

# **Tandempolymerisationen an polymeren und anorganischen Trägermaterialien**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

## **Doktor der Naturwissenschaften**

im Promotionsfach Chemie

Am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität

vorgelegt von

**Ines Freudensprung**

geboren in Bamberg

**Mainz 2016**



Dekan: Prof. Dr. [REDACTED]

1. Berichterstatter: Prof. Dr. [REDACTED]

2. Berichterstatter: Prof. Dr. [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: [REDACTED]



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2012 bis März 2016 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz im Arbeitskreis von Prof. Dr. ■■■■■ durchgeführt.



*Meiner Familie*





# Inhaltsübersicht

Abkürzungsverzeichnis .....	i
1. Einleitung .....	1
1.1. Polymerisationsarten .....	2
1.2. Blockpolymere .....	4
1.3. Polyolefine .....	10
1.4. Ziel dieser Arbeit .....	15
1.5. Literaturangaben zur Einleitung .....	16
2. Tandempolymerisation zu Blockpolymeren .....	21
2.1. Stand der Literatur .....	21
2.1.1. Bisherige, sequentielle Darstellungsrouten von Blockpolymeren .....	21
2.1.2. Tandempolymerisation .....	22
2.2. Motivation und Zielsetzung .....	25
2.3. Tandempolymerisation zu Diblockcopolymeren .....	27
2.3.1. Konzept .....	27
2.3.2. Konzeptionelle Studien für die Kombination ROMP, ROP und ATRP .....	28
2.3.3. Ergebnisse und Diskussion .....	38
2.3.3.1. Kombination ROMP und ROP .....	38
2.3.3.2. Kombination ROMP und ATRP .....	47
2.4. Tandempolymerisation zu Triblockterpolymeren .....	57
2.4.1. Konzept .....	57
2.4.2. Konzeptionelle Studien für die Kombination ROMP, ROP und ATRP .....	60
2.4.3. Kombination ROMP und ROP .....	66
2.4.3.1. Simultane Tandemblockpolymerisation .....	69
2.4.3.2. Studien zur Selbstorganisation .....	86
2.4.4. Kombination ROMP und ATRP .....	93
2.4.4.1. Simultane Tandemblockpolymerisation mit PEG als Mittelblock .....	97

2.4.4.2.	Simultane Tandemblockpolymerisation mit PNIPAM als Mittelblock.....	109
2.4.4.3.	Studien zur Selbstorganisation .....	119
2.5.	Zusammenfassung .....	124
2.6.	Literaturangaben zu Blockpolymeren .....	127
3.	Selektive Katalysatorimmobilisierung in HSPs und Kern-Schale–Polyolefinpartikel.....	131
3.1.	Stand der Literatur.....	131
3.1.1.	Poröse, hohle Silikapartikel als Trägermaterialien.....	131
3.1.2.	Kern-Schale–Polyolefinpartikel .....	132
3.2.	Motivation und Zielsetzung.....	137
3.3.	Ergebnisse und Diskussion.....	140
3.3.1.	Darstellung der porösen, hohlen Silikapartikel .....	140
3.3.2.	Selektive Immobilisierung im Inneren von HSPs und Gasphasen- polymerisation .....	143
3.3.2.1.	Katalysatorimmobilisierung nach Methode A.....	144
3.3.2.2.	Katalysatorimmobilisierung nach Methode B.....	144
3.3.2.3.	Polymerisationen im Gasphasenreaktor .....	145
3.3.3.	Synthese von Kern-Schale–Polyolefinpartikeln.....	157
3.3.3.1.	Selektive Kern-Schale Katalysatorimmobilisierung .....	159
3.3.3.2.	Gasphasenpolymerisationen .....	161
3.4.	Zusammenfassung .....	175
3.5.	Literaturangaben zu Polyolefinpartikeln .....	177
4.	Zusammenfassung und Ausblick.....	179
5.	Experimenteller Teil.....	185
5.1.	Allgemeine Arbeitstechniken .....	185
5.2.	Instrumente und Hilfsmittel.....	185
5.2.1.	Kernresonanzspektroskopie (engl.: Nuclear Magnetic Resonance NMR) .....	185
5.2.2.	Gelpermeationschromatographie.....	186

5.2.3.	Infrarotspektroskopie (IR).....	186
5.2.4.	Massenspektrometrie (MS).....	187
5.2.5.	Thermische Analyse.....	187
5.2.6.	Elektronenmikroskopie .....	187
5.2.7.	Fokussierter Ionenstrahl.....	188
5.2.8.	Dynamische Lichtstreuung (DLS) .....	188
5.2.9.	Rasterkraftmikroskopie (engl.: Atomic Force Microscopy AFM).....	189
5.2.10.	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie.....	189
5.2.11.	Dynamisch-mechanische Analyse.....	189
5.2.12.	Röntgenstreuung .....	190
5.3.	Synthesevorschriften.....	191
5.3.1.	Darstellung von p-Vinylbenzylalkohol .....	191
5.3.2.	Ligandenaustausch an Grubbs-Katalysatoren .....	192
5.3.3.	Allgemeine Synthesevorschrift für die Tandempolymerisation an bifunktionellen Initiatoren zu Diblockcopolymeren.....	193
5.3.4.	Monofunktionalisierung von Dodecaethylenglykol zu VB-PEG <sub>550</sub> -OH.....	195
5.3.5.	Anionische Polymerisation von Ethylenoxid.....	198
5.3.6.	Synthese von PNIPAM mittels RAFT-Polymerisation und anschließende Funktionalisierung .....	200
5.3.7.	Darstellung der Makroinitiatoren zur Tandempolymerisation.....	202
5.3.8.	Allgemeine Synthesevorschrift zur Tandempolymerisation von Triblockter- polymeren – Kombination ROMP/ROP .....	204
5.3.9.	Allgemeine Synthesevorschrift zur Tandempolymerisation von Triblockter- polymeren – Kombination ROMP/ATRP.....	207
5.3.10.	Ringöffnungspolymerisation von L-Lactid.....	209
5.3.11.	Ringöffnungsmetathesepolymerisation von Norbornen.....	210
5.3.12.	Radikalische Atomtransferpolymerisation von Pentafluorstyrol .....	211
5.3.13.	Darstellung von hohlen Silikapartikeln.....	212
5.3.14.	Selektive Immobilisierung von Katalysatoren im Inneren von hohlen Silika- partikeln .....	212

5.3.15. Immobilisierung von zwei Katalysatoren zur Polyolefinsynthese selektiv im Inneren und außen auf hohlen Silikapartikeln.....	214
5.3.16. Trägern von Katalysatoren auf SiO <sub>2</sub> .....	214
5.3.17. Typische Polymerisation von Olefinen im Gasphasenreaktor .....	215
5.4. Literaturangaben zum experimentellen Teil.....	219
6. Beschriftungsverzeichnis.....	v
6.1. Abbildungen .....	v
6.2. Schemata .....	xiv
6.3. Tabellen.....	xvi
Anhang .....	xix

## Abkürzungsverzeichnis

1 <sup>st</sup> Grubbs	Grubbs-Katalysator erster Generation
2 <sup>nd</sup> Grubbs	Grubbs-Katalysator zweiter Generation
AFM	Rasterkraftmikroskopie
ATRP	radikalische Atomtransferpolymerisation
CL	$\epsilon$ -Caprolacton
$\text{CoCl}_2\text{N}^{2\text{Th}}$	Cobalt(II)-iminopyridylkomplex. [2,6-bis(1-methylethyl)- <i>N</i> -[1-[6-(2-thienyl)-2-pyridyl]ethylidene]benzenamine]cobalt(II)-dichlorid
cOct	<i>cis</i> -Cycloocten
CTA	Kettentransferagens ( <i>Chain Transfer Agent</i> )
D	deutert
$\delta$	Chemische Verschiebung in der Kernresonanzspektroskopie / ppm
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient
DCM	Dichlormethan
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DMAc	Dimethylacetamid
DMAO	getrocknetes Methylaluminoxan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOSY	Diffusionsspektroskopie ( <i>Diffusion Ordered Spectroscopy</i> )
DP	Polymerisationsgrad ( <i>Degree of Polymerization</i> )
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
EBI	<i>rac</i> -Ethylen-bis(indenyl)zirkonium(IV)-dichlorid
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
EO	Ethylenoxid
eq	Äquivalente ( <i>equivalent</i> )
et al.	und Andere
Et	Ethyl-
$\text{Et}_2\text{O}$	Diethylether
EtOH	Ethanol

FI-Kat.	Phenoxy-Imin-Katalysator. Bis[ <i>N</i> -(3- <i>tert</i> -butylsalicyliden)-cycloheptylaminato]titanium(IV)-dichlorid
gew%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HDPE	Hochdichtes Poly(ethen) ( <i>H</i> <u><i>igh</i></u> <i>D</i> <u><i>ensity</i></u> <i>P</i> <u><i>olyethylene</i></u> )
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie ( <i>H</i> <u><i>igh</i></u> <i>P</i> <u><i>erformance</i></u> <i>L</i> <u><i>iquid</i></u> <i>C</i> <u><i>hromatography</i></u> )
HSP	poröse, hohle Silikapartikel ( <i>H</i> <u><i>ollow</i></u> <i>S</i> <u><i>ilica</i></u> <i>P</i> <u><i>article</i></u> )
HV	Hochvakuum
<i>in situ</i>	unter Reaktionsbedingungen
IR	Infrarotspektroskopie
LA	Ligandenaustausch
LDPE	Poly(ethen) mit geringer Dichte ( <i>L</i> <u><i>ow</i></u> <i>D</i> <u><i>ensity</i></u> <i>P</i> <u><i>olyethylene</i></u> )
LLDPE	Poly(ethen) mit geringer Dichte ( <i>L</i> <u><i>inear</i></u> <i>L</i> <u><i>ow</i></u> <i>D</i> <u><i>ensity</i></u> <i>P</i> <u><i>olyethylene</i></u> )
LM	Lösungsmittel
M	Molare Masse
MALDI-ToF-MS	Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung Massenspektrometrie mit Flugzeitanalyse ( <i>M</i> <u><i>atrix-Assisted</i></u> <i>L</i> <u><i>aser</i></u> <i>D</i> <u><i>esorption/Ionization</i></u> <i>T</i> <u><i>ime-of-Flight</i></u> )
MCP	Bis(methylcyclopentadienyl)zirkonium(IV)-dichlorid
Me	Methyl-
MeOH	Methanol
MMA	Methylmethacrylat
M <sub>n</sub>	Zahlenmittel der Molmasse
mol%	Molprozent
M <sub>w</sub>	Gewichtsmittel der Molmasse
n	Stoffmenge
NB	2-Norbornen
NHC	<i>N</i> -Heterozyklisches Carben
NMR	Kernresonanzspektroskopie ( <i>N</i> <u><i>uclear</i></u> <i>M</i> <u><i>agnetic</i></u> <i>R</i> <u><i>esonance</i></u> <i>S</i> <u><i>pectroscopy</i></u> )
$\nu$	Wellenzahl / cm <sup>-1</sup>

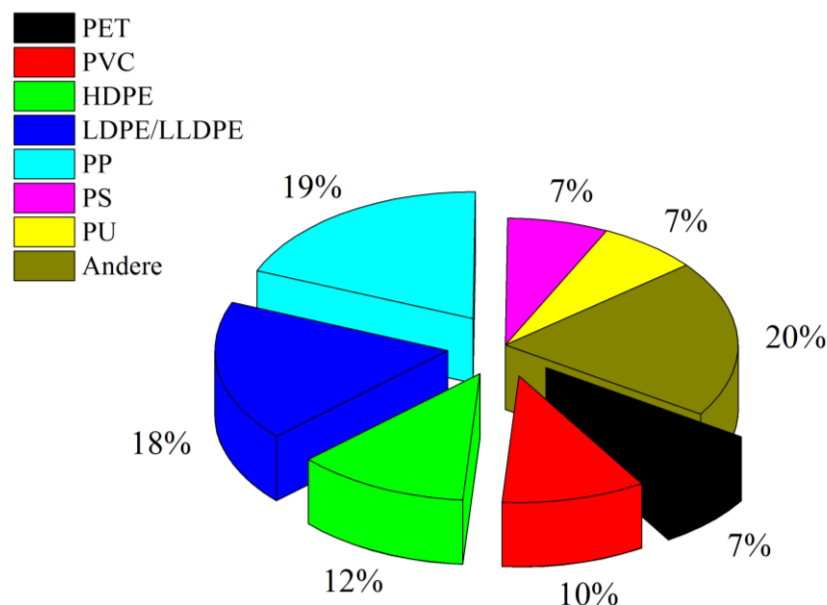
$P_d$	Durchschnittliche Produktivität eines Katalysators
PDI	Polydispersitätsindex = $M_w \cdot M_n^{-1}$
PE	Poly(ethen)
PEG	Poly(ethylenglykol)
PEO	Poly(ethylenoxid)
PFS	Pentafluorstyrol
PGA	Poly(glycolid)
Ph	Phenyl-
PLLA	Poly(L-lactid)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PNB	Poly(norbornen)
PNIPAM	Poly(N-isopropylacrylamid)
POct	Poly(octen)
PP	Poly(propen)
PPFS	Poly(pentafluorstyrol)
ppm	Promillionenzahl ( <i>parts per million</i> )
PS	Poly(styrol)
PU	Poly(urethan)
$\rho$	Dichte
RAFT	Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungs-Polymerisation ( <i>Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer</i> )
REM	Rasterelektronenmikroskopie
Rkt.-bdg.	Reaktionsbedingungen
ROMP	Ringöffnungsmetathesepolymerisation
ROP	Ringöffnungspolymerisation
rpm	Umdrehungen pro Minute
RT	Raumtemperatur
SIMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden
STBP	simultane Tandemblockpolymerisation
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilikat

T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
T <sub>m</sub>	Schmelztemperatur
Tos	Tosyl-Abgangsgruppe
T <sub>z</sub>	Zersetzungstemperatur
UHMWPE	ultrahochmolekulares PE ( <i>Ultra High Molecular Weight Polyethylene</i> )
Wdhg.einheiten	Wiederholungseinheiten
üN	über Nacht



## 1. Einleitung

Das Forschungsgebiet der Makromolekularen Chemie ist breit gefächert, und Polymere gelten als die Materialklasse des 21. Jahrhunderts, weshalb die heutige Zeit oft als „Kunststoffzeitalter“ beschrieben wird.<sup>[1]</sup> Im Jahr 2014 wurden weltweit über 300 Millionen Tonnen Kunststoff hergestellt, in Europa alleine knapp 60 Millionen Tonnen. Davon sind Polyolefine, hauptsächlich Poly(ethen) (PE) und Poly(propen) (PP), zu unverzichtbaren Bestandteilen des täglichen Lebens geworden.<sup>[2-4]</sup> Sie finden Anwendung als Verpackungsmaterialien, im Sport oder in der Medizin. Neben PE und PP sind Poly(ethylen-terephthalat) (PET), Poly(vinylchlorid) (PVC), Poly(styrol) (PS) und Poly(urethan) (PU) die wichtigsten Standardkunststoffe, die im gesamten Kunststoffspektrum den größten Mengenanteil stellen (Abbildung 1-1). Im Gegensatz dazu sind Hochleistungspolymere hauptsächlich in Spezialanwendungen zu finden, wie etwa Leiterpolymere für hochtemperaturstabile Anwendungen oder die sich in der Entwicklung befindlichen Graphennanostreifen als neue Materialien für optoelektronische Anwendungen wie beispielsweise Feldeffekttransistoren.<sup>[5-7]</sup> Solche Hochleistungspolymere sind oft mit einem hohen synthetischen Aufwand nach intensiver Forschung darzustellen und auf Grund dessen vergleichsweise teuer.

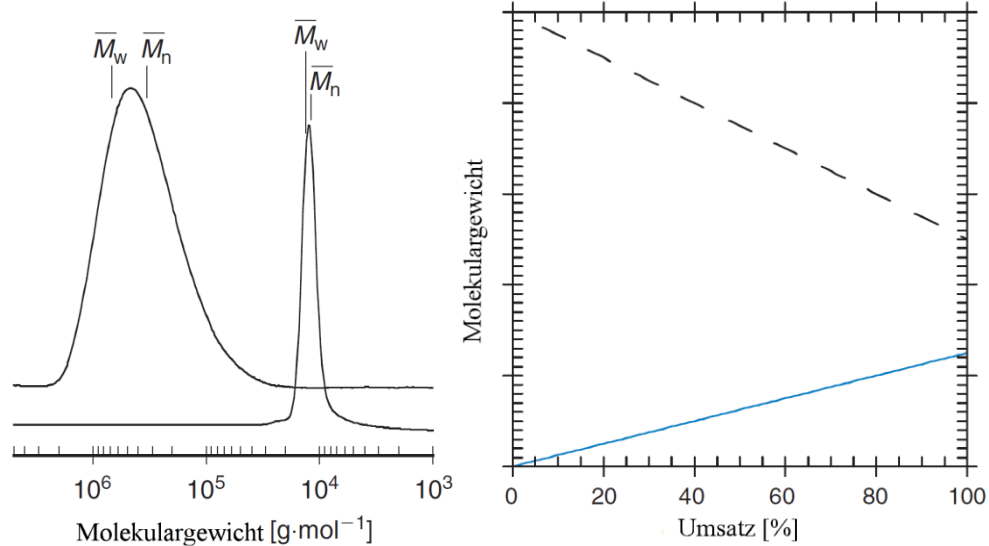


**Abbildung 1-1:** Mengenanteile der unterschiedlichen Kunststoffe am europäischen Kunststoffbedarf im Jahr 2014.<sup>[8]</sup>

## 1.1. Polymerisationsarten

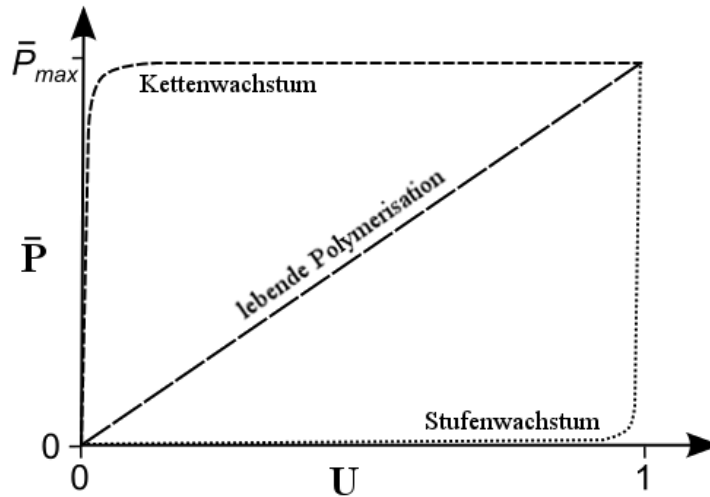
Die unterschiedlichen Polymerisationsarten zur Darstellung der Polymere können in Stufen- beziehungsweise Kettenwachstum unterteilt werden. Zu den Kettenpolymerisationen gehören das radikalische, kationische, anionische sowie koordinative Polymerwachstum, die sich nur in der Art der aktiven Zentren unterscheiden bzw. auf welche Weise der Start des Kettenwachstums initiiert wird. Bei diesen Arten der Polymerisation werden fortlaufend Monomere ohne Abspaltung oder Wanderung von Molekülgruppen an die wachsende Polymerkette angegliedert.<sup>[9]</sup> Die freie radikalische Polymerisation ist die älteste und bekannteste Art, Polymere zu generieren und funktioniert mit einer Vielzahl an Monomeren.<sup>[10-11]</sup>

Des Weiteren gibt es die Gruppe der lebenden/kontrollierten freien radikalischen Polymerisationen, zu denen beispielsweise die radikalische Atomtransferpolymerisation (ATRP)<sup>[12-15]</sup>, die stickstoffvermittelte radikalische Polymerisation (NMP) und die RAFT-Polymerisation (*reversible addition-fragmentation chain transfer*) gehören.<sup>[16-19]</sup> Diese Methoden unterscheiden sich von konventionellen freien radikalischen Polymerisationen. Bei Letzteren werden während des gesamten Polymerisationsprozesses neue Polymerketten initiiert und Polymere mit hohen Molekulargewichten bereits zu Beginn der Polymerisation erhalten. Im Fall der lebenden Polymerisationen werden alle Ketten gleichzeitig zu Beginn initiiert und wachsen mit der gleichen Polymerisationsrate. Nebenreaktionen, die zum Abbruch des Kettenwachstums führen können, werden signifikant unterdrückt.<sup>[20]</sup> Dies ist durch Reagenzien möglich, die reversibel mit der aktiven Spezies des Kettenwachstums ( $P_n\bullet$ ) reagieren können, so dass der Großteil der Polymerketten inaktiv vorliegt ( $P_n-X$ ). Eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen aktiver und inaktiver Spezies garantiert ein gleichmäßiges Kettenwachstum. Dadurch nimmt das Molekulargewicht linear mit dem Umsatz zu, und die gebildeten Polymere weisen eine enge Molekulargewichtsverteilung auf (Abbildung 1-2).



**Abbildung 1-2:** Vergleich einer breiteren Molekulargewichtsverteilung für eine klassische, radikalische Polymerisation und einer engen Molekulargewichtsverteilung einer lebenden radikalischen Polymerisation (links). Entwicklung des Molekulargewichts mit zunehmenden Umsatz für eine freie radikalische Polymerisation (---) und eine lebende radikalische Polymerisation (—) (rechts).<sup>[21]</sup>

Unter den Begriff des Stufenwachstums werden Polyadditionen sowie Polykondensationen zusammengefasst. Bei diesen Polymerisationsarten erfolgt das Wachstum, wie der Name sagt, stufenweise. Auf Grund funktioneller Gruppen addieren die Monomere aneinander, wobei bei niedrigen Umsätzen im Gegensatz zu Kettenpolymerisationen nur Di-, Tri- und Oligomere erhalten werden. Um hochmolekulare Verbindungen zu generieren, ist ein fast vollständiger Umsatz > 98 % notwendig.<sup>[9,22]</sup> Im Fall einer Polykondensation werden bei der Additionsreaktion niedermolekulare Gruppen, wie beispielsweise Wasser, abgespalten.<sup>[23]</sup> In folgender Abbildung 1-3 ist der Verlauf des mittleren Polymerisationsgrads  $\bar{P}$  der unterschiedlichen Polymerisationsreaktionen bei fortschreitendem Umsatz U dargestellt:



**Abbildung 1-3:** Graphische Darstellung des Verlaufs des mittleren Polymerisationsgrads bei zunehmendem Umsatz.<sup>[24]</sup>

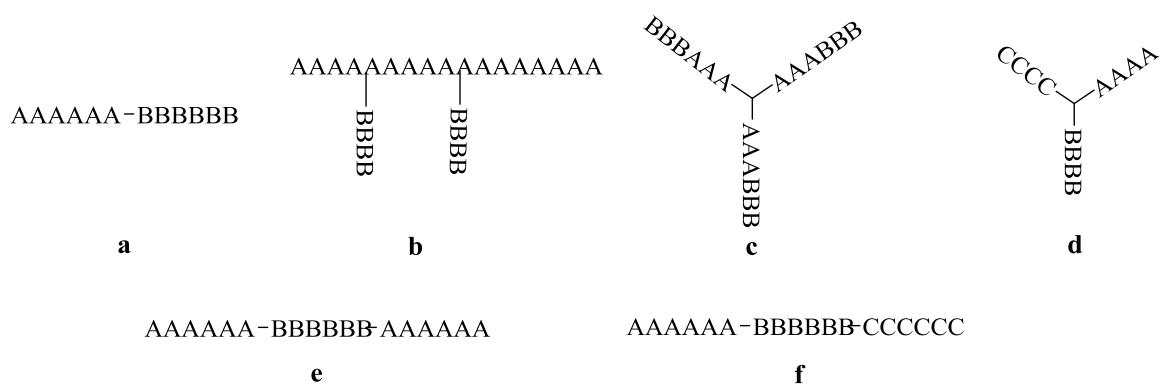
Weiterhin sind im Rahmen der kontrolliert ablaufenden, lebenden Polymerisationsmechanismen, bei denen gezielt Molekulargewichtseinstellungen möglich sind und Abbruchreaktionen weitestgehend unterdrückt werden, die anionische Polymerisation<sup>[25-26]</sup>, die Ringöffnungsmetathesepolymerisation (ROMP)<sup>[27-28]</sup> und die Ringöffnungspolymerisation (ROP)<sup>[29-32]</sup> zu nennen.

## 1.2. Blockpolymere

Strukturell werden Polymere allgemein in lineare, verzweigte und vernetzte Polymere unterteilt.<sup>[22]</sup> Lineare Copolymere bestehen aus mindestens zwei verschiedenen Monomerbausteinen A und B, wobei sich die Bausteine in wenigstens einem konstitutionellen oder konfigurativen Merkmal unterscheiden müssen. Je nach Verteilung der unterschiedlichen Monomere in der Kette differenziert man zwischen statistischen (AABABBBABABBA), alternierenden (ABABABAB) und Block-(AAAABBBB)-Copolymeren.<sup>[33]</sup> Pfropfcopolymere sind ein Spezialfall von Copolymeren, bei denen das Polymerrückgrat, die sogenannte Hauptkette, aus einer anderen Monomerart besteht wie die Seitenketten. Im Gegensatz dazu sind bei Sternkopolymeren mehrere Blöcke an einem bestimmten Punkt miteinander verknüpft. Solch anspruchsvolle Polymerarchitekturen sind beispielsweise auf Grund des lebenden Charakters einer anionischen Polymerisation aufzubauen.<sup>[34]</sup> Eine weitere Besonderheit

stellen sogenannte Gradientencopolymere dar, bei denen sich die Zusammensetzung der Monomerbausteine graduell ändert (AAABAABBABBB).<sup>[35-36]</sup>

Bei Blockpolymeren gibt es weiterhin die Unterscheidung in die Anzahl der Blockeinheiten. Ein AB-Diblockcopolymer besteht aus zwei unterschiedlichen miteinander verknüpften Blöcken A und B. Ein ABA-Triblockcopolymer wurde um einen weiteren Block in der Polymerkette erweitert, jedoch werden die drei Blöcke nur von zwei unterschiedlichen Monomeren gebildet. Werden allerdings drei Monomerbausteine A, B und C für die Bildung eines Blockpolymers verwendet, so bezeichnet man dieses als ABC-Triblockterpolymer (Abbildung 1-4).<sup>[33,35]</sup>



**Abbildung 1-4:** Unterschiedliche Verknüpfungen bei Blockpolymeren: a) lineares Diblockcopolymer, b) Pfropfcopolymer, c)  $(AB)_3$ -Sternblockcopolymer, d) ABC-heteroarm-Sternblockterpolymer, e) ABA-Triblockcopolymer, f) ABC-Triblockterpolymer.

Unterschiedliche Polymere, sowohl im Falle mehrerer Homopolymere als auch bei Anwesenheit verschiedener Polymerblöcke in Blockpolymeren, sind oft nicht miteinander mischbar, da die bei langen Ketten recht kleine Mischungsentropie  $\Delta S_m$  die meist positive Mischungsenthalpie  $\Delta H_m$  nicht ausgleichen kann, wodurch bei Homopolymeren Makrophasenseparation auftritt.<sup>[37]</sup>

Für die Mischbarkeit zweier Polymere ist eine notwendige Bedingung eine negative Änderung der freien Mischungsenthalpie ( $\Delta G_m < 0$ ), die sich aus folgenden Beiträgen zusammensetzt:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

**Gleichung 1-1**

Nach Flory<sup>[38]</sup> gilt für den enthalpischen Beitrag

$$\Delta H_m = R \cdot T \cdot \chi_{12} \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \quad \text{Gleichung 1-2}$$

und für den entropischen Beitrag

$$\Delta S_m = -R \left( \frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 \right) \quad \text{Gleichung 1-3}$$

mit  $R$  als allgemeine Gaskonstante,  $T$  als absolute Temperatur,  $N_1$  bzw.  $N_2$  für die Polymerisationsgrade,  $\phi_1$  bzw.  $\phi_2$  als Volumenbrüche der Polymere 1 bzw. 2 sowie  $\chi_{12}$  als Flory-Huggins-Parameter. Der entropische Beitrag (Gleichung 1–3) liefert stets einen negativen Beitrag zu  $\Delta G_m$ , da er auf Grund der negativen Werte der Logarithmen immer positiv ist, kann jedoch den positiven Beitrag von  $\Delta H_m$  nicht ausgleichen.

Auf Grund der kovalenten Verknüpfung der unterschiedlichen Polymersegmente in Blockpolymeren tritt eine Entmischung bei unverträglichen Komponenten nur im Bereich der Längenskalen der Polymerketten auf, wodurch es zur sogenannten Mikrophasenseparation kommt. Es zeigt sich bei der thermodynamischen Betrachtung der Mikrophasenseparation, dass zur Ausbildung der Morphologie konkurrierende Prozesse beitragen.<sup>[39]</sup> Auf Grund der chemischen Verknüpfung und der damit einhergehenden gemeinsamen Grenzfläche bewirken abstoßende Wechselwirkungen der unverträglichen Polymerblöcke eine Verkleinerung dieser relativ zum Volumen. Daraus ergibt sich ein Verlust an konformativer Entropie auf Grund der Verstreckung der Polymerketten in den Domänen zum Erhalt einer homogenen Segmentdichte. Dies führt zu entropieelastischen Beiträgen zur freien Energie. Zudem wird ein zusätzlicher Entropieverlust durch die Lokalisierung der Verknüpfungspunkte entlang der Phasengrenzen verursacht. Dieses Zusammenspiel enthalpischer und entropischer Beiträge führt unter Energieminimierung des Gesamtsystems letztendlich zu einer Ausbildung der energetisch günstigsten Morphologie.<sup>[40]</sup> Durch den Polymerisationsgrad  $N_i$  der Polymerblöcke, den relativen Anteilen  $\phi_i$  (Volumenbrüche) im Blockcopolymer, den temperaturabhängigen Flory-Huggins-Parameter  $\chi_{ij}$ , sowie den Kuhlängen  $a_i$  wird das Phasenverhalten von Blockcopolymeren bestimmt.<sup>[41-42]</sup> Je unverträglicher die Blöcke, desto größer ist der Parameter  $\chi_{ij}$ , und desto größer wird das

Bestreben der Polymerblöcke, eine möglichst kleine gemeinsame Grenzfläche auszubilden. Der dabei entstehende Entropieverlust an den Phasengrenzen kann von langen Polymerketten mit einem hohen Polymerisationsgrad besser ausgeglichen werden als von kurzen Polymerketten. Aus diesem Grund stellt das Produkt  $\chi \cdot N$  ein Maß für die Mischbarkeit von Blockcopolymeren dar.

Bei  $\chi \cdot N \ll 10$  liegt das System völlig ungeordnet vor, was einer vollständigen, homogenen Mischbarkeit entspricht. Mit steigendem  $\chi \cdot N$  findet ein Übergang zu geordneten Strukturen statt, der als Ordnungs-Unordnungs-Übergang (*order-disorder transition* ODT) bezeichnet wird. Gilt  $\chi \cdot N \geq 10$ , führt die geringe Unverträglichkeit der Komponenten zu einer breiten Grenzfläche zwischen verschiedenen Blöcken.<sup>[43-44]</sup> Eine große Unverträglichkeit der Polymerblöcke ( $\chi \cdot N \gg 10$ ) ergibt möglichst kleine, gut lokalisierte gemeinsame Grenzflächen. Dabei führt eine Streckung der Polymerketten zu einer Entropieabnahme. Die thermodynamisch stabilen Morphologien von Diblockcopolymeren umfassen unter anderem Kugeln, Zylinder, Lamellen oder gyroide Strukturen.<sup>[45]</sup> Einen großen Einfluss auf die Strukturbildung übt die Probenpräparation aus. Der Polymerblock mit der geringsten Löslichkeit im verwendeten Lösungsmittel aggregiert zuerst und beeinflusst so die räumliche Anordnung der anderen Blöcke. Dadurch können sich metastabile Strukturen bilden, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, sondern einer kinetischen Kontrolle folgen.<sup>[46]</sup> Des Weiteren wird die Morphologie einer Polymerprobe auch entscheidend durch deren Polydispersität beeinflusst. Mit wachsender Polydispersität sinkt die Unverträglichkeit der Komponenten, das bedeutet, dass sich ein System unter sonst gleichen Bedingungen mit höherer Polydispersität näher am ODT befindet.<sup>[47-48]</sup>

Wird zu Diblockcopolymeren nun ein weiterer, dritter Polymerblock eingeführt, so werden zusätzliche charakteristische Eigenschaften wie Löslichkeit, Responsivität oder Glasübergangstemperatur in das Blockpolymer mit eingebracht. Bei diesen ABC-Triblockterpolymeren werden folglich die Möglichkeiten zur Strukturbildung erweitert.<sup>[49-50]</sup> Im Volumen hängt deren Morphologie von drei Flory-Huggins-Parametern  $\chi_{AB}$ ,  $\chi_{BC}$ , und  $\chi_{AC}$ , zwei unabhängigen Volumenbrüchen  $\phi_A$  und  $\phi_B$ , drei Kuhnängen  $a_A$ ,  $a_B$  und  $a_C$  sowie der Reihenfolge der Blöcke im Terpolymer ab. Die Anzahl und Komplexität der durch drei verschiedene Domänen ausgebildeten Morphologien ist deswegen wesentlich größer als bei Diblockcopolymeren. Typische Beispiele für die Mikrophasenseparation von Terpolymeren sind helixartige,

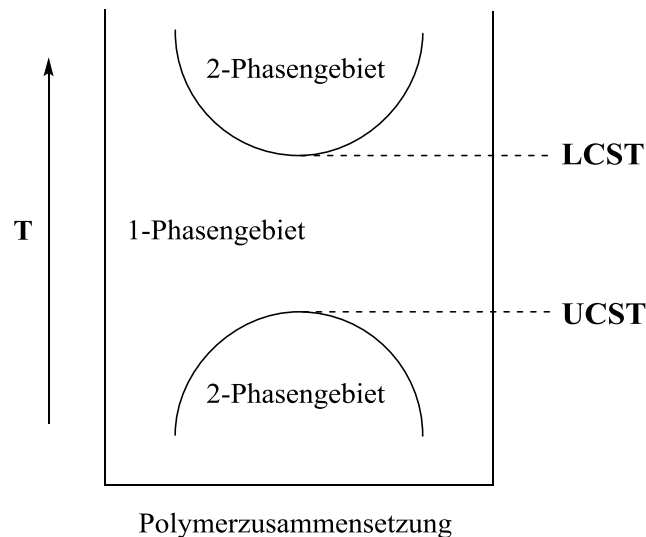
zylindrische oder lamellare Morphologien sowie die jeweiligen Übergänge und Zwischenstrukturen.<sup>[51-52]</sup> Neben der Selbstorganisation im Volumen wurde auch das Phasenverhalten von Blockpolymeren in reinen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen untersucht.<sup>[53-54]</sup> Weit verbreitete Mizellstrukturen von Triblockterpolymeren sind beispielsweise Kern-Schale-Korona-Anordnungen, Helices und Vesikel.<sup>[54-55]</sup> Durch Kombinationen von lipophilen und hydrophilen Anteilen in Blockpolymeren ergeben sich amphiphile Makromoleküle, die die Selbstorganisation weiter unterstützen und so polymere Tenside ergeben, die ober- und grenzflächenaktive Eigenschaften aufweisen.<sup>[42-43]</sup> Zahlreiche Verfahren der Copolymerisation ermöglichen die gezielte Kombination von Eigenschaften einzelner Polymere in neuen Werkstoffen, was auf Grund der hohen Unverträglichkeit vieler Polymere durch bloßes Mischen der Komponenten in der Regel nicht erreicht werden kann.<sup>[56]</sup> Durch die große Nachfrage und die Wichtigkeit der kombinierten Eigenschaften sind neue, schnelle und effektive Darstellungswege von Blockpolymeren von großer Bedeutung.

Neben der Kombination von hydrophilen und hydrophoben Polymerblöcken in Blockpolymeren zur Erzeugung amphiphiler Eigenschaften besteht ein großer Vorteil bei Triblockterpolymeren darin, dass der dritte Block eine zusätzliche Funktionalität aufweisen kann. Mit polyfluorierten Monomeren etwa kann auf diese Weise ein fluorophiler Polymerblock zusätzlich zu den hydro- und lipophilen Blöcken kombiniert werden. Polyfluorierte Substanzen enthalten noch eine oder mehrere C-H-Bindungen, wohingegen bei perfluorierten Verbindungen alle Wasserstoffatome durch Fluor ersetzt wurden. Die C-F-Bindung weist einen stark ionischen Charakter auf, worin ihre außerordentlich hohe Stabilität und Inertheit begründet liegen.<sup>[57-58]</sup> Per- und polyfluorierte Verbindungen sind sowohl hydrophob als auch oleophob und tendieren zu Mischungslücken, weshalb solche phasenseparierenden Fluorsubstanzen als fluorophil bezeichnet werden, die zusätzlich keine Affinität zu hydrophilen oder lipophilen Phasen aufweisen.<sup>[59]</sup> Copolymere mit fluorierten Substanzen finden Anwendung als amphiphile oder responsive Mizellen oder für hydrophobe beziehungsweise superhydrophobe Oberflächen.<sup>[60-61]</sup>

Werden Monomere mit stimuli-responsiven Eigenschaften bei Blockpolymeren mit eingeführt, so ergibt sich ein komplexes Phasenverhalten. Thermoresponsive Polymere etwa ändern ihre physikalischen Eigenschaften diskontinuierlich mit der Temperatur und weisen im Temperatur-Zusammensetzungs-Diagramm eine Mischungslücke auf.

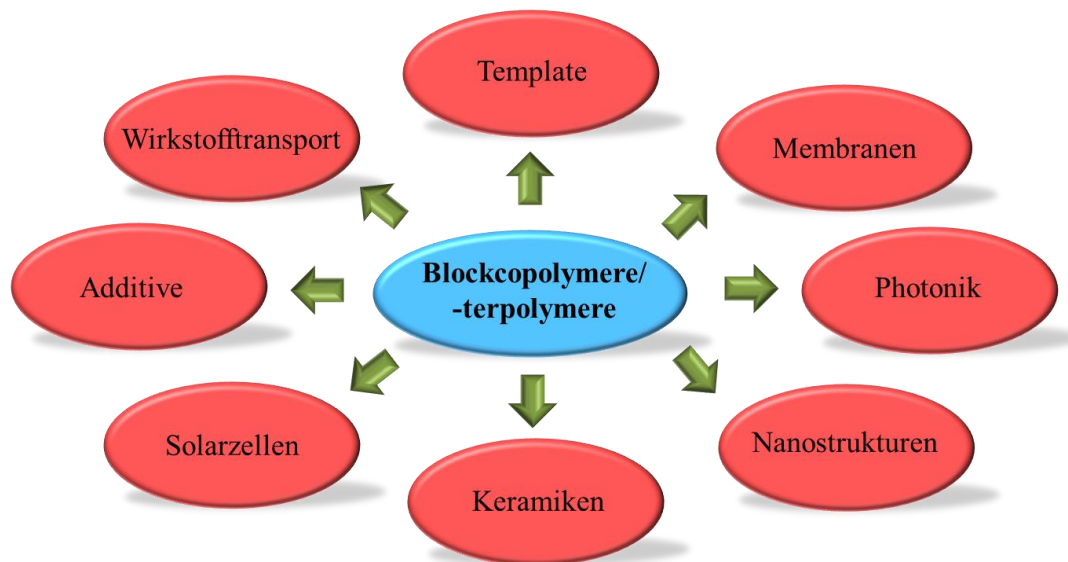


Liegt diese Mischungslücke oberhalb einer bestimmten Temperatur besitzen sie eine *lower critical solution temperature* LCST, tritt ein Zweiphasengemisch unterhalb einer bestimmten Temperatur auf, wird dies als *upper critical solution temperature* UCST bezeichnet (Abbildung 1-5).<sup>[62]</sup> Die LCST von Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM) liegt bei 32°C, welches unterhalb dieser Temperatur hydrophile Eigenschaften aufweist und oberhalb der LCST kollabiert und in einen hydrophoben Zustand übergeht.<sup>[63-64]</sup>



**Abbildung 1-5:** Graphische Darstellung von oberer (LCST) und unterer (UCST) Mischungslücke, wobei jeweils der Übergang eines 1-Phasengebiets in ein 2-Phasengebiet stattfindet.

Anwendungsmöglichkeiten für Blockpolymere befinden sich hauptsächlich auf den Gebieten der Oberflächenmodifikationen, wie Spezialbeschichtungen, wasser- und schmutzabweisende Oberflächen, sowie der thermoplastischen Elastomere. Auf Grund ihrer Fähigkeit zur Selbstorganisation über große Längeneinheiten im  $\mu\text{m}$ - bis  $\text{cm}$ -Bereich werden Materialien aus Blockpolymeren auch für nanoporöse Membranen, Nanotemplate oder als Komponenten in der organischen Elektronik eingesetzt (Abbildung 1-6).<sup>[65-66]</sup>

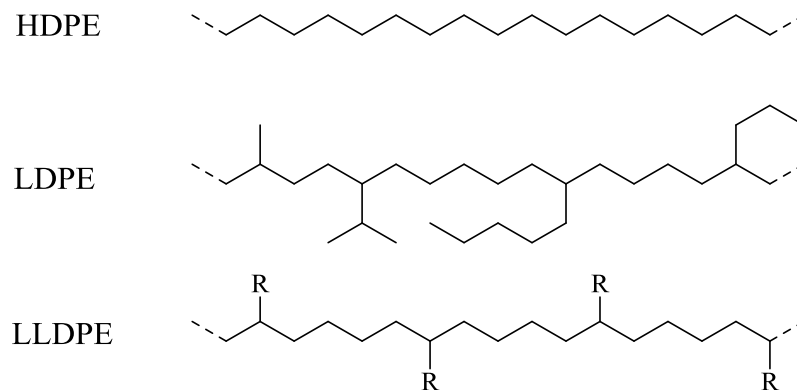


**Abbildung 1-6:** Einsatzmöglichkeiten von Blockpolymeren in verschiedenen Anwendungsbereichen.<sup>[67]</sup>

### 1.3. Polyolefine

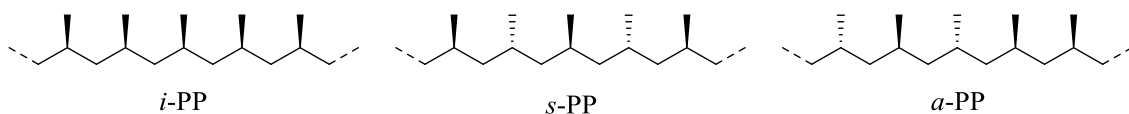
Polyolefine sind unpolare und beständige Materialien, die für Verbrauchsgegenstände wie Tragetaschen, Lebensmittelverpackungen oder Textilien verwendet werden und können aus allen Olefinen mit der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n}$  zusammengesetzt werden.<sup>[68]</sup> Dabei sind besonders die Polymerisationsprodukte von Ethen und Propen sowie deren Copolymere von großer wirtschaftlicher Relevanz. Unterschiede gibt es in der Kettenlänge, dem Verzweigungsgrad und im Fall von Propen auch in der Taktizität. Poly(ethen) (PE) mit hoher Dichte (*high density polyethylene* HDPE) besitzt keine Verzweigungen in der Hauptkette, wodurch die Polymerketten sich räumlich nahe anordnen können. PE mit niedriger Dichte (*low density polyethylene* LDPE) besitzt viele verschiedene, oft verzweigte Seitenketten.<sup>[69]</sup> Dadurch wird die reguläre Anordnung der Polymerketten gestört, und es entsteht ein Material mit geringerer Dichte. LLDPE (*linear low density polyethylene*) ist strukturell ebenfalls mit Seitenketten am Polymerrückgrat versehen, weswegen es auch eine geringere Dichte aufweist. Diese sind jedoch in regelmäßigen Abständen in die Hauptkette eingebaut, besitzen keine Verzweigungen und bestehen oft aus kurzen Ethyl-, Butyl- oder Hexylketten (Abbildung 1-7).<sup>[70]</sup> Eine Besonderheit unter den PEs stellt UHMWPE (*ultra high molecular weight polyethylene*) dar, es weist Molekulargewichte von über

1 Mio. g·mol<sup>-1</sup> auf, ist von der Kettenstruktur mit HDPE vergleichbar und zeigt auf Grund dessen die höchste Schlagzähigkeit unter den Thermoplasten.<sup>[71]</sup>



**Abbildung 1-7:** Strukturen der unterschiedlichen Poly(ethen)-Modifikationen mit variierender Dichte.

Bei Poly(propen) (PP) spielt die Taktizität der Seitenketten, also deren räumliche Konfiguration, eine wichtige Rolle. Isotaktisches PP (*i*-PP) besitzt ausschließlich R- oder S-Konfiguration der Methyl-Seitenketten und weist durch einen hohen Ordnungsgrad eine hohe Kristallinität auf. Bei syndiotaktischem PP (*s*-PP) tritt alternierend R- und S-Konfiguration auf, wohingegen ataktisches PP (*a*-PP) durch eine zufällige sterische Orientierung der Seitenketten entlang des Polymerrückgrats charakterisiert wird (Abbildung 1-8).<sup>[72]</sup> Auf Grund seiner amorphen Natur ist *a*-PP beispielsweise besser in Lösungsmitteln wie z.B. aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen löslich als *i*-PP.

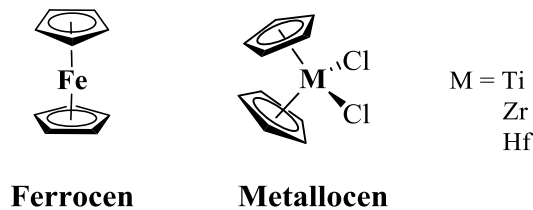


**Abbildung 1-8:** Strukturen der unterschiedlichen Poly(propen)-Modifikationen mit variierender Taktizität, isotaktisches PP (links), syndiotaktisches PP (Mitte) und ataktisches PP (rechts).

Um Polyolefine mit regelmäßigen Strukturen über große Längenskalen darstellen zu können, eignen sich besonders gut Metallocenkatalysatorsysteme. Diese bieten auf Grund ihrer katalytisch einheitlich wirksamen Zentren durch Strukturvariation die Möglichkeit, zahlreiche Eigenschaften der Polymere maßgeschneidert variieren zu können und werden als sogenannte *single-site*-Katalysatoren bezeichnet.<sup>[73]</sup> Im Gegensatz dazu stehen die *Ziegler/Natta*-Katalysatoren (Z/N), die auf MgCl<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>/

$\text{AlEt}_3$  als Katalysatorsystem mit mehreren aktiven Zentren basieren, und dahingehend Polyolefine mit geringerer Stereokontrolle und einer zumeist breiteren Molekulargewichtsverteilung von  $M_w \cdot M_n^{-1} = 3 - 10$  darstellen.<sup>[74-75]</sup>

Als einer der ersten Metallocenkatalysatoren wurden Komplexe mit Titan bzw. Zirkonium entwickelt, die mit  $\eta^5$ -koordinierenden Cyclopentadienyl (Cp)-Liganden eine ferrocenähnliche Sandwichstruktur ausbilden (Abbildung 1-9).



**Abbildung 1-9:** Struktur eines Metallocenkatalysators.

Mit Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator zeigen sich für Metallocenkatalysatoren sehr hohe Aktivitäten bei der Darstellung von Polyolefinen sowie die Möglichkeit, Molekulargewichtsverteilungen zwischen 1 – 3 zu erreichen; dies hat eine neue Ära zur Produktion von Polyolefinen mit gewünschten Eigenschaften eingeleitet.<sup>[2,76-77]</sup> Die Entwicklung von  $C_2$ -symmetrischen Metallocenen ermöglichte zum Beispiel die großtechnische Herstellung von *i*-PP, woraus sich durch intensive Forschung weitere symmetrische Metallocenkatalysatoren entwickelten, wie etwa  $C_s$ -symmetrische Metallocene zur stereoselektiven Synthese von *s*-PP.<sup>[68,78]</sup> Weiterführend entstanden Post-Metallocene mit späten Übergangsmetallen wie Palladium oder Nickel als aktive Zentren. Post-Metallocene basieren beispielsweise auf Diiminokomplexen mit Nickel und Palladium oder Phenoxy-Imin-Katalysatoren (FI-Katalysatoren) mit Zirkonium und Nickel.<sup>[79-81]</sup> Sie weisen eine höhere Beständigkeit gegenüber polaren Gruppen auf und eignen sich zur Darstellung funktionalisierter Polyolefine.<sup>[82-84]</sup>

Im Fall der homogenen Katalyse, bei der die Katalysatoren mit dem Cokatalysator im Lösungsmittel gelöst vorliegen, produzieren Metallocene typischerweise Polyolefine mit geringer Schüttdichte und ungleichmäßiger Form (Abbildung 1-10).<sup>[85]</sup> Es ist wünschenswert, dass finale Polyolefinpartikel mit einer möglichst einheitlichen Größenverteilung und sphärischen Geometrie dargestellt werden, wodurch ein schütt-

und leicht verarbeitbares Pulver erhalten wird, welches den konventionellen Schritt der Pelletierung für nachfolgende Prozessierungsschritte überflüssig macht.<sup>[86-87]</sup>

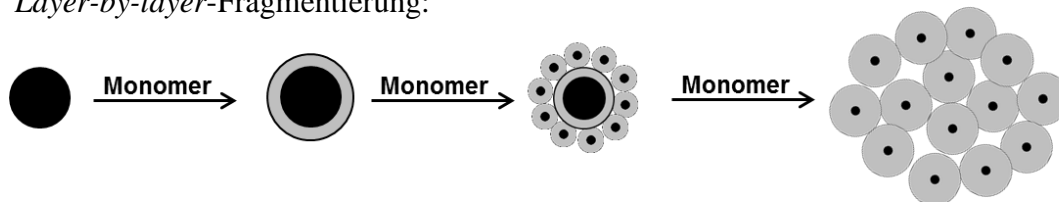
Aus diesem Grund werden Metallocene auf feste Träger immobilisiert, um so eine bessere Morphologiekontrolle mit hohen Schüttdichten zu erreichen (Abbildung 1-10).<sup>[88]</sup> Obwohl das Trägern der Katalysatoren auch eine Heterogenisierung des Polymerisationsprozesses mit sich bringt, bestehen weitere Vorteile darin, dass intermolekulare Katalysatordeaktivierung durch Dimerbildung<sup>[89]</sup> unterdrückt wird und die Reaktion kontrollierter abläuft, d.h. sogenanntes Reaktor-*fouling* wird vermieden. Auch ist die Verwendung von Trägermaterial auf Grund der Volatilität der Edukte die einzige Möglichkeit, um metallocenbasierte Polymerisationen ohne Lösungsmittel in der Gasphase ablaufen zu lassen. Die Trägermaterialien müssen einige besondere Eigenschaften aufweisen, unter anderem eine sphärische Form mit enger Größenverteilung, Porosität und Fragmentierbarkeit.<sup>[90-93]</sup> Sphärische Partikel führen zu einer besseren Prozessierbarkeit der finalen Polyolefinpartikel, da die ursprüngliche Morphologie der Trägermaterialien auf Grund des Replikationseffektes beibehalten wird. Zusätzlich beugt eine enge Größenverteilung der Träger im Mikrometerbereich einer Agglomeration vor und ermöglicht so eine reguläre Partikelform der Produktpartikel. Des Weiteren bringt eine hohe Porosität der Trägermaterialien eine große Oberfläche mit sich, wodurch mehr Katalysatoren immobilisiert werden können. Eine mechanische Stabilität der Träger vermeidet das Zerbrechen zu staubähnlichen Polyolefinpartikeln, jedoch muss eine Fragmentierbarkeit des Trägermaterials gewährleistet bleiben, um die verbleibenden Trägerpartikel im wachsenden Polyolefinprodukt in nanometergroße Bruchstücke herunterbrechen zu können.



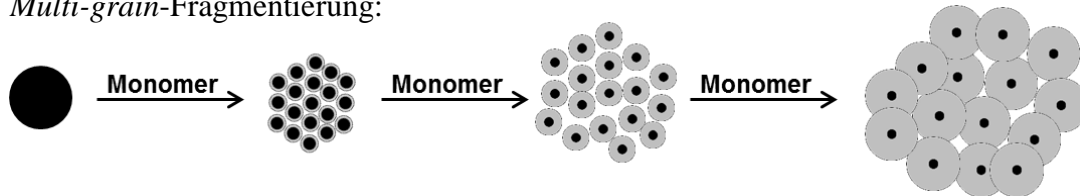
**Abbildung 1-10:** Metallocenkatalysiert hergestellte PE-Partikel. Homogen, ohne Träger (links) und heterogen polymerisiert mit einheitlicher Größenverteilung und höherer Schüttdichte (rechts).

Typische anorganische Trägermaterialien sind beispielsweise Silika, Alumina und Magnesiumchlorid ( $\text{MgCl}_2$ ),<sup>[85]</sup> wobei amorphes und poröses Silika die meistverbreiteten Träger für MAO-aktivierte Metallocenkatalysatoren darstellt.<sup>[94-97]</sup> Unter organischen Trägermaterialien ist Polystyrol (PS) das meist verwendete Material.<sup>[90]</sup> Neben einer großen Oberfläche weisen diese Träger gute mechanische Eigenschaften auf und sind unter Reaktions- und Verarbeitungsbedingungen stabil.<sup>[96]</sup> Kommerziell eingesetzte Silika-Trägermaterialien bestehen aus nanometergroßen, unporösen Granulaten, den sogenannten Primärpartikeln, die zu mikrometergroßen Sekundärpartikeln agglomerieren.<sup>[98]</sup> Während der Olefinpolymerisation führen hydraulische Kräfte, welche aus wachsendem Polymer in den Poren der Sekundärpartikel resultieren, zum Aufbrechen des Trägers zurück in die ursprünglichen Primärpartikel. Silikaträger folgen einer *layer-by-layer*-Fragmentierung (Schema 1-1), bei der die Sekundärpartikel in Schichten von außen nach innen fragmentieren. Dieses zwiebelähnliche Aufbrechen der Sekundärpartikelstruktur kann zu einer unvollständigen Fragmentierung bei kurzen Reaktionszeiten führen.<sup>[97]</sup> Im Gegensatz dazu steht die sogenannte *multigrain*-Fragmentierung, bei der das Polymerwachstum simultan an vielen kleinen, über die Sekundärpartikel gleichmäßig verteilten Zentren beginnt.<sup>[99]</sup>

*Layer-by-layer*-Fragmentierung:



*Multi-grain*-Fragmentierung:



**Schema 1-1:** Schematisch dargestellte *layer-by-layer*-Fragmentierung (oben), die zum Beispiel bei Silikaträgern auftritt und *multigrain*-Fragmentierung (unten), wenn beispielsweise  $\text{MgCl}_2$  als Trägermaterial eingesetzt wird.

#### **1.4. Ziel dieser Arbeit**

Um die Syntheseroute von Blockpolymeren vereinfachen und bei Polyolefinen gewünschte Morphologien wie beispielsweise Kern-Schale-Partikel herstellen zu können, sollen in dieser Arbeit Tandempolymerisationen an polymeren bzw. anorganischen Trägermaterialien entwickelt werden. Ziel ist dabei für beide Themenbereiche die Reduzierung der notwendigen Schritte während der Synthese auf ein Minimum, um neben dem zeitlichen Aufwand auch Nebenreaktionen reduzieren zu können. Im Bereich der Blockpolymere sind unerwünschte Reaktionen beispielsweise Abbruchreaktionen durch Verunreinigungen oder Rekombinationen, beziehungsweise Ausbeuteverluste durch Aufreinigungen zwischen den Syntheseschritten, und bei den Polyolefinen können Katalysatordeaktivierungen durch Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit zur völligen Inaktivität führen. Sowohl für die Tandempolymerisation an polymeren als auch an anorganischen Trägermaterialien sollen dahingehend gezielte Darstellungsrouten zur Kombination von Polymerisationsmechanismen erarbeitet werden, um die gewünschten Polymerstrukturen simultan in einer Eintopfsynthese zu erhalten.

## 1.5. Literaturangaben zur Einleitung

- [1] G. Koßmehl, *Nachrichten aus der Chemie* **2009**, *57*, 1090-1092.
- [2] W. Kaminsky, A. Laban, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *222*, 47-61.
- [3] J. B. P. Soares, T. F. L. McKenna, *Polyolefin Reaction Engineering*, 1. ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**.
- [4] C. S. Brazel, S. L. Rosen, *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 3. ed., John Wiley & Sons, Inc., **2012**.
- [5] E. Fitzer, D. J. Müller, *Die Makromolekulare Chemie* **1971**, *144*, 117-133.
- [6] G. Soavi, S. Dal Conte, C. Manzoni, D. Viola, A. Narita, Y. Hu, X. Feng, U. Hohenester, E. Molinari, D. Prezzi, K. Müllen, G. Cerullo, *Nat. Commun.* **2016**, *7*.
- [7] A. Narita, X.-Y. Wang, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6616-6643.
- [8] [http://www.plasticseurope.org/documents/document/20150227150049-final\\_plastics\\_the\\_facts\\_2014\\_2015\\_260215.pdf](http://www.plasticseurope.org/documents/document/20150227150049-final_plastics_the_facts_2014_2015_260215.pdf), **2016**.
- [9] D. Braun, H. Cherdron, M. Rehahn, H. Ritter, B. Voit, *Polymer Synthesis: Theory and Practice. Fundamentals, Methods, Experiments*, Springer Science & Business Media, **2012**.
- [10] K. Matyjaszewski, T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley and Sons, Inc., **2002**.
- [11] H. G. Becker, W. Berger, G. Domschke, *Organikum*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**.
- [12] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921-2990.
- [13] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614-5615.
- [14] K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 674-680.
- [15] J. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7697-7700.
- [16] D. J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5321-5342.
- [17] G. Moad, **2015**, *1187*, 211-246.
- [18] G. Moad, E. Bicciochi, M. Chen, J. Chiefari, C. Guerrero-Sanchez, M. Haeussler, S. Houshyar, D. Keddie, E. Rizzardo, S. H. Thang, J. Tsanaktsidis, in *Progress in Controlled Radical Polymerization: Mechanisms and Techniques, Vol. 1100*, American Chemical Society, **2012**, pp. 243-258.
- [19] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559-5562.
- [20] M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168-1169.
- [21] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 379-410.
- [22] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**.
- [23] C. Seymour, *Polymer Chemistry*, 6. ed., Marcel Dekker, **2003**.
- [24] [http://www.globalspec.com/learnmore/materials\\_chemicals\\_adhesives/plastics\\_elastomers\\_polymers/plastics\\_polymers](http://www.globalspec.com/learnmore/materials_chemicals_adhesives/plastics_elastomers_polymers/plastics_polymers), **2016**.
- [25] H. L. Hsieh, R. P. Quirk, *Anionic Polymerization - Principles and practical applications*, CRC Press, **1996**.
- [26] K. Hong, D. Uhrig, J. W. Mays, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, *4*, 531-538.
- [27] R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446-452.



- [28] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974-3975.
- [29] E. F. Connor, G. W. Nyce, M. Myers, A. Möck, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 914-915.
- [30] A. Sodergard, *Vol. 627*, ACS Publications, **1996**, pp. 103-117.
- [31] N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3046-3058.
- [32] P. Dubois, O. Coulembier, J.-M. Raquez, *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, **2008**.
- [33] M. J. Folkes, *Processing, Structure and Properties of Block Copolymers*, Elsevier Applied Science Publishers, **1985**.
- [34] N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas, H. Iatrou, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3747-3792.
- [35] N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, H. Iatrou, in *Block Copolymers I* (Ed.: V. Abetz), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2005**, pp. 1-124.
- [36] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel, **2010**.
- [37] J. H. Lee, N. P. Balsara, A. K. Chakraborty, R. Krishnamoorti, B. Hammouda, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7748-7757.
- [38] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, **1953**.
- [39] E. Helfand, Z. Wasserman, *Macromolecules* **1976**, *9*, 879-888.
- [40] J. K. Kim, C. D. Han, in *Polymer Materials: Block-Copolymers, Nanocomposites, Organic/Inorganic Hybrids, Polymethylenes* (Eds.: K.-S. Lee, S. Kobayashi), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**, pp. 77-145.
- [41] F. S. Bates, *Science* **1991**, *251*, 898-905.
- [42] T. P. Lodge, B. Pudil, K. J. Hanley, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4707-4717.
- [43] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525-557.
- [44] G. H. Fredrickson, F. S. Bates, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1996**, *26*, 501-550.
- [45] V. Abetz, P. F. W. Simon, in *Block Copolymers I* (Ed.: V. Abetz), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2005**, pp. 125-212.
- [46] I. Goodman, *Developments in Block Copolymers - 2*, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, Essex, UK, **1985**.
- [47] K. M. Hong, J. Noolandi, *The effect of polydispersity on the microphase separation of a block copolymer system, Vol. 25*, Butterworth, Guildford, Royaume-Uni, **1984**.
- [48] A. V. Dobrynin, L. Leibler, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4756-4765.
- [49] Y. F. Tu, M. J. Graham, R. M. Van Horn, E. Q. Chen, X. H. Fan, X. F. Chen, Q. F. Zhou, X. H. Wan, F. W. Harris, S. Z. D. Cheng, *Polymer* **2009**, *50*, 5170-5174.
- [50] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, S. Pispas, A. Avgeropoulos, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 725-782.
- [51] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Physics Today* **1999**, *52*, 32.
- [52] U. Breiner, U. Krappe, V. Abetz, R. Stadler, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1051-1083.
- [53] L. Oss-Ronen, J. Schmidt, V. Abetz, A. Radulescu, Y. Cohen, Y. Talmon, *Macromolecules* **2012**, *45*, 9631-9642.
- [54] I. W. Wyman, G. Liu, *Polymer* **2013**, *54*, 1950-1978.
- [55] C. A. Fustin, V. Abetz, J. F. Gohy, *Eur Phys J E Soft Matter* **2005**, *16*, 291-302.
- [56] R. Bieringer, Dissertation, Universität Bayreuth **1999**.

- [57] P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis Reactivity, Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2004**.
- [58] R. J. Plunkett, Google Patents, **1941**.
- [59] J. G. Riess, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4113-4131.
- [60] Y. Xue, H.-C. Lu, Q.-L. Zhao, J. Huang, S.-G. Xu, S.-K. Cao, Z. Ma, *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 307-312.
- [61] K. Skrabania, Dissertation, Universität Potsdam **2008**.
- [62] H. Yamauchi, Y. Maeda, *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 12964-12968.
- [63] M. Keerl, J. S. Pedersen, W. Richtering, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3093-3097.
- [64] R. H. Pelton, P. Chibante, *Colloids and Surfaces* **1986**, *20*, 247-256.
- [65] J. N. L. Albert, T. H. Epps III, *Mater. Today* **2010**, *13*, 24-33.
- [66] I. W. Hamley, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 1161-1210.
- [67] F. H. Schacher, P. A. Rugar, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7898-7921.
- [68] P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth, *Kunststoffe - Eigenschaften und Anwendungen*, Springer-Verlag, Heidelberg, **2012**.
- [69] S.-R. Hu, T. Kyu, R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1987**, *25*, 71-87.
- [70] T. Kyu, S.-R. Hu, R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1987**, *25*, 89-103.
- [71] S. Li, A. H. Burstein, *The Journal of Bone & Joint Surgery* **1994**, *76*, 1080-1090.
- [72] W. K. M. Arndt, in *Adv. Polym. Sci.*, Springer-Verlag, Berlin, **1996**.
- [73] W. Kaminsky, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 3911-3921.
- [74] J. Huang, G. L. Rempel, *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 459-526.
- [75] C. Vasile, *Handbook of Polyolefins*, Marcel Dekker, Inc., **2000**.
- [76] W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3907-3945.
- [77] H. Sinn, W. Kaminsky, *Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 18*, Academic Press, **1980**.
- [78] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255-1283.
- [79] W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 493-493.
- [80] U. Klabunde, R. Mülhaupt, T. Herskovitz, A. Janowicz, J. Calabrese, S. Ittel, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1987**, *25*, 1989-2003.
- [81] S. Damavandi, S. Ahmadjo, R. Sandaroos, G. H. Zohuri, **2012**.
- [82] T. R. Younkin, E. F. Connor, J. I. Henderson, S. K. Friedrich, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, *Science* **2000**, *287*, 460-462.
- [83] H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 477-493.
- [84] M. Mitani, J. Saito, S.-i. Ishii, Y. Nakayama, H. Makio, N. Matsukawa, S. Matsui, J.-i. Mohri, R. Furuyama, H. Terao, H. Bando, H. Tanaka, T. Fujita, *The Chemical Record* **2004**, *4*, 137-158.
- [85] G. G. Hlatky, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347-1376.
- [86] P. Galli, L. Luciani, G. Cecchin, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1981**, *94*, 63-89.
- [87] N. Nenov, M. Koch, M. Klapper, K. Müllen, *Polym. Bull.* **2002**, *47*, 391-398.
- [88] F. Langhauser, J. Kerth, M. Kersting, P. Kölle, D. Lilge, P. Müller, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1994**, *223*, 155-164.

- [89] R. H. Grubbs, C. Gibbons, L. C. Kroll, W. D. Bonds, C. H. Brubaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2373-2375.
- [90] B. Heurtefeu, C. Bouilhac, É. Cloutet, D. Taton, A. Deffieux, H. Cramail, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 89-126.
- [91] M. Koch, A. Falcou, N. Nenov, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1455-1462.
- [92] R. Quijada, R. Rojas, L. Alzamora, J. Retuert, F. M. Rabagliati, *Catal. Lett.* **1997**, *46*, 107-112.
- [93] J. R. Severn, J. C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friederichs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4073-4147.
- [94] T. Uozumi, T. Toneri, K. Soga, T. Shiono, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 9-15.
- [95] J.-H. Yim, K.-J. Chu, K.-W. Choi, S.-K. Ihm, *Eur. Polym. J.* **1996**, *32*, 1381-1385.
- [96] G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1377-1390.
- [97] G. Fink, B. Tesche, F. Korber, S. Knoke, *Macromol. Symp.* **2001**, *173*, 77-87.
- [98] Y. Yamauchi, P. Gupta, K. Sato, N. Fukata, S.-i. Todoroki, S. Inoue, S. Kishimoto, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2009**, *117*, 198-202.
- [99] E. J. Nagel, V. A. Kirillov, W. H. Ray, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1980**, *19*, 372-379.



