\frac{\text{PSU}}{\text{PHEMA}} = \frac{\text{molarer PSU - Anteil} \cdot M[\text{PSU - Einheit}]}{\text{molarer PHEMA - Anteil} \cdot M[\text{HEMA}]} = \frac{0.5 \cdot 442.83}{1 \cdot 130.14} = 1.7$$

63 % PSU, 37 % PHEMA

PSU:PHEMA = 63:37. Aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ergibt sich ebenfalls ein Verhältnis von 63:37.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

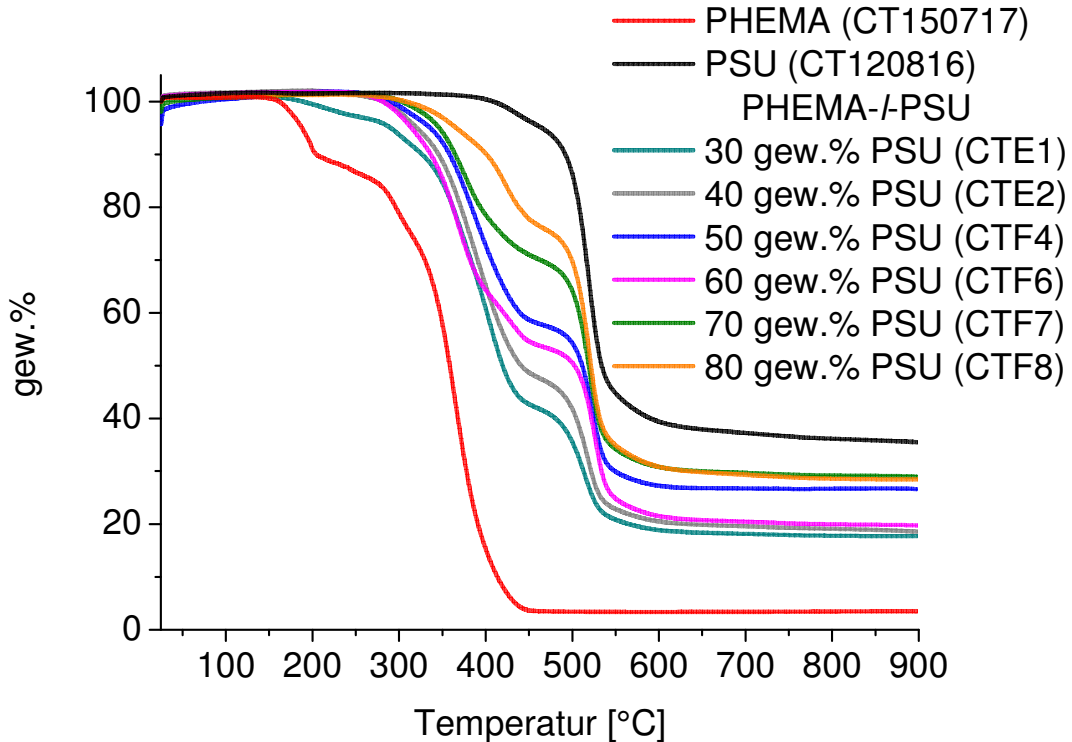
**Tabelle 5: Mit Festkörper-NMR-Spektroskopie ermittelte prozentuale Zusammensetzung der Netzwerke und Vergleich mit IR-Abschätzung.**

PSU:PHEMA (Zusammensetzung der Reaktionsmischung)	PSU:PHEMA Festkörper-NMR	PSU:PHEMA FTIR (Mittelwerte aus Probenreihen A,B,C und D)
30:70	39:61 (Probe: CTE1)	41:59
40:60	44:56 (Probe: CTF2)	48:52
50:50	48:52 (Probe: CTF4) 63:37 (Probe: CTA4)	57:43
60:40	56:44 (Probe: CTF6)	67:33
70:30	61:39 (Probe: CTF7)	79:21
80:20	76:24 (Probe: CTF8)	91:9

Die mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie (Tabelle 5) bestimmten Zusammensetzungen der PHEMA-/PSU-Netzwerke stimmen deutlich besser mit den Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen überein als die mit FTIR-Spektroskopie oder aus den Extrakten abgeschätzten. Aufgrund der bereits oben diskutierten Fehler der anderen Methoden wird davon ausgegangen, dass die mit Festkörper-NMR-Spektroskopie bestimmten Werte der Realität am nächsten kommen, da hier das Bulk-Material direkt untersucht wird. Bei geringem PSU-Anteil (<50 Gew.%) in der Reaktionsmischung werden Netzwerke mit erhöhtem PSU-Anteil erhalten. Vermutlich werden aufgrund der geringeren Vernetzermenge mehr PHEMA-Homopolymerketten gebildet, die nach der Vernetzung ausgewaschen werden. Bei einem höheren PSU-Anteil (>50 Gew.%) in der Reaktionsmischung ist der PSU-Anteil im Netzwerk tendenziell kleiner als der in der Reaktionsmischung.

#### 3.1.2.2 Thermogravimetrische Untersuchungen

In den PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerken konnten mittels thermogravimetrischer Analyse zwei Abbaustufen beobachtet werden (Abbildung 19).



**Abbildung 19: TGA-Kurven (gemessen unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre, Heizrate: 10 K/min) der PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerke und der Homopolymere PSU und PHEMA.**

Bei PHEMA-Homopolymer und dem Conetzwerk mit dem höchsten PHEMA-Anteil wurde ein zusätzlicher Gewichtsverlust detektiert, der bereits bei Temperaturen deutlich unter 200 °C begann. Dies könnte der Verlust von Wasser sein, das sich in die Probe eingelagert hatte. Ab 200 °C beginnt der Abbau der PHEMA-Hauptkette, der zunächst mit der Depolymerisation unter Bildung des Hauptprodukts HEMA anfängt.<sup>[125]</sup> Die Wendepunkte des Abbaus der PHEMA-Komponente liegen beim Homopolymer bei 363 °C und für die Conetzwerke zwischen 368 und 421 °C. Oberhalb von 400 °C beginnt die Zersetzung der PSU-Phase. Hierbei wird die Hauptkette unter Spaltung der Bindungen zwischen der Sulfongruppe und dem benachbarten aromatischen Ring abgebaut.<sup>[126]</sup> Der Wendepunkt der Abbaustufe liegt bei allen Proben zwischen 514 und 526 °C. Die Wendepunkte sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 6:** TGA-Abbaustufen (Wendepunkte) der Homopolymere und PHEMA-*l*-PSU-Netzwerke. Die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt.

Probe	Wendepunkte der Abbaustufen / °C		
	(Gew.-prozentualer Abbau)		
<b>PSU-Homopolymer (CT120816)</b>			526 °C (67 %)
<b>PHEMA-Homopolymer (CT150717)</b>	195 °C (12 %)	363 °C (85 %)	
<b>PHEMA-<i>l</i>-PSU</b>			
<b>30 Gew.% PSU (CTE1)</b>	217 (4 %)	403 (55 %)	514 (25 %)
<b>40 Gew.% PSU (CTF2)</b>	-	390 (54 %)	519 (29 %)
<b>50 Gew.% PSU (CTF4)</b>	-	386 (46 %)	524 (33 %)
<b>60 Gew.% PSU (CTF6)</b>	-	368 (48 %)	525 (34 %)
<b>70 Gew.% PSU (CTF7)</b>	-	377 (32 %)	520 (42 %)
<b>80 Gew.% PSU (CTF8)</b>	-	421 (5 %)	520 (8 %)

#### 3.1.2.3 Phasenseparation (DSC, TEM, AFM)

In binären Polymerblends kann anhand der Glasübergangstemperaturen festgestellt werden, ob die Blends mischbar, partiell mischbar (kompatibel) oder nicht mischbar sind. Liegt ein Einphasensystem vor, tritt eine üblicherweise breite Glasübergangsregion zwischen den Glasübergängen der Homopolymere auf. In kompatiblen Blends können zwei  $T_g$ -Werte bestimmt werden, die von der Blendzusammensetzung abhängen. Unmischbare Blends zeigen zwei Glasübergänge, deren Werte denen der reinen Homopolymere entsprechen.<sup>[127,128]</sup>

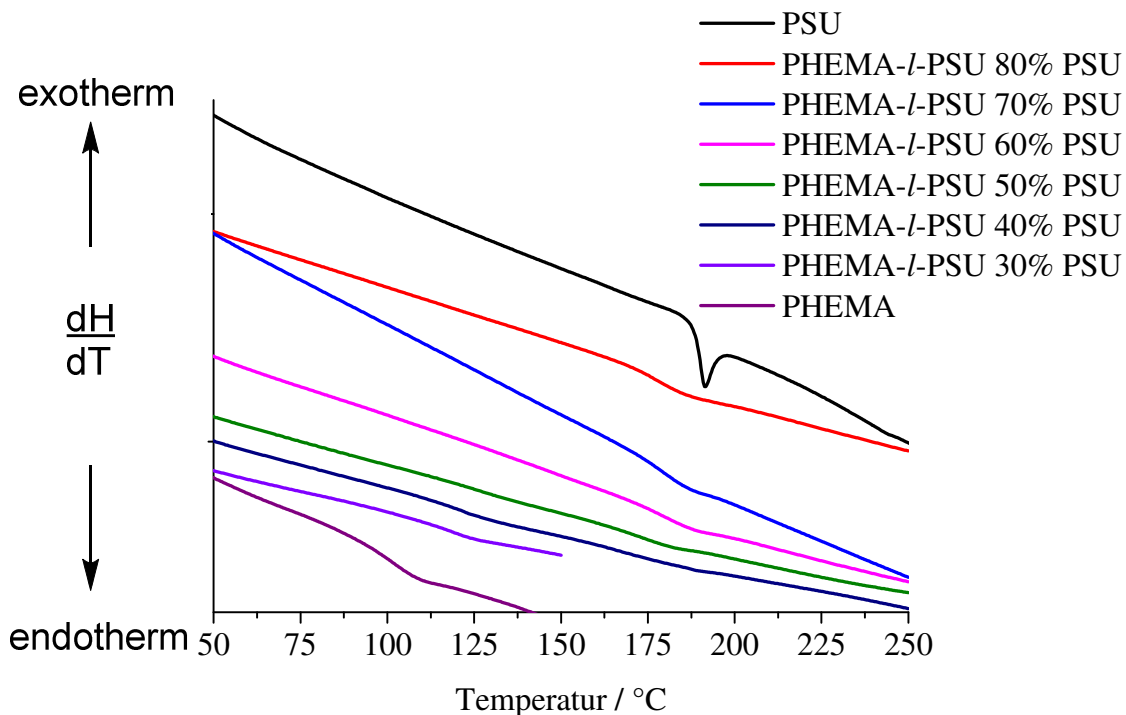
In APCNs lässt sich die durch die Inkompatibilität der beiden Polymerkomponenten bedingte Phasenseparation ebenfalls durch das Vorhandensein von zwei Glasübergangstemperaturen nachweisen.<sup>[6]</sup> Dabei entsprechen die jeweiligen Glasübergangstemperaturen denen der zugehörigen Homopolymere. Von den Vorläufer-PSU-Makromeren lagen die Glasübergangstemperaturen bei Standardmessbedingungen (Heiz- und Kühlrate 10 K/min; Bestimmung des Glaspunktes aus der zweiten Aufheizkurve) zwischen 170 und 180 °C. Sowohl bei kommerziell erhältlichem PHEMA-Homopolymer als auch bei selbst synthetisierten konnte kein  $T_g$  beobachtet werden. Auch

### 3. Ergebnisse und Diskussion

bei den PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerken wurden unter den Standardmessbedingungen keine Glasübergangstemperaturen beobachtet.

Für die Bestimmung der Glasübergangstemperatur ist es vorteilhaft, eine höhere Heizrate zu verwenden, da das Wärmeflussignal mit der Änderung der Wärmekapazität während des Glasübergangs dabei verstärkt wird. Die Verstärkung des Rauschens ist dabei sehr gering, wodurch die Sensitivität erhöht wird.<sup>[129]</sup>

Um die Glasübergänge besser sichtbar zu machen, wurde zunächst eine höhere Heizrate von 20 K/min gewählt, anschließend wurde zusätzlich die Kühlrate auf 20 K/min erhöht. Dies brachte allerdings keinen Erfolg. Erst bei einer Reduzierung der Kühlrate auf 1 K/min in Kombination mit einer Heizrate von 20 K/min konnte für die meisten Conetzwerke zumindest ein  $T_g$  beobachtet werden (Abbildung 20 und Tabelle 7).



**Abbildung 20:** DSC-Kurven (zweite Aufheizkurven) von PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerken mit unterschiedlichen PSU-Anteilen, PHEMA- und PSU-Homopolymeren. Heizrate: 20 K/min; Kühlrate: 1 K/min.

Bei den hier gewählten DSC-Messungen handelt es sich um eine dynamische Messmethode. Es wird so schnell vorgegangen, dass die Probe nicht die Möglichkeit hat, den Gleichgewichtszustand zu erreichen.<sup>[130]</sup> Aus diesem Grund ist der ermittelte  $T_g$ -Wert von der Kühl- und der Heizrate abhängig.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Durch niedrigere Kühlraten verschieben sich Glasübergänge in der Regel zu niedrigeren Temperaturen, da das System mehr Zeit hat, um den Gleichgewichtszustand einzunehmen.<sup>[131]</sup> Höhere Heizraten hingegen führen zu höheren  $T_g$ -Werten.<sup>[129]</sup> Um die Glasübergangstemperatur der PSU-Phase mit dem des Homopolymers vergleichen zu können, wurde dieses ebenfalls unter den veränderten Bedingungen gemessen. Der Glaspunkt vom PHEMA-Homopolymer lag bei 100 °C und für das PSU-Makromer lag dieser bei 187 °C.

**Tabelle 7: Mit DSC (20 K/min Heiz- und 1 K/min Kühlrate) bestimmte Glasübergangstemperaturen von PHEMA-*l*-PSU<sub>7000</sub>, PHEMA- und PSU-Homopolymer.**

Probe	$T_g / ^\circ\text{C}$
PHEMA-Homopolymer	100
PHEMA- <i>l</i> -PSU (30 % PSU)	120 / -
PHEMA- <i>l</i> -PSU (40 % PSU)	122 / 178
PHEMA- <i>l</i> -PSU (50 % PSU)	- / 173
PHEMA- <i>l</i> -PSU (60 % PSU)	- / 180
PHEMA- <i>l</i> -PSU (70 % PSU)	- / 178
PHEMA- <i>l</i> -PSU (80 % PSU)	- / 177
PSU-Homopolymer (CT120816)	187

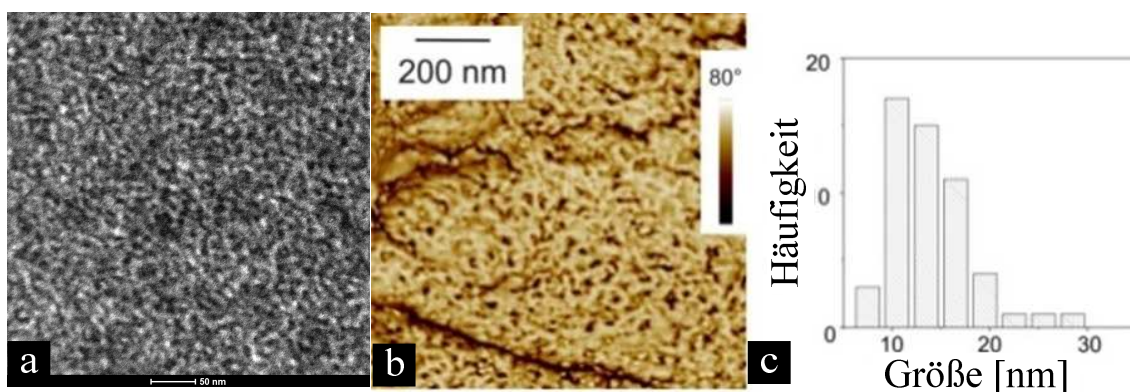
Für die Conetzwerke mit theoretischen PSU-Gehalten von mindestens 40 Gew.% ist jeweils ein Glaspunkt zwischen 173 bis 180 °C zu beobachten (siehe Tabelle 7). Während die Glasübergangstemperatur der PHEMA-Komponente in den Conetzwerken mit 120 °C um etwa 20 °C höher ist als die unter denselben Messbedingungen bestimmte Glasübergangstemperatur für frei radikalisch hergestelltes PHEMA-Homopolymer, ist die der PSU-Phase mit 173-180 °C im Schnitt um etwa 10 °C niedriger als die des Homopolymers. Die Glasübergangstemperaturen haben sich also leicht aneinander angepasst, was für eine gewisse Kompatibilität der beiden Polymerkomponenten spricht.<sup>[127,128]</sup>

Mit abnehmendem PSU-Gehalt im Conetzwerk wird die in der DSC-Kurve beobachtete Stufe des Glasübergangs schwächer, bis sie schließlich bei einem theoretischen PSU-Gehalt von 30 Gew.% gar nicht mehr zu erkennen ist. Bei dieser Zusammensetzung ist nur ein Glasübergang bei 120 °C zu beobachten.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Wegen der nicht so starken Ausprägung der Übergänge konnten nur bei der Probe mit 40 Gew.% PSU beide Glasübergänge mit DSC-Messungen beobachtet werden. Jedoch zeigen auch die anderen Ergebnisse, bei denen jeweils ein  $T_g$  in demselben Temperaturbereich wie der des Homopolymeren einer der beiden Komponenten detektiert werden konnten, dass in den Conetzwerken eine Phasenseparation zwischen PHEMA und PSU vorliegt. Die leichte Anpassung der Glasübergangstemperaturen der beiden Komponenten aneinander deutet allerdings auch auf die Existenz von Mischphasen hin.

Die Phasenseparation eines PHEMA-*l*-PSU<sub>7000</sub>-Conetzwerkes mit einem theoretischen PSU-Gehalt von 50 Gew.% wurde auch mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht. In den TEM- und AFM-Aufnahmen (Abbildung 21a und b) ist eine Phasenseparation im Nanometerbereich erkennbar. Die Domänengröße zum einen wurde aus dem TEM-Bild über Fouriertransformation bestimmt, zum anderen durch Ausmessen der dunklen Domänen (Histogramm in Abbildung 21c rechts) im AFM-Bild. Mit beiden Methoden liegt die bestimmte Domänengröße zwischen 5 und 20 nm. Aus dem TEM-Bild wurde eine Langperiode von 10-20 nm bestimmt. Dies entspricht einer Domänengröße von 5-10 nm. Die aus dem AFM-Bild ausgemessene Domänengröße liegt zwischen 10 und 20 nm. Da bei der AFM-Messung die PHEMA-Domänen an der Oberfläche durch Feuchtigkeit aus der Luft leicht angequollen können, während die TEM-Messungen im Vakuum durchgeführt werden, erscheinen sie im AFM tendenziell größer.



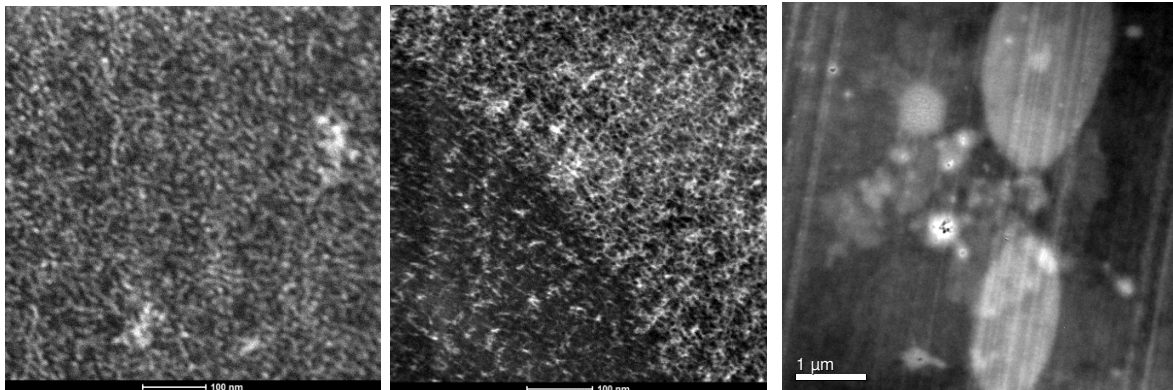
**Abbildung 21: Bilder von PHEMA-*l*-PSU<sub>7000</sub>-Conetzwerken (Theoretische Zusammensetzung PSU:PHEMA 50:50).**

**a: TEM-Aufnahme (HAADF) von mit Wolfrumphosphorsäure angefärbten Proben.  
b: AFM-Phasenkontrast-Aufnahme (1 µm x 1 µm). Die länglichen braunen Streifen sind durch die Topographie bedingt (Stufen). Die ausgemessenen Domänengrößen der dunklen Bereiche sind im Diagramm a zu sehen.**

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Es wurden TEM-Bilder von Netzwerken mit anderem Molekulargewicht des PSU-Telechels aufgenommen, um den Einfluss auf die Domänengröße zu untersuchen. Bei den Bildern eines PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerkes mit einem PSU-Telechel von  $9 \cdot 10^3$  g/mol wurde (PSU<sub>9000</sub>) nicht die erwartete Vergrößerung der Domänen beobachtet. Die Langperiode lag mit ungefähr 11 nm in derselben Größenordnung wie bei dem Netzwerk mit PSU<sub>7000</sub>. Stellenweise wurden bei dieser Probe auch Entmischungen mit Domänen im Mikrometerbereich beobachtet. Die TEM-Aufnahmen sind in Abbildung 22 zu sehen.



**Abbildung 22:** HAADF-TEM-Aufnahmen von PHEMA-*l*-PSU-Netzwerken, angefärbt mit Wolframphosphorsäure. Links: PHEMA-*l*-PSU<sub>7000</sub> (Probe: CTA4), Mitte: PHEMA-*l*-PSU<sub>9000</sub> (Probe: CTD4), rechts: Entmischungen im Mikrometerbereich bei PHEMA-*l*-PSU<sub>9000</sub>.

Dass nun entgegen den anfänglichen Erwartungen kein deutlicher Unterschied in den Domänengrößen bei der Verwendung von PSU<sub>7000</sub> und PSU<sub>9000</sub> festgestellt werden konnte, könnte daran liegen, dass der Molekulargewichtsunterschied nicht groß genug ist.

Um ein deutlich höheres Molekulargewicht der PSU-Telechele und eine engere Molekulargewichtsverteilung zu erreichen und damit die Domänen besser kontrollieren zu können, wurden die höhermolekularen Fraktionen abgetrennt.



### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1.3 Herstellung von Netzwerken mit hohen Molekulargewichten des PSU-Makromers

Um PSU mit möglichst hohem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung zu erhalten, wurden zwei Methoden an vergleichbaren Proben untersucht: SOXHLET-Extraktion und inverse Fällung. Für die SOXHLET-Extraktion wurde die Originalprobe ( $M_{n, GPC} = 8000$  g/mol; PDI = 2.2) mit Ethylacetat, Toluol und schließlich Chloroform extrahiert. Nachdem die ersten beiden niedermolekularen Fraktionen 1 und 2 entfernt waren, wurde Fraktion 3 erneut mit Ethylacetat, Toluol und schließlich Chloroform extrahiert. Damit konnte das mittlere Molekulargewicht  $M_n$  von 8000 auf 12000 g/mol erhöht und die Molekulargewichtsverteilung von 2.2 auf 1.9 verengt werden. Die jeweiligen GPC-Daten sind in Tabelle 8 aufgeführt.

**Tabelle 8: GPC-Ergebnisse der verschiedenen durch SOXHLET-Extraktion und inverse Fällung aufgetrennten Fraktionen.**

Fraktion	SOXHLET-Extraktion CT140310			Inverse Fällung CT120817a		
	$M_n$ (GPC) / g/mol	PDI	Menge / g	$M_n$ (GPC) / g/mol	PDI	Menge / g
Startmaterial	$8 \cdot 10^3$	2.2	(15.6)	$11 \cdot 10^3$	2.2	(15.8)
1	$4 \cdot 10^3$	1.9	0.25	$19 \cdot 10^3$	1.9	(10.3)
2	$3 \cdot 10^3$	1.6	0.55	$8 \cdot 10^3$	2.3	(1.5)
3	$8 \cdot 10^3$	2.3	(14.4)	$3 \cdot 10^3$	3.0	2.4
4	$3 \cdot 10^3$	1.6	0.6	<b><math>28 \cdot 10^3</math></b>	<b>1.4</b>	<b>4.6</b>
5	$5 \cdot 10^3$	2.3	2.7	$19 \cdot 10^3$	1.4	2.5
6	<b><math>12 \cdot 10^3</math></b>	<b>1.9</b>	<b>11.4</b>	$12 \cdot 10^3$	1.4	2.6
7	-	-	-	$6 \cdot 10^3$	1.9	0.95

Als effizientere Methode im Vergleich zu SOXHLET-Extraktion erwies sich die inverse Fällung. Durch schrittweise Zugabe des Fällungsmittels Methanol zu einer Lösung des Ausgangspolymers ( $M_{n, GPC} = 11000$  g/mol; PDI = 2.2) in Chloroform wurden nacheinander verschiedene Fraktionen ausgefällt, wobei das hochmolekulare PSU zuerst ausfiel. Die ersten beiden Fraktionen wurden wiedervereinigt und nochmals in einem zweiten Durchgang fraktioniert. Dadurch konnte eine Fraktion mit einem

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Molekulargewicht von  $M_{n, GPC} = 28000$  g/mol und einem PDI von 1.4 erhalten werden (siehe Tabelle 8).

Mit den so erhaltenen PSU mit Molekulargewichten von 19000 und 28000 g/mol wurden Netzwerke hergestellt. Im Vergleich zu den vorher beschriebenen Netzwerken mit PSU<sub>7000</sub> und PSU<sub>9000</sub> ist bei gleichbleibender theoretischer gewichtsprozentualer Zusammensetzung der molprozentuale Vernetzeranteil deutlich geringer. Dies führte dazu, dass bei der Verwendung von PSU<sub>19000</sub> die Netzwerke bei einem gewichtsprozentualen PSU-Anteil unter 40 nicht ausreichend vernetzt wurden und deshalb löslich waren. Bei PSU<sub>28000</sub> waren die Netzwerke erst ab PSU-Anteilen von 70 Gew.% ausreichend vernetzt.

Die Netzwerke PHEMA-*l*-PSU<sub>19000</sub> 50:50 und PHEMA-*l*-PSU<sub>28000</sub> 70:30 wurden mit SAXS untersucht, um festzustellen, ob die Verengung der Molekulargewichtsverteilung zu geordneteren Strukturen geführt hat. Jedoch konnte diese Entwicklung nicht nachgewiesen werden.

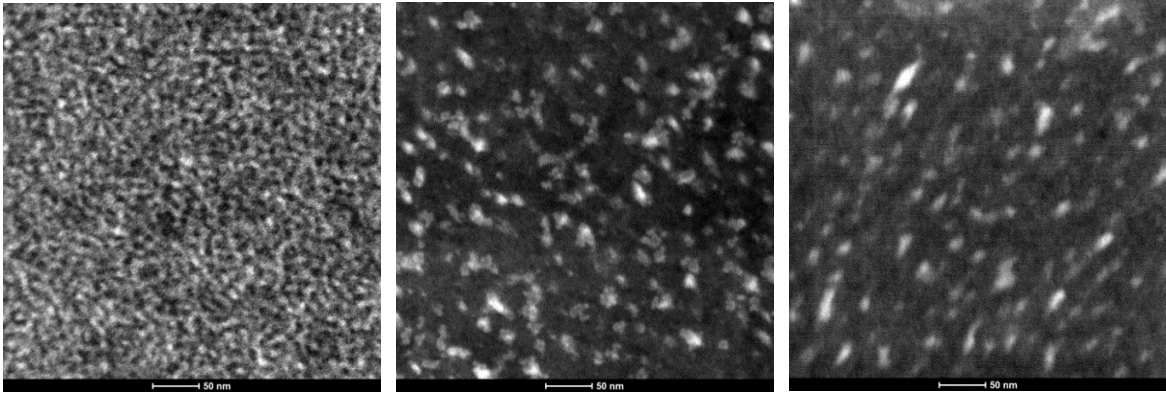
Des Weiteren wurden TEM-Bilder aufgenommen, um zu überprüfen, ob die Domänengröße sich wie erwartet auf Grund der längeren Ketten vergrößert hat.

Die aus den TEM-Bildern abschätzbare Domänengröße hat sich etwa verdoppelt (Abbildung 23). Die über Fouriertransformation bestimmte Langperiode lag für das Netzwerk mit PSU<sub>7000</sub> und 50 Gew.% PSU bei 10-20 nm, die Domänengröße entsprechend bei 5-10 nm. In den Netzwerken mit höhermolekularem PSU waren die Domänen unregelmäßiger, sodass Fouriertransformationen der Bilder nicht zur Größenbestimmung verwendet werden konnten. Aus diesem Grund wurden jeweils etwa 100 der weiß erscheinenden PHEMA-Domänen mit dem Programm ImageJ ausgemessen. Bei einer angenommenen Kreisfläche ergab sich für die Probe mit PSU<sub>19000</sub> und 50 Gew.% PSU (CTX1) ein Durchmesser von  $13.3 \pm 11.1$  nm. Bei der Probe mit PSU<sub>28000</sub> und 70 Gew.% PSU lag der Durchmesser bei  $13.7 \pm 9.6$  nm. Die Vergrößerung der PHEMA-Domänen ist bei einem Sprung im PSU-Molekulargewicht von 19000 auf 28000 g/mol also relativ gering. Es ist gut möglich, dass aufgrund des geringeren Vernetzungsgrades freie Kettenenden einen größeren Einfluss auf die Strukturbildung haben und es deshalb zu unregelmäßigen Domänen kommt. Es scheint außerdem, dass beim höhermolekularen PSU von 19000 und 28000 g/mol (Proben CTX1 und CTX3) die PHEMA-Domänen (weiß) in einer kontinuierlichen PSU-Matrix verteilt sind, während bei PSU<sub>7000</sub> beide Phasen

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

kontinuierlich erscheinen. Da es sich hierbei aber um zweidimensionale Aufnahmen handelt, ist eine definitive Aussage über die dreidimensionale Struktur schwierig und eine Kontinuität der Phasen zu beweisen oder zu widerlegen kaum möglich.



**Abbildung 23:** TEM-Aufnahmen (HAADF) von mit Wolfrumphosphorsäure angefärbten PHEMA-/PSU-Proben. PSU<sub>7000</sub>:PHEMA 50:50 (CTA4, links); PSU<sub>19000</sub>:PHEMA 50:50 (CTX1, Mitte); PSU<sub>28000</sub>:PHEMA 70:30 (CTX3, rechts).

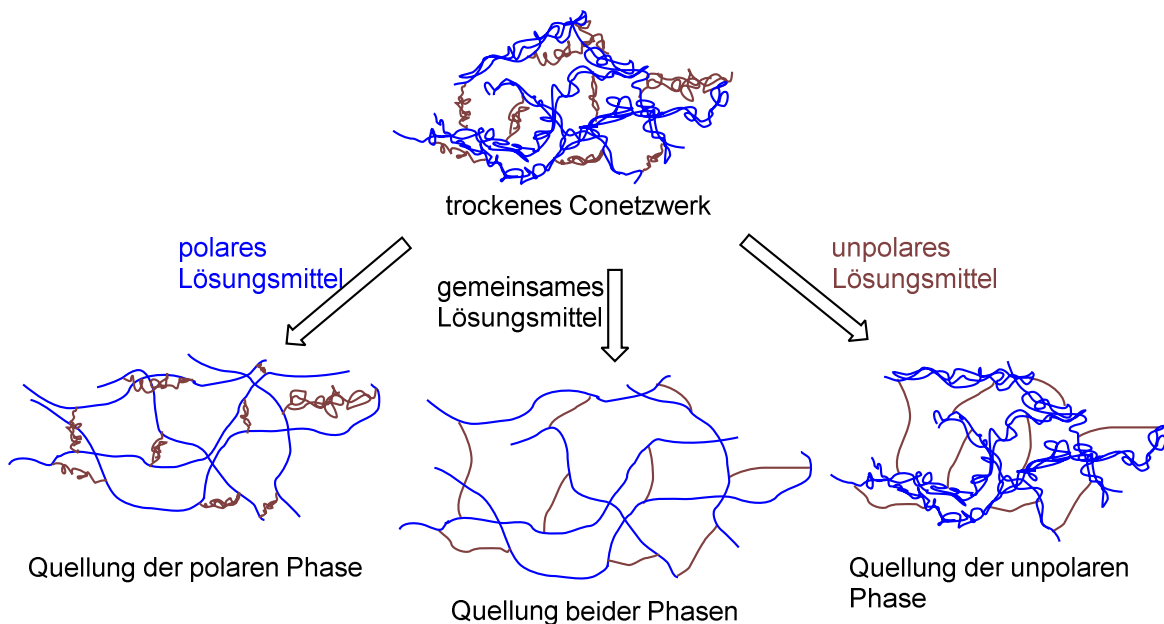
#### 3.1.4 Quellung

Wie alle chemisch vernetzten Polymere sind auch APCNs in allen Lösungsmitteln unlöslich. Wird ein Polymer Netzwerk mit einem Lösungsmittel in Kontakt gebracht, das mit den Polymersegmenten gut kompatibel ist, werden Lösungsmittelmoleküle aufgenommen. Das gequollene Netzwerk wird als Gel bezeichnet. Durch die Quellung werden die Polymerketten zwischen den Vernetzungspunkten gestreckt. Dadurch wird eine Rückstellkraft aufgebaut, die aus dem Bestreben des Systems resultiert, den Zustand größerer Entropie wieder anzunehmen. Sobald sich die Rückstellkraft des Netzwerkes im Gleichgewicht mit der Kraft befindet, die die Quellung hervorruft, kommt die Quellung zum Stillstand, und die Gleichgewichtsquellung ist erreicht.<sup>[132]</sup> Das Quellvermögen eines Polymer Netzwerkes hängt stark von der Kompatibilität des verwendeten Lösungsmittels mit dem Polymer ab. Die Vernetzungsdichte ist ebenfalls ein wichtiger Parameter, da die Rückstellkraft des Netzwerkes im Zusammenhang mit der Länge der Kettensegmente steht. Wie bereits 2006 in der Definition von APCNs von KENNEDY beschrieben, quellen amphiphile Conetzwerke sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln.<sup>[124]</sup> Dabei wird je nach Lösungsmittel jeweils nur die hydrophile bzw. hydrophobe Phase des Conetzwerkes angequollen. In einem mit beiden Polymerkomponenten kompatiblen

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Lösungsmittel kann das gesamte Netzwerk angequollen werden. Die drei Möglichkeiten sind in Abbildung 24 schematisch dargestellt:



**Abbildung 24: Quellung eines amphiphilen Conetzwetzes in unterschiedlichen Lösungsmitteln.**

In dieser Arbeit soll die Quellung nur einer der beiden Polymerkomponenten in bestimmten Lösungsmitteln für eine selektive Beladung der jeweiligen Phasen eines PHEMA-*l*-PSU-Conetzwetzes genutzt werden. Um diesem Ziel näher zu kommen, wurde zunächst das Quellverhalten untersucht. Es ist wichtig, herauszufinden, ob sich die polare und die unpolare Phase selektiv und vollständig von bestimmten Lösungsmitteln anquellen lassen. Hierzu wurden gravimetrische Untersuchungen und Festkörper-NMR-Methoden angewendet, mit denen die Quellung durch Änderungen in der Mobilität der jeweiligen Phase beobachtet werden kann.

#### **3.1.4.1 Gravimetrische Bestimmung der Quellungsgrade von PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerken**

Gravimetrische Quellversuche wurden in Chloroform als unpolarem sowie in Wasser und Methanol als polaren Lösungsmitteln durchgeführt. Die in Chloroform gequollenen Conetzwerte verlieren aufgrund der leichten Flüchtigkeit des Lösungsmittels vor allem in der ersten Stunde nach Entfernung der Netzwerke aus dem Quellungsmedium sehr schnell an

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Gewicht. Die zeitliche Abnahme des Gewichtes von HEMA-*l*-PSU (PSU:HEMA = 40:60) ist in Abbildung 25 zu sehen.

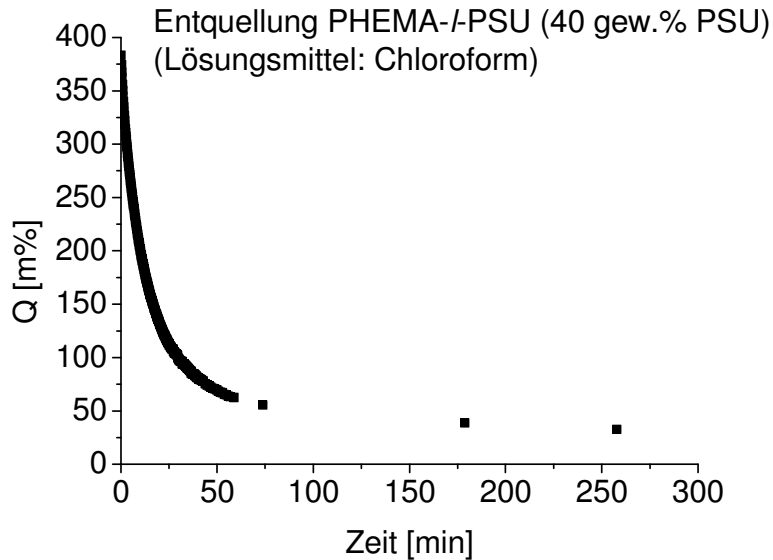


Abbildung 25: Entquellen eines PHEMA-*l*-PSU-Netzwerkes.

Um die maximalen Quellungsgrade miteinander vergleichen zu können, wurde ein Standardprotokoll zur Vereinheitlichung festgelegt: Die Netzwerke wurden bei den folgenden Bestimmungen des Quellungsgrades zunächst mit Papier abgewischt, um Fehler durch Lösungsmittel an der Oberfläche zu vermeiden, und das Gewicht der Netzwerke wurde jeweils 30 sec. nach Entfernen aus dem Quellungsmedium notiert.

Wie zu erwarten, steigt der Quellungsgrad der PHEMA-*l*-PSU-Netzwerke mit zunehmendem Anteil der unpolaren PSU-Komponente im Netzwerk. Für die polaren Lösungsmittel Wasser und Methanol ist der umgekehrte Trend erkennbar: Das Quellvermögen steigt mit steigendem Anteil des polaren PHEMA im Netzwerk. Die Verwendung von PHEMA-*l*-PSU mit PSU-Makromeren mit  $7 \cdot 10^3$  und  $9 \cdot 10^3$  g/mol führte zu keinen signifikanten Änderungen im Quellvermögen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

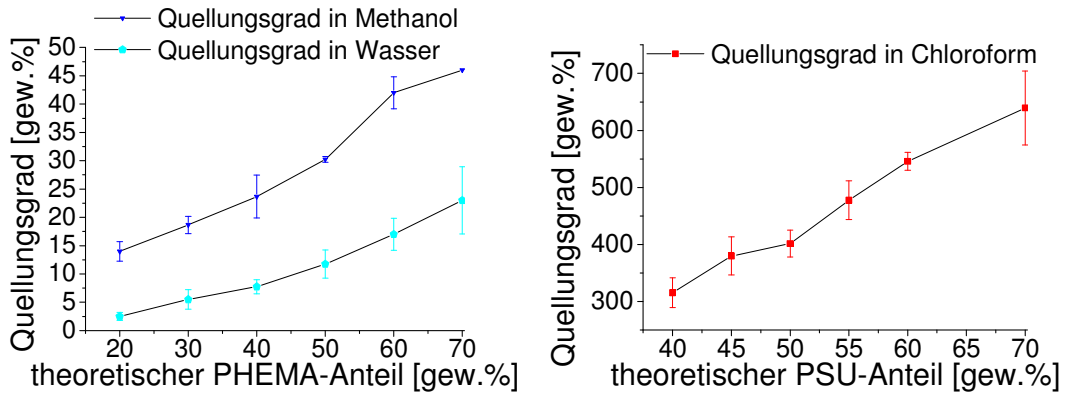


Abbildung 26: Gravimetrisch bestimmte Quellungsgrade von PHEMA-*l*-PSU in Wasser, Methanol und Chloroform.

Ein genauerer Blick auf die Werte der Quellungsgrade macht klar, dass das Quellvermögen in Chloroform in allen Fällen sehr viel höher ist als in Wasser. Auch makroskopisch ist die Quellung in Chloroform gut durch eine Volumenvergrößerung und Erweichung (Abbildung 27) zu sehen, während diese Effekte bei der Quellung in Wasser makroskopisch nicht erkennbar sind.

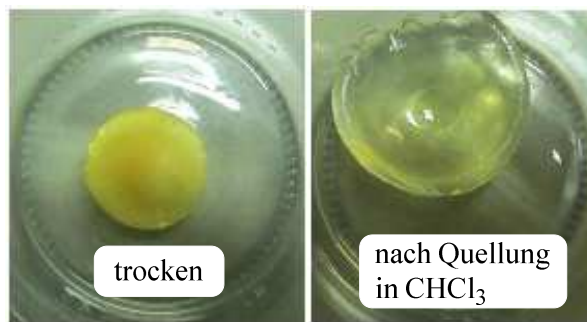


Abbildung 27: PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerk (PSU-Anteil 50 Gew.%) im trockenen Zustand und nach Quellung in Chloroform.

Für Conetzwerke mit theoretischen Zusammensetzungen von PSU:PHEMA zwischen 40:60 und 70:30 liegt der Quellungsgrad in Chloroform zwischen 315 und 640%, während er in Wasser bei Conetzwerken mit derselben Zusammensetzung zwischen 17 und 6 % variiert.

Der Quellungsgrad eines PHEMA-*l*-PIB-Conetzwerkes (64 Gew.% Polyisobutylene) aus der Literatur<sup>[8]</sup> in einer wässrigen CdCl<sub>2</sub>-Lösung lag bei 8 %. Das Quellvermögen der hier beschriebenen PHEMA-*l*-PSU ist damit vergleichbar. Das Conetzwerk mit 60 Gew.% PSU hat ebenfalls einen Quellungsgrad von 8% in Wasser.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

In demselben Zusammensetzungsbereich wie oben beschrieben von PSU:PHEMA zwischen 40:60 und 70:30 ist der Quellungsgrad der Netzwerke in Methanol mit 41 bis 19 % höher als in Wasser. Dies führt zu der Frage, ob die Quellung in Chloroform selektiv für die unpolare PSU-Phase ist und ob die polare PHEMA-Phase vollständig anquillt, wenn die Conetzwerke in Wasser oder Methanol eingetaucht werden.

#### **3.1.4.2 NMR-Untersuchungen**

Um die Selektivität der Quellung der polaren und unpolaren Polymerphase in den verschiedenen Lösungsmitteln zu überprüfen und zu sehen, ob die Phasen komplett angequollen werden können, wurde  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektroskopie angewendet. Die Quellung einer Phase in einem Lösungsmittel führt zu einer größeren Mobilität der Kettensegmente dieser Phase. Dies kann im  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum durch ein schmaleres und besser definiertes Signal erkannt werden. Mit dieser Methode ist es also möglich, die Quellung einer Phase in einem Zweikomponentensystem nachzuweisen.

Im  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum der trockenen PHEMA-*l*-PSU sind drei sehr breite Peaks zu sehen (Abbildung 28 links). Der erste Peak im aromatischen Bereich bei etwa 7 ppm kann den aromatischen Protonen der PSU-Phase zugeordnet werden. Bei etwa 4 ppm erscheinen die Protonensignale der  $\text{OCH}_2$ - und  $\text{OH}$ -Gruppen der PHEMA-Phase. Der dritte Peak bei etwa 1 ppm gehört zu beiden Phasen. Er entspricht den Signalen der Methylgruppen im PSU und des PHEMA-Rückgrats.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

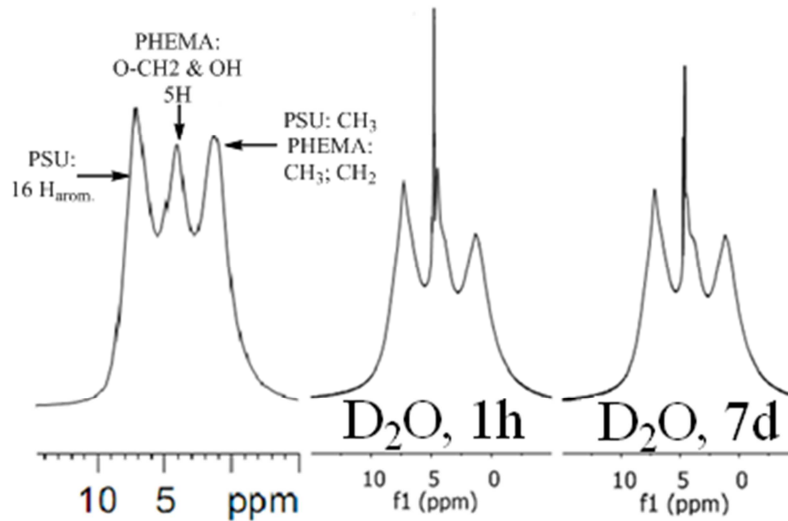


Abbildung 28:  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren (25 kHz) von PHEMA-*l*-PSU (PSU:PHEMA 50:50) trocken und nach Quellung in  $\text{D}_2\text{O}$ .

Nach einer Quellung in Wasser bleibt das aromatische PSU-Signal bei etwa 7 ppm unverändert. Das Signal der PHEMA-Phase bei etwa 4 ppm wird etwas schmäler. Dies deutet auf eine selektive, aber unvollständige Quellung hin. Die Ergebnisse stehen damit in Einklang mit den relativ niedrigen gravimetrisch bestimmten Quellungsgraden. Die Probe ist vermutlich nur an der Oberfläche angequollen. Eine Verlängerung der Quellungszeit von einer Stunde auf eine Woche führt zu keiner Erhöhung des Quellungsgrades. Der Großteil der PHEMA-Phase ist nicht angequollen. Der Grund dafür können isolierte PHEMA-Domänen in einer kontinuierlichen PHEMA-Matrix sein. Eine wahrscheinlichere Erklärung für die geringe Wasseraufnahme ist die Starrheit der PSU-Phase, die die Quellung der PHEMA-Phase behindert. Vor allem HEMA-Einheiten in der Nähe der Vernetzungspunkte sind davon betroffen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die nicht anquellende PSU-Phase als Käfig fungiert und die Expansion der PHEMA-Phase verhindert, die für die Quellung nötig wäre.

Eine selektive, aber unvollständige Quellung wurde mit  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektroskopie auch bei der Verwendung von Toluol als Quellungsmittel für die PSU-Phase beobachtet (Abbildung 29).



### 3. Ergebnisse und Diskussion

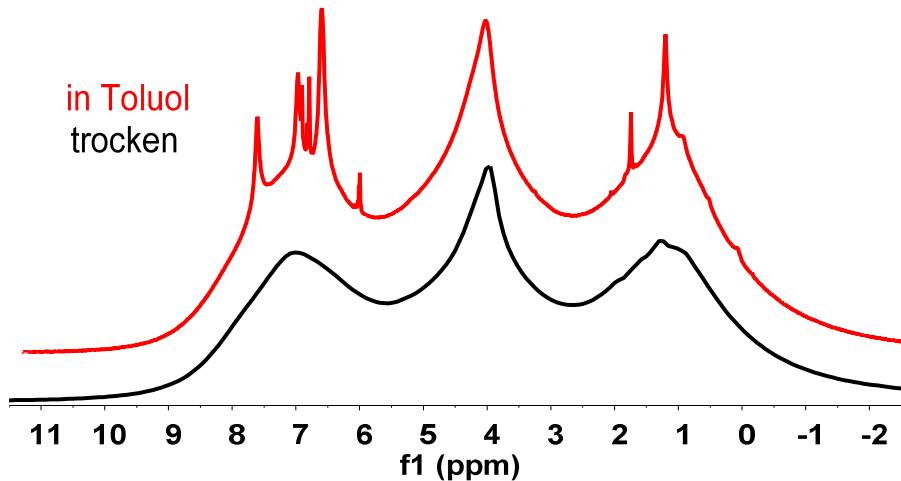


Abbildung 29: <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektren (25 kHz, 700.31 Larmorfrequenz) von PHEMA-*l*-PSU<sub>7000</sub> (theoretische Zusammensetzung PHEMA:PSU 50:50) trocken und in Toluol gequollen (rot).

Auch hier liegt die Vermutung nahe, dass die in diesem Fall ungequollene, starre PHEMA-Phase die Quellung der PSU-Phase hemmt. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden bei einem PHEMA-*l*-PSU-Netzwerk simultan beide Phasen mit Toluol und Wasser angequollen. Dazu wurde eine Probe in einer Mischung aus D<sub>2</sub>O und Toluol-d<sup>8</sup> gegeben und unter kontinuierlichem Schütteln zur Durchmischung der beiden Lösungsmittel gequollen.

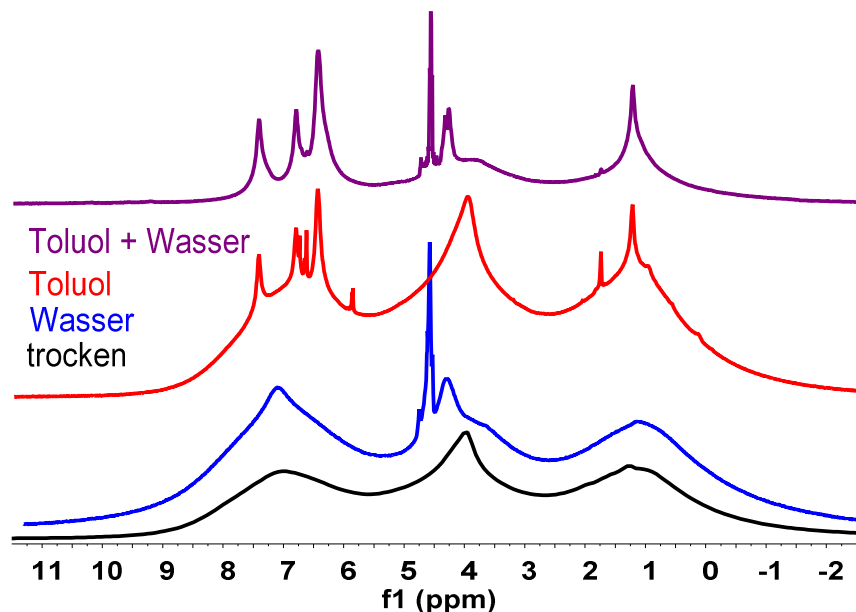


Abbildung 30: <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektren (25 kHz, 700.21 MHz <sup>1</sup>H-Larmorfrequenz, direkte Anregung) von PHEMA-*l*-PSU<sub>7000</sub> (theoretische Zusammensetzung PHEMA:PSU 50:50) trocken (schwarz) und nach Quellung in D<sub>2</sub>O (blau), Toluol-d<sup>8</sup> (rot) und D<sub>2</sub>O und Toluol-d<sup>8</sup> simultan (lila). Das Spektrum des trockenen Netzwerkes wurde bei 25 kHz, 500 MHz <sup>1</sup>H-Larmorfrequenz aufgenommen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Vergleicht man das Spektrum der im Toluol/Wasser-Gemisch gequollenen Probe (lila) mit den in reinem Wasser (blaue Kurve) und reinem Toluol (rote Kurve) angequollenen Proben in Abbildung 30, so wird deutlich, dass durch die Zugabe von Wasser die Mobilität (also die Quellung) der unpolaren PSU-Phase im Vergleich zur nur mit Toluol angequollenen Probe verbessert wird, obwohl Wasser ein selektives Quellungsmittel ausschließlich für die polare PHEMA-Phase ist. Das gleiche lässt sich beim Vergleich der in reinem Wasser gequollenen Probe mit der im Toluol/Wasser-Gemisch angequollenen Probe beobachten. Dies stützt die Theorie, dass die Quellung einer Phase durch die Starrheit der jeweils anderen, nicht angequollenen Phase eingeschränkt werden kann (vgl. dazu Seite 52). Die hier untersuchten Netzwerke besitzen im Vergleich zu anderen amphiphilen Conetzwerken aus der Literatur, die meist aus einer weichen Komponente wie PIB<sup>[103]</sup> oder PTHF<sup>[90]</sup> und einer härteren oder sogar zwei weichen Komponenten<sup>[87]</sup> aufgebaut sind, zwei Komponenten mit Glastemperaturen oberhalb der Raumtemperatur.

Mit Methanol als polarem Quellungsmittel wurden bei den gravimetrischen Untersuchungen verglichen mit Wasser höhere Quellungsgrade erreicht. Ziel der darauffolgenden NMR-Untersuchungen war es in erster Linie, herauszufinden, ob selektiv die PHEMA-Komponente oder auch Teile der PSU-Phase angequollen wurden.

Im <sup>1</sup>H-MAS-Spektrum in Abbildung 31 (links, blaues Spektrum) ist nach Quellung in Methanol-d<sub>6</sub> eine starke Aufspaltung des PHEMA-Signals um 4 ppm zu beobachten. In Übereinstimmung mit den gravimetrischen Untersuchungen des Quellvermögens zeigen diese Ergebnisse somit ebenfalls, dass die Quellung in Methanol effizienter als in Wasser ist. Das aromatische Signal bleibt breit, es ist aber die Bildung einer Schulter am Hauptsignal zu sehen. Dies spricht dafür, dass auch Teile der PSU-Phase mitangequollen werden. Auf der rechten Seite der Abbildung 31 sind Doppelquanten-gefilterte <sup>1</sup>H-MAS-Spektren abgebildet (<sup>1</sup>H-DQF-MAS). In diesen sind die Signale der mobilen Segmente unterdrückt. Mit dieser Methode ist es einfacher abzuschätzen, wieviel einer Phase angequollen ist. Für Methanol wurde noch einmal bestätigt, dass der Großteil der polaren PHEMA-Phase angequollen wurde, da im Spektrum des in Methanol gequollenen Netzwerks verglichen mit dem des trockenen Netzwerkes das Signal bei etwa 4 ppm sehr stark an Intensität verliert.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

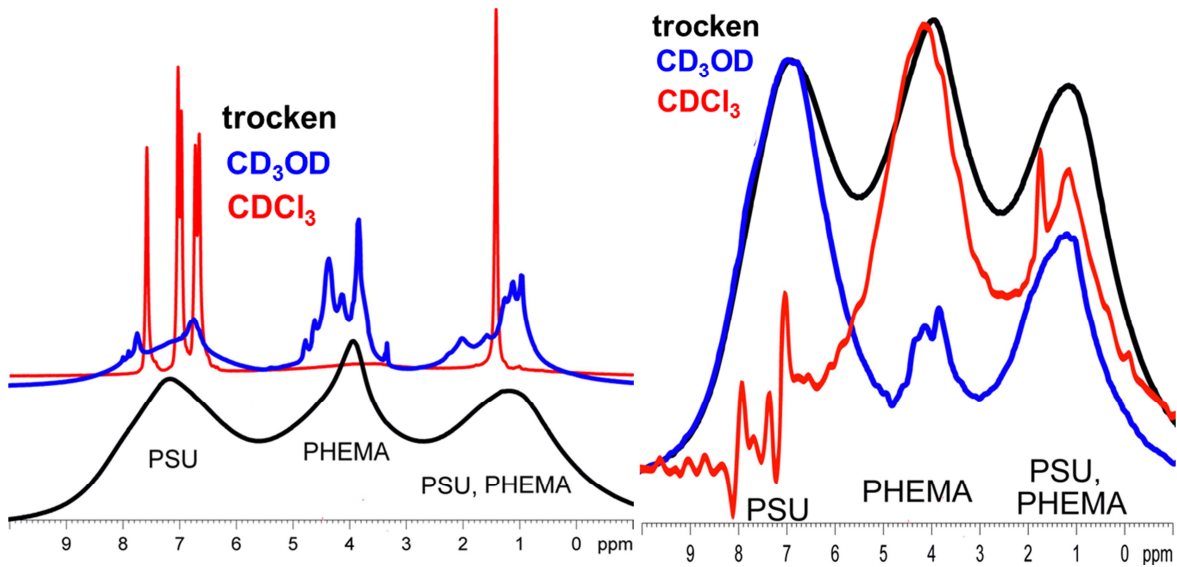


Abbildung 31: Links: <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektren und rechts <sup>1</sup>H-DQF-MAS-NMR-Spektren (25 kHz) von PHEMA-*l*-PSU (PSU:PHEMA 50:50) trocken und nach Quellung in CD<sub>3</sub>OD (blau) und CDCl<sub>3</sub> (rot).

Im <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektrum eines in CDCl<sub>3</sub> gequollenen PHEMA-*l*-PSU-Netzwerkes (Abbildung 31 links, rot) spaltet sich das im trockenen Zustand breite Signal der aromatischen PSU-Protonen bei etwa 7 ppm in einzelne Peaks auf. Dies lässt darauf schließen, dass die PSU-Kettensegmente aufgrund der Quellung eine sehr hohe Mobilität haben. Im <sup>1</sup>H-DQF-MAS-Spektrum (Abbildung 31 rechts, rot) verschwindet das aromatische Signal nach der Quellung in Chloroform und weist damit eine vollständige Quellung der PSU-Phase nach, während das PHEMA-Signal bei etwa 4 ppm unverändert bleibt. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass eine kontinuierliche PSU-Phase vorliegt und eine Beladung und homogene Verteilung einer Gastsubstanz in diese Phase sollte möglich sein.

Dass Chloroform ein sehr gutes Lösungsmittel für PSU und ein schlechtes für PHEMA ist, könnte erklären, warum sich die PSU-Phase vollständig und selektiv anquellen lässt und die PHEMA-Phase dagegen in Wasser und Methanol nicht. Wasser hingegen ist ein sehr schlechtes Lösungsmittel für PSU und ein eher schlechtes Lösungsmittel für PHEMA. Methanol ist ein mittelmäßiges Lösungsmittel für PHEMA und ein schlechtes Lösungsmittel für PSU und erzielt somit einen höheren Quellungsgrad der Netzwerke als in Wasser, aber einen deutlich niedrigeren verglichen mit Chloroform.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Auch beim Quellen von PHEMA-*l*-PSU mit THF wird hauptsächlich die PSU-Phase mobilisiert. Im Vergleich zum Quellen mit Chloroform sind die PHEMA-Ketten jedoch etwas besser gequollen, die Selektivität der Quellung für die PSU-Phase ist also bei Chloroform höher. Durch die Zugabe von Wasser zum in THF gequollenen PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerk, kann eine gleichmäßige Quellung erreicht werden, wobei jedoch die lokale Mobilität des PSU aufgrund des ansteigenden lokalen osmotischen Drucks abnimmt. Die Spektren des Conetzwerkes in THF und THF/Wasser sind in Abbildung 32 zu sehen.

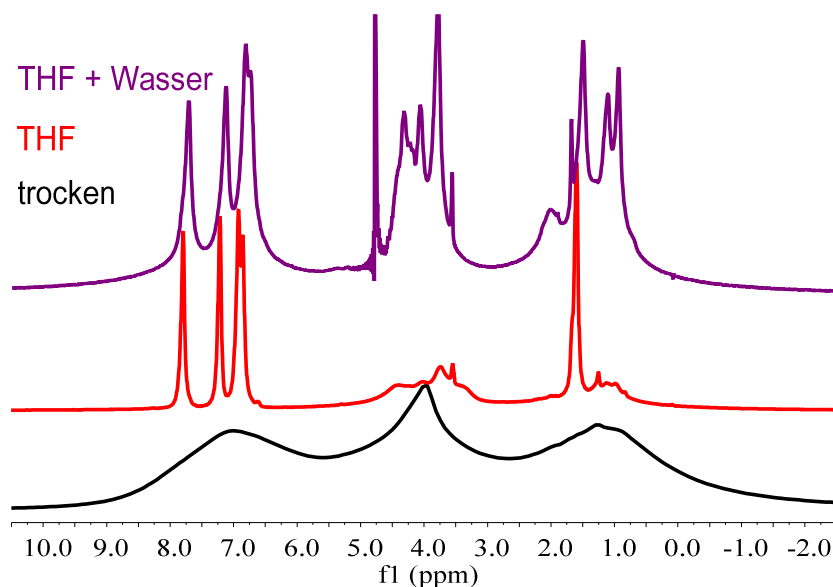


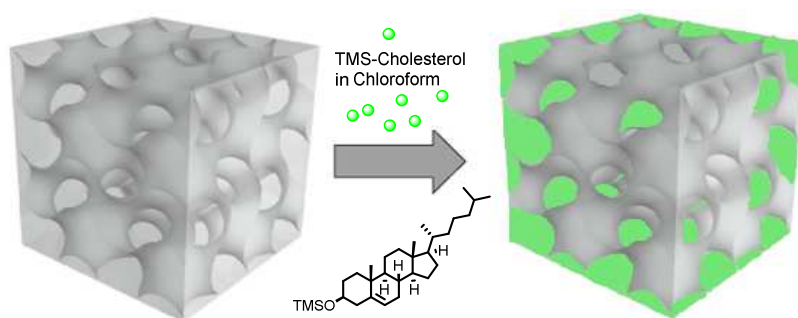
Abbildung 32: <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektren (10 kHz MAS, 700 MHz <sup>1</sup>H-Larmorfrequenz) von PHEMA-*l*-PSU 50:50 (CTC3) gequollen in THF (rot, Mitte) und in THF/Wasser-Gemisch (rot, oben) sowie PHEMA-*l*-PSU 50:50 (CTA4, 25 kHz MAS, 700 MHz <sup>1</sup>H-Larmorfrequenz) trocken (schwarz, unten).

#### 3.1.5 Beladung mit kleinen organischen Molekülen

In diesem Unterkapitel wird die gerichtete Beladung der polaren PHEMA- und der unpolaren PSU-Phase mit Modellsubstanzen diskutiert. Literaturbekannt sind bereits Beladungen von APCNs mit kleinen Molekülen.<sup>[36,37,49,96,97,100-102,104]</sup> Die im Folgenden untersuchte gerichtete Beladung jeweils einer spezifischen Phase im Netzwerk mit Gastmolekülen wurden jedoch noch nicht veröffentlicht.

#### 3.1.5.1 Beladung der unpolaren PSU-Phase in PHEMA-*l*-PSU

Für die Beladung der PSU-Phase wurde eine geeignete Modellsubstanz gesucht, die zum einen im NMR-Spektrum ein Signal bei einer chemischen Verschiebung besitzt, bei der kein Signal des Netzwerkes ist. Zum anderen ist eine gute Löslichkeit in Chloroform nötig, da sich in den Untersuchungen der Quellung mit NMR-Spektroskopie herausgestellt hatte, dass die PSU-Phase der PHEMA-*l*-PSU-Netzwerke in Chloroform selektiv und vollständig quellbar ist (siehe vorheriges Kapitel 3.1.5). TMS-Cholesterol erfüllt beide Kriterien und wurde nach einer Literaturvorschrift<sup>[133]</sup> aus Cholesterol und Hexamethyldisilazan synthetisiert. Für die Beladung wurde ein PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerk mit einer theoretischen Zusammensetzung von PSU:PHEMA 50:50 Gew.% für 2 Tage in eine Lösung von TMS-Cholesterol in Chloroform getaucht, nach kurzer Trocknung an der Oberfläche mit Chloroform abgespült und anschließend intensiv getrocknet.



**Abbildung 33: Beladung der unpolaren PSU-Phase mit der Modellverbindung TMS-Cholesterol.**

Von dem beladenen Conetzwerk wurden  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  LEE-GOLDBURG-heteronukleare NMR-Korrelationsmessungen (LG-HETCOR)<sup>[134]</sup> mit Polarisationstransferzeiten von 8 ms durchgeführt. Die Spektren zeigten, dass sich die TMS-Gruppen der Modellverbindung in räumlicher Nähe zu den Methylgruppen der PSU-Komponente befinden. Dies ist aus der Korrelation des Signals der TMS-Protonen mit den Methylkohlenstoffatomen von PSU zu schließen (Abbildung 34, roter Kreis).

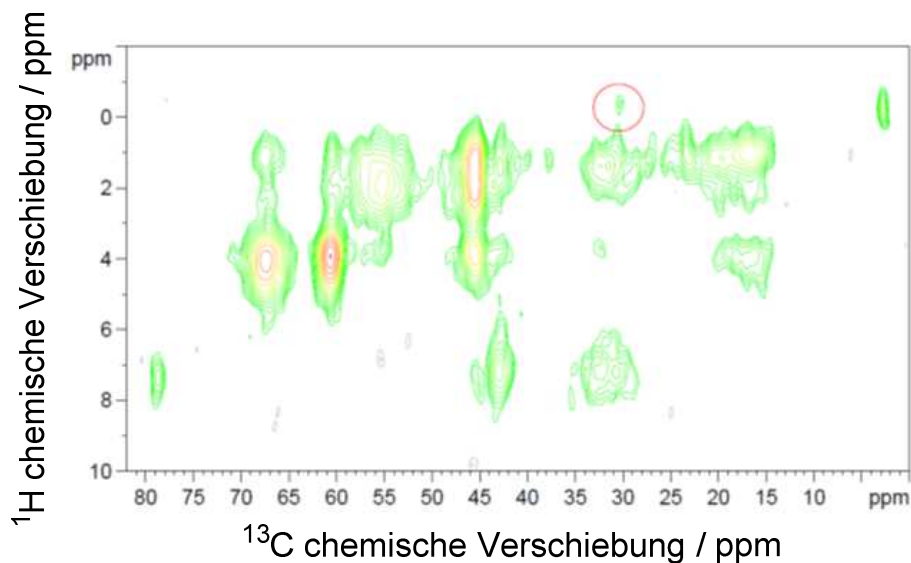


Abbildung 34:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  LG-HETCOR-Messung von TMS-Cholesterol@PHEMA-*l*-PSU.

Das Korrelationssignal der PSU-Methylprotonen mit den TMS-Kohlenstoffen ist wegen der deutlich kürzeren  $T_2$ -Relaxationszeit der PSU-Methylprotonen nicht sichtbar. Die längere  $T_2$ -Relaxationszeit der kovalent an die Modellverbindung gebundenen TMS-Gruppe ist unerlässlich, um die intermolekulare Korrelation zwischen den TMS-Gruppen und  $^{13}\text{C}$ -Positionen im Conetzwerk in räumlicher Nähe zu erhalten. Aufgrund der geringen Konzentration der Modellverbindung im Netzwerk konnten keine anderen Korrelationssignale der Modellverbindung beobachtet werden. TMS zeigt die CH-Korrelation mit der TMS-Gruppe selbst und auch die intermolekulare Korrelation mit den Methylpositionen der PSU-Phase, aber keine Korrelation mit den sehr intensiven PHEMA-Signalen im System. Damit konnte eine gerichtete Beladung der Modellverbindung in die unpolare PSU-Phase mit NMR-Techniken nachgewiesen werden.

#### 3.1.5.2 Beladung der polaren PHEMA-Phase in PHEMA-*l*-PSU

Als Modellverbindung für die Beladung der polaren PHEMA-Phase wurde zunächst der Farbstoff Rhodamin 6G gewählt, da er mit 400 mg/mL eine exzellente Löslichkeit in Methanol besitzt, was für eine möglichst hohe Beladungseffizienz von Vorteil ist. Es wurde erwartet, dass das Signal 11 der Ethyl- $\text{CH}_3$ -Protonen (siehe Spektrum in Abbildung 35) als Schulter bei dem breiten Signal um 4 ppm erkennbar wäre.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Anhand der Farbe der Probe ist erkennbar, dass eine Beladung mit Rhodamin 6G stattgefunden hat. Allerdings war die Konzentration an Rhodamin 6G zu gering, um im  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum neben den Netzwerksignalen ein Signal des Farbstoffes beobachten zu können, und somit konnte eine Beladung auf diese Weise nicht nachgewiesen werden.

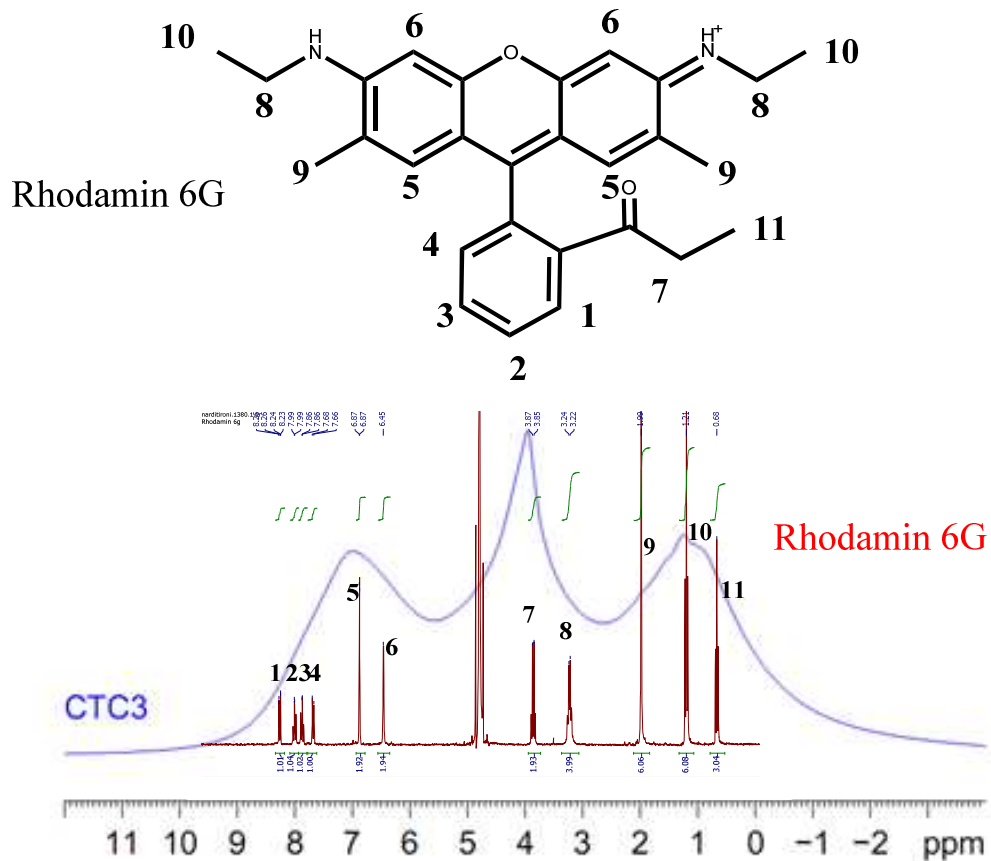
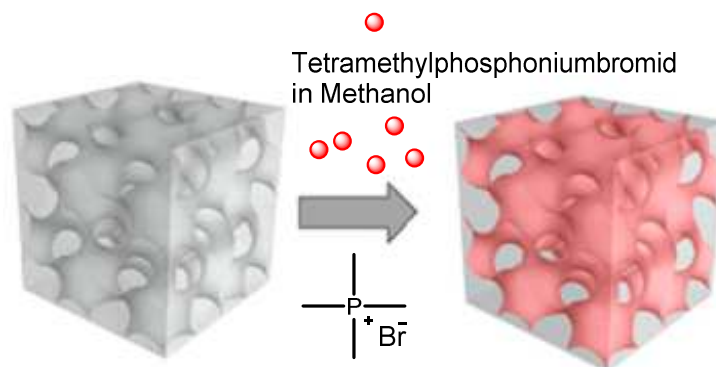


Abbildung 35:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Rhodamin 6g (300 MHz) in  $\text{D}_2\text{O}$  und  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum (25 kHz) von PHEMA-*I*-PSU „CTC3“ (PSU:PHEMA 50:50).

Um die Beladung besser mittels NMR-Spektroskopie belegen zu können wurde deshalb eine phosphorhaltige Modellverbindung verwendet. Diese kann mit  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie gut vom Netzwerk unterschieden werden, da dieses kein Phosphor enthält.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---



**Abbildung 36: Beladung der polaren PHEMA-Phase mit der Modellverbindung Tetramethylphosphoniumbromid.**

Um die polare PHEMA-Phase eines PHEMA-*l*-PSU-Netzwerkes mit der phosphorhaltigen Modellsubstanz Tetramethylphosphoniumbromid (TMPBr) zu beladen, wurde TMPBr in Methanol gelöst. Zur Verbesserung der Löslichkeit wurde das Lösungsmittel auf 50 °C erhitzt. Das Netzwerk wurde für zwei Tage in der Lösung gequollen. Die Beladung wurde nach der Trocknung anhand eines  $^1\text{H}$ -Doppelquantenspektrums ( $^1\text{H}$ -DQ-Korrelationsspektrum) und eines  $^1\text{H}$ -MAS,  $^{31}\text{P}$ -Korrelationsspektrum nachgewiesen.

Im Doppelquantenspektrum werden Kohärenzen zwischen sich in räumlicher Nähe befindenden Spins mit gleicher oder unterschiedlicher chemischer Verschiebung angeregt, die sich mit der Summe der chemischen Verschiebungen beider beteiligten Spins entwickeln. In der Doppelquantendimension des  $^1\text{H}$ -DQ-Korrelationsspektrums sind die Signale also bei der Summe der beiden beteiligten chemischen Verschiebungen zu finden. Bei der hier gewählten Skalierung von dem zweifachen der Einquantendimension liegen die Kohärenzen zwischen Spins mit gleicher chemischer Verschiebung auf der Diagonalen und die Kohärenzen zwischen Spins mit verschiedenen chemischen Verschiebungen symmetrisch zur Diagonalen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Protonen des Tetramethylphosphonium-Ions bei einer chemischen Verschiebung von 2.1 ppm, die  $\text{OCH}_2$ -Gruppen des PHEMAs bei etwa 4 ppm. Die chemische Verschiebung im  $^1\text{H}$ -DQ-Spektrum für die Kohärenz wäre also bei 2.1 ppm + 4 ppm = 6.1 ppm zu erwarten.

Im vorliegenden Spektrum in Abbildung 37 sind neben den Diagonalsignalen nur die Kreuzsignale der Korrelation der aromatischen PSU-Protonen und den Methylgruppen des



### 3. Ergebnisse und Diskussion

PSU bei 8 ppm (DQ)/7 ppm ( $^1\text{H}$ ) und 8 ppm (DQ)/1 ppm ( $^1\text{H}$ ) und die erwartete Korrelation der Tetramethylprotonen mit den  $\text{OCH}_2$ -Gruppen des PHEMAs zu sehen. Die beiden Kreuzsignale bei 6.1 ppm/ 4 ppm ( $^1\text{H}$ ) und 6.1 ppm(DQ)/ 2.1 ppm ( $^1\text{H}$ ) sind im Spektrum blau markiert. Dies bedeutet, dass sich die Modellsubstanz in einem kleineren Abstand als 4 Å zu den  $\text{OCH}_2$ -Gruppen des PHEMA befindet und somit erfolgreich in die polare Phase des Conetzwertes eingelagert werden konnte.

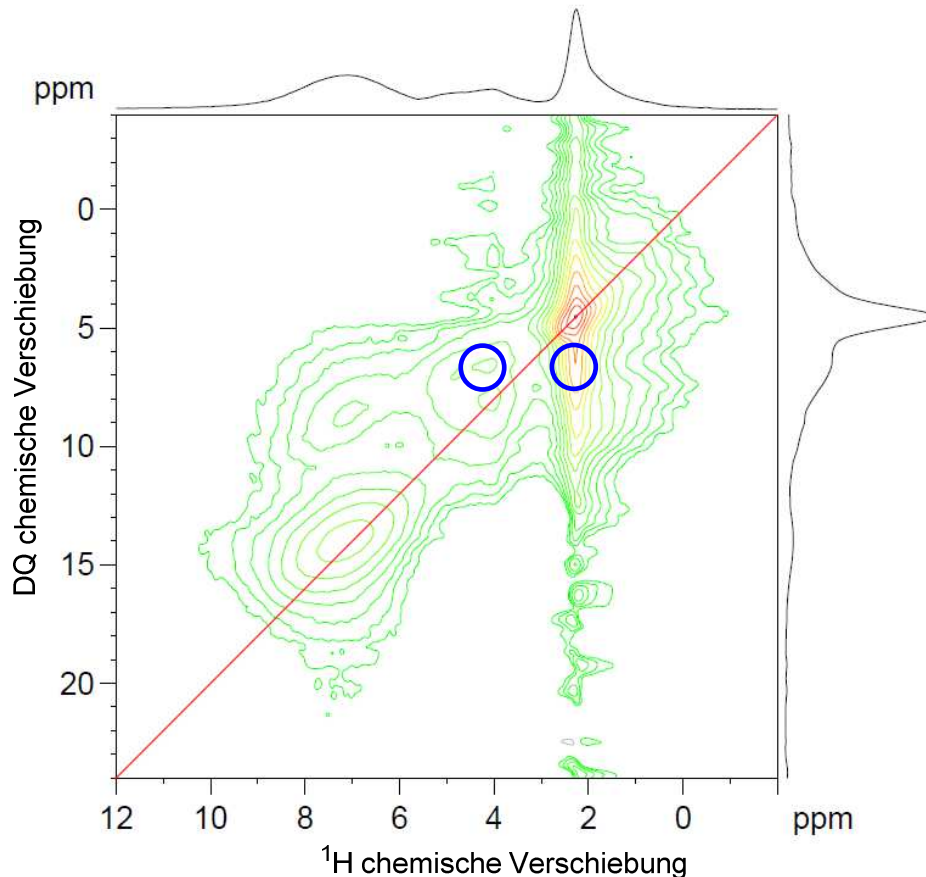
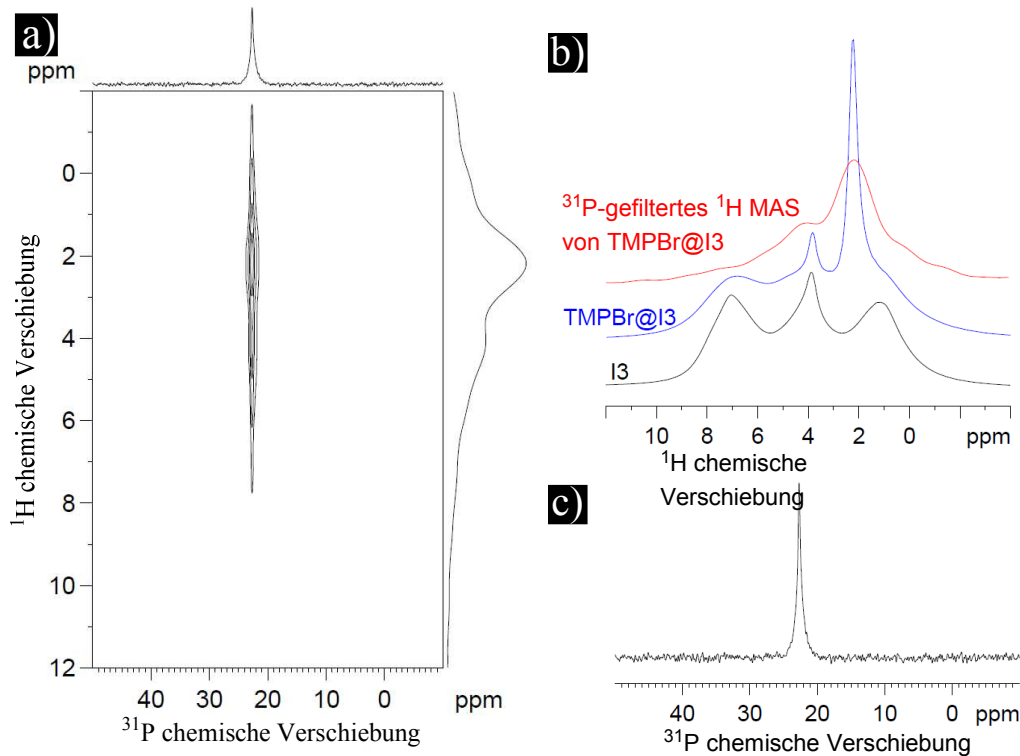


Abbildung 37:  $^1\text{H}$ -DQ-Korrelationsspektrum, 25 kHz MAS, 4 tr BABA, 700 MHz  $^1\text{H}$ -Larmorfrequenz.

Dies wird außerdem durch das  $^1\text{H}$ -MAS und  $^{31}\text{P}$ -Korrelationsspektrum (Abbildung 38 a) bestätigt. Sehr gut zu erkennen sind die  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -Korrelationen und deren Intensitäten im  $^{31}\text{P}$ -gefilterten  $^1\text{H}$ -MAS-Spektrum (Abbildung 12 b, rote Kurve), welches einen Schnitt durch das 2D-Spektrum entlang der Phosphorposition darstellt. Dort ist zunächst eine sehr starke Korrelation des Phosphorsignals zu den vier Methylgruppen der Modellsubstanz zu sehen. Außerdem gibt es eine Korrelation des Phosphorsignals zu dem Signal der

### 3. Ergebnisse und Diskussion

PHEMA-Phase bei 4 ppm, während eine Korrelation zu den Methylgruppen bei etwa 1 ppm oder den aromatischen Protonen der PSU-Phase bei etwa 7 ppm nicht vorhanden ist.



**Abbildung 38:** a):  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -CP-Korrelationsspektrum von TMPBr@PHEMA-*l*-PSU. b):  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren des reinen Netzwerkes (I3, schwarz), des mit Tetramethylphosphoniumbromid beladenen Netzwerkes (TMPBr@I3, blau) und  $^{31}\text{P}$ -gefiltertes Spektrum von TMPBr@I3 (rot). c):  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des mit Tetramethylphosphoniumbromid beladenen PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerkes.

Damit konnte erstmals gezeigt werden, dass mit der Wahl geeigneter Lösungsmittel und Modellsubstanzen jeweils eine gerichtete Beladung der beiden Phasen durch Quellprozesse möglich ist.

Auch zu einer doppelten Beladung des Conetzwerkes mit TMS-Cholesterol in der PSU-Phase und TMPBr in der PHEMA-Phase durch aufeinander folgende Beladung der beiden Phasen wurden Experimente durchgeführt. Dazu wurde zuerst die unpolare Phase beladen und nach der Trocknung die polare Phase oder in umgekehrter Reihenfolge. Jedoch konnte in beiden Fällen die doppelte Beladung nicht nachgewiesen werden, da die TMS-Gruppe des TMS-Cholesterol im NMR-Spektrum nicht sichtbar war. Alle anderen Signale von

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

TMS-Cholesterol werden von denen des Netzwerks überdeckt, und deshalb kann nicht gesagt werden, ob die Beladung der unpolaren Phase gar nicht stattgefunden hat oder die TMS-Gruppe abgespalten wurde.

#### 3.1.6 Zusammenfassung PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerke

PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerke wurden durch freie radikalische Copolymerisation von TMS-geschütztem HEMA mit Methacryloyl-funktionalisierten PSU-Makromeren und anschließende Abspaltung der TMS-Gruppen hergestellt. Die PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerke zeigten eine Phasenseparation im Nanometerbereich, teilweise wurden auch Entmischungen im Mikrometerbereich beobachtet. Mit steigendem PSU-Gehalt stieg das Quellvermögen der Conetzwerke in Chloroform, während bei der Quellung in den polaren Lösungsmitteln Wasser und Methanol das Quellvermögen sank. An einem Conetzwerk der theoretischen Zusammensetzung von PSU:PHEMA 50:50 konnte gezeigt werden, dass die polare PHEMA-Phase in Wasser selektiv, aber nur zu einem geringen Anteil anquillt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die polare Phase in Methanol stärker anquillt, aber auch in geringem Maß die PSU-Phase angequollen wird. Es wird vermutet, dass sich die polare Phase aufgrund der starren unpolaren Phase nicht ausdehnen und deshalb nur an der Oberfläche quellen kann. Chloroform quillt die PSU-Phase selektiv und vollständig an. Auf Basis dieser Ergebnisse wurden die beiden Phasen mit kleinen Molekülen beladen. Die PSU-Phase wurde durch Quellung des Conetzwerkes in einer Lösung der Modellsubstanz TMS-Cholesterol in Chloroform beladen, die PHEMA-Phase durch Quellung in einer methanolischen Lösung von Tetramethylphosphoniumbromid. Mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass eine gerichtete Beladung in die jeweilige Zielphase stattgefunden hatte. Dies wurde jeweils dadurch gezeigt, dass die TMS-Gruppe von TMS-Cholesterol und die Methylgruppen sowie das Phosphorsignal von Tetramethylphosphoniumbromid in den Korrelationsspektren nur mit den Signalen der Zielphase Korrelationen aufwiesen.