## 2. Tandempolymerisation zu Blockpolymeren

### 2.1. Stand der Literatur

#### 2.1.1. Bisherige, sequentielle Darstellungsrouten von Blockpolymeren

Blockcopolymerer und -terpolymerer sind mit ihren vielfältigen Eigenschaften von großem Interesse in Forschung und Industrie und auf Grund der steigenden Nachfrage werden stetig neue, effiziente Darstellungsmethoden gesucht.<sup>[100-103]</sup> Allerdings gestaltet sich die Synthese von Blockpolymeren oft schwierig, da die Polymerisation der unterschiedlichen Blöcke meist über sequentielle Reaktionsführung erfolgen muss. Konventionell werden Blockcopolymerer und -terpolymerer über drei Hauptsynthesewege gewonnen:<sup>[50,104]</sup>

- i) Kopplung von zwei oder mehr separat synthetisierten Homopolymeren
- ii) Endfunktionalisierung des zuerst dargestellten Blocks, wodurch anschließend das Wachstum des nächsten Blocks initiiert wird
- iii) Darstellung durch nur eine Polymerisationsart mit einer zeitlich verzögerten Zugabe der unterschiedlichen Monomere

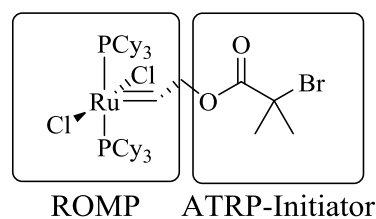
Diese Darstellungsarten können zu Defekten in der Blockpolymerstruktur führen. Die erstgenannte Variante ist mit einem hohen synthetischen Aufwand verbunden, da die Homopolymere zunächst einzeln dargestellt, dann aufgearbeitet, gekoppelt und wieder aufgereinigt werden müssen. Auch bei Methode ii) sind viele Zwischenschritte mit Aufreinigung notwendig, womit immer ein Ausbeuteverlust einhergeht. Die dritte Darstellungsmethode mit der sequentiellen Monomerzugabe bringt einen gradiellen Übergang zwischen den Polymerblöcken mit sich, was die Selbstorganisation der Blöcke negativ beeinflussen kann. Auch sind nicht alle Monomere durch die gleiche Polymerisationsart polymerisierbar. Idealerweise sollte jeder Monomerblock selektiv in einer Eintopfsynthese darstellbar sein, mit nur geringen Defekten in der Blockpolymerstruktur. Ein vielversprechender Lösungsansatz dafür ist die Kombination

unterschiedlicher, orthogonal agierender Polymerisationsmechanismen für die simultane Polymerisation von unterschiedlichen Monomeren durch die Verwirklichung einer Tandempolymerisation. Dafür müssen einige Voraussetzungen, wie beispielsweise Vereinbarkeit verschiedener Reaktionsbedingungen, erfüllt sein. Des Weiteren muss der Einbau der jeweiligen Monomere selektiv für die Polymerisationsmechanismen erfolgen, um Blockpolymere zu erhalten.

### 2.1.2. Tandempolymerisation

Um die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Nachteile bei der bisherigen Synthese von Blockpolymeren zu vermeiden, gab es die Überlegungen, unterschiedliche Polymerisationsmechanismen miteinander zu verbinden. Dabei gilt zu beachten, dass die Mechanismen selektiv für die jeweiligen Monomere sein müssen, um die Bildung von statistischen Copolymeren zu verhindern. Dieses Konzept wird als Tandempolymerisation bezeichnet.

2000 wurde von *Bielawski* et al. ein Komplex auf Basis eines Grubbs-Katalysators vorgestellt, der in der Lage ist, die Ringöffnungsmetathesepolymerisation von cyclischen Olefinen zu katalysieren und gleichzeitig die ATRP von Methylmethacrylat (MMA) zu initiieren (Abbildung 2-1).<sup>[105]</sup>



**Abbildung 2-1:** Modifizierter Grubbs-Katalysator zur Darstellung eines Poly(butadien)-*b*-Poly(methylmethacrylat).

Dieser modifizierte Grubbs-Katalysator (Abbildung 2-1) ermöglichte die Copolymerisation von 1,5-Cyclooctadien (COD) und MMA in einer Eintopfsynthese. Mittels GPC-Analyse wurde auf Grund einer monomodalen Verteilung auf ein gebildetes Diblockcopolymer geschlossen. Des Weiteren wurde durch die Zugabe von  $\text{OsO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  der aus COD gebildete Polybutadienblock selektiv zersetzt. Das Molekulargewicht des verbleibenden PMMAs war in Übereinstimmung mit den zu erwartenden Werten.<sup>[105]</sup>

*Hawker* et al. kombinierten in den späten 1990er Jahren Ringöffnungspolymerisationen von  $\epsilon$ -Caprolacton (CL) mit NMP von Styrol, ausgehend von einem bifunktionellen Initiatorsystem. Dabei wurde zunächst der erste Polymerblock dargestellt, welcher dann als Makroinitiator für das Wachstum des zweiten Blocks fungierte. *Mecerreyes* et al. weiteten diese Arbeit auf die simultane Kombination von ROP mit NMP beziehungsweise ATRP aus und konnten in einer Eintopfsynthese mit Hilfe von bifunktionellen Initiatoren und zusätzlichen Katalysatoren in einem Schritt die Diblockcopolymere PCL-PS beziehungsweise PCL-PMMA darstellen. Auch eine Pfropfpolymerisation gelang ihnen mit der Kombination von ROP und ATRP mit drei unterschiedlichen Monomeren (MMA, 2-Hydroxyethylmethacrylat und CL). Die erlangten Molekulargewichtsverteilungen lagen mit 1.5 – 2.3 höher als bei gewöhnlichen lebenden Polymerisationen, was auf ineffiziente kinetische Kontrolle und Nebenreaktionen, wie etwa Umesterungen des Polyesterblocks, zurückzuführen ist.<sup>[104,106]</sup>

*Poirier* et al. zeigten zu Beginn des 21. Jahrhunderts ein Beispiel eines bifunktionellen Initiators/Kettentransferagens, mit dem es möglich ist, die Ringöffnungspolymerisation von Lactid und die stickstoffvermittelte, radikalische Polymerisation NMP von Styrol sequentiell durchzuführen. In Styrol als Lösungsmittel ergab sich aus dem zuvor dargestellten endfunktionalisiertem PLA ein PLA-*b*-PS.<sup>[107]</sup>

*Jung* et al. veröffentlichten 2013 die Kombination von ROMP und ROP mittels eines bifunktionellen Katalysator/Initiator-Systems, bestehend aus einem modifizierten Grubbs-Katalysator, in einer Eintopfsynthese. Allerdings konnten beide Polymerisationsarten nicht simultan, sondern ausschließlich sequentiell durchgeführt werden. Auch musste die Polymerisation des ROMP-Blockes mit einem modifizierten Norbornen-Monomer zuerst erfolgen und die Ringöffnungspolymerisation von L-Lactid im zweiten Schritt, da der eingesetzte ROP-Katalysator Triazabicyclodecen (TBD) mit dem Grubbs-Katalysator interagiert.<sup>[108]</sup>

Diese Forschungsarbeiten führten bisher ausschließlich zu Diblockcopolymeren, die zudem, außer im Falle der Arbeiten von *Bielawski* und *Mecerreyes*, nur sequentiell dargestellt werden konnten.<sup>[109]</sup> Diese vorangegangenen Arbeiten zeigten neben der zwar generellen Machbarkeit simultaner Kombination mehrerer Polymerisationsmechanismen die Limitierung dieser Methoden durch die diffizile Handhabbarkeit der Reaktionsbedingungen auf Diblockcopolymere auf. Diese Grenzen galt es in dieser Arbeit durch im Detail durchdachte Methoden und Synthesebedingungen zu

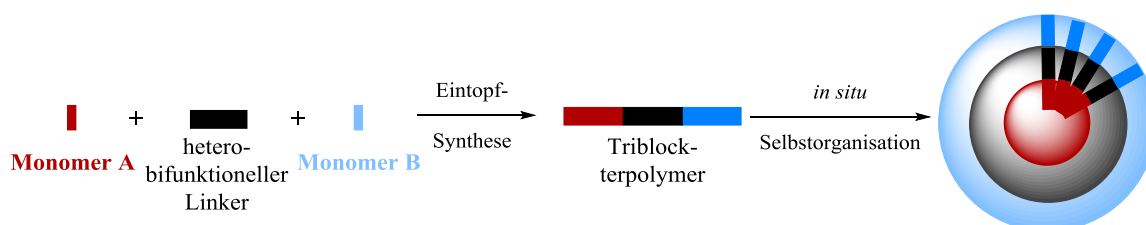
überwinden und somit die Synthese von unerreichten Triblockterpolymeren zu ermöglichen.

Es ist zu beachten, dass in der Literatur der Begriff der Tandempolymerisation mehrdeutig verwendet wird und jegliches Szenario beschreibt, bei dem zwei oder mehr Prozesse in irgendeiner voneinander abhängigen Form ablaufen. So beschreibt der Terminus neben dem hier in Kapitel 2 verwendeten Ansatz auch die Darstellung von Hybridmaterialien oder räumlich aufgelösten Kern-Schale-Partikeln, wie es später in Kapitel 3 beschrieben wird.<sup>[110]</sup> Teilweise wird der Begriff Tandempolymerisation auch für simultane Polymerisationen verwendet, bei denen zwei Katalysatoren zwei Homopolymere aus zwei verschiedenen Monomeren darstellen können, und teilweise sogar aus einem einzigen Monomer-*feed*. Wird allerdings nur ein Katalysator eingesetzt, um zwei Homopolymere separat darzustellen, kommt der Begriff Zwillingspolymerisation zum Einsatz.<sup>[111-112]</sup> Tandempolymerisation kann auch zwei unterschiedliche Reaktionen beschreiben, die sequentiell durchgeführt werden. Deswegen wurde für die in diesem Kapitel 2 verwendeten Tandempolymerisationen zusätzlich der Terminus „Simultane Tandemblockpolymerisation“ (STBP) eingeführt, um das Prinzip so genau wie möglich beschreiben zu können.<sup>[113]</sup> STBP beschränkt den weiten Begriff der Tandempolymerisation zu parallel ablaufenden, unterschiedlichen Polymerisationsmechanismen, die in einer Eintopfsynthese zu Diblockcopolymeren, beziehungsweise mit polymeren Makroinitiatoren zu Triblockterpolymeren, führen.



## 2.2. Motivation und Zielsetzung

In diesem Projekt sollen Syntheserouten zur Darstellung von Diblockcopolymeren und Triblockterpolymeren in einer Eintopfsynthese entwickelt werden. Die Kombination von zwei unterschiedlichen Polymerisationsmechanismen durch orthogonale Katalysator- und Initiatorfunktionalitäten an einem kurzen oder langen polymeren Linker ermöglicht neue Varianten zur Darstellung von Diblockcopolymeren und ABC-Triblockterpolymeren. Beide Polymerisationsarten müssen bezüglich Mechanismus, Monomeren und Lösungsmitteln kompatibel sein und dürfen sich nicht gegenseitig beeinflussen. Eine besondere Signifikanz stellt dabei der selektive Einbau der Monomere dar, um Blockpolymere anstelle von statistischen Copolymeren zu erhalten. Bei dieser Arbeit sollen kleine bifunktionelle Moleküle als Katalysatoren/Initiatoren zur Herstellung von Diblockcopolymeren in einer Eintopfsynthese dienen.  $\alpha,\omega$ -Heterobifunktionelle polymere Linker, wie etwa Poly(ethylenglykol) PEG oder PNIPAM, sollen als polymere Katalysatoren/Initiatoren zur Darstellung von Triblockterpolymeren fungieren. Dabei sollen zum Einen die beiden Polymerisationsmechanismen ROMP und ROP und zum Anderen die Mechanismen ROMP und ATRP an kleinen Molekülen sowie langen, polymeren Linkern miteinander kombiniert werden.



**Abbildung 2-2:** Schema einer Eintopfsynthese zum Triblockterpolymer und Selbstorganisation.

Die polymeren, bifunktionellen Tandemlinker sollen mittels anionischer Polymerisation (PEG) und RAFT-Polymerisation (PNIPAM) dargestellt werden. Durch die Wahl geeigneter Starter, Abbruch- und Funktionalisierungsreagenzien sollen gezielt die gewünschten funktionellen Endgruppen erhalten werden, um orthogonal verschiedene Polymerisationsmechanismen miteinander kombinieren zu können.

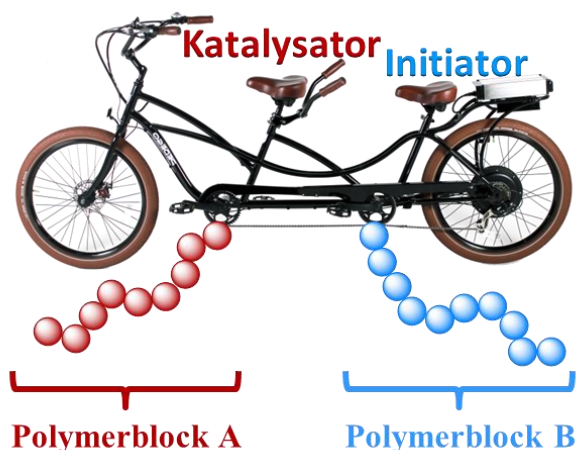
Durch die Kombination mehrerer Polymerisationsmechanismen sollen sich Monomere mit unterschiedlichsten Eigenschaften miteinander verbinden lassen, deren Synthese mit

einer einzigen Polymerisationsart unmöglich ist. Auf diese Weise soll ein breiteres Spektrum an verwendbaren Monomeren zur Verfügung stehen, die in einer Eintopfsynthese zu Blockpolymeren dargestellt werden. Beispielsweise sollen so in einer Synthesestufe Polymere mit hydro-, lipo- und fluorophilen Eigenschaften synthetisierbar sein, sowie responsive Merkmale wie eine untere kritische Lösungstemperatur aufweisen, was bei Polymeren eine obere Mischungslücke bedingt.

## 2.3. Tandempolymerisation zu Diblockcopolymeren

### 2.3.1. Konzept

Kurze, bifunktionelle Linkermoleküle, wie etwa Allylkohol oder Allyl-2-brom-2-methylpropanoat, können per Ligandenaustausch (LA) mit der Vinylfunktionalität an Grubbs-Katalysatoren immobilisiert werden.<sup>[105]</sup> Auf diese Weise befindet sich orthogonal zu einem Grubbs-Katalysator, der Monomere per Ringöffnungsmetathesepolymerisation polymerisieren kann, eine weitere polymerisationsaktive Funktionalität, wie etwa eine Initiatorgruppe. Hydroxyfunktionalitäten eignen sich dabei als Starter für ROPs und Alkylhalogenide beispielsweise als Initiatorfunktionalitäten für ATRPs. Definierte Startpositionen beider Polymerisationen an den Linkern sind dabei essentiell, um am Ende die unterschiedlichen Blöcke der wachsenden Polymere kovalent miteinander zu verbinden.



**Abbildung 2-3:** Tandempolymerisation an einem kurzen Linker mit Katalysator- und Initiatorfunktionalitäten zur Darstellung von AB-Diblockcopolymeren.

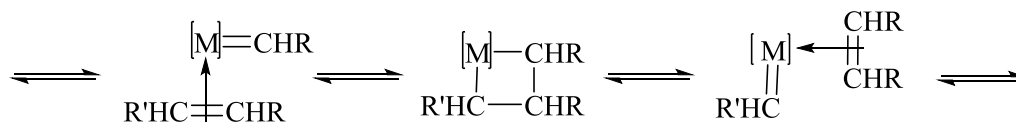
Dieses Konzept der Tandempolymerisation an kleinen Molekülen, hier als kurze Linker bezeichnet, eignet sich dazu, die Kompatibilität der unterschiedlichen Mechanismen zu untersuchen und gute Reaktionsbedingungen zu ermitteln. Beide Mechanismen müssen ähnliche Initiations- und Wachstumsraten aufweisen. Des Weiteren muss der Einbau der verschiedenartigen Monomere selektiv erfolgen, um den Erhalt statistischer Copolymere zu vermeiden.

### 2.3.2. Konzeptionelle Studien für die Kombination ROMP, ROP und ATRP

Für die Kombination von unterschiedlichen Polymerisationsmechanismen mit kleinen Molekülen, welche als Linker fungierten, wurden zunächst einige Voruntersuchungen durchgeführt, um eventuell auftretende Nebenreaktionen zu erkennen und ausschließen zu können.

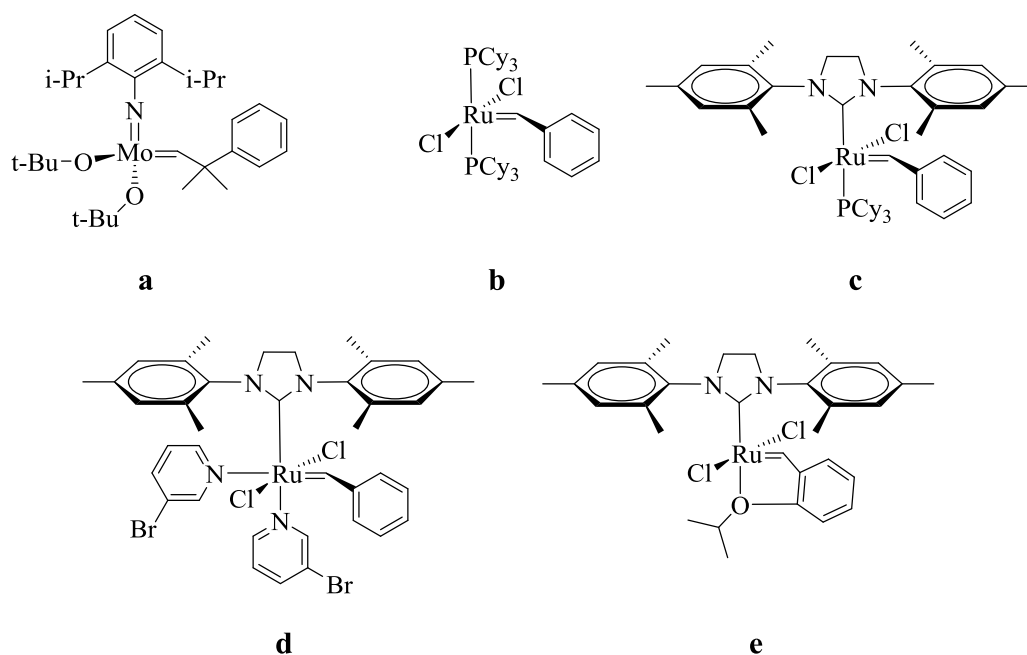
#### Unabhängigkeit von ROMP und ROP

Die ROMP fällt unter den Begriff der Olefinmetathese, und läuft nach dem sogenannten Carbenmechanismus über einen viergliedrigen Metallacyclobutan-Komplex ab (Schema 2-1).<sup>[114-115]</sup> Dabei werden gespannte, zyklische Olefine zu linearen, ungesättigten Ketten polymerisiert, wobei die Triebkraft der Reaktion der Verlust der Ringspannung ist. Dieser enthalpiegetriebene Vorgang verläuft irreversibel.<sup>[116]</sup>



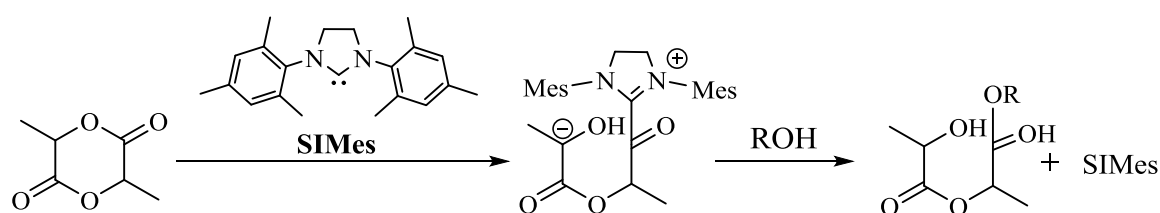
**Schema 2-1:** Gleichgewichtsreaktionen zwischen den zwei Carben-Übergangsmetall-Komplexen und dem Metallacyclobutan-Komplex während der Metathese von Olefinen.

Als Katalysatoren für die Olefinmetathese sind neben den ursprünglich Pd-basierten Katalysatoren seit den 1980-1990 er Jahren besonders Schrock- und Grubbs-Katalysatoren auf Basis von Molybdän und Ruthenium weit verbreitet (Abbildung 2-4).<sup>[117-119]</sup>



**Abbildung 2-4:** Beispiele für unterschiedliche Katalysatoren zur Olefinmetathese: a) Schrock-Katalysator, dann folgen Grubbs-Katalysatoren b) erster, c) zweiter und d) dritter Generation und e) ein Hoveyda-Grubbs-Katalysator zweiter Generation.

Bei der ROP werden zyklische Olefine durch einen Katalysator zu linearen Ketten verbunden, wobei die Triebkraft, konform zur ROMP, die Verminderung der Ringspannung im Monermolekül ist. Als Katalysatoren kommen neben Metallkatalysatoren, etwa Zinnoctanoat, seit einigen Jahren auch *N*-heterozyklische Carbene (NHCs) zum Einsatz. Deren Vorteil ist der Erhalt von rein organischen Polymeren, da keine Metallverunreinigungen aus dem Katalysator zurückbleiben, was besonders für biomedizinische oder elektronische Anwendungen essentiell ist.<sup>[120-123]</sup>



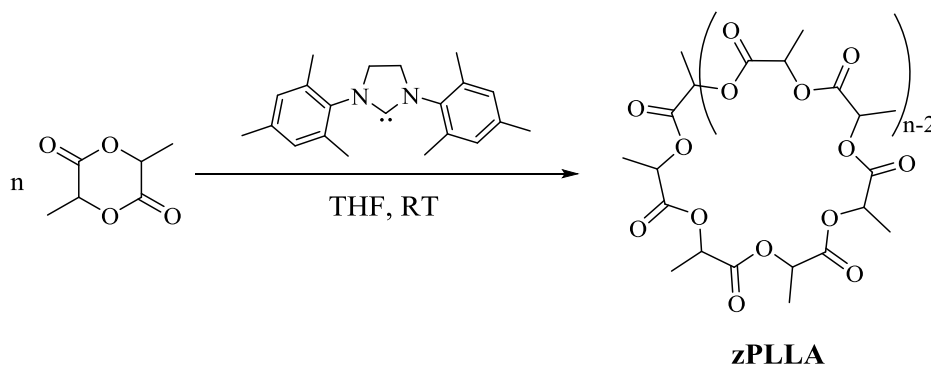
**Schema 2-2:** Ringöffnungspolymerisation von L-lactid mit dem *N*-heterozyklischen Carben SIMes.

Mit dem NHC 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden (SIMes) lässt sich beispielsweise L-Lactid durch anionische Ringöffnungspolymerisation unter

relativ milden Bedingungen, d.h. bei Raumtemperatur und Normaldruck, innerhalb von 15 Minuten zu Poly(L-lactid) (PLLA) polymerisieren (Schema 2-2).<sup>[124]</sup>

Um die Kompatibilität der beiden Polymerisationsmechanismen ROMP und ROP zu überprüfen, wurden beide Arten gleichzeitig ohne eine kovalente Verknüpfung in einer Eintopfsynthese durchgeführt. Für ROMP kamen 2-Norbornen und Grubbs-Katalysator zweiter Generation zum Einsatz, für ROP 1-Pyrenbutanol als Starter, L-Lactid und SIMes (Katalysator). Durch <sup>1</sup>H-NMR- und GPC-Analysen konnte die Darstellung der beiden Homopolymere PNB und PLLA mit hohen Umsätzen nachgewiesen werden. Eine TGA-Analyse zeigte charakteristische Zersetzungstemperaturen von 450°C für PNB und 330°C für PLLA sowie mittels DSC-Messung einen Glasübergangspunkt bei 53°C für PLLA.

Ohne die Anwesenheit eines Alkohols als Initiator bei der Ringöffnungspolymerisation von L-Lactid kann dieser nicht mit dem zunächst gebildeten Katalysator-Lactid-Komplex reagieren und eine neue endständige  $\omega$ -Hydroxygruppe bilden, welche als Nukleophil weitere Lactid-Monomere angreifen kann (vgl. Schema 2-2).<sup>[125-126]</sup> Auf Grund der zwitterionischen Struktur des Katalysator-Lactid-Komplexes bildet sich ohne Alkohol das zyklische PLLA aus (zPLLA, Schema 2-3).



**Schema 2-3:** Bildung von zPLLA durch Polymerisation mit SIMes ohne Initiator.

Um die Darstellung von zPLLA zu vermeiden und kovalent gebundene Blockpolymere zu erhalten, muss ein Linker in der Lage sein, über eine endständige Hydroxyfunktionalität die Ringöffnung von L-Lactid zu initiieren. Aus diesem Grund wurden Vineinheiten der Linkermoleküle per Ligandenaustausch an Grubbs-Katalysatoren

immobilisiert, die orthogonal eine Hydroxyfunktionalität zur Initiierung der ROP besitzen.

### Grubbs-Katalysatoren erster und zweiter Generation

Für die ROMP von Norbornen wurden Grubbs-Katalysatoren der ersten und zweiten Generation direkt miteinander verglichen. Etliche Forschungsgruppen haben bereits Ligandenaustauschreaktionen an Grubbs-Katalysatoren der ersten Generation (1<sup>st</sup> Grubbs) durchgeführt.<sup>[127-129]</sup> Bei Katalysatoren der zweiten Generation (2<sup>nd</sup> Grubbs) liegt jedoch die Aktivität bei der Polymerisation deutlich höher,<sup>[130]</sup> weswegen die beiden Generationen direkt unter den hier notwendigen Reaktionsbedingungen verglichen wurden. Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tabelle 2-1 zusammengestellt:

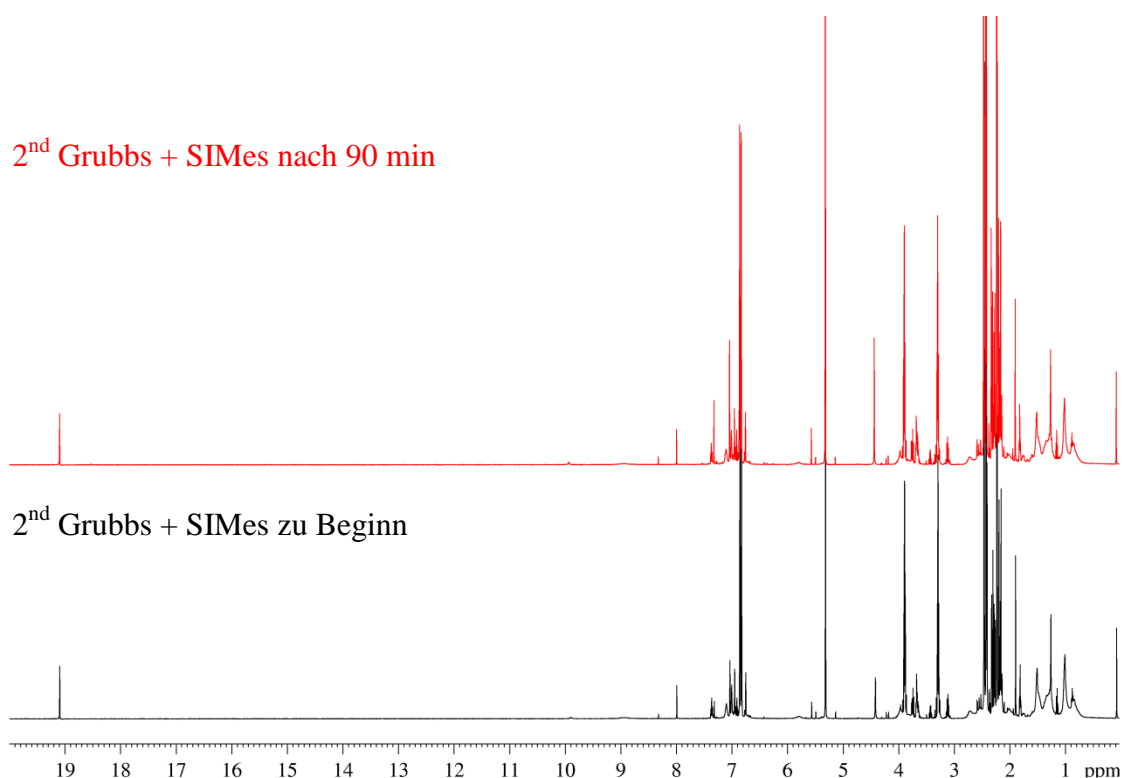
**Tabelle 2-1:** Vergleich von Grubbs-Katalysatoren erster und zweiter Generation bei der Darstellung von PNB, GPC-Ergebnisse ermittelt in THF gegen PS-Standards.

<b>Grubbs-Katalysator</b>	<b>Reaktionszeit [min]</b>	<b>M<sub>w</sub> [g·mol<sup>-1</sup>]</b>	<b>PDI</b>
<b>1. Generation</b>	15	9 800	3.2
	30	29 500	2.2
<b>2. Generation</b>	15	142 500	1.9
	30	80 000	1.8

Der Grubbs-Katalysator zweiter Generation erreicht deutlich höhere Molekulargewichte und engere Molekulargewichtsverteilungen als der Katalysator der ersten Generation. Bei den hier verwendeten Systemen zur Darstellung von Diblockcopolymeren (Kapitel 2.3) und Triblockterpolymeren (Kapitel 2.4) laufen die simultanen Reaktionen ROMP und ROP für nur 15 min bei Raumtemperatur ab, da ansonsten bei der Ringöffnung von L-Lactid mit dem Katalysator SIMes eine Umesterung auftreten kann.<sup>[131]</sup> Aus diesem Grund werden für diese Systeme bevorzugt Grubbs-Katalysatoren der zweiten Generation eingesetzt, die auf Grund ihrer höheren Aktivität besser geeignet sind. Für die Kombination von ROMP und ATRP kommen trotz der geringeren Aktivität Grubbs-Katalysatoren erster Generation zum Einsatz, da die Phosphanliganden –PCy<sub>3</sub> dabei eine Schlüsselrolle für die Abstraktion des Bromids und somit zur Erzeugung der aktiven Spezies für ATRP spielen.<sup>[132]</sup>

Kinetische Studie mit 2<sup>nd</sup> Grubbs und SIMes

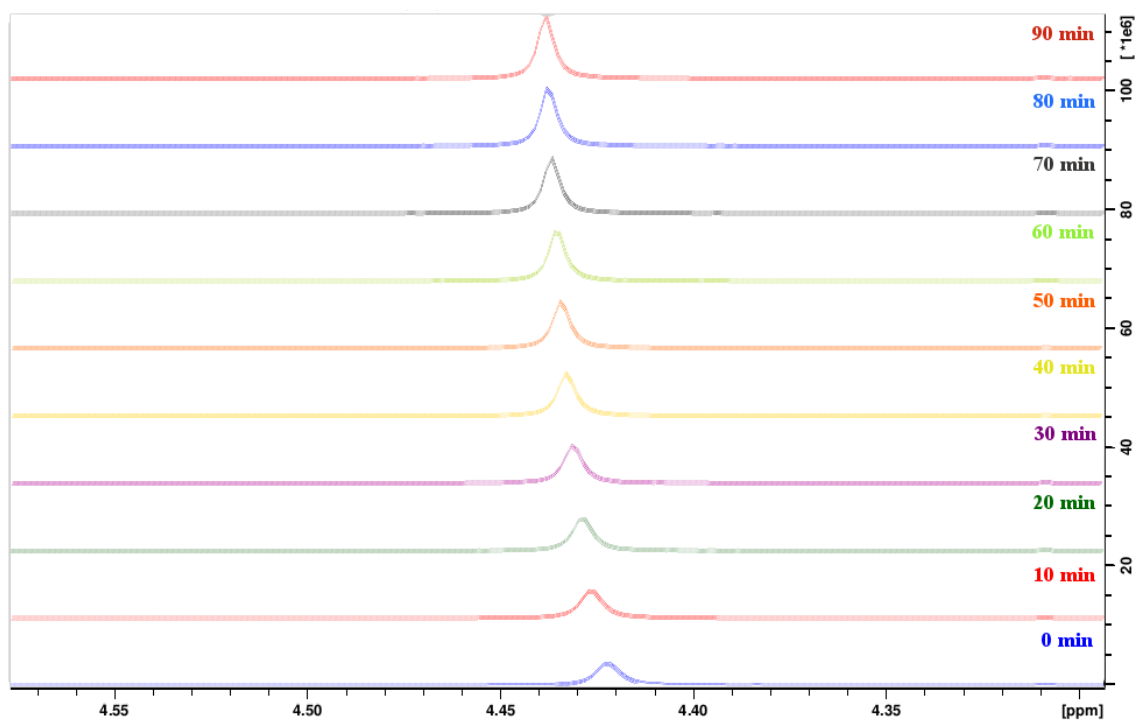
Da bei der Kombination von ROMP mit ROP zusätzlich das NHC SIMes als Katalysator für die ROP zum Einsatz kommt, wurde mit Hilfe einer kinetischen <sup>1</sup>H-NMR-Studie die Anlagerung beziehungsweise der Ligandenaustausch von SIMes an den Grubbs-Katalysator zweiter Generation untersucht, wofür beide Katalysatoren im Verhältnis 2<sup>nd</sup> Grubbs : SIMes = 1 : 2 zusammen in ein NMR-Röhrchen gegeben und über einen Zeitraum von 90 min spektroskopisch untersucht wurden. Das Signal des Benzylidenprotons am Ruthenium lag konstant bei einer Verschiebung von 19.15 ppm. Über den Zeitraum von 90 min mit zehn Messungen in einem zehnminütigen Intervall konnte im Protonenspektrum keine Anlagerung des freien SIMes an den Grubbs-Katalysator zweiter Generation beobachtet werden, weder die Verschiebungen noch Intensitäten der Verschiebungen änderten sich (Abbildung 2-5). Auf Grund dessen kann mit den beiden Katalysatoren Grubbs und SIMes simultan polymerisiert werden, ohne negative Auswirkungen auf die Katalysatorleistung zu haben.



**Abbildung 2-5:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 2<sup>nd</sup> Grubbs + SIMes direkt zu Beginn (schwarz) und nach 90 min (rot) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 500 MHz..



Es traten lediglich Veränderungen bei Signalen auf, die dem freien SIMes zugeordnet werden können. Die Intensitäten der Verschiebungen bei 7.33, 7.04 und 5.57 ppm nahmen zu, zusätzlich war eine Tieffeldverschiebung des Signals von 4.422 ppm auf 4.438 ppm inklusive Intensitätszunahme zu beobachten (Abbildung 2-6). Dies deutet auf eine Deaktivierung des SIMes hin, welches sich mit geringsten Mengen an Sauerstoff und Feuchtigkeit anfängt zu zersetzen.



**Abbildung 2-6:** Ausschnitte der Protonenspektren von 2<sup>nd</sup> Grubbs + SIMes über einen Zeitraum von 90 min in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 500 MHz. Die Spektren zeigen einen signifikanten Peakshift von 4.42 nach 4.44 ppm auf.

### Homopolymerisationen

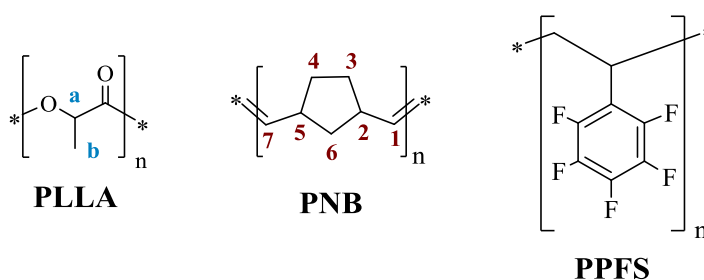
Zur Überprüfung der Polymerisationen zu den jeweiligen gewählten Reaktionsbedingungen und zum notwendigen Vergleich bei Analysemethoden, wurden Homopolymerisationen von L-Lactid (ROP), 2-Norbornen (ROMP) und Pentafluorstyrol (ATRP) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2-2 zusammengefasst:

**Tabelle 2-2:** Ergebnisse der Homopolymerisationen ROP, ROMP und ATRP, GPC-Analysen erfolgten in THF gegen PS-Standards.

Polymer	Dauer [h]	Temperatur [°C]	$M_n$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_w$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_n^a$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	PDI
PLLA	0.25	RT	13 500	17 500	18 800	1.3
PNB	1	RT	4 800	17 500	—	3.6
PPFS	72	55	1 100	1 300	—	1.2

a) <sup>1</sup>H-NMR-Endgruppenanalyse

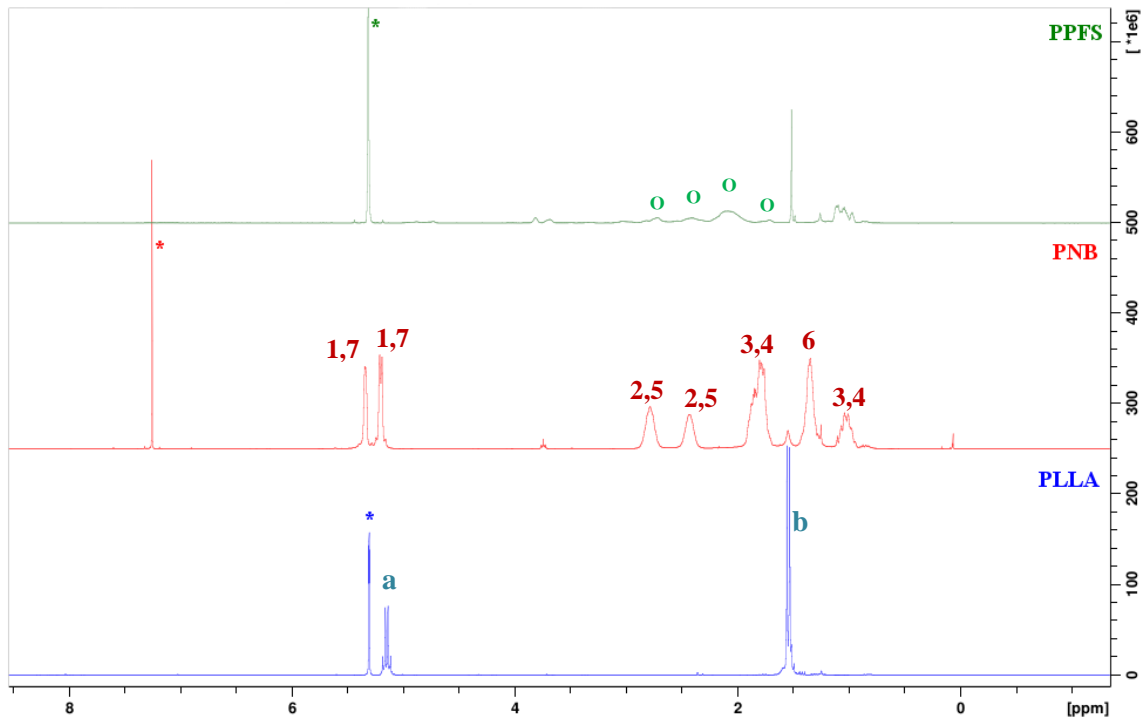
Für die ROP von L-Lactid dienten 1-Pyrenbutanol als Initiator und SIMEs als Katalysator. Innerhalb von 15 min bei Raumtemperatur resultierte PLLA mit einem Molekulargewicht von 18 500 g·mol<sup>-1</sup> und einer relativ engen Molekulargewichtsverteilung von 1.3. Das zugehörige Protonenspektrum zeigte die Verschiebungen des PLLA bei 5.19 (a) und 1.55 (b) ppm, und nach Integration der Signale des Starters 1-Pyrenbutanol bei 8.30-7.86 ppm ließ sich per <sup>1</sup>H-NMR-Endgruppenanalyse auf ein Molekulargewicht von 18800 g·mol<sup>-1</sup> schließen (Abbildung 2-8). Dem Molekulargewicht aus dem Protonenspektrum ist mehr Gewichtung beizufügen, da die GPC-Analyse gegen PS-Standards durchgeführt wird und unterschiedliche Polymere Differenzen im Lösungsmittel- und Adsorptionsverhalten auf der Säule aufweisen. Bei der DSC-Analyse zeigte sich für PLLA ein T<sub>g</sub> von 50°C sowie zwei Schmelzpunkte bei 134 und 144°C mit einem vorangehenden Kristallisationspunkt T<sub>c</sub> bei 110°C. Eine Zersetzung erfolgte laut TGA bei einer T<sub>z</sub> von 305°C.

**Abbildung 2-7:** Mittels ROP, ROMP und ATRP dargestellte Homopolymere PLLA, PNB und PPFS.

Die ROMP von 2-Norbornen mit einem Grubbs-Katalysator zweiter Generation für eine Stunde in THF lieferte das Polymer PNB mit der größten Molekulargewichtsverteilung von 3.6 und einem Molekulargewicht von 17 500 g·mol<sup>-1</sup>. Bei einer <sup>1</sup>H-NMR-Analyse zeigten sich die für PNB typischen Verschiebungen bei 5.36 (1 & 7 *trans*), 5.21 (1 & 7 *cis*), 2.79 (2 & 5 *cis*), 2.43 (2 & 5 *trans*), 1.81 (3 & 4 *trans*), 1.35 (6) und 1.04 (3 &

4 *cis*) ppm (Abbildung 2-8). An Hand der DSC-Analyse des PNB wurde ein  $T_g$  von  $49^\circ\text{C}$  ermittelt, wobei Schmelzpunkte nicht nachzuweisen waren. In Anlehnung an die zugehörige TGA-Messung erfolgte die Zersetzung oberhalb  $460^\circ\text{C}$ .

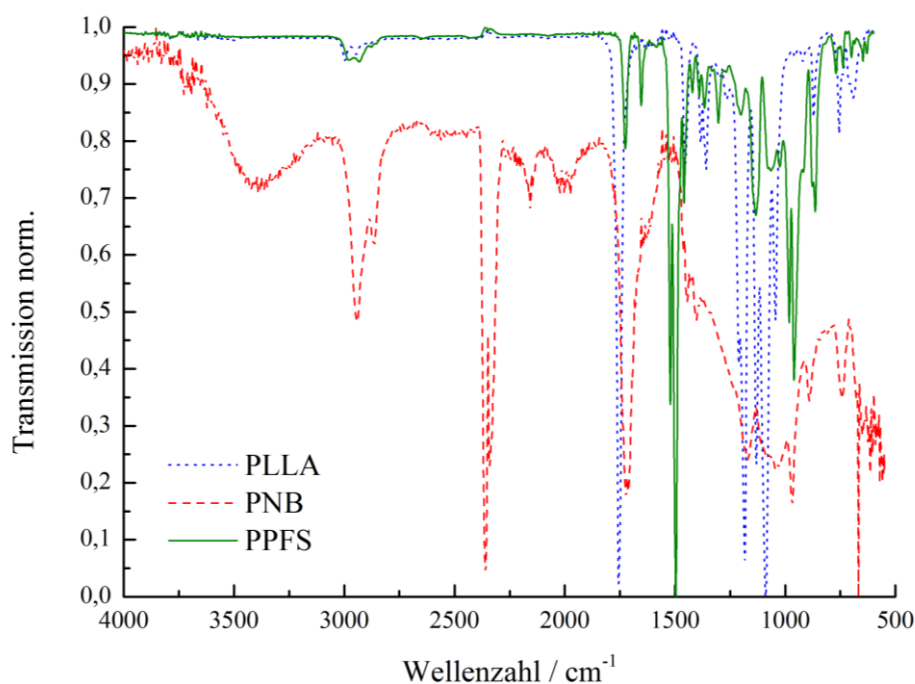
Bei der ATRP von Pentafluorstyrol mit einem Grubbs-Katalysator erster Generation und 2-Bromisobuttersäureethylester als Initiator ergab sich das Polymer PPFS nach 72 h in THF bei einer erhöhten Temperatur von  $55^\circ\text{C}$ . Die Polymerisation lieferte ein Molekulargewicht von  $1\,300\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  mit einem kleinen PDI von 1.2. Verschiebungen des Polymerrückgrats im Protonenspektrum bei 2.74, 2.42, 2.10 und 1.72 ppm sind schwach ausgeprägt ( $^1\text{H}$ , Abbildung 2-8). Zusätzlich lassen sich aber die Fluor-Signale in  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren nachweisen, wodurch sich Verschiebungen von  $-143.1\text{ ppm}$  ( $F_{\text{ortho}}$ ),  $-155.3\text{ ppm}$  ( $F_{\text{para}}$ ) und  $-162.1\text{ ppm}$  ( $F_{\text{meta}}$ ) in einem Intensitätsverhältnis von 2 : 1 : 2 ergeben. Bei der  $^1\text{H}$ -NMR-Endgruppenanalyse ergibt sich ein Molekulargewicht von  $1\,150\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Für PPFS zeigten sich bei thermischen Untersuchungen ein  $T_g$  von  $31^\circ\text{C}$  sowie ein  $T_z$  von  $405^\circ\text{C}$ . Diese Werte liegen deutlich unter literaturbekannten Werten von  $T_g = 77^\circ\text{C}$  und  $T_z = 461^\circ\text{C}$  für ein PPFS-Homopolymer mit einem Molekulargewicht von  $4\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>[133]</sup> Diese Abweichung kann allerdings durch die starke Abhängigkeit des Glasübergangspunktes vom erreichten Molekulargewicht erklärt werden, wie *Jankova et al.* durch eine lineare Abhängigkeit des  $T_g$  von  $M_n$ , mit einem Maximum bei  $101^\circ\text{C}$  oberhalb von  $M_n = 16\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  zeigen konnten.<sup>[133]</sup>



**Abbildung 2-8:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der dargestellten Homopolymere PLLA (300 MHz in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , blau), PNB (300 MHz in  $\text{CDCl}_3$ , rot) und PPFS (700 MHz in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , grün), wobei die Verschiebungen mit den jeweils zugehörigen Protonen in den Homopolymeren gekennzeichnet sind. Der mit einem Stern gekennzeichnete Peak deklariert das jeweilige zur Kalibrierung verwendete Lösungsmittel.

Die dargestellten Homopolymere dienen als Vergleichsmaterialien für die synthetisierten Blockpolymere, beispielsweise bei der dynamisch-mechanischen Analyse und der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (insbesondere der Triblockterpolymere in Kapitel 2.4), sowie NMR-, IR- oder DSC-Untersuchungen.

In nachfolgender Abbildung 2-9 sind die IR-Spektren der Homopolymere PLLA (blau), PNB (rot) und PPFS (grün) gezeigt.



**Abbildung 2-9:** IR-Spektren der dargestellten Homopolymere mit charakteristischen Schwingungen für PLLA (· · ·), PNB (- - -) und PPFS (—).

Charakteristische IR-Banden der Streck ( $\nu$ )- und Deformationsschwingungen ( $\delta$ ) der synthetisierten Homopolymere sind in Tabelle 2-3 zusammengefasst.

**Tabelle 2-3:** Charakteristische Schwingungen, ermittelt mit FT-IR (ATR-Kristall), der Homopolymere PLLA, PNB und PPFS.

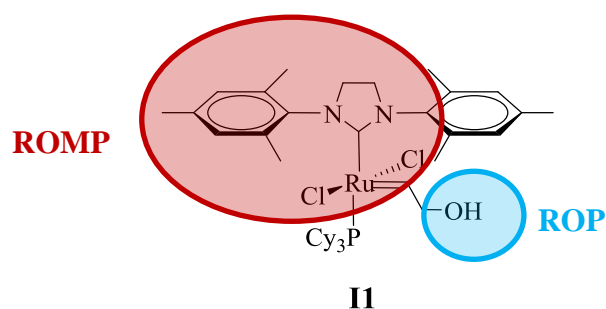
Homopolymer	Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Schwingungstyp
PLLA	2998	$\nu$ (-CH)
	1756	$\nu$ (-C=O Ester)
	1450, 1384-1362	$\delta$ (-CH <sub>3</sub> )
	1084	$\nu$ (-C-O-C Ester)
PNB	2944-2870	$\nu$ (-CH), $\nu$ (-CH <sub>2</sub> )
	1699-1610	$\nu$ (-C=C)
	1487-1193	$\delta$ (-CH <sub>2</sub> )
	964-669	$\delta$ (-CH=CH- <i>trans</i> & <i>cis</i> )
PPFS	2991	$\nu$ (-CH)
	2930, 2852	$\nu$ (-CH <sub>2</sub> )
	1733, 1650	$\nu$ (-C=C Aromaten)
	1520, 1500	$\nu$ (-C=C Aromaten)
	860	$\nu$ (-C-F)

### 2.3.3. Ergebnisse und Diskussion

In dieser Arbeit wurden jeweils die Polymerisationsmechanismen ROMP und ROP sowie ROMP und ATRP miteinander kombiniert. Bei diesen Polymerisationsarten konnten kompatible Reaktionsbedingungen, wie etwa Temperatur und Dauer, eruiert werden. Die dargestellten Diblockcopolymere wurden per Kernresonanzspektroskopie, Größenausschlusschromatographie und Rasterkraftmikroskopie untersucht, um die jeweiligen Charakteristika bestimmen zu können.

#### 2.3.3.1. *Kombination ROMP und ROP*

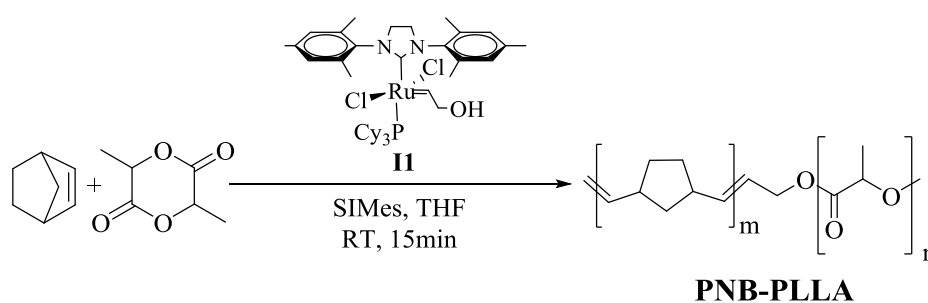
Zunächst wurde das Konzept der Kombination von Ringöffnungsmetathesepolymerisation mit Ringöffnungspolymerisation entwickelt. Beide Polymerisationen laufen lebend ab und sind bezüglich der Reaktionsbedingungen kompatibel. Eine ROP mit einem NHC als Katalysator ist innerhalb von 15 Minuten bei Raumtemperatur abgeschlossen. Anschließend würde die Anzahl an Umesterungen zu stark ansteigen, was zu unerwünscht breiten Molekulargewichtsverteilungen führen würde. ROMPs sind mit diesen schnellen Reaktionszeiten bei Raumtemperatur vereinbar, und beide Polymerisationsarten reagieren selektiv mit den jeweiligen Monomeren. Für die Ringöffnungspolymerisation ist zusätzlich ein Katalysator notwendig. In diesem Fall wurde das NHC SIMes eingesetzt, welches bei Raumtemperatur polymerisieren kann. Für die Kombination von ROMP und ROP wurde Allylalkohol per Ligandenaustausch (LA) an einem Grubbs-Katalysator zweiter Generation immobilisiert, um auf diese Weise den bifunktionellen Linker **II** mit Katalysator- und Initiatorfunktionalitäten zu erhalten (Abbildung 2-10).



**Abbildung 2-10:** Bifunktionaler Katalysator/Initiator **II** zur simultanen Kombination von ROMP und ROP.

Ein großer Überschuss an Allylalkohol führte zu einem vollständigen Austausch am Grubbs-Katalysator zweiter Generation, und durch mehrmaliges Waschen mit eiskaltem Methanol wurde überschüssiger Allylalkohol vom bifunktionalen Katalysator/Initiator entfernt.<sup>[127]</sup> Der LA konnte mittels  $^1\text{H-NMR}$  durch die Verschiebung des Benzyliden-Protons am Ruthenium verfolgt werden, die von 19.08 auf unter 19.00 ppm erfolgte. Auf Grund der freien Rotation des NHC-Liganden ist eine genauere Zuordnung aller auftretenden Peaks nicht möglich.

Im Anschluss wurde mit **II** die simultane ROMP und ROP für 15 Minuten durchgeführt, woraus das Diblockcopolymer PNB-PLLA resultierte (Schema 2-4). Nach der Polymerisationsdauer von 15 min wurde die Reaktion mit Ethylvinylether terminiert und das erhaltene Polymer in kaltem Methanol ausgefällt.



**Schema 2-4:** Darstellung des Diblockcopolymers PNB-PLLA in einer Eintopfsynthese mittels des bifunktionalen Katalysator/Initiator **II**.

Für die Kombination von ROMP und ROP setzte die Arbeitsgruppe um *Jung* und *Weck* ebenfalls einen bifunktionalen Katalysator/Initiator auf Basis eines Grubbs-Katalysators erster Generation ein. In einem ersten Schritt konnte somit ein modifiziertes Norbornen auf der ROMP-aktiven Seite innerhalb von 30 Minuten polymerisiert werden, bevor in einem zweiten Schritt L-Lactid per Ringöffnungs-

polymerisation mit TBD als Katalysator im Zeitraum von einer Stunde angelagert wurde.<sup>[108]</sup> Die inverse Reihenfolge mit ROP als erster Polymerisation und ROMP als zweiten Schritt sowie der parallele Ablauf beider Mechanismen waren entgegen des in dieser Arbeit entwickelten Prozesses nicht möglich. Es wurde nachgewiesen, dass TBD an den Grubbs-Katalysator anlagerte und diesen deaktivierte. Zudem mussten anstelle von katalytischen Mengen an TBD für die ROP von L-Lactid fünf Äquivalente TBD (zu Initiator) eingesetzt werden. Eine Interaktion der hier verwendeten Katalysatoren wurde in den vorangegangenen Studien ausgeschlossen.

Mit dem bifunktionellen Katalysator/Initiator **II** erfolgten drei Tandempolymerisationen hin zu verschiedenen Diblockcopolymeren. Bei der Darstellung von PNB-PLLA **D1** und **D2** wurden jeweils 100 eq Norbornen bzw. L-Lactid eingesetzt, jedoch wurde bei **D2** die eingesetzte Stoffmenge erhöht, wodurch die Ausbeute gesteigert werden konnte (Tabelle 2-4). Laut <sup>1</sup>H-NMR-Analyse liegt das Verhältnis von PNB zu PLLA bei **D1** und **D2** in etwa bei 1:1, wobei sich einige Signale von PNB und PLLA überlagern. Die Verschiebungen des PNB-Blocks liegen bei 5.36, 5.21, 2.81, 2.44, 1.78, 1.35 und 1.01 ppm, die des PLLA-Blocks liegen mit 5.17 und 1.55 ppm größtenteils darunter, weshalb keine genaue Integration der Signale möglich und deswegen keine endgültige Aussage über das Verhältnis der beiden Polymerblöcke zueinander zu treffen ist. Für die Synthese von **D3** kam anstelle von L-Lactid das Monomer Glycolid zum Einsatz, welches zu einem Polymerblock (PGA) mit höherer Polarität führt. Die Ergebnisse der Tandempolymerisationen sind in Tabelle 2-4 zusammengefasst.

**Tabelle 2-4:** Ergebnisse der dargestellten Diblockcopolymeren **D1-D3** durch den bifunktionellen Katalysator/Initiator **II** mit jeweils 100 eq der Monomere NB und L-Lactid/Glycolid. **II** : SIMes = 1 : 1-2.

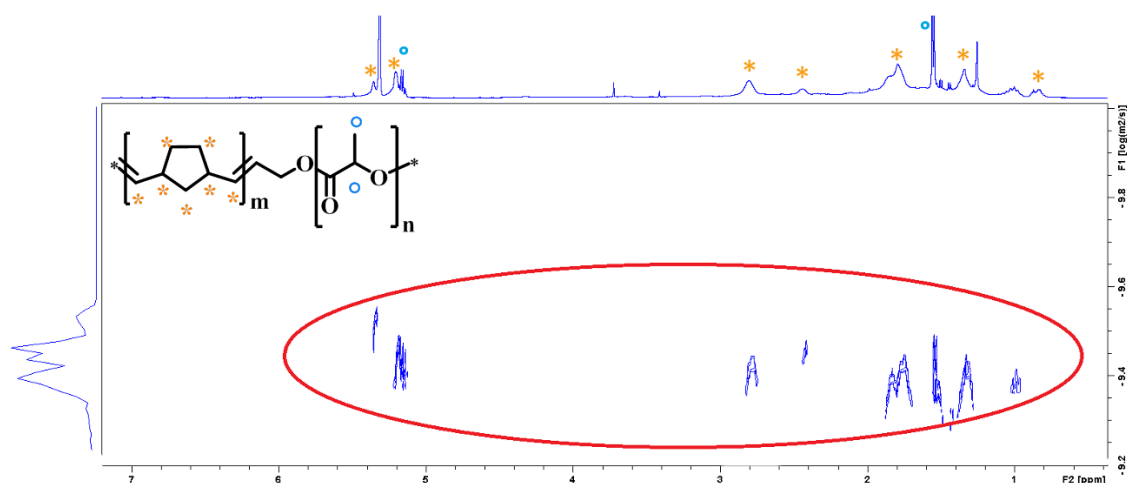
	<b>Polymer</b>	<b>Ausbeute [g]</b>	<b>M<sub>n</sub> [g·mol<sup>-1</sup>]</b>	<b>M<sub>w</sub> [g·mol<sup>-1</sup>]</b>	<b>PDI</b>
<b>D1</b>	PNB-PLLA	0.030	—	—	—
<b>D2</b>	PNB-PLLA	0.087	2 400	5 900	2.4
<b>D3</b>	PNB-PGA	0.175	1 600	3 900	2.5

Bei **D3** ergab sich ein relativ geringes Molekulargewicht, obwohl die gleichen Stoffmengen wie beim Diblockcopolymer **D2** eingesetzt wurden. Dieses Ergebnis lässt sich damit begründen, dass Glycolid eventuell langsamer von SIMes polymerisiert wird als L-Lactid. Auch entsteht nach der Polymerisation von Norbornen mit Glycolid ein



Diblockcopolymer, welches schwer löslich ist. Obwohl die Synthese in THF durchgeführt wurde, besitzt **D3** nach dem Fällen eine zu geringe Löslichkeit, um auswertbare Analysen generieren zu können. Auch andere Lösungsmittel wie etwa DCM, Toluol oder Aceton sowie Mischungen der Lösungsmittel brachten keine Verbesserung. Die GPC- und NMR-Analysen wurden jeweils in THF mit dem löslichen Bestandteil des Diblockcopolymers durchgeführt, was die abweichenden Ergebnisse mit dem geringen Molekulargewicht beziehungsweise dem unvollständigen NMR-Spektrum, bei dem neben PNB kaum das Signal von PGA bei 4.8 ppm erkennbar ist, erklären kann.

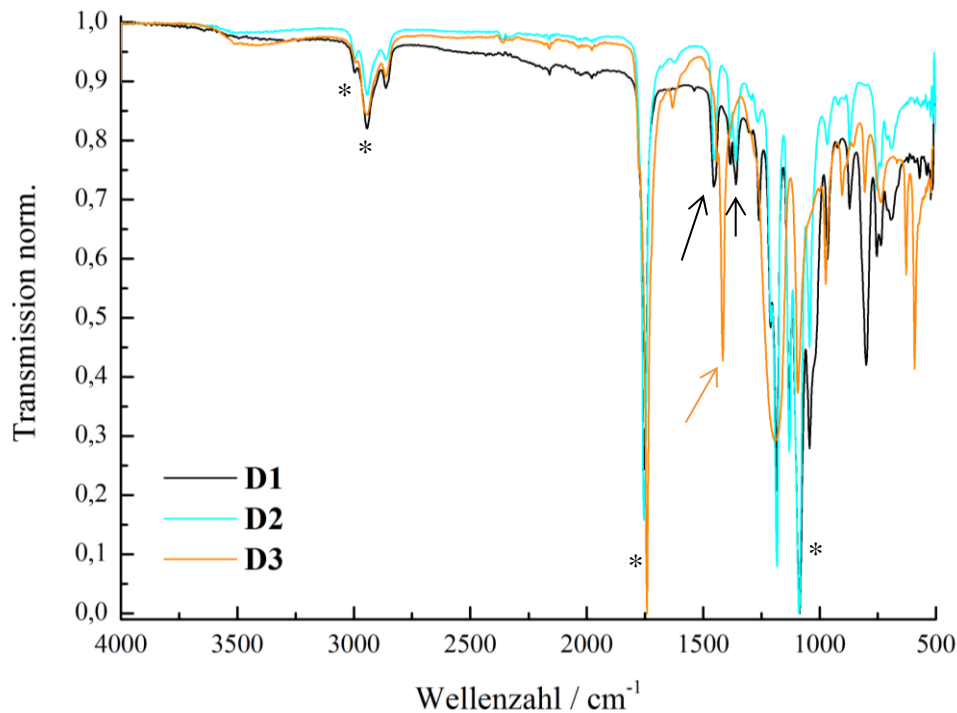
Für **D1** ließ sich aus dem erhaltenen Material auf Grund der geringen Menge kein Molekulargewicht durch GPC bestimmen, allerdings wurde das Vorhandensein des Diblockcopolymers mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Die Verschiebungen konnten eindeutig den jeweiligen Blöcken PNB und PLLA zugewiesen werden. DOSY-NMR verknüpft Diffusionskoeffizienten mit Protonensignalen und konnte hier als Beweis für die kovalente Verknüpfung der beiden Polymerblöcke untereinander verwendet werden (Abbildung 2-11). Auch IR- (Abbildung 2-12) sowie AFM-Untersuchungen (Abbildung 2-14) weisen auf entstandenes Diblockcopolymer hin.



**Abbildung 2-11:** DOSY-Spektrum von **D2** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (500 MHz). Der rot umrandete Bereich umfasst die Signale der beiden Polymerblöcke, die eine gleiche Diffusionskonstante aufweisen, wodurch ihre kovalente Verknüpfung bestätigt wird.

Das DOSY-Spektrum von PNB-PLLA **D2** in Abbildung 2-11 zeigt deutlich, dass die Diffusionskonstanten der beiden Polymerblöcke den gleichen Wert aufweisen, die Verschiebungen sowohl des PNB(\*)- als auch des PLLA(°)-Blocks zeigen sich auf einer

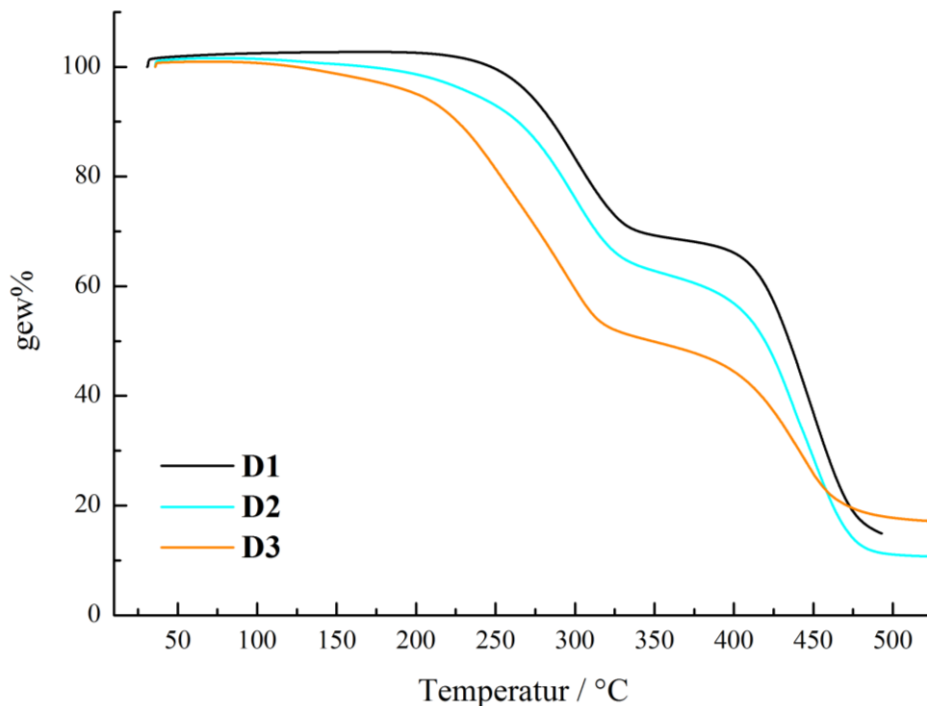
Höhe. Daraus lässt sich schließen, dass beide Blöcke kovalent miteinander verknüpft sind und neben dem gewünschten Diblockcopolymer nicht die Homopolymere PNB oder PLLA entstanden sind. Diese würden auf Grund der voneinander abweichenden Molekulargewichte und der unterschiedlichen räumlichen Konformation im Lösungsmittel andere Diffusionskonstanten aufweisen, die sich deutlich vom Diblockcopolymer unterscheiden würden.



**Abbildung 2-12:** Normierte IR-Spektren der Diblockcopolymere **D1** (schwarz), **D2** (türkis) und **D3** (orange). Die Signale zeigen deutliche Peaküberschneidungen bei den PNB- und PLLA-Blöcken und sind jeweils mit einem \* markiert. Zusätzlich zeigt der orange Pfeil eine charakteristische Deformationsschwingung für den PGA-Block von **D3**.

Abbildung 2-12 zeigt die IR-Spektren der mittels ROMP/ROP dargestellten Diblockcopolymere **D1** – **D3**. Bei allen drei Polymeren sind die  $-\text{CH}$  sowie  $-\text{CH}_2$  Streckschwingungen zwischen  $2995\text{--}2860\text{ cm}^{-1}$ , die  $-\text{C}=\text{O}$  Streckschwingungen bei  $1743\text{ cm}^{-1}$  und die  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$  (Polyester) Streckschwingungen bei  $1089\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen (alle mit \* markiert). Der Unterschied zwischen den Polyesterblöcken PLLA und PGA der Diblockcopolymere wird darin deutlich, dass **D1** und **D2**  $-\text{CH}_3$  Deformationsschwingungen des PLLA-Blocks bei  $1450$  und  $1384\text{ cm}^{-1}$  aufweisen (schwarze Pfeile), wohingegen **D3** bei  $1417\text{ cm}^{-1}$  die  $-\text{COOC}$  (Polyester) Deformationsschwingung zeigt (orange Pfeile).<sup>[134]</sup>

In den dargestellten Diblockcopolymeren **D1** – **D3** konnten mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse zwei Abbaustufen beobachtet werden (Abbildung 2-13), die den jeweiligen Polymerblöcken<sup>[135-136]</sup> PNB und PLLA/PGA zuzuweisen sind.