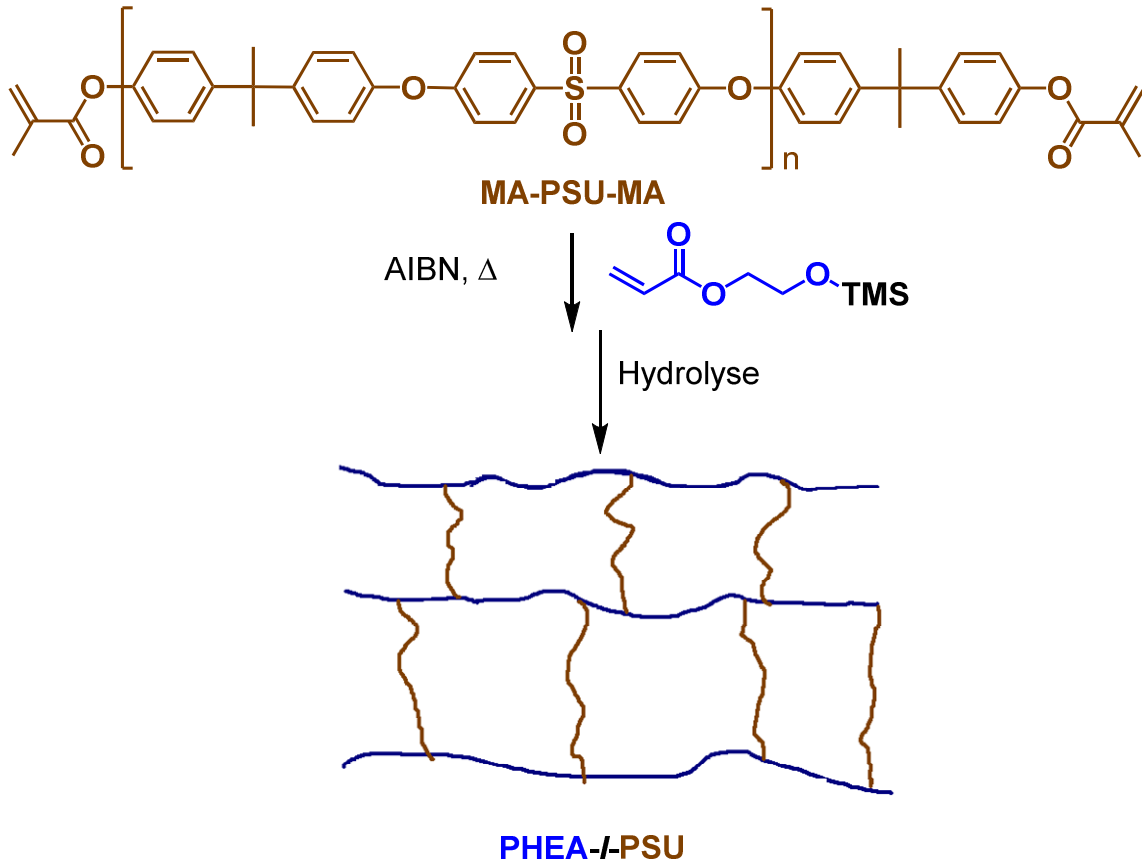
#### 3.2 PHEA-*l*-PSU-Netzwerke

Bei den PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerken war die polare Phase nicht vollständig quellbar. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass das Netzwerk aus zwei Komponenten mit Glaspunkten über Raumtemperatur aufgebaut ist und somit relativ starr ist. Dadurch könnte die Quellung einer Phase gehemmt werden. Um die Quellung zu verbessern, wurde deshalb eine der beiden harten Komponenten durch eine weichere ersetzt. Sicherlich wäre es sinnvoll, für eine verbesserte Quellung der polaren Phase die unpolare PSU-Phase durch ein flexibleres Polymer auszutauschen. Um aber das Hochleistungspolymer im Netzwerk beizubehalten, wurde zunächst versucht, eine Verbesserung des Quellvermögens der polaren Phase zu erzielen, indem von PHEMA auf das weichere PHEA ( $T_g$  etwa 4 °C<sup>[135]</sup> bzw. 7<sup>[136]</sup> oder 21 °C<sup>[137]</sup> im PHEA-Netzwerk) gewechselt wurde.

##### 3.2.1 Synthese

Als telechele Makromere wurden dieselben PSU-Oligomere verwendet, die bereits für die Synthese von PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerken präpariert wurden (siehe Kapitel 3.1).

Die amphiphilen Conetzwerke PHEA-*l*-PSU wurden durch eine freie radikalische Copolymerisation der MA-PSU-MA-Telechele mit TMS-geschütztem Hydroxyethylacrylat (TMS-HEA) dargestellt und als im Lösungsmittel THF gequollene unlösliche Gele erhalten. Die Silylgruppen wurden im letzten Schritt durch saure Hydrolyse entfernt (Schema 4).



Schema 4: Synthese von PHEA-I-PSU-Conetzwerken.

#### 3.2.2 Netzwerkcharakterisierung

Dieses Kapitel beinhaltet die Bestimmung der Netzwerkzusammensetzung mit Festkörper-NMR-Spektroskopie, TGA- und DSC-Untersuchungen sowie die Quellung der Conetzwerke im Vergleich zu den PHEMA-I-PSU-Conetzwerken.

##### 3.2.2.1 Bestimmung der Netzwerkzusammensetzung

Die Zusammensetzung der Netzwerke wurde mit  $^1\text{H}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie bestimmt, da sich dies bereits für die PHEMA-I-PSU-Conetzwerke als die zuverlässigste Methode erwiesen hatte. Dabei wurden, wie in Kapitel 3.1.2.1 beschrieben, die Signale der aromatischen Protonen der PSU-Komponente sowie der zum Sauerstoff benachbarten Protonen der  $\text{OCH}_2$ - und  $\text{OH}$ -Gruppe der PHEA-Komponente zur Berechnung herangezogen. Auch hier wurden jeweils Stichproben untersucht. Netzwerke unter 50 Gew.% PSU hatten einen zu niedrigen Vernetzungsgrad und waren deshalb löslich. Von

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

den synthetisierten Netzwerken mit 50 Gew.% PSU waren zwei von drei ebenfalls löslich, das dritte hatte einen sehr kleinen Feststoffanteil von 25%, und die reale Zusammensetzung wich stark von der theoretischen ab. Der mit NMR-Spektroskopie bestimmte PSU-Anteil in dieser Probe war fast 20 % niedriger als in der Reaktionsmischung. Der zu geringe Anteil an vernetzendem PSU scheint zu einer vermehrten Bildung von PHEA-Homopolymeren und unvernetzten Copolymeren zu führen. Während bei den Zusammensetzungen mit 60 und 70 Gew.% PSU in der Reaktionsmischung die bestimmte Zusammensetzung keine große Abweichung (<10%) von der theoretischen zeigte, wurde bei 80 Gew.% PSU in der Reaktionsmischung mit nur 2 Gew.% fast kein HEA in das Netzwerk eingebaut (siehe nachfolgende Tabelle). Vermutlich polymerisierte das etwas reaktivere Methacrylat zuerst mit sich selbst und die Methacrylatendgruppen des PSU im Anschluss, was zur vermehrten Bildung von extrahierbarem PHEA-Homopolymer führte.

**Tabelle 9:** Mit Festkörper-NMR-Spektroskopie ermittelte prozentuale Zusammensetzung der Netzwerke.

PSU:PHEA (theoretische Zusammensetzung)	PSU:PHEA Festkörper-NMR
50:50 (2 von 3 Proben löslich)	31:69 (Probe: CTC4)
60:40	54:46 (Probe: CTE5)
70:30	72:28 (Probe: CTE6)
80:20	98:2 (Probe: CTE7)

#### 3.2.2.2 Thermogravimetrische Untersuchungen

Der Massenverlust der Conetzwerke in Abhängigkeit von der Temperatur wurde mit thermogravimetrischer Analyse in einem Temperaturbereich von 25 bis 900 °C untersucht. In den TGA-Kurven der PHEA-*l*-PSU-Conetzwerke wurden drei Abbaustufen beobachtet (Abbildung 39).

Die ersten beiden Abbaustufen besitzen einen Wendepunkt bei etwa 195 °C und 420 °C. Bei diesen Temperaturen wird die PHEA-Komponente abgebaut. Bei PHEA-

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Homopolymer liegen die Wendepunkte der entsprechenden Abbaustufen bei 268 und 411 °C. Der Abbau der PSU-Komponente beginnt im Conetzwirk oberhalb von 400 °C und der Wendepunkt der Abbaustufe liegt bei etwa 520 °C.

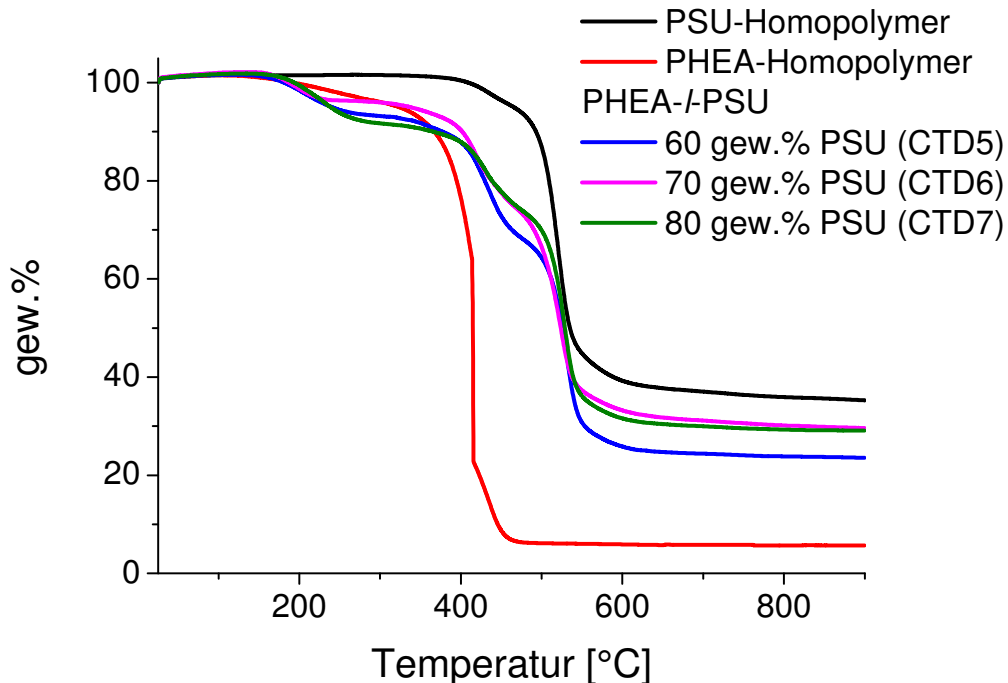


Abbildung 39: TGA-Kurven (gemessen unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre, Heizrate: 10 K/min) der PHEA-l-PSU-Conetzwirke und der Homopolymere PSU und PHEA.

#### 3.2.2.3 Phasenseparation (DSC)

Bei den PHEA-l-PSU-Conetzwirke wurden für die DSC-Messungen wie bei den PHEMA-l-PSU-Conetzwirke in Kapitel 3.1.2.3 anstelle der Standardbedingungen eine niedrigere Kühlrate von 1 K/min und eine höhere Heizrate von 20 K/min gewählt, um die bestmögliche Sichtbarkeit der schwachen Glasübergänge zu erzielen. Auch die Homopolymere wurden unter diesen Bedingungen vermessen, um die Glasübergangstemperaturen mit denen der Conetzwirke vergleichen zu können. Der Glaspunkt des PHEA-Homopolymers, das in der Messung unter Standardmessbedingungen (10 K/min Heiz- und Kühlrate) einen Glasübergang bei 41 °C zeigte, lag bei den veränderten Messbedingungen bei 50 °C. Da in der TGA-Messung der Conetzwirke bereits ein Abbau bei 295 °C (Wendepunkt) beobachtet wurde, der bei 150 °C begann, wurden die Proben bis zu einer maximalen Temperatur von 150 °C vermessen. Durch die gewählte maximale Aufheiztemperatur von 150 °C fällt der

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Glasübergang der PSU-Phase nicht in den Messbereich und konnte nicht detektiert werden. Auch von der PHEA-Phase konnten trotz der gewählten Heiz- und Kühlraten von 20 K/min und 1 K/min keine deutlichen Glasübergänge im Messbereich von -50 bis 150 °C festgestellt werden. Schon im PHEA-Homopolymer waren Glasübergänge nur sehr schwach erkennbar. Da der PHEA-Anteil in den Netzwerken verringert und die Kettensegmentbeweglichkeit durch die Vernetzung eingeschränkt war, war es nicht möglich, die Glasübergänge zu detektieren.

#### 3.2.2.4 Quellung in Methanol – Vergleich mit PHEMA-*l*-PSU

Das Quellvermögen der Netzwerke in Methanol wurde untersucht. Wie erwartet steigt der Quellungsgrad mit steigendem PHEA-Anteil in der Reaktionsmischung (Abbildung 40), da die polare PHEA-Phase durch das ebenfalls polare Methanol angequollen wird.

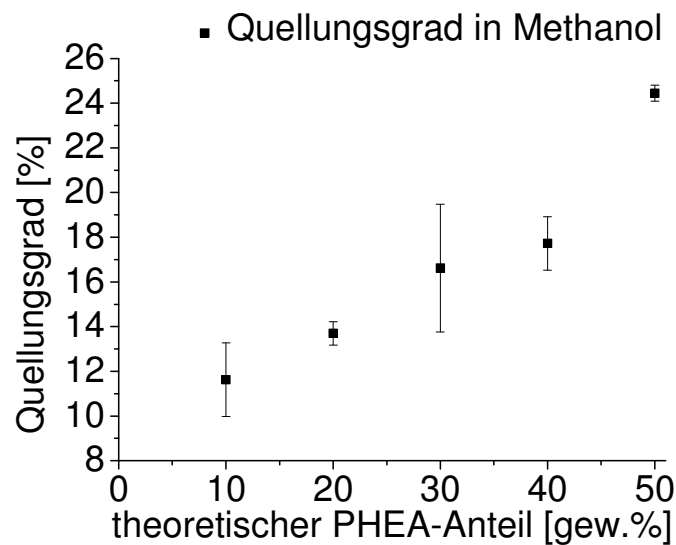


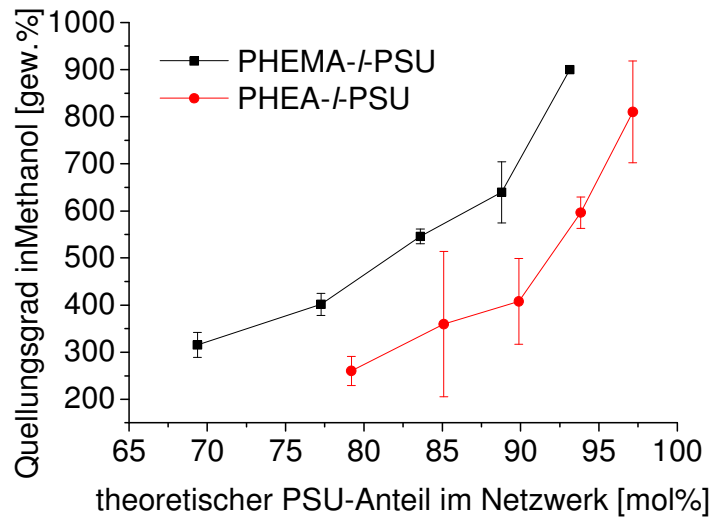
Abbildung 40: Gravimetrisch bestimmte Quellungsgrade von PHEA-*l*-PSU in Methanol.

Von besonderem Interesse ist aber der Vergleich des Quellverhaltens der PHEA-*l*-PSU- mit den PHEMA-*l*-PSU-Netzwerken, um festzustellen, ob der Wechsel auf das weichere PHEA eine Verbesserung der Quellung zur Folge hat. Um das Quellvermögen vergleichen zu können, ist es sinnvoller, die molaren prozentualen PSU-Anteile anzugeben, da sich das Molekulargewicht der HEMA- und HEA-Monomereinheiten unterscheidet. Zunächst wurde das Quellvermögen in Chloroform untersucht. Hierbei wurde kein signifikanter Unterschied erwartet, da sich die PSU-Phase bereits in PHEMA-*l*-PSU sehr gut anquollen



### 3. Ergebnisse und Diskussion

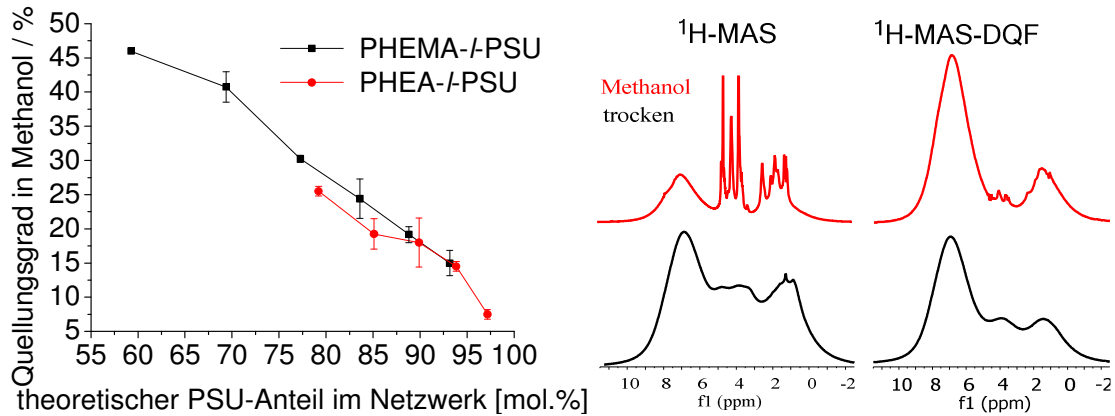
ließ. Die Ergebnisse sind in Abbildung 41 zu sehen. Es lässt sich innerhalb der Fehlergrenzen kein eindeutiger Unterschied im Quellvermögen feststellen.



**Abbildung 41: Vergleich der gravimetrisch bestimmten Quellungsgrade von PHEA-l-PSU und PHEMA-l-PSU in Chloroform.**

In Abbildung 42 links befinden sich die Ergebnisse der Quellungsuntersuchungen in Methanol. Es ist kein klarer Beleg dafür zu finden, dass das Quellvermögen in Methanol durch die Verwendung des weicheren PHEAs stark verbessert werden konnte. Während sich bei den Quellexperimenten das Quellvermögen durch den Austausch von PHEMA mit dem weicheren PHEA eher leicht verschlechtert zu haben scheint, ist in den vergleichenden NMR-Spektren (Abbildung 42 rechts) ein starker Anstieg der Mobilität der PHEA-Segmente durch Quellung in Methanol festzustellen. Im Vergleich zu den in Kapitel 3.1 beschriebenen PHEMA-l-PSU-Conetzwerken ist hier eine Verbesserung des Quellvermögens erkennbar. Ein Fehler beim Vergleich der Quellungsgrade der beiden Conetzwerke entsteht durch die Abweichungen der realen Zusammensetzungen von den theoretisch ermittelten. Der Verbesserungseffekt durch den Ersatz der PHEMA- durch die weichere PHEA-Phase ist, wenn vorhanden, so klein, dass er nicht eindeutig nachweisbar ist. Den größten Effekt scheint tatsächlich die starre PSU-Phase zu haben, die die für ein starkes Quellen nötige Ausdehnung der polaren PHEMA- bzw. PHEA-Phase verhindert.

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 42:** Links: Vergleich der gravimetrisch bestimmten Quellungsgrade von PHEA-*l*-PSU und PHEMA-*l*-PSU in Methanol. Rechts: <sup>1</sup>H-MAS-Spektrum und doppelquantengefilterte Spektren von PHEA-*l*-PSU (50:50) vor und nach Quellung in Methanol.

#### 3.2.3 Zusammenfassung PHEA-*l*-PSU-Conetzwerke

Da das Quellvermögen der polaren PHEMA-Phase in den PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerken gering war und die PHEMA-Phase nicht vollständig angequollen werden konnte, sollte überprüft werden, ob die Quellbarkeit der Conetzwerke in polaren Lösungsmitteln durch eine höhere Flexibilität der Conetzwerke verbessert werden kann. Aus diesem Grund wurde das weichere PHEA anstelle von PHEMA als polare Netzwerkkomponente gewählt. PHEA-*l*-PSU-Conetzwerke wurden analog zu den PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerken durch freie radikalische Copolymerisation von TMS-geschützten HEA und Methacryloylfunktionalisiertem PSU synthetisiert und die TMS-Gruppen anschließend entfernt. Eine signifikante Verbesserung der Quellung der Conetzwerke durch die größere Flexibilität der PHEA-Kettensegmente konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Hinsichtlich des Einflusses auf die Flexibilität und Quellung des Conetzwerkes dominiert die PSU-Phase.

#### 3.3 PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerke

Die oft für APCNs beschriebene bikontinuierliche Struktur<sup>[6]</sup> ist bei protonenleitenden Membranen für Brennstoffzellen sehr vorteilhaft.<sup>[117]</sup> In protonenleitenden Polymermaterialien wird der Morphologie eine wichtige Rolle hinsichtlich der Protonenleitfähigkeit,<sup>[115,116]</sup> der mechanischen Festigkeit und der Wasseraufnahme zugeschrieben.<sup>[117]</sup> Der große Einfluss der Morphologie wird beispielsweise dadurch ersichtlich, dass Nafion® nach Lösung und erneutem Filmgießen eine um bis zu vier Größenordnungen kleinere Protonenleitfähigkeit zeigen kann.<sup>[118]</sup> Eine Abhängigkeit von der Blocklänge in sulfonierten Blockcopolymiden stellten NAKANO, NAGAOKA und KAWAKAMI fest. Die Protonenleitfähigkeit der Blockcopolymere war höher als die des entsprechenden statistischen Copolymers und stieg mit größer werdender Blocklänge an. Die Autoren vermuten, dass sich blocklängenabhängige ionische Kanäle ausbilden und auch die Kanalverteilung durch die Blocklänge beeinflusst wird.<sup>[138]</sup> Der Vorteil der Netzwerke gegenüber Blockcopolymeren ist die leichter erzeugbare bikontinuierliche Struktur,<sup>[6]</sup> die in einem größeren Zusammensetzungsbereich existiert und durch die kovalenten Bindungen fixiert ist.

Mit Hilfe einer Brennstoffzelle kann aus der Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt werden. Die protonenleitende Polymermembran ist dabei das Kernstück einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle. Auf der einen Seite der Polymermembran befindet sich die Anode, an der die Oxidation von Wasserstoff zu Protonen und Elektronen stattfindet. Die Elektronen gelangen durch einen äußeren Stromkreis zur Kathode, während die Protonen durch die Polymerelektrolytmembran diffundieren. An der Kathode wird Sauerstoff mit diesen Protonen und Elektronen zu Wasser reduziert.<sup>[139]</sup> Für die Polymermembran ist es folglich essenziell, dass es kontinuierliche Perkolationswege für die Protonen gibt. Dazu sind kontinuierliche Domänen aus protonenleitendem Material wichtig. Aber auch eine unpolare Matrix ist nötig, um die Quellung der Membran in Wasser zu kontrollieren und mechanische Stabilität gewährleisten zu können.

Die wichtigsten protonenleitfähigen Polymere sind perfluorsulfonierte Ionomere. Diese weisen allerdings einige Nachteile auf, wie etwa hohe Kosten, aufwändige Synthesen und schlechte Verarbeitbarkeit.<sup>[140,141]</sup> Außerdem ist die hohe Leitfähigkeit von Sulfonsäure-basierten Materialien auf Temperaturen unterhalb des Siedepunkts von Wasser beschränkt, da das Wasser für den Protonentransport erforderlich ist. Damit ergeben sich weitere

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

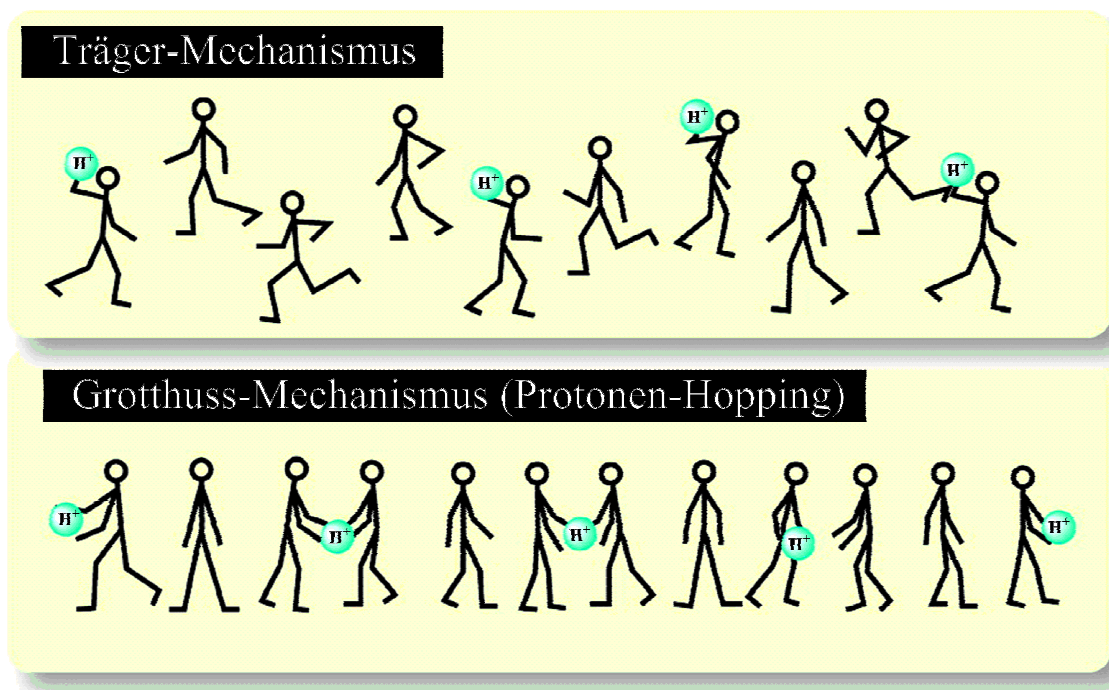
Nachteile.<sup>[142]</sup> Ein Problem bei niedrigen Betriebstemperaturen ist das komplizierte Wasser- und Wärmemanagement. Wegen der niedrigen Betriebstemperaturen müssen außerdem für die Katalyse der elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden Platin und Platinlegierungen verwendet werden, das Material mit der höchsten katalytischen Aktivität und gleichzeitig das teuerste. Der eingesetzte Wasserstoff muss hochrein sein, da Kohlenmonoxid-Verunreinigungen zu einer Vergiftung des Platinkatalysators führen. Die Vergiftung des Platinkatalysators nimmt mit zunehmender Temperatur stark ab und findet bei Hochtemperaturbrennstoffzellen nicht statt. Anstelle von Platin- können bei hohen Temperaturen auch billigere Nickelkatalysatoren eingesetzt werden. Eine höhere Betriebstemperatur würde die Gesamtleistung und Kosteneffizienz verbessern, da die Kinetik der Elektrodenreaktion erhöht, die Vergiftung des Katalysators vermieden und der Bedarf an Edelmetall reduziert werden kann.<sup>[143]</sup>

Im Gegensatz zu Sulfonsäure-basierten Membranen können Phosphor- oder Phosphonsäure-basierte Membranen auch bei höheren Temperaturen auch mit geringer Befeuchtung eingesetzt werden. Die Gründe dafür liegen in verschiedenen Protontransportmechanismen.<sup>[144,145]</sup> Bei Sulfonsäure-basierten Materialien ist eine Befeuchtung und damit verbunden Temperaturen unterhalb des Siedepunkts von Wasser notwendig, da der Protonentransport an den Transport der Wassermoleküle gekoppelt ist. Der in diesem Fall dominierende Mechanismus wird als Träger- oder Vehikel-Mechanismus bezeichnet, da die Protonen mit einem Träger (z.B. mit  $\text{H}_2\text{O}$  als  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ZUNDEL-Ion  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  oder EIGEN-Ion  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ )<sup>[117]</sup> durch das Medium diffundieren (siehe Abbildung 43 oben). Die Leitfähigkeit ist folglich von der Diffusionsgeschwindigkeit der Träger abhängig. Die bekanntesten Träger sind Wasser (beispielsweise in Nafion®)<sup>[146]</sup> und Oxosäuren wie Phosphorsäure (beispielsweise in mit Phosphorsäure dotiertem Polybenzimidazol).<sup>[147]</sup>

Der andere in der Literatur diskutierte Transportmechanismus (Abbildung 43 unten) ist die sogenannte Strukturdiffusion oder GROTHUSS-Mechanismus.<sup>[144,145]</sup> Hier werden Protonen durch das Aufbrechen und Neubilden von Wasserstoffbrücken („Protonen-Hopping“) von einem Träger zum nächsten durch ein Medium transportiert. Der Transport ist zum einen von der Protonentransferrate von einem Träger zum nächsten, und zum anderen von der Reorganisationsrate der Umgebung des Protons abhängig. Die Reorganisation der Protonenumgebung durch Rotation erfolgt nach dem Transfer und ist nötig, damit das

### 3. Ergebnisse und Diskussion

nächste Proton vom frei gewordenen Träger aufgenommen und weitergeleitet werden kann und so ununterbrochene Perkolationswege für die Protonen geschaffen werden.<sup>[149]</sup>



**Abbildung 43:** Oben: Träger-Mechanismus; Protonenleitung mit Hilfe eines Trägers. Unten: GROTHUSS-Mechanismus; Protonenleitung über Wasserstoffbrücken.<sup>[148]</sup> (Editiert und mit Genehmigung nachgedruckt von T. Ueki, M. Watanabe, *Macromolecules* 2008, 41, 3739-3749. Copyright 2016 American Chemical Society.)

KIM, LIU und GUIVER untersuchten sulfonierte Poly(arylenetheretherketonketon)-Membranen und vermuten, dass gebundenes Wasser über den GROTHUSS-Mechanismus, während freies Wasser sowohl über den GROTHUSS- als auch über den Vehikel-Mechanismus zur Leitfähigkeit beiträgt. Bei Temperaturerhöhung in die Nähe des Siedepunkts von Wasser verdunstet das freie Wasser, und der Anteil des Träger-Mechanismus sinkt. Um eine gute Protonenleitfähigkeit auch noch bei höheren Temperaturen zu gewährleisten, muss der geringere Beitrag des Träger-Mechanismus durch einen steigenden Beitrag des GROTHUSS-Mechanismus ausgeglichen werden.<sup>[150]</sup> Diese Kompensation ist in Nafion® allerdings nicht ausreichend, um die hohe Leitfähigkeit auch bei erhöhten Temperaturen beizubehalten. Bei Hybridmaterialien aus Poly(arylenetheretherketonketon) und Silika stellten die Autoren bei allen Temperaturen eine mit Silika-Anteil steigende Protonenleitfähigkeit fest und schlossen deshalb auf ein Protonen-Hopping zwischen Si-OH und Wassermolekülen.<sup>[150]</sup>

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Phosphonsäure-basierte Materialien gelten wegen ihrer guten Protonenleitfähigkeit oberhalb des Siedepunktes von Wasser in Kombination mit ihrer thermischen Stabilität und Resistenz gegenüber Oxidation<sup>[142]</sup> als vielversprechende Materialien für Brennstoffzellenanwendungen.<sup>[151]</sup>

Unter ihnen wurden Polyvinylphosphonsäure und Polyvinylphosphonsäure-basierte Materialien sehr intensiv untersucht.<sup>[152-156]</sup> Die Leitfähigkeit ist stark abhängig vom Wassergehalt und von der Selbstkondensation der Phosphonsäuregruppen.<sup>[157]</sup> Auch Polyvinylbenzylphosphonsäure (PVBPA) und -Copolymere waren bereits Gegenstand intensiver Forschung.<sup>[158-161]</sup> Frühere Untersuchungen innerhalb der Arbeitsgruppe an Polyphenylenoxid-*b*-PVBPA Blockcopolymeren mit unterschiedlichen Blocklängen zeigten, dass bei langen Polyphenylenoxidblöcken (795 Monomereinheiten) die Morphologie nicht geordnet und damit verbunden die Protonenleitfähigkeit signifikant niedriger war als bei kürzeren Polyphenylenoxidblöcken (81 Monomereinheiten). Die Copolymere mit den kurzen Polyphenylenoxidblöcken wiesen kristalline PVBPA-Domänen auf, die im Beisein von Wasser Einschlussverbindungen ausbilden und die Protonenleitfähigkeit erhöhen.<sup>[160]</sup>

Ein Einfluss der Polymerarchitektur wurde ebenfalls in einer späteren Arbeit<sup>[159]</sup> in der Arbeitsgruppe MÜLLEN in Kooperation mit WAGENER über die Herstellung und Untersuchung von Pfropfcopolymeren aus gesättigtem und hydriertem Polyethylen und PVBPA mit ATRP dokumentiert.<sup>[159]</sup> Dies wurde deutlich bei dem Vergleich eines Copolymers mit kürzeren aufgepfropften PVBPA-Ketten und höherem Molekulargewicht des Polyethylens mit einem Copolymer mit kürzeren Polyethylen- und dafür längeren PVBPA-Ketten. Das Copolymer mit den längeren aufgepfropften PVBPA-Ketten besaß eine um eine Größenordnung höhere Leitfähigkeit, obwohl die Konzentration der Phosphonsäuregruppen bei diesem Copolymer niedriger war. Die Autoren erklären diesen Befund damit, dass die längeren PVBPA-Ketten ein effektiveres Wasserstoffbrückennetzwerk ausbilden können und die Wasseraufnahme wegen der lokal höheren Phosphonsäuregruppenkonzentration verbessert wird. Des Weiteren wurde ein massiver Einfluss von zwei weiteren Parametern auf die Protonenleitfähigkeit der Materialien beobachtet. Als erstes ist hier die Befeuchtung zu nennen; bei konstanter Temperatur von 25 oder 55 °C und variierender relativer Luftfeuchtigkeit (RH) ab etwa 10 % und bis 100 % steigt die Leitfähigkeit der Copolymere um 4 Größenordnungen an. Bei 25 °C trug auch die Konzentration an Phosphonsäuregruppen zu einer höheren

### 3. Ergebnisse und Diskussion

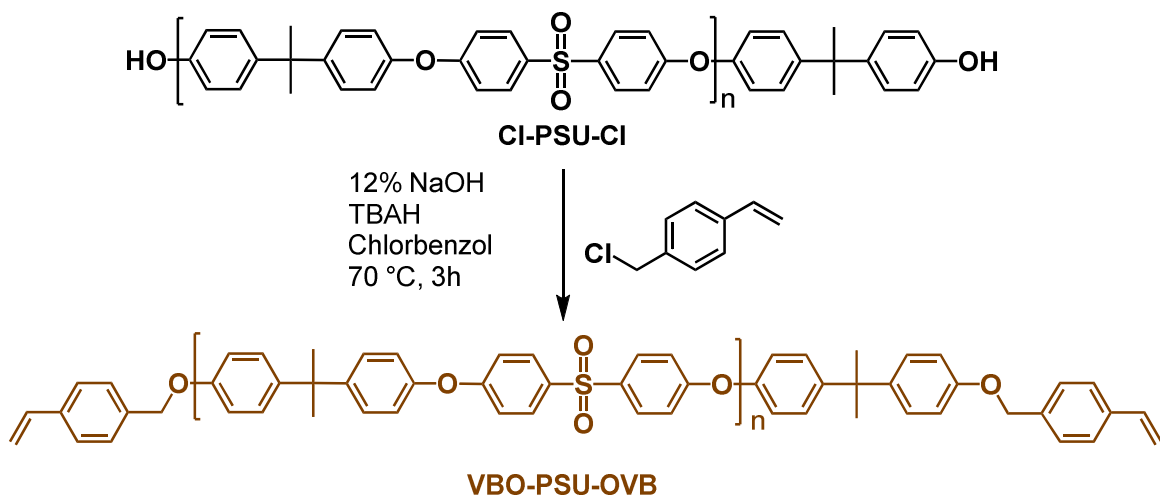
Leitfähigkeit bei. Bei 55 °C war der Einfluss der Phosphonsäuregruppenkonzentration weniger ausgeprägt und führte erst bei höheren RH-Werten oberhalb von 50 % zu signifikant höheren Leitfähigkeiten.

In der vorliegenden Arbeit werden Polyvinylbenzylphosphonsäure als polare, protonenleitende Komponente mit Polysulfon als unpolare Komponente kombiniert. Die Stabilität unter den harschen Bedingungen der Brennstoffzelle ist ein bedeutender Faktor bei der Suche nach geeigneten Materialien. Polysulfon ist wegen seiner Temperaturstabilität und chemischen Inertheit<sup>[120]</sup> ein vielversprechendes Material als unpolare Komponente für APCN-basierte protonenleitfähige Membranen.

#### 3.3.1 PVBPA-*l*-PSU mit VBO-PSU-OVB

##### 3.3.1.1 Synthese

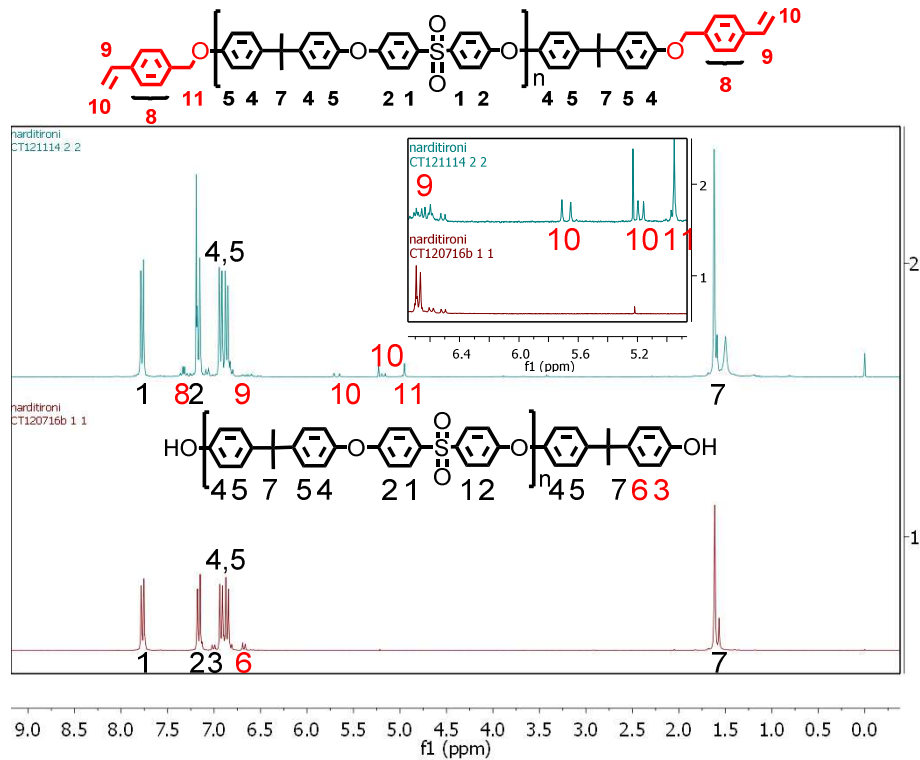
Für die Synthese von PVBPA-*l*-PSU-Netzwerken mit 4-Vinylbenzylether-funktionalisiertem PSU VBO-PSU-OVB wurde das in Kapitel 3.1.1 beschriebene  $\alpha,\omega$ -Phenol-terminierte Polysulfon mit 4-Vinylbenzylchlorid umgesetzt, um polymerisierbare Kettenenden über Benzylethergruppen anbinden zu können (Schema 2). Es wurden nicht die mit Methacryloylchlorid funktionalisierten Telechele verwendet, um möglichst ähnliche Copolymerisationsparameter wie das Comonomer 4-Vinylbenzylphosphonsäure zu haben (siehe Schema 5).



Schema 5: Endfunktionalisierung von  $\alpha,\omega$ -Phenol-terminierten Polysulfon mit 4-Vinylbenzylchlorid.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die Funktionalisierung der Phenol-Enden mit 4-Vinylbenzylchlorid wurde mit  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen. Nach der Endfunktionalisierung erscheinen die Signale 11 der Ether- $\text{CH}_2$ -Gruppe, 9 und 10 der olefinischen  $\text{CH}_2$ -Gruppe und die aromatischen Signale 8 im Spektrum (Abbildung 44, oben).



**Abbildung 44:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 4-Vinylbenzylchlorid-funktionalisierten PSU-Makromers VBO-PSU<sub>7000</sub>-OVb (Probenbezeichnung CT121114).

Im MALDI-TOF-Spektrum (Abbildung 13) waren weder Signale von mono-, noch von unfunctionalisierten Ketten zu sehen. Dies deutet auf eine quantitative Reaktion hin. Bei der MALDI-TOF-Messung wurden durch Zugabe von Natriumtrifluoacetat die Natrium-Addukte gebildet und vermessen.



### 3. Ergebnisse und Diskussion

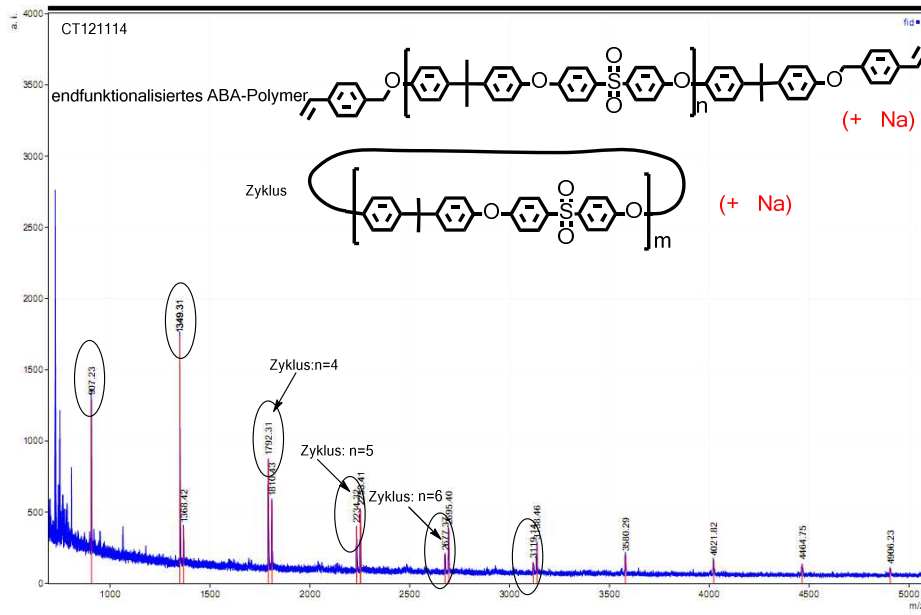
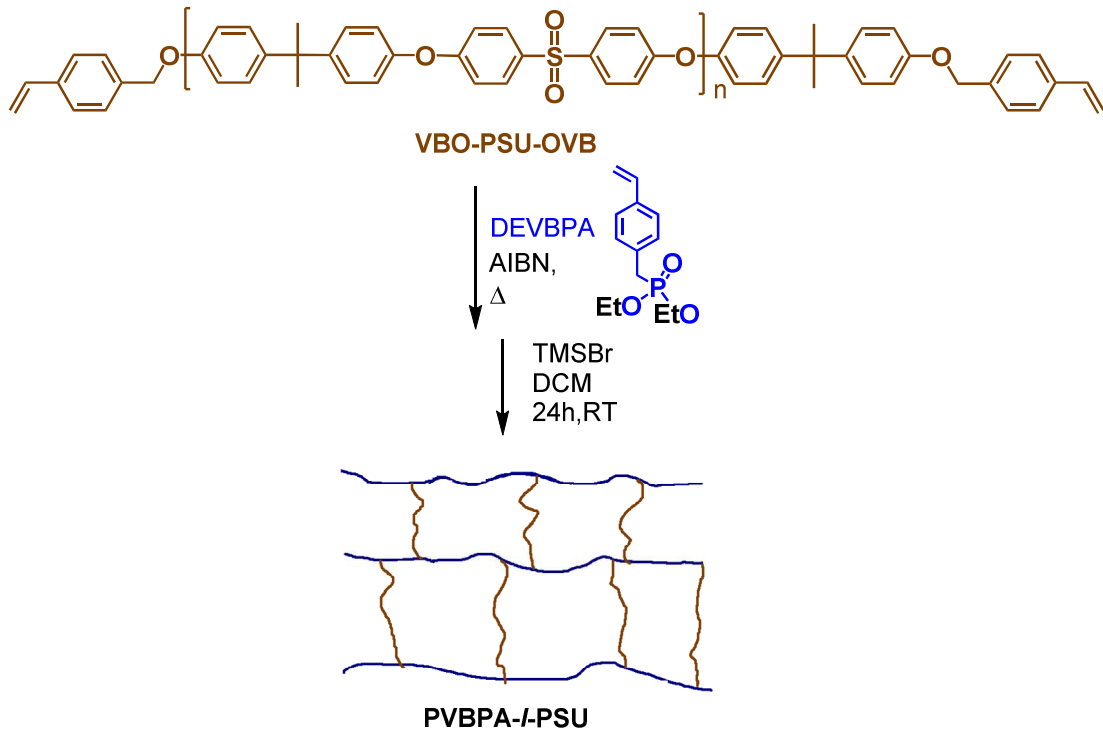


Abbildung 45: MALDI-TOF-Spektrum des 4-Vinylbenzyl-funktionalisierten PSU-Makromers VBO-PSU<sub>7000</sub>-OVB (Probenbezeichnung CT121114).