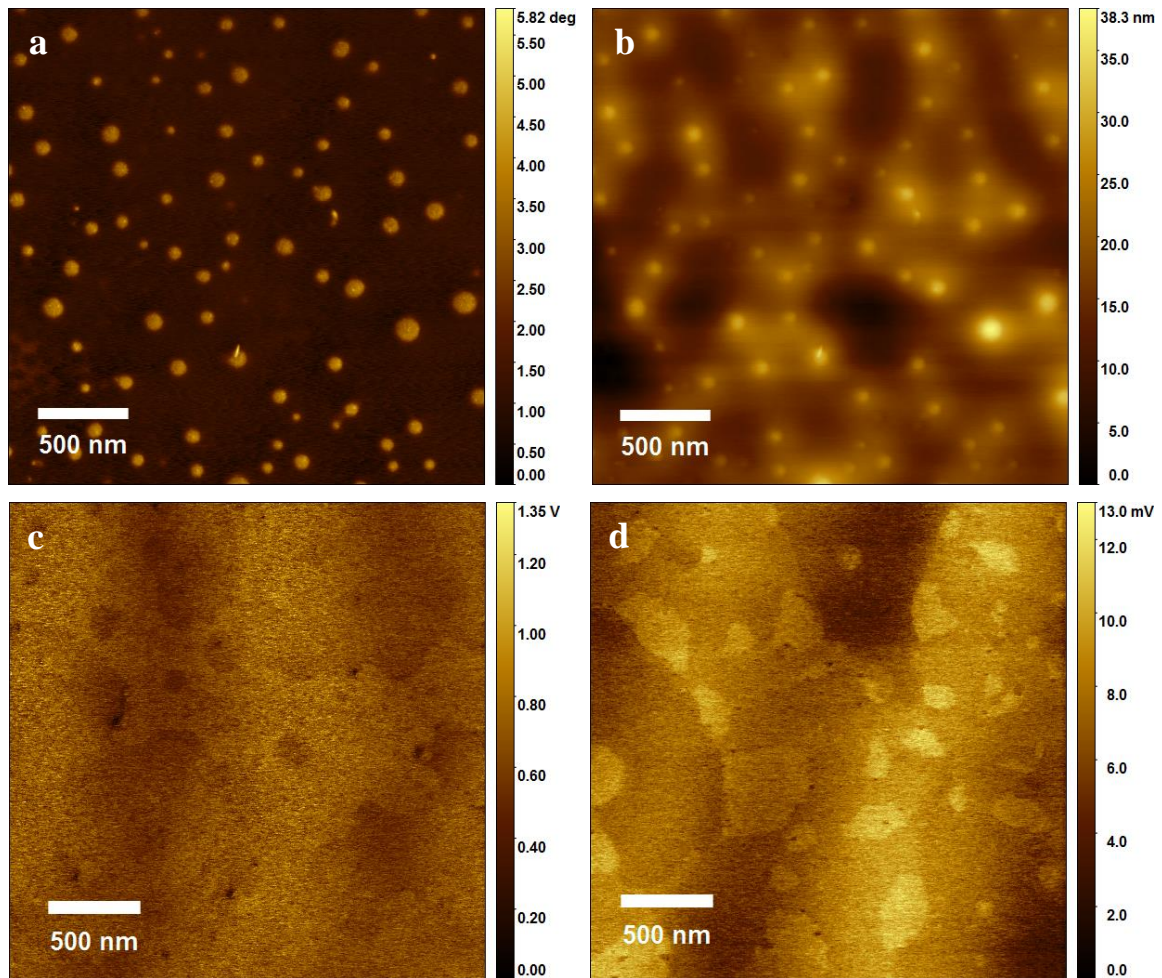


**Abbildung 2-13:** TGA-Kurven der Diblockcopolymeren **D1** (schwarz), **D2** (türkis) und **D3** (orange), gemessen unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei einer Heizrate von 10 K·min<sup>-1</sup>.

Bei **D1** und **D2** entspricht die erste Stufe bei 300°C (**D1**) und 298°C (**D2**) der Zersetzung des PLLA-Blocks und geht mit einem Gewichtsverlust von 34 % (**D1**) beziehungsweise 39 % (**D2**) einher, was als Richtwerte für die jeweiligen Massenanteile des PLLA-Blocks im Diblockcopolymer angesehen werden kann. Die zweite Zersetzungsstufe mit einem Wendepunkt bei 450°C (**D1**) und 437°C (**D2**) ist dem PNB-Block zuzuschreiben und beinhaltet Gewichtsverluste bei **D1** von 54 % und bei **D2** von 52 %. An Hand der TGA-Analyse konnte so ein Verhältnis der beiden Blöcke PNB und PLLA von ~ 1.5:1 bestimmt werden, konform zu den <sup>1</sup>H-NMR-Analysen. Bei **D3** findet die Zersetzung des PGA-Blocks bei 295°C mit einem Gewichtsverlust von 50 % statt, sowie die Abbaustufe des PNB-Blocks mit einem Gewichtsverlust von 34 % bei 446°C, resultierend in einem Blockverhältnis von PNB : PGA ~ 1 : 1.5.

Weiterhin erfolgte die Charakterisierung der Diblockcopolymeren mit dynamischer Differenzkalorimetrie. Generell kann bei Polymerblends an Hand der Glasübergangstemperaturen T<sub>g</sub> festgestellt werden, ob die unterschiedlichen Polymere mischbar,

kompatibel (partiell mischbar) oder unverträglich (nicht mischbar) sind. In einem Einphasensystem tritt üblicherweise eine breite Glasübergangsregion auf, die sich zwischen den Glasübergängen der Homopolymere befindet. In kompatiblen Blends können mehrere  $T_g$ -Werte bestimmt werden, die sich in Abhängigkeit von der Blendzusammensetzung befinden. Unverträgliche Polymermischungen zeigen Glasübergänge entsprechend der jeweiligen Homopolymere.<sup>[137-138]</sup> Die untersuchten Diblockcopolymere **D2** und **D3** zeigten bei der DSC-Analyse jedoch keine Glasübergangstemperaturen, obwohl bei den Homopolymeren Glasübergänge für PNB bei 49°C und für PLLA bei 50°C detektiert wurden. Auch eine Variation der Heizrate zur Verstärkung des Wärmeflussignals mit der Änderung der Wärmekapazität während des Glasübergangs brachte keinen Erfolg, obwohl höhere Heizraten eine größere Sensitivität bei geringem Rauschen mit sich bringen.<sup>[139]</sup> Eine mögliche Erklärung liegt darin begründet, dass auf Grund gestörter Packungsparameter sich die Polymerblöcke gegenseitig beeinflussen und definierte thermische Übergänge verhindern. Das bedeutet, dass trotz der Inkompatibilität der unterschiedlichen Polymerblöcke nicht immer eine definierte Mikrophasenseparation auftritt, sondern Mischphasen auftreten, in denen der Einfluss der Temperatur auf das Verhalten der Polymerblöcke nicht gemessen werden kann. Lediglich bei **D1** zeigten sich die thermischen Übergänge von PLLA mit einem  $T_g$  bei 49°C, einem  $T_c$  bei 100°C und zwei Schmelzpunkten  $T_m$  bei 134°C und 142°C. Der  $T_g$  von PNB liegt im selben Bereich wie der von PLLA und ist auf Grund dessen nicht separat detektierbar.



**Abbildung 2-14:** AFM-Aufnahmen von PNB-PLLA **D1**, aufgetropft auf Siliziumwafer aus Toluol, mit einer durchschnittlichen Mizellgröße von a)  $25 \pm 8$  nm (Phasenbild) und b)  $26 \pm 3$  nm (Topographie), sowie von PNB-PLLA **D2** c) Elastizitätsmodul und d) Adhäsion verschiedener Bereiche.

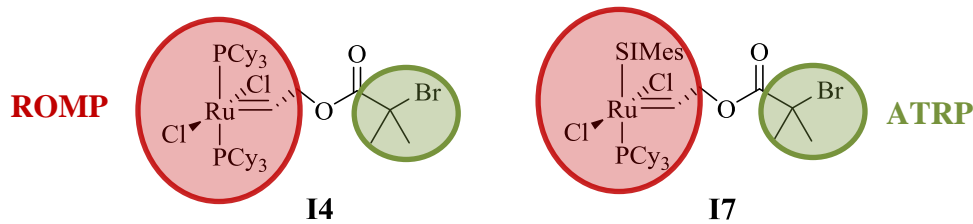
Für Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie wurden Lösungen der Diblockcopolymeren aus Toluol auf Siliziumwafer aufgetropft. Die Ergebnisse von **D1** sind in Abbildung 2-14 zu sehen. Es zeigt sich, dass eine Phasenseparation der beiden unterschiedlichen Blöcke auftritt und sich Mizellen bilden. Die Größenordnung der sphärischen Mizellen um 25 nm aus Abbildung 2-14 a) und b) stimmt sowohl aus dem Phasenbild als auch der Untersuchung der Topographie überein. Insbesondere die Ergebnisse aus dem Phasenbild beweisen die Phasenseparation der beiden Polymerblöcke PNB und PLLA, da ein definierter Übergang zwischen den beiden Phasen zu beobachten ist. Im Gegensatz dazu zeigen sich beim Diblockcopolymer PNB-PLLA **D2** keine mizellenförmigen Strukturen, aber dennoch phasenseparierte Bereiche des PNB- und des PLLA-Blocks, ersichtlich in Abbildung 2-14 c) und d). Diese Unterschiede in der Phasenseparation von **D1** und **D2** sind darauf zurückzuführen, dass wahrscheinlich unterschiedliche Molekulargewichte und daraus

folgend andere mechanische Eigenschaften der beiden Diblockcopolymeren vorlagen (keine GPC-Ergebnisse von **D1**) und somit die Anordnung von PNB und PLLA differierte.

### 2.3.3.2. Kombination ROMP und ATRP

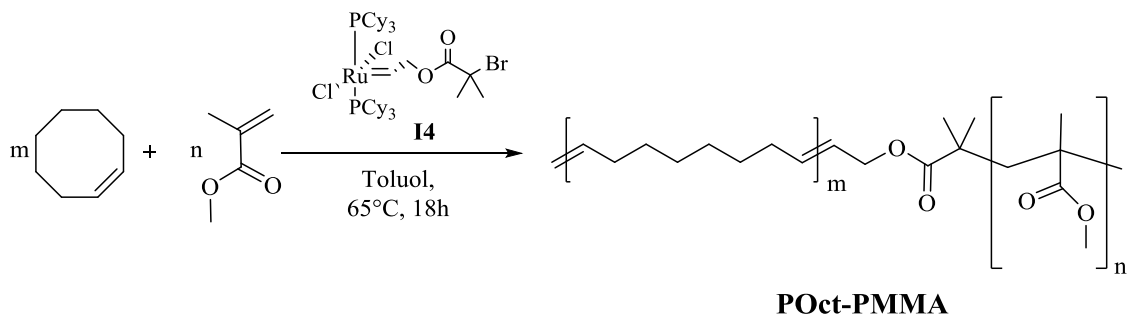
Neben ROP eignet sich auch die ATRP als kontrolliert radikalische Polymerisation zur Kombination mit ROMP. Bei der ATRP wird die Konzentration der freien radikalischen Kettenenden durch einen Gleichgewichtsprozess limitiert. Dies wird durch die Bildung einer inaktiven, sogenannten schlafenden Spezies realisiert, die mit Hilfe eines Katalysators, wie etwa  $\text{Cu(I)Br/Cu(II)Br}_2$ , aus der aktiven, radikalischen Spezies und Reduktion von  $\text{Cu(II)}$  zu  $\text{Cu(I)}$  gebildet wird. Das Gleichgewicht befindet sich dabei auf der Seite der inaktiven Spezies. Neben Kupferkomplexen wurde dieses Konzept des ATRP-Gleichgewichts auch mit Komplexen von Ruthenium, Nickel, Palladium, Rhodium und Eisen entwickelt. In den 1990er Jahren erfolgte die Ausweitung des Konzepts der radikalischen Atomtransferpolymerisation auf Grubbs-Katalysatoren, die dafür eine hohe katalytische Aktivität aufwiesen.<sup>[132,140]</sup> Die Kombination von ROMP und ATRP haben bereits *Bielawski et al.* mit einem kleinen Molekül als Linker durchgeführt.<sup>[105]</sup> Dabei wurde Allyl-2-brom-2-methylpropanoat durch Ligandenaustausch an einem Grubbs-Katalysator erster Generation immobilisiert, welcher dann simultan 1,5-Cyclooctadien und Methylmethacrylat polymerisiert hat. Auf dieses Konzept der simultanen Polymerisation von unterschiedlichen Monomeren sollte in dieser Arbeit durch die Kombination ROMP/ATRP mit der Ausweitung auf weitere Monomere aufgebaut werden, um beispielsweise fluorophile Blöcke mit in Blockpolymere einbauen zu können.

Zu diesem Zweck wurde Allyl-2-brom-2-methylpropanoat sowohl an einem Grubbs-Katalysator erster Generation als auch an einem zweiter Generation immobilisiert (Abbildung 2-15). Die Ligandenaustausche wurden mit einem Überschuss an Allyl-2-brom-2-methylpropanoat in Benzol durchgeführt, um auch hier eine vollständige Immobilisierung an den Grubbs-Katalysatoren zu erreichen. Im Gegensatz zum Ligandenaustausch am Grubbs-Katalysator erster Generation bei Raumtemperatur für 1 h wurde der Ligandenaustausch am Grubbs-Katalysator zweiter Generation bei erhöhter Temperatur ( $40^\circ\text{C}$ ) für 3 h vollzogen, um einen vollständigen Austausch zu gewährleisten. Anschließend folgte die Aufreinigung durch Waschen des Rückstands mit eiskaltem Methanol, um überschüssiges Allyl-2-brom-2-methylpropanoat zu entfernen. Der LA konnte mittels  $^1\text{H-NMR}$  durch die Verschiebung des Benzyliden-Protons am Ruthenium verfolgt werden, wobei eine Verschiebung von 19.09 ppm ( $1^{\text{st}}$  Grubbs) bzw. 19.08 ppm ( $2^{\text{nd}}$  Grubbs) auf 18.90 ppm zu beobachten war.



**Abbildung 2-15:** Komplexe **I4** und **I7** für die simultane Kombination von ROMP/ATRP.

*Bielawski* et al. verwendeten den Grubbs-Katalysator erster Generation, da dieser neben ROMP auch für die ATRP geeignet ist, wodurch die Verwendung eines weiteren Katalysators hinfällig wurde.<sup>[105,132]</sup> Der Ligand –PCy<sub>3</sub> spielt dabei eine wichtige Rolle, da er für die Abstraktion des Bromids und somit die Erzeugung der aktiven Spezies für ATRP zuständig ist.<sup>[132]</sup> Es liegt nahe, dass aus diesem Grund der Grubbs-Katalysator erster Generation besser für die Kombination ROMP/ATRP geeignet ist als der Grubbs-Katalysator zweiter Generation, weswegen die beiden direkt miteinander verglichen wurden. Die Tandempolymerisationen von **I4** und **I7** erfolgten mit jeweils 45 eq *cis*-Cycloocten und MMA in Toluol (Schema 2-5), die Ausfällung der dargestellten Diblockcopolymer erfolgte stets in kaltem Methanol.



**Schema 2-5:** Simultane ROMP/ATRP mit dem Komplex **I4** zur Darstellung des Diblockcopolymers POct-PMMA **D4**.

Bei dem Vergleich der beiden Grubbs-Katalysatoren zeigte sich, dass der bifunktionelle Katalysator/Initiator **I4** mit dem Grubbs-Katalysator erster Generation eine höhere Ausbeute des Diblockcopolymers **D4** liefert und höhere Molekulargewichte erhalten werden (Tabelle 2-5). Zusätzlich wurde bei dieser Tandempolymerisation annähernd das bei vollständigem Umsatz maximal zu erreichende Molekulargewicht von 9465 g·mol<sup>-1</sup> erreicht. Mit dem bifunktionellen Komplex **I7** hingegen wurde das Diblockcopolymer POct-PMMA **D7** mit sehr niedrigen Molekulargewichten und daraus



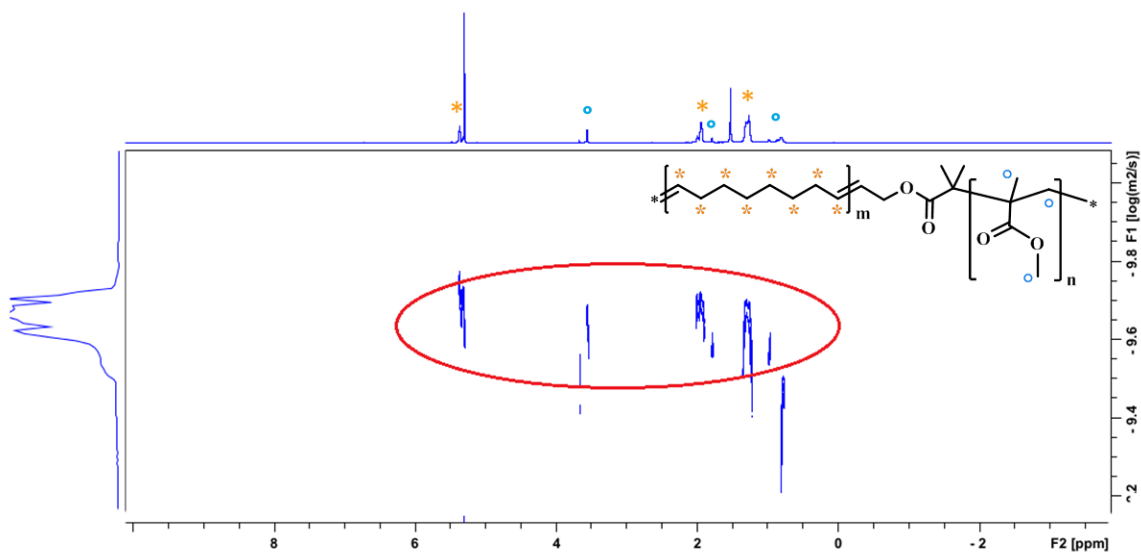
folgend mit wenigen Wiederholungseinheiten im Polymer erhalten. Die Ausbeute ist mit 80 mg sehr gering.  $^1\text{H-NMR}$ -Analysen von **D7** lassen schlussfolgern, dass hauptsächlich Poly(octen) in das Polymergerüst eingebaut wurde, da die Verschiebungen des POct-Blocks bei 5.39, 1.96 und 1.33 ppm liegen. Ein Wachstum von PMMA erfolgte kaum, was auf Grund des Verhältnisses der Signale von PMMA bei 3.59, 1.81 und 1.55 ppm zu POct bei ungefähr 1 : 12 geschlussfolgert wurde, obwohl die Monomere in gleichen Äquivalenten eingesetzt wurden. Diese Erkenntnisse sind auf die Substitution des  $-\text{PCy}_3$ -Liganden durch den weniger ATRP-aktiven  $-\text{SIMes}$ -Liganden zurückzuführen. Die erlangten Molekulargewichtsverteilungen von **D4** und **D7** von 2.1 bzw. 1.7 liegen in einem typischen Bereich für Polymere, die mittels ROMP dargestellt wurden.<sup>[141]</sup>

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass die simultane Kombination von ROMP und ATRP mit Grubbs-Katalysatoren erster Generation mit besseren Resultaten durchzuführen ist, weswegen in nachfolgenden Untersuchungen immer Grubbs-Katalysatoren erster Generation für die parallele Tandempolymerisation von ROMP und ATRP eingesetzt wurden. Dies liegt in Übereinstimmung mit den Resultaten von *Bielawski et al.*, die im Jahr 2000 als erste Gruppe die simultane Kombination von ROMP und ATRP an einem Grubbs-Katalysator erster Generation vorgestellt und dabei den Beitrag von  $-\text{PCy}_3$  zur ATRP ansatzweise untersucht hatten.<sup>[105]</sup> Nach der Zugabe von freiem  $-\text{PCy}_3$  zusätzlich zum bifunktionellen Katalysator/Initiator waren die Copolymerisationsraten von ROMP und ATRP fast identisch und vergleichbar mit den Raten der Homopolymerisationen. Ihre dargestellten Diblockcopolymeren PBD-PMMA wiesen nach unterschiedlichen Polymerisationszeiten Molekulargewichte zwischen  $9\,000 - 20\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  und Molekulargewichtsverteilungen von 1.5 – 1.6 auf. An Hand monomodaler Verteilungen bei GPC-Untersuchungen konnte das Vorhandensein von Homopolymeren ausgeschlossen werden.

**Tabelle 2-5:** Ergebnisse der dargestellten Diblockcopolymeren **D4** und **D7** für 18 h bei  $65^\circ\text{C}$  in Toluol mit den Komplexen **I4** beziehungsweise **I7** mit jeweils 45 eq der Monomere cOct und MMA.

	Polymer	Ausbeute [g]	$M_n$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$M_w$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	PDI
<b>D4</b>	POct-PMMA	0.230	9 400	19 900	2.1
<b>D7</b>	POct-PMMA	0.080	1 900	3 200	1.7

Im Folgenden ist das DOSY-Spektrum des Diblockcopolymers POct-PMMA **D4** gezeigt (Abbildung 2-16). Darin wird deutlich, dass die Signale der beiden Polymerblöcke denselben Diffusionskoeffizienten aufweisen, wodurch die kovalente Verknüpfung des POct- mit dem PMMA-Block nachgewiesen wurde. Das „Verschmieren“ der Signale tritt insbesondere bei Polymeren auf Grund der Mittelung des Abfalls der Signalintensitäten bei der Diffusion über eine gewisse Zeitskala häufiger auf, ist aber kein Nachteil bezüglich der Interpretation der Spektren.



**Abbildung 2-16:** DOSY-Spektrum von POct-PMMA **D4** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 500 MHz. Die rote Umrandung markiert denselben Diffusionskoeffizienten für beide Polymerblöcke.

Nachdem das Konzept für die Kombination ROMP/ATRP an Grubbs-Katalysatoren erster Generation erfolgreich mit *cis*-Cycloocten und MMA eingeführt wurde, wurden in den weiteren Polymerisationen fluorophile Monomere, wie etwa Pentafluorstyrol, für die ATRP eingesetzt. Damit wurde ermöglicht, dass neben einem hydrophoben Block (PNB) auch ein fluorophiler Block in das entstehende Diblockcopolymer eingebaut werden konnte.<sup>[59]</sup>

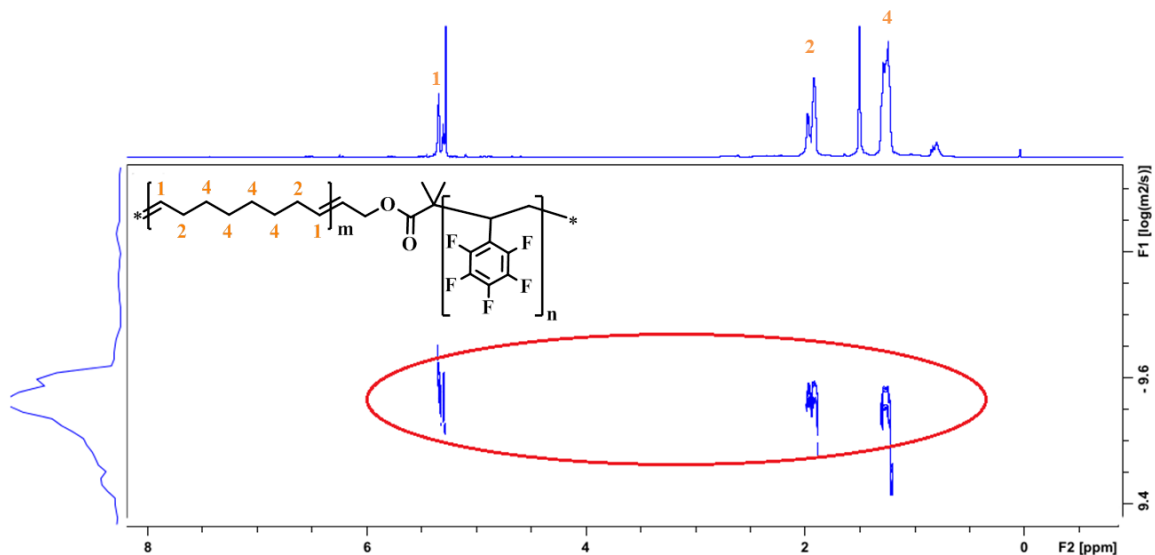
Da die ATRP von Pentafluorstyrol im Gegensatz zu MMA generell langsamer abläuft, wurden verschiedene Polymerisationszeiten untersucht.<sup>[133,142]</sup> Des Weiteren wurde zu THF als Lösungsmittel gewechselt, da dieses für fluorophile Monomere/Polymere und die restlichen Polymerblöcke am besten geeignet ist.<sup>[133]</sup>

**Tabelle 2-6:** Ergebnisse der in THF dargestellten Diblockcopolymeren **D5** und **D6** mittels des bifunktionellen Katalysator/Initiator **I4** mit jeweils 45 eq der Monomere cOct und PFS.

Polymer		Reaktionszeit [h]	Ausbeute [g]	$M_n$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_w$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	PDI
<b>D5</b>	POct-PPFS	24	0.150	2 400	5 500	2.2
<b>D6</b>	POct-PPFS	68	0.200	4 600	8 800	1.9

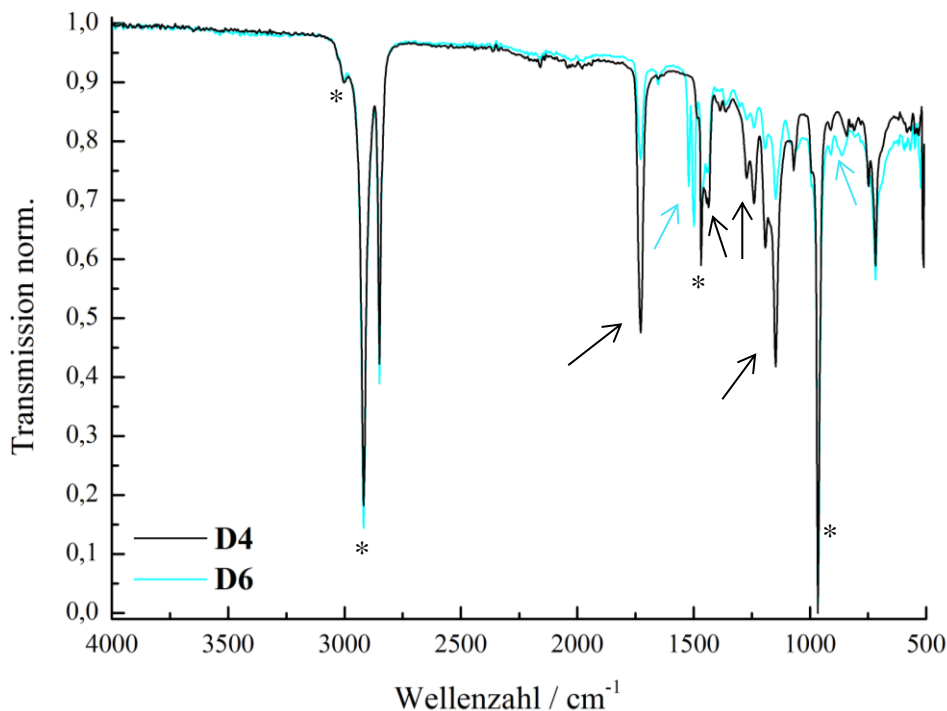
Es zeigt sich, dass die simultane ROMP/ATRP mit jeweils 45 eq der Monomere *cis*-Cycloocten und Pentafluorstyrol bei längeren Polymerisationszeiten von mehr als zwei Tagen bessere Ausbeuten mit höheren Molekulargewichten liefert (Tabelle 2-6). Das Diblockcopolymer POct-PPFS **D6** weist entsprechend der Erwartungen bei einer mehr als zweieinhalbfachen Polymerisationsdauer ein fast doppelt so hohes Molekulargewicht wie **D5** auf. Beide Molekulargewichtsverteilungen von 2.2 (**D5**) und 1.9 (**D6**) liegen im Bereich von Metathesepolymerisationen und ATRPs mit fluorophilen Monomeren.<sup>[133,141]</sup> Auch auf Grund unterschiedlicher Initiierungsgeschwindigkeiten fällt die Molekulargewichtsverteilung bei der Kombination von mehreren Mechanismen breiter aus.

Die Entstehung des PPFS-Blocks ist über <sup>19</sup>F-NMR-Analysen nachweisbar. Es treten typische Verschiebungen des Poly(pentafluorstyrol)s bei -143.1 (F<sub>ortho</sub>), -155.3 (F<sub>para</sub>) und -162.1 (F<sub>meta</sub>) ppm im Verhältnis 2 : 1 : 2 als breite Signale auf, wohingegen die Verschiebungen des Monomers Pentafluorstyrol bei -144.5, -159.1 und -164.4 ppm liegen und scharfe Signale darstellen.<sup>[143]</sup>



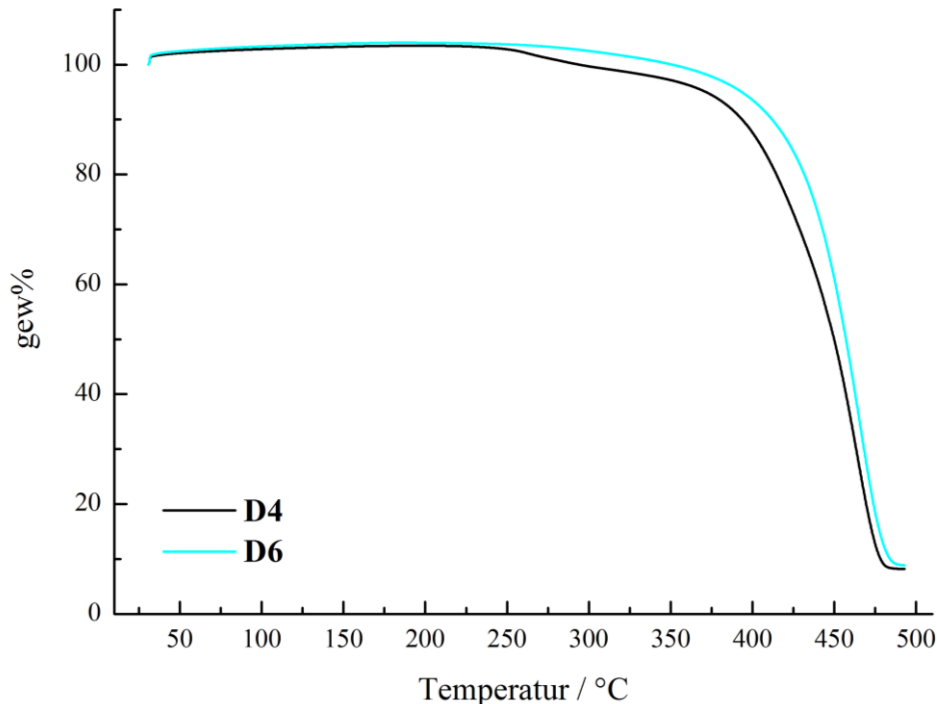
**Abbildung 2-17:** DOSY-Spektrum von POct-PPFS **D5** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (500 MHz). Es wird ein Diffusionskoeffizient für die beiden Polymerblöcke gefunden, was mit der rot markierten Fläche gezeigt wird.

In Abbildung 2-17 ist das DOSY-Spektrum von **D5** dargestellt. Darin sind nur die Diffusionskoeffizienten des POct-Blocks zu erkennen, von den <sup>1</sup>H-Verschiebungen des PPFS-Blocks bei 2.73, 2.41 und 1.83 ppm sind keine Signale im DOSY ersichtlich. Im Protonenspektrum sind die Verschiebungen des PPFS-Blocks jedoch mit schwachen Intensitäten vorhanden. Da im DOSY allerdings auch keine Signale mit anderem Diffusionskoeffizient bei diesen Signalen von 2.73, 2.41 und 1.83 ppm erscheinen, kann von einer kovalenten Verknüpfung der beiden Blöcke ausgegangen werden. <sup>19</sup>F-Diffusionsspektren ließen sich mit den in dieser Arbeit dargestellten Blockpolymeren nicht messen.



**Abbildung 2-18:** IR-Spektren von POct-PMMA **D4** (schwarz) und POct-PPFS **D6** (türkis). Die Signale zeigen deutliche Peaküberschneidungen bei den POct-Blöcken und sind jeweils mit einem \* markiert. Zusätzlich zeigen die schwarzen Pfeile Charakteristika des PMMA-Blocks von **D4** sowie die türkisen Pfeile typische Schwingungen des PPFS-Blocks von **D6**.

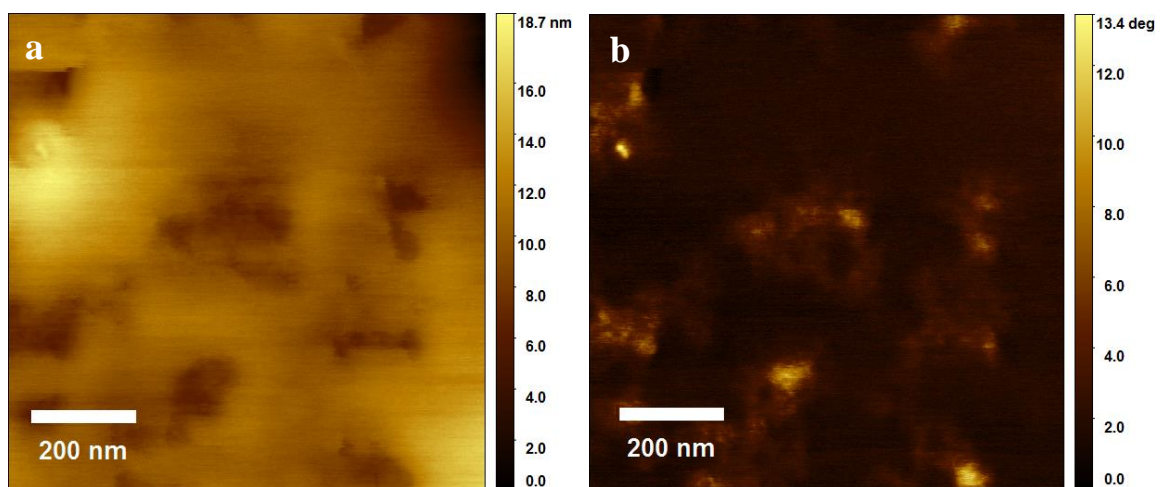
Die in Abbildung 2-18 dargestellten IR-Spektren von **D4** und **D6** zeigen die Übereinstimmungen des POct-Blocks der beiden Diblockcopolymeren im Bereich der =CH ( $3004\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{-CH}_2$  ( $2920, 2850\text{ cm}^{-1}$ ) Streckschwingungen sowie der  $\text{-CH}$  ( $1467\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{-CH=CH}$  ( $962\text{ cm}^{-1}$ ) Deformationsschwingungen (alle mit \* markiert). Bei **D4** sind eindeutig die Banden der  $\text{-C=O}$  ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{-C-O-C}$  ( $1276, 1147\text{ cm}^{-1}$ ) Streckschwingungen sowie  $\text{-CH}_3$  ( $1467, 1386\text{ cm}^{-1}$ ) Deformationsschwingungen des PMMA-Blocks erkennbar, gekennzeichnet mit den schwarzen Pfeilen. Im Gegensatz dazu weist **D6** charakteristische aromatische  $\text{-C=C}$  Streckschwingungen des PPFS-Blocks auf, die im Wellenzahlbereich von  $1655 - 1500\text{ cm}^{-1}$  liegen, und eine zusätzliche Bande bei  $858\text{ cm}^{-1}$  auf, die  $\text{-C-F}$  Streckschwingungen zuzuordnen ist (jeweils mit den türkisen Pfeilen kenntlich gemacht).<sup>[134]</sup>



**Abbildung 2-19:** TGA-Kurven von POct-PMMA **D4** (schwarz) und POct-PPFS **D6** (türkis), gemessen unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei einer Heizrate von 10 K·min<sup>-1</sup>.

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse von **D4** und **D6** sind in Abbildung 2-19 dargestellt. Bei POct-PMMA **D4** (schwarze Kurve) treten zwei Abbaustufen auf, die mit 263°C und 5 % Masseverlust dem PMMA-Block zuzuordnen sind, sowie bei 465°C und 90 % Masseverlust dem POct-Block. Dies entspricht nicht den genauen Verhältnissen im Diblockcopolymer, da beide Polymerblöcke in etwa den gleichen Massenanteil stellen sollten. Jedoch fällt in der Kurve der vergleichsweise flache Abfall bei der Zersetzung auf, wodurch die einzelnen Abbaustufen ineinander übergehen und somit die absoluten Werte des Masseverlusts verloren gehen. Für POct-PPFS **D6** (Abbildung 2-19, türkise Kurve) sind keine zwei separaten Zersetzungsstufen ersichtlich, sondern nur eine Abbaustufe mit einem Wendepunkt bei 466°C, was auf die fast einheitlichen Zersetzungstemperaturen  $T_z = 465^\circ\text{C}$  für den POct-Block und  $T_z = 461^\circ\text{C}$  für den PPFS-Block zurückzuführen ist. Diese Zersetzungstemperaturen des PPFS-Blocks befinden sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Jankova* und *Hvilsted*, die PS-PPFS Diblockcopolymere mit den jeweiligen Homopolymeren verglichen haben.<sup>[133]</sup> Für PS und PPFS fanden sie 404°C bzw. 461°C als Zersetzungstemperaturen und für ein vergleichbares Diblockcopolymer PS-PPFS 423°C mit einer einzigen Zersetzungsstufe, das mit seiner thermischen Stabilität somit zwischen den Abbaukurven der Homopolymere lag. Nur in einer homogenen Mischung

aus PS- und PPFS-Homopolymeren konnten zwei separate Zersetzungsstufen festgestellt werden. Die hohe thermische Stabilität insbesondere des PPFS-Blocks wird dabei durch die stereospezifische Kontrolle während der ATRP erreicht. Bei der Charakterisierung von **D4** und **D6** mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie konnten keine thermischen Übergänge beobachtet werden, obwohl eine Variation der Heiz- und Kühlraten von  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  auf  $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , sowie auf  $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  Heizrate mit einhergehender  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  Kühlrate durchgeführt wurde. Da es sich bei der DSC-Analyse um eine dynamische Messung handelt, wird so schnell vorgegangen, dass die Probe nicht die Möglichkeit hat, den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Auf Grund dessen ist der ermittelte  $T_g$ -Wert abhängig von der Heiz- und Kühlrate, wobei niedrigere Kühlraten in der Regel durch den einfacher zu erreichenden Gleichgewichtszustand zu etwas niedrigeren  $T_g$ -Werten führen.<sup>[144-145]</sup> Die Abwesenheit der erwarteten thermischen Übergänge bei den dargestellten Diblockcopolymeren ist auf gestörte Packungsparameter und dadurch beeinflusste Phasenseparation zurückzuführen, wodurch auf Grund der ungeordneten Domänen keine definierten Übergänge mehr messbar sind.



**Abbildung 2-20:** AFM-Aufnahmen von POct-PPFS **D6** als a) Topographie und b) Phasenbild.

Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen von **D6** in Abbildung 2-20 zeigen auf, dass zwischen den hydrophoben und fluorophilen Bereichen des Diblockcopolymeres eine deutliche Phasenseparation auftritt, die sowohl im topographischen als auch im Phasenbild ersichtlich ist. Dies weist neben unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften auch auf ein unterschiedliches Packungsverhalten der Polymerblöcke hin. Die hellen Bereiche im Phasenbild von Abbildung 2-20b) sind auf Grund des

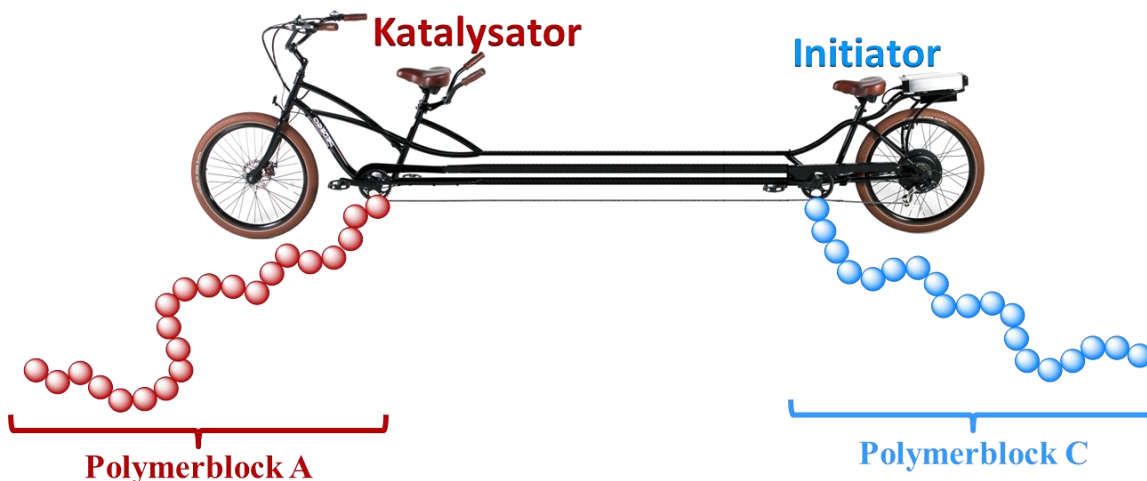
Volumenverhältnisses der beiden Polymerblöcke dem PPFS-Block zuzuweisen. Diese Messungen zeigen, dass die Kombination von ROMP und ATRP eine gute Möglichkeit darstellt, Monomere mit stark unterschiedlichen Eigenschaften (lipo- und fluorophil) gemeinsam in ein Blockpolymer einzubauen und auch die notwendige Phasenseparation für oberflächenaktive Anwendungen nachgewiesen. Beispielsweise können derartige lipo- und fluorophile Diblockcopolymeren auch zur Darstellung von porösen Filmen mit Wabenstruktur eingesetzt werden. *Xue et al.* haben Poly(methylen)-*b*-Poly(styrol-*co*-pentafluorstyrol) (PM-*b*-[PS-*co*-PPFS]) durch ATRP an einem PM-Makroinitiator synthetisiert und die hydrophoben Eigenschaften des Diblockcopolymeren untersucht.<sup>[60]</sup> Mit Hilfe der sogenannten *breath figure*-Methode sind in den dargestellten Filmen regelmäßige Anordnungen und wasserabweisende Eigenschaften zu erreichen, da diese sowohl von der chemischen Beschaffenheit als auch der Rauigkeit der Oberfläche abhängen. Pentafluorstyrol besitzt nicht die stärksten fluorophilen Eigenschaften, allerdings könnte die Fluorophilie durch nachträgliches Aufpropfen mittels nukleophiler aromatischer Substitution von perfluorierten Alkylketten, wie beispielsweise 1*H*,1*H*-Perfluorooctanol oder 1*H*,1*H*-Perfluordodecanol, deutlich erhöht werden.<sup>[57,59]</sup>



## 2.4. Tandempolymerisation zu Triblockterpolymeren

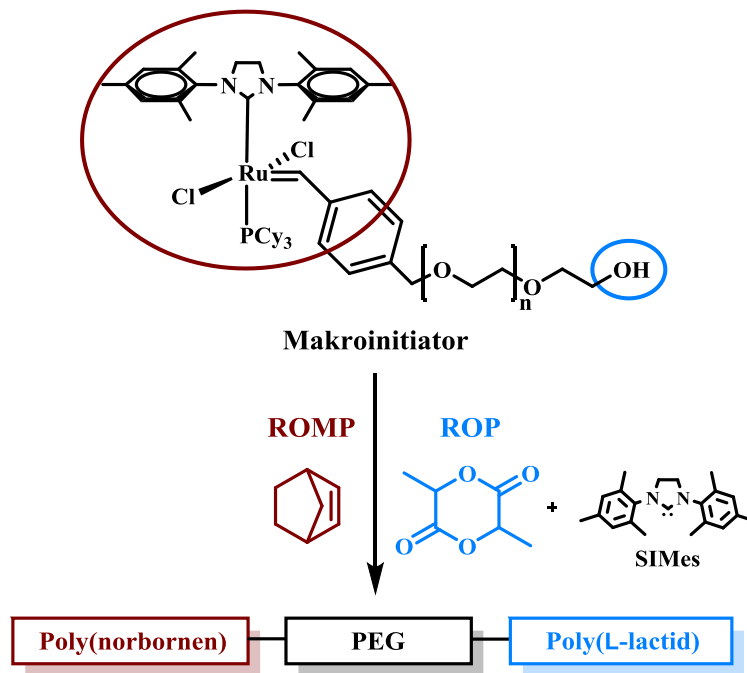
### 2.4.1. *Konzept*

Das Prinzip der Tandempolymerisation an kleinen Linkermolekülen wurde nach der erfolgreichen Kombination von ROMP/ROP und ROMP/ATRP (Kapitel 2.3) zur Darstellung von Triblockterpolymeren in einer Eintopfsynthese ausgeweitet. Dazu kommen  $\alpha,\omega$ -heterobifunktionelle polymere Linker zum Einsatz, die orthogonal Katalysator- und Initiatorfunktionalitäten miteinander kombinieren. Die Aufarbeitung der so dargestellten Triblockterpolymere erfolgt mit Hilfe eines unkomplizierten Reinigungsschrittes durch Ausfällung in kaltem Diethylether.



**Abbildung 2-21:** Tandempolymerisation an einem heterobifunktionellen, polymeren Linker mit Katalysator- und Initiatorfunktionalitäten zur Darstellung von ABC-Triblockterpolymeren.

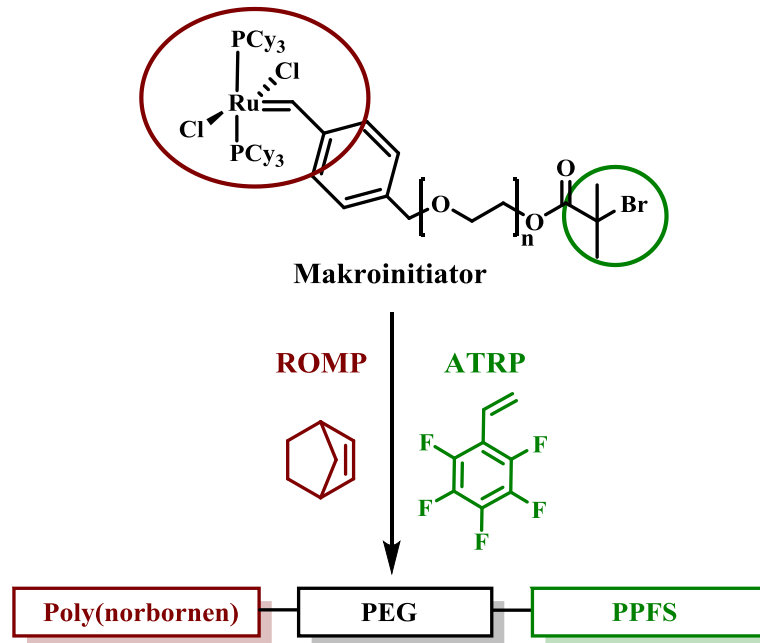
Das Augenmerk wird zunächst auf die Kombination der Ringöffnungsmetathesepolymerisation mit Ringöffnungspolymerisation gelegt. Als polymerer Linker bietet sich Poly(ethylenglykol) an. An einer Seite des PEGs kann ein Grubbs-Katalysator zur Polymerisation von gespannten, cyclischen Olefinen immobilisiert werden, wohingegen eine Hydroxyfunktionalität orthogonal dazu beispielsweise die Ringöffnung von Lactid initiieren kann (Abbildung 2-22). Auf diese Weise fungiert das heterobifunktionelle PEG als Makroinitiator für die simultane ROMP und ROP.



**Abbildung 2-22:** Schema zur Tandempolymerisation von 2-Norbornen mittels ROMP und L-Lactid mittels ROP an einem heterobifunktionellen PEG-Makroinitiator.

Dieses System ist insbesondere durch die vielfältigen Variationsmöglichkeiten unter dem Einsatz unterschiedlicher Monomere sowie unterschiedlicher Kettenlängen des PEG-Mittelblocks erstrebenswert.

Weiterhin wird auch das Konzept mit der Kombination von ROMP und ATRP an polymeren Linkern zur Darstellung von Triblockterpolymeren verfolgt. Ein  $\alpha,\omega$ -heterobifunktionelles PEG dient als Makroinitiator zur ROMP von gespannten, zyklischen Olefinen und der ATRP von Pentafluorstyrol (Abbildung 2-23), um zusätzlich einen Polymerblock mit fluorophilen Eigenschaften in das Triblockterpolymer einführen zu können.



**Abbildung 2-23:** Schema der Tandempolymerisation von 2-Norbornen via ROMP und Pentafluorstyrol mittels ATRP an einem PEG-Makroinitiator.

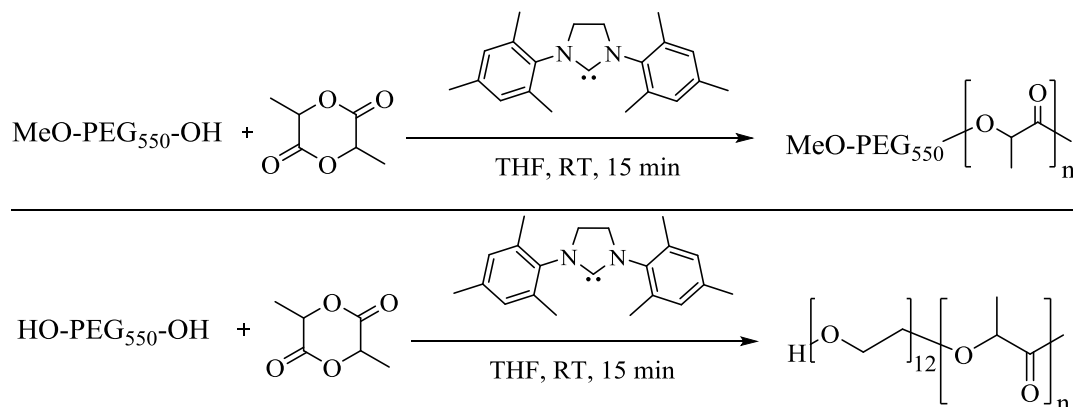
Eine Variation erfolgt durch den Einsatz von PNIPAM als Makroinitiator für ROMP/ATRP, wodurch ferner eine thermoresponsive Eigenschaft in das finale Triblockterpolymer mit eingebracht wird. So lassen sich zu lipo-, hydro- und fluorophilen Eigenschaften der Polymere (PNB-PEG-PPFS) sogar thermoresponsive (PNB-PNIPAM-PPFS) erreichen.

2.4.2. Konzeptionelle Studien für die Kombination ROMP, ROP und ATRP

Für die Kombination von unterschiedlichen Polymerisationsmechanismen an polymeren Linkern mussten, in Anlehnung an die Studien in Abschnitt 2.3.2, weitere Voruntersuchungen getroffen werden, um eventuell auftretende Nebenreaktionen erkennen und vermeiden zu können.

Dodecaethylenglykol als Initiator für ROP

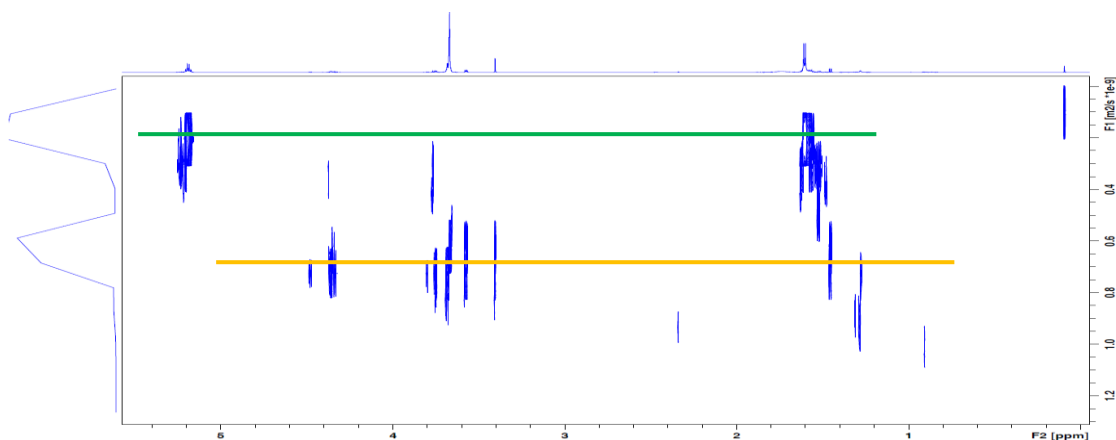
Wie schon in den konzeptionellen Studien zu Kapitel 2.3 beschrieben, muss auch ein polymerer Linker in der Lage sein, über eine endständige Hydroxyfunktionalität die Ringöffnung von L-Lactid zu initiieren, um zyklische PLLA-Strukturen zu vermeiden (Schema 2-3) und kovalent gebundene Blockpolymere zu erhalten. Dafür wurde zunächst eine Ringöffnung von L-Lactid mit einem einseitig hydroxyfunktionalisierten MeO-PEG<sub>550</sub>-OH ( $M_n = 550 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) durchgeführt, jedoch laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie mit geringen Ausbeuten von 10-20 % (Schema 2-6).



**Schema 2-6:** MeO-PEG-OH als Initiator zur ROP von Lactid (oben) und Dodecaethylenglykol als Initiator (unten).

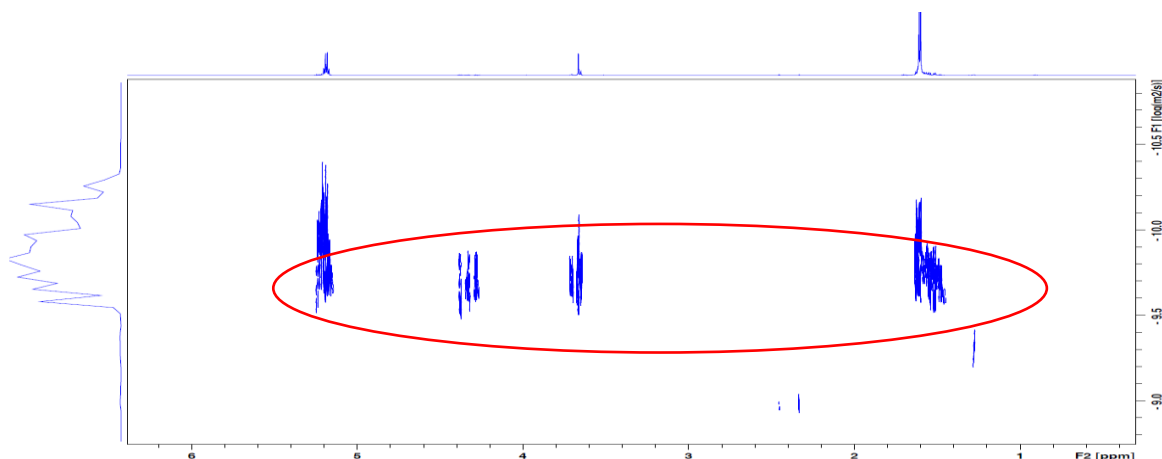
Bei den erhaltenen Polymeren mit MeO-PEG<sub>550</sub>-OH als Initiator waren die beiden Blöcke PEG und PLLA nicht – oder nur zu einem geringen Teil – verbunden, was an Hand der unterschiedlichen Diffusionskonstanten im DOSY-NMR-Spektrum nachgewiesen wurde (Abbildung 2-24). Bei einem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des käuflich erworbenen Edukts MeO-PEG<sub>550</sub>-OH war auffällig, dass das –OH-Signal eine zu geringe Intensität aufweist, was darauf schließen lässt, dass nicht alle PEG-Ketten eine

Hydroxyendfunktionalität aufweisen. Auf Grund dessen ist statt der Bildung von PLLA die Entstehung eines Makrozyklus zu zPLLA favorisiert (Schema 2-3).



**Abbildung 2-24:** DOSY-Spektrum von MeO-PEG<sub>550</sub>-OH-initiiertem PLLA in CDCl<sub>3</sub> bei 700 MHz. An Hand der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten ist deutlich zu erkennen, dass die beiden Blöcke PEG (orangefarbene Linie) und PLLA (grüne Linie) nicht kovalent aneinander hängen.

Als weiterer Versuch wurde die ROP von L-Lactid mit Dodecaethylenglykol HO-PEG<sub>550</sub>-OH initiiert (Schema 2-6) mit Ausbeuten um 75 %. Das zugehörige DOSY-Spektrum (Abbildung 2-25) des entstandenen Produkts zeigt deutlich, dass beide Polymerblöcke aneinander hängen – es ist ein PEG-*b*-PLLA Blockpolymer entstanden:



**Abbildung 2-25:** DOSY-Spektrum (700 MHz in CDCl<sub>3</sub>) von PEG-PLLA nach der Initiierung mit Dodecaethylenglykol. Der rot umrandete Bereich beinhaltet die Signale der beiden Polymerblöcke, die die gleiche Diffusionskonstante aufweisen.

Es entstand ein Blockpolymer mit einem Molekulargewicht um 12 000 g·mol<sup>-1</sup>. Auf Grund der Difunktionalität des Dodecaethylenglykol fand eine Initiierung der

Ringöffnung von L-Lactid orthogonal an beiden Enden der PEG-Kette statt, als Hauptprodukt ergab sich das Triblockcopolymer PLLA-*b*-PEG<sub>550</sub>-*b*-PLLA.

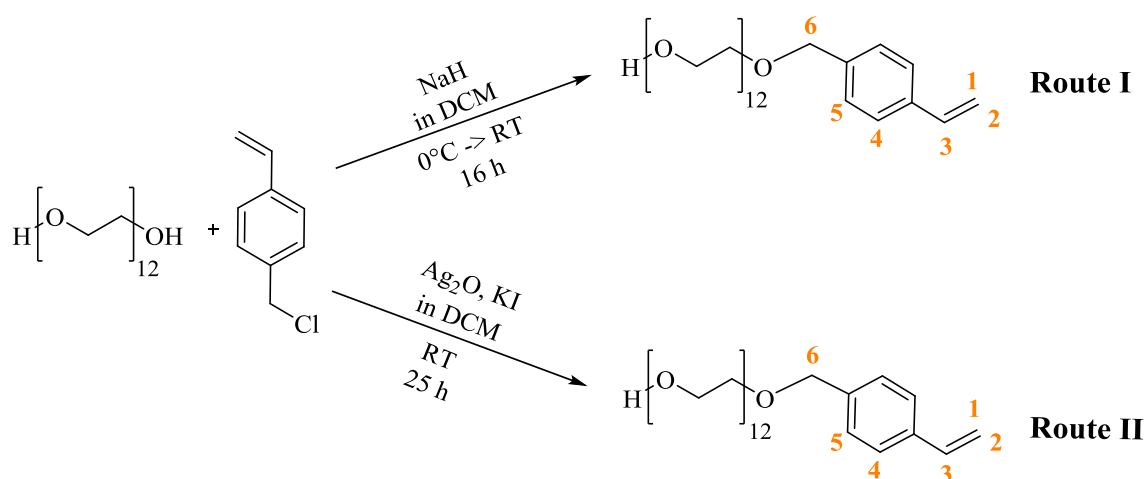
Die Verschiebungen im Protonenspektrum sind eindeutig PEG (3.66 ppm) und PLLA (5.18 und 1.62 ppm) zuzuordnen. Über das Signalverhältnis lässt sich das Molekulargewicht des entstandenen Polymers bestimmen. Die chemische Verschiebung bei 3.66 ppm kann den CH<sub>2</sub>-Signalen des PEG-Blocks zugeschrieben werden, dieser hat ein bekanntes Molekulargewicht von 546.65 g·mol<sup>-1</sup> bei zwölf Wiederholungseinheiten von Ethylenoxid (EO). Das Quartett bei  $\delta = 5.18$  ppm ist der CH-Gruppe des L-Lactids zuzuordnen. Das Verhältnis der Integrale der Signale bei 3.66 ppm und 5.18 ppm zueinander wird auf ein Proton normiert, daraus lässt sich direkt auf das Verhältnis der Wiederholungseinheiten der verschiedenen Polymerblöcke zueinander schließen:

$$\frac{\frac{\int f(3.66 \text{ ppm})}{4}}{\frac{\int g(5.18 \text{ ppm})}{1}} = \frac{0.45}{0.4} = 0.11 \quad \text{Gleichung 2-1}$$

Die Funktionen  $f(3.66 \text{ ppm})$  bzw.  $g(5.18 \text{ ppm})$  beschreiben dabei die Linearkombination aller Lorentzfunktionen, die zum Signal des Intensitätsmaximums bei 3.66 bzw. 5.18 ppm beitragen. Auf Grund der bekannten zwölf Wiederholungseinheiten des PEGs und einem Verhältnis von 0.11 kann die Anzahl der Wiederholungseinheiten des PLLA-Blocks auf 109 berechnet werden ( $12_{\text{Wdhg PEG}} \div 0.11 = 109_{\text{Wdhg PLLA}}$ ). Das Molekulargewicht einer PLLA-Wiederholungseinheit beträgt 72 g·mol<sup>-1</sup>, woraus sich auf ein Molekulargewicht des PLLA-Blocks um 7 900 g·mol<sup>-1</sup> schließen lässt. Zusammen mit dem PEG-Block ( $M_w \sim 550 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ergibt sich beim Blockpolymer aus der NMR-Analyse ein Gesamtmolekulargewicht von etwa 8 400 g·mol<sup>-1</sup>. Mit Hilfe der GPC-Analyse wurde ein mittleres Molekulargewicht von 22 000 g·mol<sup>-1</sup> und ein zahlenmittleres  $M_n$  von 11 500 g·mol<sup>-1</sup> bestimmt. Die erhöhte Molekulargewichtsverteilung von 1.9 rührt daher, dass neben dem Diblock- (PEG<sub>550</sub>-PLLA) hauptsächlich das ABA-Triblockcopolymer PLLA-PEG<sub>550</sub>-PLLA, bei dem PLLA zu beiden Seiten des PEGs gewachsen ist, entstanden ist. Dem Molekulargewicht aus der NMR-Analyse ist mehr Gewichtung beizutragen, da die Molekulargewichte bei der GPC-Analyse gegen PS-Standards ermittelt werden, was je nach Polymer, Lösungsmittel und Knäuelstruktur (der Polymerkette) zu Abweichungen führt.

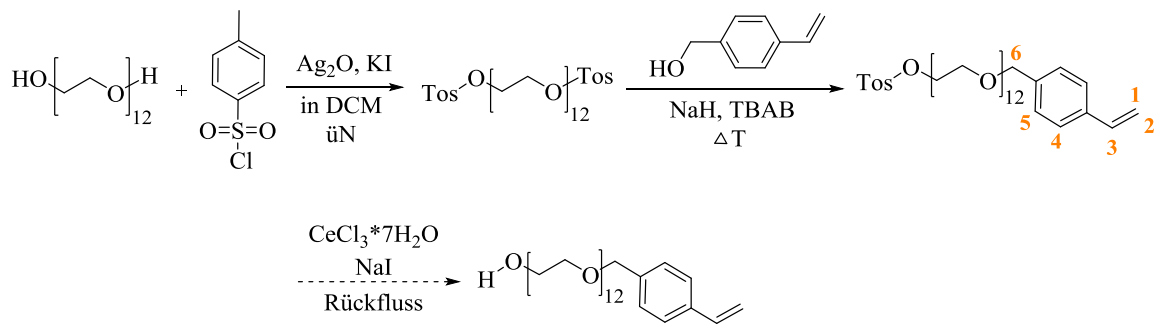
### Monofunktionalisierung von Dodecaethylenglykol

Da es möglich war, die Ringöffnung von L-Lactid mit –OH-Funktionalitäten am PEG zu initiieren, wurde zum nächsten Schritt übergegangen. Für die Kombination von zwei Polymerisationsmechanismen ist ein  $\alpha,\omega$ -heterobifunktionelles PEG notwendig, mit einer Hydroxyfunktionalität zum Start der ROP und orthogonal dazu einer Vinylfunktionalität, die per LA an Grubbs-Katalysatoren (für ROMP) immobilisiert werden kann. Dafür wurde an Dodecaethylenglykol eine Monosubstitution mit *p*-Vinylbenzylchlorid (VBCl) sowohl mit Natriumhydrid (Route I) als auch mit Silber(I)-oxid (Route II) durchgeführt (Schema 2-7).



**Schema 2-7:** Derivatisierung von Dodecaethylenglykol mit Natriumhydrid (Route I) und Silber(I)-oxid (Route II). Es resultierte in beiden Fällen *p*-Vinylbenzyl-PEG<sub>550</sub>-OH.

Es fanden bei beiden Reaktionsvarianten keine vollständigen Umsetzungen zum monosubstituierten VB-PEG<sub>550</sub>-OH statt, nach MALDI-ToF-MS-Analysen direkt aus der Reaktionslösung ergaben sich Umsätze von Edukt : Produkt ~ 3 : 1 in beiden Fällen. Ein weiterer Weg zur Monofunktionalisierung von Dodecaethylenglykol verlief über Tosylaktivierung der Hydroxyendfunktionalisierungen des PEGs nach Route III (Schema 2-8). Anschließend erfolgte die Monofunktionalisierung mit *p*-Vinylbenzylalkohol (VBOH) und Natriumhydrid mit Hilfe eines Phasentransferkatalysators, was zu VB-PEG<sub>550</sub>-Tos führte.



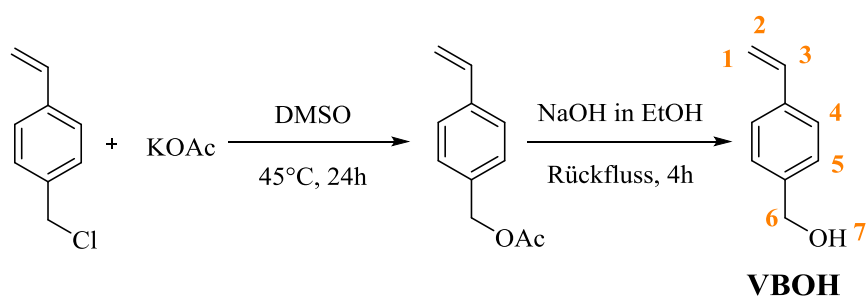
**Schema 2-8:** Derivatisierung von Dodecaethylenglykol mit Tosylchlorid und VBOH zur Darstellung von VB-PEG<sub>550</sub>-OH nach Route III. Die letzte Stufe zum Entschützen der verbliebenen Tosylgruppe mittels Cer(III)-chlorid und Natriumiodid wurde auf Grund der Zersetzung des Produkts auf der Silikasäule nicht mehr durchgeführt.

Die Protonenspektren der Rohprodukte aller monofunktionalisierten PEGs zeigten Signale der Vinylbenzyl-Endgruppe bei 7.37 (4), 7.31 (5), 6.70 (3), 5.73 (1), 5.23 (2) und 4.74 (6) ppm sowie des Dodecaethylenglykols bei 3.65 ppm. Im Anschluss wurden alle nach Route I, II und III dargestellten, monofunktionalisierten PEGs über Silikasäulen aufgereinigt, um reines VB-PEG<sub>550</sub>-OH, bzw. VB-PEG<sub>550</sub>-Tos bei Route III, zu erhalten. Dabei zeigte sich jedoch, dass sich die monofunktionalisierten PEGs zersetzten. Im leicht sauren Milieu der Silikasäulen spaltete sich die Vinylbenzyl-Endgruppe vom PEG über die säurelabile Etherbrücke ab. Abschließende NMR- (s. Anhang) und MALDI-Analysen bestätigten den Verlust der VB-Endgruppe.

### Synthese von *p*-Vinylbenzylalkohol

Da die Monofunktionalisierung von Dodecaethylenglykol keinen erfolgsversprechenden Weg zur Darstellung der notwendigen heterobifunktionellen PEG-Linker darstellte, wurde als weitere Möglichkeit zur Darstellung von *p*-Vinylbenzyl-PEG-OH (VBOH) als Linker für die Kombination ROMP/ROP die anionische Polymerisation von Ethylenoxid mit VBOH als Starter und Methanol als Abbruchreagenz verfolgt. Aus diesem Grund ist VBOH aus 4-Vinylbenzylchlorid dargestellt worden (Schema 2-9), welches bereits als Reagenz für die Umsetzung von Tos-PEG<sub>550</sub>-Tos zu VB-PEG<sub>550</sub>-Tos (Route III) diene.



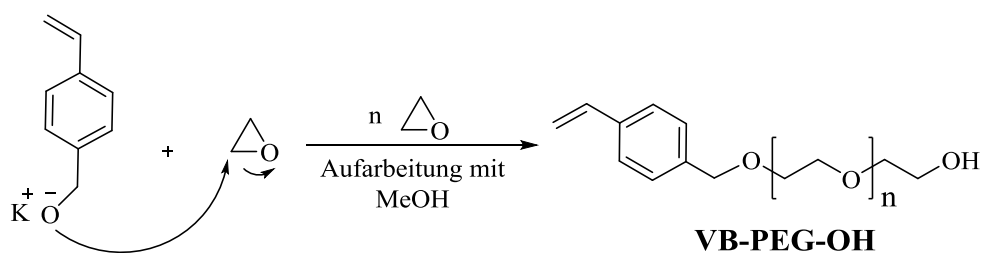


**Schema 2-9:** Darstellung von VBOH aus *p*-Vinylbenzylchlorid.

Das resultierende VBOH wurde über eine Silikasäule mit EtOAc : Hexan = 1 : 4 aufgereinigt. Verschiebungen von 7.41 (4), 7.32 (5), 6.73 (3), 5.75 (1), 5.25 (2), 4.64 (6) und 1.93 (7) ppm mit entsprechenden Integralverhältnissen im  $^1\text{H-NMR}$  sind eindeutig VBOH zuzuweisen. Damit konnte anschließend über eine anionische Polymerisation von Ethylenoxid das *p*-Vinylbenzyl-PEG-OH für die Kombination von ROMP/ROP in verschiedenen Kettenlängen dargestellt werden (Kapitel 2.4.3).<sup>[146]</sup> Mit Hilfe unterschiedlicher Abbruchreagenzien resultierten als weitere heterobifunktionelle PEGs VB-PEG-Br/B für die spätere simultane Kombination von ROMP/ATRP (Kapitel 2.4.4).

2.4.3. Kombination ROMP und ROP

Wie in den vorangegangenen Studien (Abschnitt 2.4.2) beschrieben, verläuft der erfolgreichste Weg zur Darstellung von  $\alpha,\omega$ -heterobifunktionellem PEG über die anionische Polymerisation von Ethylenoxid mit speziell gewählten Start- und Abbruchreagenzien. Durch die komplette Abwesenheit von Nebenreaktionen in hochreinen Lösungsmitteln und Monomeren folgt die anionische Polymerisation einem idealen lebenden Charakter, wodurch sehr enge Molekulargewichtsverteilungen  $< 1.1$  erhalten werden können, die einer Poisson-Verteilung folgen. Dabei ist die Initiierungsrate viel größer als die Wachstumsrate.<sup>[20,147]</sup> Es wurde zunächst Kalium-Vinylbenzylalkoholat mit Vinylbenzylalkohol und Kaliumnaphthalid in THF bei Raumtemperatur synthetisiert und gleich im Anschluss für die anionische Polymerisation von Ethylenoxid weiterverwendet. Mit Methanol als Abbruchreagenz und Ausfällen in kaltem Diethylether ergab sich das heterobifunktionelle VB-PEG-OH:



**Schema 2-10:** Anionische Polymerisation von Ethylenoxid in THF mit dem Kaliumsalz des Vinylbenzylalkohols als Starter. Das Terminierungsreagenz Methanol liefert VB-PEG-OH.

Charakterisierungen mit NMR, MALDI und GPC zeigten, dass es sich bei dem Produkt um das reine, asymmetrische VB-PEG-OH handelt. Es wurden  $\alpha,\omega$ -heterobifunktionelle PEGs mit drei unterschiedlichen Kettenlängen von 150 (**L1**), 55 (**L11**) und 230 (**L14**) Wiederholungseinheiten des Ethylenoxids dargestellt (Tabelle 2-7). Laut GPC-Untersuchung betrug das mittlere Molekulargewicht von **L1**  $M_w = 6\,600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  mit einem PDI von 1.04, die  $^1\text{H-NMR}$ -Endgruppenanalyse ließ auf ein Molekulargewicht von  $6\,800\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ohne Verunreinigungen schließen. Nach MALDI-ToF-MS war reines VB-PEG-OH vorhanden, bei dem das H-Addukt mit der regelmäßigen Wiederholungseinheit von  $44\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  wiederkehrend auftauchte.

Weiterhin wurde der Linker VB-PEG-OH **L11** mit einem geringeren Molekulargewicht von etwa  $2\,400\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  und einem PDI von 1.06 dargestellt, die  $^1\text{H-NMR}$ -

Endgruppenanalyse des VB-PEG-OH lässt ebenfalls auf ein Molekulargewicht von  $2400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  schließen. Auch laut MALDI-ToF-MS ist reines VB-PEG-OH vorhanden, das K-Addukt tauchte mit der regelmäßigen Wiederholungseinheit von  $44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  wiederkehrend auf.

**Tabelle 2-7:** Dargestellte heterobifunktionelle PEG-Linker zur Kombination von ROMP und ROP.

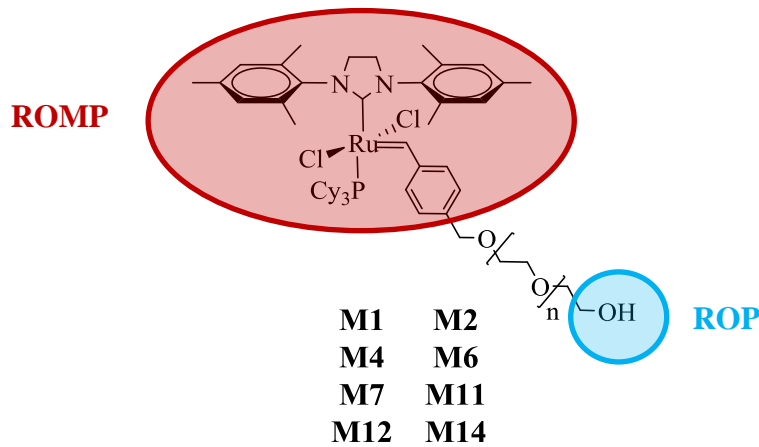
	<b>Linker</b>	$M_n^a$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$M_w^a$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$M_n^c$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	<b>PDI</b>
<b>L1</b>	VB-PEG <sub>6600</sub> -OH	6 400	6 600	6 800	1.04
<b>L11</b>	VB-PEG <sub>2400</sub> -OH	2 300	2 400	2 400	1.06
<b>L14</b>	VB-PEG <sub>10.000</sub> -OH	9 900 <sup>b</sup>	10 200 <sup>b</sup>	12 000	1.04

<sup>a)</sup> GPC ermittelt in THF gegen PS-Standards

<sup>b)</sup> GPC ermittelt in DMF gegen PEO-Standards

<sup>c)</sup> <sup>1</sup>H-NMR-Endgruppenanalyse

Für den dritten Linker VB-PEG-OH **L14** wurde ein mittleres Molekulargewicht von  $M_w = 10\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  erreicht. Die enge Molekulargewichtsverteilung lag bei 1.04 und laut <sup>1</sup>H-NMR Endgruppenanalyse ergab sich ein Molekulargewicht von  $12\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Mit den so dargestellten polymeren Linkern **L1**, **L11** und **L14** konnte per Ligandenaustausch die Vinylgruppe an Grubbs-Katalysatoren zweiter Generation immobilisiert werden (Abbildung 2-26). Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels <sup>1</sup>H-NMR über die Verschiebung des Benzylidenprotons am Ruthenium von 19.08 ppm auf 19.03 ppm.<sup>[128]</sup> Zusätzlich erschien bei den <sup>1</sup>H-NMR – Analysen das PEG-Signal bei 3.59 ppm als ein weiterer Hinweis für die Immobilisierung von PEG am Grubbs-Katalysator. Der Makroinitiator 2<sup>nd</sup> Grubbs-PEG-OH wurde in Diethylether mehrmalig ausgefällt, um somit freien Grubbs-Katalysator zweiter Generation, der für eine vollständige Immobilisierung von PEG am Katalysator in großem Überschuss eingesetzt wurde, herauszuwaschen.



**Abbildung 2-26:** 2<sup>nd</sup> Grubbs-PEG-OH Makroinitiatoren zur gleichzeitigen Kombination von ROMP und ROP.

Die aus den polymeren PEG-Linkern erhaltenen Makroinitiatoren **M1** – **M14** (wobei sich der Zusammenhang der Bezeichnung M\*Nummer des respektiven Makroinitiators zum Linker L\*Nummer ergibt) wurden anschließend für die STBP von ROMP und ROP in einer Eintopfsynthese zur Synthese von Triblockterpolymeren, wie im folgenden Kapitel 2.4.3.1 beschrieben, eingesetzt. Für den Nachweis der dargestellten Triblockterpolymere wurden mehrere Spektroskopiemethoden verwendet. Durch <sup>1</sup>H-NMR waren die Signale von PNB und PEG nachzuweisen, allerdings wurden die Signale von PLLA von PNB überlagert. Durch <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-COSY Korrelationsspektroskopie ließen sich aber die skalaren <sup>3</sup>J-Kopplungen des PLLA-Blocks und somit auch dessen Entstehung im Triblockterpolymer nachweisen. DOSY-NMR verknüpft Diffusionskoeffizienten mit Protonensignalen und konnte hier, wie bereits bei den Diblockcopolymeren, als Beweis für die kovalente Verknüpfung der drei Polymerblöcke untereinander verwendet werden. Des Weiteren dienten IR und HPLC als Nachweismethoden für die Darstellung der drei unterschiedlichen Polymerblöcke im Vergleich mit den jeweiligen Homopolymeren. DSC/TGA und DMA wurden für die Bestimmung der Glasübergangs-, Schmelz- und Zersetzungstemperaturen herangezogen, sowie Diskrepanzen solcher mit Röntgenstreuung eingehender untersucht.

2.4.3.1. *Simultane Tandemblockpolymerisation*

Nachdem bereits die Kompatibilität der beiden unterschiedlichen Mechanismen ROMP und ROP bei der Darstellung von Diblockcopolymeren nachgewiesen wurde (Kapitel 2.3.3.1), konnten die dargestellten Makroinitiatoren (**M1** – **M14**, s. Abbildung 2-26) zu Tandempolymerisationen in einer Eintopfsynthese eingesetzt werden. Diese lieferten mit den Monomeren 2-Norbornen und L-Lactid innerhalb von nur 15 Minuten bei Raumtemperatur die Triblockterpolymere PNB-PEG-PLLA. Die anschließende Ausfällung der dargestellten Polymere erfolgte in kaltem Diethylether. Auch hier kam für die ROP zusätzlich das NHC SIMes als Katalysator zum Einsatz. Der Austausch des zusätzlichen SIMes an den Grubbs-Katalysator zweiter Generation wurde innerhalb der kurzen Reaktionsdauer nicht beobachtet, wie auch schon in Kapitel 2.3.2 beschrieben. Die Monomeräquivalente für die synthetisierten Triblockterpolymere **T1** – **T14** sind in folgender Tabelle 2-8 im direkten Vergleich zu den Diblockcopolymeren **D14-1** und **D14-2** aufgelistet, bei denen entweder nur ROMP oder nur ROP auf einer Seite des Makroinitiators durchgeführt wurden.

**Tabelle 2-8:** Verwendete Makroinitiatoren und Monomeräquivalente für die Tandempolymerisation zu den Triblockterpolymeren **T1** – **T14** für 15 min bei RT in THF. **M** : SIMes = 1 : 1-2.

<b>Makro-initiator</b>	<b>Monomer 1</b>	<b>Monomer 2</b>	<b>Triblockterpolymer</b>		
<b>M1</b>	100 eq NB	100 eq L-Lactid	<b>T1</b>	PNB-PEG <sub>6600</sub> -PLLA	
<b>M2</b>	100 eq NB	100 eq L-Lactid	<b>T2</b>		
	85 eq NB	90 eq L-Lactid	<b>T3</b>		
<b>M4</b>	130 eq NB	100 eq L-Lactid	<b>T4</b>		
	150 eq NB	100 eq L-Lactid	<b>T5</b>		
<b>M6</b>	100 eq NB	100 eq L-Lactid	<b>T6</b>		
<b>M7</b>	100 eq NB	100 eq L-Lactid	<b>T7</b>		
	150 eq NB	150 eq L-Lactid	<b>T8</b>		
	100 eq cOct	100 eq L-Lactid	<b>T9</b>		POct-PEG <sub>6600</sub> -PLLA
	150 eq cOct	150 eq L-Lactid	<b>T10</b>		
<b>M11</b>	120 eq NB	100 eq L-Lactid	<b>T11</b>	PNB-PEG <sub>2400</sub> -PLLA	
<b>M12</b>	150 eq NB	150 eq Glycolid	<b>T12</b>	PNB-PEG <sub>2400</sub> -PGA	
	150 eq cOct	150 eq Glycolid	<b>T13</b>	POct-PEG <sub>2400</sub> -PGA	
<b>M14</b>	100 eq NB	100 eq L-Lactid	<b>T14</b>	PNB-PEG <sub>10.000</sub> -PLLA	
	100 eq NB	—	<b>D14-1</b>	PNB-PEG <sub>10.000</sub>	
	—	100 eq L-Lactid	<b>D14-2</b>	PEG <sub>10.000</sub> -PLLA	

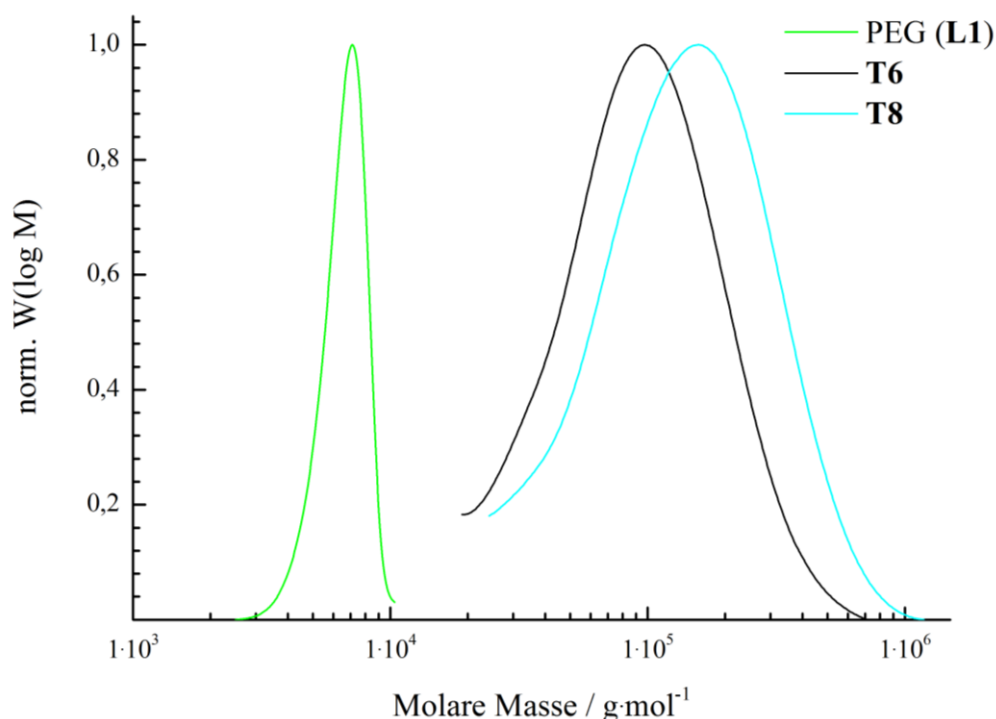
Für ROMP wurde neben 2-Norbornen auch *cis*-Cycloocten als Monomer verwendet und bei ROP neben L-Lactid auch Glycolid. Auf Grund der unterschiedlich gewählten Monomeräquivalente wurden verschiedene Molekulargewichte erreicht, die Ergebnisse der STBP mit der Kombination ROMP/ROP sind in Tabelle 2-9 zusammengefasst.

**Tabelle 2-9:** Mit simultaner ROMP/ROP dargestellte Triblockterpolymere **T1** – **T14**, die GPC-Analysen erfolgten in THF gegen PS-Standards (nur **T1** in Toluol gegen PS-Standards). Die grau kontrastierten Werte von **D14-2** stammen von nicht vollständig gelösten Proben bei der GPC-Analyse und sind auf Grund dessen nicht als realistisch anzusehen.

Triblockterpolymer	m [g]	$M_n$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_w$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	PDI
<b>T1</b>	0.115	16 500	91 600	5.5
<b>T2</b>	0.100	61 000	132 000	2.2
<b>T3</b>	0.092	—	—	—
<b>T4</b>	0.060	290 000	547 000	1.9
<b>T5</b>	0.500	46 200	114 000	2.5
<b>T6</b>	0.152	78 700	122 700	1.6
<b>T7</b>	0.030	—	—	—
<b>T8</b>	0.400	105 000	185 000	1.7
<b>T9</b>	0.045	—	—	—
<b>T10</b>	0.290	82 300	137 000	1.7
<b>T11</b>	0.410	129 000	386 000	3.0
<b>T12</b>	0.442	186 200	323 500	1.7
<b>T13</b>	0.483	70 800	140 500	2.0
<b>T14</b>	0.161	103 300	223 000	2.2
<b>D14-1</b>	0.137	56 300	120 000	2.1
<b>D14-2</b>	0.088	10 300	10 800	1.1

Es zeigt sich, dass über den Verlauf der verschiedenen Reaktionen mit einhergehenden Optimierungen des Ablaufs die Molekulargewichtsverteilungen auf Werte zwischen 1.5 – 3.0 eingestellt werden konnten, im Gegensatz zu dem sehr hohen PDI von 5.5 bei der ersten STBP von **T1**. Zusätzlich zu dem geringen zeitlichen Aufwand von 15 Minuten bei Raumtemperatur resultiert die Kombination der zwei Mechanismen ROMP und ROP in erstrebenswerten Charakteristika, die dem Maßstab für literaturbekannte Kombinationen unterschiedlicher Polymerisationsarten zur Darstellung von Blockpolymeren gleichziehen.<sup>[106,108,148]</sup> Die Erhöhung des PDIs gegenüber den lebend ablaufenden Homopolymerisationen ist auf unterschiedliche Initiierungsgeschwindigkeiten zurückzuführen. Bei einigen Proben, wie etwa **T3**, **T7** und **T9**, ließen sich mittels GPC-Analyse keine Molekulargewichte bestimmen, da die

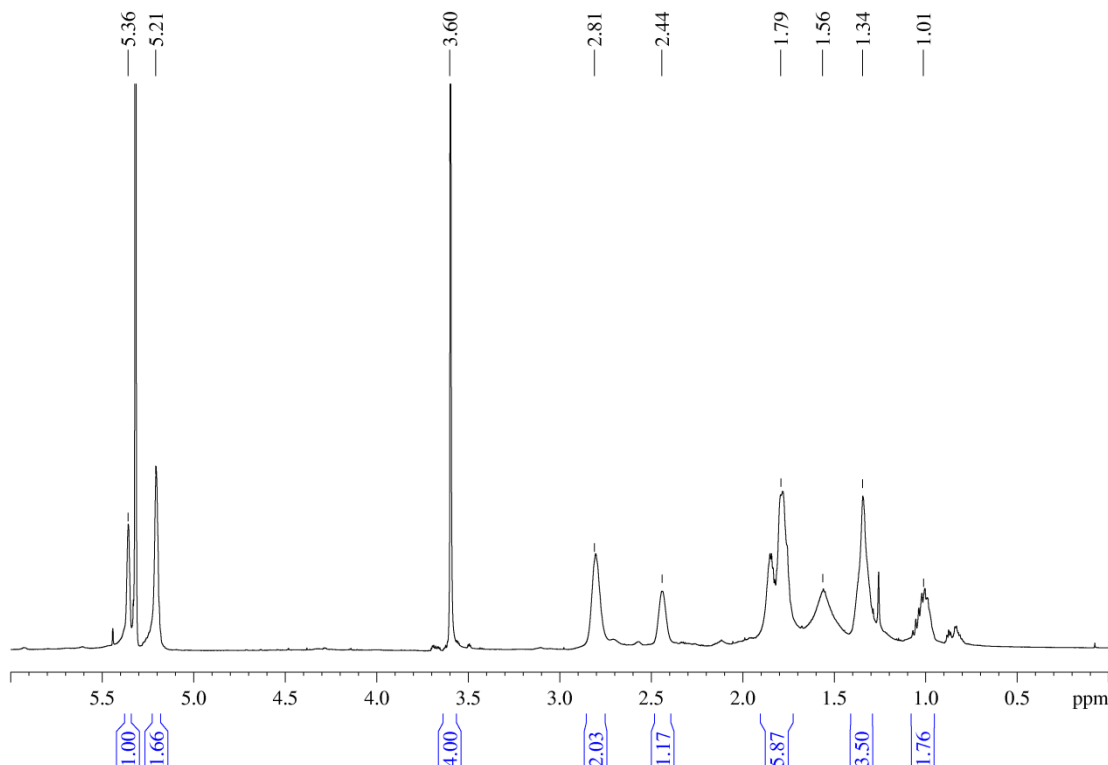
Triblockterpolymere zur Messung nicht mehr vollständig gelöst werden konnten. Auch die grau kontrastierten Werte bei **D14-2** wurden von einer nicht vollständig gelösten Polymerprobe bezogen und sind deswegen nicht als repräsentativ anzusehen. Die geringe Löslichkeit in Lösungsmitteln wie beispielsweise THF, welches für die Synthese zwar eine ausreichende Löslichkeit bereitstellte, resultiert vermutlich im Blockpolymer durch eine starke Aggregation der jeweiligen Polymerblöcke. Es zeigt sich, dass mit steigendem Einsatz an Monomeräquivalenten während der Synthese auch das Molekulargewicht der Triblockterpolymere steigt, was an zwei GPC-Kurven im Vergleich zum verwendeten PEG-Linker **L1** mit einem Molekulargewicht von  $6\,600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  exemplarisch gezeigt wird (Abbildung 2-27). PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T6**, bei dem jeweils 100 eq an 2-Norbornen und L-Lactid eingesetzt wurden, erreicht ein  $M_n = 78\,700\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Abbildung 2-27, schwarz), allerdings erschien auch noch ein schwaches Signal bei  $6\,600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , was auf unreaktierten PEG-Linker hinweist. Dahingegen ergibt sich bei PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T8** mit je 150 eq an 2-Norbornen und L-Lactid ein zahlenmittleres Molekulargewicht von  $105\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Abbildung 2-27, türkis).



**Abbildung 2-27:** GPC-Kurven der Triblockterpolymere PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T6** und **T8**, gemessen in THF gegen PS-Standards im Vergleich zum verwendeten PEG-Linker **L1** (grün). Mit steigenden Monomeräquivalenten während der Synthese nimmt das Molekulargewicht stetig zu; **T6** mit jeweils 100eq NB/L-Lactid (schwarz) und **T8** mit 150 eq NB/L-Lactid (türkis).

Eine direkte Abhängigkeit des Molekulargewichts von der Anzahl an eingesetzten Äquivalenten konnte jedoch nicht bei allen Tandempolymerisationen beobachtet werden. Da sowohl ROMP und ROP lebende Polymerisationen sind, kann auf Grund dessen von unterschiedlichen Initiierungs- und insbesondere Wachstumsgeschwindigkeiten bei ROMP und ROP ausgegangen werden, was zu einer Diskrepanz der Molekulargewichtszunahme der jeweiligen Blöcke führt. Als Resultat kommen die Vorteile des lebenden Polymerisationscharakters bei der Tandempolymerisation nicht zum Tragen.

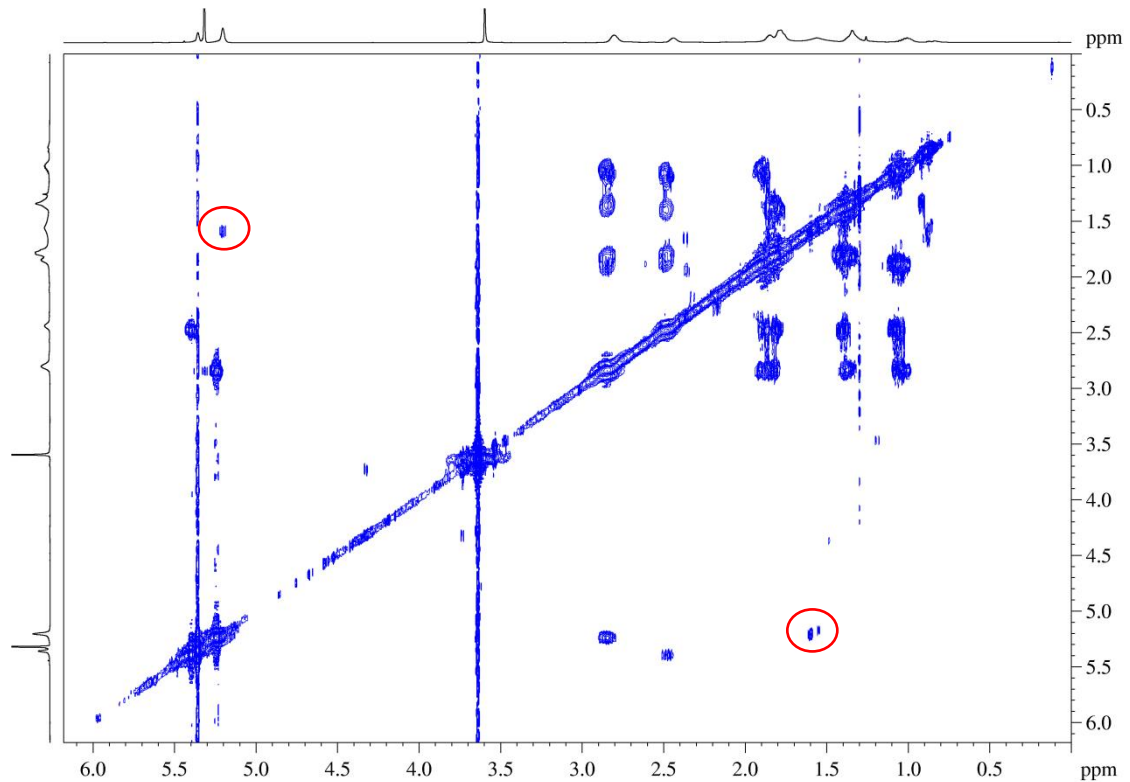
Exemplarisch sind die Ergebnisse aller kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen am Triblockterpolymer PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T5** gezeigt. Mit Hilfe von <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie sind alle Signale der Polymerblöcke nachweisbar mit Verschiebungen von 3.60 ppm für PEG, 5.20 und 1.56 ppm für PLLA, sowie 5.36, 5.21, 2.81, 2.44, 1.76, 1.34 und 1.01 ppm für PNB. Verschiebungen des PLLA-Blocks werden größtenteils von solchen des PNB-Blocks überlagert, wodurch keine Integration und somit kein Rückschluss auf die Verhältnisse der Blocklängen zueinander möglich ist (Abbildung 2-28).



**Abbildung 2-28:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T5** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 700 MHz. Die Signale sind eindeutig dem PNB- und dem PEG-Block zuzuordnen, Verschiebungen von PLLA werden größtenteils überlagert.

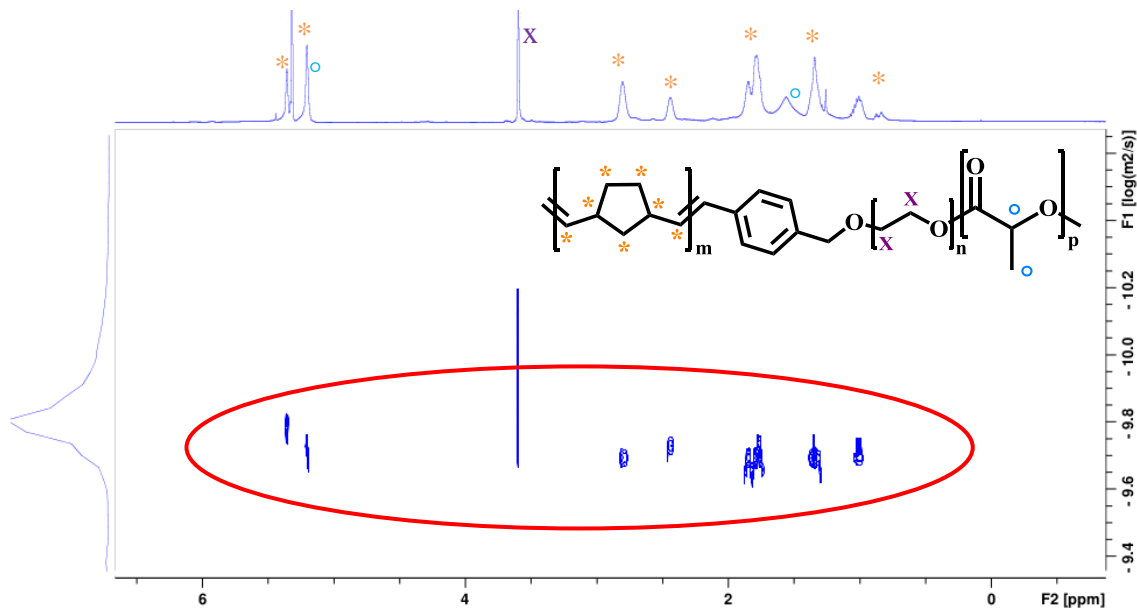


Jedoch zeigen sich skalare  $^3J$ -Kopplungen bei 5.20 und 1.56 ppm des PLLA-Blocks in  $^1H, ^1H$ -COSY-Experimenten und bestätigen eindeutig die Entstehung des PLLA-Blocks bei der Darstellung von **T5** (rote Umrandung, Abbildung 2-29).



**Abbildung 2-29:**  $^1H, ^1H$ -COSY-Spektrum von **T5** in  $CD_2Cl_2$  bei 700 MHz. Die rot markierten Bereiche zeigen die skalaren  $^3J$ -Kopplungen des PLLA-Blocks.

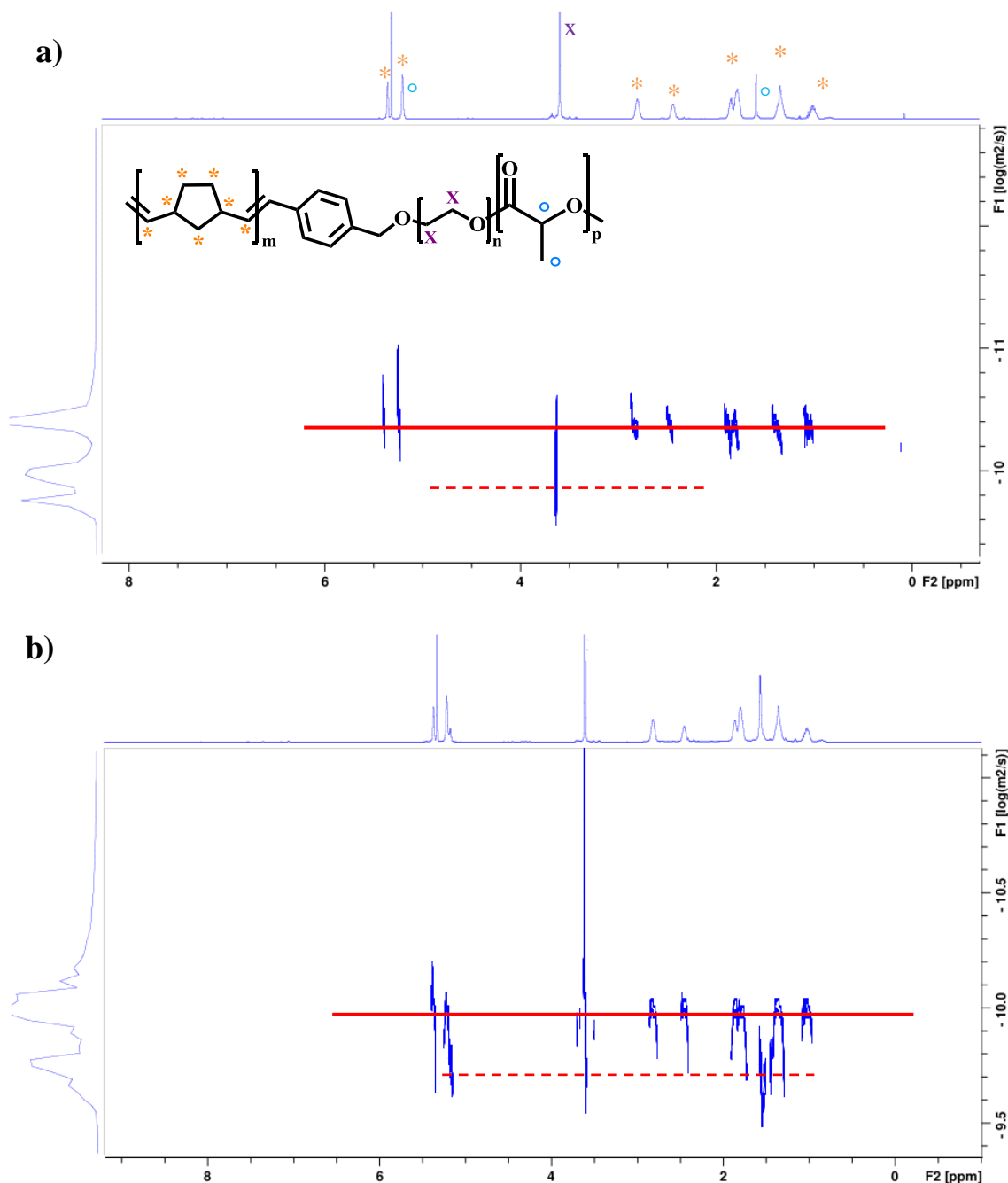
Messungen der Diffusionskoeffizienten mittels Diffusionsspektroskopie beweisen die kovalente Verknüpfung der drei Polymerblöcke PNB, PEG und PLLA von **T5** untereinander, da alle Signale den gleichen Diffusionskoeffizienten aufweisen (Abbildung 2-30).



**Abbildung 2-30:** DOSY-Spektrum von **T5** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 700 MHz. Alle Signale des Triblockterpolymers weisen die gleichen Diffusionskoeffizienten auf (rote Markierung), was die kovalente Verknüpfung der Blöcke untereinander beweist.

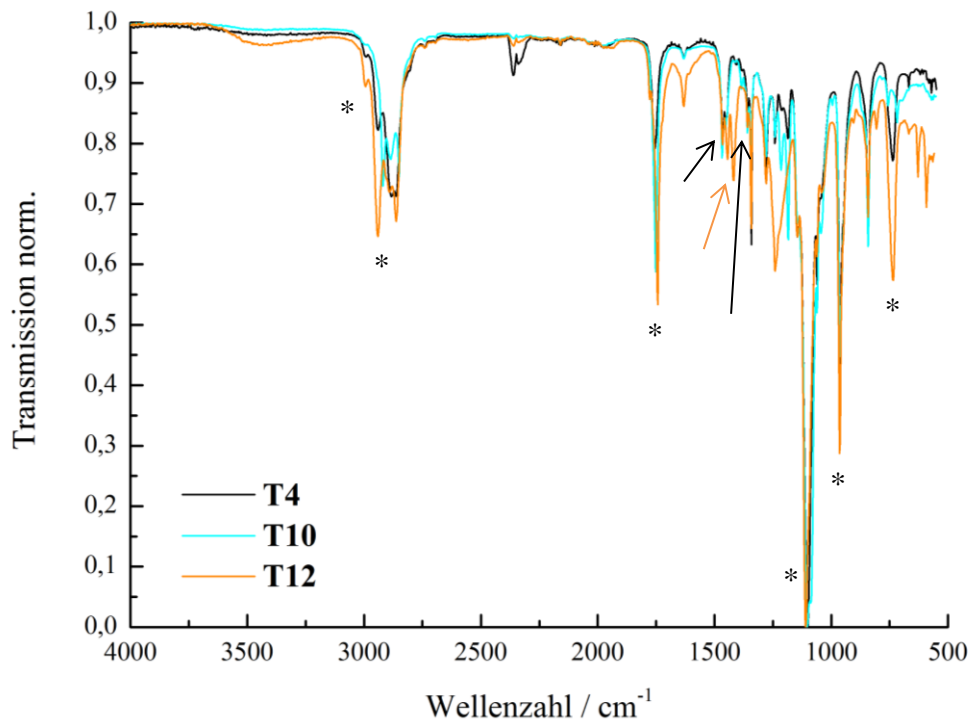
Es wurde festgestellt, dass nicht alle Tandempolymerisationen trotz gleicher Reaktionsbedingungen erfolgreich abliefen, sondern vielmehr Anpassungen der individuellen Systeme notwendig waren. Die folgenden DOSY-Spektren in Abbildung 2-31 a) und b) zeigen, dass bei PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T6** und **T8** nicht nur die gewünschten Triblockterpolymere entstanden sind. Die Diffusionskoeffizienten der Nebenprodukte sind jeweils durch die gestrichelte rote Linie gekennzeichnet. Bei **T6** zeigt sich neben PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA verbliebener PEG-Makroinitiator, der kein Wachstum von PLLA initiiert bzw. von PNB katalysiert hat (Abbildung 2-31a). Dies weist einerseits auf unvollständige Immobilisierung des PEGs am Grubbs-Katalysator zweiter Generation hin, weswegen kein PNB polymerisieren kann. Andererseits zeigt es die unvollständige Initiierung auf der Seite der Hydroxyfunktionalität auf, wodurch kein PLLA-Wachstum stattfindet. Dies geschieht auf Grund von räumlich abgeschirmten Initiatorfunktionalitäten, die im Inneren eines Polymerknäuels nicht für Monomere zugänglich sind. Für das dargestellte Triblockterpolymer **T8** zeigt sich, dass als Nebenprodukt das Diblockcopolymer PEG-PLLA entstand (Abbildung 2-31b), was ebenfalls auf eine nicht vollständige Immobilisierung des Grubbs-Katalysators zur Polymerisation von PNB hinweist. Dass bei **T8** keine bimodale Verteilung in der GPC-Kurve erkennbar war, ist durch eine Überlagerung der Diblockco- und Triblockterpolymersignale gleicher Molekulargewichte erklärbar. Diese Problematik der Homo-

und Diblockcopolymeren als Nebenprodukte gilt es durch weitere Optimierung von Reaktionsbedingungen zu beheben. Allerdings ist das Vorhandensein der Homo- und Diblockcopolymeren neben dem Triblockterpolymer nicht zwangsweise nachteilig, da sich Homopolymere in den entsprechenden Domänen der Co- und Terpolymere mit einordnen, ohne die Phasenseparation zu stören.<sup>[149]</sup>



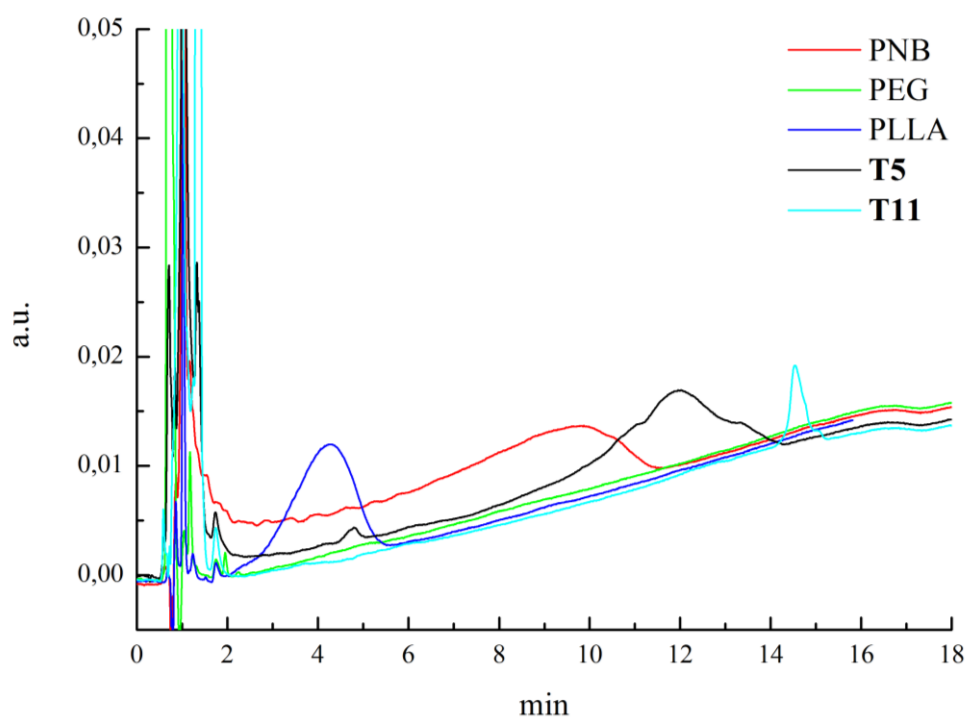
**Abbildung 2-31:** DOSY-Spektren in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 700 MHz von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA a) **T6** und b) **T8**. Die roten Linien zeigen jeweils das entstandene Triblockterpolymer (—), die gestrichelten roten Linien die Nebenprodukte (- - -).

Weiterhin wurden die Triblockterpolymere auch per IR-Spektroskopie analysiert, um das Vorhandensein aller drei Polymerblöcke zu beweisen. Alle dargestellten Triblockterpolymere brachten gleiche Resultate, weswegen beispielhaft die IR-Spektren der dargestellten Triblockterpolymere PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T4**, POct-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T10** und PNB-PEG<sub>2400</sub>-PGA **T12** gezeigt sind (Abbildung 2-32).



**Abbildung 2-32:** IR-Spektren von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T4** (schwarz), POct-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T10** (türkis) und PNB-PEG<sub>2400</sub>-PGA **T12** (orange).

Bei den IR-Spektren zeigen sich für alle Triblockterpolymere charakteristische  $\text{-CH}$  sowie  $\text{-CH}_2$  Streckschwingungen zwischen  $2996\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$  für die Polymerblöcke PNB bzw. POct und PEG, sowie  $\text{-CH=CH trans \& cis}$  Deformationsschwingungen bei  $966$  bzw.  $759\text{-}725\text{ cm}^{-1}$  der Polymerblöcke PNB bzw. POct. Weiterhin sind in allen Spektren  $\text{-C=O}$  Streckschwingungen (PLLA, PGA) bei  $1751\text{-}1743\text{ cm}^{-1}$  und  $\text{-C-O-C}$  (Polyester & -ether; PLLA, PGA und PEG) Streckschwingungen bei  $1103\text{ cm}^{-1}$  ersichtlich. Alle charakteristischen Signale sind mit \* markiert. Der Unterschied zwischen den Polyesterblöcken PLLA (**T4** und **T10**) und PGA (**T12**) wird darin deutlich, dass **T4** und **T10**  $\text{-CH}_3$  Deformationsschwingungen des PLLA-Blocks bei  $1465$  und  $1355\text{ cm}^{-1}$  aufweisen (schwarze Pfeile), wohingegen **T12** bei  $1415\text{ cm}^{-1}$  die  $\text{-COOC}$  (Polyester) Deformationsschwingung zeigt (oranger Pfeil).

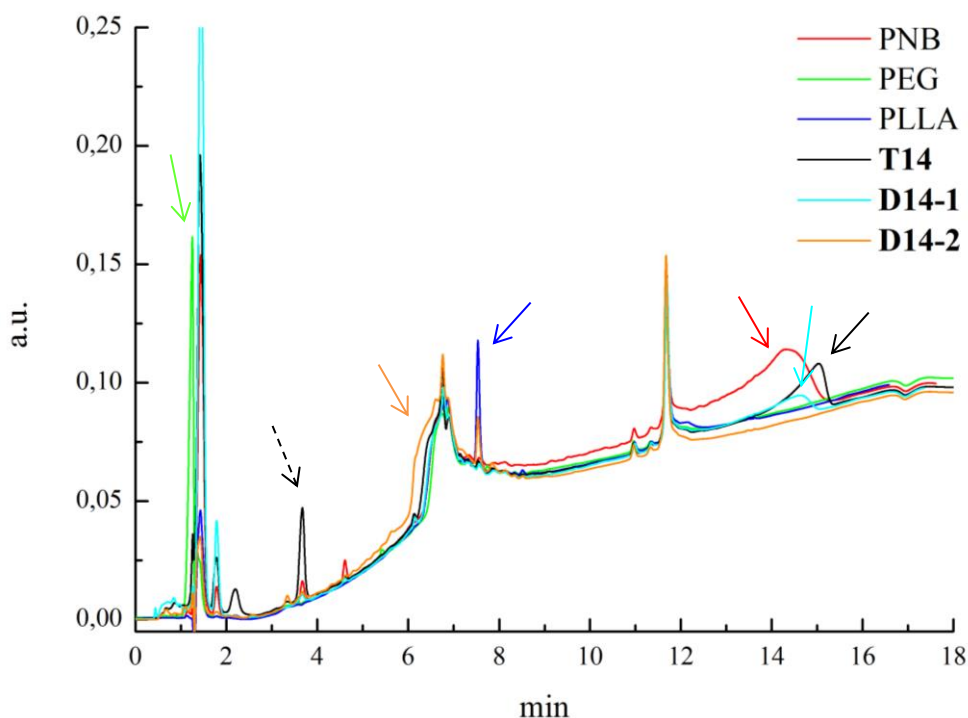


**Abbildung 2-33:** HPLC-Chromatogramme von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T5** (schwarz) und PNB-PEG<sub>2400</sub>-PLLA **T11** (türkis) im Vergleich zu den Homopolymeren PNB (rot), PEG (grün) und PLLA (blau), gemessen in einem THF : Wasser-Gradienten von 70 : 30 – 100 : 0. Die stetig ansteigende Basislinie ist auf den Gradienten zurückzuführen.

Um die dargestellten Triblockterpolymere von eventuell entstandenen Nebenprodukten wie Homo- oder Diblockcopolymeren abzutrennen, wurden die rohen Polymergemische mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) aufgereinigt. Die Methode der HPLC eignet sich, da eine Trennung nach Beschaffenheit der Substanzen erfolgt und Blockpolymere mit unterschiedlichen Blockzusammensetzungen aber gleichen Molekulargewichten aufgetrennt werden sollten. Am Beispiel von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T5** (schwarz) und PNB-PEG<sub>2400</sub>-PLLA **T11** (türkis) in Abbildung 2-33 zeigt sich, dass die Triblockterpolymere unterschiedliche Retentionszeiten im Vergleich zu den jeweiligen Homopolymeren aufweisen. Jedoch verbleiben die Triblockterpolymere auf Grund der hohen Molekulargewichte länger auf der Säule und zeigen nicht die erwarteten Retentionszeiten zwischen den Homopolymeren auf. Neben der Trennung nach Beschaffenheit ist eine Korrelation der Retention zum Molekulargewicht der Polymere ersichtlich, was auf eine erhöhte Wechselwirkung großer Moleküle mit dem Säulenmaterial zurückzuführen ist. **T11** besitzt durch das höhere Molekulargewicht von  $129\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  eine längere Retentionszeit als **T5** mit  $46\,200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , obwohl sie aus

den gleichen Polymerblöcken PNB, PEG und PLLA bestehen – der Einfluss des Molekulargewichts auf die Retentionszeit überwiegt.

Zum Vergleich wurden auch das Triblockterpolymer PNB-PEG<sub>10.000</sub>-PLLA **T14** und die zugehörigen Diblockcopolymeren PNB-PEG<sub>10.000</sub> **D14-1** und PEG<sub>10.000</sub>-PLLA **D14-2** per HPLC analysiert (Abbildung 2-34). Bei diesen Diblockcopolymeren wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen nur eine einseitige Polymerisation mit ROMP (**D14-1**) oder ROP (**D14-2**) durchgeführt, um entstehende Blocklängen besser untersuchen zu können.

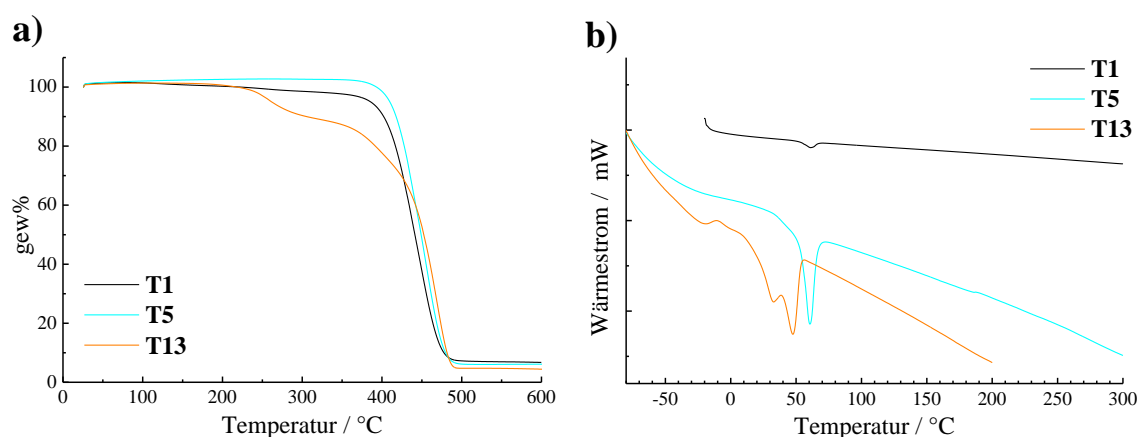


**Abbildung 2-34:** HPLC-Chromatogramme von PNB-PEG<sub>10.000</sub>-PLLA **T14** (schwarz), PNB-PEG<sub>10.000</sub> **D14-1** (türkis) und PEG<sub>10.000</sub>-PLLA **D14-2** (orange) im Vergleich zu den Homopolymeren PNB (rot), PEG (grün) und PLLA (blau), gemessen in einem THF : Wasser-Gradienten von 20 : 80 – 40 : 60 – 100 : 0. Die Pfeile zeigen jeweils die Hauptsignale außerhalb der Systempeaks an.

In Abbildung 2-34 zeigen sich homopolymere Retentionszeiten von 1.2 min (PEG, grün, im Systempeak), 7.5 min (PLLA, blau) und 14.4 min (PNB, rot). Das Diblockcopolymer PEG<sub>10.000</sub>-PLLA **D14-2** liegt mit einer Retentionszeit von 6.5 min (orange, im Systempeak) wie erwartet zwischen den zugehörigen Homopolymeren PEG und PLLA. Dadurch ist eindeutig das Vorhandensein des PLLA-Blocks bewiesen, obwohl bei der GPC-Analyse durch unzureichende Löslichkeit nur das Molekulargewicht des PEG-Linkers von 10 000 g·mol<sup>-1</sup> nachweisbar war (Tabelle 2-9). Dieses

Verhalten der Polymere stammt aus der Wechselwirkung mit der mobilen und stationären Phase während der HPLC-Auftrennung.<sup>[150]</sup> Im Gegensatz dazu liegt die Retentionszeit des Diblockcopolymers PNB-PEG<sub>10.000</sub> **D14-1** (türkis) nicht wie erwartet zwischen den zugehörigen Homopolymeren PNB und PEG, sondern mit 14.7 min deutlich höher. Hier zeigt sich der große Einfluss des Molekulargewichts von 56300 g·mol<sup>-1</sup>, weshalb diese späte Retentionszeit zu Stande kommt. Somit ist keine eindeutige Auftrennung nach Polymerbeschaffenheit mehr möglich, und die Grenzen der HPLC-Analyse sind erreicht. Das Triblockterpolymer PNB-PEG<sub>10.000</sub>-PLLA **T14** (schwarz) zeigt mit 15 min die größte Retentionszeit, was ebenfalls auf das hohe Molekulargewicht von 103 300 g·mol<sup>-1</sup> zurückzuführen ist. Sowohl die Retentionszeiten von **D14-1** als auch von **T14** liegen im Bereich der Retentionszeit des Homopolymers PNB, was gleichermaßen die Abtrennung von eventuellen Nebenprodukten erschwert.

Weiterhin wurden thermische Analysen an den dargestellten Triblockterpolymeren durchgeführt. Dies ist exemplarisch an PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T1** (schwarz), PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T5** (türkis) und POct-PEG<sub>2400</sub>-PGA **T13** (orange) in Abbildung 2-35 gezeigt.



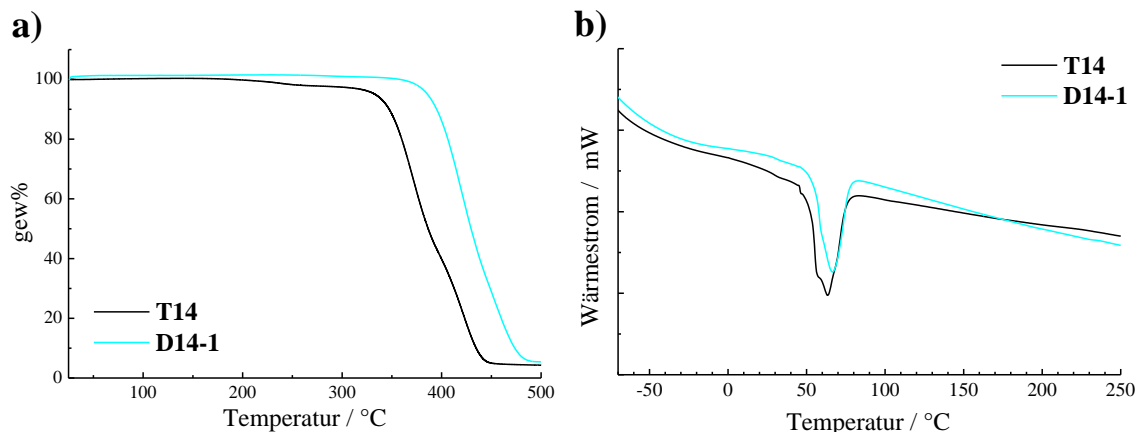
**Abbildung 2-35:** Thermische Analysen der Triblockterpolymere **T1** (schwarz), **T5** (türkis) und **T13** (orange). a) TGA-Kurven gemessen in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit einer Heizrate von 10 K·min<sup>-1</sup> und b) zweite DSC-Heizkurven bei einer Standardkühl- und -heizrate von 10 K·min<sup>-1</sup>.

Für **T1** ergeben sich zwei Abbaustufen bei der TGA-Analyse (Abbildung 2-35a). Eine schwach ausgeprägte Stufe weist den Wendepunkt bei 241°C auf, die dem PLLA-Block zuzuordnen ist, und eine weitere Stufe zeigt den Wendepunkt bei 424°C. Diese zweite

Stufe erscheint als eine Kombination der beiden Polymerblöcke PNB und PEG, deren Zersetzungstemperaturen der Homopolymere bei 392°C (PEG) und 460°C (PNB) liegen. Auf Grund dieser Überschneidungen bei den Abbaustufen ist keine Aussage über den Massenanteil der Polymerblöcke im Triblockterpolymer zu treffen. Bei PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T5** findet sich nur eine Abbaustufe mit einer flachen Steigung und einem Wendepunkt bei 453°C. Eventuell überwiegt der Einfluss des PNB-Blocks den des PLLA- und PEG-Blocks im Triblockterpolymer, weswegen nur eine Abbaustufe ersichtlich wird. Auch die Ähnlichkeit der Zersetzungstemperaturen verhindert den einzeln aufgelösten Nachweis der unterschiedlichen Polymerblöcke. Lediglich bei POct-PEG<sub>2400</sub>-PGA **T13** sind drei Abbaustufen schwach ausgeprägt, weisen Wendepunkte bei 257°C, 396°C und 467°C auf und sind den Polymerblöcken PGA, PEG und POct zuzuweisen. Vermutlich liegen die drei Polymerblöcke in dieser Probe ausreichend phasensepariert vor, wodurch die einzelnen Abbaustufen ersichtlich werden. Eine Abschätzung der Massenanteile ist jedoch auch hier nicht möglich. Bei TGA-Analysen weiterer Triblockterpolymere war ebenfalls nur eine Abbaustufe zu beobachten. Bei der Charakterisierung der Triblockterpolymere mit Hilfe dynamischer Differenzkalorimetrie (Abbildung 2-35b) zeigten sich entgegen der Erwartungen nicht die thermischen Übergänge aller Polymerblöcke, wie es auch schon bei den Diblockcopolymeren (Kapitel 2.3) beobachtet wurde. Für PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T1** und **T5** wurde lediglich ein Schmelzpunkt bei 61°C gefunden, der dem PEG-Mittelblock zuzuweisen ist. Thermische Übergänge des PNB- bzw. PLLA-Blocks werden auf Grund gestörter Packungsparameter unterdrückt. Bei POct-PEG<sub>2400</sub>-PGA **T13** sind zwei Schmelzpunkte bei 32°C und 47°C ersichtlich, die höchstwahrscheinlich aus einer Kombination aus POct und PEG entstammen. Glasübergänge der Polymerblöcke waren nicht detektierbar.

Zur genaueren Überprüfung der TGA- und DSC-Messmethoden wurden diese auch an **T14** sowie den zugehörigen Diblockcopolymeren **D14-1** und **D14-2** durchgeführt (Abbildung 2-36). Für **D14-2** zeigte sich bei der TGA nur eine Abbaustufe und kein thermischer Übergang bei der DSC-Analyse, was für die hier aufgeführte Diskussion irrelevant ist und daher nicht zum Vergleich aufgeführt wurde.





**Abbildung 2-36:** Thermische Analysen von PNB-PEG<sub>10.000</sub>-PLLA **T14** (schwarz) im Vergleich mit dem korrespondierenden Diblockcopolymer PNB-PEG<sub>10.000</sub> **D14-1** (türkis). a) TGA-Kurven gemessen in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit einer Heizrate von 1 K·min<sup>-1</sup> (**T14**) bzw. 10 K·min<sup>-1</sup> (**D14-1**) und b) zweite DSC-Heizkurven bei einer Heizrate von 20 K·min<sup>-1</sup> und einer Abkühlrate von 10 K·min<sup>-1</sup>.

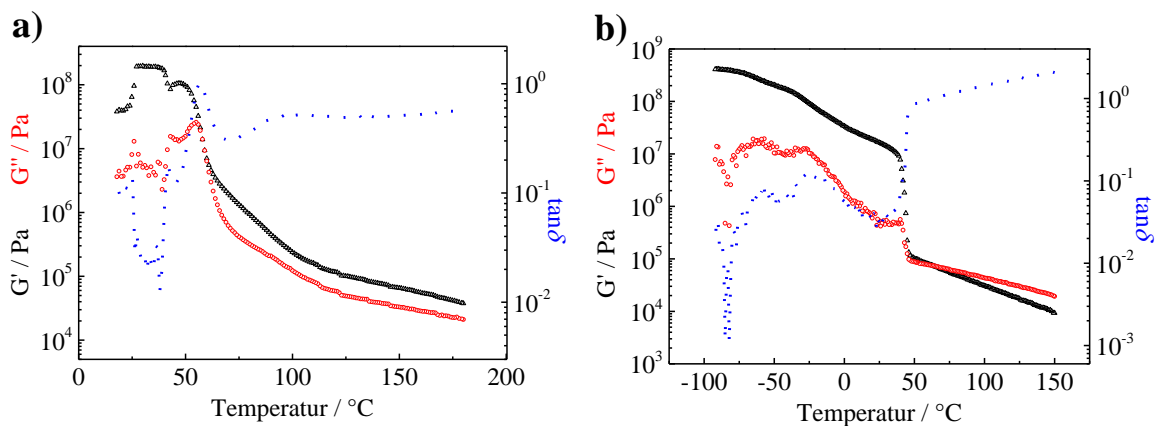
Um die Abbaustufen bei der thermogravimetrischen Analyse genauer bestimmen zu können, wurde **T14** bei einer Heizrate von 1 K·min<sup>-1</sup> vermessen (Abbildung 2-36a, schwarz). Damit waren drei schwache Abbaustufen der jeweiligen Polymerblöcke PLLA bei 235°C, PEG bei 369°C und PNB bei 420°C nachweisbar, jedoch ebenfalls ohne Möglichkeit der exakten Bestimmung der Massenanteile. Für das Diblockcopolymer PNB-PEG<sub>10.000</sub> **D14-1** wurde eine breite Abbaustufe mit einem Wendepunkt bei 417°C gemessen, was aus einer Kombination von PNB und PEG stammt (Abbildung 2-36a, türkis). Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (Abbildung 2-36b) ergaben sich für die beiden Blockpolymere in der zweiten Heizkurve Glasübergänge bei jeweils 28°C, die jedoch keinem Polymerblock eindeutig zuzuordnen sind. Da diese Glasübergänge durch die nachfolgenden Schmelzpeaks schwer bestimmbar sind, können sie auch ein Artefakt der Messung sein. Die Schmelzpunkte bei 63°C (**T14**) sowie 66°C (**D14-1**) sind dem PEG-Mittelblock zuzuordnen. Thermische Übergänge des PNB- bzw. PLLA-Blocks konnten trotz eines modifizierten Temperaturprogramms mit einer Heizrate von 20 K·min<sup>-1</sup> und einer Abkühlrate von 10 K·min<sup>-1</sup> nicht gemessen werden und sind vermutlich auf Grund gestörter Packungsparameter unterdrückt.

Um weitere thermische Übergänge der Triblockterpolymere nachweisen zu können, wurden die Produkte mit der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) vermessen. Sie findet Anwendung bei der Bestimmung von Temperatur- und Frequenzabhängigkeiten

des Speicher ( $G'$ )- und Verlustmoduls ( $G''$ ) sowie des Verlustfaktors  $\tan \delta$ .<sup>[151]</sup> Damit kann unter anderem der Glasübergang von Polymeren sowie deren Morphologie untersucht werden.<sup>[152-153]</sup> Auch wird die DMA als eine sensitive Methode zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften eines Polymers herangezogen.<sup>[154-155]</sup> Der Verlustfaktor ergibt sich zu:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

Gleichung 2-2



**Abbildung 2-37:** Ergebnisse der DMA von a) **T5** und b) **T13**. Es sind die Module  $G'$  (schwarz) und  $G''$  (rot) sowie der Verlustfaktor  $\tan \delta$  (blau) in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt.

Abbildung 2-37 zeigt die ermittelten mechanischen Eigenschaften von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T5** und POct-PEG<sub>2400</sub>-PGA **T13**. Für **T5** in Abbildung 2-37 a) wurden zwei Glasübergänge bei 43°C für den PNB-Block und bei 58°C für den PLLA-Block in Übereinstimmung mit den Graphen der Homopolymere (s. Anhang) nachgewiesen, was durch die Maxima bei  $\tan \delta$  (blaue Kurve) bzw. die Maxima des Verlustmoduls  $G''$  (rote Kurve), die den Wendepunkten des Speichermoduls  $G'$  (schwarze Kurve) entsprechen, bestimmt wurde. Ab einer Temperatur von etwa 90°C findet der Übergang des Triblockterpolymers ins weichelastische, gummiartige Plateau statt. Für den PEG-Mittelblock konnten keine separaten thermischen Übergänge nachgewiesen werden, da trotz der eindeutigen Phasenseparation Überlagerungen die Bestimmung der einzelnen Parameter unmöglich machen. In Abbildung 2-37 b) wurden bei POct-PEG<sub>2400</sub>-PGA **T13** die Glasübergänge des POct-Blocks bei -57°C sowie des PEG-Blocks bei -27°C nachgewiesen. Weiterhin ist der Schmelzpunkt für PEG bei einer Temperatur von 44°C erkennbar, was durch den starken Anstieg der  $\tan \delta$ -Kurve erwiesen ist. Dass der

Schmelzpunkt des längeren PEG<sub>6600</sub>-Mittelblocks bei **T5** (Abbildung 2-37a) im Gegensatz zu **T13** nicht nachgewiesen werden kann, spricht für eine Überlagerung der Signale bei **T5** auf Grund der Glasübergangstemperaturen von PNB und PLLA. Dahingehend sind bei **T13** – in Übereinstimmung mit **T5** – ebenfalls insgesamt nur die thermischen Übergänge zweier Blöcke des Triblockterpolymers nachzuweisen und nicht aller drei beinhalteten Polymerblöcke. Diese Diskrepanz zu den Erwartungen ist auf gestörte Packungsparameter in den phasenseparierten Bereichen zurückzuführen, weshalb nicht alle Eigenschaften der Triblockterpolymere eindeutig bestimmbar sind.