Schema 6: Synthese von PVBPA-I-PSU-Conetzwerken mit VBO-PSU-OVB Makromeren.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die amphiphilen Conetzwerke PVBPA-*l*-PSU wurden durch eine freie radikalische Copolymerisation der VBO-PSU-OVB Telechele mit Diethylvinylbenzylphosphonsäure (DEVBPA) dargestellt und als im Lösungsmittel THF gequollene, unlösliche Gele erhalten. Nach der Trocknung wurden die Ethylschutzgruppen mit Trimethylsilylbromid in DCM entfernt (Schema 3), um die Polarität der zweiten Polymerkomponente zu ändern und so eine Nanophasenseparation zu induzieren (Schema 6).

Die Entfernung der Ethylgruppen in den Polydiethylvinylbenzylphosphonsäure-Segmenten der PDEVBPA-*l*-PSU-Conetzwerke wurde mit  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 46). Anhand des Intensitätsverlustes der Signale 2 der  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei etwa 60 ppm und 1 der  $\text{CH}_3$ -Gruppe bei etwa 16 ppm im Vergleich zu dem Signal 3 der P- $\text{CH}_2$ -Gruppe bei etwa 40 ppm kann davon ausgegangen werden, dass die Ethylgruppen zu mindestens 90 % entfernt werden konnten.

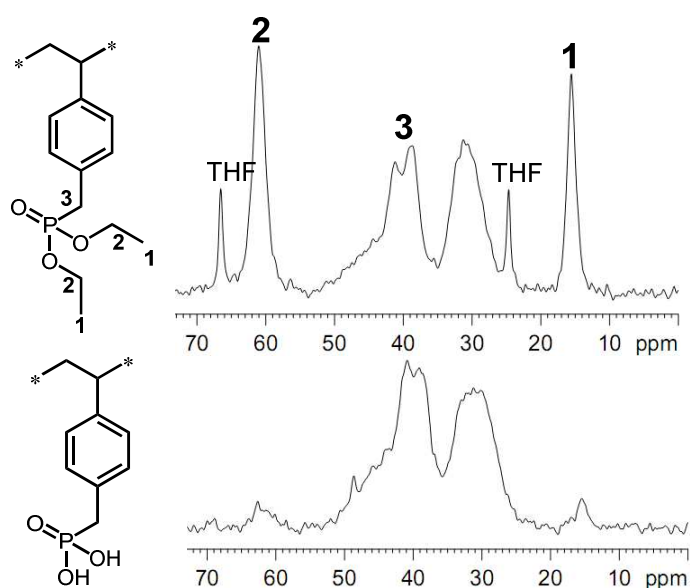


Abbildung 46:  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum eines PDEVBPA-*l*-PSU- (oben) und PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerkes (unten) nach der Entschützung mit TMSBr.

#### 3.3.1.2 Protonenleitfähigkeitsmessungen

Die Protonenleitfähigkeit eines PVBPA-*l*-PSU<sub>7000</sub>-Conetzwerkes mit einer theoretischen Zusammensetzung von 50 Gew.% PSU liegt im vollständig hydratisierten Zustand bei RT bei  $6 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Verglichen mit Nafion®, das unter denselben Bedingungen eine Leitfähigkeit von  $0.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  erreicht,<sup>[143,162]</sup> ist dies ein geringer Wert. Die Korrelation zwischen der Protonenleitfähigkeit und der relativen Luftfeuchtigkeit bei konstanter Temperatur wurde durch Messung der Probe bei 55 °C und variierender Luftfeuchtigkeit von 100 bis 5 % untersucht. Die Leitfähigkeit des Conetzwerkes steigt ähnlich wie beim PVBPA-Homopolymer und Nafion® rasch mit der relativen Luftfeuchtigkeit an und erreicht eine Leitfähigkeit  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (Abbildung 47). Dies deutet auf einen wasserbasierten Leitfähigkeitsmechanismus (Träger-Mechanismus) hin. Bei hoher Luftfeuchtigkeit ist auch der Wassergehalt im Conetzwerk höher und die Protonenleitfähigkeit erhöht sich, da genügend Wassermoleküle, die als Träger agieren, vorhanden sind.

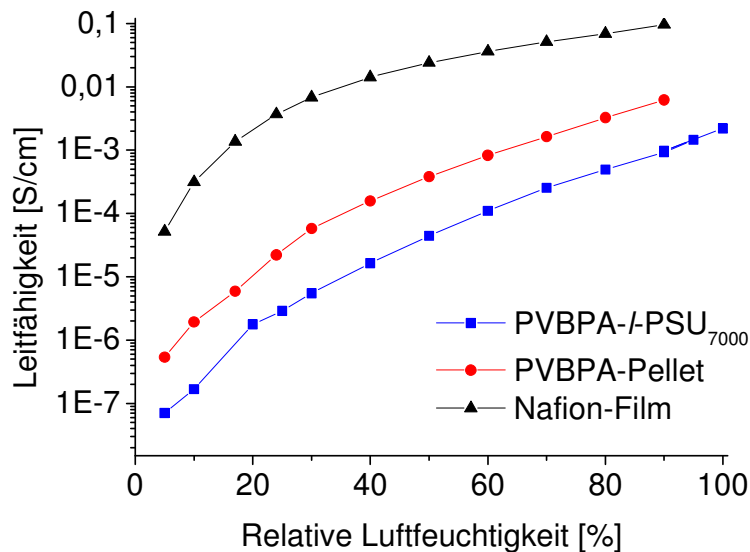


Abbildung 47: Protonenleitfähigkeit von PVBPA-*l*-PSU<sub>7000</sub> (50:50) bei 55 °C und variierender Luftfeuchtigkeit von 5-100 % und Vergleich mit Nafion® sowie dem Homopolymer PVBPA.

In einer anderen Messung in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem konstanten Wasserdampfdruck von 1 bar wurden die Bedingungen einer Mitteltemperatur-Brennstoffzelle simuliert und Rückschlüsse auf den jeweils zu Grunde liegenden

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Protonentransportmechanismus gezogen. Eine mit steigender Temperatur sinkende Leitfähigkeit spricht für einen Träger-Mechanismus, während eine mit der Temperatur zunehmende Leitfähigkeit ein Zeichen für den GROTHUSS-Mechanismus ist.<sup>[145,163]</sup>

Die Protonenleitfähigkeit des Conetzwerkes im Vergleich zu der des Homopolymers und Nafion® ist in Abbildung 48 aufgetragen. Bei konstantem Wasserdampfdruck von 1 bar nimmt die relative Luftfeuchtigkeit mit zunehmender Temperatur bis auf 10 % ab. Die Leitfähigkeit von Nafion® nimmt stetig ab, da ihr allein ein wasserbasierter Leitfähigkeitsmechanismus zu Grunde liegt. Bis etwa 130 °C nimmt auch beim PVBPA-Homopolymer und beim PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerk die Leitfähigkeit stark ab. Dies zeigt, dass in dieser Region ebenfalls der wasserbasierte Transportmechanismus überwiegt. Die nahezu konstante Leitfähigkeit bzw. der leichte Anstieg der Leitfähigkeit oberhalb dieser Temperatur deuten darauf hin, dass in diesem Bereich die Protonenleitung hauptsächlich durch den GROTHUSS-Mechanismus dominiert wird. Die leichte Erhöhung der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur wird durch die damit verbundene Erhöhung der Mobilität erklärt. Diesem Anstieg wirkt die Bildung von Anhydriden durch die Kondensation zweier Phosphonsäuregruppen entgegen, der für eine Reduktion der protonenleitenden Gruppen sorgt.<sup>[158]</sup>

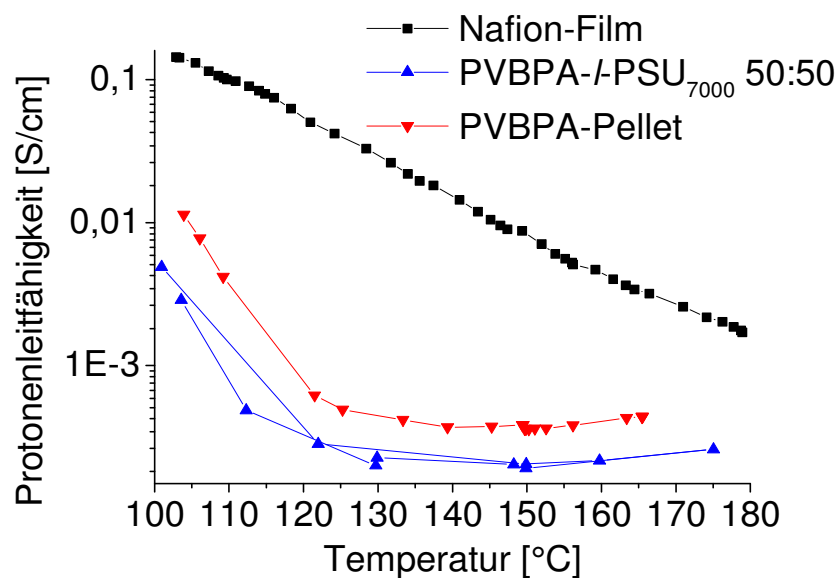


Abbildung 48: Protonenleitfähigkeit von PVBPA-*l*-PSU<sub>7000</sub> (50:50) in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Wasserdampfdruck von 1 bar.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Bei der Betrachtung der Absolutwerte der Leitfähigkeit ist auch bei der temperaturabhängigen Messung die Leitfähigkeit des Conetzwerkes verglichen mit Nafion® sehr gering. Allerdings ist es sinnvoller, die Leitfähigkeiten des Netzwerkes stattdessen vor allem mit dem Homopolymer PVBPA zu vergleichen. Das Homopolymer konnte, weil es sehr spröde war, für die Messung nicht als Film zwischen die Elektroden geklemmt werden ohne zu zerbrechen. Deshalb wurden Vergleichswerte herangezogen, die in früheren Arbeiten mit demselben Messinstrument von als Pellet gepressten Proben erhalten wurden. Die Leitfähigkeit des Conetzwerkes ist zwar geringer als die des Homopolymers, liegt aber in derselben Größenordnung. Da der Anteil der leitfähigen Polymerkomponente im Netzwerk nur etwa halb so groß ist wie der im Homopolymer, sind die etwa halb so hohen Leitfähigkeitswerte ein zufriedenstellendes Ergebnis.

#### **3.3.1.3 Langzeitstabilität der Endgruppen**

Da in einer Brennstoffzelle sehr harsche Bedingungen herrschen, ist es für die Membran ein wichtiges Kriterium, gegenüber chemischen und thermischen Einflüssen stabil zu sein. Es wurde bei den VBO-PSU-OVB-Telechelen festgestellt, dass die Endgruppen aufgrund der Anbindung über einen Benzylether so instabil sind, dass sie nach einiger Zeit auch außerhalb einer Brennstoffzelle partiell abgespalten werden. Dies lässt sich durch die fehlenden Signale der Endgruppen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum belegen. Im MALDI-TOF-Spektrum einer Probe acht Monate nach der Synthese (Abbildung 49) sind neben den immer vorhandenen Zyklen (mit Ellipsen markiert) und dem beidseitig endfunktionalisierten PSU Signale (mit dünnen Pfeilen markiert) von zwei weiteren Spezies zu sehen: Monofunktionalisierte (mit Blockpfeilen markiert) und unfunktionalisierte Ketten (mit Rechtecken markiert). Diese waren direkt nach der Synthese nicht erkennbar und somit kann von einem Verlust der 4-Vinylbenzylether-Endgruppen bei der Lagerung ausgegangen werden.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

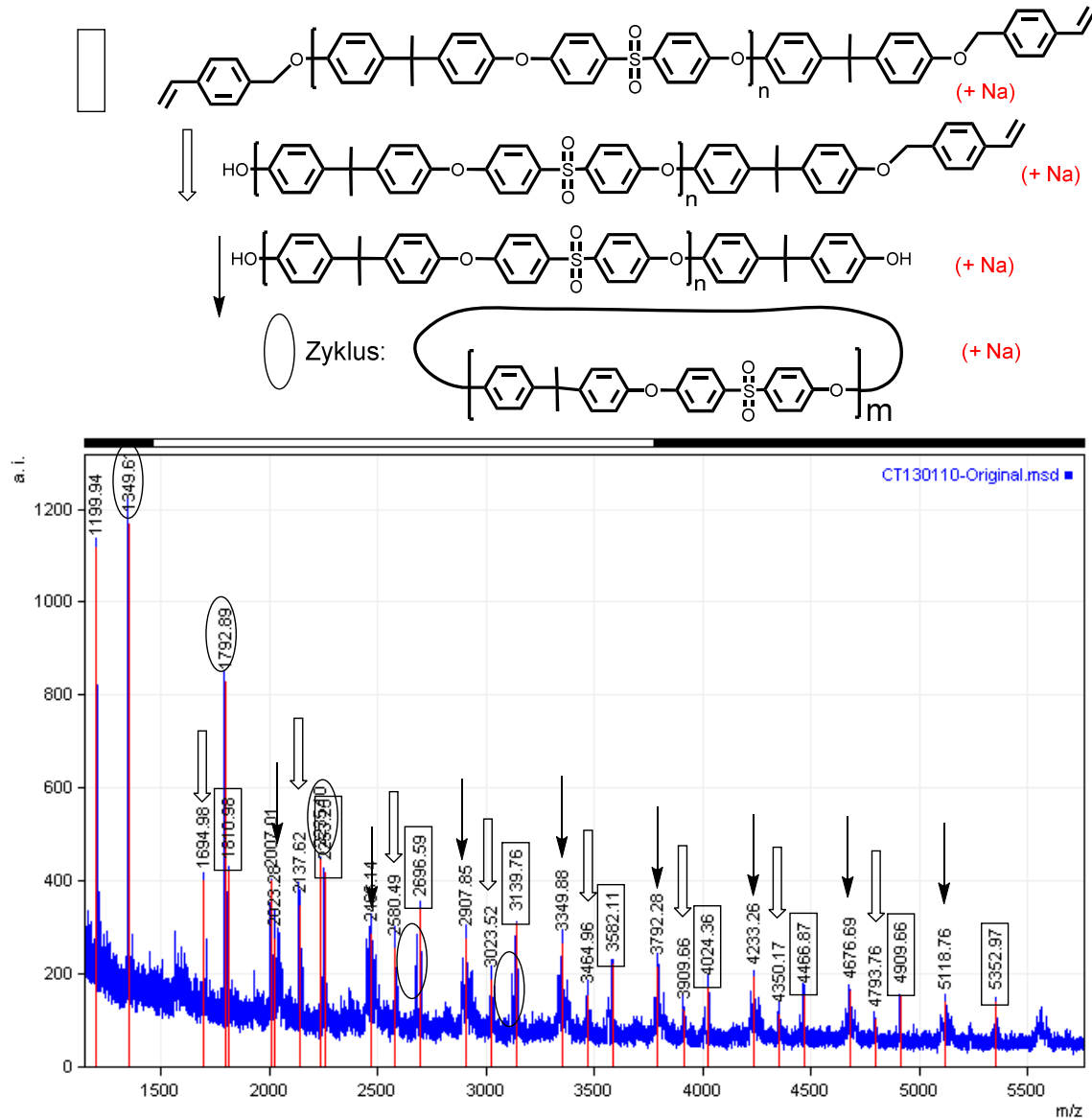


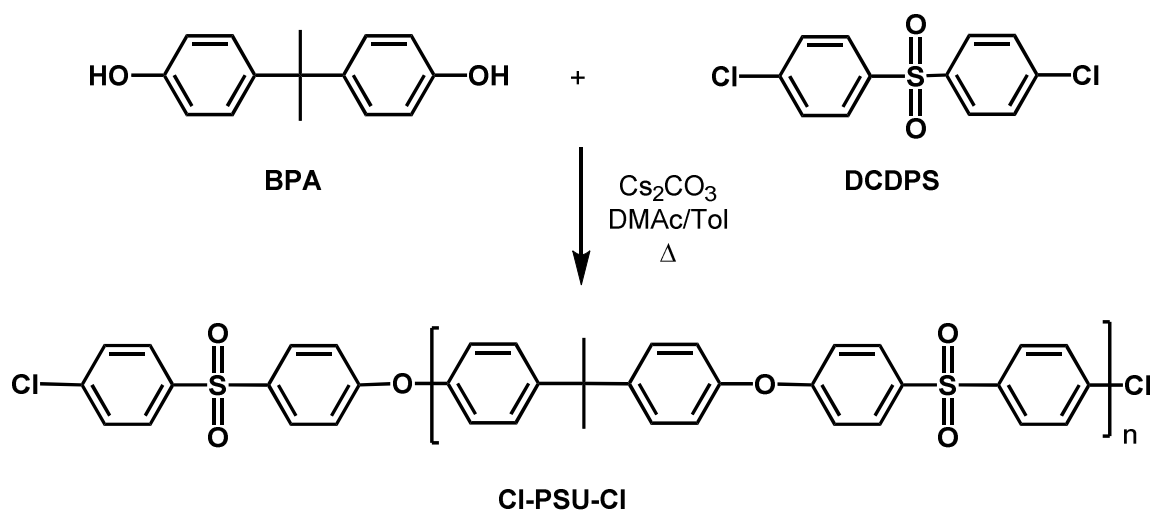
Abbildung 49: MALDI-TOF-Spektrum des 4-Vinylbenzyl-funktionalisierten PSU-Makromers VBO-PSU-OVB acht Monate nach der Synthese (Probenbezeichnung CT130110).

Es ist also sinnvoll, für die Synthese von Materialien mit potenziellen Anwendungen in Brennstoffzellen von stabilen telechelen Makromeren auszugehen. Deshalb wird im Folgenden die Synthese von PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerken mit der Verwendung von 4-Vinylphenyl- anstelle von 4-Vinylbenzylether-funktionalisiertem PSU beschrieben.

#### 3.3.2 PVBPA-*l*-PSU mit VP-PSU-VP

##### 3.3.2.1 Synthese

Für die Synthese der PVBPA-*l*-PSU-Netzwerke wurden zunächst Chlor-terminierte Polysulfone synthetisiert. Dies geschah ähnlich wie bei der Synthese von Phenol-terminiertem PSU in Kapitel 3.1.1 durch eine nukleophile Substitutionsreaktion von Bisphenol A (BPA) und Dichlordiphenylsulfon (DCDPS) mit einem Überschuss an DCDPS. Da bei der Reaktion mit  $K_2CO_3$  als Base unter den gleichen Bedingungen wie bei der Synthese von Phenol-terminiertem PSU in Kapitel 3.1.1 Dehalogenierung beobachtet wurde, wurde  $K_2CO_3$  durch  $Cs_2CO_3$  ausgetauscht. Die hier erzielten Molekulargewichte waren tendenziell eher niedriger als bei den mit  $K_2CO_3$  synthetisierten Phenol-terminierten Polysulfonen. Es ist hier deshalb von einem etwas geringeren Umsatz von 95 % statt 98 % auszugehen.



Schema 7: Synthese von Chlor-terminiertem PSU.

Auch hier ist im MALDI-TOF-Spektrum (Abbildung 50) erkennbar, dass wie bei der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Synthese von Phenol-terminiertem PSU bei der Polymerisation aufgrund von Backbiting-Reaktionen geringe Mengen an zyklischen Verbindungen bei niedrigen Molekulargewichten bis etwa 3500 g/mol gebildet werden. Im Spektrum sind die Signale der Natrium-Addukte zu sehen; die Zyklen wurden dabei mit Ellipsen markiert und das difunktionalisierte Zielprodukt mit einem Rechteck.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

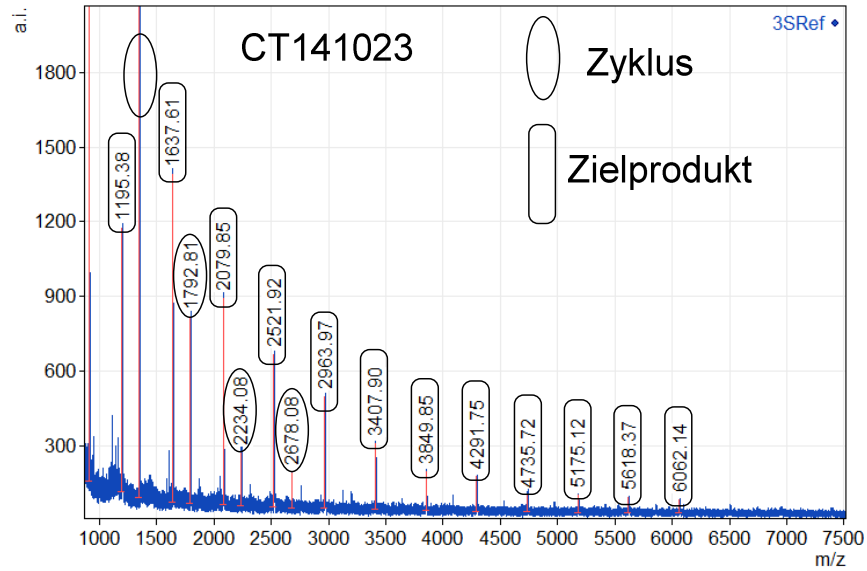


Abbildung 50: MALDI-TOF-Spektrum des Chlor-terminierten PSU-Makromers CT141023 ( $M_n$ , GPC:  $4 \cdot 10^3$  g/mol).

Das Molekulargewicht  $M_{n,NMR}$  wurde aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Abbildung 51) mit dem Signal 2 der aromatischen Protonen in Nachbarschaft zu Cl an der Endgruppe bei 7.5 ppm und den aromatischen Protonen 1 neben der Sulfongruppe in der Polymerhauptkette bei einer chemischen Verschiebung von 7.8 ppm bestimmt.

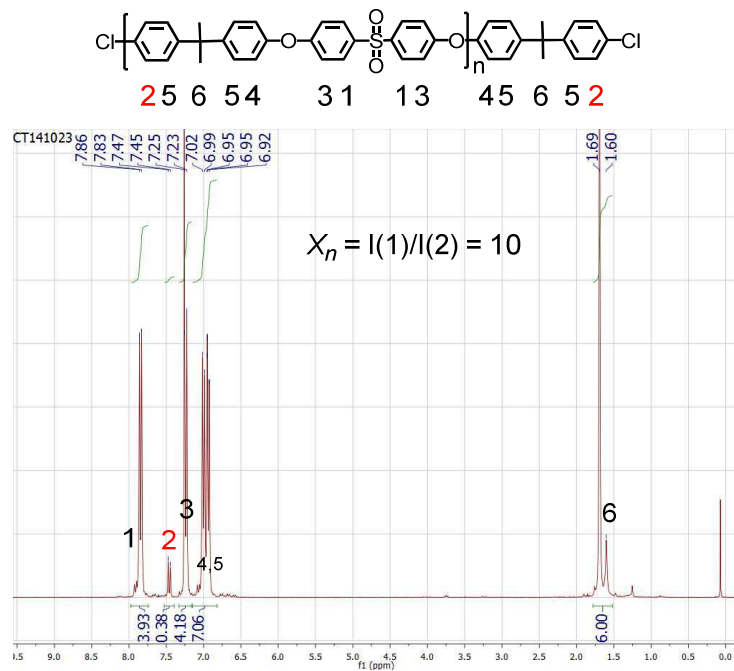


Abbildung 51:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Cl-terminierten PSU-Makromers CT141023 ( $M_n$ , GPC:  $4 \cdot 10^3$  g/mol).



### 3. Ergebnisse und Diskussion

Der Polymerisationsgrad  $X_n$  ergibt sich aus dem Intensitätsverhältnis  $X_n = \frac{I(1)}{I(2)}$ . Für das abgebildete Beispiel berechnet sich so ein Polymerisationsgrad von  $X_n = \frac{I(1)}{I(2)} = \frac{3.93}{0.38} = 10$ .

Nach Addition der zusätzlichen DCDPS-Einheit am Kettenende ergibt sich ein Molekulargewicht von

$$10 \cdot M_{\text{Repetiereinheit}} + M_{\text{BPA}} = 10 \cdot 442.53 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 229.74 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 4700 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 5 \cdot 10^3 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Damit ist das  $M_{n, \text{NMR}}$  etwas höher als  $M_{n, \text{GPC}}$ , ist aber im Rahmen der Genauigkeit der Methoden vergleichbar. Die anderen in Tabelle 10 aufgeführten Werte für  $M_{n, \text{NMR}}$  wurden auf dieselbe Weise berechnet.

Tabelle 10: Erzielte Molekulargewichtes durch Änderung des Monomerverhältnisses.

Probenbezeichnung	CT141023	CT140930	CT150609
<b>Monomerverhältnis</b>			
<b>BPA:DCDPS</b>	1:1.111	1:1.068	1:1.031
<b><math>M_{n, \text{GPC}}</math></b> (RI, THF, PS-Standard)	$4 \cdot 10^3$ g/mol	$5 \cdot 10^3$ g/mol	$11 \cdot 10^3$ g/mol
<b><math>M_{w, \text{GPC}}</math></b> (RI, THF, PS-Standard)	$8 \cdot 10^3$ g/mol	$13 \cdot 10^3$ g/mol	$29 \cdot 10^3$ g/mol
<b><math>M_w/M_n</math></b> (RI, THF, PS-Standard)	2.3	2.6	2.5
<b><math>M_{n, \text{NMR}}</math></b>	$5 \cdot 10^3$ g/mol	$6 \cdot 10^3$ g/mol	$12 \cdot 10^3$ g/mol
<b><math>M_{n, \text{Carothers } p=100\%}</math></b>	$8 \cdot 10^3$ g/mol	$14 \cdot 10^3$ g/mol	$14 \cdot 10^3$ g/mol
<b><math>M_{n, \text{Carothers } p=95\%}</math></b>	$4 \cdot 10^3$ g/mol	$5 \cdot 10^3$ g/mol	$7 \cdot 10^3$ g/mol

Das Chlor-terminierte PSU wurde unter milden Bedingungen in einer SUZUKI-Reaktion mit 4-Vinylphenylboronsäure zu den Vinylphenyl-terminierten PSU-Makromeren VP-PSU-VP umgesetzt.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

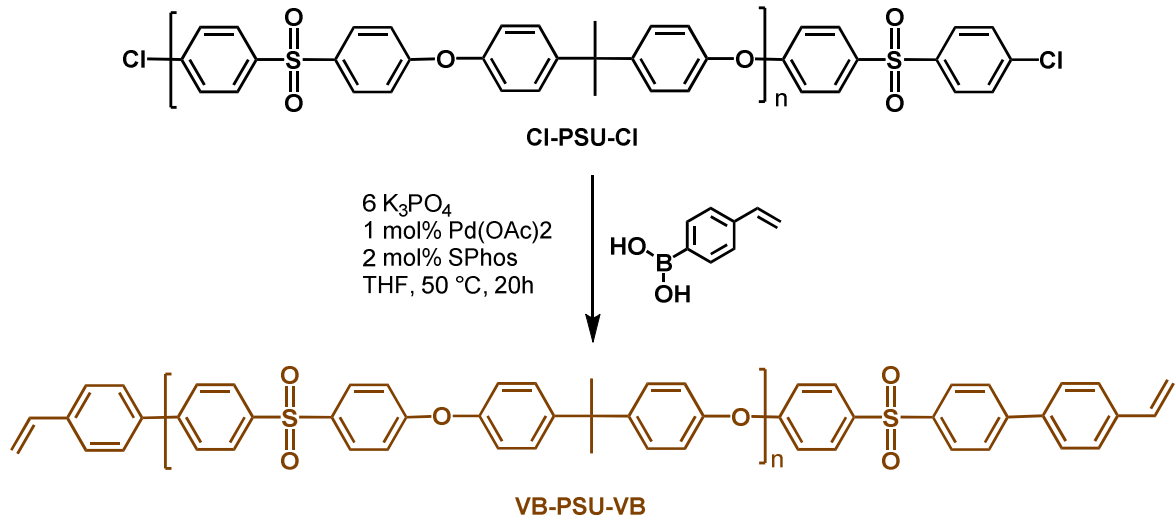


Abbildung 52: Endfunktionalisierung des Chlor-terminierten PSU über Suzuki-Kupplung mit 4-Vinylboronsäure.

Die Endfunktionalisierung wurde mittels MALDI-TOF-Spektroskopie (Abbildung 53) und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (Abbildung 54) nachgewiesen. Im MALDI-TOF-Spektrum sind Signale des Zielproduktes und von Zyklen zu sehen.

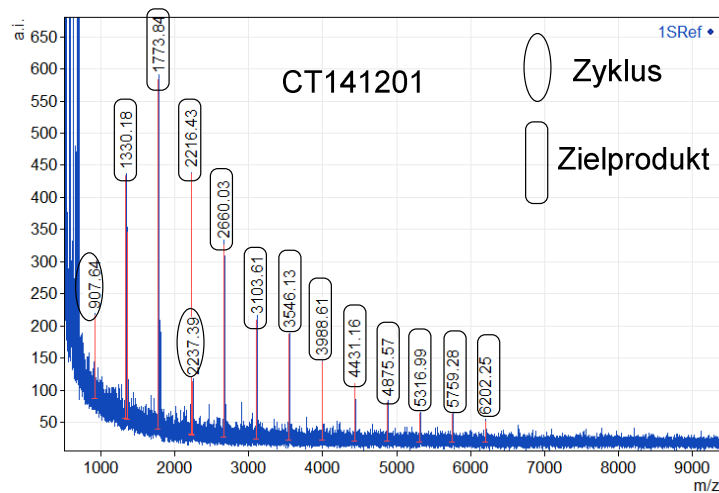


Abbildung 53: MALDI-TOF-Spektrum des 4-Vinylphenyl-terminierten PSU-Makromeren VP-PSU-VP (Natrium-Addukte).

Im Protonenspektrum treten nach der Endfunktionalisierung die Signale 8 (6.7 ppm) und 9 (5.81 und 5.3 ppm) der Doppelbindung sowie die aromatischen Signale 7 (etwa 7.5-7.7 ppm) der Endgruppe auf.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

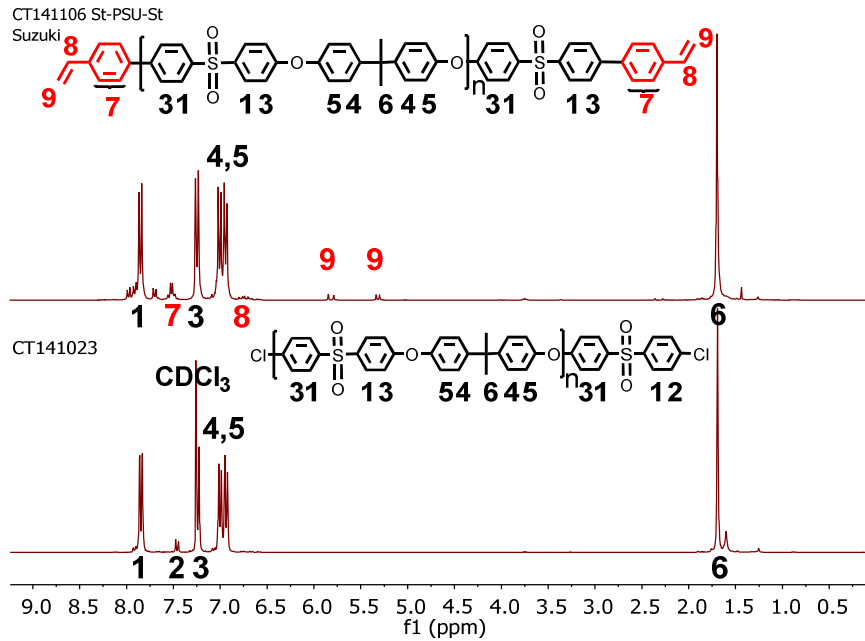


Abbildung 54:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 4-Vinylphenyl-terminierten PSU-Makromeren VP-PSU-VP (CT141106).

Für die Bestimmung des Molekulargewichts der Vinylphenyl-funktionalisierten Polysulfone aus dem NMR-Spektrum wurden die olefinischen Signale 9 der Endgruppe bei 5.8 und 5.3 ppm sowie das  $\text{CH}_3$ -Signal 6 der Polymerhauptkette bei 1.7 ppm verwendet

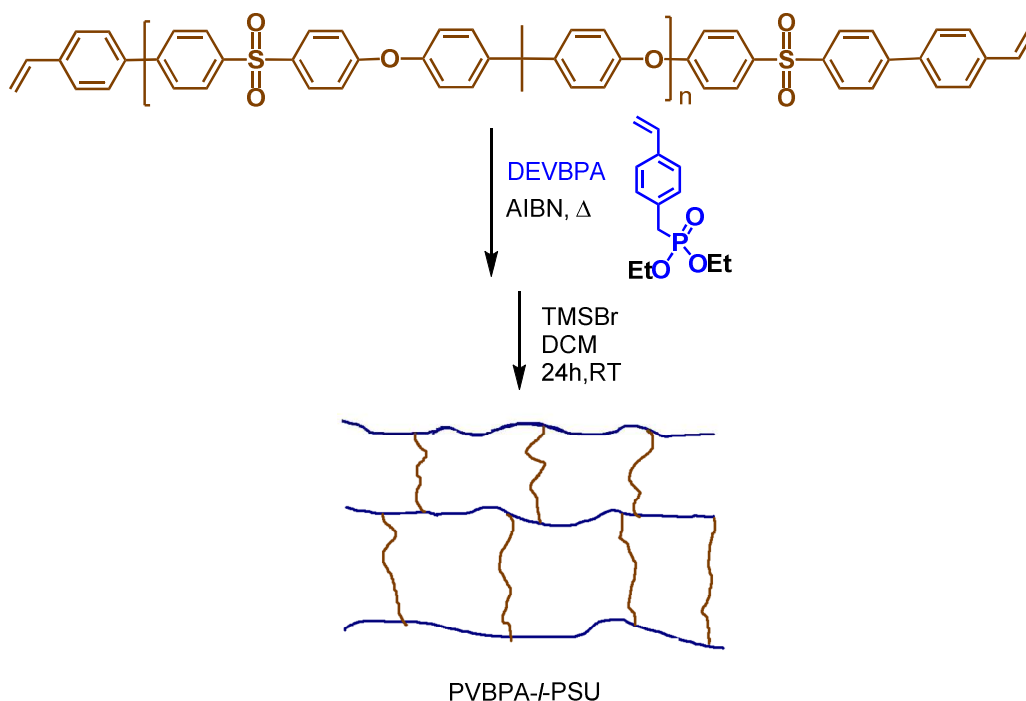
Die hergestellten und weiterverwendeten endfunktionalisierten Polysulfone und ihre mit GPC und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmten Molekulargewichte sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Die Molekulargewichte nach der Endfunktionalisierung steigen im Vergleich zu den Gewichten vor der Funktionalisierung tendenziell leicht an, und die Polydispersität verringert sich leicht. Dies ist durch die erneute Fällung der Polymere nach der Reaktion erklärbar, bei der die kleineren Molekulargewichte teilweise abgetrennt werden.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 11: Gegenüberstellung der Molekulargewichte der Chlor-terminierten Polysulfone und der daraus synthetisierten 4-Vinylphenyl-funktionalisierten Polysulfone.**

	$M_{n,GPC} / \text{g/mol}$	$M_{w,GPC} / \text{g/mol}$	PDI	$M_{n,NMR} / \text{g/mol}$	
Cl-PSU-Cl	$4 \cdot 10^3$	$8 \cdot 10^3$	2.3	$5 \cdot 10^3$	CT141023
VP-PSU-VP	$5 \cdot 10^3$	$9 \cdot 10^3$	2.0	$4 \cdot 10^3$	CT141106
VP-PSU-VP	$4 \cdot 10^3$	$9 \cdot 10^3$	2.1	$3 \cdot 10^3$	CT141201
Cl-PSU-Cl	$5 \cdot 10^3$	$13 \cdot 10^3$	2.6	$6 \cdot 10^3$	CT140930
VP-PSU-VP	$6 \cdot 10^3$	$20 \cdot 10^3$	2.2	$5 \cdot 10^3$	CT150427
Cl-PSU-Cl	$11 \cdot 10^3$	$29 \cdot 10^3$	2.5	$12 \cdot 10^3$	CT150609
VP-PSU-VP	$13 \cdot 10^3$	$30 \cdot 10^3$	2.3	nicht auswertbar	CT150629

Die amphiphilen Conetze PVBPA-*l*-PSU wurden analog zu Kapitel 3.3.1.1, S. 77 durch eine freie radikalische Copolymerisation der PSU-Telechele mit Diethylvinylbenzylphosphonsäure (DEVBPA) dargestellt und als im Lösungsmittel THF gequollene, unlösliche Gele erhalten. Nach der Trocknung wurden die Ethylschutzgruppen ebenfalls wie in Kapitel 3.3.1.1, S. 77 mit Trimethylsilylbromid in DCM entfernt, um die Polarität der zweiten Polymerkomponente zu ändern und so eine Nanophasenseparation zu induzieren.



**Abbildung 55: Synthese von PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerken mit VP-PSU-VP Makromeren.**

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

#### 3.3.2.2 Netzwerkcharakterisierung

##### 3.3.2.2.1 Bestimmung der Netzwerkzusammensetzung

Die Zusammensetzung von einigen Netzwerken mit verschiedenen theoretischen Anteilen der PSU-Komponente wurde über den Phosphorgehalt berechnet (siehe Tabelle 12), der wiederum mittels ICP-OES bestimmt wurde. Zuvor wurden die Proben intensiv getrocknet.

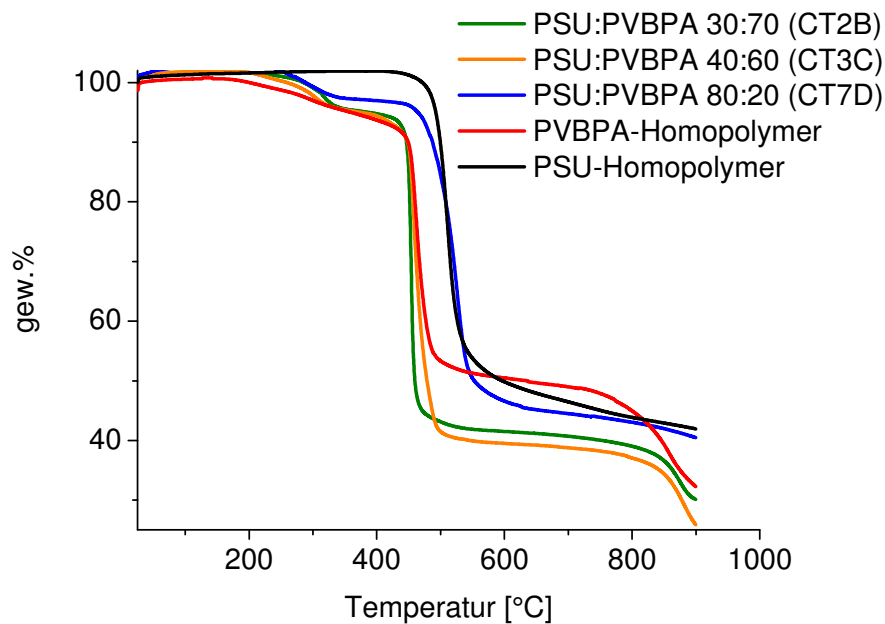
Bei höherem VBPA-Anteil in der Reaktionsmischung ist auch der PVBPA-Anteil im Conetzwerk höher, allerdings scheinen die Endgruppen der PSU-Makromere schneller zu polymerisieren und PSU damit bevorzugt ins Conetzwerk eingebaut zu werden. Die Conetzwerke weisen verglichen mit der Reaktionsmischung tendenziell einen erhöhten PSU-Anteil auf. Die aus den mit ICP-OES bestimmten Phosphorgehalten berechneten Netzwerkzusammensetzungen sind in Tabelle 12 dargestellt.

**Tabelle 12: Berechnete Zusammensetzung aus der Phosphor-Bestimmung mit ICP-OES.**

<b>Probe</b>	<b>PSU:PVBPA (theoretisch)</b>	<b>PSU:PVBPA (bestimmt mit ICP-OES)</b>
CT150710 PVBPA- <i>l</i> -PSU <sub>4000</sub>	50:50	54:46
CT150716A PVBPA- <i>l</i> -PSU <sub>13000</sub>	50:50	52:48
CT1B PVBPA- <i>l</i> -PSU <sub>4000</sub>	20:80	44:56
CT2B PVBPA- <i>l</i> -PSU <sub>4000</sub>	30:70	56:44
CT3B PVBPA- <i>l</i> -PSU <sub>4000</sub>	40:60	58:42
CT4C PVBPA- <i>l</i> -PSU <sub>4000</sub>	50:50	66:34
CT5B PVBPA- <i>l</i> -PSU <sub>4000</sub>	60:40	68:32
CT6B PVBPA- <i>l</i> -PSU <sub>4000</sub>	70:30	75:25
CT7C PVBPA- <i>l</i> -PSU <sub>4000</sub>	80:20	83:17

#### 3.3.2.3 Thermogravimetrische Analyse

Die TGA-Kurven der Homopolymere PVBPA und der Conetzwerke sind in Abbildung 56 dargestellt. PSU-Homopolymer (schwarze Kurve) besitzt die größte Abbaustufe bei 508 °C, während PVBPA (rote Kurve) bei 458 °C den größten Gewichtsverlust zeigt. Eine weitere Stufe ist bei 854 °C zu sehen. Der erste Gewichtsverlust von PVBPA ist allerdings bereits bei etwa 140 °C und wird der Bildung von Anhydriden unter Abspaltung von Wasser zugeordnet.<sup>[158]</sup> Auch bei den Conetzwerken ist eine kleinere Stufe zu beobachten, die allerdings später als im Homopolymer beginnt und ihren Wendepunkt bei 295 °C hat. Die Anhydridbildung scheint in den Conetzwerken ein geringeres Ausmaß zu haben, da die Menge an Phosphonsäuregruppen im Netzwerk reduziert ist und diese räumlich weiter voneinander entfernt sind. Bei etwa 450 °C findet in den Conetzwerken der Abbau der PVBPA-Segmente statt. Der Wendepunkt der dritten Abbaustufe der PVBPA-Segmente lag bei den Conetzwerken zwischen 850 und 884 °C. Die Abbaustufe des PSU-Homopolymers wurde nur bei einem hohen PSU-Gehalt (80 Gew.%; blaue Kurve) in der TGA beobachtet.