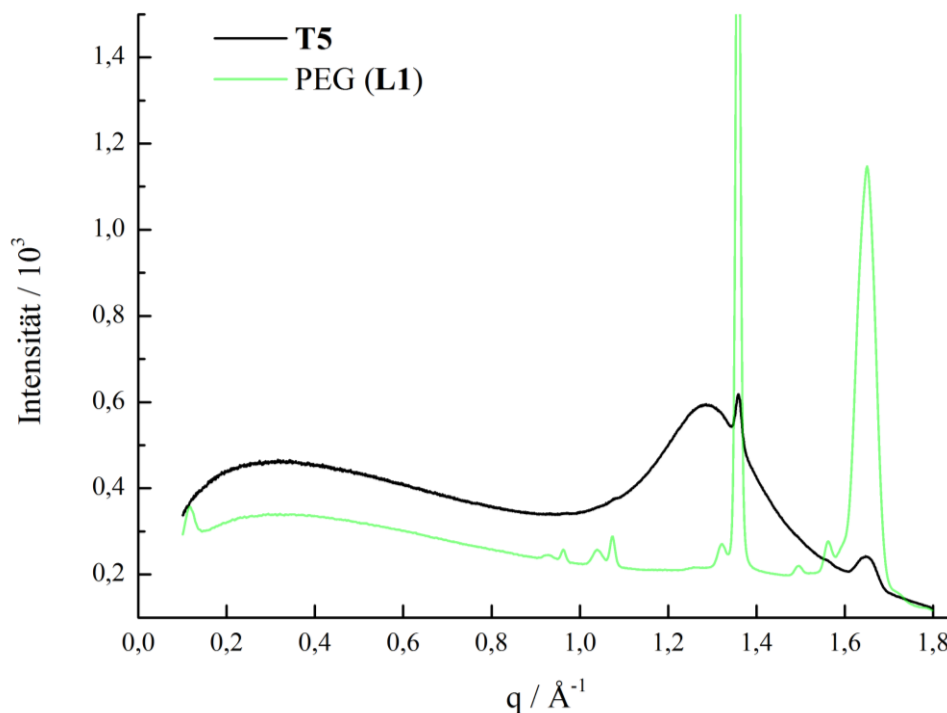
Um einen Nachweis für eventuell gestörte Packungsparameter bei den Triblockterpolymeren nachweisen zu können, wurde PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T5** mittels Röntgenstreuung analysiert und mit dem verwendeten PEG-Mittelblock **L1** verglichen (Abbildung 2-38). Mit Hilfe der Röntgenstreuung kann durch Beugung monochromatischer Röntgenstrahlung am Kristallgitter die Struktur von Molekülen aufgeklärt werden.<sup>[156]</sup> Polymere liegen im allgemeinen amorph oder teilkristallin vor und besitzen einen großen Anteil an Gitterdefekten – durch Röntgenstreuung kann der Teil der Polymere, welcher in einem definierten Kristallgitter vorliegt, per konstruktiver Interferenz der an Atomebenen gestreuten Wellen gemessen werden, da bei bestimmten Winkeln scharfe Reflexe verursacht werden.<sup>[157-158]</sup> Diese Methode der Röntgendiffraktion (XRD) beruht auf der *Bragg-Gleichung*

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad \text{Gleichung 2-3}$$

mit der Wellenlänge der Röntgenstrahlung  $\lambda$ , dem beobachteten Streuwinkel  $\theta$ , der Ordnung der Reflexion  $n$  sowie dem Abstand zwischen zwei Gitterebenen  $d$ .<sup>[159]</sup> Für die Messung wird ein dünner Probenfilm auf einer Glasoberfläche aufgetragen und der gestreute Strahl mit dem Einstrahlungswinkel korreliert.<sup>[160]</sup> Die Bereiche des Polymers, die amorph vorliegen, zeigen als Streubild einen für ungeordnete Strukturen charakteristischen breiten Halo im Bereich von 0.3 – 1.0 nm auf Grund kurzreichweitiger Ordnungszustände. Das Maximum dieses diffusen Halo repräsentiert dabei deren wahrscheinlichsten Abstand.<sup>[161]</sup> Eine Kombination aus Röntgenweitwinkelstreuung, die den Einblick in eine Größenordnung der Strukturen von 0.1 – 2 nm ermöglicht, und Röntgenkleinwinkelstreuung für eine Größenordnung von 2 – 200 nm erlaubt die Untersuchung der Kristallstruktur von Polymeren. Dabei spielt besonders die

Probenpräparation eine große Rolle, da der Kristallinitätsgrad von Polymeren von etlichen Faktoren, wie etwa Abkühlrate, Schmelztemperatur oder Molmasse, abhängt und nie absolut zu sehen ist.

Für die Röntgenstreuung wurden die Proben in diesem Fall bis oberhalb der Schmelztemperatur erwärmt, um einen homogenen Film zu schaffen, und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dadurch sollte eine Ausrichtung der Polymerblöcke in den entsprechenden Domänen ermöglicht werden.



**Abbildung 2-38:** Röntgenstrukturanalyse des Triblockterpolymers PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T5** (schwarz) im Vergleich mit dem verwendeten PEG-Linker VB-PEG<sub>6600</sub>-OH **L1** (grün).

Für das PEG-Homopolymer **L1** (Abbildung 2-38, grüne Kurve) wurden zwei charakteristische Signale bei  $q = 1.36 \text{ \AA}^{-1}$  und  $q = 1.65 \text{ \AA}^{-1}$  gefunden, was Abständen von 0.46 nm bzw. 0.38 nm des kristallinen PEG-Gitters in Übereinstimmung mit der Literatur entspricht.<sup>[162-163]</sup> Die Anwesenheit des schwachen Halos zwischen  $q = 0.2\text{-}0.7 \text{ \AA}^{-1}$  zeigt neben der vorwiegend kristallinen Organisation von PEG auch kleine ungeordnete Domänen im Kristallgitter. Im Gegensatz dazu zeigt sich bei PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T5** ein intensiverer Halo zwischen  $q = 0.2\text{-}0.7 \text{ \AA}^{-1}$  und ein breiter Halo im Bereich von  $q = 1.2\text{-}1.6 \text{ \AA}^{-1}$ , in dem die kristallinen Signale des PEGs bei  $q = 1.36 \text{ \AA}^{-1}$  und  $q = 1.65 \text{ \AA}^{-1}$  nur noch schwach ausgeprägt sind. Dies lässt darauf schließen, dass

Teile des PEGs von **T5** weiterhin eine teilkristalline Packung aufweisen, aber alle anderen Teile des Triblockterpolymers, hauptsächlich PNB und PLLA, amorph bzw. teilkristallin vorliegen. Obwohl in der dynamisch-mechanischen Analyse bei **T5** kein Phasenübergang des PEGs nachgewiesen werden konnte (Abbildung 2-37a), ist hier bei der Analyse durch Röntgenstreuung eindeutig teilkristallines PEG vorhanden. Dies bestätigt die Vermutung gestörter polymerer Packungsparameter durch die Blockpolymeranordnung und die damit einhergehende Beeinflussung der Phasenseparation, wodurch das durch TGA-, DSC- und DMA-Analysen postulierte Verhalten untermauert wird.

Mit Hilfe der unterschiedlichsten Charakterisierungsmethoden sind die einzelnen Polymerblöcke der Triblockterpolymere nachweisbar, jedoch erst durch die Kombination aller Methoden lassen sich alle drei Polymerblöcke eindeutig analysieren und das erfolgreiche Prinzip der Tandempolymerisation bestätigen.

## 2.4.3.2. Studien zur Selbstorganisation

Zur Untersuchung der Selbstorganisation der mittels ROMP/ROP dargestellten Triblockterpolymere in Lösung wurde die dynamische Lichtstreuung angewandt. Bei der dynamischen Lichtstreuung (DLS) beobachtet man die durch Brown'sche Molekularbewegung der Teilchen in Lösung hervorgerufene zeitliche Fluktuation der Streuintensität.<sup>[164]</sup> Es wird die fouriertransformierte zeitabhängige Streuintensität  $I(\vec{q},t)$  gemessen, wobei der Streuvektor  $\vec{q}$  folgendermaßen definiert ist:<sup>[165-166]</sup>

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{Gleichung 2-4}$$

mit dem Streuwinkel  $\theta$ , der Wellenlänge des verwendeten Lasers  $\lambda$  und dem Brechungsindex  $n$  des streuenden Mediums. Unter Annahme der sphärischen Partikelform ist der Diffusionskoeffizient  $D$  über die *Stokes-Einstein-Beziehung* mit dem hydrodynamischen Radius  $R_h$  der Partikel verbunden.<sup>[167]</sup>

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D} \quad \text{Gleichung 2-5}$$

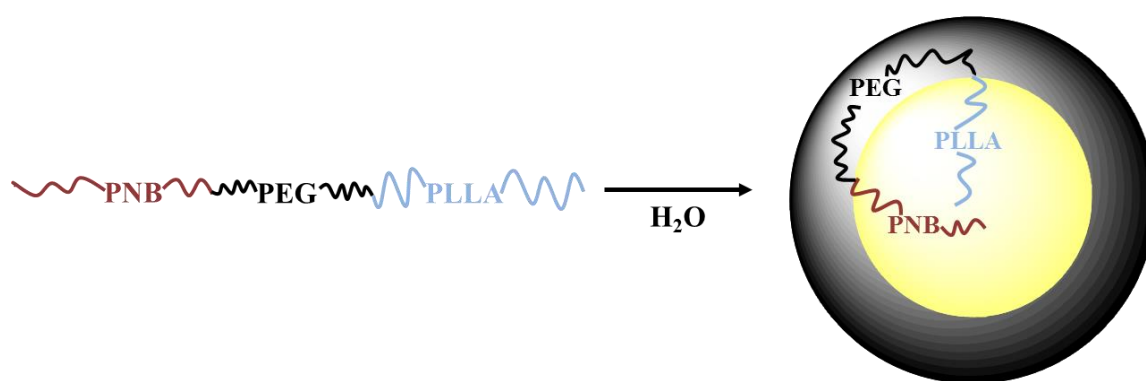
Dabei beschreibt  $\eta_0$  die Viskosität des reinen Lösungsmittels. Für ideale Knäuel gilt  $M_w \sim R_h^2$ , so dass Uneinheitlichkeiten des hydrodynamischen Radius deutlich geringer ausfallen als des Molekulargewichts.

In Wasser wurde Mizellenbildung bei einem Großteil der hier synthetisierten Triblockterpolymere beobachtet, woraufhin die Größe dieser Mizellen mittels DLS bestimmt wurde (Tabelle 2-10). Für die in der Tabelle fehlenden Triblockterpolymere konnten keine Durchmesser der sich bildenden Mizellen gemessen werden, da hauptsächlich Aggregate in Lösung vorlagen. Auch in anderen Lösungsmitteln, wie etwa THF oder Benzol, wurden nur Aggregate der Triblockterpolymere und keine einzeln vorliegenden Mizellen gefunden.

**Tabelle 2-10:** Mit DLS ermittelte hydrodynamische Durchmesser der Triblockterpolymere in H<sub>2</sub>O.

Triblockterpolymer		M <sub>n</sub> [g·mol <sup>-1</sup> ]	D <sub>h</sub> [nm]
<b>T1</b>	PNB-PEG <sub>6600</sub> -PLLA	16 500	27 ± 2
<b>T2</b>		61 000	47 ± 2
<b>T4</b>		290 000	59 ± 13
<b>T5</b>		46 200	34 ± 9
<b>T8</b>		105 000	44 ± 15
<b>T11</b>	PNB-PEG <sub>2400</sub> -PLLA	129 000	23 ± 4
<b>T12</b>	PNB-PEG <sub>2400</sub> -PGA	186 200	81 ± 9

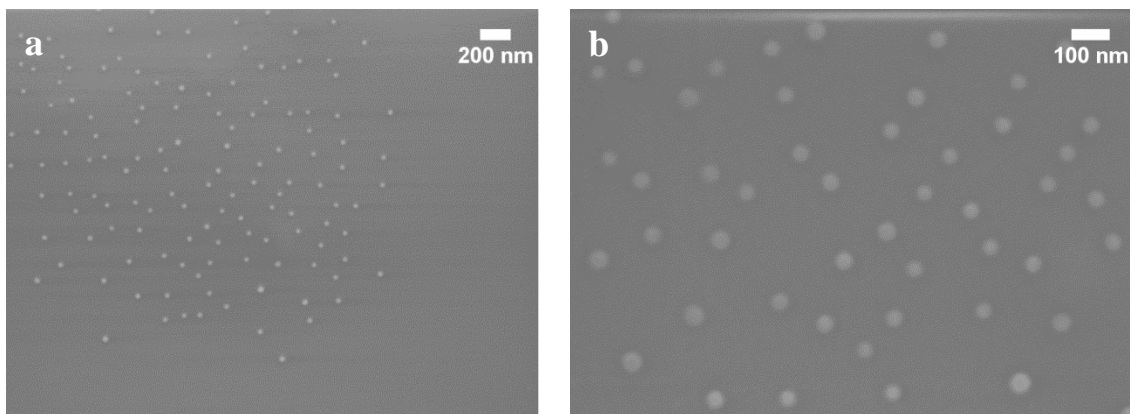
In Tabelle 2-10 wird ersichtlich, dass bei PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA mit steigendem Molekulargewicht mit **T1** < **T5** < **T2** < **T8** < **T4** auch der Durchmesser der Mizellen stetig zunimmt, was in Übereinstimmung mit den Erwartungen liegt. **T11** weist im Vergleich zu **T8** mit einem ähnlichen Molekulargewicht einen deutlich geringeren Mizellendurchmesser auf, was mit Hilfe der Art und Weise, wie sich die Mizellen bilden, zu begründen ist. Im wässrigen Medium orientieren sich die hydrophoben Außenblöcke PNB und PLLA ins Innere der Mizelle, wohingegen sich der hydrophile PEG-Mittelblock nach außen orientiert und die Schale der Mizelle bildet (Abbildung 2-39). Da bei **T11** und **T12** das kürzere PEG **L11** mit einem Molekulargewicht von 2400 g·mol<sup>-1</sup> den Mittelblock darstellt, wird bei diesen Mizellen ein geringerer Durchmesser gemessen als bei den Analoga mit höhermolekularem PEG.

**Abbildung 2-39:** Schema der Selbstanordnung des Triblockterpolymers PNB-PEG-PLLA in Wasser.

Im Vergleich dazu haben *Petrov et al.* Triblockterpolymere, bestehend aus Poly(ethylenoxid)-*b*-Poly(*n*-butylacrylat)-*b*-Poly(acrylsäure) (PEO-*Pn*BA-PAA), synthetisiert, die aus einem hydrophoben Mittelblock und hydrophilen Außenblöcken bestehen.<sup>[168]</sup> Sie postulierten, dass sich in wässrigen Medien die Mittelblöcke im Kern

der sich bildenden Mizellen befinden und die beiden hydrophilen Endblöcke als Schale den hydrophoben Kern umgeben. Für PEO-*Pn*BA-PAA mit Molekulargewichten von  $34\,700\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  konnten per DLS Mizellengrößen um  $44\text{ nm}$  bestimmt werden.

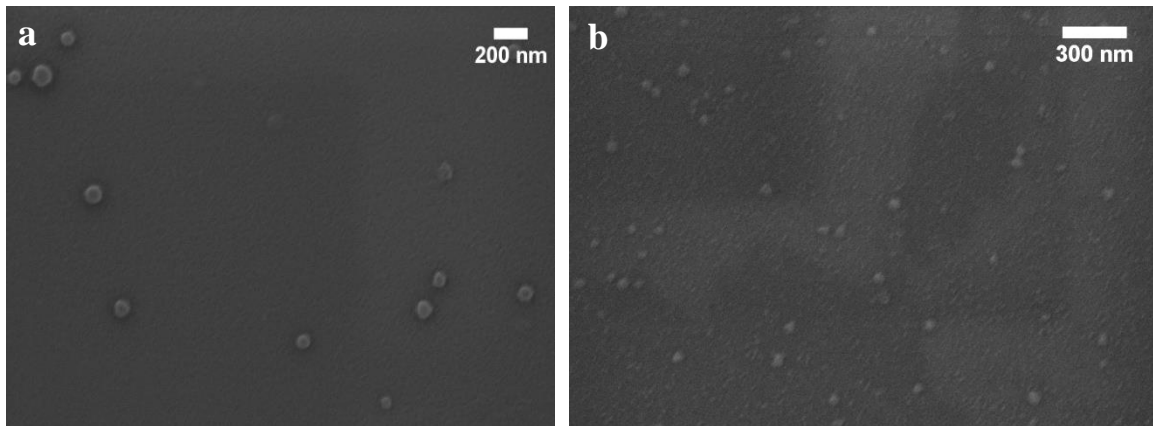
Mit Hilfe von REM-Aufnahmen wurde die Mizellenbildung der in dieser Arbeit dargestellten Triblockterpolymere in wässrigem Medium verifiziert. Dazu wurde die wässrige Lösung von **T1** auf einen Siliziumwafer aufgetropft und nach Abdampfen des Wassers rasterelektronenmikroskopisch untersucht (Abbildung 2-40). Es wurde eine einheitliche, sphärische Mizellengrößenverteilung von  $31 \pm 4\text{ nm}$  in Übereinstimmung mit den DLS-Ergebnissen gefunden ( $27 \pm 2\text{ nm}$ ). Auf Grund dessen kann von stabilen Mizellen ausgegangen werden, da die Form und Größe der Mizellen selbst während des Trocknungsschrittes bei der Probenpräparation für die REM-Aufnahmen konstant blieb.



**Abbildung 2-40:** REM-Aufnahmen der Mizellen von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T1** nach Auftropfen auf Siliziumwafer aus H<sub>2</sub>O.

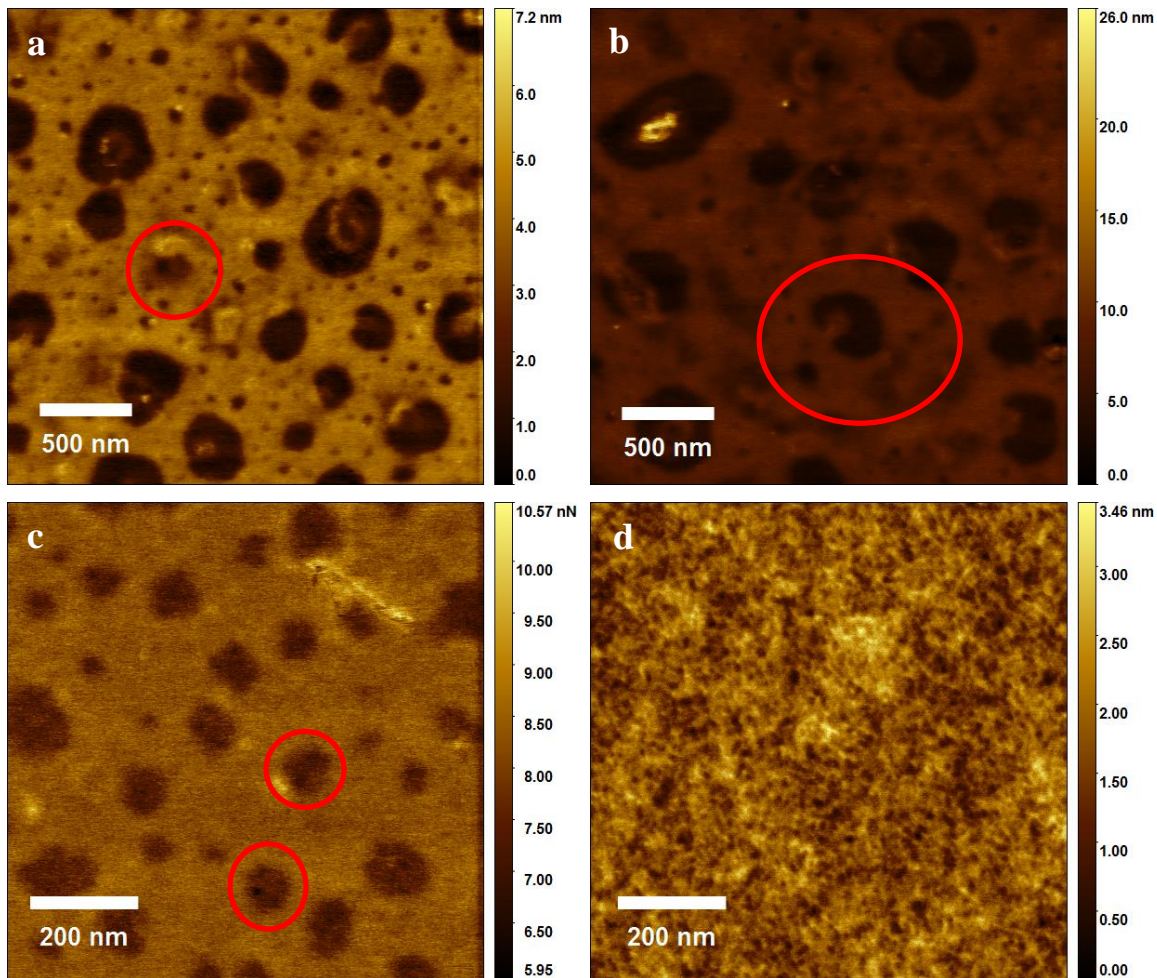
Auch für PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T5** wurden die Mizellen aus der wässrigen Lösung für die DLS-Messung auf Siliziumwafer aufgetropft und rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Konform zu **T1** bestätigte sich die sphärische Mizellenform bei gleichbleibendem Durchmesser. Abbildung 2-41 zeigt eine einheitliche Mizellengrößenverteilung von  $38 \pm 5\text{ nm}$  in Analogie zu den DLS-Messungen mit  $34 \pm 9\text{ nm}$ .





**Abbildung 2-41:** REM-Aufnahmen der Mizellen von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T5**, aufgetropft aus H<sub>2</sub>O auf Siliziumwafer.

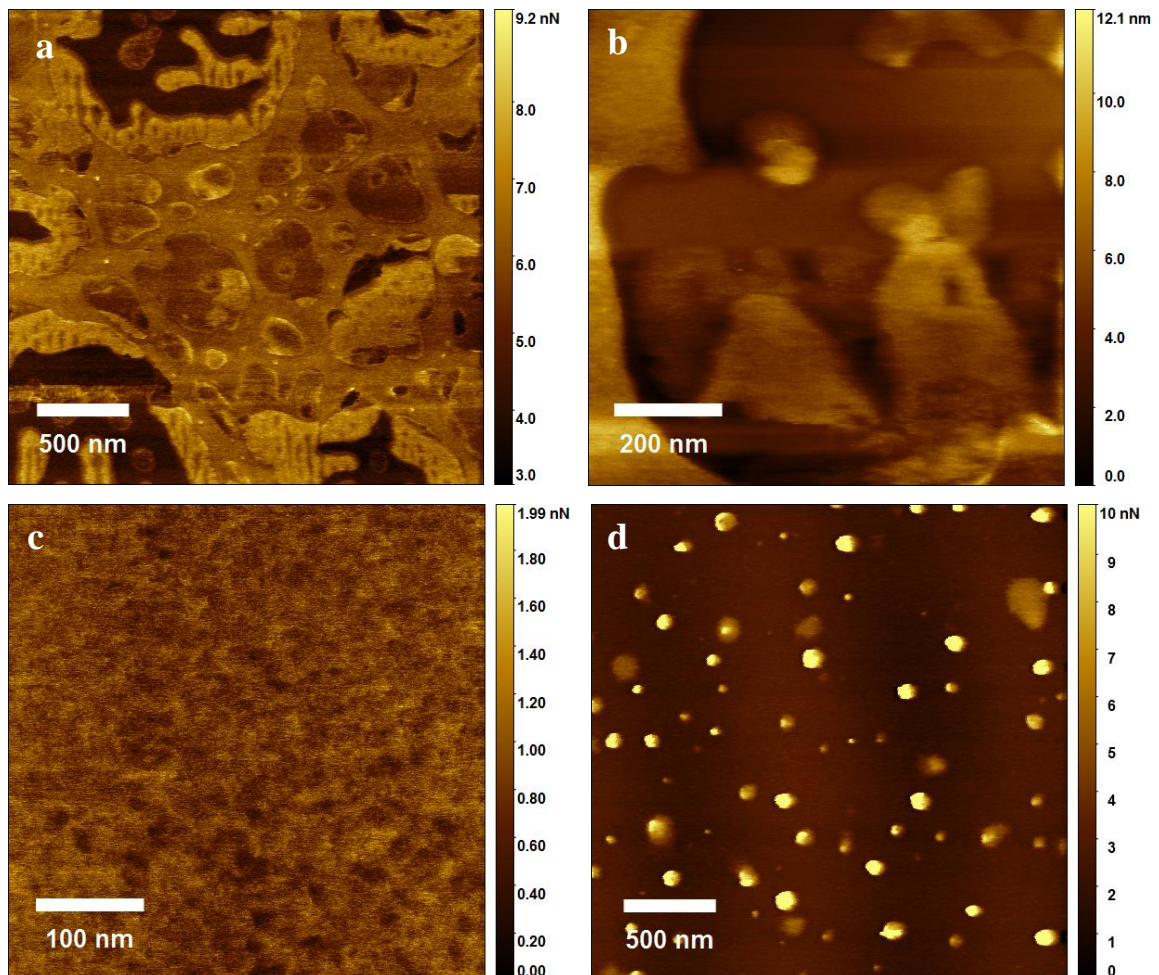
Weiterhin wurden rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Triblockterpolymere angefertigt, um deren Selbstorganisation im Volumen zu untersuchen. Dazu wurden die gelösten Proben in Toluol auf Siliziumwafer aufgetropft und nach Verdampfen des Lösungsmittels analysiert. Die Aufnahmen von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T1** sind in Abbildung 2-42 ersichtlich. Dabei zeigt sich in den Deformationsaufnahmen von Abbildung 2-42 a) und b), dass wie erwartet drei separate Bereiche der Polymerblöcke nachweisbar sind. PEG bildet dabei die Matrix, in die PNB und PLLA eingebettet sind, auszumachen auf Grund der größten Deformation des weichen PEG. Ebenfalls bei der Adhäsionsmessung (Abbildung 2-42c) sind drei separate Bereiche der unterschiedlichen Polymerblöcke auszumachen. Konform zur Adhäsionsmessung in Abbildung 2-42 a) sind die hellen Bereiche auf Grund der Volumenanteile dem PEG zuzuteilen, das als Matrix die eingebetteten Außenblöcke PNB und PLLA umgibt. Um die favorisierte Mikrophasenseparation der Triblockterpolymere in deren Gleichgewichtszustand zu erhalten,<sup>[65]</sup> wurde die Probe für zwölf Stunden bei 120°C temperiert. In Abbildung 2-42 d) zeigt sich keine eindeutige Struktur, wie beispielsweise Kern-Schale-Korona-, säulen- oder lamellenartige Anordnungen. Dies ist auf zwei Hauptgründe zurückzuführen. Zum Einen wird sich das hydrophile PEG während der Temperierung bevorzugt an den Siliziumwafer anlagern, wodurch die Strukturbildung hauptsächlich durch die beiden hydrophoben Außenblöcke PNB und PLLA zu Stande kommt. Des Weiteren spielen die Abkühlrate, die Volumenbrücke und der PDI eine große Rolle bei der Phasenseparation. Die Wechselwirkung der Blöcke untereinander sowie die freien Oberflächenenergien können dabei zu metastabilen Anordnungen führen.<sup>[46]</sup>



**Abbildung 2-42:** AFM-Aufnahmen von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T1** nach Auftropfen aus Toluol auf Siliziumwafer. a) und b) Deformation und c) Adhäsion. d) Topographie nach Altern bei 120°C für zwölf Stunden. Die rot markierten Bereiche zeigen jeweils drei phasenseparierte Polymerbereiche an.

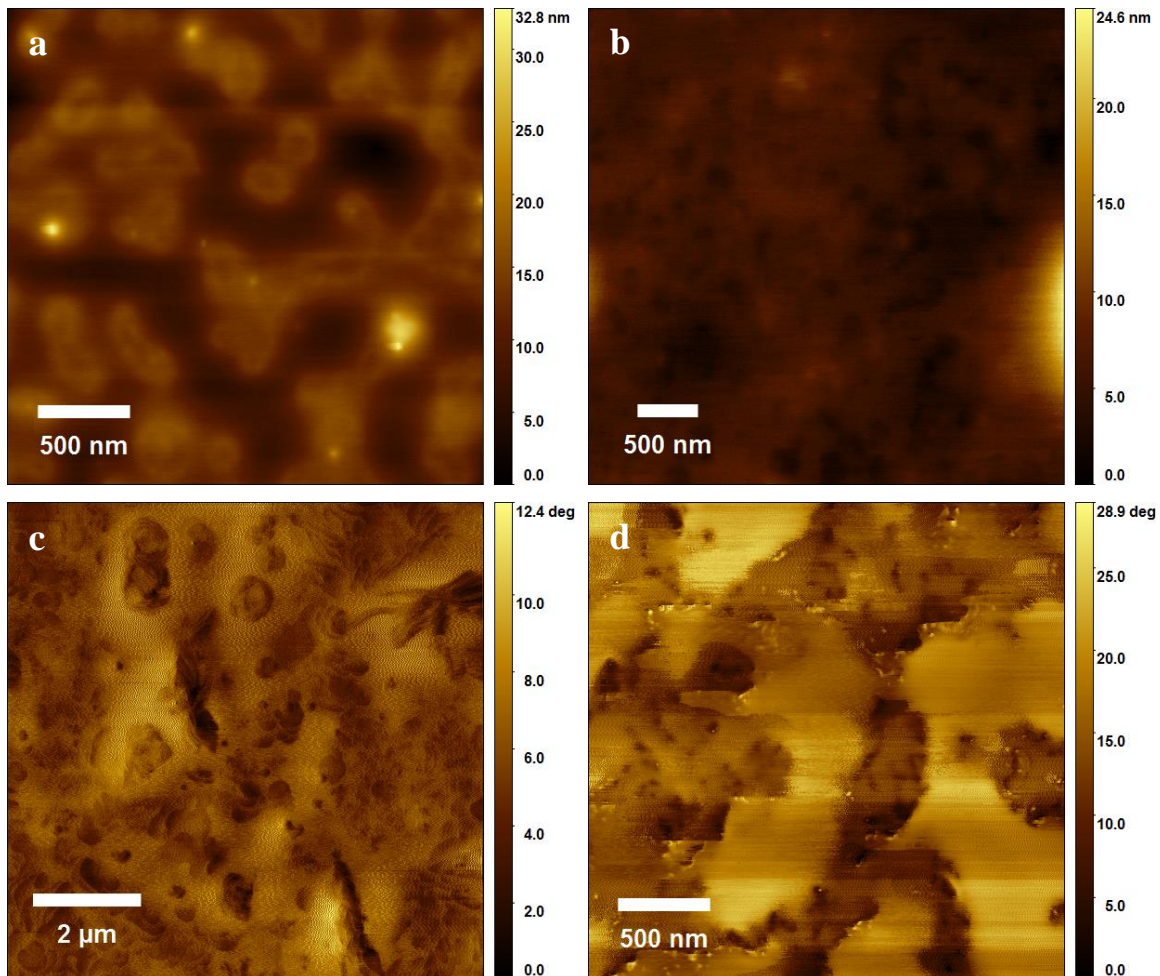
Auch PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T4** wurde mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie untersucht (Abbildung 2-43), wodurch ebenfalls drei unterschiedliche Bereiche der Polymerblöcke PNB, PEG und PLLA bei Adhäsions- und Deformationsaufnahmen (Abbildung 2-43a und b) nachgewiesen wurden. Die sich bildenden Strukturen weisen Ähnlichkeiten mit PE-PS-PEO Triblockterpolymeren auf, die von *Boschetti-de-Fierro* et al. rasterkraftmikroskopisch untersucht wurden.<sup>[169]</sup> Sie untersuchten PE-PS-PEO mit Molekulargewichten zwischen 80 000 – 21 0000 g·mol<sup>-1</sup> und variierenden Volumenverhältnissen. Der PE- und PEO-Block wiesen kristalline Eigenschaften auf, wodurch sich sphärische Domänen ausbildeten, die mit PEO-Lamellen gefüllt waren. Bei den hier dargestellten PNB-PEG-PLLA Triblockterpolymeren entsprechen PEG und PLLA den Blöcken mit kristallisierbaren Merkmalen, die die Selbstorganisation im Volumen dominieren. Im Vergleich zu **T1** wurde bei **T4** der Volumenanteil des PNB-Blocks erhöht, jedoch führte auch das zu keiner regelmäßigen Selbstanordnung der Triblockterpolymere. Nach

Altern der Probe für zwölf Stunden bei 120°C zeigt sich in den Adhäsionsmessungen in Abbildung 2-43 c) und d) stark unterschiedliches Aggregationsverhalten, was auf metastabile Anordnungen hinweist. In Abbildung 2-43 c) orientiert sich der PEG-Mittelblock höchstwahrscheinlich an den Siliziumwafer, wohingegen bei Abbildung 2-43 d) eine Mizellbildung der Triblockterpolymere auftritt.



**Abbildung 2-43:** AFM-Aufnahmen von **T4** (PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA) nach Auftropfen aus Toluol. a) Adhäsion und b) Deformation, sowie c) und d) Adhäsions-Aufnahmen verschiedener Bereiche nach Altern für 12 Stunden bei 120°C.

Die AFM-Aufnahmen der Triblockterpolymere PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T7**, PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T8**, POct-PEG<sub>6600</sub>PLLA **T10** und POct-PEG<sub>2400</sub>-PGA **T13** sind in Abbildung 2-44 zusammengefasst. Es zeigen sich bei allen untersuchten Triblockterpolymeren drei unterschiedliche Bereiche, unabhängig der eingesetzten Monomere und Monomeräquivalente. Somit wird die Phasenseparation im Volumen eindeutig bewiesen, jedoch ist keine eindeutige Aussage über die präferierte Morphologie zu treffen.



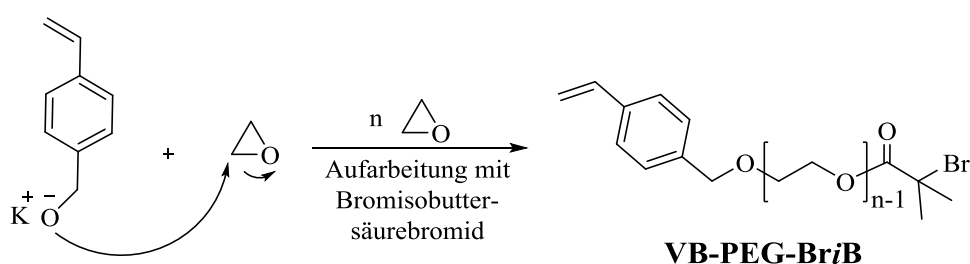
**Abbildung 2-44:** AFM-Aufnahmen der a) Topographie von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA T7 und b) Topographie von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA T8. c) Phasenbild von POct-PEG<sub>6600</sub>-PLLA T10 und d) Phasenbild von POct-PEG<sub>2400</sub>-PGA T13. In allen Aufnahmen ist eine deutliche Phasenseparation der drei unterschiedlichen Polymerblöcke erkennbar.

In weiteren Beispielen von Triblockterpolymeren mit zwei kristallisierbaren Blöcken, beispielsweise Poly(ethen)-*b*-Poly(ethen-*alt*-propen)-*b*-Poly(ethylenoxid) (PE-PEP-PEO) von *Schmalz* et al., wurden zylindrische Strukturen des kristallinen PEO-Blocks nachgewiesen.<sup>[170]</sup> Ähnliche Anordnungen konnten in den hier untersuchten PNB-PEG-PLLA Triblockterpolymeren nicht nachgewiesen werden.

Auf Grund der sich in dieser Arbeit stark unterscheidenden Selbstanordnungen der Triblockterpolymere ist keine eindeutige Aussage über das Phasenverhalten dieser möglich. Für weitere Studien ist die Darstellung einer großen Bibliothek an Triblockterpolymeren mit unterschiedlichen Blockzusammensetzungen und –verhältnissen notwendig, um ein *Screening* der Mikrophasenseparation durchführen zu können.

#### 2.4.4. Kombination ROMP und ATRP

Die  $\alpha,\omega$ -heterobifunktionellen PEG-Linker wurden zusätzlich für die Kombination ROMP/ATRP *via* anionischer Polymerisation von Ethylenoxid mit speziell gewählten Start- und Abbruchreagenzien dargestellt. Nach der Herstellung des Kalium-Vinylbenzylalkoholats aus Vinylbenzylalkohol mit Kaliumnaphthalid in THF bei Raumtemperatur folgte die anionische Polymerisation von Ethylenoxid über drei Tage. Mit Bromisobuttersäurebromid als Abbruchreagenz ergab sich nach dem Ausfällen in kaltem Diethylether das heterobifunktionelle VB-PEG-Br*i*B:



**Schema 2-11:** Anionische Polymerisation von Ethylenoxid in THF mit dem Kaliumsalz des Vinylbenzylalkohols als Starter. Das Terminierungsreagenz Bromisobuttersäurebromid liefert VB-PEG-Br*i*B.

Charakterisierungen mit NMR, MALDI und GPC zeigten, dass es sich bei dem Produkt um das reine, asymmetrische VB-PEG-Br*i*B handelte. Es wurden  $\alpha,\omega$ -heterobifunktionelle PEGs mit zwei unterschiedlichen Kettenlängen von 40 (**L15**) und 60 (**L18**) Wiederholungseinheiten des Ethylenoxids dargestellt (Tabelle 2-11). Laut GPC-Untersuchung betrug das mittlere Molekulargewicht von **L15**  $M_w = 1\,900\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  mit einem PDI von 1.16, die <sup>1</sup>H-NMR-Endgruppenanalyse ließ auf ein Molekulargewicht von  $2\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  schließen und zeigte keine Unreinheiten auf. Auch laut MALDI-ToF-MS war reines VB-PEG-Br*i*B vorhanden, bei der das K-Addukt mit der regelmäßigen Wiederholungseinheit von  $44\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  wiederkehrend auftauchte.

Weiterhin wurde der Linker VB-PEG<sub>2800</sub>-Br*i*B **L18** mit einem höheren Molekulargewicht von etwa  $3\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  und einem PDI von 1.08 dargestellt, die <sup>1</sup>H-NMR-Endgruppenanalyse des VB-PEG-Br*i*B ergab ein Molekulargewicht von  $2\,800\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Dieses Produkt ergab in der MALDI-ToF-MS vermutlich auf Grund nicht ausreichender Ionisierbarkeit keine auswertbaren Signale, jedoch ist das Vorhandensein der notwendigen Endgruppen per NMR-Analyse ausreichend nachweisbar.

**Tabelle 2-11:** Dargestellte heterobifunktionelle PEG- bzw. PNIPAM-Linker zur Kombination von ROMP und ATRP.

	Linker	$M_n^a$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_w^a$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_n^d$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	PDI
<b>L15</b>	VB-PEG <sub>1800</sub> -Br <sub>i</sub> B	1 700	1 900	2 000	1.16
<b>L18</b>	VB-PEG <sub>2800</sub> -Br <sub>i</sub> B	2 800 <sup>b</sup>	3 000 <sup>b</sup>	2 800	1.08
<b>L25</b>	VB-PNIPAM <sub>7600</sub> -Br <sub>i</sub> B	7 600 <sup>c</sup>	8 500 <sup>c</sup>	—	1.08
<b>L26</b>	VB-PNIPAM <sub>7000</sub> -Br <sub>i</sub> B	7 000 <sup>c</sup>	—	—	1.06
<b>L28</b>	VB-PNIPAM <sub>6000</sub> -Br <sub>i</sub> B	6 000 <sup>c</sup>	—	—	1.05
<b>L30</b>	VB-PNIPAM <sub>8200</sub> -Br <sub>i</sub> B	8 200 <sup>c</sup>	—	—	1.06

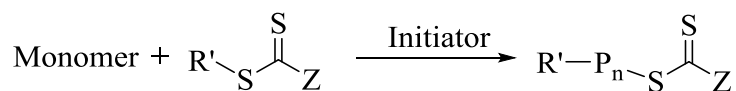
a) GPC in DMF gegen PEO-Standards

b) GPC in THF gegen PS-Standards

c) GPC in DMAc gegen PS-Standards

d) <sup>1</sup>H-NMR Endgruppenanalyse

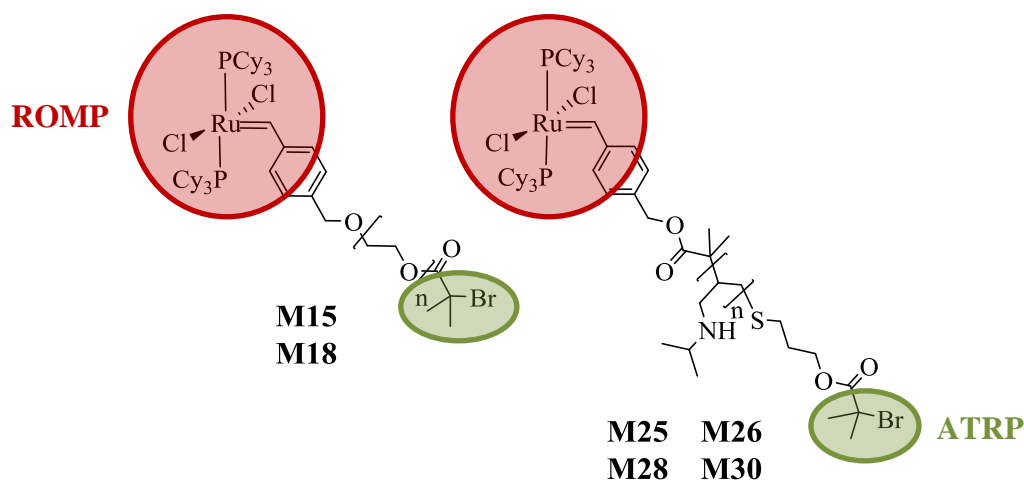
Die heterobifunktionellen PNIPAM-Linker VB-PNIPAM-Br<sub>i</sub>B **L25**, **L26**, **L28** und **L30** wurden in Kooperation mit der Gruppe von Prof. ██████████ an der Universität Florida (UF) dargestellt (Tabelle 2-11). Die Syntheseroute mittels RAFT-Polymerisation und anschließenden Funktionalisierungsreaktionen wurde während meines Aufenthalts in Florida erarbeitet (**L25**) und später von ██████████ (UF) im Rahmen eines Gemeinschaftsprojekts fortgeführt, weiterentwickelt und vor Ort analysiert (**L26** – **L30**). Die RAFT-Polymerisation weist eine hohe Kompatibilität mit einer großen Anzahl an unterschiedlichen Monomeren auf, ermöglicht die Einstellung der Endfunktionalität und kann unter relativ milden Bedingungen durchgeführt werden.



**Schema 2-12:** Allgemeiner Wachstumsprozess der RAFT-Polymerisation, wobei P<sub>n</sub> die wachsende Polymerkette darstellt.

Nach der RAFT-Polymerisation besitzen die dargestellten Polymere Dithiocarbonyl- und R-Endgruppen (siehe Schema 2-12). Benötigte funktionelle Endgruppen können in die R-Gruppe mit eingebunden werden, wodurch sich beispielsweise Alkohole, Carbonsäuren oder Amine, leicht in das Polymer einbauen lassen, beziehungsweise wie in dieser Arbeit durch nachträgliche Funktionalisierungsreaktionen erreicht werden.<sup>[171]</sup>

Mit den dargestellten polymeren Linkern **L15**, **L18**, **L25**, **L26**, **L28** und **L30** konnte per Ligandenaustausch die Vinylgruppe an Grubbs-Katalysatoren erster Generation immobilisiert werden (Abbildung 2-45). Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels  $^1\text{H}$ -NMR über die Hochfeldverschiebung des Benzylidenprotons am Ruthenium von 19.09 ppm auf 19.03 ppm.<sup>[128]</sup> Zusätzlich lieferten das PEG-Signal bei 3.59 ppm, beziehungsweise die PNIPAM-Verschiebungen bei 3.96, 1.77, 1.61 und 1.13 ppm, weitere Hinweise für die Immobilisierung der polymeren Linker am Grubbs-Katalysator, da die Makroinitiatoren Grubbs-PEG-BriB und Grubbs-PNIPAM-BriB in Diethylether mehrmalig ausgefällt und somit überschüssiger, unimmobilisierter Grubbs-Katalysator erster Generation herausgewaschen wurde. Auf Grund des großen Überschusses an Grubbs-Katalysator erfolgte eine vollständige Immobilisierung der polymeren Linker am Katalysator.



**Abbildung 2-45:** 1<sup>st</sup> Grubbs-Polymer-BriB Makroinitiatoren zur gleichzeitigen Kombination von ROMP und ATRP mit PEG-Linker (links) und PNIPAM-Linker (rechts).

Die aus den polymeren PEG-Linkern erhaltenen Makroinitiatoren **M15** und **M18** wurden anschließend für die simultane Kombination von ROMP und ATRP in einer Eintopfsynthese zur Synthese von Triblockterpolymeren, wie in Kapitel 2.4.4.1 beschrieben, eingesetzt. Die Verwendung der Makroinitiatoren **M25** – **M30** mit PNIPAM als polymeren Linker zur Tandempolymerisation ROMP/ATRP wird in Abschnitt 2.4.4.2 näher erläutert. Zusätzlich zu den bereits in Kapitel 2.4.3 bei der Kombination ROMP/ROP verwendeten Spektroskopiemethoden zur Strukturbestimmung, wie beispielsweise  $^1\text{H}$ -NMR,  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY- und DOSY-NMR, kam hier die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Analyse für den Nachweis der Verschiebungen des PPFS-Blocks und

somit dessen Entstehung im Triblockterpolymer zum Einsatz. Weitere Analysemethoden stellten wiederum die IR-Spektroskopie, HPLC, DSC/TGA, DMA sowie Röntgenstreuung dar.



2.4.4.1. *Simultane Tandemblockpolymerisation mit PEG als Mittelblock*

Nachdem bereits die Kompatibilität der beiden unterschiedlichen Mechanismen ROMP und ATRP bei der Darstellung von Diblockcopolymeren nachgewiesen wurde (Kapitel 2.3.3.2), konnten die dargestellten Makroinitiatoren **M15** und **M18** (Abbildung 2-45) zu Tandempolymerisationen in einer Eintopfsynthese eingesetzt werden. Diese lieferten mit den Monomeren 2-Norbornen und Pentafluorstyrol bei Raumtemperatur die Triblockterpolymere PNB-PEG-PPFS (Tabelle 2-12). Nach der Polymerisation erfolgte die Aufarbeitung ausschließlich durch Fällen der synthetisierten Triblockterpolymere in kaltem Diethylether.

**Tabelle 2-12:** Verwendete Makroinitiatoren **M15** und **M18**, die eingesetzten Äquivalente der Monomere sowie Reaktionsbedingungen für die Tandempolymerisation zu den Triblockterpolymeren **T15 – T24**.

Makro-initiator	Monomer 1	Monomer 2	Rkt-zeit	LM	Triblockterpolymer	
<b>M15</b>	60 eq cOct	60 eq PFS	50 h	THF	<b>T15</b>	POct-PEG <sub>1800</sub> -PPFS
	40 eq cOct	40 eq PFS	50 h	THF	<b>T16</b>	
	100 eq cOct	100 eq PFS	111 h	THF	<b>T17</b>	
<b>M18</b>	150 eq cOct	150 eq PFS	48 h	Tol.	<b>T18</b>	POct-PEG <sub>2800</sub> -PPFS
	100 eq NB	100 eq PFS	72 h	THF	<b>T19</b>	PNB-PEG <sub>2800</sub> -PPFS
	200 eq NB	200 eq PFS	72 h	THF	<b>T20</b>	
	100 eq NB	100 eq PFS	48 h	Tol.	<b>T21</b>	
	150 eq NB	150 eq PFS	48 h	Tol.	<b>T22</b>	
	100 eq NB	100 eq PFS	72 h	THF	<b>T23</b>	
	100 eq NB	—	72 h	THF	<b>D23-1</b>	
	—	100 eq PFS	72 h	THF	<b>D23-2</b>	PEG <sub>2800</sub> -PPFS
	100 eq NB	100 eq PFS	72 h	THF	<b>T24</b>	PNB-PEG <sub>2800</sub> -PPFS

Wie schon bei der Kombination ROMP/ROP zur Darstellung von Triblockterpolymeren (Kapitel 2.4.3.1) kam für die ROMP neben 2-Norbornen auch *cis*-Cycloocten zum Einsatz, für den ATRP-Block wurde nur das Monomer Pentafluorstyrol verwendet. Die eingesetzten Äquivalente der Monomere wurden variiert, was zu Unterschieden in den finalen Molekulargewichten führte. Ergebnisse der STBP mit der Kombination ROMP/ATRP an PEG-Makroinitiatoren sind in Tabelle 2-13 zusammengefasst.

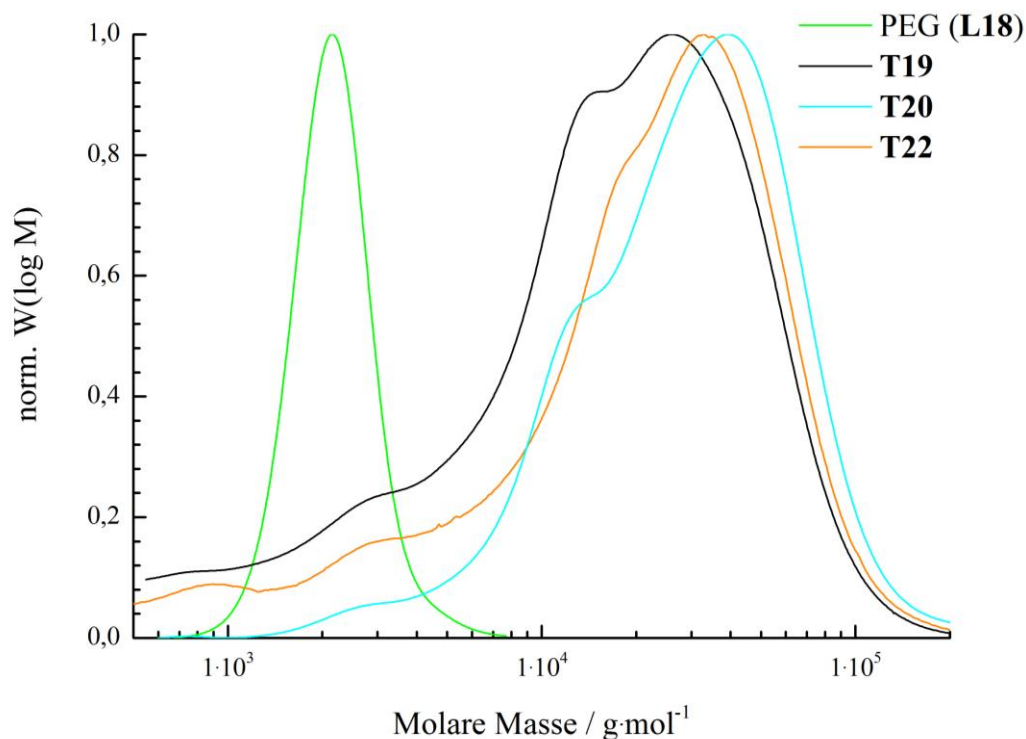
**Tabelle 2-13:** Mit simultaner ROMP/ATRP dargestellte Triblockterpolymere **T15** – **T24**, die GPC-Analysen erfolgten in THF gegen PS-Standards (löslichkeitsbedingt bei **T15** und **T16** in DMF gegen PEO-Standards). Grau kontrastierte Werte stammen von nicht vollständig gelösten Proben bei der GPC-Analyse und sind auf Grund dessen nicht als realistisch anzusehen.

Triblockterpolymer		m [g]	$M_n$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_w$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	PDI
<b>T15</b>		0.180	386 500	426 600	1.1
<b>T16</b>	POct-PEG <sub>1800</sub> -PPFS	0.175	4 000	4 700	1.2
<b>T17</b>		0.290	5 100	11 400	2.2
<b>T18</b>	POct-PEG <sub>2800</sub> -PPFS	0.385	8 300	13 500	1.6
<b>T19</b>		0.720	6 700	20 900	3.1
<b>T20</b>		1.080	18 600	37 500	2.0
<b>T21</b>	PNB-PEG <sub>2800</sub> -PPFS	0.030	—	—	—
<b>T22</b>		0.444	7 600	30 200	4.0
<b>T23</b>		0.270	35 200	161 100	4.5
<b>D23-1</b>	PNB-PEG <sub>2800</sub>	0.320	116 500	488 200	4.2
<b>D23-2</b>	PEG <sub>2800</sub> -PPFS	0.150	11 000	12 900	1.2
<b>T24</b>	PNB-PEG <sub>2800</sub> -PPFS	0.288	41 800	55 800	1.3

Bei der STBP mit der Kombination ROMP/ATRP konnten gute Ausbeuten der Triblockterpolymere mit hohen Molekulargewichten erzeugt werden. Die Molekulargewichtsverteilungen liegen erwartungsgemäß zwischen 1.2<sup>o</sup>–4.5 im Bereich von Metathesepolymerisationen und ATRPs mit fluorophilen Monomeren, konform zu den bereits dargestellten Diblockcopolymeren (Kapitel 2.3.3.2) sowie zur Kombination ROMP/ROP.<sup>[133,141]</sup> Der höhere PDI im Vergleich zu den separat ablaufenden Homopolymerisationen liegt in unterschiedlichen Initiierungsgeschwindigkeiten und räumlichen Restriktionen begründet. Bei den Proben **T15**, **T16** und **T21** konnte keine Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC in THF gegen PS-Standards durchgeführt werden, die Triblockterpolymere waren nicht mehr vollständig löslich. Auch andere Lösungsmittel, wie etwa DMF, brachten keine eindeutigen Ergebnisse (Tabelle 2-13, grau geschriebene Werte).

Bei den GPC-Analysen zeigt sich deutlich, dass mit einer größeren Menge an Monomeräquivalenten das Molekulargewicht der Triblockterpolymere stetig zunimmt. Dieses Verhalten ist exemplarisch an **T19**, **T22** und **T20** dargestellt, bei denen jeweils 100 eq, 150 eq, bzw. 200 eq der Monomere 2-Norbornen und Pentafluorstyrol zum Einsatz kamen (Abbildung 2-46). Zum Vergleich ist der verwendete PEG-Linker **L18** (Abbildung 2-46, grün Kurve) mit einem Molekulargewicht von 2 800 g·mol<sup>-1</sup> zu **T19**

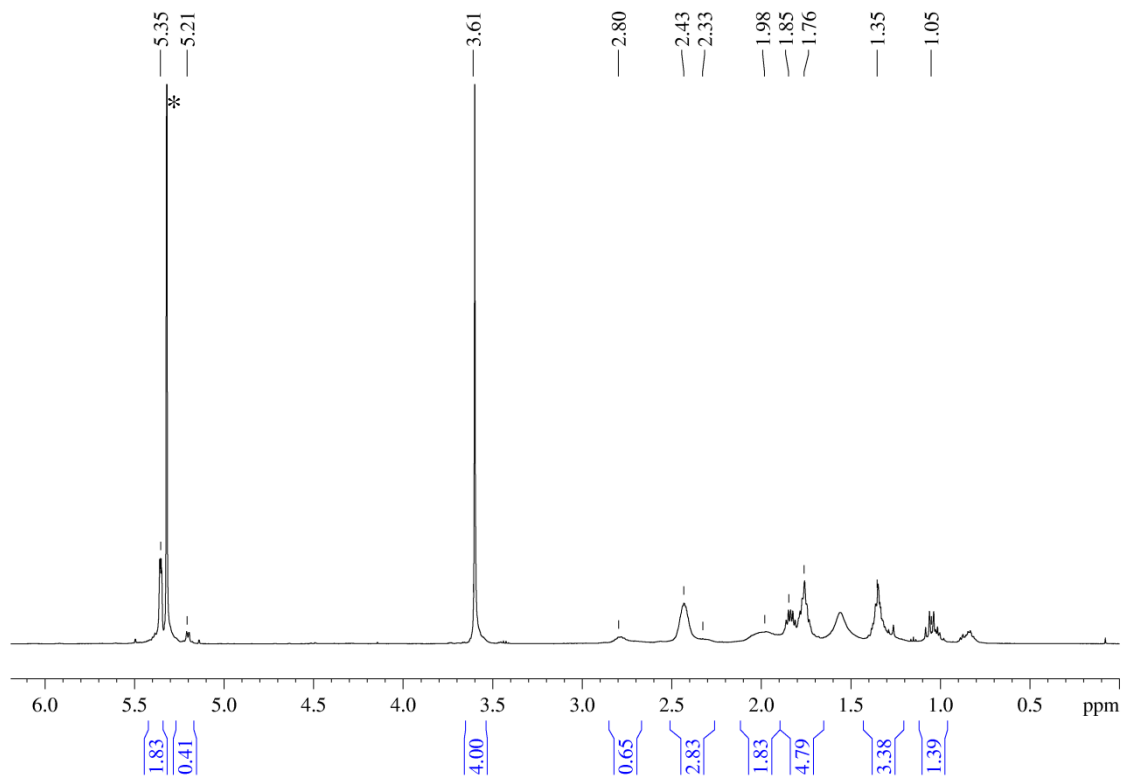
( $M_w = 20\,900\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , schwarze Kurve), **T22** ( $M_w = 30\,200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , orange Kurve) und **T20** ( $M_w = 37\,500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , türkise Kurve) aufgetragen.



**Abbildung 2-46:** GPC-Kurven der Triblockterpolymere PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS, gemessen in THF gegen PS-Standards im Vergleich zum verwendeten PEG-Linker **L18** (grün). Mit steigenden Monomeräquivalenten während der Synthese nimmt das Molekulargewicht stetig zu; **T19** mit 100 eq NB/PFS (schwarz), **T22** mit 150 eq NB/PFS (orange) und **T20** mit je 200 eq NB/PFS (türkis).

Bei den gemessenen GPC-Kurven von **T19**, **T20** und **T22** zeigt sich keine einheitliche monomodale Verteilung, sondern Schulterbildung hin zu geringeren Molekulargewichten. Dies weist im Hinblick auf den geringen PDI des polymeren Linkers auf entstandene Nebenprodukte wie Homo- oder Diblockcopolymere hin. Ein schwaches Signal bei allen drei Kurven im Bereich von  $\sim 2\,800\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ist verbliebenem PEG-Linker zuzuordnen, der keine Polymerisationen initiiert hat. Als Gründe dafür sind einerseits eine unvollständige Immobilisierung der Vinylfunktionalität am Grubbs-Katalysator anzuführen, wodurch ROMP zum Wachstum von 2-Norbornen nicht katalysiert werden kann. Zum Anderen kann die ATRP-Initiatorseite wegen diverser räumlicher Konformationen der Polymerkette im Lösungsmittel abgeschottet von Katalysator/Monomeren vorliegen, weswegen kein ATRP-Wachstum initiiert werden kann. Welche Diblockcopolymere sich als Nebenprodukte entwickelt haben, ist mit Hilfe kernresonanzspektroskopischer Untersuchungen nachzuweisen.

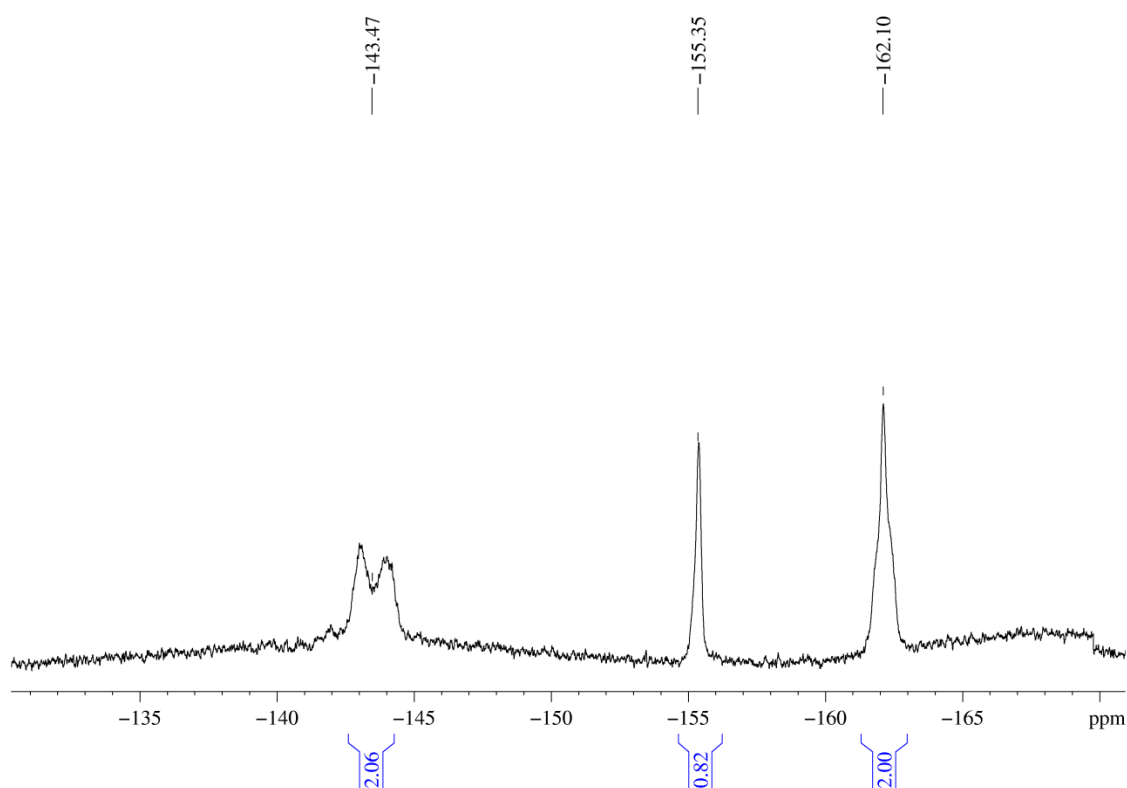
Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen der Triblockterpolymere, erhalten durch simultane Kombination von ROMP/ATRP, sind exemplarisch an PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS **T20** gezeigt. Durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie sind alle Signale der Polymerblöcke nachweisbar mit Verschiebungen von 3.6 ppm für PEG, 5.35, 5.21, 2.80, 2.43, 1.76, 1.35 und 1.05 ppm für PNB, sowie 2.33, 1.98 und 1.85 ppm für PPFS. Die Verschiebungen des PPFS-Rückgrats werden größtenteils von solchen des PNB-Blocks überlagert, wodurch keine eindeutige Integration der Signale möglich war, um Rückschlüsse über das Verhältnis der Blocklängen zueinander ziehen zu können (Abbildung 2-47).



**Abbildung 2-47:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS **T20** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 500 MHz. Die Verschiebungen des PNB- und PEG-Blocks sind deutlich nachweisbar, die Verschiebungen des PPFS-Rückgrats sind größtenteils überlagert. Der mit einem Stern gekennzeichnete Peak deklariert das verwendete Lösungsmittel.

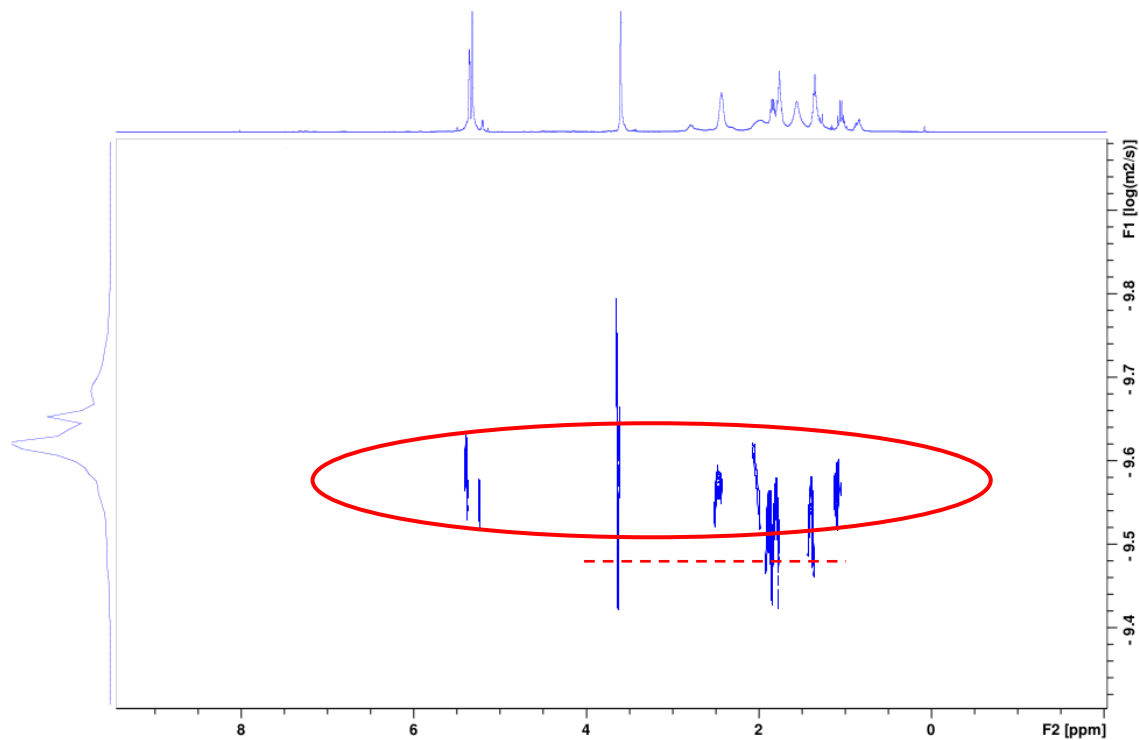
Um die Anwesenheit von PPFS im Triblockterpolymer eindeutig nachzuweisen, wurde <sup>19</sup>F-Spektroskopie durchgeführt. Es zeigen sich für **T20** die Verschiebungen der Fluoratome in *ortho*-, *meta*- und *para*-Position am Styrol bei -143.5 (F<sub>ortho</sub>), -155.4 (F<sub>para</sub>) und -162.1 (F<sub>meta</sub>) ppm im Verhältnis 2 : 1 : 2 als breite Signale (Abbildung

2-48). Die unebene Basislinie in Fluorspektren resultiert aus dem verarbeiteten Teflon im Probenkopf, bringt aber keinen Nachteil bei der Interpretation der Spektren mit sich.



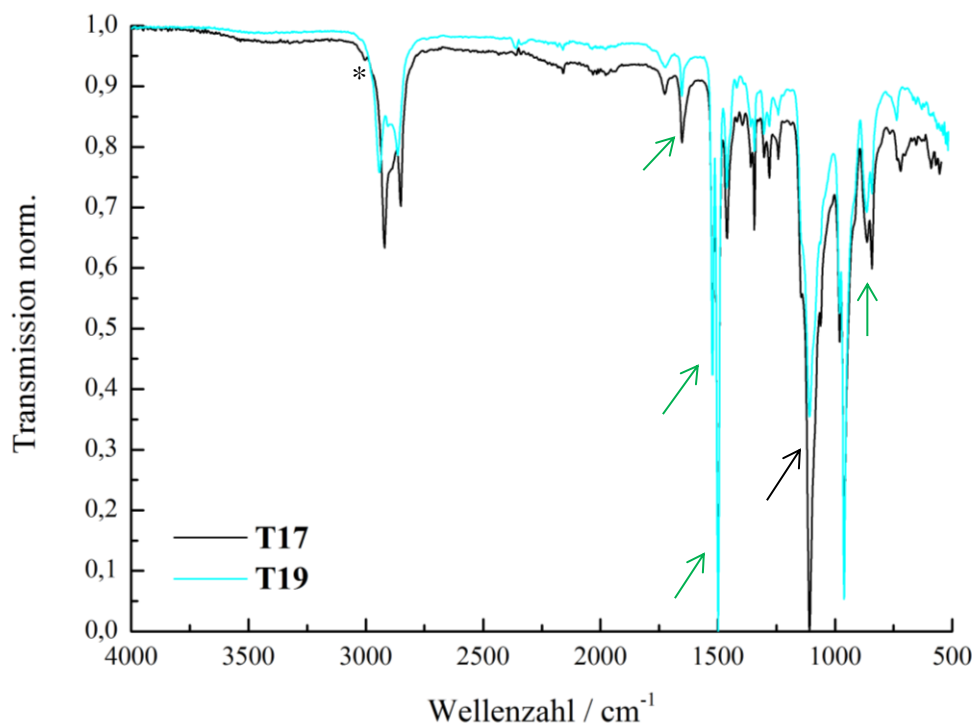
**Abbildung 2-48:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **T20** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 470 MHz. Es sind die Verschiebungen des PPFS-Blocks mit den Fluorsignalen am Benzolring in *ortho*-, *para*- und *meta*-Position mit den Integralverhältnissen  $\sim 2 : 1 : 2$  ersichtlich.

Zur Überprüfung der kovalenten Verbindung aller Polymerblöcke und um das Vorhandensein von Homo- oder Diblockcopolymeren nachzuweisen wurde, wie auch schon bei vorangegangenen STBP, die Diffusionsspektroskopie angewandt. Es zeigt sich für PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS **T20** ein Diffusionskoeffizient für alle Signale des Triblockterpolymers, was dessen Entstehung durch die kovalente Verknüpfung aller drei Polymerblöcke beweist (Abbildung 2-49). Zusätzlich wird aber ersichtlich, dass als Nebenprodukt das Diblockcopolymer PEG-PPFS (rote gestrichelte Linie) mit einem ähnlichen Molekulargewicht entstanden ist, da es einen ähnlichen Diffusionskoeffizienten aufweist. Dies erklärt die Schulter bei der GPC-Kurve von **T20** in Abbildung 2-46 bei leicht geringerem Molekulargewicht als das Triblockterpolymer. Jedoch ist durch die schwache Intensität des Diffusionskoeffizienten auf der F1-Achse in Abbildung 2-49 von einer geringen Menge des Diblockcopolymers auszugehen.



**Abbildung 2-49:** DOSY-Spektrum von **T20** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 500 MHz. Alle Signale des Triblockterpolymers weisen die gleichen Diffusionskoeffizienten auf (**rote Umrandung**), was die kovalente Verknüpfung der Blöcke untereinander beweist. Als Nebenprodukt ist bei der Tandempolymerisation von **T20** das Diblockcopolymer PEG-PPFS (---) mit ähnlichem Molekulargewicht in geringen Mengen entstanden, das Signal des Diffusionskoeffizienten weist nur eine geringe Intensität auf.

Zur weiteren Charakterisierung der mittels ROMP/ATRP dargestellten Triblockterpolymere sind die IR-Spektren von POct-PEG<sub>1800</sub>-PPFS **T17** und PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS **T19** in Abbildung 2-50 gezeigt. Beide Spektren sind fast identisch, was in der chemischen Ähnlichkeit des PNB- (**T19**) und POct (**T17**)-Blocks begründet liegt. **T17** weist bei  $3006\text{ cm}^{-1}$  eine =CH Streckschwingung auf (\*), dann folgen für beide Triblockterpolymere die  $-\text{CH}_2$  Streckschwingungen von **T17** ( $2922, 2852\text{ cm}^{-1}$ ) und **T19** ( $2933, 2871\text{ cm}^{-1}$ ), sowie bei  $1655, 1522$  und  $1498\text{ cm}^{-1}$   $-\text{C}=\text{C}$  aromatische Streck-schwingungen der PPFS-Blöcke (grüne Pfeile).  $1456$  und  $1346\text{ cm}^{-1}$  sind  $-\text{CH}$  Deformationsschwingungen zuzuweisen und das intensive Signal bei  $1111\text{ cm}^{-1}$   $-\text{COC}$  Streckschwingungen des PEG-Blocks (schwarzer Pfeil). Zuletzt folgen  $-\text{CH}=\text{CH}$  Deformationsschwingungen bei  $962\text{ cm}^{-1}$  (*trans*) und  $719$  bzw.  $737\text{ cm}^{-1}$  (*cis*) sowie eine eindeutige  $-\text{C}-\text{F}$  Streckschwingungen zwischen  $860-846\text{ cm}^{-1}$  des PPFS-Blocks (grüner Pfeil).

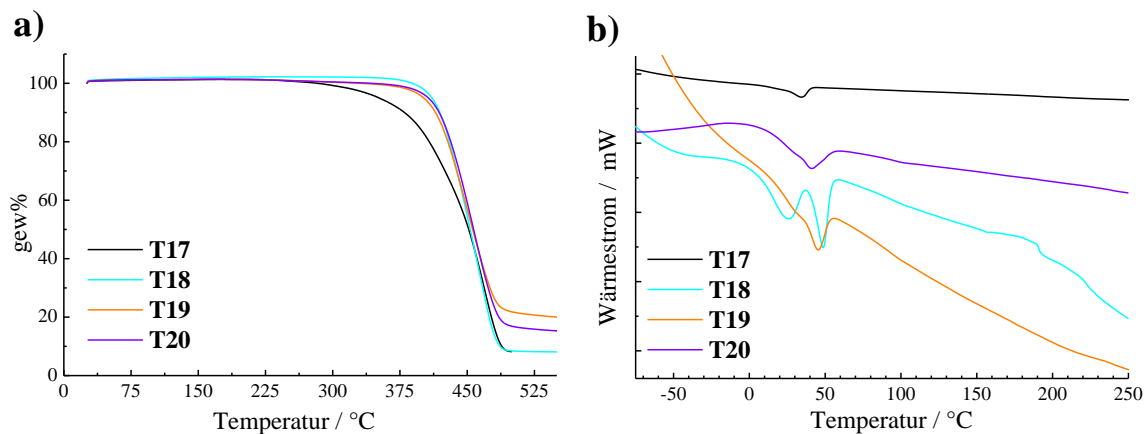


**Abbildung 2-50:** IR-Spektren der dargestellten Triblockterpolymere POct-PEG<sub>1800</sub>-PPFS **T17** (schwarz) und PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS **T19** (türkis). Die grünen Pfeile markieren charakteristische Schwingungen der PPFS-Blöcke, der schwarze Pfeil Ether-Streckschwingungen der PEG-Blöcke und der Asterisk die zusätzliche =CH Streckschwingung des POct-Blocks von **T17**.

Thermische Analysen der Triblockterpolymere POct-PEG<sub>1800</sub>-PPFS **T17** (schwarz), POct-PEG<sub>2800</sub>-PPFS **T18** (türkis), PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS **T19** (orange) und PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS **T20** (violett) sind in Abbildung 2-51 abgebildet. Die weiteren Triblockterpolymere wiesen ähnliche Kurvenverläufe auf, weswegen diese nicht mehr mit abgebildet wurden. Für **T18** (460°C), **T19** (450°C) und **T20** (455°C) ergibt sich nur ein Wendepunkt bei der TGA-Analyse (Abbildung 2-51a), es sind keine separaten Abbaustufen der unterschiedlichen Polymerblöcke ersichtlich. **T17** weist einen deutlich flacheren Kurvenverlauf auf, jedoch auch mit nur einem Wendepunkt einer Abbaustufe bei 460°C. Es ist wahrscheinlich, dass auf Grund der Ähnlichkeit der Zersetzungstemperaturen bzw. der starken inter- und intramolekularen Wechselwirkungen der individuellen Polymerblöcke kein einzeln aufgelöster Nachweis möglich ist.

Auch bei den mit ROMP/ATRP dargestellten Triblockterpolymeren waren mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie nicht alle erwarteten thermischen Übergänge zu sehen (Abbildung 2-51b). Es fanden sich Schmelzpunkte bei 35°C (**T17**, schwarz) und 41°C (**T20**, violett), die dem PPFS-Block zuzuordnen sind bzw. aus einer Überlagerung von PPFS mit PEG stammen. Ein ausgeprägter  $T_m$  von 45°C tritt bei **T19** (orange) auf,

der einen weiteren bei 32°C größtenteils überlagert; letzterer ist dem PPFS-Block zuzuordnen, wohingegen der  $T_m$  bei 45°C aus einer Kombination von PNB und PEG stammen kann. **T18** (türkis) weist zwei Schmelzpunkte bei 26°C und 49°C auf, die dem POct-Block und höchstwahrscheinlich einer Kombination von PEG und PPFS entstammen. Des Weiteren ist für **T20** (violett) ein schwacher thermischer Übergang entsprechend eines  $T_{gs}$  von 102°C aus dem PPFS-Block stammend nachweisbar. Die DSC-Untersuchung von **T18** wurde mit einem angepassten Temperaturprogramm mit einer Heizrate von  $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  und einer Abkühlrate von  $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  durchgeführt, wodurch das Wärmeflussignal mit der Änderung der Wärmekapazität während des Glasübergangs ausreichend verstärkt wurde, obwohl dieser Weg bei **T20** nicht zum Nachweis weiterer thermischer Übergänge ausreichte.

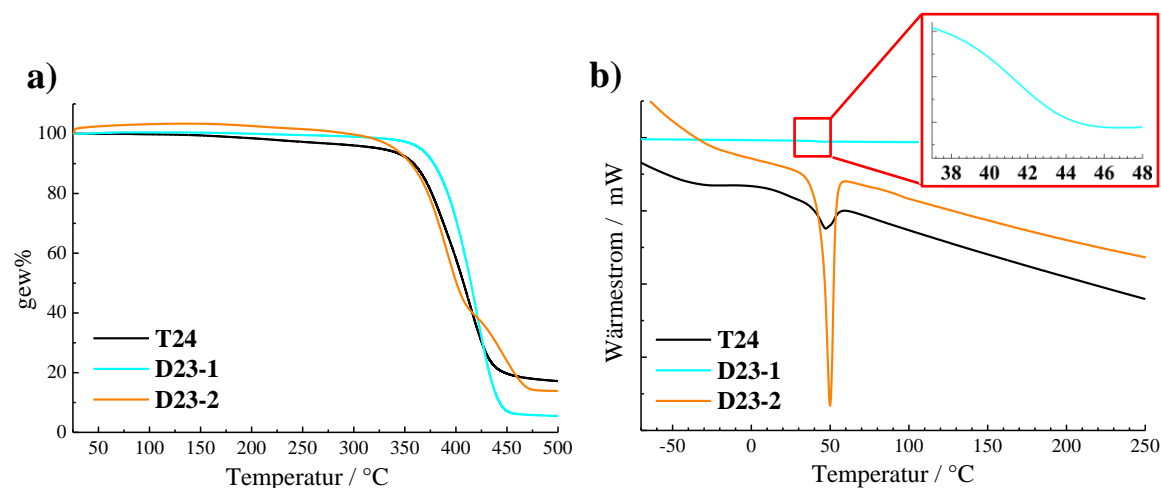


**Abbildung 2-51:** Thermische Analysen der Triblockterpolymere **T17** (schwarz), **T18** (türkis), **T19** (orange) und **T20** (violett). a) TGA-Kurven gemessen in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre mit einer Heizrate von  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  und b) zweite DSC-Heizkurven bei einer Standardkühl- und -heizrate von  $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  (**T17**, **T19**) bzw. einer Heizrate von  $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  und einer Abkühlrate von  $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  (**T18**, **T20**).

Da für PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS **T23** mittels thermischer Analysen keine aussagekräftigen Resultate erhalten werden konnten, wurden die dargestellten Diblockcopolymere PNB-PEG<sub>2800</sub> **D23-1** und PEG<sub>2800</sub>-PPFS **D23-2** mit dem konform zu **T23** hergestellten Triblockterpolymer **T24** (gleiche Monomeräquivalente) verglichen (Abbildung 2-52). Bei der TGA-Analyse von PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS **T24** (Abbildung 2-52a, schwarz) sind mit schwacher Ausprägung mit Hilfe der Maxima der ersten Ableitung zwei Abbaustufen bei 377°C und 416°C bestimmbar, wobei die erste dem PEG-Block und die zweite dem PNB- und PPFS-Block zuzuweisen ist. Für das korrespondierende Diblockcopolymer PNB-PEG<sub>2800</sub> **D23-1** (türkise Kurve) ergibt sich trotz einer



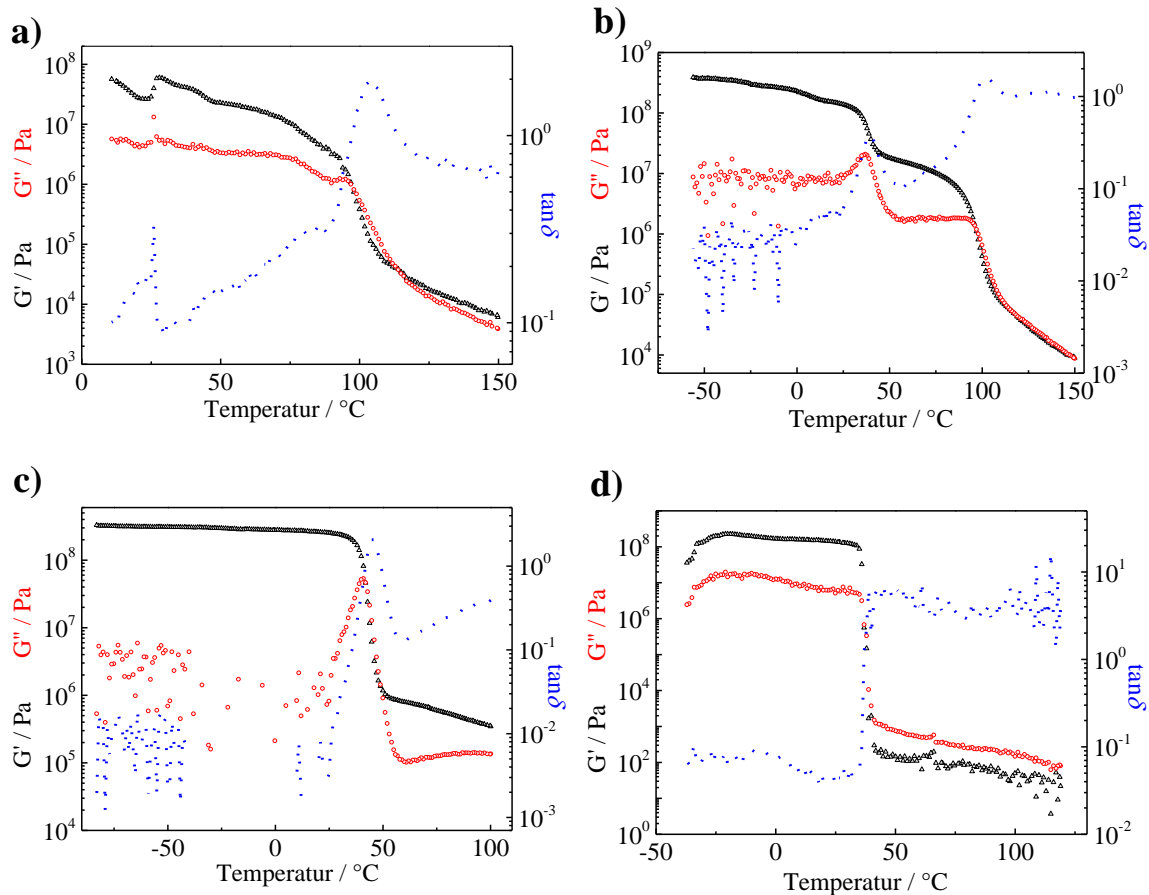
angepassten Heizrate von  $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  nur eine Abbaustufe mit einem Wendepunkt bei  $423^\circ\text{C}$ . Auf Grund der Ähnlichkeit der Zersetzungstemperaturen von PNB und PEG ist der Abbau nicht weiter aufzulösen. PEG<sub>2800</sub>-PPFS **D23-2** (orange) weist zwei Abbaustufen bei  $388^\circ\text{C}$  und  $445^\circ\text{C}$  auf, die dem PEG- und PPFS-Block zuzuordnen sind.



**Abbildung 2-52:** Thermische Analysen von PNB-PEG<sub>10.000</sub>-PPFS **T24** (schwarz) im Vergleich mit den korrespondierenden Diblockcopolymeren PNB-PEG<sub>10.000</sub> **D23-1** (türkis) und PEG<sub>10.000</sub>-PPFS **D23-2** (orange). a) TGA-Kurven gemessen in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit einer Heizrate von  $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  (**T24** & **D23-1**) bzw.  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  (**D23-2**) und b) zweite DSC-Heizkurven bei einer Heizrate von  $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  und einer Abkühlrate von  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  (**T24** & **D23-1**) bzw.  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  (**D23-2**). Der Ausschnitt (rot) zeigt den  $T_g$  von **D23-1** im vergrößerten Bereich zwischen  $38\text{-}48^\circ\text{C}$ .

In Abbildung 2-52 b) sind die zweiten DSC-Heizkurven von **T24**, **D23-1** und **D23-2** aufgetragen. Für **D23-2** (orange) zeigt sich ein  $T_m$  bei  $50^\circ\text{C}$  entsprechend dem PEG-Block, der bei **T24** (schwarz) zu einer leicht geringeren Temperatur von  $47^\circ\text{C}$  verschoben wurde, was vermutlich einer Überlagerung aller drei Polymerblöcke PEG, PNB und PPFS entstammen kann. PNB-PEG<sub>2800</sub> **D23-1** (türkis) weist einen Glasübergangspunkt bei  $42^\circ\text{C}$  auf, der im Vergleich mit DSC-Analysen der Homopolymere dem PNB-Block zugeordnet werden kann.

Konform zu Kapitel 2.4.3.1 wurde mit Hilfe der dynamisch-mechanischen Analyse versucht, weitere thermische Übergänge der mittels ROMP/ATRP synthetisierten Triblockterpolymere zu ermitteln. Die gemessenen Daten sind in Abbildung 2-53 zusammengefasst.

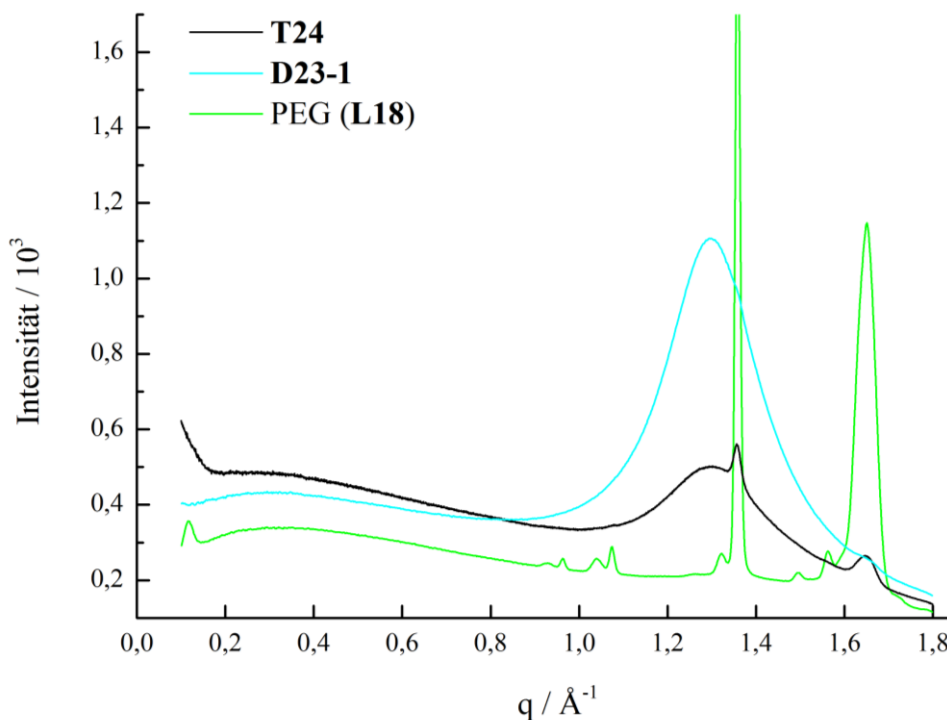


**Abbildung 2-53:** Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse von a) **T18**, b) **T20**, c) **D23-1** und d) **D23-2**. Es sind jeweils die Module  $G'$  (schwarz) und  $G''$  (rot) sowie der Verlustfaktor  $\tan\delta$  (blau) gezeigt.

Für POct-PEG<sub>2800</sub>-PPFS **T18** (Abbildung 2-53a) sind zwei Glasübergangstemperaturen bei 26°C und 104°C bestimmbar, wobei der erste  $T_g$  keinen eindeutigen Übergang darstellt und damit als nicht repräsentativ angesehen werden kann. Konform zur DSC-Analyse (Abbildung 2-51b) wird der  $T_g$  bei 104°C dem PPFS-Block zugeordnet. In Abbildung 2-53 b) lassen sich für PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS **T20** zwei eindeutige Glasübergangstemperaturen bei 39°C und 102°C nachweisen, die entsprechend dem PEG- und PPFS-Block zugeschrieben werden. Der  $T_g$  bei 39°C war mittels DSC-Analyse nicht ermittelbar, weswegen die DMA als sensitivere Methode für Glasübergänge einen großen Vorteil birgt.<sup>[151]</sup> Weiterhin wurden die Diblockcopolymeren PNB-PEG<sub>2800</sub> **D23-1** und PEG<sub>2800</sub>-PPFS **D23-2** per DMA analysiert. Es zeigt sich bei **D23-1** (Abbildung 2-53c) in Übereinstimmung mit der DSC-Untersuchung ein  $T_g$  bei 45°C zugehörig zum PEG-Block. Für PNB war bei **D23-1** kein  $T_g$  nachweisbar, jedoch bestätigten Vergleichsmessungen der Homopolymere

eine hohe Ähnlichkeit der thermischen Übergänge von PNB und PEG. Dadurch wird einerseits deren eindeutige Zuordnung erschwert und andererseits wird ein separater Nachweis, wenn beide Polymere gleichzeitig in einem System vorliegen, nahezu unmöglich. In Abbildung 2-53 d) ist für **D23-2** der Schmelzpunkt des PPFS-Blocks bei 39°C als zusätzliche Information gegenüber der DSC-Analyse, bei der nur ein  $T_m$  bei 50°C des PEG-Blocks gefunden wurde, bestimmbar. Glasübergänge wurden in dieser Region überlagert und können auf Grund dessen nicht nachgewiesen werden.

Wie im vorangegangenen Kapitel wurden die Triblockterpolymere mit Hilfe der Röntgenstreuung untersucht. Damit lassen sich die kristallinen und amorphen Anteile im Polymer bestimmen. Zum Vergleich wurde in Abbildung 2-54 das Triblockterpolymer PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS **T24** mit dem zugehörigen Diblockcopolymer PNB-PEG<sub>2800</sub> **D23-1** gegen den verwendeten PEG-Linker aufgetragen.



**Abbildung 2-54:** Röntgenstrukturanalyse des Triblockterpolymers PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS **T24** (schwarz) und des korrespondierenden Diblockcopolymer PNB-PEG<sub>2800</sub> **D23-1** (türkis) im Vergleich mit dem verwendeten PEG-Linker VB-PEG<sub>2800</sub>-Br<sub>i</sub>B **L18** (grün).

Für den PEG-Linker (grüne Kurve) wurden – konform zu Kapitel 2.4.3.1 – zwei charakteristische Signal bei  $q = 1.36 \text{ \AA}^{-1}$  und  $q = 1.65 \text{ \AA}^{-1}$  gefunden, entsprechend den Abständen im PEG-Gitter von 0.46 nm und 0.38 nm, und ungeordnete Domänen, die

am Halo zwischen  $q = 0.2-0.7 \text{ \AA}^{-1}$  zu erkennen sind. Dahingegen sind bei **T24** (schwarze Kurve) die kristallinen Signale des PEGs bei  $q = 1.36 \text{ \AA}^{-1}$  und  $q = 1.65 \text{ \AA}^{-1}$  nur noch schwach ausgeprägt, es überwiegen ein intensiver Halo zwischen  $q = 0.2-0.7 \text{ \AA}^{-1}$  und ein breites Signal im Bereich von  $q = 1.2-1.6 \text{ \AA}^{-1}$ . Das deutet darauf hin, dass Teile des PEGs von **T24** kristallin organisiert vorliegen, aber insbesondere PNB und PPFS im Triblockterpolymer ungeordnet packen, wodurch vermutete Störungen bei der Phasenseparation bestätigt werden und nicht gefundene thermische Übergänge bei der DSC-Analyse (Abbildung 2-52b) begründet liegen. Im Diblockcopolymer **D23-1** (türkise Kurve) sind die PEG-Signale  $q = 1.36 \text{ \AA}^{-1}$  und  $q = 1.65 \text{ \AA}^{-1}$  kaum noch auszumachen, es wird alles von einem intensiven Halo überlagert. Obwohl nur die beiden Polymerblöcke PNB und PEG vorliegen, findet keine geordnete, kristalline Organisation der Domänen statt. Dadurch wird erklärt, warum in der DMA-Untersuchung von **D23-1** nur ein  $T_g$  gefunden wurde, der höchstwahrscheinlich aus einer Kombination von PNB und PEG gebildet wird.

2.4.4.2. *Simultane Tandemblockpolymerisation mit PNIPAM als Mittelblock*

Die Kombination der beiden Mechanismen ROMP und ATRP an polymeren Linkern wurde neben PEG-Linkern auf die Verwendung von PNIPAM als polymerem Linker ausgeweitet. Auf diese Weise wird in den späteren Mittelblock der Triblockterpolymere eine weitere Funktionalität mit eingebaut, da sich PNIPAM thermoresponsiv verhält und eine LCST bei 32°C aufweist. Nach LA der PNIPAM-Linker konnten die so erhaltenen Makroinitiatoren **M25**, **M26**, **M28** und **M30** (Abbildung 2-45) zu Tandempolymerisationen in einer Eintopfsynthese eingesetzt werden. Diese lieferten mit den Monomeren 2-Norbornen und Pentafluorstyrol bei Raumtemperatur die Triblockterpolymere PNB-PNIPAM-PPFS (Tabelle 2-14) und wurden durch Ausfällen in kaltem Diethylether erhalten.

**Tabelle 2-14:** Verwendete Makroinitiatoren **M25** – **M30**, die eingesetzten Äquivalente der Monomere sowie Reaktionsbedingungen für die Tandempolymerisation zu den Triblockterpolymeren **T25** – **T30** mit PNIPAM als Mittelblock.

Makro-initiator	Monomer 1	Monomer 2	Rkt-zeit	LM	Triblockterpolymer	
<b>M25</b>	160 eq NB	160 eq PFS	68 h	THF	<b>T25</b>	PNB-PNIPAM <sub>7600</sub> -PPFS
<b>M26</b>	150 eq NB	150 eq PFS	72 h	THF	<b>T26</b>	PNB-PNIPAM <sub>7800</sub> -PPFS
	150 eq cOct	150 eq PFS	72 h	THF	<b>T27</b>	POct-PNIPAM <sub>7800</sub> -PPFS
<b>M28</b>	150 eq NB	150 eq PFS	72 h	THF	<b>T28</b>	PNB-PNIPAM <sub>6000</sub> -PPFS
					<b>T29</b>	
<b>M30</b>	150 eq NB	150 eq PFS	72 h	THF	<b>T30</b>	PNB-PNIPAM <sub>8200</sub> -PPFS

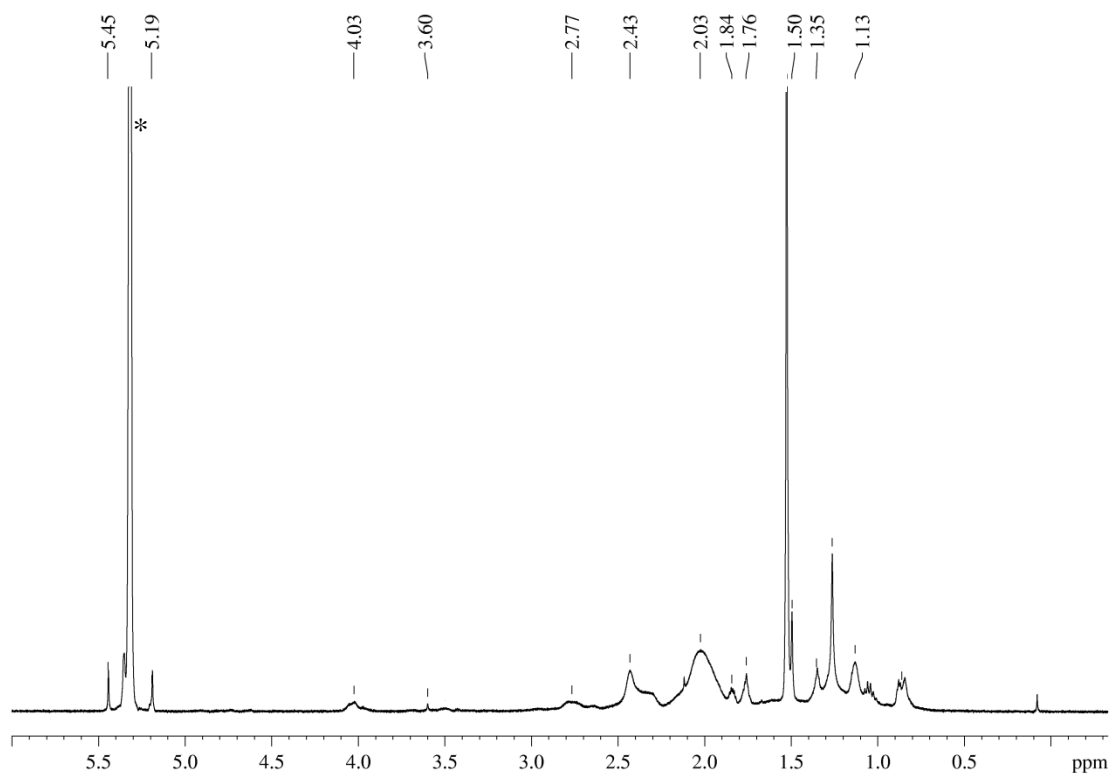
Neben 2-Norbornen kam auch *cis*-Cycloocten für die ROMP zum Einsatz, für die ATRP wurde jedoch nur Pentafluorstyrol eingesetzt. Die erhaltenen Molekulargewichte der Triblockterpolymere, welche durch STBP mit PNIPAM als Mittelblock synthetisiert wurden, sind in Tabelle 2-15 ersichtlich.

**Tabelle 2-15:** Mit simultaner ROMP/ATRP dargestellte Triblockterpolymere **T25** – **T30**, die GPC-Analysen erfolgten in THF gegen PS-Standards.

Triblockterpolymer		m [g]	$M_n$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$M_w$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	PDI
<b>T25</b>	PNB-PNIPAM <sub>7600</sub> -PPFS	0.070	75 600	97 500	1.3
<b>T26</b>	PNB-PNIPAM <sub>7800</sub> -PPFS	0.110	52 200	72 000	1.4
<b>T27</b>	POct-PNIPAM <sub>7800</sub> -PPFS	0.266	—	—	—
<b>T28</b>	PNB-PNIPAM <sub>6000</sub> -PPFS	0.105	—	—	—
<b>T29</b>	PNB-PNIPAM <sub>6000</sub> -PPFS	0.470	84 000	123 100	1.5
<b>T30</b>	PNB-PNIPAM <sub>8200</sub> -PPFS	0.158	330 900	673 100	2.0

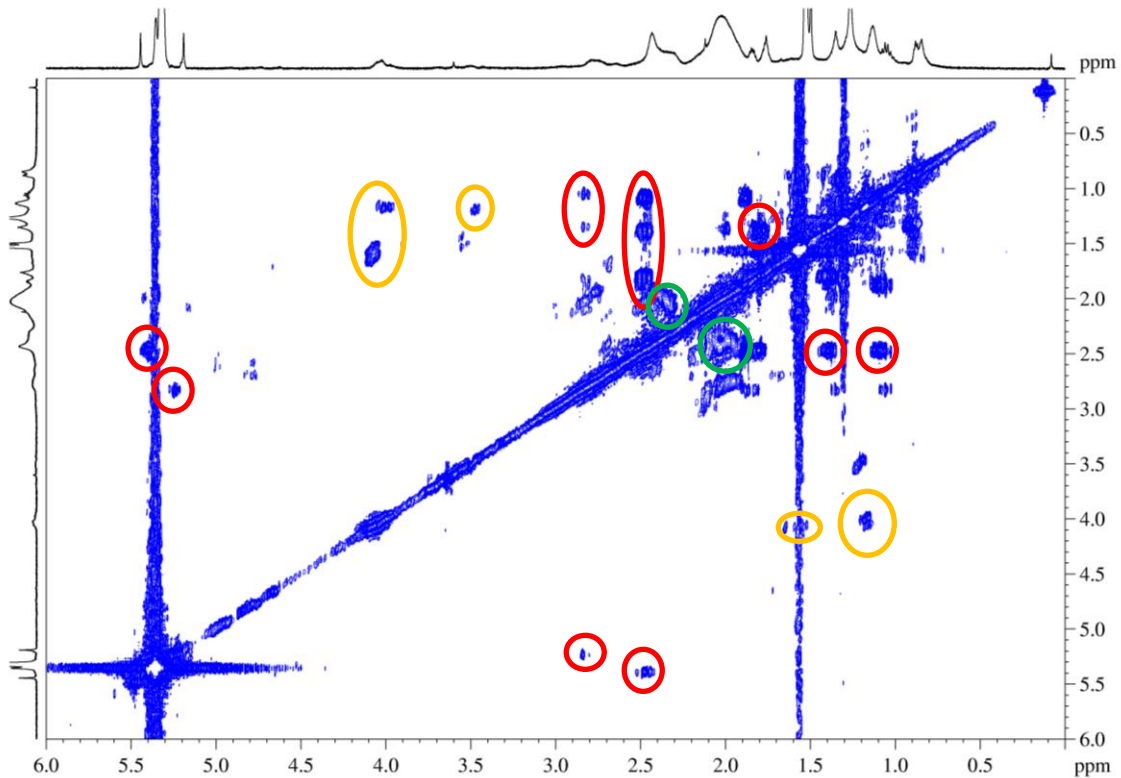
Für die dargestellten Triblockterpolymere ergaben sich die engsten Molekulargewichtsverteilungen aller bisherigen STBPs zwischen 1.3 – 2.0, was auf einheitliche Wachstumsraten beider Polymerisationsarten ROMP und ATRP während einer Reaktion hindeutet. Jedoch zeigen die erhaltenen Molekulargewichte bei verschiedenen Reaktionen trotz gleicher Monomeräquivalente eine starke Varianz. Höchstwahrscheinlich gibt es limitierende Faktoren während einer Tandempolymerisation, die durch fortführende *Screening*-arbeiten noch eruiert werden müssen. Für **T27** und **T28** waren, konform zu Analysen vorhergehender STBPs, die Proben nicht vollständig löslich, weswegen kein Molekulargewicht ermittelt werden konnte.

Exemplarisch sind die Ergebnisse der kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen am Triblockterpolymer PNB-PNIPAM<sub>6000</sub>-PPFS **T28** gezeigt. Im Protonenspektrum von **T28** zeigen sich alle Verschiebungen der drei Polymerblöcke, mit 4.03, 3.60, 1.50 und 1.13 ppm für PNIPAM, 5.45, 5.19, 2.77, 2.43, 1.76, 1.35 und 1.05 ppm für PNB sowie 2.33, 2.03 und 1.84 ppm für das PPFS-Rückgrat (Abbildung 2-55). Es findet eine starke Überlagerung aller Signale statt, wodurch keine eindeutige Integration einzelner Signale, um beispielsweise auf Blocklängenverhältnisse schließen zu können, möglich ist.



**Abbildung 2-55:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von PNB-PNIPAM<sub>6000</sub>-PPFS **T28** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 700 MHz. Auf Grund der Überschneidungen der Verschiebungen des PNB- und des PNIPAM-Blocks ist keine Integration möglich, die Signale des PPFS-Rückgrats werden größtenteils überlagert. Der Asterisk deklariert dabei das verwendete Lösungsmittel.

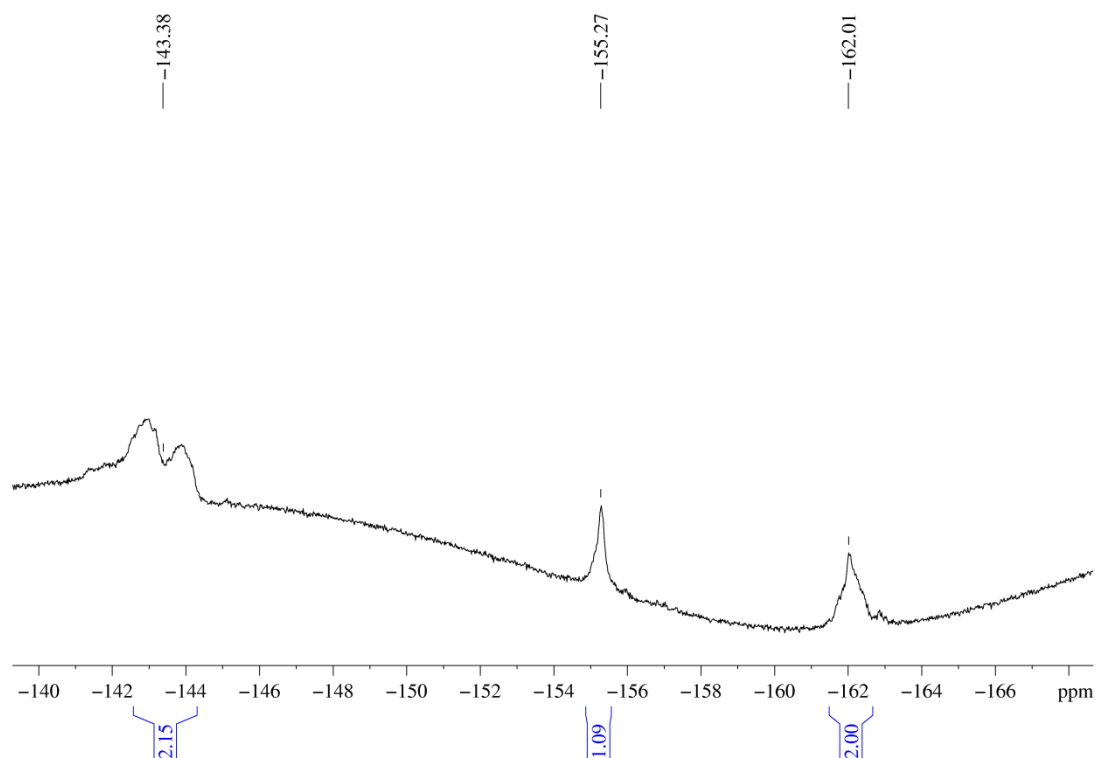
Auf Grund der schwachen Intensität der PNB-Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wurde ein Korrelationsspektrum aufgenommen. Dieses  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrum in Abbildung 2-56 zeigt eindeutig die skalaren  $^3\text{J}$ -Kopplungen des PNB-Blocks (rote Markierungen). Weiterhin sind alle Kopplungen der weiteren Polymerblöcke PNIPAM (orange) und PPFS (grün) ersichtlich, wodurch die Entstehung aller drei Polymerarten zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte.



**Abbildung 2-56:**  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrum von PNB-PNIPAM<sub>6000</sub>-PPFS **T28** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 700 MHz. Die **rot** umrandeten Bereiche zeigen die skalaren  $^3\text{J}$ -Kopplungen des PNB-Blocks, die **grün** umrandeten Bereiche die Kopplungen des PPFS-Rückgrats und die **orange** umrandeten Bereiche die des PNIPAM-Blocks.

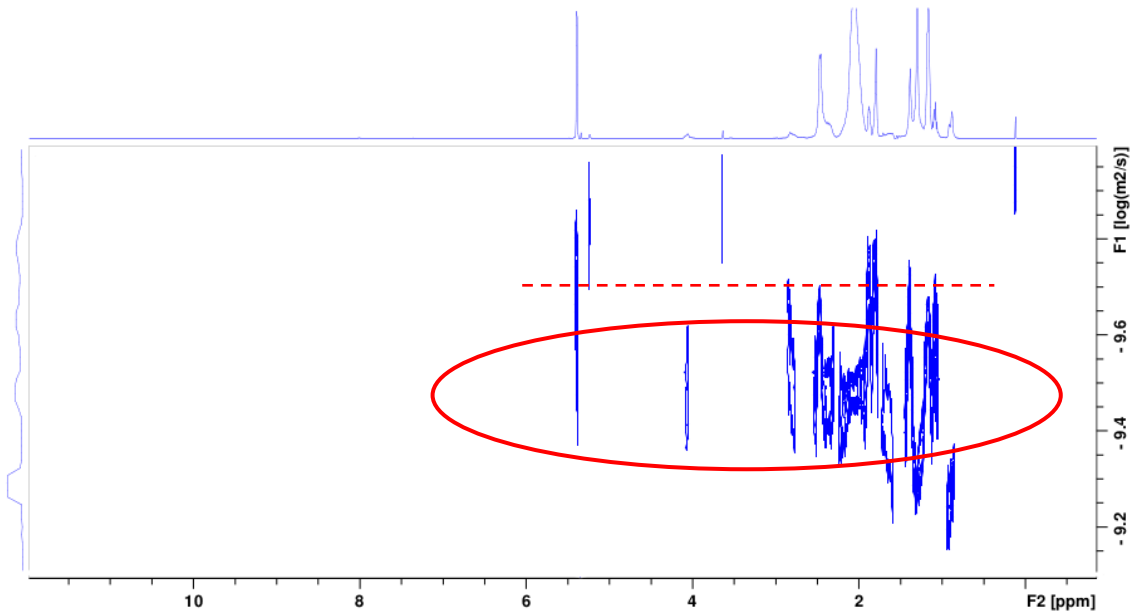
Weiterhin wurde ein für den PPFS-Block übliches  $^{19}\text{F}$ -Spektrum von **T28** aufgenommen, in dem Varianzen der Basislinie, wie bereits im vorangegangenen Kapitel erwähnt, auf dem im Probenkopf verarbeiteten Teflon zurückzuführen sind (Abbildung 2-57). Es zeigen sich die Verschiebungen der Fluoratome in *ortho*-, *meta*- und *para*-Position am Styrol bei -143.4 ( $F_{\text{ortho}}$ ), -155.3 ( $F_{\text{para}}$ ) und -162.0 ( $F_{\text{meta}}$ ) ppm im Verhältnis 2 : 1 : 2 als breite Signale.





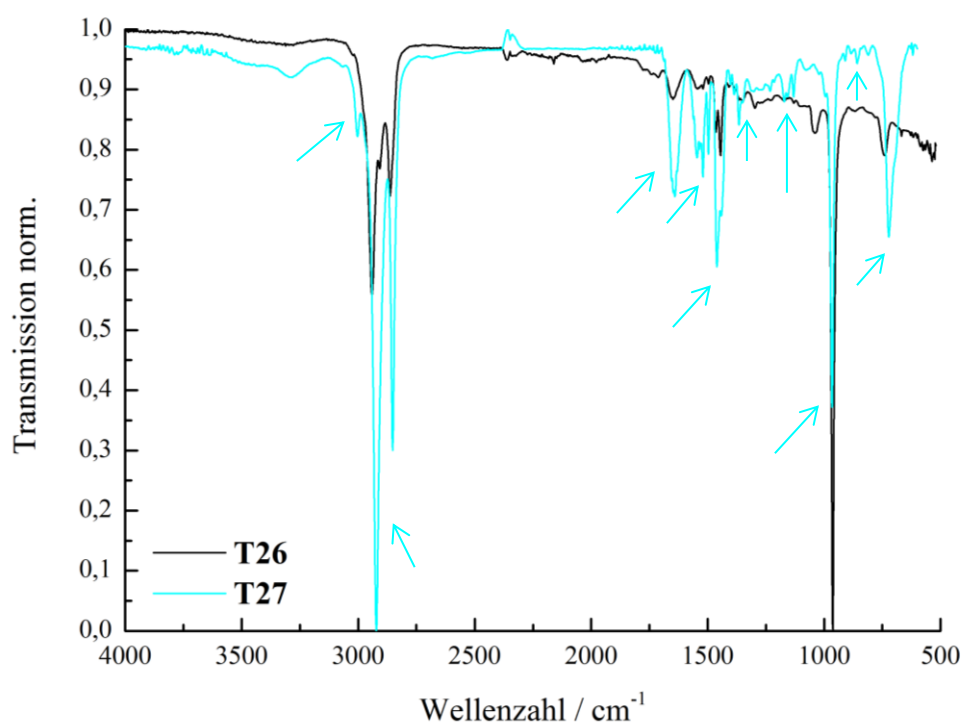
**Abbildung 2-57:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **T28** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 658 MHz. Es sind die Verschiebungen des PPFS-Blocks mit den Fluorsignalen am Benzolring in *ortho*-, *para*- und *meta*-Position mit den Integralverhältnissen  $\sim 2 : 1 : 2$  ersichtlich.

Abbildung 2-58 zeigt das aufgenommene DOSY-Spektrum von PNB-PNIPAM<sub>6000</sub>-PPFS **T28**. Darin wird ersichtlich, dass die drei Polymerblöcke PNB, PNIPAM und PPFS kovalent aneinander gebunden sind, da sie den gleichen Diffusionskoeffizienten aufweisen (rote Linie). Des Weiteren ist aus dem Spektrum festzustellen, dass als Nebenprodukt PNB-Homopolymer entstanden ist (rote gestrichelte Linie). Dies ist auf freien Grubbs-Katalysator erster Generation zurückzuführen, der nicht an der Vinylfunktionalität des PNIPAM immobilisiert und nicht herausgewaschen wurde. Von allen bisher gezeigten DOSY-Spektren weist dieses das größte „Verschmieren“ der Signale auf, was aus der Mittelung des Abfalls der Signalintensitäten bei der Diffusion über eine gewisse Zeitskala resultiert.



**Abbildung 2-58:** DOSY-Spektrum von PNB-PNIPAM<sub>6000</sub>-PPFS **T28** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 700 MHz. Darin ist die kovalente Verbindung aller drei Polymerblöcke zu sehen (rote Umrandung), sowie das als Nebenprodukt entstandene PNB-Homopolymer (- - -).

Für weitere Charakterisierungen der Polymerzusammensetzung sind beispielhaft die IR-Spektren der Triblockterpolymere PNB-PNIPAM<sub>7800</sub>-PPFS **T26** und POct-PNIPAM<sub>7800</sub>-PPFS **T27** in Abbildung 2-59 gezeigt. Bis auf Varianzen der Intensität zeigen sich fast identische Schwingungen auf Grund der chemischen Ähnlichkeit der PNB (**T26**)- und POct (**T27**)-Blöcke, weswegen in der Abbildung lediglich die charakteristischen Schwingungen von **T27** mit Pfeilen markiert sind.



**Abbildung 2-59:** IR-Spektren von PNB-PNIPAM<sub>7800</sub>-PPFS **T26** (schwarz) und POct-PNIPAM<sub>7800</sub>-PPFS **T27** (türkis). Die Pfeile zeigen jeweils die charakteristischen Schwingungen von **T27** an.

In Tabelle 2-16 sind die Streck- und Deformationsschwingungen von **T26** und **T27** aus Abbildung 2-59 zusammengefasst:

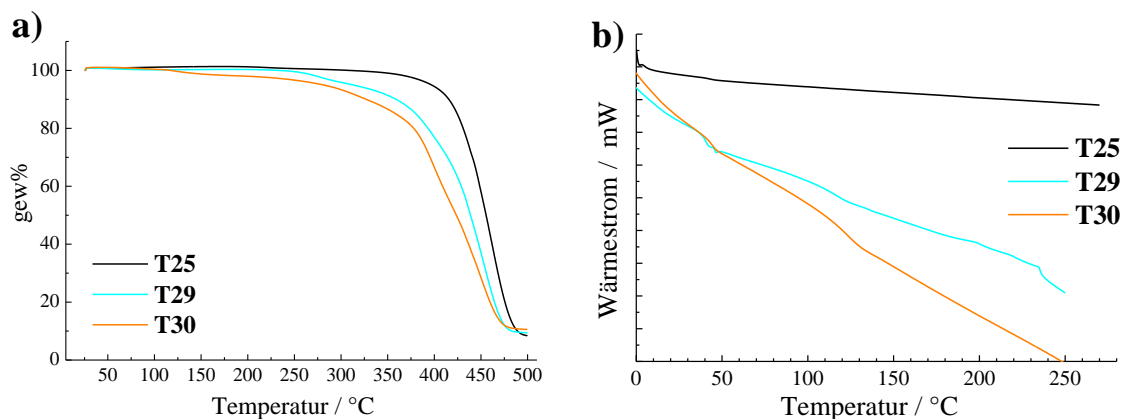
**Tabelle 2-16:** Streck- und Deformationsschwingungen gemessen mittels RT-IR im Feststoff der Triblockterpolymere **T26** und **T27** auf einem ATR-Kristall.

<b>T26 – Wellenzahl [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>T27 – Wellenzahl [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Schwingungstyp</b>
—	3006	$\nu$ (=CH)
2945, 2866	2923, 2851	$\nu$ (-CH <sub>2</sub> )
1655, 1549, 1500	1643, 1548, 1498	$\nu$ (-C=C Aromaten)
1520	1522	$\delta$ (-NH)
1446, 1367	1457, 1367	$\delta$ (-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> )
1136	1135	$\delta$ (-CN)
966, 741	967, 717	$\delta$ (-CH=CH- <i>trans</i> & <i>cis</i> )
874-812	858-815	$\nu$ (-C-F)

Bei **T26** sind die Intensitäten der PPFS-Schwingungen geringer als im Vergleich zu **T27**. Dies befindet sich in Übereinstimmung mit den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren dieser Triblockterpolymere und weist auf einen kurzen PPFS-Block hin. Zur Erklärung kann einerseits eine geringere Wachstumsrate bei der ATRP des Pentafluorstyrols herangezogen werden<sup>[133,142]</sup> und andererseits ein nicht vollständig funktionalisierter

PNIPAM-Mittelblock. Da PNIPAM als einziger Linker nach der Polymerisation bisfunktionalisiert wurde, ist anzunehmen, dass es eine geringere Anzahl an Funktionalitäten aufweist als die mit passenden Start- und Abbruchreagenzien per anionischer Polymerisation dargestellten PEG-Linker. Daher ist bei dieser Art der STBP eine größere Menge an Homo- und Diblockcopolymeren als Nebenprodukte vorhanden.

Die thermischen Analysen von PNB-PNIPAM<sub>7600</sub>-PPFS **T25**, PNB-PNIPAM<sub>6000</sub>-PPFS **T29** und PNB-PNIPAM<sub>8200</sub>-PPFS **T30** sind exemplarisch in Abbildung 2-60 dargestellt. Bei der TGA-Auswertung (Abbildung 2-60a) resultierte für **T25** (schwarz) eine schwache erste Abbaustufe bei 312°C, die PNIPAM zuzuordnen ist, sowie eine zweite Abbaustufe bei 457°C entsprechend einer Kombination von PNB und PPFS. Ähnliches zeigt sich für **T29** (türkis), mit einer schwachen ersten Abbaustufe bei 291°C für den PNIPAM-Mittelblock sowie einem relativ flachen Abfall der zweiten Abbaustufe über einen weiten Temperaturbereich mit einem Wendepunkt bei 453°C, zugehörig zu PNB/PPFS. Lediglich bei **T30** (orange) waren die Zersetzungsstufen etwas stärker ausgeprägt, mit einer breit abfallenden ersten Stufe bei 322°C (PNIPAM) und der zweiten Abbaustufe bei 449°C (PNB/PPFS). Die Abbaustufen von PNB und PPFS waren auf Grund der ähnlichen Zersetzungstemperaturen nicht weiter aufzuschlüsseln.

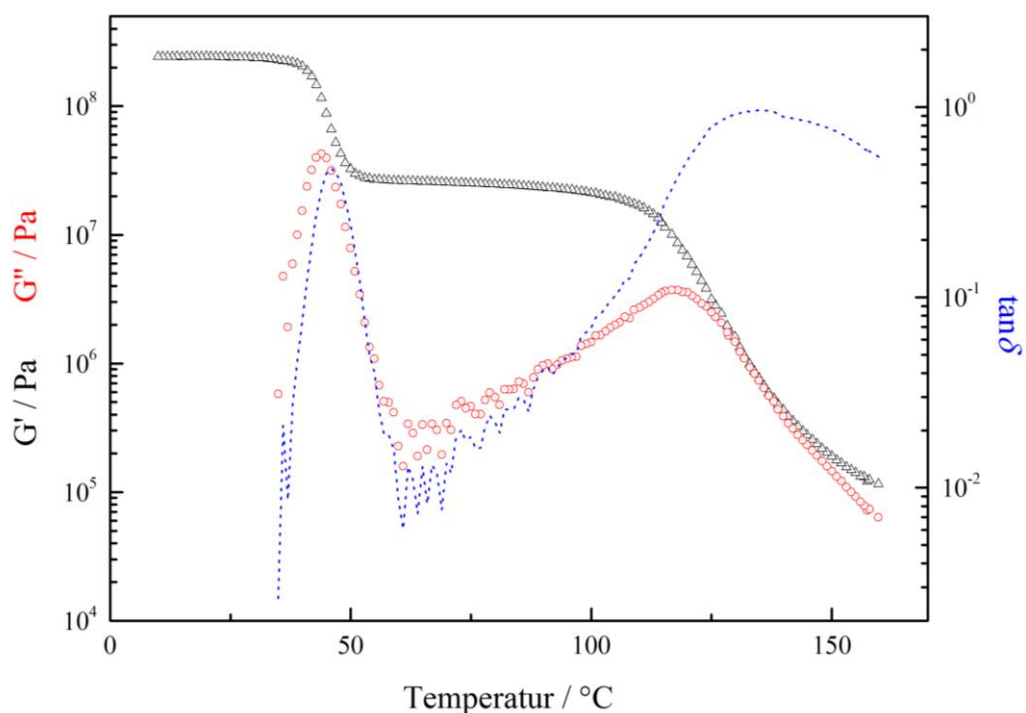


**Abbildung 2-60:** Thermische Analysen von PNB-PNIPAM<sub>7600</sub>-PPFS **T25** (schwarz), PNB-PNIPAM<sub>6000</sub>-PPFS **T29** (türkis) und PNB-PNIPAM<sub>8200</sub>-PPFS **T30** (orange). a) TGA-Kurven gemessen in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit einer Heizrate von 10 K·min<sup>-1</sup> und b) zweite DSC-Heizkurven bei einer Heiz- und Abkühlrate von 20 K·min<sup>-1</sup> (**T25**) und einer Heizrate von 20 K·min<sup>-1</sup> und Abkühlrate von 10 K·min<sup>-1</sup> (**T29** und **T30**).

Die zweiten DSC-Heizkurven von **T25**, **T29** und **T30** sind in Abbildung 2-60 b) ersichtlich. Für PNB-PNIPAM<sub>7600</sub>-PPFS **T25** (schwarz) zeigt sich ein T<sub>g</sub> bei 45°C

entsprechend des PNB-Blocks, der sich für **T29** (türkis) bei 41°C findet. PNB-PNIPAM<sub>8200</sub>-PPFS **T30** (orange) weist zwei Glasübergangstemperaturen bei 45°C und 122°C auf, die PNB und PNIPAM zuzuordnen sind. Der T<sub>g</sub> des PPFS-Blocks um 100°C konnte trotz des modifizierten Temperaturprogramms mit angepassten Kühl- und Heizraten, d.h. Aufheizen mit 20 K·min<sup>-1</sup> und Abkühlen mit 10 K·min<sup>-1</sup>, nicht nachgewiesen werden.

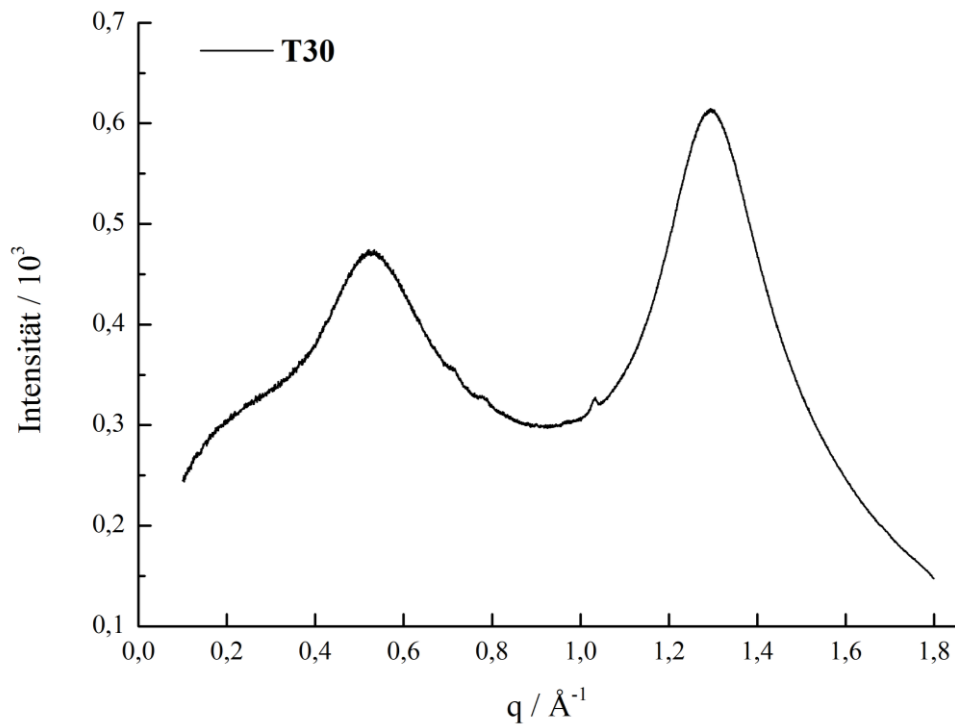
Auf Grund dessen wurde **T30** mit Hilfe der dynamisch-mechanischen Analyse untersucht, das zugehörige Ergebnis ist in Abbildung 2-61 aufgetragen. Daraus lassen sich ebenfalls zwei Glasübergangstemperaturen bei 46°C und 126°C bestimmen, die konform zu den DSC-Untersuchungen dem PNB- und PNIPAM-Block zuzuordnen sind. Ein weiterer T<sub>g</sub> von PPFS ist auch mit DMA nicht nachweisbar, wahrscheinlich wird dieser thermische Übergang im Triblockterpolymer durch gestörte Packungsparameter unterdrückt.



**Abbildung 2-61:** Dynamisch-mechanische Analyse von PNB-PNIPAM<sub>8200</sub>-PPFS **T30**. Es sind die Module G' (schwarz) und G'' (rot) sowie der Verlustfaktor tan $\delta$  (blau) gezeigt.

Bei der Analyse durch Röntgenstreuung von PNB-PNIPAM<sub>8200</sub>-PPFS **T30** (Abbildung 2-62) sind, obwohl zwei separate Glasübergangstemperaturen per DMA bestimmbar waren, keine kristallinen Signale nachzuweisen, die in einer teilkristallinen Anordnung

der Polymerblöcke auftreten müssten. Lediglich bei  $q = 0.71 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $q = 0.78 \text{ \AA}^{-1}$  und  $q = 1.03 \text{ \AA}^{-1}$  sind ansatzweise Peaks erkennbar, die Gitterabständen von 0.88 nm, 0.80 nm und 0.61 nm entsprechen, aber von einem intensiven Halo überlagert werden. Auf Grund dessen ist von einer komplett ungeordneten Strukturbildung bei **T30** auszugehen, allerdings mit deutlicher Phasenseparation, da einzelne thermische Übergänge der Polymerblöcke nachweisbar waren.



**Abbildung 2-62:** Röntgenstrukturanalyse des Triblockterpolymers PNB-PNIPAM<sub>8200</sub>-PPFS **T30**.

## 2.4.4.3. Studien zur Selbstorganisation

Analog den Untersuchungen zur Selbstorganisation bei der STBP mit ROMP/ROP wurden die dargestellten Triblockterpolymere mit dynamischer Lichtstreuung auf die Fähigkeit zur Mizellenbildung in unterschiedlichen Lösungsmitteln (LM) untersucht (Tabelle 2-17). Auf Grund des hydrophilen Charakters der Mittelblöcke, also von sowohl PEG als auch PNIPAM, wurde hauptsächlich Wasser als passendes LM zur Mizellenbildung in Betracht gezogen.

**Tabelle 2-17:** Mit DLS ermittelte hydrodynamische Durchmesser der Triblockterpolymere in diversen Lösungsmitteln. Die mit \* markierten Werte weisen auf nicht-mizellare Aggregate anstatt einzelner Mizellen hin.