**Abbildung 56:** TGA-Kurven (gemessen unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre, Heizrate: 10 K/min) von PVBPA-*l*-PSU in verschiedenen Zusammensetzungen und der Homopolymere PSU und PVBPA.

#### 3.3.2.4 Differenzialkalorimetrie

Von den PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerken wurden DSC-Messungen durchgeführt, um zu überprüfen, ob zwei Glaspunkte im Bereich der der Homopolymeren beobachtet werden können und somit eine Phasenseparation vorliegt. Wie auch bei den PHEMA-*l*-PSU- und PHEA-*l*-PSU-Conetzwerken waren die Übergänge sehr schwach und deshalb unter Standard-Messbedingungen mit Heiz- und Kühlraten von 10 K/min nicht sichtbar. Auch hier wurden deshalb eine höhere Heizrate von 20 K/min und eine niedrigere Kühlrate von 1 K/min gewählt. Die Homopolymere wurden unter denselben Bedingungen gemessen, um die Werte mit denen der Conetzwerke vergleichen zu können. PVBPA zeigte im Messbereich bis 180 °C auch unter diesen Messbedingungen keinen Glasübergang. Die Glasübergangstemperatur des endfunktionalisierten PSU-Homopolymers lag bei 173 °C.

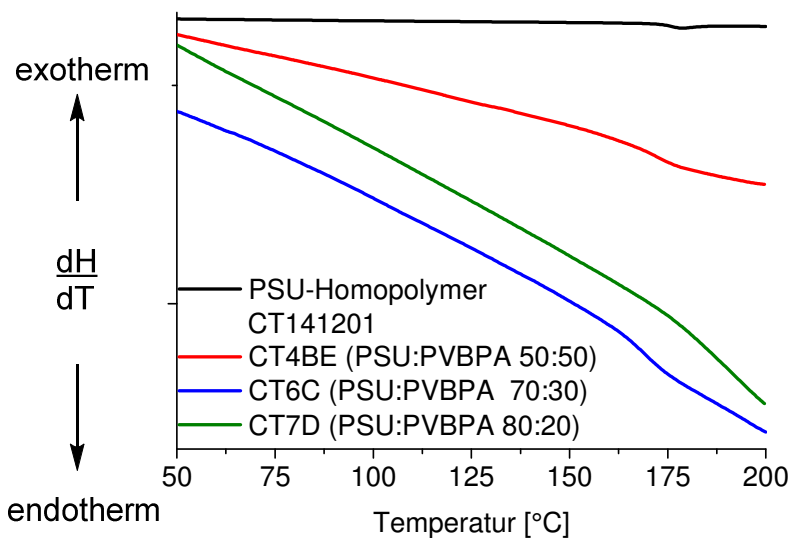


Abbildung 57: DSC-Kurven (zweite Aufheizkurven) von PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerken mit unterschiedlichen PSU-Anteilen, PVBPA- und PSU-Homopolymeren. Heizrate: 20 K/min; Kühlrate: 1 K/min.

Für die Conetzwerke mit weniger als 50 Gew.% PSU wurden keine Glasübergänge gesehen. Vermutlich ist hier der Anteil an PSU zu gering, um den schwachen Glasübergang detektieren zu können. Die Conetzwerke mit 50 und 80 Gew.% PSU besaßen einen Glasübergang im Bereich des  $T_g$  des PSU-Homopolymers (siehe Abbildung 57 und Tabelle 13). Das Conetzwerk mit 70 Gew.% PSU zeigte ebenfalls einen Glasübergang in dieser Region, der allerdings nicht bestimmt werden konnte, da er am Rand des Messbereichs von 25 bis 200 °C lag (Abbildung 57, grüne Kurve).

**Tabelle 13:** Mit DSC (20K/min Heiz- und 1 K/min Kühlrate) bestimmte Glasübergangstemperaturen von PVBPA-*l*-PSU, PVBPA- und PSU-Homopolymer.

Probe	$T_g / ^\circ\text{C}$
PVBPA-Homopolymer	-
PVBPA- <i>l</i> -PSU (30 % PSU)	- / -
PVBPA- <i>l</i> -PSU (40 % PSU)	- / -
PVBPA- <i>l</i> -PSU (50 % PSU)	- / 173
PVBPA- <i>l</i> -PSU (60 % PSU)	- / -
PHEMA- <i>l</i> -PSU (70 % PSU)	- / nicht bestimmbar
PHEMA- <i>l</i> -PSU (80 % PSU)	- / 167
PSU-Homopolymer	173

Die Glasübergänge im Temperaturbereich des Glasübergangs des PSU-Homopolymers deuten auf eine Unmischbarkeit und dadurch bedingte Phasenseparation der beiden Polymerkomponenten im Conetzwerk hin. Aufgrund der kovalenten Bindung der Polymersegmente ist die Phasenseparation auf den Nanometerbereich limitiert. Dies wird im Kapitel 3.3.2.8 ebenfalls mikroskopisch untersucht.

#### **3.3.2.5 Quellverhalten in polaren Lösungsmitteln (Wasser und THF)**

Das Quellvermögen in polaren Lösungsmitteln, wie etwa Wasser, ist unter anderem im Hinblick auf eine mögliche Dotierung mit Phosphonsäure oder Phosphorsäure, die zu einer Erhöhung der Protonenleitfähigkeit in Betracht gezogen werden kann, von Bedeutung. Nur wenn die Conetzwerke quellen, lassen sie sich durch Eintauchen in Lösungen von Phosphor- oder Phosphonsäure beladen. Zunächst wurde das Quellvermögen der Conetzwerke in Wasser gravimetrisch untersucht. Dies ist nicht nur für eine Dotierung, sondern außerdem auch generell für die Anwendung als PEM von Interesse, da hier überprüft werden kann, ob die Quellung ausreichend kontrolliert ist, sodass die Membran ihre mechanische Stabilität dabei nicht verliert.



#### Quellung in Wasser

In Wasser nahm das Quellvermögen wie zu erwarten mit steigendem Anteil der polaren PVBPA-Komponente zu (Abbildung 58). Insgesamt war die Quellung mit 2 bis 20 gew% für Conetzwerke mit theoretischen Zusammensetzungen von 20 bis 80 Gew.% PSU relativ gering, sodass ein Verlust der mechanischen Eigenschaften durch Einwirken von Wasser nicht eintrat.

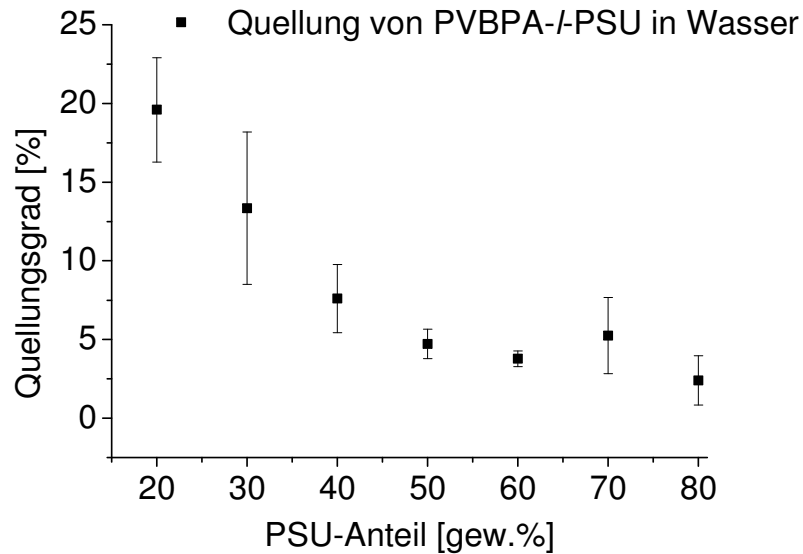


Abbildung 58: Quellvermögen von PVBPA-/PSU-Conetzwerken in Wasser.

#### Quellung in THF

In THF, einem Lösungsmittel, das beide Phasen anquillt, stieg das Quellvermögen mit dem PSU-Gehalt im Conetzwerk an, da die PSU-Phase deutlich besser in THF quellbar ist als Polyvinylbenzylphosphonsäure. Außerdem fällt auf, dass auch die Quellungskinetik stark von der Zusammensetzung abhängt (siehe Abbildung 59). Für sehr hohe PSU-Gehalte wie 80 Gew.% ist der Quellprozess in weniger als einem Tag abgeschlossen, während die Quellungsgrade für Conetzwerke mit weniger als 50 Gew.% PSU auch nach einer Woche noch ansteigen. Das Quellungsgleichgewicht für Einkomponentennetzwerke hat sich in der Regel nach wenigen Stunden eingestellt.<sup>[164]</sup>

### 3. Ergebnisse und Diskussion

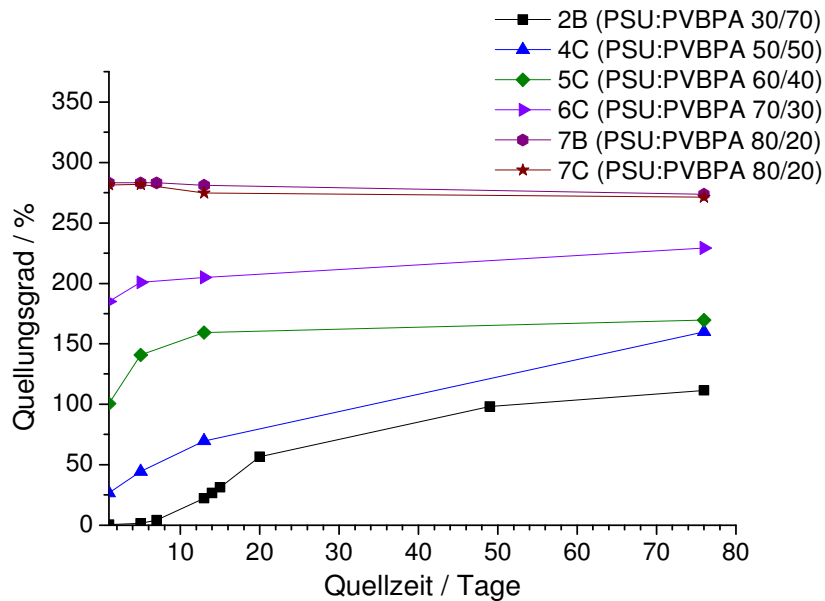


Abbildung 59: Quellkinetik von PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerken in THF.

Eine sehr langsame Quellung in amphiphilen Conetzwerken wurden ebenfalls von KENNEDY und Mitarbeitern bei Polydimethylsiloxan-*l*-Polyethylenglycol-Conetzwerken mit Polyethylenglycol-Anteilen von 16 bis 40 Gew.% beobachtet, als sie die simultane Quellung beider Phasen in mit Wasser gesättigtem *n*-Heptan und mit *n*-Heptan gesättigtem Wasser untersuchten.<sup>[165]</sup> Conetzwerke mit mindestens 24 Gew.% Polyethylenglycol erreichten das Quellungsgleichgewicht in mit Wasser gesättigtem *n*-Heptan nach 5 Tagen, während es bei 16 Gew.% PEG 15 Tage bis zur Erreichung des Gleichgewichts dauerte. In mit *n*-Heptan gesättigtem Wasser wurden die Quellungsgleichgewichte auch nach 2 Monaten nicht erreicht. Die Autoren vermuteten morphologische Änderungen während der Quellung als Grund für die langen Quellzeiten. Wegen der Quellung der polaren Polyethylenglycolphase erhöht sich der Anteil der polaren Phase relativ zur Polydimethylsiloxanphase und letztere bildet deshalb isolierte Domänen aus. Die Autoren gehen davon aus, dass der Zusammensetzungsbereich für Cokontinuität im gequollenen Zustand kleiner ist als für trockene Conetzwerke.

Im Fall der PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerke, die beide in demselben Lösungsmittel gequollen werden, ist zu vermuten, dass für die Quellung der PVBPA-Phase erst die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Phosphonsäuregruppen aufgebrochen werden müssen und dieser Schritt den Quellprozess, vor allem bei Conetzwerken mit hohem PVBPA-Anteil stark verzögert.

#### 3.3.2.6 Protonenleitfähigkeit

Die Protonenleitfähigkeit von PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerken mit zwischen 20 und 50% variiertem PSU-Gehalt wurde untersucht (Abbildung 60). Wie auch beim PVBPA-Homopolymer und beim Vorläuferconetzwerk aus Kapitel 3.3.1 zeigen auch die neuen Conetzwerke in der Messung der Protonenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Wasserdampfdruck von 1 bar oberhalb von 100 °C bis etwa 130 °C einen starken Abfall der Leitfähigkeitskurve, aus dem auf einen wasserbasierten Mechanismus (Träger-Mechanismus) für diesen Bereich geschlossen werden kann. Danach steigen die Kurven der Conetzwerke mit der Temperatur ebenfalls wieder an, allerdings stärker als die des Homopolymeren. Es ist erkennbar, dass die Protonenleitfähigkeit prinzipiell mit zunehmendem PSU-Anteil abnimmt. Dies war zu erwarten, da der Anteil an protonenleitendem PVBPA im Netzwerk geringer ist. Unerwartet aber war eine generell um Größenordnungen niedrigere Leitfähigkeit im Vergleich zum vorher diskutierten PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerk, das aus PSU mit über Benzylether angebrachten Endgruppen synthetisiert wurde (CT130413b; blaue Kurve).

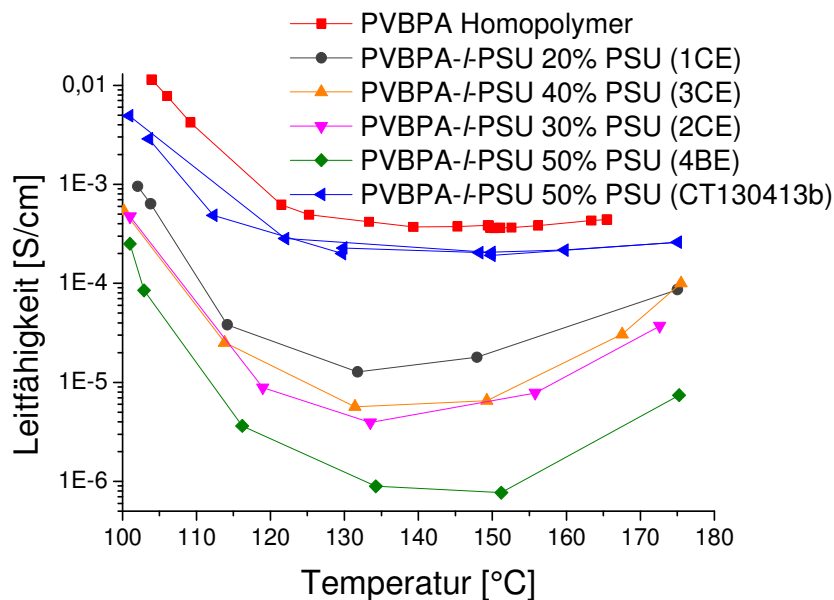


Abbildung 60: Protonenleitfähigkeit verschiedener PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerke in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Wasserdampfdruck von 1 bar.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Unterschiede der beiden Conetzwerke mit gleichem theoretischen PSU-Gehalt von 50 Gew.% können durch ein verändertes Copolymerisationsverhalten der Endgruppen bedingt sein oder durch Unterschiede in der Struktur, die wiederum beispielsweise durch das Molekulargewicht der PSU-Makromere hervorgerufen werden können. Die Unterschiede der jeweils verwendeten PSU-Makromere mit den verschiedenen Endgruppen sind mit  $M_n = 7000$  g/mol (VBO-PSU-OVB) und  $M_n = 4000$  g/mol (VP-PSU-VP) nicht so groß, trotzdem wird im Weiteren untersucht, ob bei gleicher Zusammensetzung das Molekulargewicht eine Rolle spielt. Beim Vergleich eines Netzwerkes aus PVBPA und PSU<sub>4000</sub> mit dem eines aus PVBPA und PSU<sub>13000</sub> zeigt allerdings das mit höhermolekularem PSU die bessere Leitfähigkeit. Das Molekulargewicht des PSU-Makromers scheint also nicht der einzige Parameter zu sein.

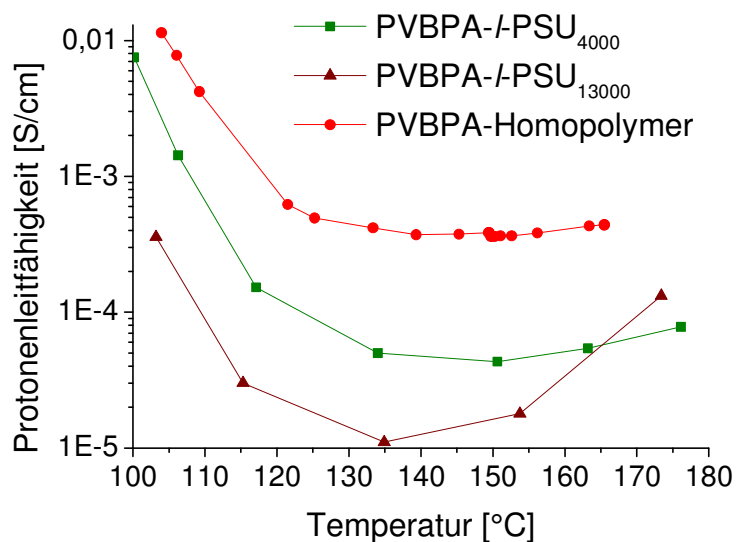
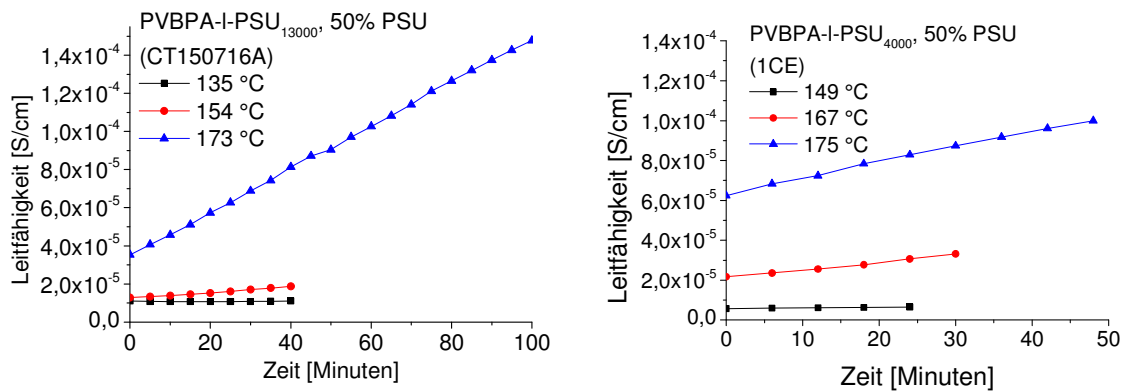


Abbildung 61: Vergleich der Protonenleitfähigkeit von PVBPA-l-PSU-Conetzwerken mit verschiedenen Molekulargewichten des PSU-Makromers in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Wasserdampfdruck von 1 bar.

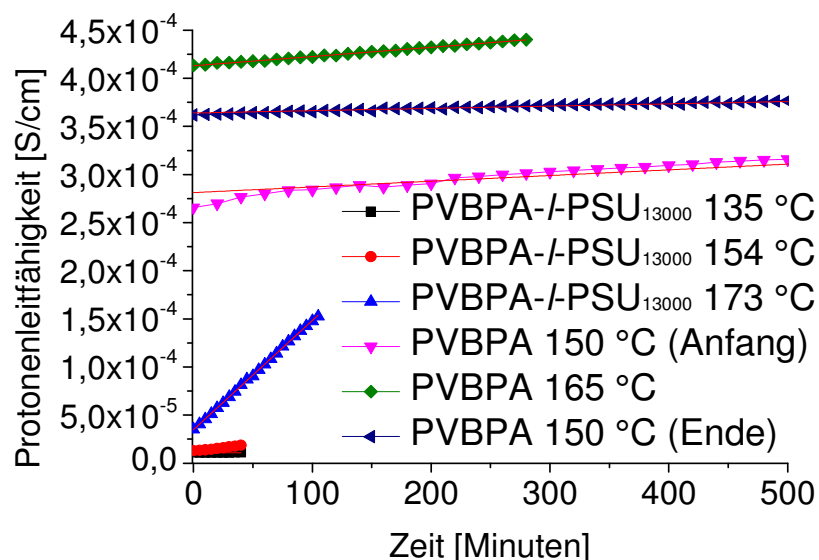
Bei der Probe mit höhermolekularem PSU ( $M_n = 13000$  g/mol) wurde festgestellt, dass die Protonenleitfähigkeit bei konstanter Temperatur oberhalb von 135 °C unter 1 bar Wasserdampfdruck stetig ansteigt. Bei 135 °C ist der Anstieg gering, bei 154 °C etwas höher und bei 173 °C ist er beträchtlich. Durch ein etwa 100-minütiges Tempern bei 173 °C steigt die Protonenleitfähigkeit um fast eine Größenordnung. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch für eine Probe mit PSU<sub>4000</sub> gemacht.

### 3. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 62:** Zeitabhängige Protonenleitfähigkeit von PVBPA-I-PSU-Conetzwerken bei unterschiedlichen nahezu konstanten Temperaturen und 1 bar relativer Luftfeuchtigkeit.

Auch beim PVBPA-Homopolymer wird bei konstanter Temperatur ein näherungsweise linearer Anstieg der Protonenleitfähigkeit beobachtet. Dieser Anstieg ist vermutlich durch eine allmähliche Selbstdotierung durch Abspaltung von Phosphorsäure bedingt. Die Messdaten des Homopolymers im Vergleich zum Conetzwerk sind in Abbildung 63 aufgetragen. Beim Homopolymer wurde sowohl am Anfang als auch am Ende der Messung die Temperatur annähernd konstant bei 150 °C gehalten. Aufgrund der bei der Messung angestiegenen Leitfähigkeit startet die zweite Kurve bereits bei einem höheren Wert.



**Abbildung 63:** Zeitabhängige Protonenleitfähigkeit von PVBPA und PVBPA-I-PSU-Conetzwerken bei unterschiedlichen nahezu konstanten Temperaturen und 1 bar relativer Luftfeuchtigkeit. Anmerkung: Eine Messung der Leitfähigkeit von reinem PVBPA bei einer konstanten Temperatur von 173 °C konnte nicht durchgeführt werden, da die Messapparatur nicht mehr zur Verfügung stand.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Aus extrapolierten Geraden für die Messwerte der Kurven wurde die Steigung bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Die Anfangssteigungen der jeweils ersten Messungen (PVBPA, 150 °C Anfang und PVBPA-*l*-PSU<sub>13000</sub>, 135 °C) sind größer als die Steigung der restlichen Geraden, und damit ergibt sich ein größerer Fehler der Ausgleichsgeraden.

**Tabelle 14:** Mit Origin bestimmte Steigungen der Ausgleichsgeraden der Leitfähigkeitskurven von PVBPA und PVBPA-*l*-PSU<sub>13000</sub> bei nahezu konstanter Temperatur.

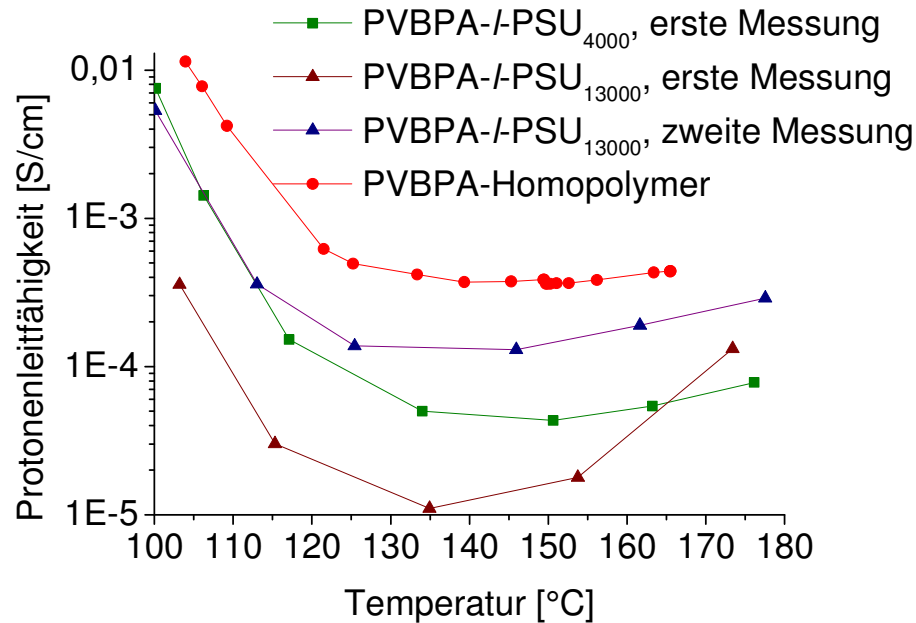
Messung	Steigung / S·cm <sup>-1</sup> /min
PVBPA- <i>l</i> -PSU <sub>13000</sub> , 135 °C	$1.23 \cdot 10^{-9} \pm 3.45 \cdot 10^{-9}$
PVBPA- <i>l</i> -PSU <sub>13000</sub> , 154 °C	$1.48 \cdot 10^{-7} \pm 6.0 \cdot 10^{-9}$
PVBPA- <i>l</i> -PSU <sub>13000</sub> , 173 °C	$1.13 \cdot 10^{-6} \pm 5.0 \cdot 10^{-9}$
PVBPA, 150 °C (Anfang)	$5.92 \cdot 10^{-8} \pm 2.0 \cdot 10^{-9}$ Anfangssteigung: $2.5 \cdot 10^{-7} \pm 2.2 \cdot 10^{-8}$
PVBPA, 165 °C	$9.59 \cdot 10^{-8} \pm 9.2 \cdot 10^{-10}$
PVBPA, 150 °C (Ende)	$2.37 \cdot 10^{-8} \pm 3.1 \cdot 10^{-10}$

Bei 135 °C bleibt die Leitfähigkeit nahezu konstant. Die Steigung ist so gering, dass sie in den Bereich des Fehlers von  $10^{-9}$  S·cm<sup>-1</sup>/min liegt.

Der Anstieg der Leitfähigkeit des Homopolymers bei 150 °C liegt im Bereich von  $10^{-8}$  bis  $10^{-7}$  S·cm<sup>-1</sup>/min und ist am Anfang der Messung etwas stärker ausgeprägt als gegen Ende. Während der Leitfähigkeitsanstieg der Conetzwerke mit  $10^{-7}$  S·cm<sup>-1</sup>/min und 154 °C ebenfalls gering ausfällt, liegt er bei 173 °C mit  $1 \cdot 10^{-6}$  S·cm<sup>-1</sup>/min in einer Größenordnung, die für die Gesamtprotonenleitung durchaus von Relevanz ist. Der Anstieg mit der Zeit könnte durch eine Selbst-Dotierung durch Abspaltung von kleinen, leitfähigen Molekülen wie Phosphorsäure zu Stande kommen.<sup>[166]</sup> Freie Phosphorsäure erhöht die Protonenleitfähigkeit sehr stark und könnte durch NMR-Untersuchungen nachgewiesen werden. Ein anderer Grund für einen Anstieg der Leitfähigkeit kann eine höhere Wasseraufnahme in das Conetzwerk, eine morphologische Umstrukturierung im Netzwerk oder eine Kombination aus beidem sein. In allen drei Fällen wäre zu erwarten, dass bei einer erneuten temperaturabhängigen Messung bei konstantem Wasserdampfdruck

### 3. Ergebnisse und Diskussion

die Leitfähigkeit der im Wasserdampf getemperten Probe höher ist als die der ungetemperten. Wie in Abbildung 64 zu sehen ist werden diese Erwartungen erfüllt.



**Abbildung 64:** Vergleich der Protonenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Wasserdampfdruck von 1 bar von PVBPA-*l*-PSU<sub>4000</sub>, PVBPA-*l*-PSU<sub>13000</sub> und PVBPA-*l*-PSU<sub>13000</sub> nach 100minütigem Tempnen bei 173 °C und 1 bar Wasserdampfdruck.

Die Leitfähigkeit wurde durch das Tempnen so stark erhöht, dass die Kurve mit der des Conetzwerkes aus VBO-PSU-OVB mit gleicher Zusammensetzung fast übereinstimmt. Auch die Leitfähigkeit des Conetzwerkes mit PSU<sub>4000</sub> wurde erreicht bzw. sogar übertroffen. Die Protonenleitfähigkeit befindet sich nun in derselben Größenordnung wie die des Homopolymers. Auch in der Leitfähigkeitsmessung bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit besitzt das bei Wasserdampfdruck getemperte PVBPA-*l*-PSU<sub>13000</sub>-Conetzwerk eine höhere Leitfähigkeit als das ungetemperte PVBPA-*l*-PSU<sub>4000</sub> (Abbildung 65).

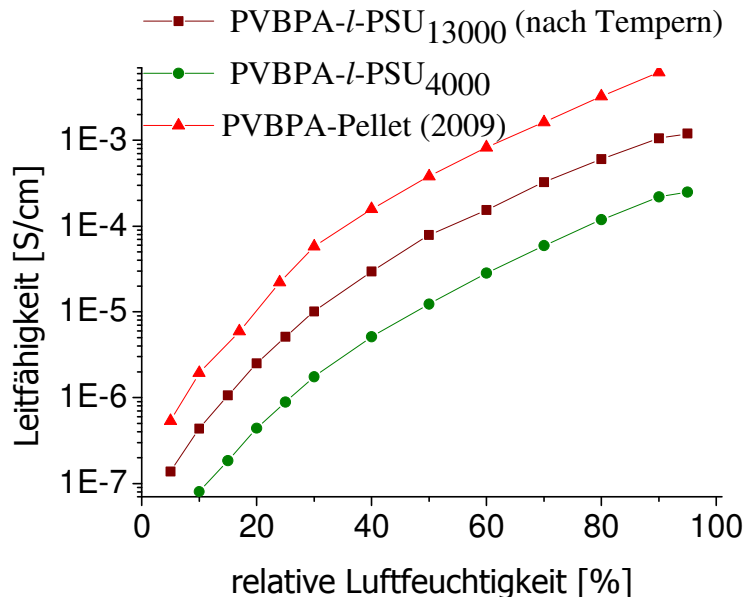


Abbildung 65: Protonenleitfähigkeit von PVBPA-l-PSU<sub>5000</sub> (50:50) und für 100 min. unter Wasserdampfdruck von 1 bar bei 173 °C getemperten PVBPA-l-PSU<sub>13000</sub> (50:50) bei 55 °C und variierender Luftfeuchtigkeit von 5-95 % und Vergleich mit dem Homopolymer PVBPA.

Den stärksten Einfluss auf die Protonenleitfähigkeit hat also nicht die Kettenlänge des verwendeten Polysulfons, sondern ein Parameter, der durch das Tempern bei 1 bar Wasserdampf verändert wird. Dies soll im Weiteren genauer untersucht werden. Um eine Selbstdotierung durch Abspaltung von Phosphorsäure ausschließen zu können, wurde PVBPA-l-PSU<sub>13000</sub> vor und nach dem Tempern unter Wasserdampf Atmosphäre NMR-spektroskopisch untersucht.

#### 3.3.2.7 Stabilität unter Brennstoffzellenbedingungen

Ein Nachteil bei der Verwendung phosphonsäurehaltiger Materialien als Membranen für Brennstoffzellen kann die Bildung von Anhydriden durch Kondensation von zwei Phosphonsäuregruppen unter Ausbildung einer P-O-P-Bindung sein. Für PVPA wurde gezeigt, dass bei hohen Temperaturen Anhydride gebildet werden und diese die Protonenleitfähigkeit senken, da dadurch die Anzahl der OH-Gruppen, die für die Leitfähigkeit wichtig sind, reduziert wird.<sup>[157]</sup> Abgesehen von dem Verlust von Ladungsträgern wird wahrscheinlich auch deren Dynamik verringert.<sup>[167]</sup> Die Anhydridbildung ist reversibel und kann potenziell sowohl intramolekular zwischen zwei



### 3. Ergebnisse und Diskussion

benachbarten P-OH-Gruppen im selben Kettensegment als auch intermolekular zwischen P-OH-Gruppen verschiedener Ketten bzw. Kettensegmente stattfinden.

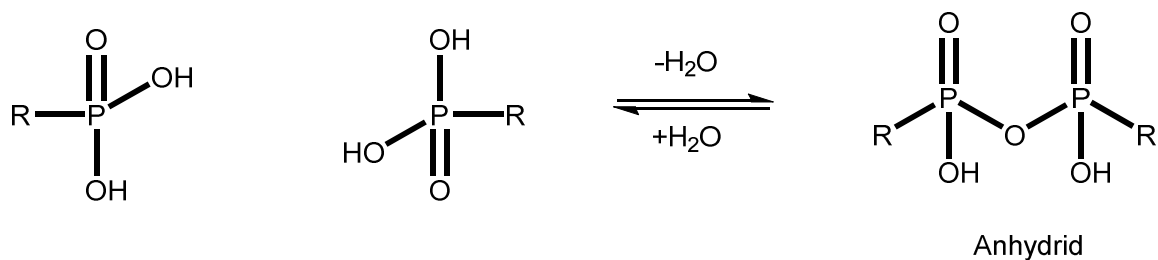


Abbildung 66: Anhydridbildung.

Dies kann durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Falls Anhydridbildung auftritt, ist neben dem Signal bei etwa 27 ppm ein weiteres bei 20 ppm für die P-O-P-Gruppe zu erwarten.<sup>[168]</sup> Für das Homopolymer PVBPA wurden nach einem vierstündigen Tempern ohne Wasser bei 200°C ein 33.7 %iger Anteil an Anhydrid beschrieben.<sup>[158]</sup> Die Bildung von Anhydriden scheint im Conetzwirk allerdings in einem so geringen Umfang stattzufinden oder aber reversibel zu sein, sodass kein Signal dafür im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erkennbar ist.

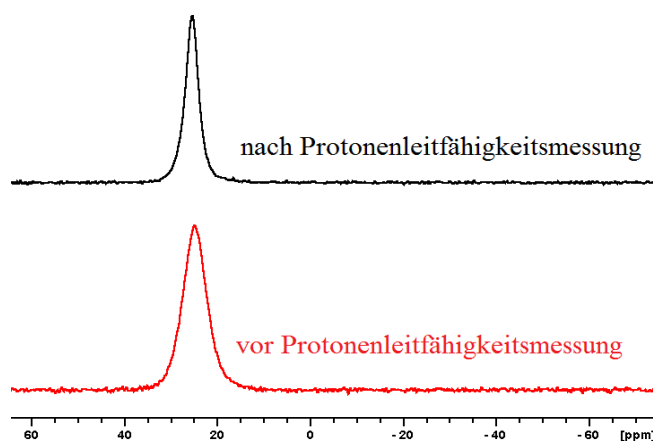


Abbildung 67:  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektren von PVBPA-*l*-PSU vor (rot) und nach (schwarz) der Protonenleitfähigkeitsmessung bei 173 °C.

In der Doktorarbeit von Lucia Jimenez-Garcia wurde für Hexakis(*p*-phosphonatophenyl)benzol mit Festkörper-NMR-Spektroskopie neben der Anhydridbildung ebenfalls die Bildung von freier Phosphorsäure durch

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Temperatureinwirkung ab 150 °C nachgewiesen.<sup>[166]</sup> Da bei der erwarteten chemischen Verschiebung von 0 ppm kein Signal im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zu sehen ist, kann dies für die PVBPA-*l*-PSU-Netzwerke bis zu einer Temperatur von 173 °C ebenfalls ausgeschlossen werden.

Auch die <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektren der Probe vor und nach den Protonenleitfähigkeitsmessungen bestätigen diese These. Das schwarze Spektrum der Probe nach den Messungen zeigt nur ein neues Signal bei etwa 8.6 ppm, das durch einen schnellen Protonenaustausch der P(OH)<sub>2</sub>-Gruppen mit Wasser hervorgerufen wird, welches vermutlich während der Messung ins Netzwerk gelangt ist. Bei der Zugabe von deuteriertem Wasser verschwindet das Signal, und es erscheint stattdessen ein großer scharfer Lösungsmittelpeak bei der üblichen chemischen Verschiebung von Wasser.

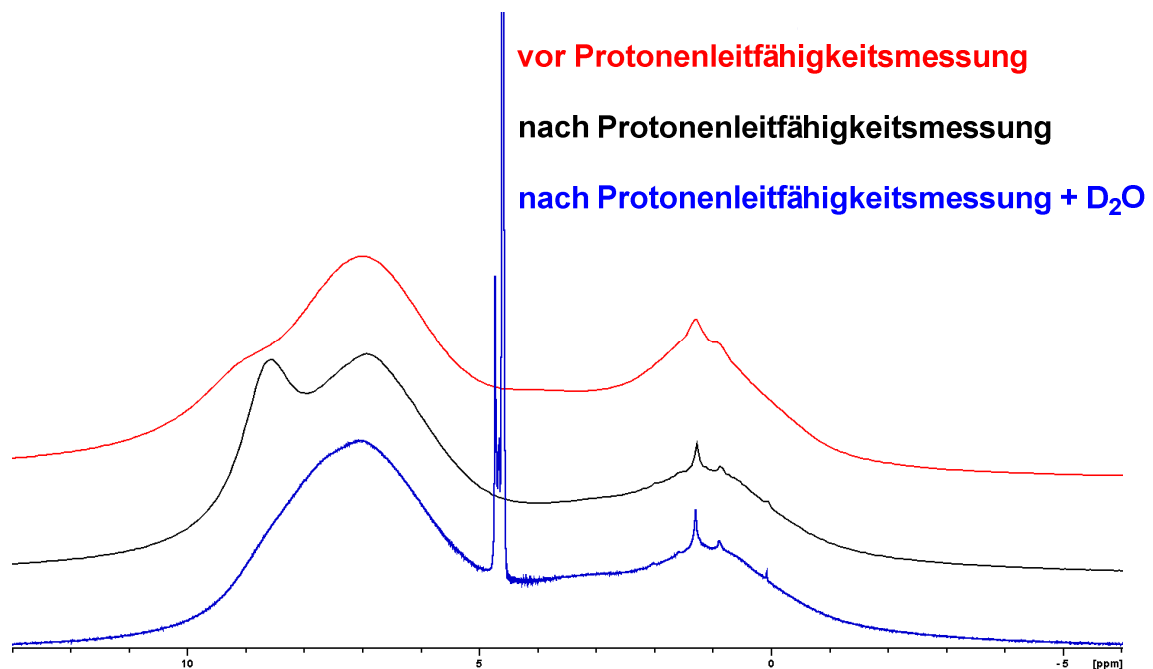


Abbildung 68: <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektren von PVBPA-*l*-PSU vor (rot), nach (schwarz) der Protonenleitfähigkeitsmessung bei 173 °C und nach Zugabe von D<sub>2</sub>O (blau).

Der Einfluss von Wasser auf die Protonenleitfähigkeit ist sehr groß. So zeigte das PVBPA-Homopolymer bereits in vorherigen Untersuchungen von JIANG sehr niedrige Protonenleitfähigkeiten im Bereich von 10<sup>-9</sup> bis 10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup> im trockenen Zustand bei Temperaturen zwischen 50 und 150 °C. Unter Befeuchtung hingegen konnten

### 3. Ergebnisse und Diskussion

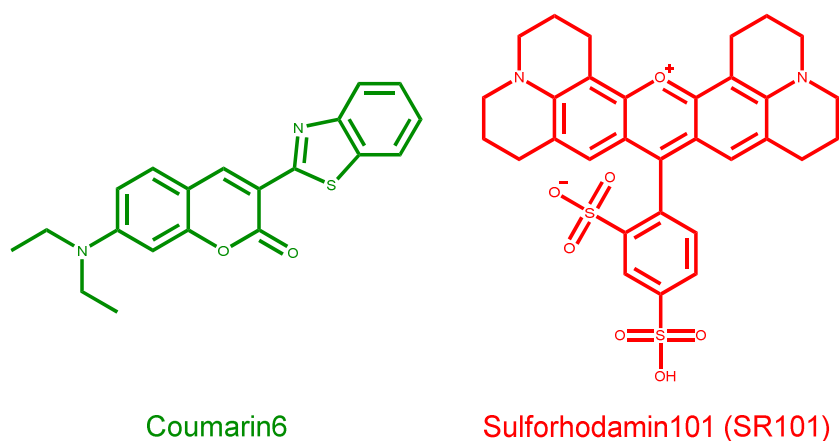
---

Leitfähigkeiten in der Größenordnung von  $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  erreicht werden.<sup>[158]</sup> Es ist wahrscheinlich, dass auch hier die Einlagerung von Wasser ins Netzwerk zur deutlichen Verbesserung der Leitfähigkeiten führt, da es nicht nur für den Vehikel-Mechanismus entscheidend ist, sondern auch am GROTTHUS-Mechanismus beteiligt sein kann. Des Weiteren wird die Mobilität der Phosphonsäuregruppen erhöht, wie auch am schmalen Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nach der Messung und damit der Einlagerung von Wasserspuren erkennbar ist. Eine höhere Mobilität erleichtert die Weiterleitung der Protonen zur nächsten Phosphonsäuregruppe.

#### 3.3.2.8 Morphologie

Da anhand der NMR-Spektren im Kapitel 3.3.2.7 eine chemische Instabilität der Netzwerke unter den Messbedingungen nicht nachgewiesen werden konnte, soll nun die Morphologie der Conetzwerke vor und nach der Messung untersucht und miteinander verglichen werden.

Proben von PVBPA-*l*-PSU<sub>13000</sub> vor und nach den Protonenleitfähigkeitsmessungen wurden zunächst am Konfokalmikroskop untersucht. Dazu wurden die Proben vor und nach dem Tempern bei 170 °C bei einem Wasserdampfdruck von 1 bar mit dem hydrophoben, grün fluoreszierenden Farbstoff Coumarin6 und dem hydrophilen, rot fluoreszierenden Farbstoff SR101 angefärbt (Strukturformeln in Schema 8).