Triblockterpolymer		$M_n$ [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	LM	$D_h$ [nm]
<b>T19</b>	PNB-PEG <sub>2800</sub> -PPFS	6 700	H <sub>2</sub> O	129 ± 35 *
<b>T20</b>	PNB-PEG <sub>2800</sub> -PPFS	18 600	H <sub>2</sub> O	127 ± 25 *
<b>T28</b>	PNB-PNIPAM <sub>6000</sub> -PPFS	—	H <sub>2</sub> O	186 ± 19 *
			DCM	—
			THF	306 ± 30 *
<b>T30</b>	PNB-PNIPAM <sub>8200</sub> -PPFS	330 900	H <sub>2</sub> O	58 ± 5
			DCM	20 ± 2
			THF	22 ± 2

Es stellte sich jedoch heraus, dass die hier mittels ROMP/ATRP dargestellten Triblockterpolymere im Gegensatz zu den Triblockterpolymeren aus der Kombination ROMP/ROP in Wasser keine gute Mizellenbildung aufweisen. Für PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS **T19** und **T20** ließen sich lediglich Aggregate nachweisen. Andere Lösungsmittel, wie etwa THF oder Toluol, führten zu noch stärkerer Aggregation und sind deswegen nicht in Tabelle 2-17 mit aufgelistet. Für die Triblockterpolymere **T28** und **T30** mit PNIPAM als Mittelblock zeigten sich ähnliche Ergebnisse. In Wasser waren für **T28** nur Aggregate vorzufinden, hingegen ließen sich bei **T30** Mizellen in einer Größenordnung um 60 nm nachweisen. Mit Toluol als Lösungsmittel bei **T28** und **T30** wurde eine starke Aggregatbildung beobachtet, weswegen diese Ergebnisse außerhalb der Nachweisgrenze des DLS-Gerätes lagen und nicht mit aufgelistet werden konnten. Bei **T28** fielen auch mit DCM die Aggregate zu groß aus, um nachweisbar zu sein. Mit THF hingegen ließen sich Aggregate in der Größenordnung um 300 nm nachweisen – allerdings auch keine einzeln vorliegenden Mizellen. Für **T30** ergaben sich sowohl mit DCM als auch THF Mizellen in der Größenordnung um 20 nm entsprechend den

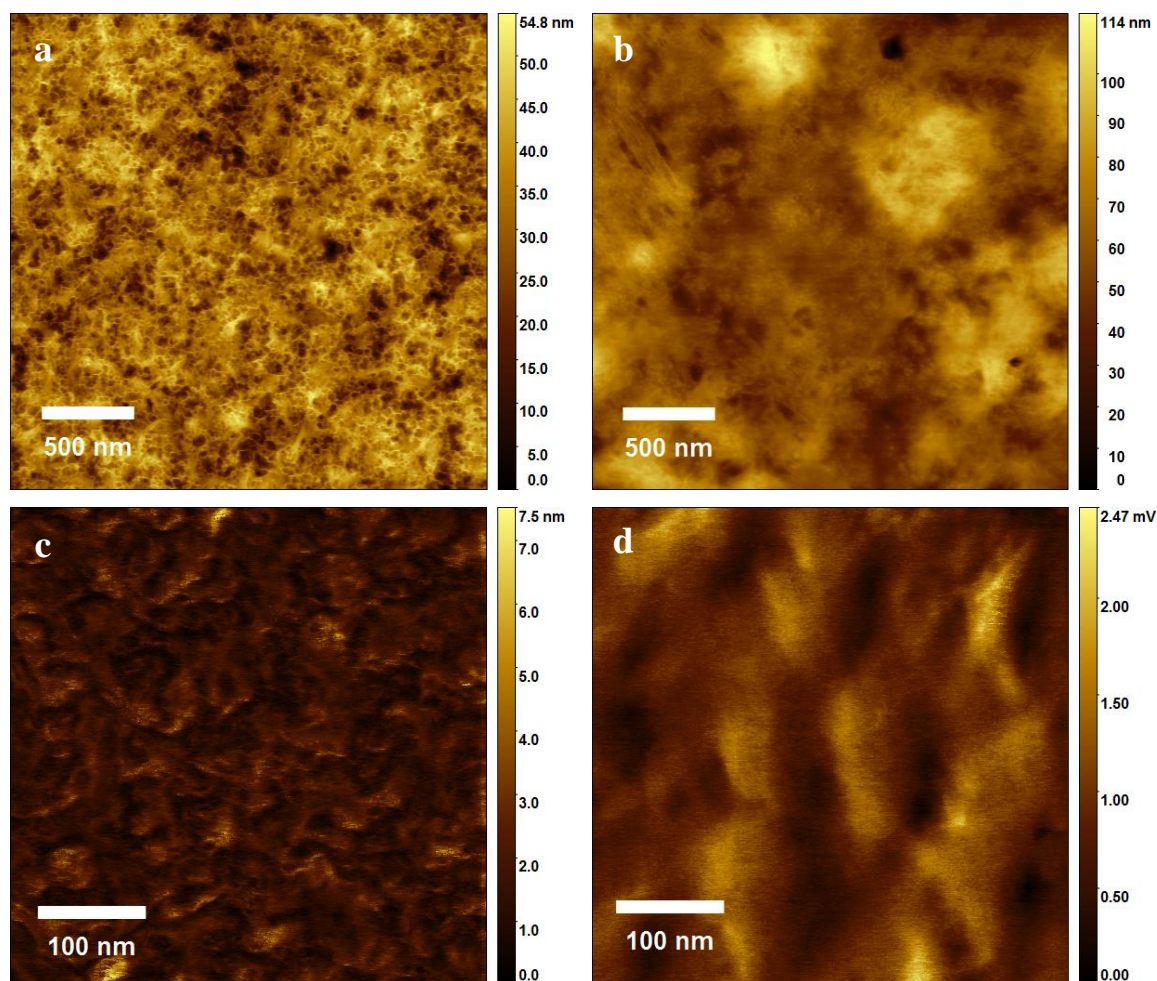
Erwartungen. Da PNIPAM eine LCST bei 32°C aufweist, wurden mit **T28** und **T30** temperaturabhängige DLS-Messungen durchgeführt, die Ergebnisse sind in Tabelle 2-18 aufgelistet. Lediglich in Wasser konnten hydrodynamische Durchmesser bestimmt werden, in allen anderen LM befand sich die Größenordnung der Aggregate außerhalb der Nachweisgrenze. Für PNB-PNIPAM<sub>6000</sub>-PPFS **T28** zeigt sich, trotz der vorliegenden Aggregate, eine temperaturabhängige Größenänderung. Oberhalb von 32°C kollabiert der PNIPAM-Mittelblock, wodurch es zu einer Abnahme des hydrodynamischen Durchmessers kommt. Bei PNB-PNIPAM<sub>8200</sub>-PPFS **T30** waren bei 25°C und 29°C zwar Mizellen in der erwarteten Größenordnung um 60 nm nachzuweisen, jedoch fand beim Erreichen der Temperatur von 32°C eine so starke Aggregation statt, dass eine Trübung der Messlösung auftrat und die vorliegenden Größen außerhalb der Nachweisgrenze lagen.

**Tabelle 2-18:** Ergebnisse der temperaturabhängigen DLS-Messung von **T28** und **T30** in H<sub>2</sub>O.

<b>Triblockterpolymer</b>	<b>Temperatur [°C]</b>	<b><math>D_h</math> [nm]</b>
<b>T28</b>	21	161 ± 16
	25	162 ± 16
	29	160 ± 16
	34	153 ± 15
	39	155 ± 16
<b>T30</b>	20	—
	25	63 ± 6
	29	54 ± 5
	31	—

Zur Überprüfung der Phasenseparation der unterschiedlichen Polymerblöcke im Volumen wurden rasterkraftmikroskopische Aufnahmen einiger mit ROMP/ATRP dargestellten Triblockterpolymere aufgenommen, die durch Auftropfen aus Toluol bzw. THF auf Siliziumwafer präpariert wurden.

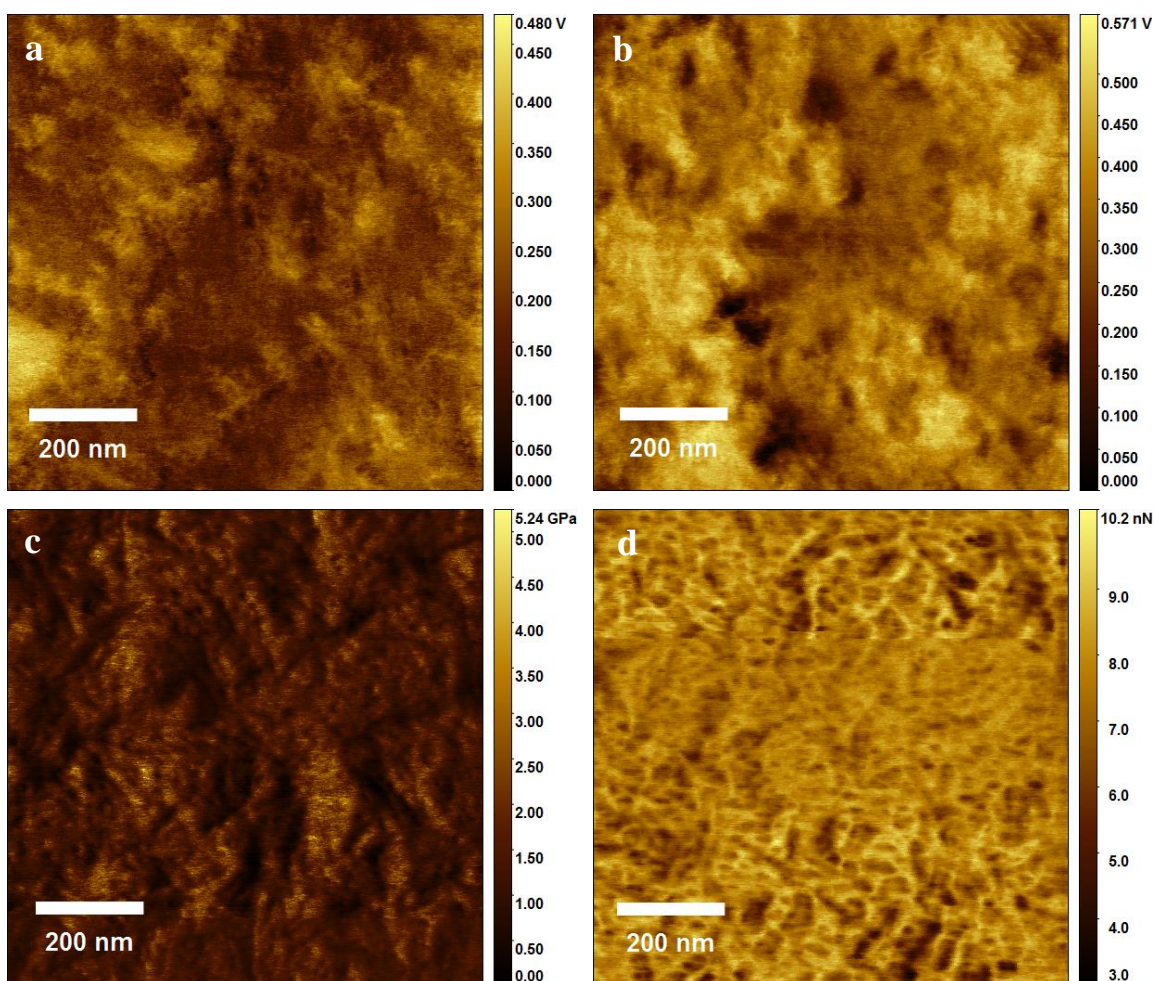




**Abbildung 2-63:** AFM-Aufnahmen der Topographie von a) PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS **T19** (je 100 eq beider Monomere) und b) PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS **T22** (je 150 eq beider Monomere), sowie der Deformation von c) **T19** (100 eq) und d) **T22** (150 eq).

In Abbildung 2-63 sind die Ergebnisse der AFM-Aufnahmen von PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS **T19**, hergestellt mit jeweils 100 eq 2-Norbornen und PFS, und PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS **T22**, synthetisiert mit je 150 eq der beiden Monomere, abgebildet. Beim Vergleich der Topographie von **T19** (Abbildung 2-63a) und **T22** (Abbildung 2-63b) wird bei beiden Triblockterpolymeren eine deutliche Mikrophasenseparation aller drei Polymerblöcke ersichtlich, wodurch die gewünschten Unterschiede in den Eigenschaften erreicht wurden – es findet eine sphärische Phasenseparation zwischen dem lipophilen PNB, dem hydrophilen PEG und dem fluorophilen PPFS statt. Auf Grund der größeren Volumenverhältnisse der beiden Außenblöcke bei **T22** fallen auch die Bereiche der separierten Phasen größer aus als bei **T19**. Ähnliches zeigt sich beim Vergleich der Deformationsmessungen von **T19** (Abbildung 2-63c) und **T22** (Abbildung 2-63d), die Phasenseparation aller drei Polymerblöcke ist deutlich erkennbar und fällt entsprechend der verschiedenen Volumenverhältnisse unterschiedlich groß aus. Die Bereiche mit der

größten Deformation sind dabei im Abgleich mit den DMA-Messungen der Homopolymere dem PEG-Block zuzuordnen, da er die geringste Härte aufweist. PPFS weist eine Härte zwischen PEG und PNB auf, wodurch in den AFM-Aufnahmen die Bereiche mit der geringsten Deformation dem PNB-Block zuzuordnen sind. Diese Art der Phasenseparation befindet sich in Übereinstimmung mit Ergebnissen von *Martinelli et al.*, die ebenfalls Triblockterpolymere mit lipophilen, hydrophilen und fluorophilen Eigenschaften synthetisiert haben.<sup>[172]</sup> Poly(styrol) und PEG- bzw. perfluoralkyl-modifizierte PS-Blöcke bildeten dabei die unterschiedlichen Segmente der Polymere, deren Oberflächenmorphologie mit Hilfe von AFM-Messungen untersucht wurde. Dabei konnten sphärische Morphologien mit Nanodomänen in der Größenordnung von 10-30 nm nachgewiesen werden, die sich auf Grund der thermodynamisch induzierten Phasenseparation der inkompatiblen Komponenten ausbildeten. Im Gegensatz zu der hier verwendeten Tandempolymerisation wurden die Triblockterpolymere durch sequentielle, kontrollierte radikalische Polymerisation synthetisiert.



**Abbildung 2-64:** AFM-Aufnahmen des a) und b) Elastizitätsmodul verschiedener Bereiche von POct-PEG<sub>1800</sub>-PPFS T17; sowie c) Elastizitätsmodul und d) Adhäsion von PNB-PNIPAM<sub>7800</sub>-PPFS T26.

Auch bei den AFM-Aufnahmen der Triblockterpolymere POct-PEG<sub>1800</sub>-PPFS **T17** und PNB-PNIPAM<sub>7800</sub>-PPFS **T26** in Abbildung 2-64 zeigt sich eine deutliche Mikrophasenseparation aller drei Polymerblöcke, wodurch auch bei dem Konzept ROMP/ATRP das Ziel, Polymerblöcke mit stark unterschiedlicher Polarität zu verbinden, erreicht wurde. In Abbildung 2-64 c) und d) von **T26** ist zu erkennen, dass auf Grund des veränderten Mittelblocks (PNIPAM an Stelle von PEG) eine andere Anordnung der Polymere auftritt und sich die Art der Phasenseparation deutlich von PNB-PEG-PPFS/POct-PEG-PPFS unterscheidet.

Generell sind PNB, PPFS und PEG bzw. PNIPAM unverträglich und ermöglichen so im Volumen den Erhalt von Überstrukturen. Durch die AFM-Messungen konnte bewiesen werden, dass lipophile, hydrophile und fluorophile Eigenschaften erfolgreich in einem Blockpolymer vereint wurden, jedoch konnte noch keine gezielte Strukturbildung, etwa von Lamellen oder Kern-Schale-Korona-Strukturen erreicht werden, was in weiteren Studien untersucht werden muss.

## 2.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die erfolgreiche simultane Kombination der unterschiedlichen Polymerisationsmechanismen ROMP/ROP und ROMP/ATRP in einer Eintopfsynthese hin zu Diblockcopolymeren sowie Triblockterpolymeren vorgestellt. Alle Tandempolymerisationen erfolgten in einem Schritt, und das finale Blockpolymer wurde ohne zusätzliche, aufwendige Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte, sondern lediglich durch Ausfällen aus der Reaktionslösung erhalten. Charakterisierungen der Diblockcopolymeren erfolgten mittels Kernresonanz- und IR-Spektroskopie, sowie DSC- und TGA-Analysen. Nachweise der Mikrophasenseparation der unterschiedlichen Blöcke konnten mit Hilfe von rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen erhalten werden. Für die Analysen der Triblockterpolymere kamen zusätzlich (temperaturabhängige) DLS, REM und Röntgenstreuung zum Einsatz.

Dabei dienten kleine, heterobifunktionelle Linker in einer Eintopfsynthese zur Darstellung von Diblockcopolymeren, wobei zum Einen die Kombination ROMP/ROP innerhalb von 15 min bei Raumtemperatur Blockpolymere mit lipophilen und hydrophilen Eigenschaften, wie beispielsweise PNB-PLLA oder PNB-PGA, lieferte. Für die Kombination der beiden Mechanismen wurde Allylalkohol an einem Grubbs-Katalysator zweiter Generation immobilisiert, der selektiv die unterschiedlichen Monomere hin zu Diblockcopolymeren polymerisierte. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Jung et al. ist es in dieser Arbeit gelungen, die beiden Polymerisationsmechanismen ROMP und ROP simultan miteinander zu verbinden, um in einer Eintopfsynthese Diblockcopolymeren darstellen zu können. Die Anlagerung des für ROP notwendigen Katalysators SIMes an den Grubbs-Katalysator konnte durch gezielte Untersuchungen ausgeschlossen werden, und zudem erfolgte die simultane ROMP/ROP zügig innerhalb von 15 Minuten zum finalen Diblockcopolymer. Mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse konnten Rückschlüsse über Massenanteile der jeweiligen Blöcke im finalen Polymer gezogen werden und per AFM wurde eine eindeutige Phasenseparation nachgewiesen.

Die Kombination von ROMP/ATRP ermöglichte weiterhin die Synthese lipo- und fluorophiler Diblockcopolymeren in einem Schritt, wie etwa POct-PPFS. Es zeigte sich, dass der Grubbs-Katalysator erster Generation auf Grund des zusätzlichen PCy<sub>3</sub>-Liganden besser für ATRP geeignet ist als der Grubbs-Katalysator zweiter Generation,

die Immobilisierung von Allyl-2-brom-2-methylpropanoat am Grubbs-Katalysator schaffte die Voraussetzung für die orthogonale Kombination von ROMP und ATRP. Als Erweiterung zu den Arbeiten von *Bielawski* et al. war es möglich, über die ATRP-aktive Initiatorseite fluorophile Monomere in das finale Produkt mit einzubringen, um so die Bandbreite darstellbarer Blockpolymere mit unterschiedlichen Eigenschaften erweitern zu können. AFM-Untersuchungen lieferten wiederum einen Einblick in die Phasenseparation der lipophilen und fluorophilen Polymerblöcke.

Im weiteren Teil dieser Arbeit ermöglichte der Einsatz von  $\alpha,\omega$ -heterobifunktionellen polymeren Linkern die Synthese von Triblockterpolymeren in einer Eintopfsynthese. Mit PEG als polymeren Linker und der simultanen Kombination von ROMP und ROP konnten lipo- und hydrophile Triblockterpolymere innerhalb von nur 15 Minuten bei Raumtemperatur erhalten werden. Das Vorhandensein aller drei Polymerblöcke und deren kovalente Verknüpfung wurden durch die Kombination unterschiedlicher Analyseverfahren nachgewiesen. DOSY-NMR lieferte dahingehend Informationen über die kovalente Bindung zwischen den Polymerblöcken, und bei Anwesenheit weiterer Diffusionskoeffizienten konnten diese den eventuell entstandenen Nebenprodukten (Diblockcopolymere bzw. Homopolymere) zugeordnet werden. Weitere Spektroskopiemethoden sowie thermische Analysen gaben Aufschluss über die Eigenschaften der jeweiligen Blöcke. Die dynamisch-mechanische Analyse stellte dahingehend eine Erweiterung zur DSC-Analyse dar, da nicht alle thermischen Übergänge der Triblockterpolymere mit einer Methode nachzuweisen waren. Liegen die unterschiedlichen Blöcke nicht ausreichend phasensepariert für DSC bzw. DMA vor, können keine Glasübergangstemperaturen für die Polymere gemessen werden. Mit Hilfe von DLS-Untersuchungen konnten die Größen von sich bildenden Mizellen in Wasser bestimmt werden, und auf Grund der Reihenfolge der drei Polymerblöcke wird eine schlaufenartige Anordnung der Triblockterpolymere postuliert, bei der sich die beiden hydrophoben Außenblöcke im Inneren der Mizelle als Kern befinden und der hydrophile PEG-Mittelblock die äußere Schale bildet. Bildgebende Verfahren ermöglichten einen Einblick in die Selbstorganisation der Triblockterpolymere sowohl in Lösung als auch im Volumen.

Die Kombination ROMP/ATRP lieferte durch die Polymerisation von Pentafluorstyrol auf der ATRP-aktiven Seite zusätzlich lipo-, hydro- und fluorophile Triblockterpolymere PNB-PEG-PPFS, die bislang nicht durch nur einen einzigen

Polymerisationsschritt darstellbar waren. Eine Verlängerung der Polymerisationsdauer führte in der Regel zu höheren Molekulargewichten, und durch die Variation der eingesetzten Monomeräquivalente konnten Triblockterpolymere mit unterschiedlichen Volumenanteilen der Blöcke synthetisiert werden. Für den Nachweis des fluorophilen Blocks dienten  $^{19}\text{F}$ -NMR- und IR-Spektroskopie, und thermische Analysen wurden wiederum mit Hilfe von DSC-, TGA- und DMA-Untersuchungen durchgeführt. Bei DLS-Messungen konnten lediglich Aggregate der Triblockterpolymere gefunden werden, es fand keine ausreichend nachweisbare Mizellenbildung statt. Jedoch fanden sich Phasenseparationen in fester Phase konform zu literaturbekannten lipo-, hydro- und fluorophilen Triblockterpolymeren, was mittels AFM untersucht wurde.

Die unter Verwendung der Kombination ROMP/ATRP mit PNIPAM als polymeren Linker erhaltenen Triblockterpolymere PNB-PNIPAM-PPFS besitzen zusätzlich vielversprechende thermoresponsive Eigenschaften des Mittelblocks. Das Vorhandensein der drei Blöcke und deren kovalente Verknüpfung wurde konform zu den bisherigen Untersuchungen durch  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ -, COSY- und DOSY-NMR sowie IR-Spektroskopie nachgewiesen. DSC, TGA, DMA und Röntgenstreuung lieferten wiederum Einblicke in die thermischen Eigenschaften der Triblockterpolymere sowie die Strukturbildung dieser. Der Einfluss von Temperatur auf das Organisationsverhalten von PNIPAM, dass eine LCST oberhalb  $32^\circ\text{C}$  aufweist, wurde mit Hilfe temperaturabhängiger DLS durchgeführt. Es zeigte sich eine Abnahme des Mizellendurchmessers beim Erhöhen der Temperatur oberhalb der LCST. Bei AFM-Messungen dünner Filme von PNB-PNIPAM-PPFS konnte eine eindeutige Phasenseparation aller drei Polymerblöcke nachgewiesen werden, die sich in der Strukturbildung zudem von den vorherigen Ergebnissen von PNB-PEG-PPFS unterscheidet.

## 2.6. Literaturangaben zu Blockpolymeren

- [100] P. Casper, Dissertation, Heinrich Heine Universität (Düsseldorf), **2004**.
- [101] C. W. Bielawski, T. Morita, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2000**, *33*, 678-680.
- [102] I. Chaduc, W. Zhang, J. Rieger, M. Lansalot, F. D'Agosto, B. Charleux, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1270-1276.
- [103] L. J. Tchekountieu Mboumi, Dissertation, Universität zu Köln **2010**.
- [104] C. J. Hawker, J. L. Hedrick, E. E. Malmström, M. Trollsas, D. Mecerreyes, G. Moineau, P. Dubois, R. Jérôme, *Macromolecules* **1998**, *31*, 213-219.
- [105] C. W. Bielawski, J. Louie, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12872-12873.
- [106] D. Mecerreyes, G. Moineau, P. Dubois, R. Jérôme, J. L. Hedrick, C. J. Hawker, E. E. Malmström, M. Trollsas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1274-1276.
- [107] V. Poirier, M. Duc, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 579-590.
- [108] H. Jung, N. t. Brummelhuis, S. K. Yang, M. Weck, *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 2837.
- [109] K. V. Bernaerts, F. E. Du Prez, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 671-722.
- [110] A. Chemtob, C. Belon, C. Croutxé-Barghorn, S. Rigolet, L. Vidal, J. Brendlé, J. Mandel, N. Blanchard, *Polymer Engineering & Science* **2011**, *51*, 1466-1475.
- [111] M. Klapper, D. Joe, S. Nietzel, J. W. Krumpfer, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 802-819.
- [112] T. Ebert, A. Seifert, S. Spange, *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 1623-1639.
- [113] I. Freudensprung, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 209-214.
- [114] M. R. Buchmeiser, *New. J. Chem.* **2004**, *28*, 549-557.
- [115] E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887-3897.
- [116] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858-9859.
- [117] A. M. Harned, M. Zhang, P. Vedantham, S. Mukherjee, R. H. Herpel, D. L. Flynn, P. R. Hanson, in *Aldrichimica Acta*, Vol. 38, Aldrich, **2005**.
- [118] S. T. Nguyen, T. M. Trnka, *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, **2003**.
- [119] R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592.
- [120] S. Csihony, D. A. Culkin, A. C. Sentman, A. P. Dove, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9079-9084.
- [121] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147-6176.
- [122] N. E. Kamber, W. Jeong, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, J. L. Hedrick, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5813-5840.
- [123] J. Kadota, D. Pavlovic, J. P. Desvergne, B. Bibal, F. Peruch, A. Deffieux, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5010-5030.
- [124] R. Dorresteyjn, R. Haschick, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 1996-2002.
- [125] G. W. Nyce, T. Glauser, E. F. Connor, A. Möck, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3046-3056.
- [126] W. Jeong, E. J. Shin, D. A. Culkin, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4884-4891.
- [127] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100-110.

- [128] S. Varray, R. Lazaro, J. Martinez, F. Lamaty, *Organometallics* **2002**, *22*, 2426-2435.
- [129] V. Lapinte, V. Montembault, A. Houdayer, L. Fontaine, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *276*, 219-225.
- [130] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- [131] K. A. Porter, **2006**, pp. 25-32.
- [132] F. Simal, A. Demonceau, A. F. Noels, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 538-540.
- [133] K. Jankova, S. Hvilsted, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1753-1758.
- [134] K. Schwetlick, *Organikum, 22. Auflage*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2004**.
- [135] M.-H. Huang, S. Li, J. Coudane, M. Vert, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1994-2001.
- [136] C. Liang, K. Hong, G. A. Guiochon, J. W. Mays, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5785-5789.
- [137] I. M. Kalogeras, W. Brostow, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2009**, *47*, 80-95.
- [138] W. Brostow, R. Chiu, I. M. Kalogeras, A. Vassilikou-Dova, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 3152-3155.
- [139] S. R. S. J. Foreman, C. L. Marcozzi, *Exploring the Sensitivity of Thermal Analysis Techniques to the Glass Transition*, TA Instruments; Thermal Analysis & Rheology, New Castle, **1992**.
- [140] B. D. Clercq, F. Verpoort, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *180*, 67-76.
- [141] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490-2493.
- [142] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901-7910.
- [143] T. Schuster, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2015**.
- [144] J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **2000**.
- [145] M. Erber, *Die glasartige Dynamik von Polymeren mit spezieller Architektur in eingeschränkter Geometrie dünner Filme*, Logos Verlag Berlin GmbH, Berlin, **2010**.
- [146] R. Shen, T. Senyo, C. Akiyama, Y. Atago, K. Ito, *Polymer* **2003**, *44*, 3221-3228.
- [147] W. Lee, H. Lee, J. Cha, T. Chang, K. J. Hanley, T. P. Lodge, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5111-5115.
- [148] D. Quémener, A. Bousquet, V. Hérogues, Y. Gnanou, *Macromolecules* **2006**, *39*, 5589-5591.
- [149] R. Unger, Dissertation, Technische Hochschule Leuna-Merseburg (Merseburg), **1990**.
- [150] H. Pasch, B. Trathnigg, *HPLC of Polymers*, Springer Science & Business Media, **1999**.
- [151] K. P. Menard, *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*, CRC press, **2008**.
- [152] N. Alves, J. Mano, J. G. Ribelles, *Polymer* **2002**, *43*, 3627-3633.
- [153] T. Xie, I. A. Rousseau, *Polymer* **2009**, *50*, 1852-1856.
- [154] M. Sheth, R. A. Kumar, V. Davé, R. A. Gross, S. P. McCarthy, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 1495-1505.
- [155] J.-S. Park, J.-W. Park, E. Ruckenstein, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 1825-1834.
- [156] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie, Vol. 7*, Springer, **1987**.
- [157] L. E. Alexander, **1969**.



- [158] F. Balta-Calleja, C. Vonk, *X-ray scattering of synthetic polymers*, Vol. 8, Elsevier Science Ltd, **1989**.
- [159] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1913**, 88, 428-438.
- [160] S. L. Aggarwal, G. P. Tilley, O. J. Sweeting, *Journal of Polymer Science* **1961**, 51, 551-568.
- [161] N. S. Murthy, H. Minor, *Polymer* **1990**, 31, 996-1002.
- [162] J. Sun, Z. Hong, L. Yang, Z. Tang, X. Chen, X. Jing, *Polymer* **2004**, 45, 5969-5977.
- [163] S. E. Catoni, K. N. Trindade, C. A. T. Gomes, A. L. S. Schneider, A. P. T. Pezzin, *Polímeros* **2013**, 23, 320-325.
- [164] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics*, Courier Corporation, **1976**.
- [165] R. Pecora, *Dynamic light scattering: applications of photon correlation spectroscopy*, Springer Science & Business Media, **2013**.
- [166] A. J. F. Siegert, *MIT Rad. Lab. Rep.* **1943**, 465.
- [167] I. Teraoka, in *Polymer Solutions*, John Wiley & Sons, Inc., **2002**, pp. i-xv.
- [168] P. D. Petrov, K. Yoncheva, P. Mokreva, S. Konstantinov, J. M. Irache, A. H. E. Muller, *Soft Matter* **2013**, 9, 8745-8753.
- [169] A. Boschetti-de-Fierro, L. Spindler, G. Reiter, D. Olmos, S. Magonov, V. Abetz, *Macromolecules* **2007**, 40, 5487-5496.
- [170] H. Schmalz, A. Knoll, A. J. Müller, V. Abetz, *Macromolecules* **2002**, 35, 10004-10013.
- [171] G. Moad, Y. K. Chong, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polymer* **2005**, 46, 8458-8468.
- [172] E. Martinelli, G. Galli, A. Glisenti, *Eur. Polym. J.* **2014**, 60, 69-78.



### 3. Selektive Katalysatorimmobilisierung in HSPs und Kern-Schale-Polyolefinpartikel

#### 3.1. Stand der Literatur

##### 3.1.1. Poröse, hohle Silikapartikel als Trägermaterialien

Das Prinzip der Immobilisierung von Metallocenkatalysatoren auf Trägermaterialien zur Darstellung von Polyolefinen mit gewünschter Morphologie und präferierten Eigenschaften wurde bereits in Kapitel 1.3 erläutert. Da das verwendete Trägermaterial, wie etwa Silika oder Magnesiumchlorid, im finalen Produkt als anorganische Verunreinigung zurückbleibt, beeinflusst es die physikalischen Eigenschaften und die chemische Stabilität der Polyolefine.<sup>[173-174]</sup> Zudem kann unzureichend fragmentiertes Trägermaterial auf Grund von Lichtstreuung zum Verlust der Transparenz in den Polyolefinen führen.<sup>[96]</sup> Aus diesem Grund ist die logische Konsequenz, dass weniger Trägermaterial zu Beginn der Polymerisation zu weniger verbleibendem Träger im finalen Polyolefin führt. Des Weiteren sorgen geometrische Faktoren, beispielsweise eine sphärische Form des Trägermaterials in Kombination mit einer homogenen Größenverteilung, auf Grund des Replikationseffekts dafür, dass im Produkt ebenfalls die gewünschten monomodalen, sphärischen Polyolefinpartikel erhalten werden.<sup>[175-176]</sup> Hohle, poröse Silikapartikel mit ausreichender mechanischer Stabilität sind auf Grund dessen ideal als Träger geeignet, um Metallocene für die Olefinpolymerisation immobilisieren zu können. *Chen et al.* veröffentlichten beispielsweise den Gebrauch von Agglomeraten aus HSP für die metallocenkatalysierte Ethenpolymerisation.<sup>[177]</sup> Silikaagglomerate mit einer großen Bandbreite an Partikelgrößen und -formen sowie Einschlüsse solcher Agglomerate im finalen Poly(ethen) wurden beobachtet. Somit wurde zwar die Gesamtmenge an Trägermaterial reduziert, allerdings verblieben die Fragmente ebenso im finalen Produkt, wie es auch bei klassischen, anorganischen Silikaträgern der Fall ist. Weiterhin wurde keine einheitliche Morphologie der Produktpartikel erhalten, was ebenso zu einer schwierigen Verarbeitbarkeit auf Grund geringer Schüttdichten und rauer Oberflächen führt.

Liegen solche porösen, hohlen und sphärischen Silikapartikel mit homogener Größenverteilung nun aber nicht agglomeriert vor, sondern als einzeln verteilte Template für die Darstellung von Polyolefinen, so agieren diese als „Minireaktoren“, um sphärische Polyolefinpartikel mit einer monomodalen Größenverteilung zu erhalten.

Durch die selektive Immobilisierung von Metallocenkatalysatoren im Inneren der HSPs findet die Olefinpolymerisation auch nur innerhalb dieser Geometrie statt.<sup>[178]</sup> Die hydraulischen Kräfte durch das auftretende Polymerwachstum bringen die äußere Silikaschale zum Aufbrechen, so dass fragmentiertes Silika außen auf den gewachsenen Polyolefinpartikeln zu finden ist. Idealerweise sollte die finale Partikelgröße über die Reaktionsbedingungen, wie etwa Temperatur, Druck und Polymerisationsdauer einstellbar sein. Bisher konnten solche sphärischen Polyolefinpartikel nur durch Emulsionspolymerisationen dargestellt werden.<sup>[179-180]</sup> Allerdings zeigten die so hergestellten Partikel keine monomodale Größenverteilung und ergaben Größen im Nanometerbereich, was für nachfolgende Verarbeitungsprozesse nachteilig ist. *Dorresteijn et al.* verglichen poröse und nicht-poröse Poly(urethan)-Partikel als Trägermaterialien für Metallocenkatalysatoren zur Polyolefinsynthese. Die so erhaltenen sphärischen Produktpartikel lagen in einer Größenordnung von 10-100 µm, abhängig von der Polymerisationsdauer und Porosität der eingesetzten PU-Träger, mit einer oftmals recht rauen Oberfläche.<sup>[181]</sup> Für ideale Verarbeitungsbedingungen sollten die finalen Polyolefine Größen im Mikrometerbereich erreichen und eine relativ glatte Oberfläche aufweisen, um staubfreie Granulate mit leicht schüttbaren Eigenschaften zu ergeben.<sup>[86]</sup>

### 3.1.2. Kern-Schale-Polyolefinpartikel

Weisen Polyolefine hohe Schmelzviskositäten und Kristallinitätsgrade auf, so können diese im Allgemeinen nicht über Spritzguss- oder Blasformverfahren verarbeitet werden. Um die mit diesen Eigenschaften allerdings einhergehenden Vorteile einer hohen Abriebbeständigkeit und Bruchzähigkeit beizubehalten, muss auf alternative Prozessierungsmethoden wie das für das Hochleistungspolymer UHMWPE übliche Formpressen oder lösungsmittelbasierte Verarbeitungsverfahren zurückgegriffen werden.<sup>[182-184]</sup> Ein weiterer Ansatz ist die Optimierung der Molekulargewichtsverteilung durch das Blenden verschiedener Polyolefine, wobei die Verarbeitbarkeit des UHMWPE, das auf Grund seiner hohen Kristallinität eine höhere Härte besitzt, mittels weicherem LLDPE optimiert wird.<sup>[185]</sup>

Zum Einen werden verschiedene Polymerprodukte miteinander kombiniert und vermischt, um harte Materialien besser in einem Extrusionsprozess verarbeiten zu

können. Die Unmischbarkeit vieler Polymere resultiert allerdings in der Notwendigkeit des Einsatzes von Phasenvermittlern, welche in Abhängigkeit des jeweiligen Polymergemisches aufwendig synthetisiert werden müssen.<sup>[186-187]</sup>

Zum Anderen werden Polymerblends durch simultane Polymerisation mit dem Einsatz verschiedener Katalysatorsysteme dargestellt. Die Schwierigkeit dieser sogenannten „*in situ*-Blends“ besteht darin, dass die Ortsauflösung in der Katalysatorverteilung innerhalb der Partikel fehlt, die jedoch notwendig ist, um Vorteile zweier Polymere kombinieren zu können.<sup>[188-190]</sup>

Diese hierarchische Struktur mit orts aufgelösten harten und weichen Materialien wird bisher häufig über Emulsionspolymerisationen erreicht, die jedoch auf Grund der Empfindlichkeit der Katalysatoren oft nicht auf Z/N- oder Post-Metallocen-Polymerisationen übertragbar sind, beziehungsweise als nicht-wässrige Variante sehr aufwendig sind. Industriell wird für die Darstellung von Kern-Schale-Polyolefinen meist ein verfahrenstechnischer Ansatz verfolgt. Beispielsweise erfolgt beim BASF-Novolen-Prozess die Herstellung des Blends bereits während der Produktion durch eine zweistufige Reaktionsführung, was ein nachträgliches Mischen der Polymere überflüssig macht.<sup>[191]</sup> Dabei werden zwei als Kaskade geschaltete Kessel verwendet, in denen die Gasphasenpolymerisationen bei verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Im ersten Kessel wird *i*-PP homopolymerisiert, welches anschließend im zweiten Reaktor von einem weicherem Ethen/Propen-Copolymer umschlossen wird (Abbildung 3-1).

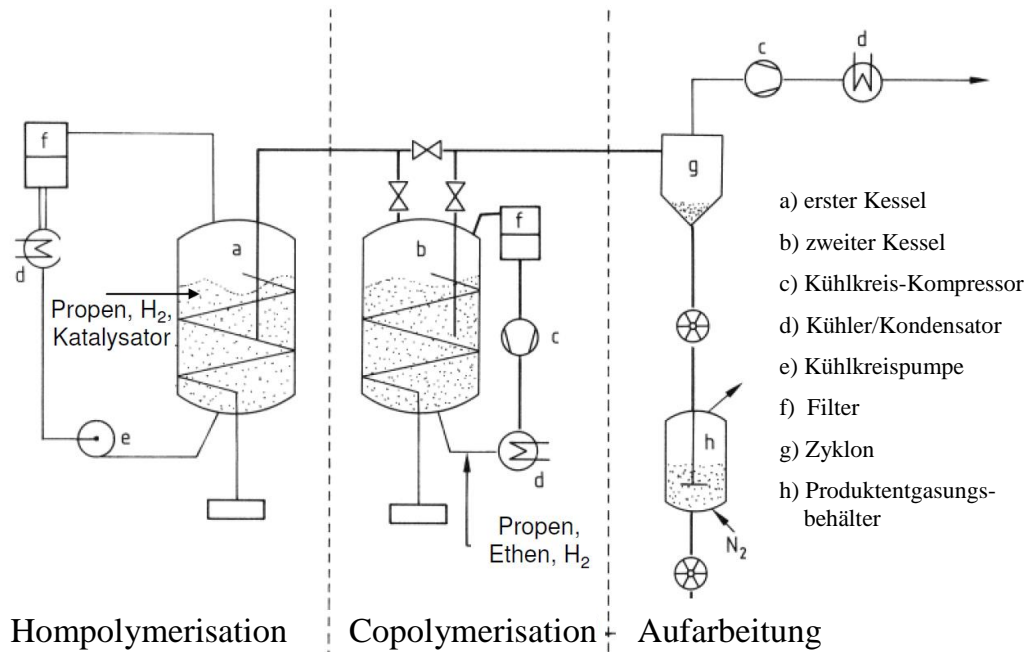
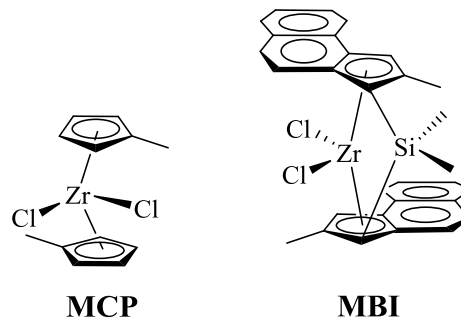


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des BASF-Novolen-Prozesses.<sup>[192]</sup>

Die weite Verbreitung von Kern-Schale-Polyolefinen in Produkten wie Lacken, Bindemitteln, Textilien und Druckfarben zeigt die dringende Notwendigkeit einfach darstellbarer und gut weiterverarbeitbarer, strukturierter Polymermischungen, die zum Beispiel auf Grund verschiedener Glasübergangstemperaturen durch Umhüllungen besser verfilmt werden können.<sup>[188,193-195]</sup>

Einen Nachteil bei Kaskadenprozessen mit zwei oder mehr Reaktoren stellt die partielle Deaktivierung von aktiven Zentren am Katalysator dar, da Wasser und Sauerstoff während der Transferprozesse in das System eindringen können.<sup>[196]</sup> Daher ist es erstrebenswert, strukturell definiertere Kern-Schale-Polyolefinpartikel in einer Eintopfsynthese darzustellen. Eine Möglichkeit besteht zum Beispiel darin, Trägermaterialien orts aufgelöst mit unterschiedlichen Katalysatoren zu beladen.<sup>[111]</sup> Beispielsweise können durch stufenweises Trägern, welches ein iteratives Auftragen von einem Katalysator auf Silika (Kernmaterial) und eines weiteren Katalysator auf PS-Nanopartikel in der Schale impliziert, organische-anorganische Hybridträger dargestellt werden.<sup>[197]</sup> Mit diesen Hybridträgermaterialien werden orts aufgelöste Poly(propen)-Partikel in einer Eintopfsynthese erhalten. Dimethylsilyl-bis(2-methylbenzindenyl)-zirkonium(IV)-dichlorid (MBI) polymerisiert Propen beispielsweise zu *i*-PP, wohingegen Bis(methylcyclopentadienyl)zirkonium(IV)-dichlorid (MCP) *a*-PP darstellt (Abbildung 3-2).<sup>[198]</sup> Auf Grund der unterschiedlichen Taktizitäten weisen die Polymere

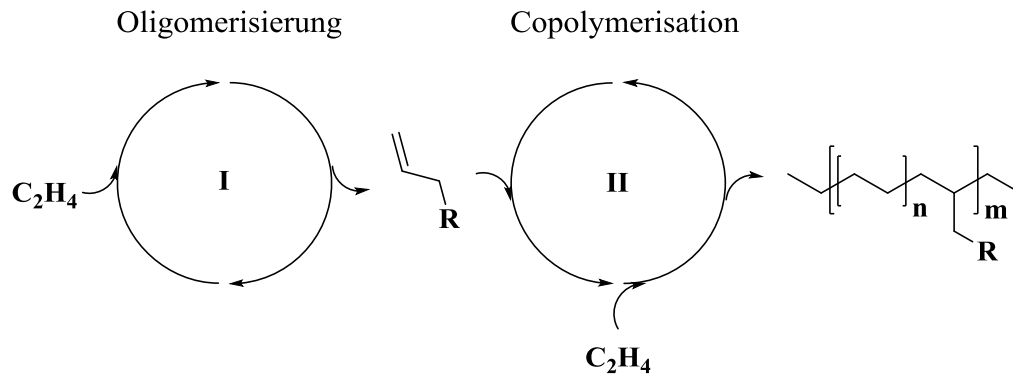
unterschiedliche Morphologien auf und können elektronenmikroskopisch untersucht werden.



**Abbildung 3-2:** Metallocen-Katalysatoren zur Darstellung von *α*-PP (MCP, links) oder *i*-PP (MBI, rechts).

Ein weiteres Beispiel zur Darstellung von Kern-Schale-Partikeln aus Poly(ethen) mit nur einem Monomer-*feed* in der Gasphase ist die Kombination von drei unterschiedlichen Katalysatoren. Dabei produzierte ein FI-Katalysator (Abbildung 3-4) UHMWPE im Kern, und der Katalysator MCP polymerisierte aus dem vorhandenen Ethen und von einem Cobalt-Katalysator *in situ* dargestellten höheren  $\alpha$ -Olefinen LLDPE als Schalenmaterial.<sup>[199]</sup> Diese Kombination von unterschiedlichen Katalysatorsystemen zur Darstellung eines Copolymers aus nur einem Monomer-*feed* wird in der Literatur als Tandempolymerisation beschrieben, da zwei oder mehr *single-site*-Katalysatoren gleichzeitig in einem Reaktor verwendet werden und unterschiedliche Polymerblends darstellen.<sup>[200-201]</sup>

Folgendes Schema 3-1 veranschaulicht die Polymerisation zu LLDPE mit nur einem einzigen Monomer-*feed*, welche als eine Art der Tandemkatalyse abläuft, bei der simultan verschiedene Katalysatoren agieren und so ein Copolymer dargestellt wird. Zunächst erfolgt die Oligomerisierung von Ethen hin zu höheren  $\alpha$ -Olefinen *in situ* (I) und anschließend die Copolymerisation der Oligomere mit weiterem Ethen (II) zu LLDPE.<sup>[202-204]</sup>



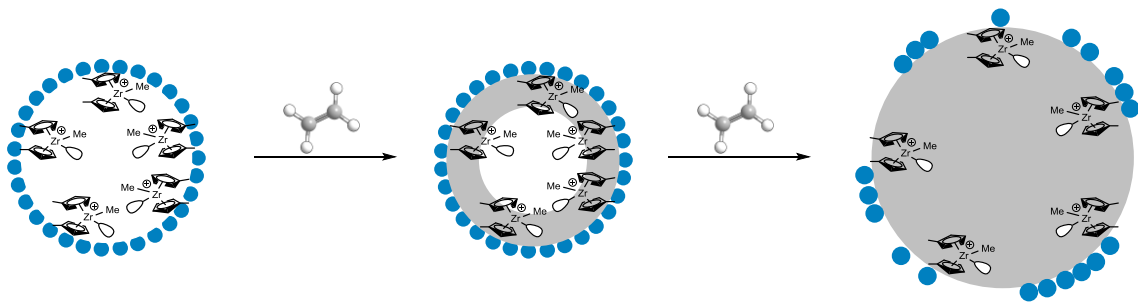
**Schema 3-1:** Allgemeines Schema zur Tandemkatalyse für die Darstellung von LLDPE mit Ethen als einzigem Monomer.

Es ist eine wichtige Voraussetzung für **I** und **II**, dass die beiden Metallocen-katalysatoren zur Oligomerisierung und Copolymerisation eine ähnliche Reaktivität aufweisen und sich nicht gegenseitig chemisch beeinflussen. Des Weiteren müssen sie unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Druck funktionieren.<sup>[205]</sup>



### 3.2. Motivation und Zielsetzung

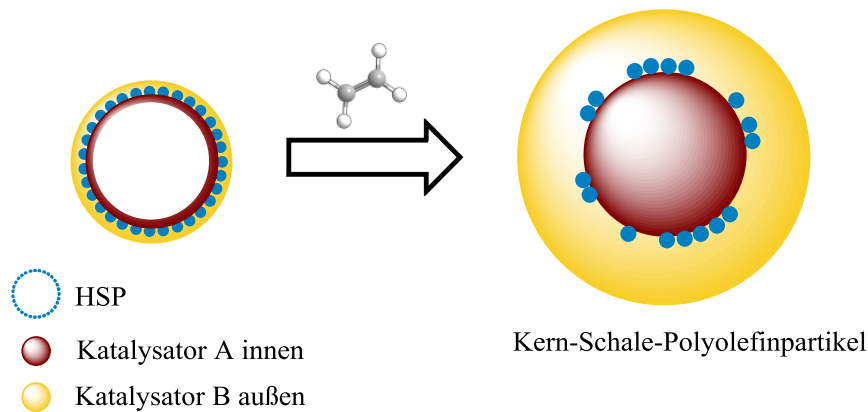
In dieser Arbeit sollen mikrometergroße HSPs, die kugelförmig mit monomodalen Partikeldurchmessern dargestellt werden, als Träger für Metallocenkatalysatoren eingesetzt werden. Durch selektive Immobilisierung der Metallocene im Inneren der HSPs findet auch die Olefinpolymerisation nur im Inneren statt. Dadurch bewirken die hydraulischen Kräfte, die beim Polymerwachstum auftreten, das Aufbrechen und Fragmentieren der äußeren Silikaschale.



**Schema 3-2:** Schematische Darstellung von getragenen Katalysatoren im Inneren der HSPs und Wachstum von Poly(ethen) mit anschließender Fragmentierung der äußeren Silikaschale auf Grund der auftretenden hydraulischen Kräfte.

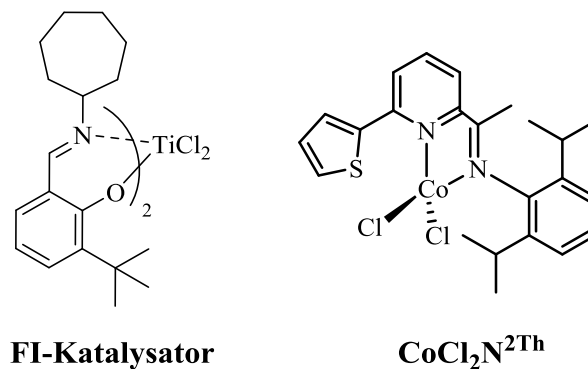
Somit befindet sich das verbleibende Trägermaterial nur auf der Oberfläche der dargestellten Polyolefinpartikel, wo es einfach zugänglich ist und mechanisch abgerieben werden könnte. Auf Grund der monomodalen Größenverteilung des eingesetzten Trägermaterials werden auch gleichmäßig große Polyolefinpartikel mit kontrollierter Morphologie erhalten, was für eine gute, staubfreie Verarbeitbarkeit wichtig ist.

Daneben soll ein Kern-Schale-Konzept erarbeitet werden, dessen Vorteil in der Verbindung von Polymeren mit unterschiedlichen Eigenschaften liegt, um auf diese Weise eine Verbesserung der mechanischen Stabilität oder der Kratzfestigkeit zu erarbeiten.<sup>[197]</sup>



**Abbildung 3-3:** Konzept zur Darstellung von Kern-Schale-Polyolefinpartikeln mit hohlen Silikapartikeln als Trägermaterialien für Metallocenkatalysatoren.

Kleine Metallocenkatalysatoren zur Olefinpolymerisation eignen sich dabei besonders gut zur Immobilisierung im Inneren der Silikapartikel. MCP etwa kann mit DMAO (*dried* Methylaluminoxan) aktiviert und innerhalb der HSP immobilisiert werden. Nach Blockieren der Poren mit Methylaluminoxan kann außen auf der Silikaoberfläche im nächsten Schritt ein weiterer Katalysator zur Polymerisation von Olefinen immobilisiert werden. Der FI-Katalysator Bis[*N*-(3-*tert*-butylsalicylid)cycloheptylaminato]-titanium(IV)-dichlorid produziert UHMWPE, wohingegen MCP das Ethen in Verbindung mit höheren  $\alpha$ -Olefinen, wie etwa 1-Buten oder 1-Hexen, zu LLDPE polymerisiert.



**Abbildung 3-4:** FI-Katalysator zur Darstellung von ultrahochmolekularem Poly(ethen) (links) und Cobalt(II)-Komplex zur Darstellung höherer  $\alpha$ -Olefine aus Ethen (rechts).

Durch diese Herangehensweise werden Kern-Schale-Polyolefinpartikel durch die Kombination von unterschiedlichen Katalysatoren simultan in einem Schritt in einer „Eintopfsynthese“ im Gasphasenreaktor dargestellt. Der Cobalt-Katalysator  $\text{CoCl}_2\text{N}^{2\text{Th}}$  (Abbildung 3-4, rechts) synthetisiert dabei *in situ* höhere  $\alpha$ -Olefine aus Ethen als

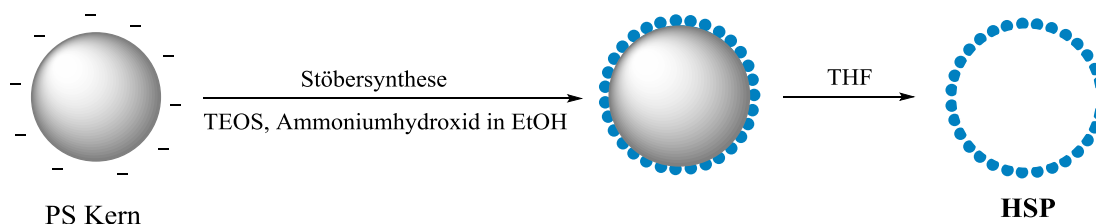
einzigem zugeführten Monomer im Gasphasenreaktor für die Darstellung des LLDPE durch MCP.

Diese Art der Tandempolymerisation soll die im Kapitel 3.1.2 erläuterten Wege zur Darstellung von Kern-Schale-Polyolefinpartikeln vereinfachen. Durch die Eintopfsynthese werden Deaktivierungen bei Transferprozessen vermieden, und durch die Verwendung von HSPs ist nur wenig Trägermaterial notwendig, wodurch auch verbleibendes Restmaterial im finalen Produkt stark reduziert werden kann. Eine aufwendige Synthese von Hybrid-Trägermaterialien soll vermieden werden.

### 3.3. Ergebnisse und Diskussion

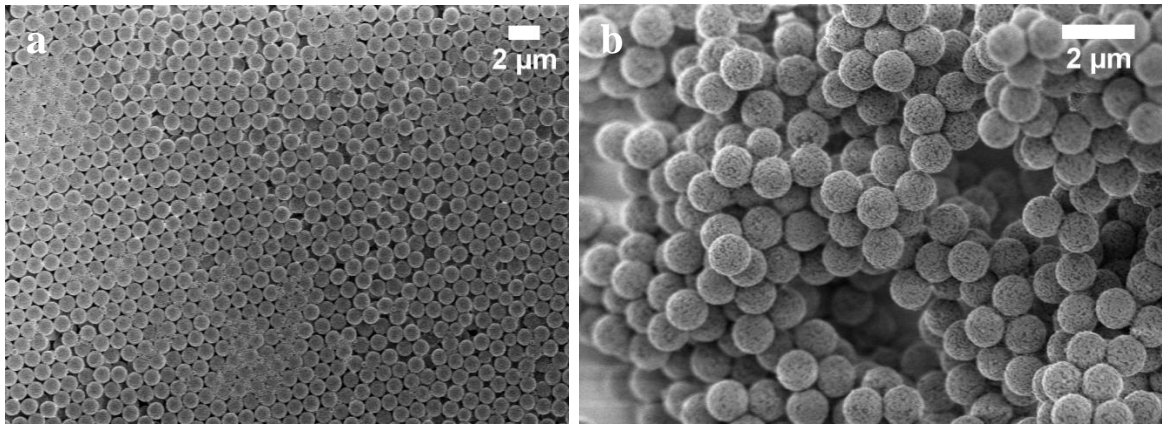
#### 3.3.1. Darstellung der porösen, hohlen Silikapartikel

Um die Menge an Trägermaterial im Polyolefinprodukt reduzieren und möglichst gleichmäßige, sphärische Produkte erhalten zu können, wurden HSPs als Trägermaterial in Betracht gezogen, deren Synthese in Kooperation mit [REDACTED] und [REDACTED] aus dem AK [REDACTED] nach literaturbekannten Vorschriften erfolgte.<sup>[206-207]</sup> Zunächst wurden PS-Templatpartikel durch Copolymerisation von Styrol und Acrylsäure in einer seifenfreien Emulsionspolymerisation mit Ammoniumpersulfat synthetisiert, was zu Poly(styrol)-*co*-poly(acrylsäure)-Partikeln mit monomodalen Partikeldurchmessern führte. Die Acrylsäure fungierte als funktionelle Gruppe auf der Oberfläche der PS-Partikel und initiierte das Wachstum der Silikananopartikel durch eine modifizierte Stöbersynthese von Tetraethylorthosilikat (TEOS) und Ammoniumhydroxid in Ethanol:



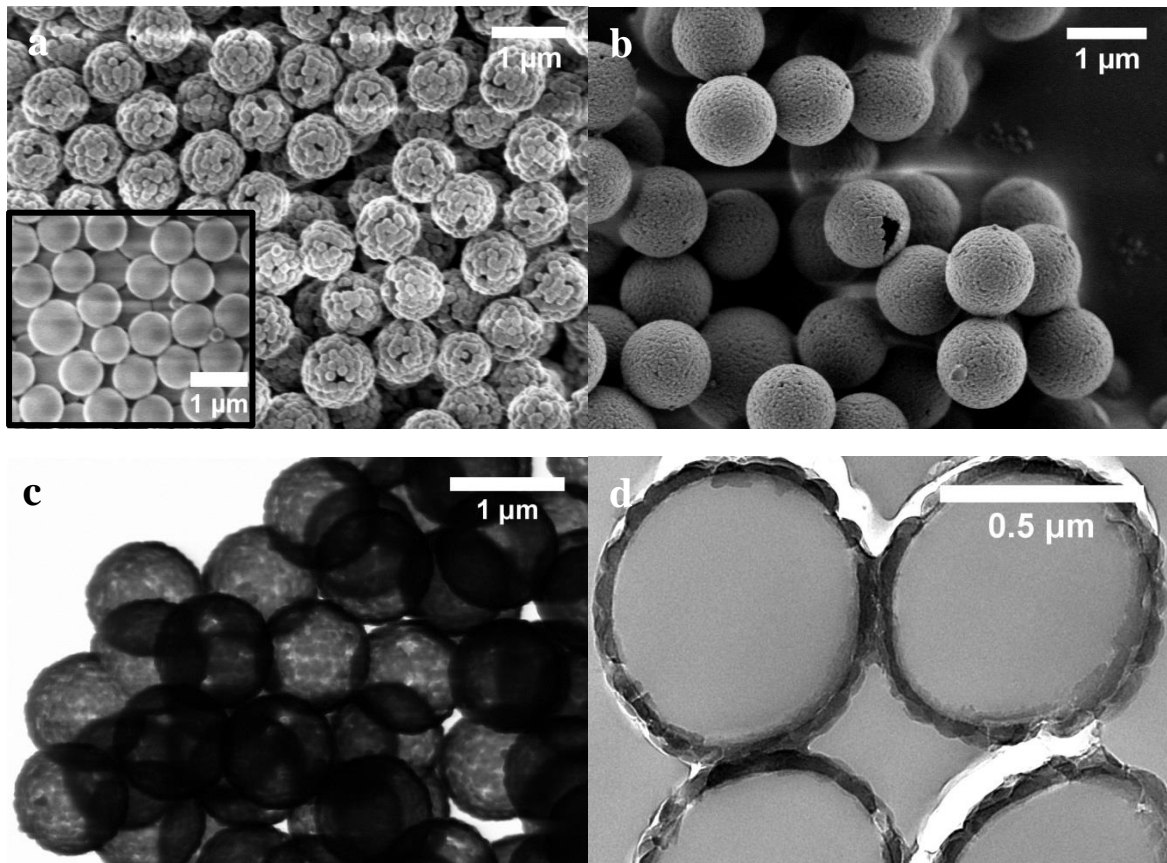
**Schema 3-3:** Stöbersynthese der porösen, hohlen Silikapartikel.

Die einheitliche Größenverteilung ist gut in den rasterelektronischen Aufnahmen von Abbildung 3-5 zu erkennen. Über die Tröpfchengröße während der Emulsionspolymerisation konnten der erhaltene Durchmesser der PS-Templatpartikel und der damit zusammenhängende Innendurchmesser der HSPs variiert werden. Der Außendurchmesser der HSPs ergibt sich aus der Größe der im Nachhinein aufgewachsenen Silikananopartikel. Für das hier bearbeitete Projekt wurden PS-Templatpartikel mit Durchmessern von 1  $\mu\text{m}$  und 750 nm dargestellt (vgl. Abbildung 3-5 und Abbildung 3-6).



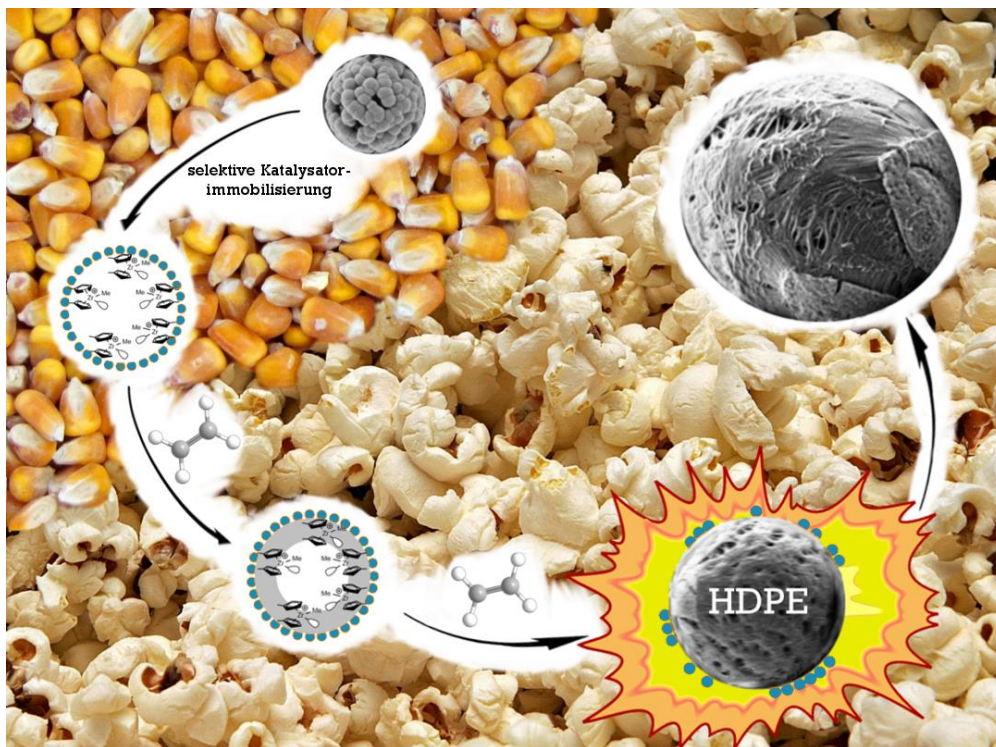
**Abbildung 3-5:** REM-Aufnahmen der a) PS-Templatpartikel und b) gewachsenen Silikananopartikel auf den PS-Templaten für die Darstellung der HSPs **1**. Die PS-Template weisen eine Größe von 1  $\mu\text{m}$  auf.

Die Anzahl an Silikananopartikeln auf der Oberfläche der PS-Partikel kann durch die Menge an Acrylsäure während der Synthese der PS-Template gesteuert werden. Als beeinflussbare Größe einer zuverlässigen Bindung der Silikananopartikel an die Oberfläche wurde eine Acrylsäurekonzentration  $\approx 1$  gew% erarbeitet. Die Größe der Silikananopartikel wurde durch die Menge an TEOS kontrolliert. Anschließend waren die HSPs, welche als Trägermaterialien für die Darstellung von Polyolefinpartikeln mit Hilfe von Metallocenkatalysatoren verwendet werden konnten, durch Herauswaschen des Kerns (PS-Templat) mit Tetrahydrofuran zugänglich (Abbildung 3-6).



**Abbildung 3-6:** REM-Aufnahmen von HSPs mit einem Durchmesser von a) 840 nm (HSPs 2), das kleine Bild zeigt die verwendeten PS-Templatpartikel mit einem Durchmesser von 750 nm, und b) 1.1 µm (HSPs 1). TEM-Aufnahmen von c) HSPs 1 und d) kryo-geschnittenen HSPs 1, mit einer Wanddicke von 45 nm.

Es ergaben sich HSPs mit monomodalen Partikeldurchmessern von  $1.1 \mu\text{m} \pm 25 \text{ nm}$  (HSPs 1) und  $840 \text{ nm} \pm 33 \text{ nm}$  (HSPs 2), abhängig von den verwendeten PS-Templatgrößen. TEM-Aufnahmen zeigen deutlich die poröse, hohle Struktur der dargestellten HSPs (Abbildung 3-6c) und kryo-geschnittene TEM-Bilder lassen auf eine Wanddicke der HSPs 1 von etwa 45 nm schließen (Abbildung 3-6d).

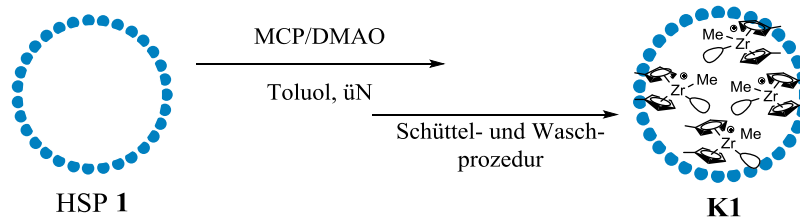
3.3.2. Selektive Immobilisierung im Inneren von HSPs und Gasphasenpolymerisation

**Abbildung 3-7:** Graphische Darstellung der selektiven Katalysatorimmobilisierung im Inneren von HSPs und das Aufbrechen der Silikaschale durch auftretendes Polymerwachstum.<sup>[178]</sup>

Für die selektive Immobilisierung eines Katalysators im Inneren der hohlen Silikapartikel wurde MCP gewählt, da dieser Metallocenkatalysator relativ kleine Liganden besitzt und somit keine sterische Hinderung bei der Diffusion ins Innere der HSPs auftreten sollte. Aus Ethen produziert MCP Poly(ethen) mit hoher Dichte (HDPE). Für die Ethenpolymerisation im Gasphasenreaktor wurde MCP durch eine spezielle Prozedur selektiv im Inneren der getrockneten HSPs **1** und **2** immobilisiert. Diese bestand entgegen der klassischen Vorbehandlung von Silikaträgern mit MAO, welches die Poren der HSPs blockieren könnte, in der Trocknung der HSPs bei hohen Temperaturen unter Vakuum und anschließendem mehrmaligen Waschen mit trockenem Toluol, um den Anteil an verbliebenem Restwasser weitestgehend zu reduzieren. In den nachfolgenden Kapiteln 3.3.2.1 und 3.3.2.2 werden die beiden verwendeten Methoden zur selektiven Katalysatorimmobilisierung im Inneren der HSPs näher erläutert.

### 3.3.2.1. Katalysatorimmobilisierung nach Methode A

Die in Toluol vorsuspendierten HSPs **1** wurden mit voraktivierter MCP/DMAO-Lösung versetzt. Diese Mischung wurde über Nacht geschüttelt, um die Diffusion der aktivierten Katalysatorspezies ins Innere der HSPs **1** zu gewährleisten.



**Schema 3-4:** Immobilisierung eines Metallocenkatalysators selektiv im Inneren von hohlen Silikapartikeln nach Methode A.

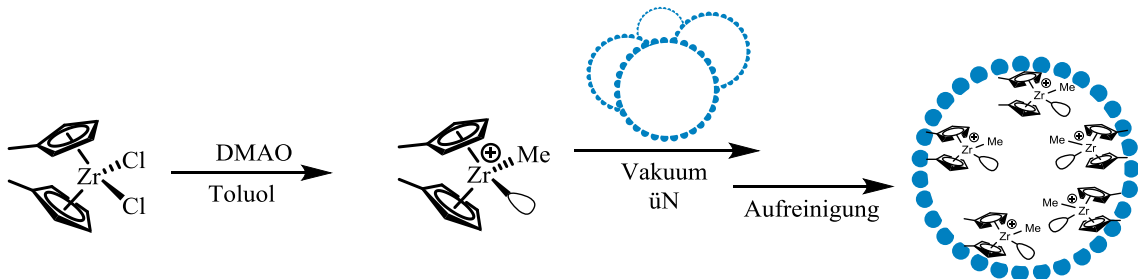
Nach dem Waschen der präparierten HSPs mit Toluol, um außen anhaftendes Katalysatormaterial zu entfernen, ergaben sich nach dem Trocknen der Partikel unter Vakuum selektiv im Inneren immobilisierte Katalysatorspezies, die ein gerichtetes Polymerwachstum ermöglichen. Die so dargestellten Träger **K1** wurden für zwei Gasphasenpolymerisationen von 60 min bzw. 90 min verwendet.

### 3.3.2.2. Katalysatorimmobilisierung nach Methode B

Vor der Immobilisierung wurde MCP bzw. der FI-Katalysator mit DMAO voraktiviert und die HSPs in einem Schlenkkolben unter Hochvakuum gesetzt. Nach etwa 30 min wurde die voraktivierte Katalysator/DMAO-Lösung vorsichtig unter Vakuum zu den HSPs getropft und die Suspension anschließend über Nacht geschüttelt, um die Diffusion des aktivierten Metallocenkomplexes ins Innere der HSPs zu gewährleisten. Am nächsten Tag wurden die HSPs mit Toluol gewaschen, um Katalysator, der eventuell außen auf den HSPs immobilisiert war, zu entfernen. Die aktive Katalysatorspezies bleibt auf Grund von Einschränkungen bei der Diffusion auf kurzen Zeitskalen im Inneren der HSPs „eingeschlossen“, wodurch selektiv immobilisierte Katalysatoren auf der Innenseite von HSPs erhalten werden.