Schema 8: Strukturformeln der verwendeten Farbstoffe Coumarin6 und SR101.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

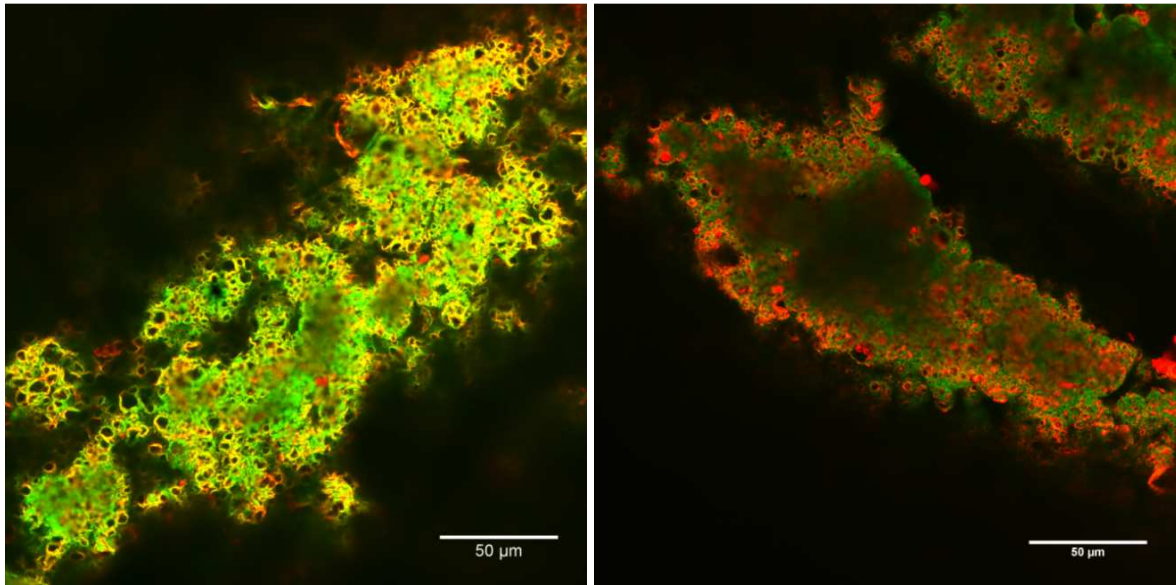
---

Aufgrund der Polarität der Farbstoffe wird davon ausgegangen, dass das weniger polare Coumarin6 sich in der PSU-Phase und das polare SR101 sich in der PVBPA-Phase anreichert. Dementsprechend werden in den grünen Bereichen hauptsächlich PSU, in den rot erscheinenden Regionen vor allem PVBPA und in den orange/gelben Gebieten beide Komponenten vermutet. Die Proben weisen Poren mit breiter Größenverteilung auf, die vom Submikronbereich, bei dem man an die Auflösungsgrenze des Mikroskops stößt, bis zu Durchmessern von etwa 10  $\mu\text{m}$  reichen. Diese Poren können durch die Gasbildung während der Polymerisation mit AIBN oder bei der Trocknung durch das Verdampfen des Lösungsmittels entstanden sein. Im Vergleich zu anderen, literaturbekannten Conetzwerken, die in der Regel aus einer weichen und einer harten,<sup>[6]</sup> oder zwei weichen Polymerkomponenten aufgebaut sind, bestehen die hier beschriebenen Conetzwerke aus zwei Polymeren mit Glasübergangstemperaturen deutlich über RT. Dementsprechend sind die Conetzwerke härter. Bei der Trocknung können deshalb eventuelle Poren, die durch verdampfendes Lösungsmittel entstehen, bestehen bleiben. Die Poren im Submikrometerbereich können auch für die Eintrübung verantwortlich sein, die bei vielen Conetzwerken beobachtet wurde. Neben der Oberfläche wurden auch Querschnitte der Conetzwerke konfokalmikroskopisch untersucht. Sowohl bei der Probe vor als auch bei der Probe nach den Leitfähigkeitsmessungen befanden sich die Poren, die auf der Oberfläche beobachtet wurden, auch im Inneren der Membran. Die Anzahl der Poren schien nach den Leitfähigkeitsmessungen erhöht zu sein.

Bei der Untersuchung der Oberfläche der Probe vor dem Tempern fluoreszieren die Bereiche an den Porengrenzflächen meist gelb, und zwischen den Poren gibt es grüne und gelbe Fluoreszenz. Dies deutet darauf hin, dass innerhalb der Auflösungsgrenzen des Mikroskops von etwa 200 nm lateral beide Polymerphasen vorhanden sind. In der Probe nach dem Tempern dominiert rote bis orange Fluoreszenz an den Porengrenzflächen, während vermehrt grüne Fluoreszenz zwischen den Poren zu sehen ist. Dies spricht dafür, dass die Exposition gegenüber Wasserdampf und hoher Temperatur die Struktur des Netzwerkes verändert hat und PVBPA sich vermehrt an der Polymer/Wasser-Grenzfläche der Poren angereichert hat.

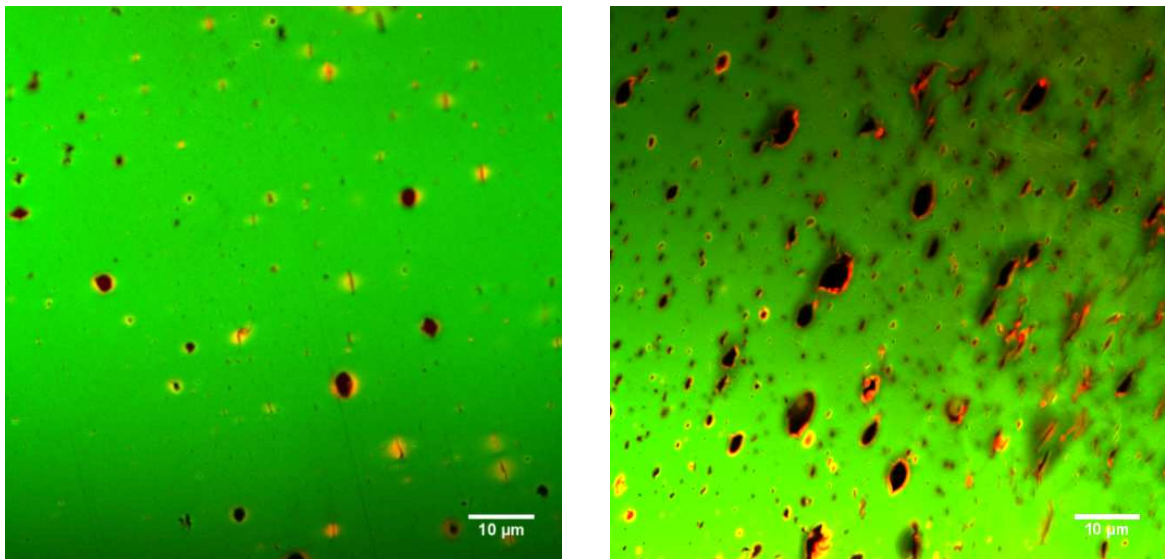
### 3. Ergebnisse und Diskussion

---



**Abbildung 69:** Konfokalmikroskop-Aufnahmen der Oberfläche von PVBPA-*l*-PSU<sub>13000</sub>-Conetzwerke vor (links) und nach (rechts) dem Tempern bei 173 °C und einem Wasserdampfdruck von 1 bar während der Protonenleitfähigkeitsmessung. Die Proben wurden mit Coumarin6 und SR101 angefärbt.

Die Aufnahmen der Querschnitte der PVBPA-*l*-PSU<sub>13000</sub>-Conetzwerke sind in Abbildung 70 zu sehen.



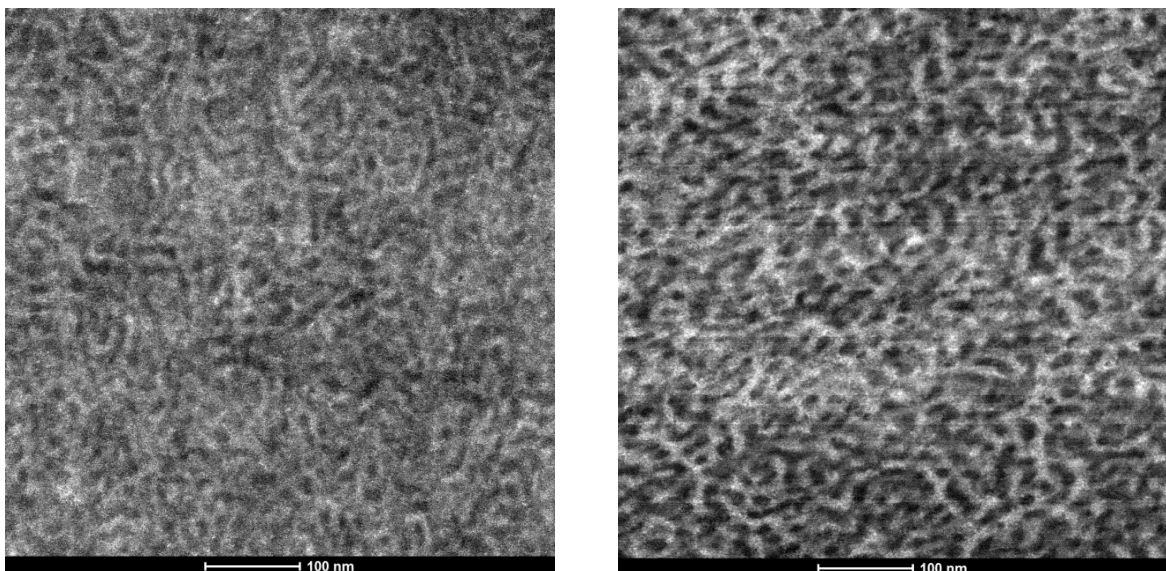
**Abbildung 70:** Konfokalmikroskop-Aufnahmen von Querschnitten der PVBPA-*l*-PSU<sub>13000</sub>-Conetzwerke vor (links) und nach (rechts) dem Tempern bei 173 °C und einem Wasserdampfdruck von 1 bar während der Protonenleitfähigkeitsmessung. Die Proben wurden mit Coumarin6 und SR101 angefärbt, geschnitten und in ein Epoxydharz eingebettet.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Aufgrund der schlechten Diffusion des hydrophilen Farbstoffes von der Oberfläche ins Innere war die Konzentration des hydrophilen roten Farbstoffes im Inneren des Conetzwerkes geringer. Bei beiden Proben fluoreszierte die kontinuierliche Phase grün. Der hydrophile rote Farbstoff war in beiden Fällen hauptsächlich an den Porengrenzflächen angereichert, bei der Probe nach dem Tempern war allerdings die Anreicherung stärker.

Die Beobachtungen geben einen Hinweis darauf, dass es unter Temperatur- und Wasserdampf-Einfluss zu Änderungen in der Morphologie der Netzwerke gekommen sein kann und die PVBPA-Phase sich in Richtung der Poren orientiert hat. Eine so große Verbesserung der Protonenleitfähigkeit, wie sie durch das Tempern erreicht wurde (siehe Kapitel 3.3.2.6), lässt vermuten, dass vorher die protonenleitfähige PVBPA-Phase unterbrochene Perkolationspfade besaß und durch die Umordnung der Netzwerksegmente solche Defekte zugunsten einer durchgängigen PVBPA-Phase beseitigt wurden. Da die Phasenseparation und entsprechend auch die Änderungen eher im Nanometerbereich zu erwarten waren, wurden die Proben außerdem am Transmissionselektronenmikroskop untersucht (Aufnahmen in Abbildung 71).



**Abbildung 71: TEM-Aufnahmen von PVBPA-I-PSU<sub>13000</sub>-Conetzwerken (PSU:PVBPA 50:50 Gew.%) vor (links) und nach (rechts) den Protonenleitfähigkeitsmessungen.**

Die Conetzwerke weisen die erwartete Phasenseparation im Nanometerbereich auf und besitzen Domänengrößen von etwa 25 nm. Sowohl vor als auch nach den

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

Protonenleitfähigkeitsmessungen steht die sichtbare Struktur nicht im Widerspruch mit der für bikontinuierliche Materialien erwarteten. Es ist also nicht möglich, eine sichere Aussage darüber zu machen, ob die Protonenleitfähigkeitsmessung tatsächlich die vermutete Änderung der Morphologie auslöst.

Abschließend lässt sich nur vermuten, dass die starken Unterschiede in den Protonenleitfähigkeiten von ähnlichen Conetzwerken möglicherweise durch Spuren von Wasser, die während der Messung ins Netzwerkkinnere gelangen, hervorgerufen werden. Ein anderer Grund kann eine morphologische Umstrukturierung sein, bei der sich die Phosphonsäuregruppen zu Clustern und durchgängigen Kanälen zusammenlagern. Die Umstrukturierung wird durch das Tempern bei Wasserdampf und Temperaturen in der Nähe des Glaspunktes von PSU begünstigt. Auch möglich ist eine Kombination aus beidem. Eine chemische Änderung des Materials und dadurch bedingte Selbstdotierung erscheinen auf Grund der NMR-Ergebnisse eher unwahrscheinlich. Die Unterschiede in den Leitfähigkeiten bei den jeweils ersten Messungen ähnlicher Conetzwerke kann durch eine nicht kontrollierte Morphologie, die in einigen Fällen nicht bikontinuierlich ist, erklärt werden oder durch einen unterschiedlichen Wassergehalt in den Proben, der z. B. durch Wasseraufnahme aus der Luft veränderbar ist.

#### 3.3.3 Zusammenfassung PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerke

Die für die PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerke hergestellten Polysulfon-Makromere mit über Benzylether angebrachten Endgruppen erwiesen sich als nicht langzeitstabil. Im Hinblick auf die harschen Bedingungen in einer Brennstoffzelle wurden Vinylbenzylgruppen ohne Benzylethergruppen über eine SUZUKI-Kupplungsreaktion eingeführt, um die chemische Stabilität zu erhöhen. Die Conetzwerke besaßen eine Phasenseparation im Nanometerbereich. Die Protonenleitfähigkeit einiger Conetzwerke war zunächst sehr niedrig, konnte jedoch bei der Messung selbst durch ein Tempern unter Wasserdampfatmosphäre stark erhöht werden. Die Leitfähigkeit während des Temprens stieg linear mit der Zeit an und war vor allem bei der höchsten untersuchten Temperatur von 173 °C, die in der Nähe des Glasübergangs der PSU-Phase liegt, stark ausgeprägt. Hierbei wurde die Protonenleitfähigkeit eines Conetzwerkes innerhalb von 100 min um eine Größenordnung erhöht. Eine mögliche Erklärung dafür ist eine nicht vollständig

### 3. Ergebnisse und Diskussion

---

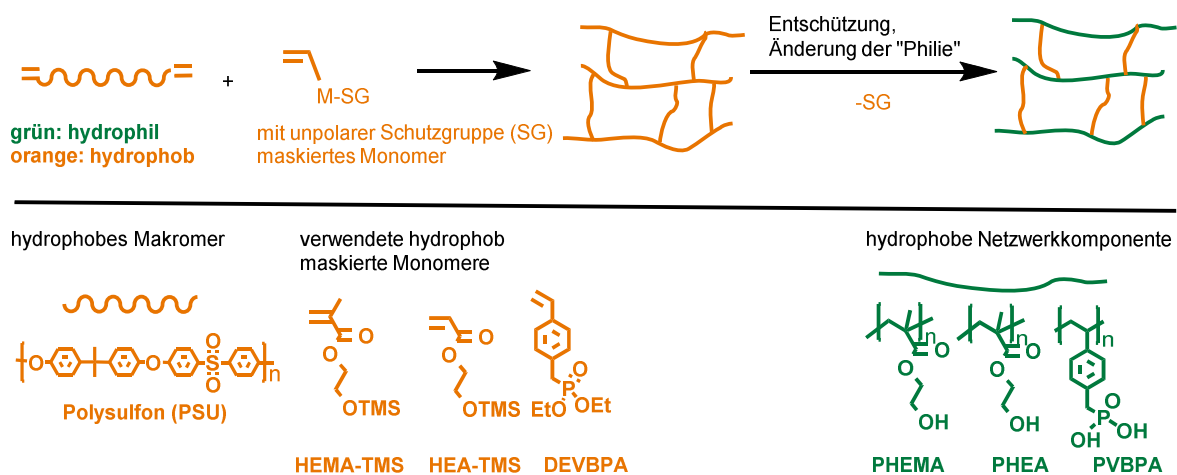
kontrollierte Morphologie der Conetzwerke direkt nach der Synthese. Es können „tote“ Enden der PVBPA-Phase vorliegen, die durch kleinste Veränderungen in der Struktur zu kontinuierlichen Perkolationspfaden für die Protonen umgewandelt werden. Solche Änderungen werden durch eine Temperatur in der Nähe der Glasübergangstemperatur der PSU-Komponente und Wasserdampfatmosfera ermöglicht, die zu einer Erweichung und damit einer größeren Flexibilität der Kettensegmente führt. Es wird vermutet, dass die Morphologie der Conetzwerke nicht kontrolliert ist, also nicht bei jeder Probe vollständig ckontinuierliche Phasen vorliegen, diese aber durch das Tempern hervorgerufen werden. Auch eine Einlagerung von Wasser in das Conetzwerk während des Temperns kann zu der beobachteten Verbesserung der Leitfähigkeit führen, da diese bei PVBPA und Protonenleitern allgemein sehr stark von der Befeuchtung abhängt.



## 4. Zusammenfassung

Amphiphile Conetzwerke sind nanophasenseparierte Materialien, bei denen eine bikontinuierliche Morphologie in weiten Zusammensetzungsbereichen auftritt. Das macht sie interessant für bestimmte Anwendungen, beispielsweise als protonenleitende Membranen oder für Bulk-Heterojunction-Solarzellen. Im Hinblick auf derartige Anwendungen, bei denen temperaturstabile Materialien erforderlich sind, war das Ziel dieser Arbeit die Synthese und Charakterisierung neuartiger amphiphiler Conetzwerke, die auf dem Hochleistungsmaterial Polysulfon basieren. Es wurden drei Serien von Polysulfon-basierten amphiphilen Conetzwerken hergestellt und charakterisiert (Abbildung 72). Im Gegensatz zur Literatur, in der Systeme mit mindestens einer Komponente mit flexiblen Blöcken beschrieben werden, wurden hier auch Conetzwerke synthetisiert, bei denen beide Komponenten eine Glasübergangstemperatur oberhalb der Raumtemperatur besaßen.

Die Conetzwerke wurden aus endfunktionalisierten Polysulfon-Makromeren durch freie radikalische Copolymerisation mit dem entsprechenden Comonomer hergestellt. Die dabei verwendeten Comonomere besaßen hydrophob maskierte Gruppen, die durch Abspaltung der Schutzgruppe (TMS-Gruppe in HEMA-TMS und HEA-TMS oder Ethylgruppen in DEVBPA) nach der Copolymerisation ihre „Philie“ änderten. Dieses Vorgehen (*Precursor Approach*) diente zur Verhinderung von Makrophasenseparation von Makromer und Comonomer während der Vernetzungsreaktion und zur anschließenden Erzeugung einer Mikrophasenseparation in den Conetzwerken.



**Abbildung 72:** Synthese von PHEMA-*l*-PSU, PHEA-*l*-PSU und PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerken durch freie radikalische Copolymerisation von  $\alpha,\omega$ -funktionalisierten PSU-Makromeren mit hydrophob maskierten Comonomeren (*Precursor Approach*).

#### 4. Zusammenfassung

---

PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerke wurden durch Copolymerisation von TMS-geschütztem HEMA mit PSU-Makromeren synthetisiert. Polysulfon wurde durch eine nukleophile aromatische Substitutionsreaktion von Bisphenol A und Dichlordiphenylsulfon hergestellt. Durch einen Überschuss an Bisphenol A wurden beidseitig Phenol-terminierte Ketten erhalten und Molekulargewichte ( $M_{n,GPC}$ ) von  $6 \cdot 10^3$ ,  $9 \cdot 10^3$  und  $10 \cdot 10^3$  g/mol synthetisiert. Phenol-terminiertes PSU wurde mit Methacryloylchlorid endfunktionalisiert, um telechele Makromere zu erhalten. Für die Abschätzung der Anteile der Komponenten wurden Festkörper-NMR-Messungen an den Netzwerken durchgeführt. Bei kleineren PSU-Anteilen in der Reaktionsmischung ist der mit NMR-Spektroskopie ermittelte Anteil im Netzwerk höher als der theoretische, während bei PSU-Anteilen über 50 Gew.% in der Reaktionsmischung der bestimmte Anteil kleiner ist als der theoretische. Bei der Probe mit der größten Abweichung des bestimmten vom theoretischen PSU-Gehalt trat ein Unterschied von 13 % auf, die auf Reaktivitätsunterschiede hindeuten.

Die schwachen Glasübergänge in den Conetzwerken konnten mit DSC nur bei Messungen mit hohen Heizraten und niedrigen Kühlraten beobachtet werden. Nur für das Conetzwerk mit 40 Gew.% PSU konnten beide Glasübergangstemperaturen bestimmt werden. Bei den Conetzwerken ab 50 Gew.% PSU waren nur die Glasübergänge der PSU-Phase zu sehen, während bei dem Conetzwerk mit 30 Gew.% PSU nur der Glasübergang der PHEMA-Phase zu sehen war. Die Glastemperaturen im Conetzwerk waren geringfügig in Richtung der jeweils anderen Komponente verschoben, was auf eine gewisse Kompatibilität der beiden Komponenten hindeutet.

Nanophasenseparation mit Domänengrößen zwischen 5 und 20 nm konnte mittels TEM und AFM nachgewiesen werden. Conetzwerke mit PSU<sub>4000</sub> und PSU<sub>7000</sub> zeigten keinen signifikanten Unterschied in der Domänengröße. In einer Probe wurde auch stellenweise eine Entmischung im Mikrometerbereich beobachtet. PSU mit höherem Molekulargewicht und geringer Molekulargewichtsverteilung wurden durch inverse Fällung erzielt. Durch die Verwendung des höhermolekularem PSU-Vernetzers von 19000 und 28000 g/mol wurde die Domänengröße etwa verdoppelt.

Das Quellverhalten der Conetzwerke wurde intensiv gravimetrisch und mit Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Während bei den literaturbekannten Conetzwerken, die mindestens eine weiche Komponente enthalten, beide Phasen gleichermaßen quellbar sind,

zeigten sich bei den PHEMA-*l*-PSU Conetzwerken ein anderes Quellverhalten. Die PSU-Phase war selektiv und vollständig in Chloroform quellbar, die PHEMA-Phase der Conetzwerke hingegen konnte zwar selektiv in Wasser angequollen werden, allerdings nur partiell. Für Netzwerke mit theoretischen PSU:PHEMA-Verhältnissen zwischen 40:60 und 70:30 lag der Quellungsgrad in Chloroform zwischen 315 und 640 %, während er in Wasser bei Conetzwerken mit derselben Zusammensetzung zwischen 17 und 6 % lag. Die vollständige Quellung der PSU-Phase in Chloroform wurde anhand von NMR-Untersuchungen bestätigt. Toluol war ebenfalls selektiv für die PSU-Phase, quoll diese aber nicht komplett an. Durch die simultane Quellung eines Conetzwerkes in Wasser und Toluol wurden die gequollenen Anteile beider Phasen jeweils erhöht. Die Unvollständigkeit der Quellung in Wasser scheint also durch die Starrheit der nicht angequollenen Phase bedingt zu sein. Methanol lieferte bessere Quellungsgrade der Netzwerke als Wasser, war aber nicht komplett selektiv für die polare PHEMA-Phase.

Das nächste Ziel war die gerichtete Beladung der beiden Phasen mit Modellsubstanzen durch Quellung der Conetzwerke in Lösungen der Modellsubstanzen und anschließende Entfernung des Lösungsmittels. Die Beladung von APCNs mit kleinen Molekülen wurde zwar schon in der Literatur beschrieben, aber an den PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerken konnte erstmals gezeigt werden, dass mit der Wahl entsprechender Lösungsmittel und Modellsubstanzen jeweils eine gerichtete Beladung der beiden Phasen durch Quellprozesse möglich ist. Auf Basis der Ergebnisse der Quellexperimente wurde Chloroform als Lösungsmittel für die unpolare Modellsubstanz TMS-Cholesterol für die Beladung der PSU-Phase gewählt. Auch die polare PHEMA-Phase sollte mit einer anderen, polaren Modellsubstanz beladen werden. Hierfür wurde Tetramethylphosphoniumbromid gewählt, das gut im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum sichtbar ist. Als Lösungsmittel wurde wegen der besseren Quellung und des niedrigeren Siedepunktes Methanol anstelle von Wasser verwendet. Für die orts aufgelöste Bestimmung der Beladung wurden verschiedene NMR-Korrelationspektren aufgenommen. Die räumliche Nähe der Modellsubstanz TMS-Cholesterol zur PSU-Phase wurde anhand der Korrelation des Signals der Protonen der TMS-Gruppe mit den Methylkohlenstoffatomen von PSU im  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Korrelationsspektrum belegt. Eine Korrelation mit den intensiven Signalen der PHEMA-Phase war nicht vorhanden, was die gerichtete Beladung der PSU-Phase mit TMS-Cholesterol belegt. Ähnlich wurde die Beladung der PHEMA-Phase mit Tetramethylphosphoniumbromid mit  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -Korrelationsspektren und  $^1\text{H}$ -Doppelquantenspektren nachvollzogen.

#### 4. Zusammenfassung

---

Hiermit steht eine Methode zur Verfügung, die es gestattet, auch in zukünftigen Arbeiten die Beladung anderer Conetzwerke mit denselben und weiteren Substanzen zu nachzuverfolgen. Eine noch nicht bewältigte Herausforderung ist die simultane gerichtete Beladung beider Phasen eines Conetzwerkes bzw. der Nachweis dafür.

Da das Quellvermögen der polaren PHEMA-Phase in den PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerken gering war und die PHEMA-Phase nicht vollständig angequollen werden konnte, wurde geprüft, ob die Quellbarkeit der Conetzwerke in polaren Lösungsmitteln durch eine höhere Flexibilität der Conetzwerke verbessert werden kann. Aus diesem Grund wurde das weichere PHEA anstelle von PHEMA als polare Netzwerkkomponente gewählt. PHEA-*l*-PSU-Conetzwerke wurden analog zu den PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerken durch freie radikalische Copolymerisation von TMS-geschützten HEA und Methacryloyl-funktionalisiertem PSU synthetisiert und die TMS-Gruppen anschließend entfernt. Bei geringen Anteilen des PSU-Vernetzers konnten keine Netzwerke ausgebildet werden und die Produkte waren löslich. Wegen des geringeren Molekulargewichts von HEA im Vergleich zu HEMA konnten keine PHEA-*l*-PSU-Conetzwerke mit PSU-Anteilen unter 50 Gew.% hergestellt werden, da so der molare Anteil des PSU-Vernetzers zu gering war, um einen ausreichenden Vernetzungsgrad zu erzielen. Eine signifikante Verbesserung der Quellung der Conetzwerke durch die größere Flexibilität der PHEA-Kettensegmente konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Die dritte Gruppe von Conetzwerken enthielt PVBPA als hydrophile Komponente und sollte vor allem hinsichtlich ihrer Protonenleitfähigkeit untersucht werden.

PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerke wurden durch freie radikalische Copolymerisation von Diethylvinylbenzylphosphonsäure und PSU-Telechelen und anschließende Abspaltung der Ethylgruppen mit TMSBr hergestellt. Durch die Abspaltung der unpolaren Ethergruppen wurden Phosphonsäuregruppen gebildet. Zunächst wurde Vinylbenzylether-funktionalisiertes PSU für die Synthese der Netzwerke eingesetzt. Die Protonenleitfähigkeit eines Conetzwerkes mit einer theoretischen Zusammensetzung von jeweils 50 Gew.% beider Komponenten wurde bei einem Wasserdampfdruck von 1 bar und Temperaturen von 100 bis 180 °C sowie bei konstanter Temperatur von 55 °C und variierender relativer Luftfeuchtigkeit von 0 bis 100% gemessen. Bei der letztgenannten

#### 4. Zusammenfassung

---

Messung zeigten die Netzwerke eine starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit. Im Vergleich mit Nafion® ist die Leitfähigkeit der Conetzwerke um etwa den Faktor 100 bis 1900 geringer, im Vergleich mit dem Homopolymer jedoch nur um einen Faktor 6 bis 11. Während Nafion® bei der Messung unter Wasserdampf-atmosphäre zwischen 100 und 180 °C einen stetigen Abfall der Leitfähigkeit aufweist, steigt diese beim vermessenen Conetzwerk nach einem starken Abfall bei Temperaturen von 100 bis etwa 130 °C wieder leicht an, was auf einen stärkeren GROTTHUS-Beitrag zur Leitfähigkeit des Conetzwerks oberhalb von 130 °C hindeutet. Die Kurve verläuft parallel zu der des Homopolymeren mit einer etwa halb so großen Leitfähigkeit. Dies ist im Einklang mit dem um 50 Gew.% geringeren Anteil an protonenleitendem Material im Conetzwerk und spricht für kontinuierliche Perkolationspfade für die Protonen und damit für eine kontinuierliche PVBPA-Phase im Conetzwerk. Es wurde somit gezeigt, dass prinzipiell Protonenleitfähigkeiten in der Größenordnung der in der Literatur bekannten Werte für das Homopolymer erreicht werden können. Der Vorteil der Conetzwerke im Vergleich zum Homopolymer ist, dass es weniger spröde ist und deshalb nicht nur als Pellet, sondern auch als Film vermessen werden kann.

Als nachteilig hingegen erwies sich die chemische Instabilität der Benzylethergruppen vor allem in Hinblick auf die harschen Bedingungen in einer Brennstoffzelle. Aus diesem Grund wurden PSU-Makromere mit Vinylphenol-Endgruppen synthetisiert, indem beidseitig Cl-terminiertes PSU in einer SUZUKI-Reaktion mit 4-Vinylboronsäure umgesetzt wurde. Analog zu den zuvor synthetisierten PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerken wurden die Makromere mit Diethylvinylbenzylphosphonsäure frei radikalisch copolymerisiert und die Ethylgruppen anschließend entfernt. Das Quellvermögen wurde in Wasser und THF untersucht. In Wasser nahm das Quellvermögen wie zu erwarten mit geringer werdendem Anteil der polaren PVBPA-Komponente ab. Insgesamt war die Quellung mit 2 bis 20 gew% für Conetzwerke mit theoretischen Zusammensetzungen von 20 bis 80 Gew.% PSU relativ gering, sodass ein Verlust der mechanischen Eigenschaften durch Einwirken von Wasser nicht eintrat. In THF, einem Lösungsmittel, das auch die PSU-Phase anquillt, stieg das Quellvermögen mit dem PSU-Gehalt im Conetzwerk an. Hier war die Quellung - im Gegensatz zu allen anderen Quellexperimenten – nach weniger als einem Tag noch nicht abgeschlossen, sondern wurde vor allem bei hohem PVBPA-Gehalt auch nach

#### 4. Zusammenfassung

---

Wochen noch nicht erreicht. Es wird vermutet, dass dies durch langsames Aufbrechen von Wasserstoffbrückenbindungen bedingt ist.

Die Protonenleitfähigkeit der Conetzwerke wurde an einer Serie von vier Conetzwerken mit Zusammensetzungen von 20 bis 50 Gew.% PSU unter Wasserdampf Atmosphäre gemessen und nahm erwartungsgemäß mit steigendem Anteil der protonenleitenden PVBPA-Komponente im Netzwerk zu. Jedoch war die Leitfähigkeit aller Conetzwerke deutlich unter der des zuvor gemessenen Conetzwerkes mit Vinylbenzyl-funktionalisiertem PSU mit 50 Gew.% PSU. Daraufhin wurden zwei Conetzwerke mit unterschiedlichen PSU-Molekulargewichten von 4000 und 13000 g/mol miteinander verglichen. Dabei fiel auf, dass ein anderer Parameter einen viel stärkeren Einfluss ausübt: Die Leitfähigkeit des Conetzwerkes mit schlechterer Performance stieg bei der Messung an. Bei einem Tempern des PVBPA-*l*-PSU<sub>13000</sub>-Conetzwerkes bei 173 °C in Wasserdampf Atmosphäre wurde ein linearer Leitfähigkeitsanstieg beobachtet, der nach 100 Minuten zu einer Erhöhung um eine Größenordnung führte. Die zweite Messkurve von 100 bis 180 °C lag deutlich höher als die derselben Probe vor dem Tempern. Eine möglicherweise für die höher werdende Leitfähigkeit verantwortliche Selbstdotierung durch Abspaltung von Phosphorsäure konnte durch Festkörper-NMR-Messungen der Probe vor und nach den Protonenleitfähigkeitsuntersuchungen ausgeschlossen werden. Konfokalmikroskopische Untersuchungen gaben einen Hinweis auf eine morphologische Umstrukturierung, bei der sich die polare PVBPA-Komponente in der in Wasserdampf Atmosphäre getemperten Probe vermehrt um die in dem Netzwerk existierenden Poren orientiert. Sowohl die Probe vor als auch nach dem Tempern bei 173 °C unter Wasserdampf Atmosphäre zeigte in TEM-Aufnahmen eine Nanophasenseparation, die einer bikontinuierlichen Morphologie nicht widersprechen. Möglich ist aber, dass vorher einige „tote“ Enden der PVBPA-Phase vorliegen, die durch kleinste Veränderungen in der Struktur zu kontinuierlichen Perkolationspfaden für die Protonen umgewandelt werden. Solche Änderungen werden durch eine Temperatur in der Nähe der Glasübergangstemperatur der PSU-Komponente und Wasserdampf Atmosphäre ermöglicht, die zu einer Erweichung und damit einer größeren Flexibilität der Kettensegmente führt. Es wird vermutet, dass die Morphologie der Conetzwerke nicht kontrolliert ist, also nicht bei jeder Probe kokontinuierliche Phasen vorliegen und diese durch das Tempern hervorgerufen werden. Auch eine Einlagerung von Wasser in das Conetzwerk während des Temporns kann zu einer Verbesserung der

#### 4. Zusammenfassung

---

Leitfähigkeit führen, da diese bei PVBPA sehr stark von der Befeuchtung abhängt. Aufgrund der komplexen Abhängigkeit der oben genannten Parameter konnte nicht eindeutig geklärt werden, welche Faktoren alle einen Einfluss auf die Protonenleitfähigkeit nehmen. An dieser Stelle sind weitere, umfangreiche Studien der Einflussfaktoren nötig.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass neuartige amphiphile Conetzwerke hergestellt werden konnten. Es zeigte sich, dass das Quellverhalten durch die Verwendung von zwei Komponenten mit Glastemperaturen oberhalb der Raumtemperatur stark beeinflusst wird und ein starres Gerüst die Quellung einschränkt. Eine gezielte Beladung einer der beiden Phasen eines amphiphilen Conetzwerkes ist durch die Wahl geeigneter Lösungsmittel und Gastmolekülen möglich.

### 5. Experimenteller Teil

#### 5.1. Chemikalien und Materialien

Falls nicht anders angegeben, wurden die Chemikalien ohne weitere Aufreinigung verwendet. Chemikalien wurden von Sigma-Aldrich, Acros organics, Fischer Scientific, Roth und Merck erhalten. Die Lösungsmittel besaßen den Reinheitsgrad HPLC grade. Diethylvinylbenzylphosphonsäure wurde bei Sikemia bestellt oder selbst wie in 5.3.2.2 beschrieben synthetisiert. AIBN (Sigma Aldrich) wurde vor der Verwendung aus Ethanol rekristallisiert. HEMA wurde über  $\text{CaH}_2$  getrocknet und vor der Benutzung destilliert.

Die Teflonformen für die Netzwerksynthese wurden bei VWR gekauft.

#### 5.2. Methoden

##### 5.2.1 Rasterkraftmikroskopie

Rasterkraftmikroskopie wurde mit einem zu einem NanoScope 3a Controller verbundenem MultiMode durchgeführt. Die Proben wurden auf eine Stahlplatte geklebt und auf dem magnetischen Probenhalter des SFM-Gerätes befestigt. Bilder wurden im intermittierenden Modus mit Olympus-Sonden (OMCL-AC160TN) aufgenommen.

##### 5.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für die TEM-Messungen wurden bei Raumtemperatur mit einem Ultraschall-Diamantmesser Mikrotomschnitte von 60 nm gemacht und auf ein 400 mesh Kupfer TEM-Netz gelegt. Die dünnen Schnitte wurden mit Wolframphosphorsäure kontrastiert, indem ein Tropfen der wässrigen Kontrastierungslösung für 5 min aufgetragen und anschließend mit dest. Wasser abgespült wurde. Die mikrostrukturelle Charakterisierung der Schnitte wurde an einem FEI Tecnai F20 Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt. Alle Mikrographen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV aufgenommen. Für die PVBPA-*l*-PSU-Netzwerke war keine Kontrastierung mit Wolframphosphorsäure erforderlich.

##### 5.2.3 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Für GPC-Messungen (Eluent: THF,  $T = 30\text{ °C}$ , Kalibration mit Polystyrolstandards) wurden SDV 10e6, SDV 10e4 und SDV 500 Säulen und ein Brechungsindexdetektor



SECcurity RID verwendet. Die Proben wurden vor der Messung durch einen 0.2  $\mu\text{L}$  Teflonfilter filtriert.

### 5.2.4 Lösung-NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$ -NMR-Experimente wurden an einem Bruker AMX 300 Spectrometer durchgeführt. Das deuterierte Lösungsmittel wurde als interner Standard verwendet.

### 5.2.5 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Festkörper-NMR-Messungen wurden von [REDACTED] durchgeführt.

Die eindimensionalen MAS-Spektren von trockenen und in deuterierten Lösungsmitteln angequollenen Netzwerken wurden mit einer  $^1\text{H}$ -Larmorfrequenz von 700 MHz und 25 kHz MAS in Zirkoniumrotoren mit 2.5 mm Außendurchmesser und einem Bruker Doppelresonanz MAS-NMR-Probenkopf an einem Bruker Avance III-Gerät aufgenommen.

100 kHz Radiofrequenz-Nutationsfeldstärke, entsprechend eine  $90^\circ$ -Pulslänge von 2.5  $\mu\text{s}$ , wurden für die direkte Anregung verwendet. 16 Transienten mit 5  $\mu\text{s}$  *dwell-time* und 8192 Datenpunkte wurden aufgenommen. Die Temperatur im Rotor wurde auf eine effektive Temperatur von 40  $^\circ\text{C}$  stabilisiert und wurde anhand der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung von Bleinitrat kalibriert.<sup>[169]</sup>

Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  LG-HETCOR-Messungen<sup>[134]</sup> zur Untersuchung der gerichteten Beladung anhand von heteronuklearen Korrelationen zwischen TMS-Cholesterolemolekülen und dem Netzwerk wurden an einem 850 MHz Bruker Avance III Spektrometer mit einem  $^1\text{H}$ -X Bruker 2.5 mm DVT-MAS NMR-Probenkopf bei 18 kHz MAS durchgeführt. Ein rf-Nutationsfeldstärke von 100 kHz wurde für die  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -Kanäle sowie für  $\text{SW}_f$ -TPPM Breitband- $^1\text{H}$ -Entkopplung mit sehr hoher Leistung<sup>[170]</sup> während der Aufnahme verwendet. Für die Detektion der heteronuklearen Wechselwirkungen der Kernspins über den Raum wurde ein 8ms LG-CP Kontaktpuls eingesetzt. In der T1-Dimension wurden 80 Inkremente mit jeweils 800 Transienten aufgenommen, um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen und die Korrelationen der TMS-Gruppe eindeutig erkennen zu können. Auch hier wurde die Proben temperatur unter MAS-Bedingungen auf 40  $^\circ\text{C}$  stabilisiert und die Bleinitratkalibration<sup>[169]</sup> verwendet.

### 5.2.6 MALDI-TOF

MALDI-TOF-Massenspektrometrie wurde an einem Flugzeitmassenspektrometer der Firma Bruker durchgeführt (Bruker Reflex II-TOF Spektrometer). Als Matrixsubstanz wurde Dithranol verwendet, Dichlormethan als Lösungsmittel. Als Salz wurde Natriumtrifluoracetat zugegeben.

### 5.2.7 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

TGA-Messungen erfolgten an einem Mettler Toledo TGA851e Gerät unter Stickstoffatmosphäre. Die Heizrate betrug  $10 \text{ K min}^{-1}$ . Die Probenmenge lag zwischen 7 und 11 mg.

### 5.2.8 Differenzialkalometrie (DSC)

Differenzialkalorimetrischen Messungen wurden mit einem Gerät der Firma Mettler Toledo (DSC822e) in verschlossenen Aluminiumtiegel unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Probenmenge lag zwischen 7 und 11 mg. Die Heiz- und Kühlraten waren jeweils  $10 \text{ K min}^{-1}$ , wenn nicht anderes beschrieben. Bei den Conetzwerken und den jeweiligen Vergleichshomopolymeren wurden Heizraten von  $20 \text{ K/min}$  und Kühlraten von  $1 \text{ K/min}$  gewählt. Glasübergangstemperaturen wurden als Mittelwert der Übergänge abgelesen.

### 5.2.9 FT-IR Spektroskopie

FT-IR-Spektroskopie wurde an einem Nicolet 730 FT-IR Spektrometer unter abgeschwächter Totalreflexion aufgenommen. Die Proben wurden für die Messung als Feststoff auf dem Kristall aufgebracht. Es wurden jeweils 100 Scans durchgeführt und das Hintergrundspektrum abgezogen.

### 5.2.10 Protonenleitfähigkeit

Die Messungen der Protonenleitfähigkeit wurden von [REDACTED] durchgeführt. *Through-plane* Protonenleitfähigkeit wurde Impedanz-spektroskopisch an PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerken in Form von Filmen in einer zwei-Elektroden-Geometrie unter Verwendung eines SI 1260 impedance/gain-phase analyzer gemessen. Die Leitfähigkeitsmessungen bei Temperaturen oberhalb von  $100 \text{ °C}$  unter reinem Wasserdampf (Wasserdampfdruck 1 bar) wurden in einer temperaturkontrollierten Glaskammer mit beheizbarem Wasserzufluss und Wasserablass gemessen. Um eine konstante, reine Wasserdampfatmosphäre der Probe zu gewährleisten, wurde Wasser verdampft, der Dampf auf die gewünschte Temperatur geheizt und durch den beheizten

## 5. Experimenteller Teil

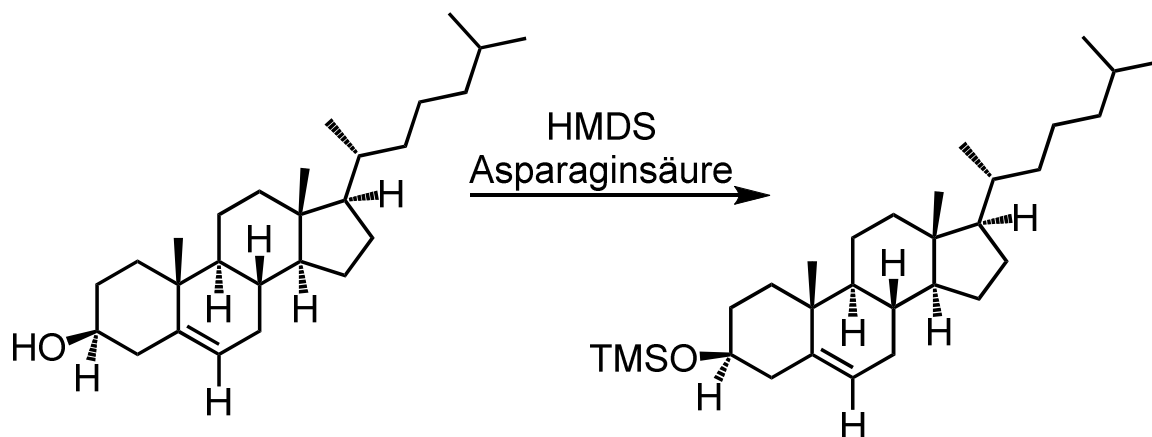
---

Einlass des Glasofens eingeleitet. Wegen des engen Auslassventils des Ofens stellt sich ein automatischer Druck von 1 bar gegen den Umgebungsdruck ein. Die relative Befeuchtung (RH), die durch eine Wasser-Atmosphäre von 1 bar gegeben ist, nimmt dabei mit steigender Temperatur gemäß der Wasserdampfsättigung ab. 120°C korrespondieren dabei mit einem RH-Wert von etwa 50%, der Wert bei 150°C liegt etwa bei 20 %. Für Messungen unterhalb von 90°C wurden Temperatur und RH-Wert unter Verwendung einer Binder KBF240-Klimakammer reguliert. Die verwendete Nafion® 117-Referenzmembran wurde durch Kochen in entionisiertem Wasser für 1 h, erneutes Kochen in 3 %iger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung für 1 h, mehrmaliges Waschen mit Wasser, Kochen in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für eine weitere Stunde sowie abschließendes Spülen mit Wasser konditioniert. Die Lagerung der Membran erfolgte in entionisiertem Wasser.

### 5.3. Synthesen

#### 5.3.1 TMS-Cholesterol

TMS-Cholesterol wurde nach einer Literaturvorschrift<sup>[171]</sup> synthetisiert.



Zu einer Mischung aus 1 g Cholesterol (2.59 mmol) und 0.53 mL Hexamethyldisilazan (2.59 mmol) in 25 mL Acetonitril wurden 7.7 mg Asparaginsäure gegeben. Nach 3h wurde die Reaktion mit 25 mL Wasser gequenchet und 50 mL DCM zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.05 g (2.28 mmol; 88 %)

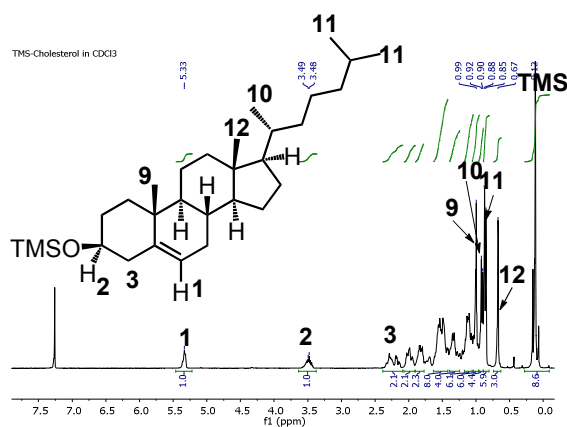
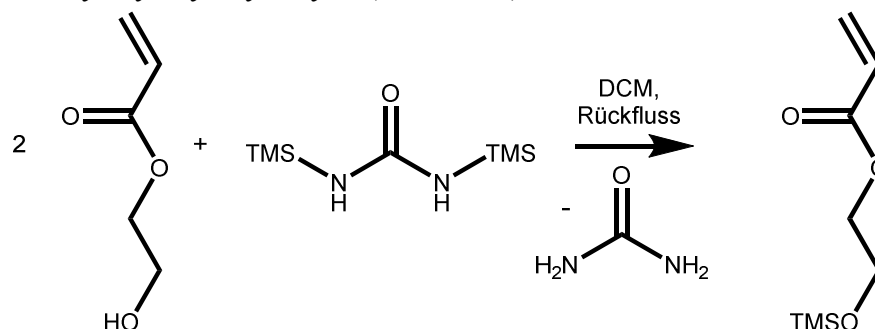


Abbildung 73:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von TMS-Cholesterol.

### 5.3.2 Monomere

#### 5.3.2.1 Trimethylsilyloxyethylacrylat (TMSOEA)



TMSOEA wurde ähnlich wie in einer Vorschrift aus der Dissertation von Nico Bruns<sup>[123]</sup> beschrieben synthetisiert.

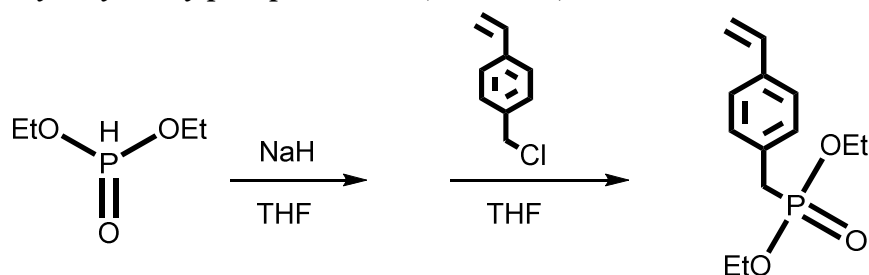
27.3 mL 2-Hydroxyethylacrylat (30.2 g; 0.26 mol) wurden mit 75 mL Dichlormethan und 38.8 g 1,3-Bis(trimethylsilyl)harnstoff (0.19 mol) für 3h unter starkem Rühren refluxiert. Der entstandene Harnstoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde nach Stabilisierung mit 0.2 g Phenothiazin destilliert, sodass eine farblose Flüssigkeit entstand.

Ausbeute: 40 g (0.21 mol; 84 %)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), δ = 6.44 (dd, *J* = 17.3 und 1.6 Hz, 1H olef. CH<sub>2</sub> cis), 6.16 (dd, *J* = 17.3 und 10.4 Hz, 1H CH), 5.84 (dd, *J* = 10.3, 1.7 Hz, 1H olef. CH<sub>2</sub> trans) 4.24 (t, *J* = 5.1 Hz, 2H OCH<sub>2</sub>), 3.84 (t, *J* = 5.1 Hz, 2H CH<sub>2</sub>OTMS), 0.14 (s, 9H TMS-Gruppe) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -0.13 (s, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 61.3 (s, TMSO-CH<sub>2</sub>), 66.4 (s, O=C-O-CH<sub>2</sub>), 129.2 (s, CH), 131.1 (s, CH<sub>2</sub>=CH), 166.4 (s, C=O) ppm.

## 5.3.2.2 Diethylvinylbenzylphosphonsäure (DEVBPA)



Diethylvinylbenzylphosphonsäure wurde nach einer Literaturvorschrift<sup>[172]</sup> synthetisiert.

Die Reaktion wurde unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. 5.43 g NaH (60 %ige Dispersion; 0.163 mmol) wurden bei 0 °C in 170 mL THF suspendiert. 25.3 mL Diethylphosphit (0.196 mol) wurden tropfenweise zugegeben. Es wurde gewartet, bis die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt war. Anschließend wurde sie zu einer Lösung von 23.1 mL 4-Vinylbenzylchlorid (25 g; 0.163 mol) und 2.44 g NaI (16.3 mmol) in 170 mL THF bei 0 °C gegeben (Farbwechsel von schwachgelb nach orange). Die Mischung wurde über Nacht gerührt. Salze wurden durch Zugabe von Ethylacetat ausgefällt. Es wurde über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt mittels Säulenchromatographie gereinigt (Eluent: AcOEt). Es wurde für 3d an der Vakuumlinie getrocknet. Das Produkt ist ein blassgelbes Öl.

Ausbeute: 23 mL (25.3 g; 99.5 mmol; 61 %)

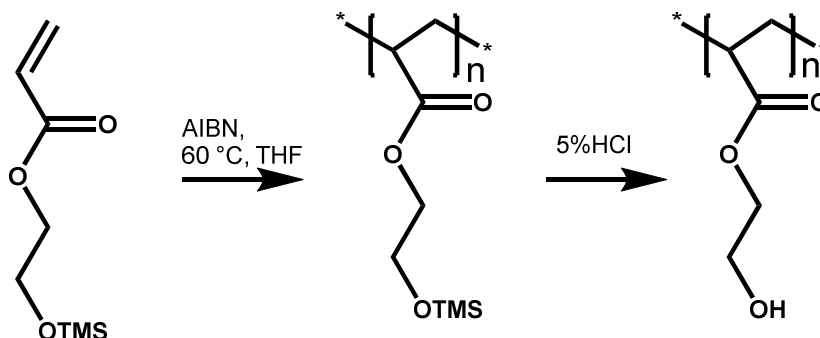
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), δ = 7.38 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CCH<sub>arom.</sub>), 7.26 (dd, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz, 2H, CHCCH<sub>arom.</sub>), 6.72 (dd, <sup>3</sup>J = 17.6 Hz, <sup>3</sup>J = 10.9 Hz, 1H, CH<sub>olef.</sub>), 5.75 (d, <sup>3</sup>J = 17.6 Hz 1H, CH<sub>2,olef.</sub>), 5.24 (d, <sup>3</sup>J = 10.8 Hz, 1H, CH<sub>2,olef.</sub>), 4.11-3.91 (m, 4H, 2x CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.12 (s, 1H, <sup>2</sup>J = 21.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>P), 1.25 (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 6H, 2x CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), δ 16.7 (d, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, CH<sub>3</sub>), 33.9 (d, <sup>1</sup>J = 137.5 Hz, CH<sub>2</sub>P), 62.6 (d, <sup>2</sup>J = 6.8 Hz, OCH<sub>2</sub>), 114.0 (d, <sup>7</sup>J = 1.9 Hz, CH<sub>2,olef.</sub>), 126.8 (d, <sup>4</sup>J = 3.3 Hz, CH<sub>olef.</sub>CH<sub>arom.</sub>), 130.5 (d, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, CH<sub>arom.</sub>CCH<sub>2</sub>P), 132.2 (d, <sup>2</sup>J = 9.5 Hz, C<sub>arom.</sub>CH<sub>2</sub>P), 136.7 (d, <sup>5</sup>J = 3.9 Hz, CH<sub>olef.</sub>C<sub>arom.</sub>) 136.9 (d, <sup>6</sup>J = 2.1 Hz, CH<sub>olef.</sub>) ppm

<sup>31</sup>P-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), δ = 25.85 ppm.

## 5.3.3 Homopolymere

## 5.3.3.1 Polyhydroxyethylacrylat (PHEA)



1.6 mL HEA-TMS (8.61 mmol) und 4.3 mL AIBN-Lösung (0.02 mol/L, 0.086 mmol; 1 mol%) wurden in einem Schlenkröhrchen vermischt und durch drei Zyklen von Einfrieren unter Argon-Atmosphäre, Evakuieren und Auftauen entgast. Anschließend wurde das Schlenkröhrchen in ein auf 60 °C vorgeheiztes Ölbad getaucht und über Nacht auspolymerisiert. Es wurde aus 50 mL dest. Wasser ausgefällt und über Nacht im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 925 mg (62%)

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 4.09$  (br. s, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.74 (br. s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OTMS}$ ), 2.34 (s, 1H, CH Polymerrückgrat), 1.25-1.20 (br. m, 2H,  $\text{CH}_2$  Polymerrückgrat), 0.12 (s, 9H, TMS-Gruppe) ppm.

279 mg PHEA-TMS wurden in 7 mL Ethanol/HCl (5 %) gegeben und für 1h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend zweimal aus Diethylether ausgefällt. Das Polymer wurde bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

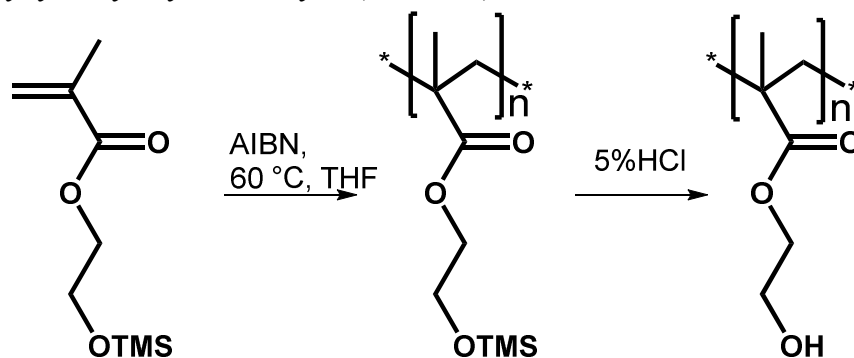
Ausbeute ca. 121 mg (70 %).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta = 4.75$  (s, 1H OH), 4.00 (br. s, 2H  $\text{OCH}_2$ ), 3.56 (br. s, 2H  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.26 (s, 1H CH Polymerrückgrat), 1.25-2.00 (br. m, 2H  $\text{CH}_2$  Polymerrückgrat) ppm.

Tabelle 15: TGA- und DSC-Ergebnisse von PHEA

$T_g / ^\circ\text{C}$ (DSC)	$T_{5\%} / ^\circ\text{C}$ (TGA)
41	268 (6 %)
	411 (99 %)

### 5.3.3.2 Polyhydroxyethylmethacrylat (PHEMA)



Die Synthese von PHEMA erfolgte analog zur Synthese von PHEA durch freie radikalische Polymerisation von HEMA-TMS mit AIBN in THF. Das Rohprodukt wurde aus 50 mL dest. Wasser ausgefällt und für 2d bei 40 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.28 mg (75 %)

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 3.99$  (br. s, 2H  $\text{OCH}_2$ ), 3.75 (br. s, 2H  $\text{CH}_2\text{OTMS}$ ), 2.1-1.7 (br. m, 2H  $\text{CH}_2$  Polymerrückgrat), 1.15-0.75 (br. m, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.12 (s, 9H TMS-Gruppe) ppm.

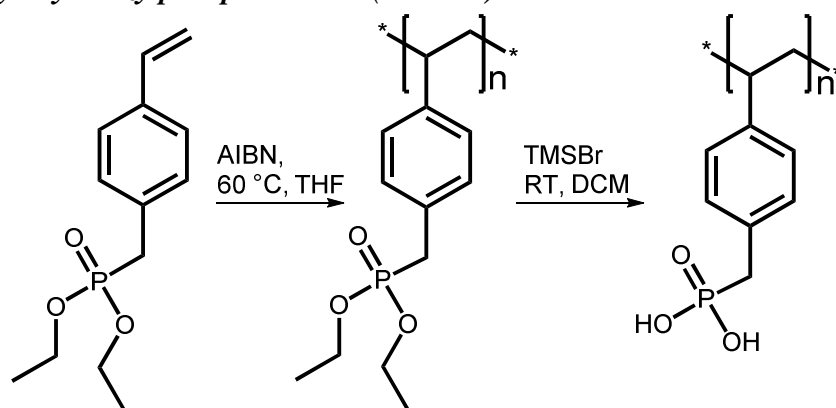
300 mg PHEMA-TMS wurden in 7 mL Ethanol/HCl (5 %) gegeben, für 1h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zweimal aus dest. Wasser ausgefällt. Das Polymer wurde bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 147 mg (76 %)

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta = 4.82$  (br. s, 1H OH), 3.89 (br. s, 2H,  $\text{O}=\text{COCH}_2$ ), 3.58 (br. s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 1.25-2.25 (br. m, 2H,  $\text{CH}_2$  Polymerrückgrat), 0.94 und 0.77 (br. s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.



## 5.3.3.3 Polyvinylbenzylphosphonsäure (PVBPA)



1.3 mL Diethylvinylbenzylphosphonsäure (5.55 mmol), 9.3 mg AIBN (0.02 mol/L, 0.056 mmol; 1 mol%) und 2.8 mL THF wurden in einem Schlenkröhrchen vermischt und durch drei Zyklen von Einfrieren unter Argon-Atmosphäre, Evakuieren und Auftauen entgast. Anschließend wurde das Schlenkröhrchen in ein auf 60 °C vorgeheiztes Ölbad getaucht und bis zum nächsten Tag auspolymerisiert. Es wurde zweimal aus 50 mL Hexan ausgefällt. Die viskose Polydiethylvinylbenzylphosphonsäure wurde abdekantiert und über Nacht im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.7 g (54%)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 6.98$  (br. s, 2x  $\text{H}_{\text{ar}}$  CHCCH<sub>2</sub>), 6.34 (d, 2x  $\text{H}_{\text{ar}}$  CHCCH); 3.94 (br. s, 4H, 2x  $\text{OCH}_2$ ); 3.05 (br. s, 2H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ); 1.66 (CH Polymerrückgrat), 1.16 (br. s,  $\text{CH}_2$  Polymerrückgrat und  $\text{CH}_3$ ) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 24.85$  ppm.

Etwa 280 mg Polydiethylvinylbenzylphosphonsäure (1.1 mmol bez. auf Monomereinheiten) wurden in 5 mL trockenem DCM gelöst und 842 mg (0.73 mL; 5.5 mmol) TMSBr langsam zugegeben. Nach 24h-langem Rühren bei Raumtemperatur wurde es getrocknet, für 24h in MeOH/HCl (3mL konz. HCl auf 100 mL MeOH) gerührt und anschließend wieder getrocknet.

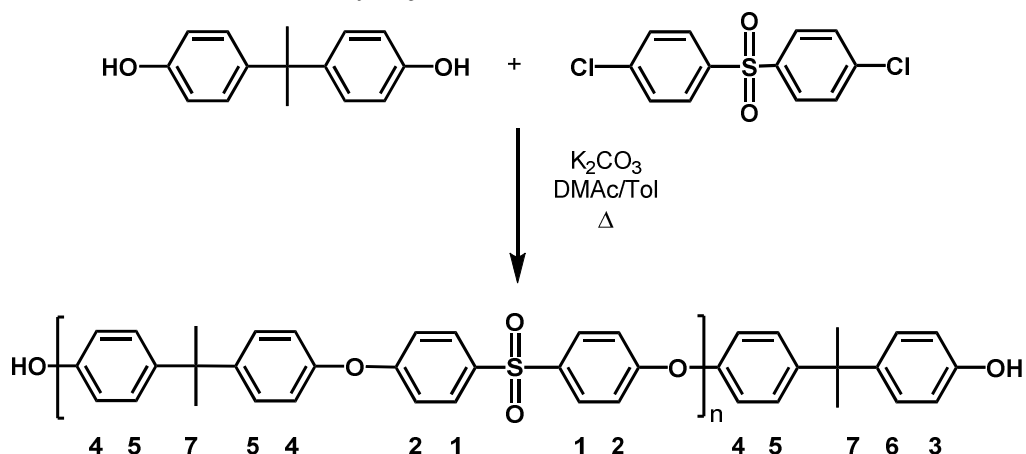
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $T = 373$  K),  $\delta = 7.06$  (br. s, 2H,  $\text{CH}_2\text{CCH}_{\text{arom.}}$ ), 6.55 (br. s,  $\text{CHCCH}_{\text{arom.}}$ ), 2.94 (br. s, 2H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 1.94 (br. s, 1H, CH Polymerrückgrat), 1.45 (br. s, 2H,  $\text{CH}_2$  Polymerrückgrat) ppm.

## 5. Experimenteller Teil

$^{31}\text{P}$ -NMR (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta = 22.98$  ppm.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit entstand ein Gel, und die Signale waren besonders stark verbreitert.

### 5.3.3.4 Phenol-terminiertes Polysulfon (HO-PSU-OH)



#### 5.3.3.4a) HO-PSU-OH<sub>5000</sub> (CT120716)

13.200 g Bisphenol A (57.80 mmol; 1.107 Äq.), 15.000 g Dichlordiphenylsulfon (52.23 mmol; 1.000 Äq.) und 8.92 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (65 mmol; 1.2 eq) wurden in einem 500 mL Kolben mit Dean-Starck-Apparatur und Rückflusskühler gegeben und mit 145 mL Dimethylacetamid und 100 mL Toluol versetzt. Es wurde auf 145 °C geheizt und 4h lang unter Rühren das Toluol/Wasser-Azeotrop entfernt. Anschließend wurde die Temperatur für 36h auf 170 °C erhöht, um das Toluol zu entfernen. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 500 mL Chloroform verdünnt und filtriert. Es wurden 200 mL HCl (2M) zum Filtrat gegeben. Dabei färbte sich die vorher dunkelbraune Lösung orange. Es wurde für 2h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zweimal aus Methanol ausgefällt. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 21.5 g (82%).

Für die Berechnung der Ausbeute wurde die HCl-Abspaltung mit eingerechnet.

## 5. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.85$  (d, 4H, 4x C1H), 7.24 (d, 4H, 4x C2H), 7.09 (d, 2x pro Endgruppe C3H), 7.01 (d, 4H, 4x C4H), 6.94 (d, 4H, 4x C5H), 6.76 (d, 2x pro Endgruppe C6H), 1.69 (2H, 4x C7H<sub>3</sub>) ppm.

Das Molekulargewicht wurde anhand des Signals 1 bei 7.85 ppm und des Signals 6 der Endgruppe bei 6.79 ppm berechnet.

$M_n(\text{NMR})$ : 5000 g/mol

**Tabelle 16: Polymeranalytik von HO-PSU-OH<sub>6000</sub>(CT120716)**

$M_n$ ; GPC / g/mol (RI, THF, PS- Standard)	$M_w$ ; GPC / g/mol (RI, THF, PS- Standard)	$M_w/M_n$ ; GPC (RI, THF, PS- Standard)	$T_g$ / °C (DSC)	$T_5\%$ / °C (TGA)
6000	11000	1.9	172	530 (67 %)

### **5.3.3.4b) HO-PSU-OH<sub>8000</sub>(CT121208)**

Die Reaktion wurde analog zu 6.1.2.1a) durchgeführt. In diesem Fall wurde allerdings der Überschuss an Bisphenol A verringert, um ein höheres Molekulargewicht zu erhalten. Es wurden 12.734 g Bisphenol A (55.78 mmol; 1.068 Äq.) eingesetzt.

Ausbeute: 22.5 g (86 %)

$M_n(\text{NMR})$ : 7700 g/mol

**Tabelle 17: Polymeranalytik von HO-PSU-OH<sub>9000</sub>(CT121208)**

$M_n$ ; GPC / g/mol (RI, THF, PS- Standard)	$M_w$ ; GPC / g/mol (RI, THF, PS- Standard)	$M_w/M_n$ ; GPC (RI, THF, PS- Standard)	$T_g$ / °C (DSC)	$T_5\%$ / °C (TGA)
9000	18000	1.9	172	528 (65 %)

### **5.3.3.4c) HO-PSU-OH<sub>10000</sub>(CT120817a)**

Die Reaktion wurde analog zu 6.1.2.1a) durchgeführt. In diesem Fall wurde der Überschuss an Bisphenol A verringert, um ein höheres Molekulargewicht zu erhalten. Es wurden 12.549 g Bisphenol A (54.97 mmol; 1.052 Äq.) eingesetzt.

Ausbeute: 23.0 g (87 %)

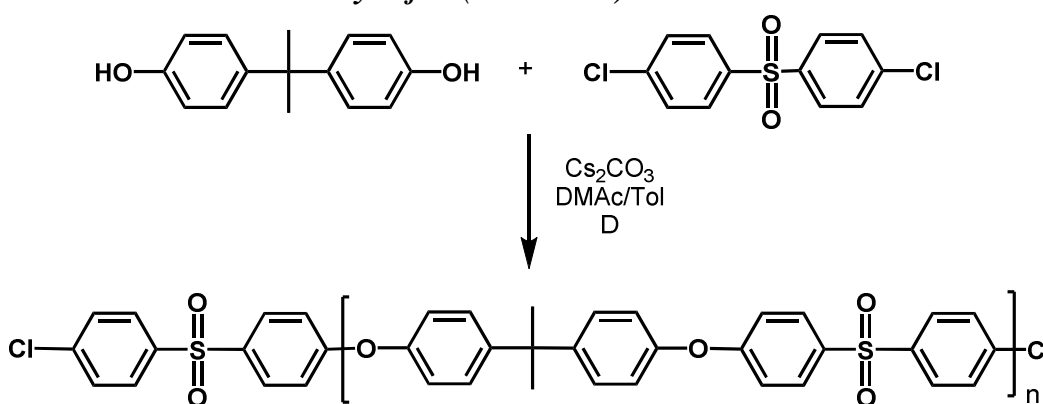
## 5. Experimenteller Teil

$M_n$ (NMR): 11000 g/mol

Tabelle 18: Polymeranalytik von HO-PSU-OH<sub>10000</sub>

$M_n$ ; GPC / g/mol (RI, THF, PS- Standard)	$M_w$ ; GPC / g/mol (RI, THF, PS- Standard)	$M_w/M_n$ ; GPC (RI, THF, PS- Standard)	$T_g$ / °C (DSC)	$T_5\%$ / °C (TGA)
10000	23000	2.2	182	525 (64 %)

### 5.3.3.5 Chlor-terminiertes Polysulfon (Cl-PSU-Cl)



Die Synthese erfolgte wie für die Phenol-terminierten Polysulfone auf Seite 126 beschriebene Route. Es wurde lediglich  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  statt  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Base verwendet.

#### 5.3.3.5a) Cl-PSU-Cl<sub>4000</sub> (CT141023)

Das Monomerverhältnis für Cl-PSU-Cl<sub>4000</sub> war 11.460 g Bisphenol A (50.202 mmol; 1.000 Äq.) und 16.018 g Dichlordiphenylsulfon (55.780 mmol; 1.11 Äq.).

Ausbeute: 21.7 g (85 %)

Tabelle 19: Polymeranalytik von Cl-PSU-Cl<sub>4000</sub> (CT141023)

$M_n$ ; GPC / g/mol (RI, THF, PS- Standard)	$M_w$ ; GPC / g/mol (RI, THF, PS- Standard)	$M_w/M_n$ ; GPC (RI, THF, PS- Standard)	$T_g$ / °C (DSC)	$T_5\%$ / °C (TGA)
3600	8000	2.3	171	523 (66 %)

$M_n$ (NMR): 5700 g/mol

## 5. Experimenteller Teil

### 5.3.3.5b) Cl-PSU-Cl<sub>11000</sub> (CT150609)

Das Monomerverhältnis für Cl-PSU-Cl<sub>11000</sub> war 12.352 g Bisphenol A (54.107 mmol; 1.000 Äq.) und 16.018 g Dichlordiphenylsulfon (55.780 mmol; 1.031 Äq.).

Ausbeute: 22.5 g (85 %)

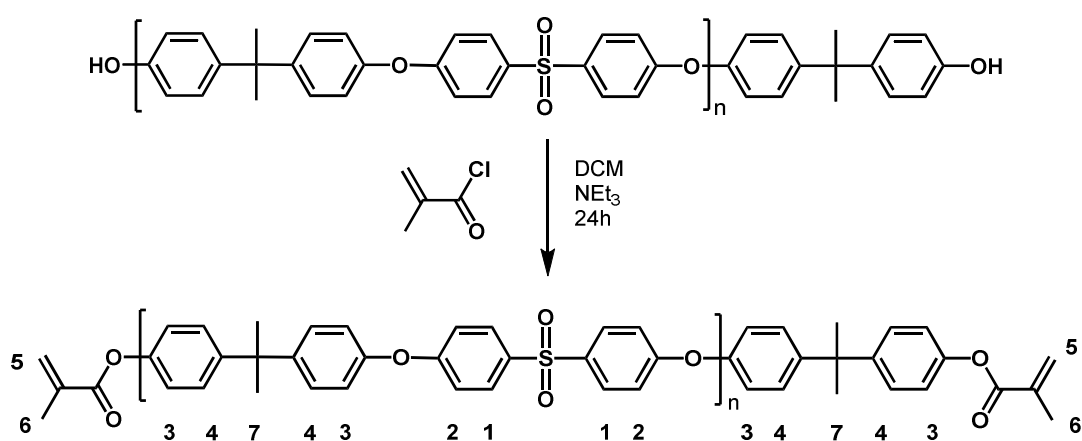
Tabelle 20: Polymeranalytik von Cl-PSU-Cl<sub>11000</sub> (CT150609)

M <sub>n</sub> ; GPC / g/mol (RI, THF, PS- Standard)	M <sub>w</sub> ; GPC / g/mol (RI, THF, PS- Standard)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> ; GPC (RI, THF, PS- Standard)	T <sub>g</sub> / °C (DSC)	T <sub>5%</sub> / °C (TGA)
11000	29000	2.5	187	525 (58 %)

M<sub>n</sub>(NMR): 12000

### 5.3.4 Makromere

#### 5.3.4.1 α,ω-Methacryloxypolysulfon (MA-PSU-MA)



0.5 mmol des jeweiligen Phenol-terminierten Polysulfons (1 Äq.) wurden in 20 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 0.25 mL Triethylamin (1.78 mmol; 3.6 Äq.) versetzt. Eine Lösung von 0.11 mL Methacryloylchlorid (1.12 mmol; 2.2 Äq.) in etwa

## 5. Experimenteller Teil

6 mL Dichlormethan wurde langsam zugetropft. Die Mischung wurde für 24h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 6 mL einer gesättigten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben und für weitere 4h gerührt. Die wässrige Phase wurde nach der Abtrennung dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wurde zweimal in Methanol ausgefällt und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: ~85 %

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  = 7.85 (d, 4H, 4x C1H), 7.24 (d, 4H, 4x C2H), 7.00 (d, 4H, 4x C3H), 6.94 (d, 4H, 4x C4H), 6.33 (s, C5H<sub>a</sub> Endgruppe), 5.74 (s, C5H<sub>b</sub> Endgruppe), 2.05 (s, C6H<sub>3</sub> Endgruppe) 1.69 (s, 2H, 2x C7H<sub>3</sub>) ppm.

Das Molekulargewicht wurde anhand des Signals 1 bei 7.85 ppm und der Signale 8a und 8b der Doppelbindung der Endgruppe bei 6.33 und 5.74 ppm berechnet.

**Tabelle 21: Polymeranalytik von MA-PSU-MA<sub>7000</sub> (CT120816)**

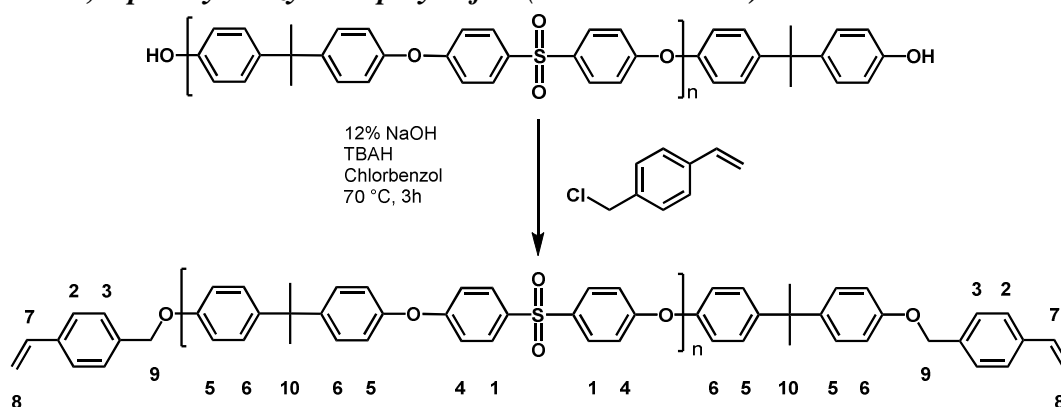
<b>M<sub>n</sub>; GPC / g/mol (RI, THF, PS- Standard)</b>	<b>M<sub>w</sub>; GPC / g/mol (RI, DMF, PS- Standard)</b>	<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>; GPC (RI, DMF, PS- Standard)</b>	<b>T<sub>g</sub> / °C (DSC)</b>	<b>T<sub>5%</sub> / °C (TGA)</b>
<b>7000</b>	13000	1.9	180	526 (67 %)

M<sub>n</sub>(NMR): 5000 g/mol

**Tabelle 22: Polymeranalytik von MA-PSU-MA<sub>9000</sub> (CT121213)**

<b>M<sub>n</sub>; GPC / g/mol (RI, THF, PS- Standard)</b>	<b>M<sub>w</sub>; GPC / g/mol (RI, THF, PS- Standard)</b>	<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>; GPC (RI, THF, PS- Standard)</b>	<b>T<sub>g</sub> / °C (DSC)</b>	<b>T<sub>5%</sub> / °C (TGA)</b>
<b>9000</b>	17000	2.0	170	518

M<sub>n</sub>(NMR): 11000 g/mol

5.3.4.2  $\alpha,\omega$ -*p*-Vinylbenzyletherpolysulfon (VBO-PSU-OVB)

1.6 mmol HO-PSU-OH<sub>6000</sub> (1 Äq.) wurden in 150 mL Chlorbenzol gelöst und mit 9.6 mL NaOH (12 %, 18 Äq.) versetzt, um das Natriumsalz des Polysulfons auszufällen. Es wurden 1.09 mg Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (3.2 mmol; 2 Äq.) als Phasentransferkatalysator zugegeben. Es wurden 2.2 mL 4-Vinylbenzylchlorid (16 mmol; 10 Äq.) zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rühren für 3h auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, die organische Phase abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und schließlich in Methanol ausgefällt. Das abfiltrierte Polymer wurde in Chloroform gelöst, erneut aus Methanol ausgefällt und abschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 84 %

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  = 7.85 (d, 4H, 4x C1H), 7.44 (d, 2x pro Endgruppe C2H), 7.40 (d, 2x pro Endgruppe C3H), 7.24 (d, 4H, 4x C4H), 7.00 (d, 4H, 4x C5H), 6.94 (d, 4H, 4x C6H), 6.73 (t, 1x pro Endgruppe, C7H), 5.75 (d, 1x pro Endgruppe C8H<sub>a</sub>), 5.25 (d, 1x pro Endgruppe C8H<sub>b</sub>), 5.04 (1x pro Endgruppe C9H<sub>2</sub>), 1.69 (6H, 2x C10H<sub>3</sub>) ppm.

Das Molekulargewicht wurde anhand des Signals 1 bei 7.85 ppm und der Signale 8a und 8b der Endgruppe bei 5.75 und 5.25 ppm berechnet.

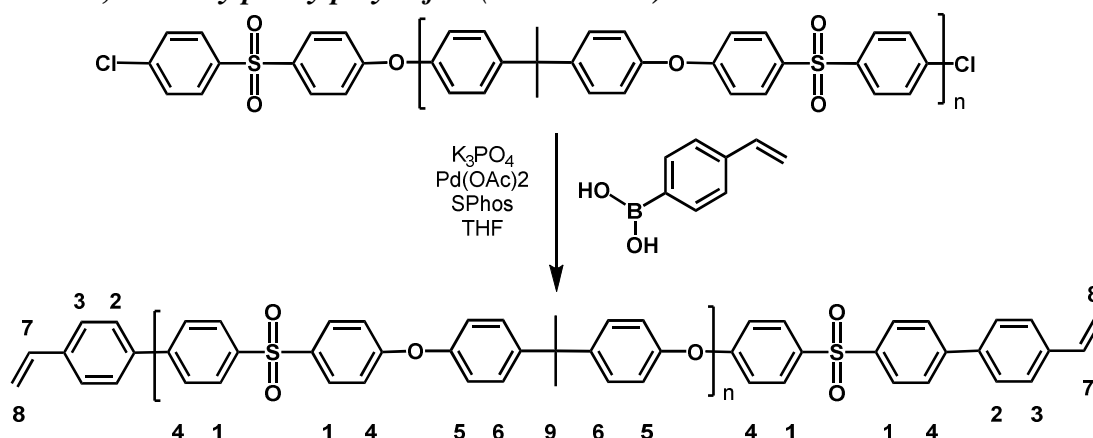
Tabelle 23: Polymeranalytik von VBO-PSU-OVB<sub>7000</sub> (CT130110)

$M_n$ ; GPC / g/mol (RI, THF, PS- Standard)	$M_w$ ; GPC / g/mol (RI, THF, PS- Standard)	$M_w/M_n$ ; GPC (RI, THF, PS- Standard)	$T_g$ / °C (DSC)	$T_5$ % / °C (TGA)
7000	13000	1.8	185	523 (58 %)

$M_n$ (NMR): 6000 g/mol

## 5. Experimenteller Teil

### 5.3.4.3 $\alpha,\omega$ -4-Vinylphenylpolysulfon (VP-PSU-VP)



In einem Schlenkröhrchen wurden 2.2 mg  $Pd(OAc)_2$ , 8.2 mg SPhos, 182.9 mg 4-Vinylphenolboronsäure, 424 mg  $K_3PO_4$  und Cl-PSU-Cl (1 mmol; 0.5 eq bzw. 1.0 eq bezogen auf funktionelle Gruppen) eingefüllt. Das Schlenkröhrchen wurde evakuiert und wieder mit Argon befüllt (3x). 10 mL trockenes THF wurden zugegeben und die Mischung für 20h bei 40 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde über eine kurze Säule (Celite, DCM) gesäult, um den Katalysator zu entfernen und anschließend zweimal aus Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 62 %

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  = 7.85 (d, 4H, 4x C1H), 7.70 (d, 2x pro Endgruppe C2H), 7.52 (d, 2x pro Endgruppe C3H), 7.24 (d, 4H, 4x C4H), 7.01 (d, 4H, 4x C5H), 6.94 (d, 4H, 4x C6H), 6.73 (t, 1x pro Endgruppe, C7H) 5.81 (d, 1x pro Endgruppe C8H<sub>a</sub>), 5.32 (d, 1x pro Endgruppe C8H<sub>b</sub>), 1.69 (6H, 2x C9H<sub>3</sub>) ppm.

Das Molekulargewicht wurde anhand des Signals 1 bei 7.85 ppm und der Signale 8a und 8b der Endgruppe bei 5.81 und 5.32 ppm berechnet.



## 5. Experimenteller Teil

**Tabelle 24: Polymeranalytik von VP-PSU-VP<sub>4000</sub> (CT141201)**

<b>M<sub>n</sub>; GPC / g/mol (RI, THF, PS- Standard)</b>	<b>M<sub>w</sub>; GPC / g/mol (RI, THF, PS- Standard)</b>	<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>; GPC (RI, THF, PS- Standard)</b>	<b>T<sub>g</sub> / °C (DSC)</b>	<b>T<sub>5%</sub> / °C (TGA)</b>
<b>4000</b>	9000	2.1	188	508 (60 %)

M<sub>n</sub>(NMR): 3000 g/mol

**Tabelle 25: Polymeranalytik von VP-PSU-VP<sub>4000</sub> (CT141106)**

<b>M<sub>n</sub>; GPC / g/mol (RI, THF, PS- Standard)</b>	<b>M<sub>w</sub>; GPC / g/mol (RI, THF, PS- Standard)</b>	<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>; GPC (RI, THF, PS- Standard)</b>	<b>T<sub>g</sub> / °C (DSC)</b>	<b>T<sub>5%</sub> / °C (TGA)</b>
<b>5000</b>	9000	2.0	185	511 (62 %)

M<sub>n</sub>(NMR): 4000

**Tabelle 26: Polymeranalytik von VP-PSU-VP<sub>13000</sub> (CT150629)**

<b>M<sub>n</sub>; GPC / g/mol (RI, THF, PS- Standard)</b>	<b>M<sub>w</sub>; GPC / g/mol (RI, THF, PS- Standard)</b>	<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>; GPC (RI, THF, PS- Standard)</b>	<b>T<sub>g</sub> / °C (DSC)</b>	<b>T<sub>5%</sub> / °C (TGA)</b>
<b>13000</b>	30000	2.3	189	486 (46 %)

M<sub>n</sub>(NMR): nicht auswertbar aufgrund des hohen Molekulargewichts

### 5.3.5 Verengung der Molekulargewichtsverteilung und Erhöhung des Molekulargewichtes

#### 5.3.5.1 Inverse Fällung von Polysulfon

15.8 g PSU (CT120817a) wurden in etwa 500 mL Chloroform gelöst. Es wurden langsam 400 mL Methanol zugegeben. Der sich unten absetzende braune hochviskose Niederschlag wurde abgetrennt (Fraktion IF1). Es wurden weitere 200 mL Methanol zugegeben und wieder der viskose Niederschlag abgetrennt (Fraktion IF2). Von der restlichen Lösung wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt (Fraktion IF3).

Fraktionen IF1 und IF2 wurden wieder vereinigt und in etwa 250 mL Chloroform gelöst. Nach Zugabe von 105 mL MeOH wurde die klare Lösung trüb, aber es gab noch keinen richtigen Niederschlag. Nach Zugabe von 115 mL MeOH wurde der sich am Boden sammelnde Niederschlag von der oben stehenden Lösung getrennt (Fraktion IF4).

Nach Zugabe von weiteren 15 mL MeOH wurde die nächste Fraktion gesammelt (Fraktion IF5). Weitere 15 mL MeOH wurden zugegeben und die nächste Fraktion gesammelt (Fraktion IF5). Von der restlichen Lösung wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt (Fraktion IF7).

**Tabelle 27: GPC-Ergebnisse der verschiedenen durch inverse Fällung erhaltenen Fraktionen.**

GPC (THF)	Original-Probe CT120817a	IF1	IF2	IF3	IF4	IF5	IF6	IF7
$M_n$ / g/mol	11000	19000	8000 Schulter	3000	28000	19000	12000	6000 Bimodal
$M_w$ / g/mol	24000	36000	20000	10000	38000	26000	16000	11000
$M_w / M_n$	2.2	1.9	2.3	3.1	1.4	1.4	1.4	1.9
m / g	15.8	10.3	1.5	2.4	4.6	2.5	2.6	0.95

### 5.3.5.2 SOXHLETH-Extraktionen

15.6 g von CT140310 wurden in eine Soxhlehülse gegeben und für 6h mit 250 mL Ethylacetat über Nacht extrahiert (Fraktion S1).

Dann wurde Toluol als Extraktionsmittel verwendet und für 6h extrahiert (Fraktion S2). Anschließend wurde der in der Hülse verbliebene Rückstand über Nacht mit Chloroform aus der Hülse gelöst (Fraktion S3).

Da im ersten Durchgang der Soxhlet-Extraktion die niedermolekularen Zyklen nicht vollständig von der Fraktion S3 abgetrennt wurden, wurde noch einmal für längere Zeiträume extrahiert; zunächst 6 Tage mit Ethylacetat (Fraktion S4), danach 6 Tage mit Toluol (Fraktion S5). Der in der Hülse verbliebene Rückstand wurde über Nacht mit DCM aus der Hülse extrahiert (Fraktion S6).

**Tabelle 28: GPC-Ergebnisse der verschiedenen durch Soxhlet-Extraktion erhaltenen Fraktionen.**

GPC (THF)	Original-Probe CT140310	S1	S2	S3	S4	S5	S6
$M_n$ / g/mol	8000	4000	3000	8000	3000	5000	12000
$M_w$ / g/mol	18000	7000	4000	18000	6000	12000	21000
$M_w/M_n$	2.2	1.9	1.6	2.3	1.6	2.3	1,9
m / g	15.6	0.253	0.553		0.6	2.7	11.4

### 5.3.6 Netzwerke – Allgemeine Synthesevorschrift für PSU-basierte amphiphile Conetzwerke

Für die Berechnungen der Ansätze der Vorläufernetzwerke für PHEMA-*l*-PSU-, PHEA-*l*-PSU- und PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerke mit bestimmten PSU-Anteilen wurde jeweils der Massenverlust der TMS- bzw. Ethyl-Schutzgruppen nach der Entschützung berücksichtigt.

Lösungen von Methacryloyl-, Vinylbenzylether- oder Vinylphenyl-funktionalisierten PSU-Makromeren und dem jeweiligen geschützten Comonomer HEMA-TMS, HEA-TMS oder DEVBPA in trockenem THF wurden in kleinen Schnappdeckelgläsern in der Glovebox angesetzt. Die in der Tabelle angegebenen Mengen der AIBN-Stammlösung (0.02 mol/L) wurden zugegeben und die Mischungen so lange gerührt, bis sich jeweils eine klare

## 5. Experimenteller Teil

---

Lösung gebildet hatte. Die Gesamtmenge an THF wurde konstant bei 0.83 mL pro Netzwerk gehalten und die AIBN-Konzentration war 1 mol% bezogen auf alle polymerisierbaren Doppelbindungen. Die Lösungen wurden in verschließbare Teflongefäße gegeben, luftdicht geschlossen und bei 60 °C in einem Ofen polymerisiert. Nach drei Tagen wurden die geschlossenen Teflongefäße aus dem Ofen genommen. Nachdem sie auf Raumtemperatur abgekühlt waren, wurden sie offen einige Stunden stehengelassen, damit das Lösungsmittel verdampfen konnte. Die Conetzwerke wurden in einer großen Menge frisch destilliertem THF bei Raumtemperatur für drei Tage extrahiert, um eventuelle Monomerreste, nicht ans Netzwerk angebundene Homopolymere und PSU-Zyklen zu entfernen. Das THF wurde jeden Tag ausgetauscht und anschließend eingetrocknet, um den Anteil an Extrakt bestimmen zu können.

Die eingesetzten Eduktmengen, Initiator und Lösungsmittel sind für PSU-Molekulargewichte von 7000 g/mol für PHEMA-*l*-PSU- und PHEA-*l*-PSU- (Tabelle 29 und 31) und 5000 g/mol für PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerke (Tabelle 33) dargestellt. Bei PSU mit höherem Molekulargewicht ändert sich die AIBN-Menge lediglich geringfügig, da diese auf die Gesamtmenge an polymerisierbaren Doppelbindungen bezogen berechnet wird und demnach vor allem die Comonomere HEMA, HEA und DEVBPA ins Gewicht fallen.

### **Entfernung der TMS-Schutzgruppen für PHEMA-*l*-PSU- und PHEA-*l*-PSU-Conetzwerke**

Nach der Trocknung wurden die Netzwerke für jeweils einen Tag in 5 %ige Lösungen von Ethanol, Ethanol/Wasser (50:50) und Wasser eingetaucht, um die TMS-Schutzgruppen abzuspalten.

Die Conetzwerke wurden für mindestens drei Tage bei 60 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.3.6.1.1 PHEMA-*l*-PSU

Tabelle 29: Synthese von PHEMA-*l*-PSU: Angestrebte Zusammensetzung und Reaktionsansätze.

Probe	Angestrebte Zusammensetzung		Menge PSU		Menge HEMA-TMS		V <sub>AIBN-Lsg</sub> / mL c = 0.02 mol/L		V <sub>THF</sub> / mL
	PSU / %	PHEMA / %	m / mg	n / μmol	m / mg	n / mmol	m / mL	n / μmol	
PHEMA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 30:70	30	70	60	5.7	0.22	1.08	0.55	11	0.28
PHEMA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 40:60	40	60	80	8,6	0.19	0.92	0.48	9.6	0.35
PHEMA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 50:50	50	50	100	11	0.16	0.77	0.41	8.1	0.42
PHEMA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 60:40	60	40	120	14	0.12	0.62	0.33	6.6	0.50
PHEMA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 70:30	70	30	140	17	0.09	0.46	0.26	5.2	0.57
PHEMA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 80:20	80	20	160	20	0.06	0,31	0.19	3.3	0.64

Tabelle 30: Angestrebte und bestimmte Zusammensetzung der PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerke und prozentuale Extraktmenge.

Probe	Angestrebte Zusammensetzung		Mit Lösungs-NMR bestimmte Zusammensetzung		Mit Festkörper-NMR bestimmte Zusammensetzung (Netzwerke CTE1 und CTF2-CTF8)		Extrakt-menge / Gew.% (Netzwerke CTB1-CTB8)
	PSU / %	PHEMA / %	PSU / %	PHEMA / %	PSU / %	PHEMA / %	
PHEMA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 30:70	30	70	35	65	39	61	18
PHEMA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 40:60	40	60	43	57	44	56	13
PHEMA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 50:50	50	50	53	47	48	52	11
PHEMA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 60:40	60	40	63	37	56	44	14
PHEMA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 70:30	70	30	74	26	61	39	14
PHEMA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 80:20	80	20	86	14	76	24	14

## 5. Experimenteller Teil

### 5.3.6.1.2 PHEA-*l*-PSU

Tabelle 31: Synthese von PHEA-*l*-PSU: Angestrebte Zusammensetzung und Reaktionsansätze.

Probe	Angestrebte Zusammensetzung		Menge PSU		Menge HEA-TMS		V <sub>AIBN</sub> / mL c = 0.02 mol/L		V <sub>THF</sub> / mL
	PSU / %	PHEA / %	m / mg	n / μmol	m / mg	n / mmol	m / mL	n / μmol	
PHEA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 30:70	30	70	60	5.7	0.23	1.21	0.62	12	0.21
PHEA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 40:60	40	60	80	8.6	0.20	1.03	0.54	11	0.29
PHEA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 50:50	50	50	100	11	0.16	0.86	0.46	9.1	0.37
PHEA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 60:40	60	40	120	14	0.13	0.69	0.37	7.5	0.46
PHEA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 70:30	70	30	140	17	0.10	0.52	0.29	5.9	0.54
PHEA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 80:20	80	20	160	20	0.06	0.34	0.21	4.2	0.62
PHEA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 90:10	90	10	180	23	32	17	0.13	2.6	0.70

Tabelle 32: Angestrebte und bestimmte Zusammensetzung der PHEA-*l*-PSU-Netzwerke und prozentuale Extraktmenge.

Probe	Angestrebte Zusammensetzung		Mit Festkörper-NMR bestimmte Zusammensetzung	Extraktmenge / Gew. %	
	PSU / %	PHEA / %	PSU / %	PHEA / %	
PHEA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 30:70	30	70	-	-	Komplett löslich
PHEA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 40:60	40	60	-	-	Komplett löslich
PHEA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 50:50	50	50	31	69	75
PHEA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 60:40	60	40	54	46	40
PHEA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 70:30	70	30	72	61	35
PHEA- <i>l</i> -PSU <sub>7000</sub> 80:20	80	20	98	2	29

5.3.6.1.3 PVBPA-*l*-PSUEntfernung der Ethyl-Schutzgruppen für PVBPA-*l*-PSU-Netzwerke

Die Netzwerke wurden für 24h in einer Lösung aus 4.8 Äq. TMSBr in ca. 5 mL trockenem DCM bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde DCM unter vermindertem Druck entfernt und das Netzwerk für 24h in eine salzsaure Methanollösung (3 mL konz. HCl auf 30 mL Methanol) getaucht. Die Netzwerke wurden für drei Tage bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Tabelle 33: Synthese von PVBPA-*l*-PSU: Angestrebte Zusammensetzung und Reaktionsansätze.

Probe	Angestrebte Zusammensetzung		PSU-Menge		DEVBPA-Menge		AIBN-Menge <i>c</i> = 0.02 mol/L		V <sub>THF</sub> / mL
	PSU / %	PVBPA / %	m / mg	n / μmol	m / mg	n / mmol	m / mL	n / μmol	
<b>PVBPA-<i>l</i>-PSU<sub>4000</sub> 20:80</b>	20	80	40	8	0.21	0.81	0.41	8.2	0.42
<b>PVBPA-<i>l</i>-PSU<sub>4000</sub> 30:70</b>	30	70	60	12	0.18	0.71	0.36	7.2	0.47
<b>PVBPA-<i>l</i>-PSU<sub>4000</sub> 40:60</b>	40	60	80	16	0.15	0.61	0.31	6.2	0.52
<b>PVBPA-<i>l</i>-PSU<sub>4000</sub> 50:50</b>	50	50	100	20	0.13	0.51	0.26	5.2	0.57
<b>PVBPA-<i>l</i>-PSU<sub>4000</sub> 60:40</b>	60	40	120	24	0.10	0.40	0.21	4.3	0.62
<b>PVBPA-<i>l</i>-PSU<sub>4000</sub> 70:30</b>	70	30	140	28	0.08	0.30	0.17	3.3	0.66
<b>PVBPA-<i>l</i>-PSU<sub>4000</sub> 80:20</b>	80	20	160	32	0.05	0.20	0.12	2.3	0.71
<b>PVBPA-<i>l</i>-PSU<sub>4000</sub> 90:10</b>	90	10	180	36	0.03	0.10	0.07	1.4	0.76

## 5. Experimenteller Teil

Tabelle 34: Synthese von PVBPA-*l*-PSU: Angestrebte Zusammensetzung und prozentuale Extraktmenge.

Probe	PSU:PVBPA (theoretisch)	PSU:PVBPA (bestimmt mit ICP-OES)	Extraktmenge / Gew.%
CT150710 PVBPA- <i>l</i> -PSU <sub>4000</sub>	50:50	54:46	Nicht bestimmt
CT150716A PVBPA- <i>l</i> -PSU <sub>13000</sub>	50:50	52:48	Nicht bestimmt
PVBPA- <i>l</i> -PSU <sub>4000</sub>	20:80	44:56 (Probe CT1B)	38
PVBPA- <i>l</i> -PSU <sub>4000</sub>	30:70	56:44 (Probe CT2B)	30
PVBPA- <i>l</i> -PSU <sub>4000</sub>	40:60	58:42 (Probe CT3B)	23
PVBPA- <i>l</i> -PSU <sub>4000</sub>	50:50	66:34 (Probe CT4C)	21
PVBPA- <i>l</i> -PSU <sub>4000</sub>	60:40	68:32 (Probe CT5B)	22
PVBPA- <i>l</i> -PSU <sub>4000</sub>	70:30	75:25 (Probe CT6B)	21
PVBPA- <i>l</i> -PSU <sub>4000</sub>	80:20	83:17 (Probe CT7C)	23

### 5.3.7 Beladung mit Modellverbindungen

#### 5.3.7.1 Beladung von PHEMA-*l*-PSU mit Rhodamin 6G

9.8 mg eines PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerks mit einer theoretischen Zusammensetzung von PSU:PHEMA 50:50 Gew.% (CTD4) wurde für zwei Tage in 0.25 mL einer 400 mg/mL Lösung Rhodamin 6G getaucht, anschließend kurz getrocknet, mit MeOH abgespült und intensiv getrocknet. Das Trockengewicht nach der Beladung betrug 10.3 mg.

#### 5.3.7.2 Beladung von PHEMA-*l*-PSU mit TMS-Cholesterol

50 mg eines PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerks mit einer theoretischen Zusammensetzung von PSU:PHEMA 50:50 Gew.% wurde für drei Tage in eine Lösung von 300 mg TMS-Cholesterol in 2 mL Chloroform getaucht. Nach kurzer Trocknung wurde die Probe kurz mit Chloroform abgespült, um Reste der Modellsubstanz auf der Oberfläche zu entfernen. Anschließend wurde die Probe für 10 Tage bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Probenbezeichnung: TMS-Cholesterol@CTI3



### **5.3.7.3 Beladung von PHEMA-*l*-PSU mit Tetramethylphosphoniumbromid**

54 mg eines PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerks mit einer theoretischen Zusammensetzung von PSU:PHEMA 50:50 Gew.% wurde für zwei Tage in eine 50 °C warme Lösung von 300 mg Tetramethylphosphoniumbromid in 1 mL Methanol getaucht. Nach zweistündiger Trocknung wurde die Probe kurz mit Methanol abgespült, um Reste der Modellsubstanz auf der Oberfläche zu entfernen. Anschließend wurde die Probe für 10 Tage bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Das Trockengewicht nach der Beladung betrug 59.5 mg.

### **5.3.7.4 Zweitbeladung von TMS-Cholesterol@PHEMA-*l*-PSU mit Tetramethylphosphoniumbromid**

30.1 mg des in 5.3.7.2 beschriebenen, mit TMS-Cholesterol beladenen PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerkes (50:50) wurden bei 50 °C für einen Tag in einer Lösung von 75 mg Tetramethylphosphoniumbromid in 0.5 mL Methanol gequollen. Nach kurzer Trocknung wurde die Probe kurz mit Methanol und dann mit Chloroform abgespült, um Reste der Modellsubstanzen auf der Oberfläche zu entfernen. Anschließend wurde die Probe für 6 Tage im Hochvakuum getrocknet. Das Trockengewicht nach der Beladung betrug 29.4 mg.

### **5.3.7.5 Zweitbeladung von Tetramethylphosphoniumbromid@PHEMA-*l*-PSU mit TMS-Cholesterol**

62.8 mg eines PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerkes mit einer theoretischen Zusammensetzung von PSU:PHEMA 50:50 Gew.% wurde für einen Tag in eine 50 °C warme Lösung von 75 mg Tetramethylphosphoniumbromid in 0.5 mL Methanol getaucht. Nach zweistündiger Trocknung wurde die Probe kurz mit Methanol abgespült, um Reste der Modellsubstanz auf der Oberfläche zu entfernen. Anschließend wurde die Probe für 6 Tage im Hochvakuum getrocknet. Das Trockengewicht nach der Beladung betrug 69.6 mg.

20.9 mg des mit Tetramethylphosphoniumbromid beladenen PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerkes (50:50) wurden für zwei Tage in einer Lösung von 250 mg TMS-Cholesterol in 0.5 mL Chloroform gequollen. Nach kurzer Trocknung wurde die Probe kurz mit Chloroform abgespült, um Reste der Modellsubstanz auf der Oberfläche zu entfernen. Anschließend wurde die Probe für 10 Tage bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Das Trockengewicht nach der Beladung war 23.7 mg.

### 6. Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden drei Serien von Polysulfon-basierten amphiphilen Conetzwerken hergestellt und charakterisiert. Dazu wurden die hydrophob maskierten Monomere 2-(Trimethylsiloxy)ethylmethacrylat, 2-(Trimethylsiloxy)ethylacrylat und Diethylvinylbenzylphosphonsäure mit PSU-Makromeren frei radikalisch copolymerisiert und im Anschluss die hydrophoben Schutzgruppen entfernt. Die Conetzwerke zeigten eine Nanophasenseparation.

Die PHEMA-Phase der PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerke ist in Wasser selektiv anquellbar, allerdings wird nur ein sehr kleiner Anteil angequollen. In Methanol ist der Anteil der gequollenen PHEMA-Komponente größer, allerdings quillt auch die PSU-Phase partiell an. Eine vollständige Quellung der PSU-Phase kann in Chloroform erreicht werden. Die beiden Phasen eines PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerkes wurden mit kleinen Molekülen beladen. Die PSU-Phase wurde durch Quellung des Conetzwerkes in einer Lösung der Modellsubstanz TMS-Cholesterol in Chloroform beladen, die PHEMA-Phase durch Quellung in einer methanolischen Lösung von Tetramethylphosphoniumbromid. Mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie wurde nachgewiesen, dass eine gerichtete Beladung in die jeweilige Zielphase stattgefunden hat.

Da das Quellvermögen der polaren PHEMA-Phase in den PHEMA-*l*-PSU-Conetzwerken gering war und die PHEMA-Phase nicht vollständig angequollen werden konnte, sollte überprüft werden, ob die Quellbarkeit der Conetzwerke in polaren Lösungsmitteln durch eine höhere Flexibilität der Conetzwerke verbessert werden kann. Eine signifikante Verbesserung der Quellung der Conetzwerke durch die größere Flexibilität der PHEA-Kettensegmente konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

Bei den PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerken wurden zunächst PSU-Makromere mit über Benzylether angebrachten Endgruppen verwendet, die sich allerdings als nicht langzeitstabil erwiesen. Daraufhin wurden stattdessen stabilere Endgruppen über eine SUZUKI-Kupplungsreaktion eingeführt und die so erhaltenen PSU-Makromere für die Netzwerksynthese verwendet. Die Protonenleitfähigkeit einiger PVBPA-*l*-PSU-Conetzwerke war sehr niedrig und konnte durch ein Tempern unter Wasserdampfatmosphäre bei der Messung stark erhöht werden. Es wird eine nicht vollständig kontrollierte Morphologie der Conetzwerke direkt nach der Synthese vermutet, die durch das Tempern unter Wasserdampfatmosphäre zugunsten einer cokontinuierlichen Morphologie verändert wird. „Tote“ Enden der PVBPA-Phase, die durch kleinste Veränderungen in der Struktur zu kontinuierlichen Perkolationspfaden für die Protonen umgewandelt werden, können zu einem beträchtlichen Anstieg der Protonenleitfähigkeit führen. Solche Änderungen werden durch eine Temperatur in der Nähe der Glasübergangstemperatur der PSU-Komponente und Wasserdampfatmosphäre ermöglicht, die zu einer Erweichung und damit einer größeren Flexibilität der Kettensegmente führt. Auch eine Einlagerung von Wasser in das Conetzwerk während des Temprens kann zu einer Verbesserung der Protonenleitfähigkeit führen, da diese bei PVBPA sehr stark von der Befeuchtung abhängt.

## 7. Lebenslauf

### Persönliche Daten:

Name: Catarina Nardi Tironi

Geburtsdatum: 01.06.1987

Geburtsort: Stuttgart

### Hochschulbildung:

03/2012 – 05/2012 **Forschungsaufenthalt**, Zhejiang-Universität, Hangzhou, China bei Prof. Dr. Ji Jian: *Gold-Nanopartikel/Polymer-Konjugate für biomedizinische Anwendungen*

01/2012 – 02/2012 **Wissenschaftliche Mitarbeiterin**, Philipps-Universität Marburg bei Prof. Dr. Andreas Greiner: *Hybridmaterialien aus Goldnanostäbchen und Polymeren*

10/2009 – 12/2011 **M.Sc.** in Chemie, Philipps-Universität Marburg, Masterarbeit bei Prof. Dr. Andreas Greiner: *Hybridmaterialien aus Gold-Nanostäbchen und endfunktionalisierten Polymeren mit anisotropen optischen Eigenschaften*

**Auslandssemester** 2010/2011 gefördert vom DAAD an der Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasilien.

Forschungsprojekte bei Prof. Dr. Hugo Gallardo (*Diskotische Flüssigkristalle*) und Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires (*Elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstoffnanoröhrchen/Polymerkompositen*)

10/2006 – 09/2009 **B.Sc.** in Chemie, Philipps-Universität Marburg, Bachelorarbeit bei Prof. Dr. Andreas Greiner: *Ionisch modifizierte aliphatische Polyester*

### Schulischer Werdegang:

1997 – 2006 Abitur, Wilhelmsgymnasium in Kassel

1993 – 1997 Auefeldschule in Kassel, Grundschule

### Publikationen:

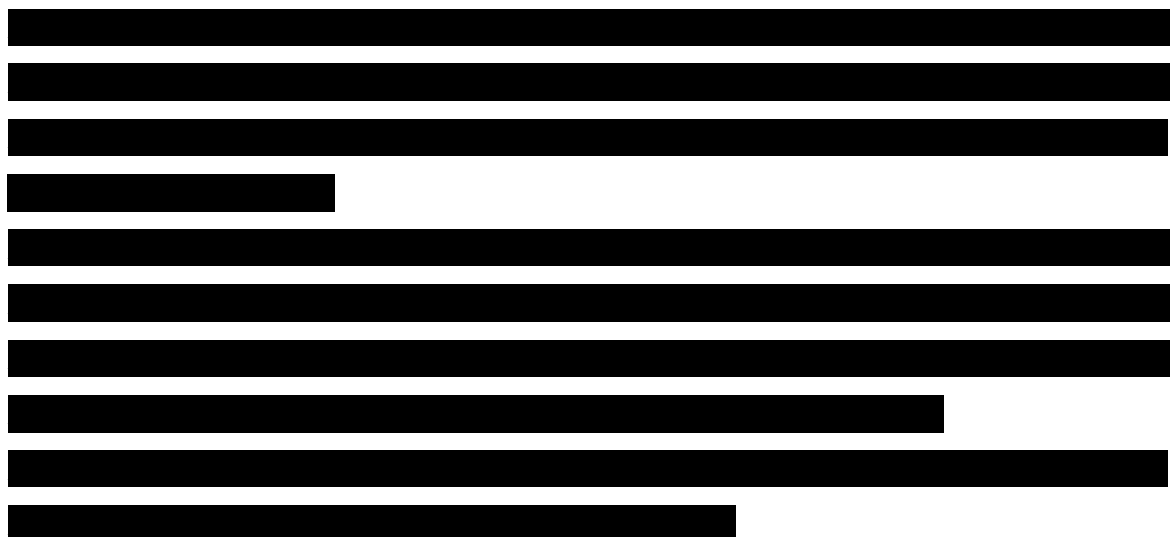
- ***Catarina Nardi Tironi***, Robert Graf, Ingo Lieberwirth, Markus Klapper, Klaus Müllen: Synthesis and selective Loading of Polyhydroxyethyl Methacrylate-*l*-Polysulfone Amphiphilic Polymer Conetworks, *ACS Macroletters* **2015**, 4 (11), 1302-1306.
- Rodrigo Cristiano, Juliana *Eccher*, Ivan H. Bechtold, ***Catarina N. Tironi***, André A. Vieira, Fernando Molin, and Hugo Gallardo: Luminescent Columnar Liquid Crystals Based on Tristriazolotriazine, *Langmuir* **2012**, 28 (31), 11590-11598.

### Ausgewählte Vorträge und Posterpräsentationen

- **Vortrag:** Catarina Nardi Tironi, Katrin Wunderlich, Markus Klapper, Klaus Müllen, New materials based on amphiphilic polysulfone networks. (International symposium on amphiphilic polymers, networks, gels and membranes (APNGM15) **2015**, Budapest, Ungarn)
- **Vortrag:** Catarina Nardi Tironi, Markus Klapper, Katrin Wunderlich, Klaus Müllen, New materials based on amphiphilic polysulfone networks. (Challenges in science and technology of polymer materials **2015**, Bansko, Bulgarien)
- **Vortrag:** Catarina Nardi Tironi, Markus Klapper, Klaus Müllen, Synthesis-driven approach to functional amphiphilic co-networks. (ACS Meeting **2014**, San Francisco, Kalifornien, USA)
- **Vortrag:** Catarina Nardi Tironi, Markus Klapper, Klaus Müllen, Ambipolar networks as a material for the transport of charge carriers. (European Polymer Federation – EPF **2013**, Pisa, Italien)
- **Poster:** Catarina Nardi Tironi, André A. Vieira, Hugo Gallardo, Síntese de novos cristais líquidos discóticos derivados do heterociclo Tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazina. (Encontro de Química da Região Sul - SBQ SUL **2010**, Curitiba, Brasilien)







## 9. Literatur

- [1] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*. Wiley: **2014**.
- [2] D. Chen, J. P. Kennedy, A. J. Allen, *J. Macromol. Sci., Chem.* **1988**, A25, 389-401.
- [3] M. Weber, R. Stadler, *Polymer* **1988**, 29, 1064-1070.
- [4] K. F. Müller, E. K. Kleiner (Ciba-Geigy Corp., USA), US Patent 4136250, **1979**.
- [5] W. G. Deichert, K. C. Su, M. F. van Buren (Bausch & Lomb, Inc., USA), US Patent 4153641, **1979**.
- [6] G. Erdodi, J. P. Kennedy, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 1-18.
- [7] N. Bruns, J. Scherble, L. Hartmann, R. Thomann, B. Iván, R. Mülhaupt, J. C. Tiller, *Macromolecules* **2005**, 38, 2431-2438.
- [8] J. Scherble, R. Thomann, B. Iván, R. Mülhaupt, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2001**, 39, 1429-1436.
- [9] K. Schöller, S. Küpfer, L. Baumann, P. M. Hoyer, D. de Courten, R. M. Rossi, A. Vetushka, M. Wolf, N. Bruns, L. J. Scherer, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 5194-5201.
- [10] H. Katono, A. Maruyama, K. Sanui, N. Ogata, T. Okano, Y. Sakurai, *J. Controlled Release* **1991**, 16, 215-227.
- [11] T. Aoki, M. Kawashima, H. Katono, K. Sanui, N. Ogata, T. Okano, Y. Sakurai, *Macromolecules* **1994**, 27, 947-952.
- [12] A. A. Donatelli, L. H. Sperling, D. A. Thomas, *Macromolecules* **1976**, 9, 671-675.
- [13] V. Huelck, D. A. Thomas, L. H. Sperling, *Macromolecules* **1972**, 5, 340-347.

- [14] S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, H. L. Frisch, *Macromolecules* **1976**, *9*, 263-266.
- [15] S. C. Kim, D. Klempner, K. S. Frisch, W. Radigan, H. L. Frisch, *Macromolecules* **1976**, *9*, 258-263.
- [16] L. Mespouille, J. L. Hedrick, P. Dubois, *Soft Matter* **2009**, *5*, 4878-4892.
- [17] M. Weber, R. Stadler, *Polymer* **1988**, *29*, 1064-1070.
- [18] M. Weber, R. Stadler, *Polymer* **1988**, *29*, 1071-1078.
- [19] S. He, M. J. Yaszemski, A. W. Yasko, P. S. Engel, A. G. Mikos, *Biomaterials* **2000**, *21*, 2389-2394.
- [20] E. Behraves, S. Jo, K. Zygourakis, A. G. Mikos, *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 374-381.
- [21] M. Laetitia, R. Jean-Marie, W. F. Curtis, D. Philippe, Physical and mechanical properties of amphiphilic and adaptative polymer conetworks produced by Atom Transfer Radical Polymerization. In *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP*, American Chemical Society: **2009**; 1023, 269-296.
- [22] L. Mespouille, O. Coulembier, D. Paneva, P. Degée, I. Rashkov, P. Dubois, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 4997-5013.
- [23] J. Zednik, R. Riva, P. Lussis, C. Jérôme, R. Jérôme, P. Lecomte, *Polymer* **2008**, *49*, 697-702.
- [24] V. Truong, I. Blakey, A. K. Whittaker, *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 4012-4021.
- [25] M. Delerba, J. R. Ebdon, S. Rimmer, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 723-728.
- [26] G. Erdödi, B. Iván, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 959-962.
- [27] G. Erdödi, B. Iván, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1998**, *79*, 481-482.
- [28] A. Shibita, T. Shimasaki, N. Teramoto, M. Shibata, *Polymer* **2015**, *74*, 54-62.
- [29] I. Gitsov, C. Zhu, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8418-8427.
- [30] C. Lin, I. Gitsov, *Macromolecules* **2010**, *43*, 10017-10030.
- [31] C. Lin, I. Gitsov, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3256-3267.
- [32] J. W. Bartels, C. Cheng, K. T. Powell, J. Xu, K. L. Wooley, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1676-1687.
- [33] K. T. Powell, C. Cheng, K. L. Wooley, A. Singh, M. W. Urban, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 4782-4794.
- [34] L. M. Tanghe, E. J. Goethals, F. Du Prez, *Polym. Int.* **2003**, *52*, 191-197.



- [35] C. S. Patrickios, T. K. Georgiou, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2003**, *8*, 76-85.
- [36] B. Iván, J. P. Kennedy, P. W. Mackey, Amphiphilic Networks. In *Polymeric Drugs and Drug Delivery Systems*, American Chemical Society: **1991**; 469, 203-212.
- [37] B. Iván, J. P. Kennedy, P. W. Mackey, Amphiphilic Networks. In *Polymeric Drugs and Drug Delivery Systems*, American Chemical Society: **1991**; 469, 194-202.
- [38] B. Iván, J. P. Kennedy, P. W. Mackey, *Polym. Prepr.; Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1990**, *31*, 215-216.
- [39] B. Iván, J. P. Kennedy, P. W. Mackey, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **1990**, *31*, 217-218.
- [40] G. Kali, S. Vavra, K. László, B. Iván, *Macromolecules* **2013**, *46*, 5337-5344.
- [41] B. Iván, J. Feldthusen, A. H. E. Müller, *Macromolecular Symposia* **1996**, *102*, 81-90.
- [42] I. S. Isayeva, A. N. Gent, J. P. Kennedy, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2075-2084.
- [43] Y. Guan, X. Ding, W. Zhang, G. Wan, Y. Peng, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 900-908.
- [44] F. E. Du Prez, E. J. Goethals, R. Schué, H. Qariouh, F. Schué, *Polym. Int.* **1998**, *46*, 117-125.
- [45] P. Adriaensens, L. Storme, R. Carleer, J. Gelan, F. E. Du Prez, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3965-3970.
- [46] D. Christova, R. Velichkova, E. J. Goethals, F. E. Du Prez, *Polymer* **2002**, *43*, 4585-4590.
- [47] G. Carrot, B. Schmitt, P. Lutz, *Polym. Bull.* **1998**, *40*, 181-188.
- [48] I. Barakat, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, E. Goethals, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 2099-2110.
- [49] I. Barakat, P. Dubois, C. Grandfils, R. Jérôme, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 2401-2411.
- [50] D. Christova, R. Velichkova, W. Loos, E. J. Goethals, F. D. Prez, *Polymer* **2003**, *44*, 2255-2261.
- [51] W. Lequeieu, F. E. Du Prez, *Polymer* **2004**, *45*, 749-757.
- [52] K. Süvegh, A. Domján, G. Vankó, B. Iván, A. Vértes, *Macromolecules* **1998**, *31*, 7770-7775.

- [53] L. Mespouille, O. Coulembier, D. Paneva, P. Degée, I. Rashkov, P. Dubois, *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 6369-6378.
- [54] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, Protection for the Hydroxyl Group, Including 1,2- and 1,3-Diols. In *Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc.: **2002**; 17-245.
- [55] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, Protection for the Carboxyl Group. In *Protective Groups in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc.: **2002**; 369-453.
- [56] I. Béla, P. K. Joseph, W. M. Paul, Amphiphilic Networks. In *Polymeric Drugs and Drug Delivery Systems*, American Chemical Society: **1991**; 469, 203-212.
- [57] M. Haraszti, E. Tóth, B. Iván, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4952-4958.
- [58] G. Kali, B. Iván, *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 605-613.
- [59] J. C. Tiller, L. Hartmann, J. Scherble, *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions* **2005**, *88*, 49-53.
- [60] E. Demosthenous, S. C. Hadjiyannakou, M. Vamvakaki, C. S. Patrickios, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2252-2260.
- [61] G. Kali, T. K. Georgiou, B. Iván, C. S. Patrickios, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4289-4301.
- [62] D. Kafouris, M. Gradzielski, C. S. Patrickios, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2972-2980.
- [63] T. K. Georgiou, C. S. Patrickios, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 574-582.
- [64] T. K. Georgiou, C. S. Patrickios, P. W. Groh, B. Iván, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2335-2343.
- [65] E. J. Kepola, E. Loizou, C. S. Patrickios, E. Leontidis, C. Voutouri, T. Stylianopoulos, R. Schweins, M. Gradzielski, C. Krumm, J. C. Tiller, M. Kushnir, C. Wesdemiotis, *ACS Macro Letters* **2015**, *4*, 1163-1168.
- [66] M. D. Rikkou, E. Loizou, C. S. Patrickios, L. Porcar, *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 441-449.
- [67] M. Vamvakaki, C. S. Patrickios, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1630-1638.
- [68] D. Kafouris, M. Gradzielski, C. S. Patrickios, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 367-376.
- [69] D. Kafouris, C. S. Patrickios, *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 10-18.
- [70] M. Vamvakaki, C. S. Patrickios, *Soft Matter* **2008**, *4*, 268-276.

- [71] A. I. Triftaridou, E. Loizou, C. S. Patrickios, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 4420-4432.
- [72] D. S. Achilleos, T. K. Georgiou, C. S. Patrickios, *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 3396-3405.
- [73] T. C. Krasia, C. S. Patrickios, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2467-2473.
- [74] M. Achilleos, T. Krasia-Christoforou, C. S. Patrickios, *Macromolecules* **2007**, *40*, 5575-5581.
- [75] R. Karunakaran, J. P. Kennedy, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 4254-4257.
- [76] L. Zhang, C. Zhang, X. Peng, C. He, *RSC Advances* **2016**, *6*, 17228-17238.
- [77] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Physics Today* **1999**, *52*.
- [78] W. Meier, *Colloid. Polym. Sci.* **1997**, *275*, 530-536.
- [79] W. Meier, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2212-2217.
- [80] C. Nardin, T. Hirt, J. Leukel, W. Meier, *Langmuir* **2000**, *16*, 1035-1041.
- [81] H. P. Hentze, E. Krämer, B. Berton, S. Förster, M. Antonietti, M. Dreja, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5803-5809.
- [82] I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*. Oxford University Press: **1998**.
- [83] L. Bromberg, M. Temchenko, T. A. Hatton, *Langmuir* **2002**, *18*, 4944-4952.
- [84] A. Domján, G. Erdodi, M. Wilhelm, M. Neidhofer, K. Landfester, B. Iván, H. W. Spiess, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9107-9114.
- [85] G. Kali, T. K. Georgiou, B. Iván, C. S. Patrickios, E. Loizou, Y. Thomann, J. C. Tiller, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2192-2200.
- [86] D. Park, B. Keszler, V. Galiatsatos, J. P. Kennedy, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 901-910.
- [87] B. Iván, K. Almdal, K. Mortensen, I. Johannsen, J. Kops, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1579-1585.
- [88] C. Fodor, G. Kali, B. Iván, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4496-4502.
- [89] C. N. Walker, K. C. Bryson, R. C. Hayward, G. N. Tew, *ACS Nano* **2014**, *8*, 12376-12385.
- [90] A. Domján, C. Fodor, S. Kovács, T. Marek, B. Iván, K. Süvegh, *Macromolecules* **2012**, *45*, 7557-7565.
- [91] A. Domján, P. Mezey, J. Varga, *Macromolecules* **2012**, *45*, 1037-1040.
- [92] P. C. Nicolson, J. Vogt, *Biomaterials* **2001**, *22*, 3273-3283.

- [93] S. Alexander Stern, *Journal of Membrane Science* **1994**, *94*, 1-65.
- [94] K. Tanaka, K. Takahashi, M. Kanada, S. Kanome, T. Nakajima (Toyo Contact Lens Company, Japan), US Patent 4139513, **1979**.
- [95] W. Zhao, M. Fang, J. He, J. Chen, W. Tang, Y. Yang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 4141-4149.
- [96] E. M. Hensle, J. Tobis, J. C. Tiller, W. Bannwarth, *J. Fluorine Chem.* **2008**, *129*, 968-973.
- [97] I. Schoenfeld, S. Dech, B. Ryabenky, B. Daniel, B. Glowacki, R. Ladisch, J. C. Tiller, *Biotechnol. Bioeng.* **2013**, *110*, 2333-2342.
- [98] A. K. S. Chandel, C. U. Kumar, S. K. Jewrajka, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 3182-3192.
- [99] J. C. Tiller, C. Sprich, L. Hartmann, *J. Controlled Release* **2005**, *103*, 355-367.
- [100] B. Ivan, J. P. Kennedy, P. W. Mackey (University of Akron, USA), US Patent 5073381 A, **1991**.
- [101] B. Keszler, J. P. Kennedy, P. W. Mackey, *J. Controlled Release* **1993**, *25*, 115-121.
- [102] Y. Yuan, A.-K. Zhang, J. Ling, L.-H. Yin, Y. Chen, G.-D. Fu, *Soft Matter* **2013**, *9*, 6309-6318.
- [103] P. Mezey, A. Domján, B. Iván, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Nsti-Nanotech, Nanotechnology* **2008**, *2*, 715-718.
- [104] N. Bruns, J. C. Tiller, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 45-48.
- [105] H. Okuno, T. Okado, A. Matsumoto, M. Oiwa, T. Uragami, *Sep. Sci. Technol.* **1992**, *27*, 1599-1617.
- [106] S. Meskath, G. Urban, J. Heinze, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**, *151*, 327-332.
- [107] M. Hanko, N. Bruns, S. Rentmeister, J. C. Tiller, J. Heinze, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 6376-6383.
- [108] Y. Mai, A. Eisenberg, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5969-5985.
- [109] D. E. Markov, E. Amsterdam, P. W. M. Blom, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 5266-5274.
- [110] M. Theander, A. Yartsev, D. Zigmantas, V. Sundström, W. Mammo, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Physical Review B* **2000**, *61*, 12957-12963.
- [111] A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkl, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, E. Harth, A. Gügel, K. Müllen, *Physical Review B* **1999**, *59*, 15346-15351.

- [112] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3120-3122.
- [113] T. Stübinger, W. Brütting, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 3632-3641.
- [114] D. Carsten, D. Vladimir, *Rep. Prog. Phys.* **2010**, *73*, 096401.
- [115] J. Parvole, P. Jannasch, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3893-3903.
- [116] R. Perrin, M. Elomaa, P. Jannasch, *Macromolecules* **2009**, *42*, 5146-5154.
- [117] T. J. Peckham, S. Holdcroft, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4667-4690.
- [118] C. Zaluski, G. Xu, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6750-6754.
- [119] M. C. Williams, *30th Fuel Cell Seminar*. Electrochemical Society: **2007**.
- [120] S. Ida, PES (Poly(ether sulfone)), Polysulfone. In *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Kobayashi, S.; Müllen, K., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2014**; 1-8.
- [121] L. A. Utracki, *Polymer Blends Handbook*. Springer Netherlands: **2003**.
- [122] H. R. Kricheldorf, S. Böhme, G. Schwarz, R. P. Krüger, G. Schulz, *Macromolecules* **2001**, *34*, 8886-8893.
- [123] N. Bruns, *Dissertation*, Freiburg i. Br. **2006**.
- [124] D. Park, B. Keszler, V. Galiatsatos, J. P. Kennedy, B. D. Ratner, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2595-2601.
- [125] K. Demirelli, M. Coşkun, E. Kaya, *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *72*, 75-80.
- [126] J. N. Krzysztof Pielichowski, *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. iSmithers Rapra Publishing: **2005**.
- [127] I. M. Kalogeras, W. Brostow, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2009**, *47*, 80-95.
- [128] W. Brostow, R. Chiu, I. M. Kalogeras, A. Vassilikou-Dova, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 3152-3155.
- [129] S. R. S. J Foreman, C L Marozzi *Exploring the Sensitivity of Thermal Analysis Techniques to the Glass Transition*; Application note number TA-082B; TA Instruments: Thermal Analysis & Rheology: New Castle, US, 1992.
- [130] J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*. Springer Berlin Heidelberg: **2000**.
- [131] M. Erber, *Die glasartige Dynamik von Polymeren mit spezieller Architektur in eingeschränkter Geometrie dünner Filme*. Logos Verlag Berlin GmbH: **2010**.

- [132] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie: ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. Birkhäuser: **1993**.
- [133] A. Ghorbani-Choghamarani, M. Norouzi, *Chin. J. Catal.* **2011**, *32*, 595-598.
- [134] B. J. vanRossum, H. Forster, H. J. M. deGroot, *J. Magn. Reson.* **1997**, *124*, 516-519.
- [135] B. Aran, M. Sankır, E. Vargün, N. D. Sankır, A. Usanmaz, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116*, 628-635.
- [136] J. L. Gómez Ribelles, M. Monleón Pradas, G. Gallego Ferrer, N. Peidro Torres, V. Pérez Giménez, P. Pissis, A. Kyritsis, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1999**, *37*, 1587-1599.
- [137] Y.-Y. Liu, X.-D. Fan, *Biomaterials* **2005**, *26*, 6367-6374.
- [138] T. Nakano, S. Nagaoka, H. Kawakami, *Polym. Adv. Technol.* **2005**, *16*, 753-757.
- [139] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*. Vieweg-Verlag: Wiesbaden, **2003**.
- [140] J. J. Sumner, S. E. Creager, J. J. Ma, D. D. DesMarteau, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 107-110.
- [141] N. Jia, M. C. Lefebvre, J. Halfyard, Z. Qi, P. G. Pickup, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, *3*, 529-531.
- [142] M. Schuster, T. Rager, A. Noda, K. D. Kreuer, J. Maier, *Fuel Cells* **2005**, *5*, 355-365.
- [143] M. Rikukawa, K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1463-1502.
- [144] K.-D. Kreuer, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 610-641.
- [145] K.-D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4637-4678.
- [146] Y. Sone, P. Ekdunge, D. Simonsson, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1254-1259.
- [147] J. S. Wainright, J. T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell, M. Litt, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, L121-L123.
- [148] T. Ueki, M. Watanabe, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3739-3749.
- [149] K.-D. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1982**, *21*, 208-209.
- [150] D. S. Kim, B. Liu, M. D. Guiver, *Polymer* **2006**, *47*, 7871-7880.
- [151] L. Qingfeng, H. A. Hjuler, N. J. Bjerrum, *J. Appl. Electrochem.* **2001**, *31*, 773-779.

- [152] Y. J. Lee, T. Murakhtina, D. Sebastiani, H. W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12406-12407.
- [153] Y. J. Lee, B. Bingöl, T. Murakhtina, D. Sebastiani, W. H. Meyer, G. Wegner, H. W. Spiess, *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 9711-9721.
- [154] H. Steininger, M. Schuster, K. D. Kreuer, A. Kaltbeitzel, B. Bingöl, W. H. Meyer, S. Schauff, G. Brunklaus, J. Maier, H. W. Spiess, *PCCP* **2007**, *9*, 1764-1773.
- [155] F. Jiang, H. Zhu, R. Graf, W. H. Meyer, H. W. Spiess, G. Wegner, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3876-3881.
- [156] M. Mizuno, A. Iwasaki, T. Umiyama, R. Ohashi, T. Ida, *Macromolecules* **2014**, *47*, 7469-7476.
- [157] A. Kaltbeitzel, S. Schauff, H. Steininger, B. Bingöl, G. Brunklaus, W. H. Meyer, H. W. Spiess, *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 469-474.
- [158] F. Jiang, A. Kaltbeitzel, B. Fassbender, G. Brunklaus, H. Pu, W. H. Meyer, H. W. Spiess, G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 2494-2503.
- [159] D. Markova, K. L. Opper, M. Wagner, M. Klapper, K. B. Wagener, K. Müllen, *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 1351-1363.
- [160] A. Kumar, W. Pisula, D. Markova, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 489-499.
- [161] D. Markova, A. Kumar, M. Klapper, K. Müllen, *Polymer* **2009**, *50*, 3411-3421.
- [162] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4896-4915.
- [163] N. Agmon, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *244*, 456-462.
- [164] S. J. Kim, K. J. Lee, I. Y. Kim, Y. M. Lee, S. I. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 3310-3313.
- [165] C. He, G. Erdodi, J. P. Kennedy, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2006**, *44*, 1474-1481.
- [166] L. Jimenez Garcia, *Dissertation*, Mainz **2011**.
- [167] B. Bingöl, *Dissertation*, Mainz **2007**.
- [168] S. Schauff, *Dissertation*, Mainz **2007**.
- [169] A. Bielecki, D. P. Burum, *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **1995**, *116*, 215-220.
- [170] R. S. Thakur, N. D. Kurur, P. K. Madhu, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *426*, 459-463.
- [171] A. Ghorbani-Choghamarani, M. Norouzi, *Chin. J. Catal.* **2011**, *32*, 595-598.

## 9. Literatur

---

[172] R. Frantz, J. O. Durand, F. Carré, G. F. Lanneau, J. L. Bideau, B. Alonso, D. Massiot, *Chemistry-A European Journal* **2003**, *9*, 770-775.