Zur Immobilisierung im Inneren der HSPs wurde neben MCP auch ein FI-Katalysator (Abbildung 3-4, links) gewählt, um das Verfahren für die spätere Darstellung der Kern-Schale-Poly(ethen)-Partikel (Kapitel 3.3.3) zu überprüfen.



**Schema 3-5:** Selektive Immobilisierung von Metallocenkatalysatoren im Inneren von HSPs nach Methode B.

Nach dem Trocknen der MCP/DMAO-geträgerten HSPs waren diese für die Ethenpolymerisationen im Gasphasenreaktor unter 3 bar Ethendruck und einer Temperatur von 40°C bzw. 60°C einsatzbereit. Nach Methode B wurden die Träger **K3**, **K5**, **K9** und **K12** hergestellt:

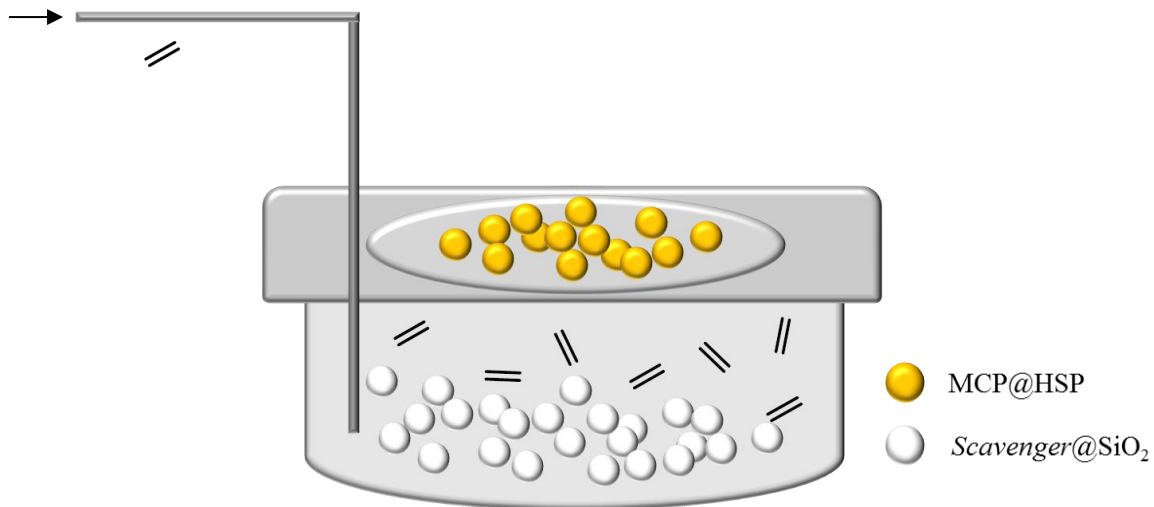
**Tabelle 3-1:** Verwendete Katalysatormengen für die Immobilisierung von MCP bzw. FI selektiv im Inneren von HSPs.

Katalysator-beladene HSPs	verwendete HSPs	Katalysator	Menge HSPs	Menge Katalysator
<b>K3</b> (MCP@HSP)	HSP 1	MCP	50 mg	45 µmol
<b>K5</b> (MCP@HSP)	HSP 2		50 mg	15 µmol
<b>K9</b> (MCP@HSP)	HSP 2		200 mg	60 µmol
<b>K12</b> (FI@HSP)	HSP 2	FI	100 mg	15 µmol

### 3.3.2.3. Polymerisationen im Gasphasenreaktor

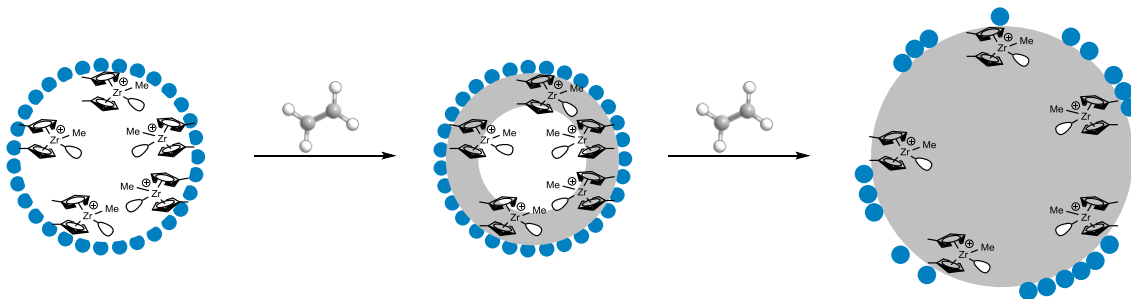
Durch das selektive Aufbringen des Katalysators im Inneren der HSPs sind diese mit kleinen „Minireaktoren“ vergleichbar, in deren Innerem die Ethenpolymerisation abläuft. Diese definierte sphärische Umgebung führte zu kontrolliertem sphärischen Wachstum der finalen Polyolefinpartikel. Die mit Katalysator beladenen HSPs wurden in der oberen Hälfte des Gasphasenreaktors auf eine Silberplatte platziert und auf die gewünschte Temperatur von 40°C oder 60°C gebracht. Auf dem Boden des

Gasphasenreaktors befanden sich *Scavenger*, um eventuelle Unreinheiten im einströmenden Ethen zu entfernen (Abbildung 3-8).



**Abbildung 3-8:** Mit MCP@HSP beladener Gasphasenreaktor. Am Boden befinden sich *Scavenger* zur weiteren Aufreinigung des Ethengases.

Nach längeren Polymerisationszeiten fängt die Silikaschale an zu fragmentieren, da durch den wachsenden Poly(ethen)-Kern Druck auf die äußere Schale ausgeübt wird und die hydraulischen Kräfte das Silika „aufsprengen“ (Schema 3-6).



**Schema 3-6:** Schematische Darstellung von geträgerten Katalysatoren im Inneren von HSPs und Wachstum von Polyolefin mit anschließender Fragmentierung des äußeren Silikaträgers.

Auf dem Prinzip der Replikation beruhend, dienen die Träger als formgebende Template für die Darstellung der Polyolefinpartikel, wobei die Größe der Produktpartikel durch die Aktivität des Katalysators und die Polymerisationsdauer beeinflusst wird.<sup>[175-176]</sup> Entgegen der bisher einzigen Möglichkeit der Herstellung sphärischer Polyolefinpartikel mittels nicht-wässriger Emulsionspolymerisationen, welche über uneinheitliche Größenverteilungen und zu kleine Partikelgrößen im Nanometerbereich limitiert waren,<sup>[179-180]</sup> konnten durch den Einsatz der sphärischen

HSPs mit einer monomodalen Größenverteilung sphärische PE-Partikel mit gleichmäßigen Durchmessern erhalten werden.

Nachfolgend sind in Tabelle 3-2 die Ergebnisse unterschiedlicher Gasphasenpolymerisationen bei variierenden Temperaturen und Reaktionszeiten zur Darstellung der PE-Partikel **PK 1 – PK 13** zusammengefasst:

**Tabelle 3-2:** Im Gasphasenreaktor dargestellte sphärische Poly(ethen)-Partikel unter verschiedenen Reaktionsbedingungen und –zeiten bei jeweils 3 bar Ethendruck.

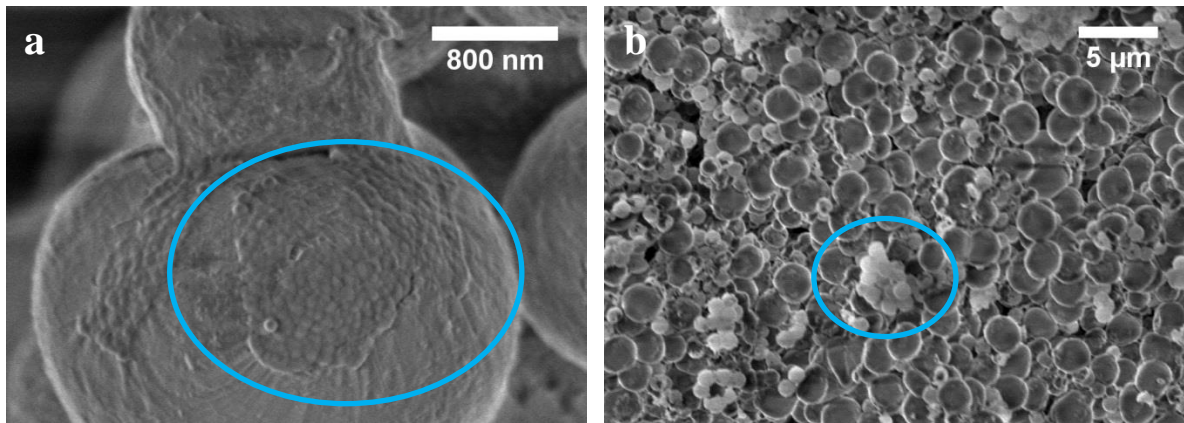
Poly(ethen)	verwendeter Träger	Reaktionsdauer	Reaktions-temperatur	Produktivität [ $\text{g}_{\text{PE}} \cdot \text{g}_{\text{HSP}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ]	$T_m$
<b>PK 1</b>	<b>K1</b>	60 min	40°C	—	—
<b>PK 2</b>		90 min	40°C	—	—
<b>PK 3</b>	<b>K3</b>	60 min	40°C	—	—
<b>PK 4</b>		60 min	40°C	—	—
<b>PK 5</b>	<b>K5</b>	60 min	60°C	—	—
<b>PK 6</b>		60 min	60°C	7.0	139°C
<b>PK 7</b>		30 min	60°C	7.0	136°C
<b>PK 8</b>		90 min	60°C	5.0	137°C
<b>PK 9</b>	<b>K9</b>	60 min	60°C	1.7	—
<b>PK 10</b>		60 min	60°C	3.7	—
<b>PK 11</b>		60 min	60°C	1.5	—
<b>PK 12</b>	<b>K12</b>	60 min	60°C	1.3	—
<b>PK 13</b>		60 min	60°C	1.5	—

Um die Produktivität der eingesetzten Katalysatoren bestimmen zu können, wurde bei einigen Polymerisationen ein Gefäß mit einer größeren Menge an beladenem Trägermaterial auf dem Boden des Gasphasenreaktors platziert. Somit konnte die Ausbeute an PE gravimetrisch bestimmt werden (**PK 6 – PK 13**). Zusätzlich wurden alle Gasphasenpolymerisationen mittels Videomikroskopie (Aufbau siehe Abbildung 5-9) an kleinen Mengen des Trägermaterials verfolgt.

Bei den Polymerisationen der Partikel **PK 9** und **PK 11 – PK 13** war die tatsächliche Darstellung von PE auf Grund der geringen Katalysatorproduktivitäten nur gravimetrisch nachweisbar. Per Videomikroskopie war kein Wachstum der ursprünglichen Trägermaterialien zu sehen und auch weitere Analysemethoden schieden auf Grund der geringen Produktmenge aus. Allerdings ist der Nachweis der Gewichtszunahme der eingesetzten Trägerpartikel ein Beweis für das Stattfinden eines Polymerwachstums. Auch die mit dem FI-Katalysator geträgerten HSPs **K12**

polymerisierten Ethen, womit gezeigt wurde, dass auch der räumlich anspruchsvollere FI-Katalysator ins Innere der HSPs diffundieren kann. Dies ist insbesondere für die Synthese von Kern-Schale-Polyolefinen per Tandemkatalyse von großer Bedeutung und wird im nachfolgenden Kapitel 3.3.3 weiter erläutert. Die geringen Produktivitäten von **K9** beziehungsweise **K12** sind nur durch eventuelle Verunreinigungen oder zu geringe Cokatalysator-Konzentrationen bei der Immobilisierung der Katalysatoren zu erklären. Verbliebener Sauerstoff oder Restfeuchte in den HSPs oder Lösungsmitteln können zur partiellen Deaktivierung der Katalysatorspezies und des Cokatalysators führen. Konventionell agiert der Cokatalysator MAO (in diesen Fällen wurde DMAO eingesetzt) zusätzlich als *Scavenger*, allerdings unterband die schon gering gewählte DMAO-Konzentration diesen positiven Nebeneffekt und das Al:Zr/Ti-Verhältnis wurde noch weiter vermindert, was in einer geringeren Produktivität des Katalysators resultierte.<sup>[208]</sup>

Mit den nach Methode A präparierten Trägern **K1** wurden zwei verschiedene Gasphasenpolymerisationen für 60 min beziehungsweise 90 min durchgeführt. Die REM-Aufnahmen der gewachsenen PE-Partikel sind in Abbildung 3-9 und Abbildung 3-10 zu sehen. Abbildung 3-9 a) zeigt sphärische PE-Partikel mit fragmentierter Silikaschale auf der Oberfläche, die durch den Druck des wachsenden Polymers „aufgesprengt“ wurden. Daraus lässt sich schließen, dass der Metallocenkatalysator selektiv im Inneren der HSPs immobilisiert wurde und somit die definierte Trägergeometrie zu gesteuertem, sphärischem Wachstum führt. Die Partikel erreichen nach 60 min PE-Wachstum eine monomodale Größenverteilung von  $2.5 \mu\text{m} \pm 0.1 \mu\text{m}$ , ausgehend von ursprünglich  $1.1 \mu\text{m}$  der verwendeten HSPs **1**. Allerdings sind auch nicht gewachsene HSPs zu erkennen, was darauf zurückzuführen ist, dass nicht alle Trägerpartikel mit aktivierten Metallocenen befüllt wurden, beziehungsweise Katalysator während der Aufarbeitung wieder aus den HSPs herausgewaschen wurde (Abbildung 3-9b).

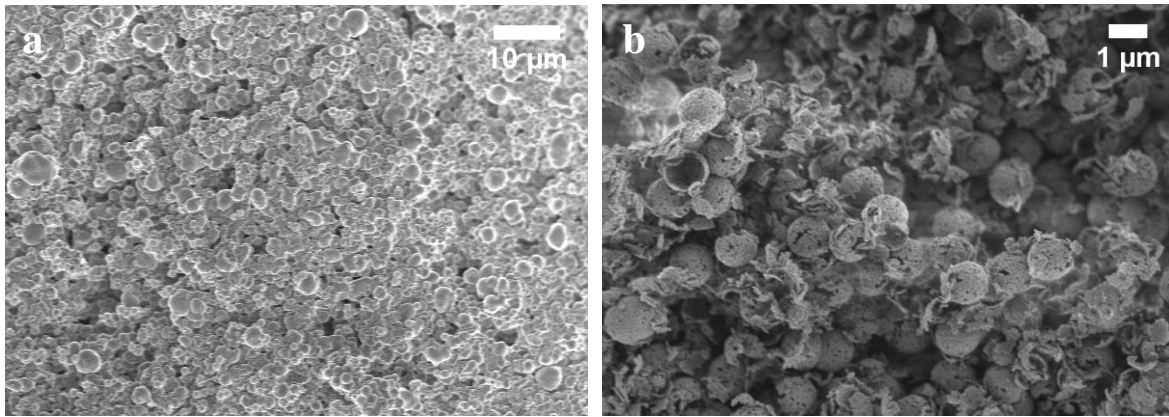


**Abbildung 3-9:** a) und b) REM-Aufnahmen von **PK 1** nach 60 min Polymerisationszeit. In b) ist das gleichmäßige Wachstum zu sehen, allerdings gibt es auch einige nicht gewachsene HSPs.

PE-Partikel mit einer solch sphärischen Morphologie konnten bisher nur durch nicht-wässrige Emulsionspolymerisationen erhalten werden, jedoch wiesen die finalen Partikel keine monomodale Größenverteilung auf und der Polymerisationsprozess lag mit 60 min bei 30 bar deutlich über den hier notwendigen Anforderungen.<sup>[179-180]</sup> Ein weiterer Vorteil der hier verwendeten Methode, bei der die HSPs als „Minireaktoren“ fungieren und die Geometrie der entstehenden Polyolefinpartikel vorgeben, besteht in der lösungsmittelfreien Anwendung.

Nach 90 min Polymerisationsdauer im Gasphasenreaktor ergaben sich für **K1** finale PE-Partikelgrößen von  $3.7 \mu\text{m} \pm 0.7 \mu\text{m}$  (**PK 2**, Abbildung 3-10a) bei gewachsenen Partikeln. Die PE-Partikel **PK 2** sind nach 90 min um etwa 50 % größer als die Partikel **PK 1** nach 60 min Polymerisationszeit, wodurch bewiesen wurde, dass die finale Partikelgröße unter anderem über die Polymerisationsdauer gesteuert werden kann.

In Abbildung 3-10 b) wird aber deutlich sichtbar, dass neben beladenen HSPs, die zu sphärischen PE-Partikeln wachsen, auch noch etliche nicht-geträßerte HSPs vorliegen, die ihre ursprüngliche Form und Größe beibehalten. Des Weiteren sind beschädigte HSPs zu erkennen, die eventuell durch die Probenpräparation oder den Transfer in bzw. aus dem Gasphasenreaktor zerstört wurden. Das ist unbedingt zu vermeiden, da defekte HSPs nicht mehr als Templatmaterial für sphärische PE-Partikel dienen können.

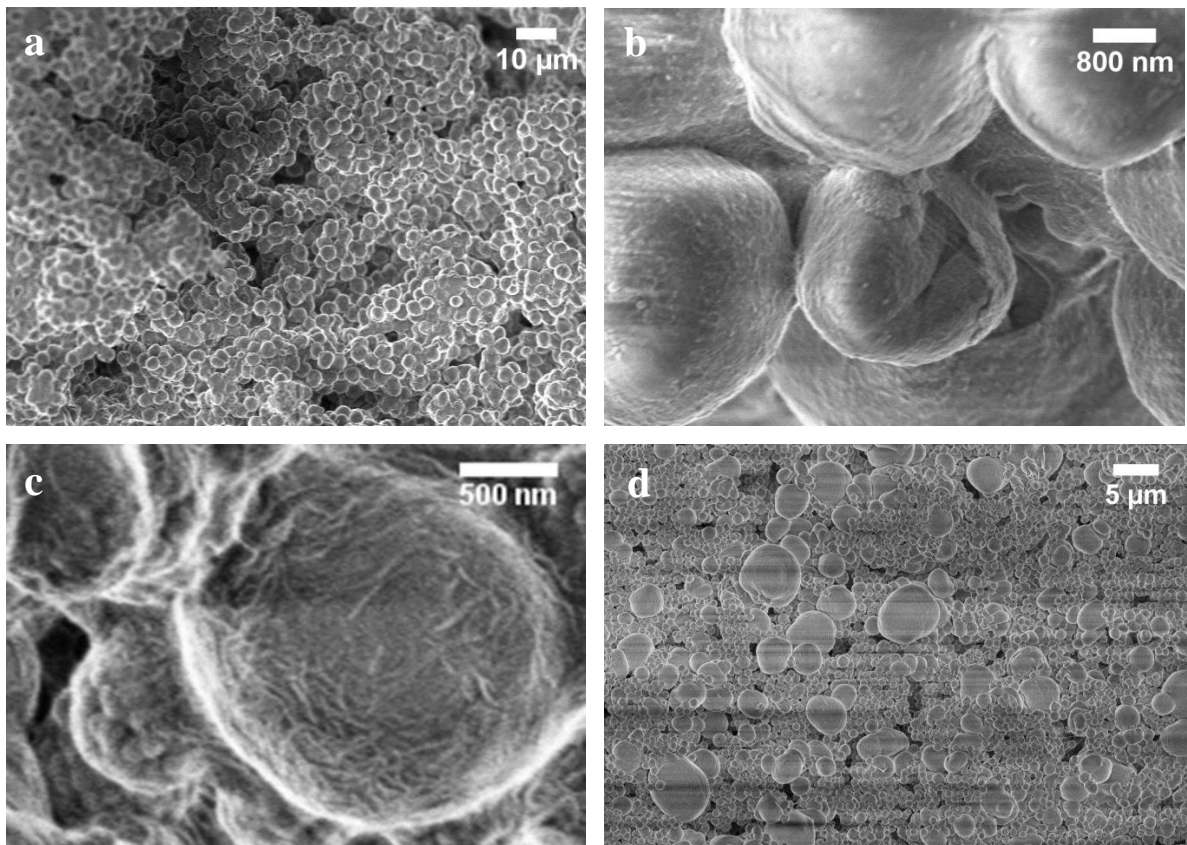


**Abbildung 3-10:** REM-Aufnahmen von **PK 2** nach einer Polymerisationsdauer von 90 min im Gasphasenreaktor; a) zeigt relativ gleichmäßig gewachsene PE-Partikel; b) einige der HSPs behielten ihre ursprüngliche Größe bei und sind nicht gewachsen bzw. wurden bei der Probenvorbereitung oder dem Transfer zerstört.

Um die Immobilisierung der Metallocenkatalysatoren im Inneren der HSPs zu verbessern, wurde die Probenpräparation zu Methode B weiter entwickelt. Durch das Einbringen der aktivierten Katalysatorspezies unter Vakuum sollte die Diffusion ins Innere der HSPs begünstigt werden, um mehr aktive Spezies auf den Innenwänden der HSPs zur Verfügung zu haben.

In Abbildung 3-11 sind einige REM-Aufnahmen der mit Methode B präparierten HSPs nach Gasphasenpolymerisationen bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten gezeigt. Insbesondere bei Abbildung 3-11 a) sind die einheitlichen PE-Partikelgrößen von **PK 4** nach 60 min Polymerisationsdauer bei 40°C ersichtlich. Es wurden Durchmesser von  $3.4 \mu\text{m} \pm 0.2 \mu\text{m}$  erreicht, was einem Wachstumsfaktor von 3.1 ausgehend von den verwendeten HSPs **1** mit einem Durchmesser von  $1.1 \mu\text{m}$  entspricht. In Abbildung 3-11 b) ist zu erkennen, dass sich fragmentierte Silikareste außen auf den Poly(ethen)-Partikeln befinden. Diese HSP-Reste dienen auch hier als Beweis, dass das Katalysatorsystem MCP/DMAO selektiv im Inneren der HSPs immobilisiert wurde. Im Vergleich zu herkömmlichen Silika- oder  $\text{MgCl}_2$ -Trägern ist die Verwendung von HSPs ein ausgezeichnetes Beispiel, um Polyolefine mit einer definierten Produktmorphologie und monomodalen Größenverteilungen zu erhalten. Bei den eingesetzten HSPs **2** mit einem Durchmesser von 840 nm als Trägermaterial werden bei Temperaturen von 60°C und nach einer Polymerisationsdauer von 30 min finale PE-Partikelgrößen von  $1.4 \mu\text{m} \pm 0.3 \mu\text{m}$  (**PK 7**) erreicht, beziehungsweise nach 90 min Partikeldurchmesser von  $5.3 \mu\text{m} \pm 0.7 \mu\text{m}$  (**PK 8**). Der Wachstumsfaktor beträgt 1.7 für 30 min sowie 6.3 für 90 min Polymerisationszeit und konform zu den zuvor eingesetzten HSPs **1** ist auch hier die

finale PE-Partikelgröße über die Polymerisationsdauer steuerbar. Bei den dargestellten PE-Partikeln **PK 8** zeigt sich in der REM-Aufnahme deutlich, dass nach 90 min Polymerisationsdauer neben den gewachsenen, sphärischen Partikeln auch noch einige nicht-gewachsene HSPs vorliegen. Dieses Phänomen lässt sich wiederum mit nicht ausreichender Metallocenimmobilisierung im Inneren der HSPs erklären beziehungsweise über ein Herauswaschen der aktiven Katalysatorspezies während der Probenaufbereitung.

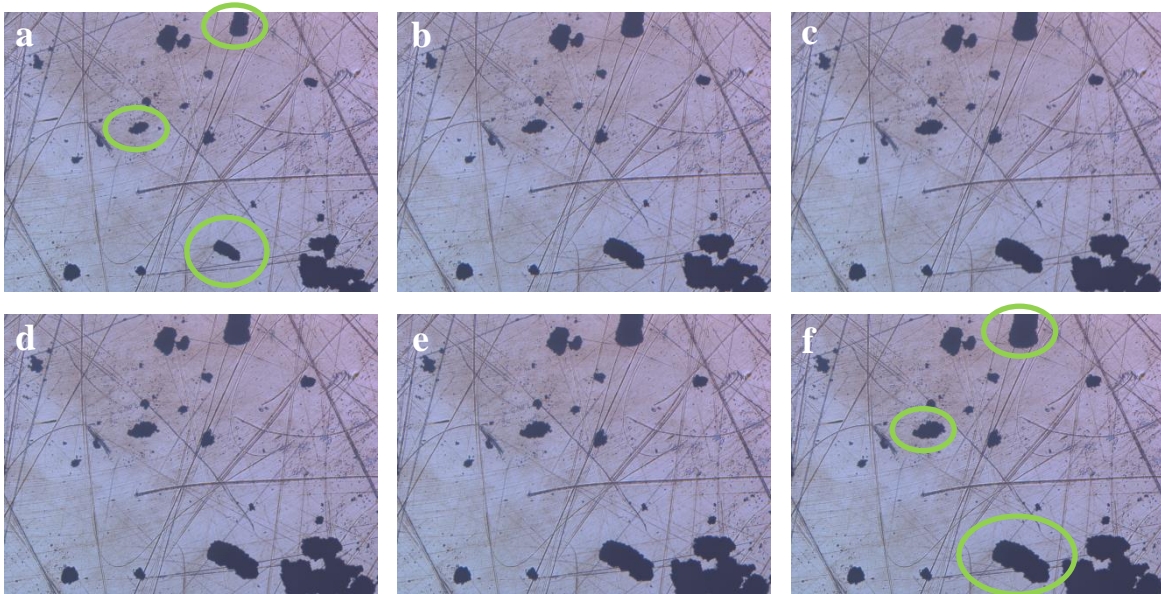


**Abbildung 3-11:** REM-Aufnahmen der gleichmäßig gewachsenen PE-Partikel a) und b) **PK 4** nach der Polymerisation von MCP-beladenen HSP **1 (K3)** für 60 Minuten. PE-Partikel nach Polymerisation der MCP-beladenen HSP **2 (K5)** für c) 30 Minuten (**PK 7**) und d) 90 min (**PK 8**).

Im Vergleich zu Methode A gab es bei der weiterentwickelten Methode B weniger defekte und nicht-geträgerte HSPs. Das Aufbringen der mit DMAO aktivierten Katalysatorspezies unter Vakuum auf die HSPs bringt eine höhere Anzahl an selektiv immobilisierten Metallocenen mit sich.

Neben den REM-Aufnahmen nach der Polymerisation im Gasphasenreaktor wurden die Reaktionen auch direkt mittels Videomikroskopie verfolgt, womit das auftretende Partikelwachstum aufgezeichnet wurde. Exemplarisch ist diese Art der Reaktions-

kontrolle in Abbildung 3-12 bei der Polymerisation von **PK 5** bei 60°C und 3 bar Ethendruck für 60 min gezeigt. Während der Polymerisationszeit ist eine stetige Zunahme der Partikeldurchmesser zu beobachten, was auf erfolgreich immobilisiertes MCP auf HSPs hinweist. Die grün markierten Bereiche zeigen besonders deutlich das Wachstum einiger Partikel nach 60 min Polymerisationszeit im Vergleich zum Beginn der Reaktion:



**Abbildung 3-12:** Videomikroskopieaufnahmen von **PK 5** während der Gasphasenpolymerisation bei 60°C und 3 bar Ethen a) zu Beginn der Reaktion und nach b) 12 min, c) 24 min, d) 36 min, e) 48 min und f) 60 min.

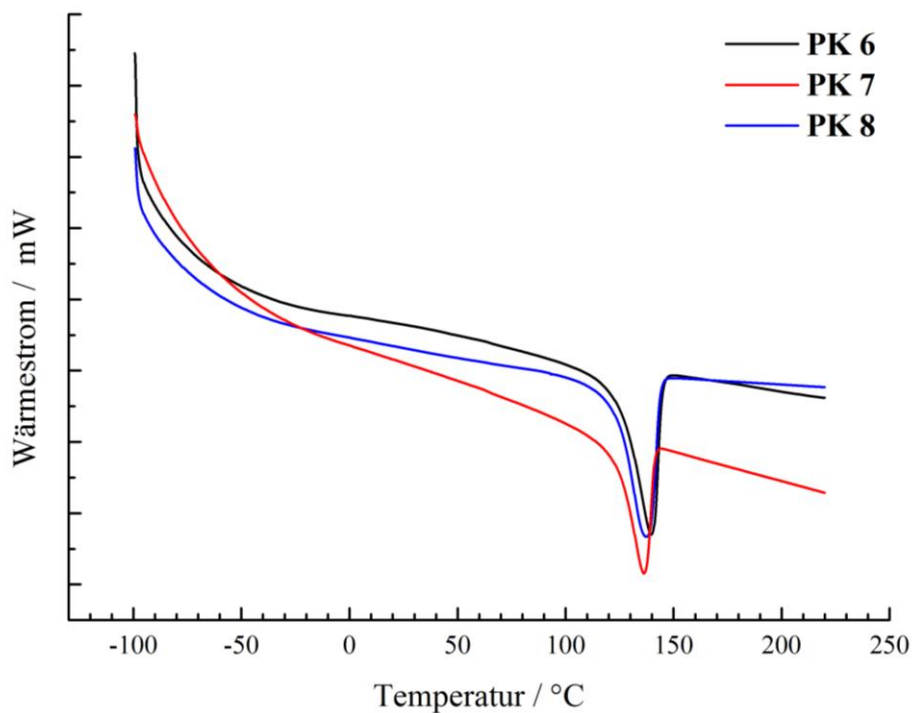
Um die Langzeitstabilität der MCP/DMAO-geträgerten HSPs zu überprüfen, wurden die HSPs mit 840 nm Durchmesser (HSP 2, **K5**) für 30, 60 und 90 min bei 3 bar und 60°C im Gasphasenreaktor polymerisiert und die Ausbeute gravimetrisch verfolgt. Für jede Polymerisationsdauer ergaben sich Produktivitäten zwischen 5.0 – 7.0  $\text{g}_{\text{PE}} \cdot \text{g}_{\text{HSP}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , wohingegen auf konventionellen Silikaträgern von MAO-aktiviertem MCP nahezu zehnmal höhere Aktivitäten von 47.7  $\text{g}_{\text{PE}} \cdot \text{g}_{\text{HSP}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  für Ethenpolymerisationen bei 60°C im Gasphasenreaktor erreicht werden.<sup>[209]</sup> Diese Diskrepanz ist mit der vergleichsweise geringen Anzahl katalytisch aktiver Zentren auf den HSPs zu erklären. Es kann beispielsweise der Fall sein, dass ein Teil der Katalysatorspezies nicht fest im Inneren der hohlen Silikapartikel angebunden ist und aus diesem Grund keine aktiven Zentren darstellen kann. Bei der Probenpräparation können nicht immobilisierte Katalysatorspezies mit herunter gewaschen werden.



**Tabelle 3-3:** Ergebnisse der Ethenpolymerisation mit MCP/DMAO-geträgerten HSPs **2 (K5)** bei 3 bar Ethendruck und 60°C im Gasphasenreaktor.

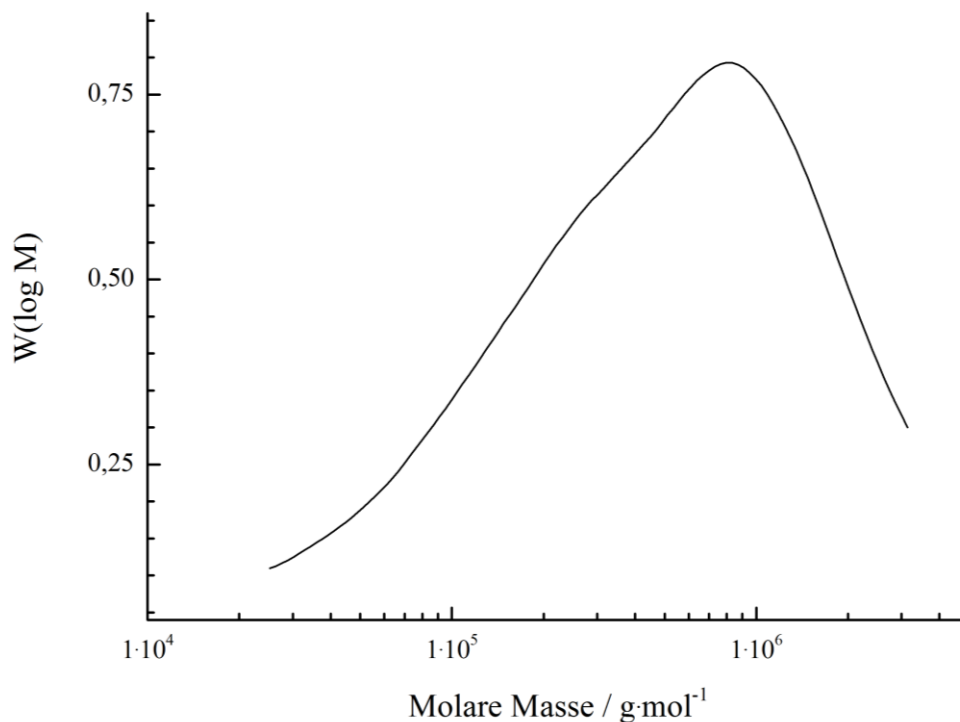
PE-Partikel	Menge K5	Reaktionszeit	Menge PE	Produktivität [gPE·gHSP <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	T <sub>m</sub>
<b>PK 7</b>	4 mg	30 min	10 mg	7.0	136°C
<b>PK 6</b>	2 mg	60 min	12 mg	7.0	139°C
<b>PK 8</b>	2 mg	90 min	13 mg	5.0	137°C

In Tabelle 3-3 sind einige Daten der dargestellten PE-Partikel zusammengefasst. DSC-Analysen ergaben für die Produktartikel Schmelzpunkte zwischen 136 – 139°C (s. Abbildung 3-13), was charakteristischen Werten für HDPE entspricht und auf geringe bis keine Verzweigungen im synthetisierten PE hinweist. Die Zersetzungstemperaturen von **PK 6**, **PK 7** und **PK 8** lagen jeweils über 470°C.

**Abbildung 3-13:** DSC-Heizkurven von **PK 6**, **PK 7** und **PK 8**, deren Schmelzpunkte zwischen 136-139°C liegen.

Laut GPC-Analyse in Trichlorbenzol gegen PS-Standards wurde bei **PK 10** ein Molekulargewicht von 225 000 g·mol<sup>-1</sup> mit einer Verteilung von 3.3 erreicht (Abbildung 3-14), was typische Ergebnisse für Ethenpolymerisationen mittels

Metallocenen darstellt und exemplarisch für die dargestellten PE-Partikel gemessen wurde.<sup>[87,210]</sup> Daraus folgt, dass DMAO-aktiviertes und selektiv immobilisiertes MCP im Inneren von HSPs keine verminderte Zugänglichkeit für das Ethen aufweist und trotz geringerer Menge an Trägermaterial eine ausreichende Reaktivität hervorbringen, um HDPE aus Ethen polymerisieren zu können.

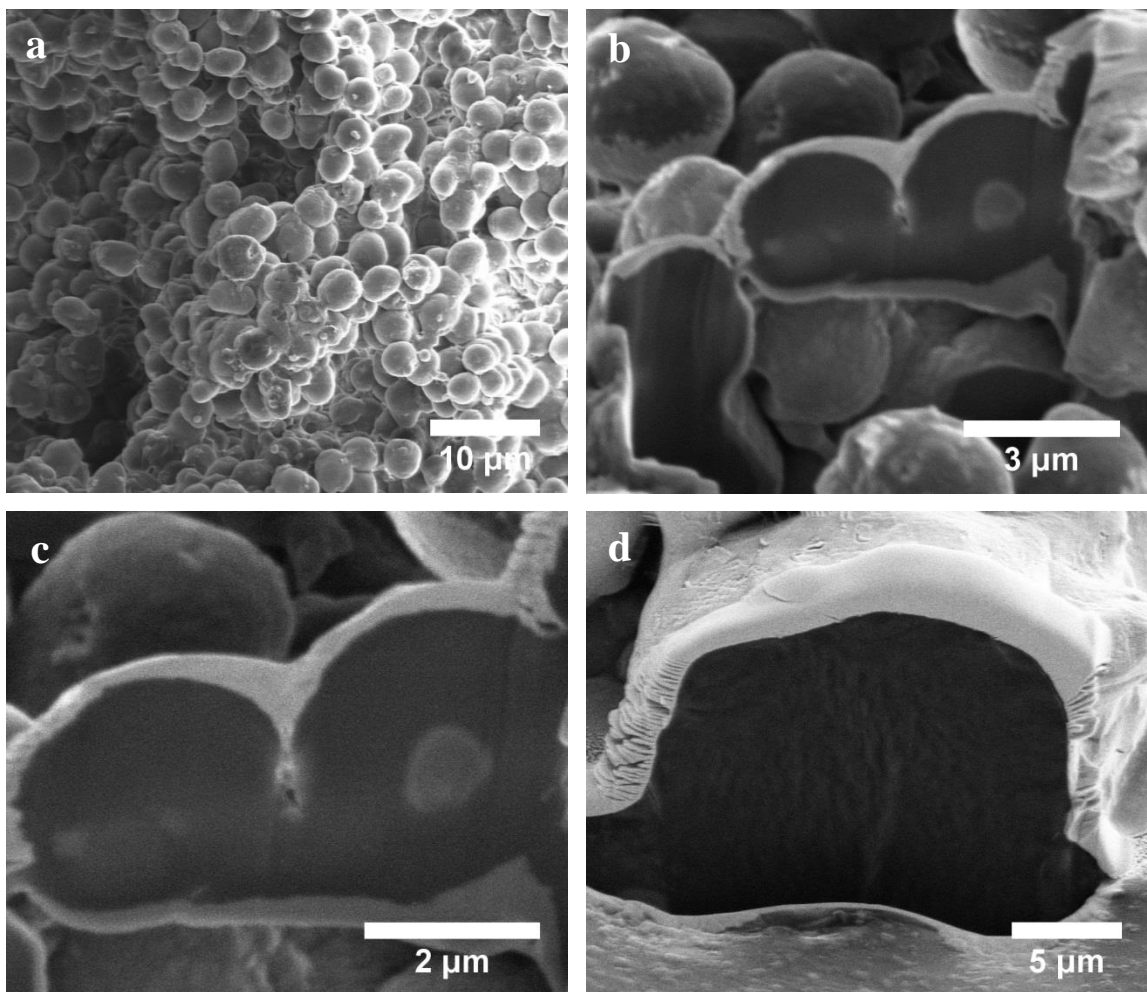


**Abbildung 3-14:** GPC-Kurve von **PK 10** in Trichlorbenzol gegen PS-Standards.

Bei dem durch MCP@HSP dargestellten HDPE ergab sich bei einer Dichtebestimmung (beispielhaft an **PK 4**) mit Hilfe eines Dichtegradienten im Zylinder ein Wert von  $1.01 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Laut Literatur liegt die Dichte von HDPE bei  $0.94\text{-}0.97 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  und von LLDPE bei  $0.87\text{-}0.94 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ .<sup>[69-70]</sup> Bei Kontrollexperimenten ergab sich bei HDPE, welches mit auf konventionellen  $\text{SiO}_2$ -geträgertem MCP im Gasphasenreaktor synthetisiert wurde, eine Dichte von  $0.96 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Für LLDPE, welches ebenfalls mit MCP@ $\text{SiO}_2$  und zusätzlich  $\text{CoCl}_2\text{N}^{2\text{Th}}$  zur *in situ* Generierung höherer  $\alpha$ -Olefine dargestellt wurde, ergab sich ein Wert von  $0.91 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Diese Ergebnisse der beiden Kontrollexperimente stimmen gut mit den Literaturwerten überein. Bei der durch MCP@HSP erreichten höheren Dichte von  $> 1.0 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  ist es wahrscheinlich, dass auf

Grund des höheren PE : SiO<sub>2</sub>-Verhältnisses, das durch die geringeren Produktivitäten zu Stande kam, das SiO<sub>2</sub> noch einen größeren Einfluss auf die Dichteigenschaften der Partikel ausübt. Da Silika eine Dichte von 2.65 g·mL<sup>-1</sup> aufweist liegt die für MCP@HSP nachgewiesene Dichte über dem klassischen Wert für HDPE.

Um nachzuweisen, dass das Innere der HSPs auch vollständig mit Poly(ethen) gefüllt ist, wurden die Partikel **PK 4** mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) geschnitten und die Querschnittsfläche elektronenmikroskopisch untersucht (vgl. Abbildung 3-15).



**Abbildung 3-15:** FIB-geschnittene REM-Aufnahmen der dargestellten sphärischen PE-Partikel **PK 4**. a) Übersicht über die einheitlich gewachsenen PE-Partikel mit gleichmäßiger Größenverteilung vor dem Schnitt, b) und c) Querschnitt der einzelnen Partikel mit einem Durchmesser um 3 µm. d) Querschnitt durch mehrere zusammengewachsene Partikel.

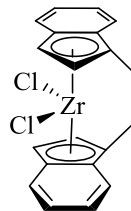
In Abbildung 3-15 a) ist ein Übersichtsbild von **PK 4** vor dem FIB-Schnitt zu sehen, in dem noch einmal die sphärisch gewachsenen PE-Partikel mit einheitlicher Größenverteilung erkennbar sind. Die Bilder b)-d) zeigen die Querschnittsflächen

einzelner PE-Partikel von **PK 4** nach einem FIB-Schnitt. Es ist deutlich erkennbar, dass der Hohlraum der verwendeten HSP-Träger HSP **1** nach der Polymerisation innen komplett von Poly(ethen) ausgefüllt wurde und das PE-Wachstum von innen nach außen erfolgt, womit auch das Aufplatzen der äußeren Silikaschale durch auftretende hydraulische Kräfte bestätigt wird.

Mit Hilfe dieser Methode der selektiven Immobilisierung von Metallocenkatalysatoren im Inneren von porösen, hohlen Silikapartikeln können die finale Produktgröße und -geometrie über das gewählte Trägermaterial gesteuert werden. Die Partikelgröße lässt sich insbesondere über die Variation der Polymerisationsdauer einstellen. Auch die Menge an verbleibendem Trägermaterial im finalen Polyolefinprodukt kann durch die Verwendung von hohlen Silikapartikeln als Träger für metallocenkatalysierte Olefinpolymerisationen reduziert werden. Damit eignen sich HSPs sehr gut als Trägermaterial für die metallocenkatalysierte Olefinpolymerisation und können auch als Träger zur Darstellung von Kern-Schale-Polyolefinen eingesetzt werden.

### 3.3.3. Synthese von Kern-Schale-Polyolefinpartikeln

Bei der Darstellung von Kern-Schale-Polyolefinpartikeln mit HSPs als Trägermaterialien ist neben einer ausgereiften Immobilisierungsmethode auch der Katalysator  $\text{CoCl}_2\text{N}^{2\text{Th}}$  (Abbildung 3-4, rechts) von großer Bedeutung. Er produziert im Gasphasenreaktor aus dem einzig vorhandenen Monomer Ethen *in situ* höhere  $\alpha$ -Olefine, die für die Darstellung von LLDPE unerlässlich sind. Durch die Copolymerisation von Ethen mit höheren  $\alpha$ -Olefinen wie 1-Buten oder 1-Hexen entsteht das LLDPE mit wenigen, kurzen Seitenketten in der Hauptkette. Zu diesem Zweck muss  $\text{CoCl}_2\text{N}^{2\text{Th}}$  auf herkömmlichem  $\text{SiO}_2$ -Trägermaterial geträgert werden, damit diese Partikel auf dem Boden des Gasphasenreaktors während den Polymerisationen platziert werden können.



**EBI**

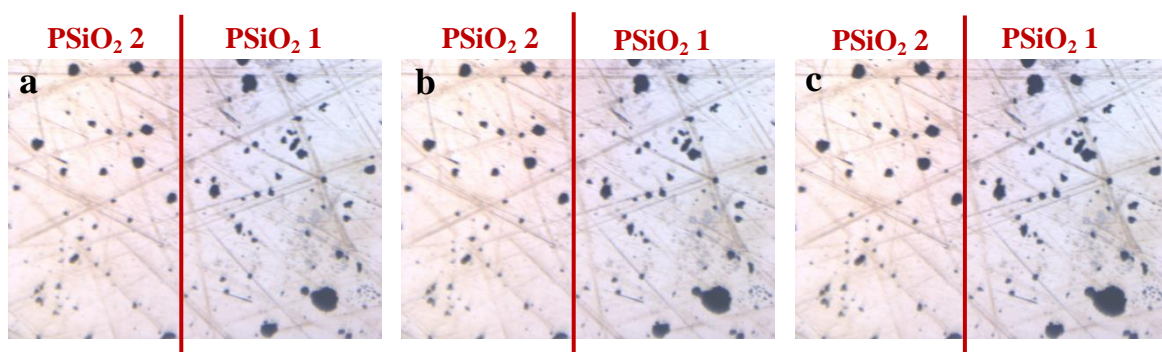
**Abbildung 3-16:** Katalysator *rac*-Ethylen-bis(indenyl)zirkonium(IV)-dichlorid.

Um die Methodik des Trägerns auf herkömmlichen Silika zu überprüfen, wurden jeweils MCP und *rac*-Ethylen-bis(indenyl)zirkonium(IV)-dichlorid (EBI, Abbildung 3-16) mit MAO aktiviert und auf  $\text{SiO}_2$  immobilisiert. Dazu wurden die Silikapartikel mit einer 10 gew% MAO-Lösung in Toluol vorbehandelt und anschließend mit Katalysatorlösung versetzt, die über Nacht mit MAO voraktiviert wurde. Nach Absaugen der überschüssigen Katalysatorlösung, dreimaligem Waschen mit Toluol und Trocknen unter Hochvakuum wurden die präparierten Trägerpartikel für 60 min bei  $40^\circ\text{C}$  und 3 bar Ethen im Gasphasenreaktor polymerisiert. Das Wachstum der Partikel wurde währenddessen per Videomikroskopie verfolgt.

**Tabelle 3-4:** Polymerisationen der auf herkömmlichen SiO<sub>2</sub> geträgerten Katalysatoren MCP und EBI im Gasphasenreaktor.

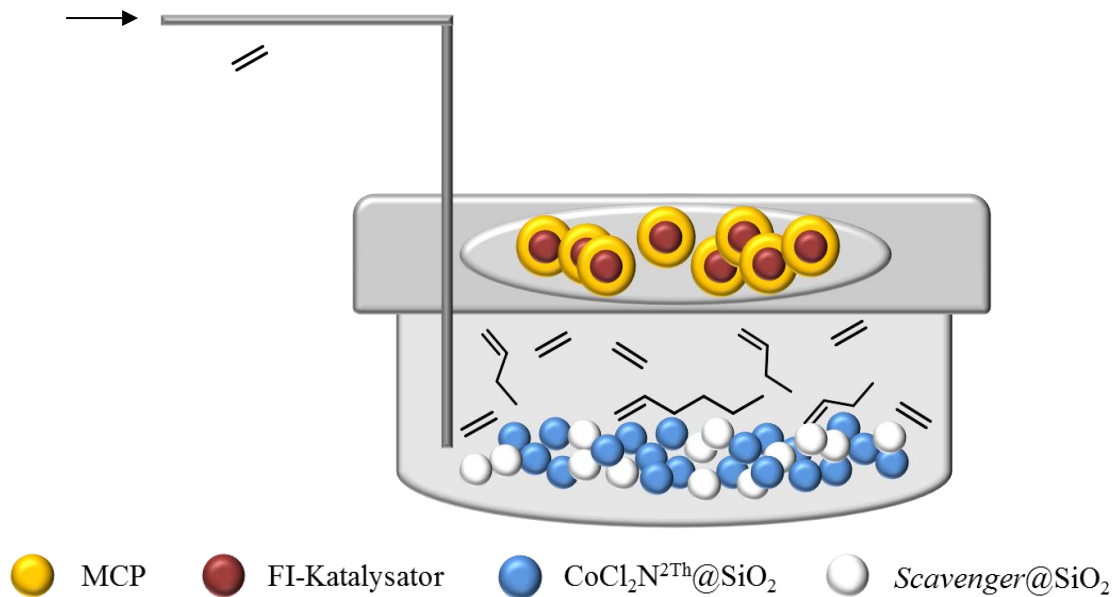
Poly(ethen)	verwendeter Träger	Katalysator (auf SiO <sub>2</sub> )	Ethendruck	Reaktionsdauer	Reaktionstemperatur
PSiO <sub>2</sub> 1	SiO <sub>2</sub> 1	MCP	3 bar	60 min	40°C
PSiO <sub>2</sub> 2	SiO <sub>2</sub> 2	EBI	3 bar	60 min	40°C

Sowohl MCP als auch EBI auf SiO<sub>2</sub> (PSiO<sub>2</sub> 1 bzw. PSiO<sub>2</sub> 2) zeigten deutliches Polymerwachstum während der 60 Minuten im Gasphasenreaktor. Die Zunahme der Partikeldurchmesser beider geträgerten Katalysatoren ist in Abbildung 3-17 erkennbar:



**Abbildung 3-17:** Videomikroskopieaufnahmen von PSiO<sub>2</sub> 1 (jeweils rechts der Trennlinie) und PSiO<sub>2</sub> 2 (jeweils links der Trennlinie) bei einer Polymerisation bei 40°C und 3 bar Ethen a) zu Beginn der Reaktion und nach b) 30 min und c) 60 min.

Nachdem erfolgreich die Methode des Trägers von Katalysatoren auf SiO<sub>2</sub> eingeführt wurde, konnte auch CoCl<sub>2</sub>N<sup>2Th</sup> mit MAO voraktiviert und auf SiO<sub>2</sub> immobilisiert werden. Die so präparierten Partikel wurden dann während den Polymerisationen der HSPs zu Kern-Schale-Polyolefinpartikeln am Boden des Gasphasenreaktors platziert, um *in situ* höhere  $\alpha$ -Olefine, wie in Abbildung 3-18 schematisch gezeigt, darstellen zu können. *Scavenger* am Boden des Reaktors dienten auch hier wieder der zusätzlichen Aufreinigung des eingeleiteten Ethengases.

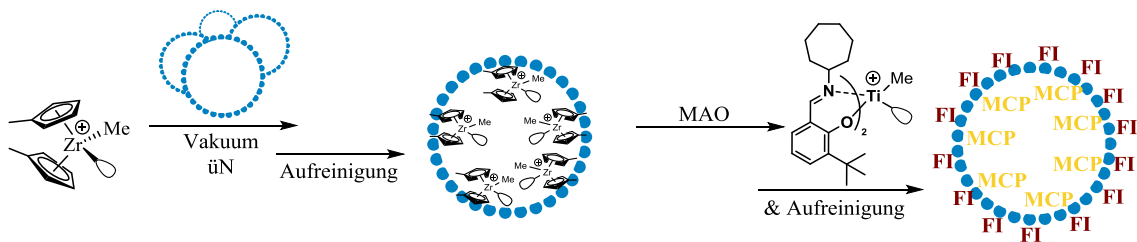


**Abbildung 3-18:** Schematische Darstellung des Gasphasenreaktors während der Polymerisation von Kern-Schale-Polyolefinpartikeln.

Die Immobilisierung von unterschiedlichen Katalysatoren selektiv im Inneren und außen auf porösen, hohlen Silikapartikeln sowie die Polymerisationen in der Gasphase zur Darstellung von Kern-Schale-Polyolefinpartikeln ist in den nachfolgenden Kapiteln 3.3.3.1 und 3.3.3.2 eingehender beschrieben.

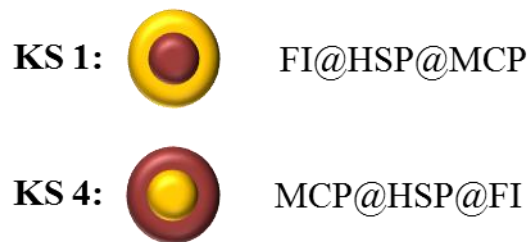
### 3.3.3.1. Selektive Kern-Schale Katalysatorimmobilisierung

Zur selektiven Immobilisierung zweier unterschiedlicher Katalysatoren innen und außen auf hohlen Silikapartikeln wurde in einem ersten Schritt ein Katalysator spezifisch auf die Innenseite der HSPs **2** geträgert. Dies erfolgte gemäß Methode B (Kapitel 3.3.2.2) nach Voraktivierung des Katalysators mit DMAO und anschließender Aufreinigung. Als Nächstes folgte das Blockieren der noch offenen Poren der HSPs, indem die selektiv beladenen und gewaschenen HSPs für eine Stunde mit 10 gew% MAO-Lösung geschüttelt wurden. Nach Abziehen der überschüssigen MAO-Lösung wurde die mit MAO voraktivierte Lösung des zweiten Katalysators zu den HSPs gegeben und die Suspension für weitere zwei Stunden geschüttelt. Überschüssige Katalysatorlösung wurde anschließend durch zweimaliges Waschen mit Toluol entfernt.



**Schema 3-7:** Schematische Darstellung der selektiven Immobilisierung unterschiedlicher Katalysatoren innen und außen auf HSPs.

Mittels dieser Methode wurden zwei unterschiedliche Varianten der beladenen HSPs vorbereitet. Bei Variante **KS 1** befindet sich der FI-Katalysator zur Darstellung von UHMWPE im Inneren der HSPs und MCP zur Darstellung von LLDPE außen auf der Silikaschale. Auf diese Weise sollen Kern-Schale-Partikel mit hartem UHMWPE im Kern und weichem LLDPE als Schalenmaterial polymerisiert werden. Für Variante **KS 4** wurden die Katalysatoren invertiert: MCP wurde innerhalb der HSPs und der FI-Katalysator außen immobilisiert. Dadurch sollen Kern-Schale-PEs erhalten werden, die im Kern aus LLDPE bestehen, das von härterem UHMWPE ummantelt wird.



**Abbildung 3-19.** Schematische Darstellung der beiden dargestellten HSP-Trägermaterialien mit unterschiedlichen Katalysatoren im Inneren und außen zur Darstellung von Kern-Schale-Poly(ethen)-Partikeln.



Nach dem Trocknen der präparierten HSPs (**KS 1** und **KS 4**) waren diese für die Ethenpolymerisationen im Gasphasenreaktor unter 3 bar Ethendruck und einer Temperatur von 60°C einsatzbereit. Das Partikelwachstum der Reaktionen für 5, 30 und 60 min wurde per Videomikroskopie verfolgt sowie die erhaltenen Kern-Schale-Partikel und deren Querschnitte elektronenmikroskopisch (Abbildung 3-25 – Abbildung 3-27) und per Rasterkraftmikroskopie (Abbildung 3-28 und Abbildung 3-29) untersucht.



## 3.3.3.2. Gasphasenpolymerisationen

Nach dem Trägern zweier unterschiedlicher Katalysatoren selektiv innen und außen auf HSP 2 wurden diese Partikel zur Polymerisation von Ethen im Gasphasenreaktor, wie in Abbildung 3-18 schematisch beschrieben, eingesetzt. Die Ergebnisse unterschiedlicher Polymerisationszeiten mit den dargestellten Kern-Schale-Partikeln **PKS 1 – PKS 6** sind in folgender Tabelle 3-5 zusammengefasst:

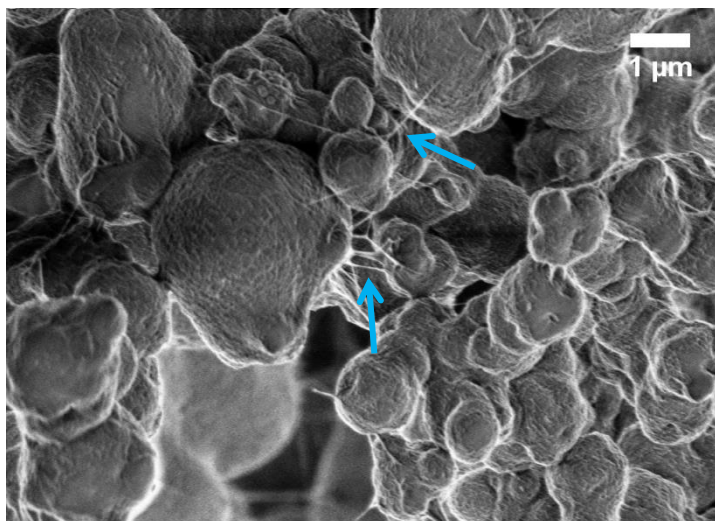
**Tabelle 3-5:** Ergebnisse der dargestellten Kern-Schale-Poly(ethen)-Partikel aus **KS 1** und **KS 4** nach unterschiedlichen Polymerisationszeiten bei 60°C im Gasphasenreaktor bei 3 bar Ethen.

Katalysator-beladene HSPs	Kern-Schale PE	Menge PKS	Reaktionszeit	Produktivität [g <sub>PE</sub> ·g <sub>HSP</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	T <sub>m</sub>
 <b>KS 1</b>	<b>PKS 1</b>	90 mg	60 min	30	137°C
	<b>PKS 2</b>	50 mg	30 min	10	133°C
	<b>PKS 3</b>	8 mg	5 min	32	—
 <b>KS 4</b>	<b>PKS 4</b>	24 mg	60 min	8	132°C
	<b>PKS 5</b>	160 mg	30 min	32	137°C
	<b>PKS 6</b>	8 mg	5 min	32	—

Die kombinierten Produktivitäten (kombiniert, da zwei Katalysatoren simultan Ethen polymerisierten) der beladenen HSPs wurden, wie schon in Kapitel 3.3.2.3 erläutert, ebenfalls gravimetrisch bestimmt. Im Vergleich zu den vorherigen Produktivitäten, als nur eine Katalysatorspezies im Inneren der HSPs immobilisiert war, liegen die Produktivitäten hier bei den Kern-Schale-Partikeln deutlich höher. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der Immobilisierung der Katalysatoren auf den HSPs größere Mengen des Cokatalysators MAO eingesetzt wurden. Zum Einen wurden vor der Aufbringung des äußeren Katalysators die Poren mit MAO blockiert und zum Anderen wurde der zweite Katalysator mit 10 gew% MAO-Lösung anstelle von DMAO aktiviert. Aus diesen Gründen ist das Verhältnis von Al : Zr/Ti deutlich größer, was die Aktivität der Katalysatoren erhöht und somit auch die Produktivitäten steigert.<sup>[208]</sup> Durch das Blockieren der Poren der HSPs vor dem Aufbringen des zweiten Katalysators wird verhindert, dass dieser ebenfalls im Inneren der HSPs immobilisiert wird, was eine orts aufgelöste, selektive Katalysatorimmobilisierung garantiert. Während der Gasphasenpolymerisation kann Ethen trotzdem ins Innere der HSPs

gelangen, da das Ethenmolekül im Gegensatz zu den Metallocenkatalysatoren viel kleiner ist und durch vorhandene Pfade zwischen den MAO-Strukturen diffundieren kann. Weiterhin wurde in vorangegangenen Arbeiten bewiesen, dass PE während des Wachstums keine glatte Oberfläche, sondern verwobene Strukturen bildet, und somit Diffusionspfade ins Partikelinnere für Ethen generiert.<sup>[197,199]</sup>

Die finalen PE-Partikel erreichen zum Beispiel nach einer Polymerisationszeit von 60 Minuten eine durchschnittliche Größe von  $1.9 \pm 0.6 \mu\text{m}$  (**PKS 1**). In Abbildung 3-20 ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Partikel zu sehen. Es wird deutlich, dass einige Partikel stärker gewachsen sind und größere Durchmesser um  $3.5 \mu\text{m}$  erreichen, was auf eine unterschiedlich starke Katalysatorbeladung der HSPs hinweist. Die eingezeichneten Pfeile zeigen PE-Fäden an, die sich zwischen mehreren Partikeln befinden. Auf diese Weise kommt es vor, dass mehrere Partikel miteinander „verkleben“ und zusammenwachsen, ein Phänomen, das insbesondere bei längeren Polymerisationszeiten vermehrt auftritt. Da im Fall von Kern-Schale-Polyolefinen sich aktivierte Katalysatorspezies sowohl im Inneren als auch außen auf den HSP-Trägern befinden, tritt dieses Problem des Zusammenwachsens häufiger als im Vergleich mit den ausschließlich selektiv im Inneren immobilisierten Katalysatoren auf. Bei Letzteren agiert die äußere Silikaschale als Barriere, die das Zusammenwachsen der Partikel verhindert und so zu sphärischen Einzelpartikeln führt.

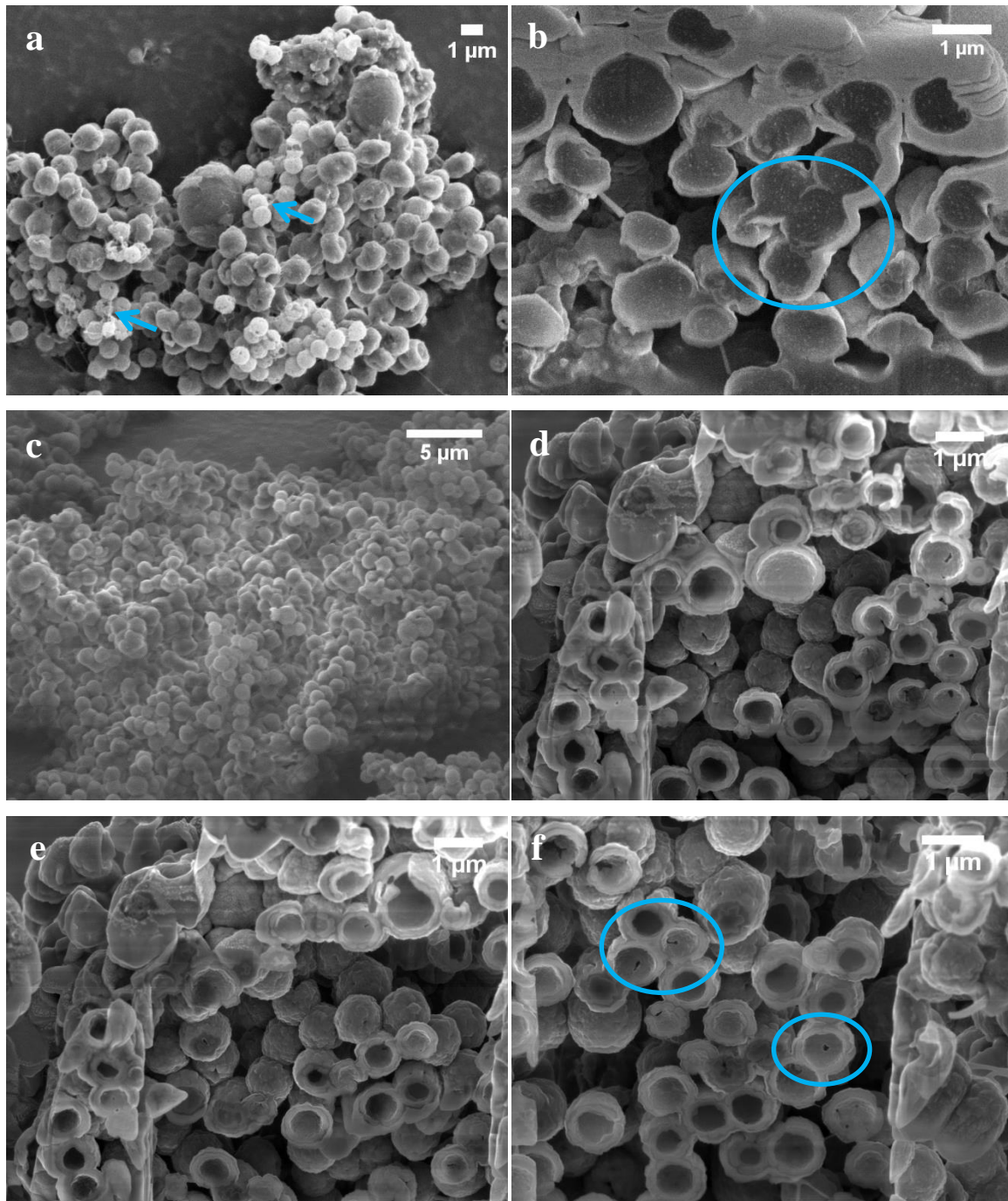


**Abbildung 3-20:** REM-Aufnahme von **PKS 1** nach 60 min Polymerisation im Gasphasenreaktor.

Auf Grund dessen wurden die Polymerisationszeiten bei der Darstellung von Kern-Schale-Polyolefinpartikeln auf 30 min und 5 min reduziert. Die Reaktionsdauer von 5 min diente dazu, das Wachstum der Partikel zu überprüfen und festzustellen, ob nach kurzen Zeiten schon das Innere der HSPs vollständig mit gewachsenem PE gefüllt ist.

In Abbildung 3-21 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen nach FIB-Querschnitten der Kern-Schale-Polyolefinpartikel **PKS 3** und **PKS 6** nach jeweils 5 min Polymerisationsdauer zu sehen. Die Partikel **PKS 3** erreichen bereits nach nur 5 min Polymerisationsdauer einen Partikeldurchmesser von  $1.17 \pm 0.08 \mu\text{m}$  ausgehend von HSP 2 als Trägermaterial mit einem Durchmesser um 840 nm (Abbildung 3-21a). Auch nach so geringen Polymerisationszeiten tritt bereits ein „Verkleben“ der Partikel untereinander auf, allerdings sind einzelne Partikel noch nicht so stark miteinander verschmolzen wie bei Polymerisationszeiten von 60 min (vgl. **PKS 1**, Abbildung 3-20). Im Profil von **PKS 3** (Abbildung 3-21b) ist zu erkennen, dass bereits nach kurzer Reaktionsdauer das PE im Inneren der Partikel vollständig gewachsen ist. Als Schalenmaterial ist außerhalb des Silikatträgers (HSP) noch nicht viel gewachsenes PE erkennbar, was jedoch mit den geringen Polymerisationszeiten zu erklären ist. Nach längerer Polymerisation ist dickeres Schalenmaterial bei den Kern-Schale-PEs zu finden.

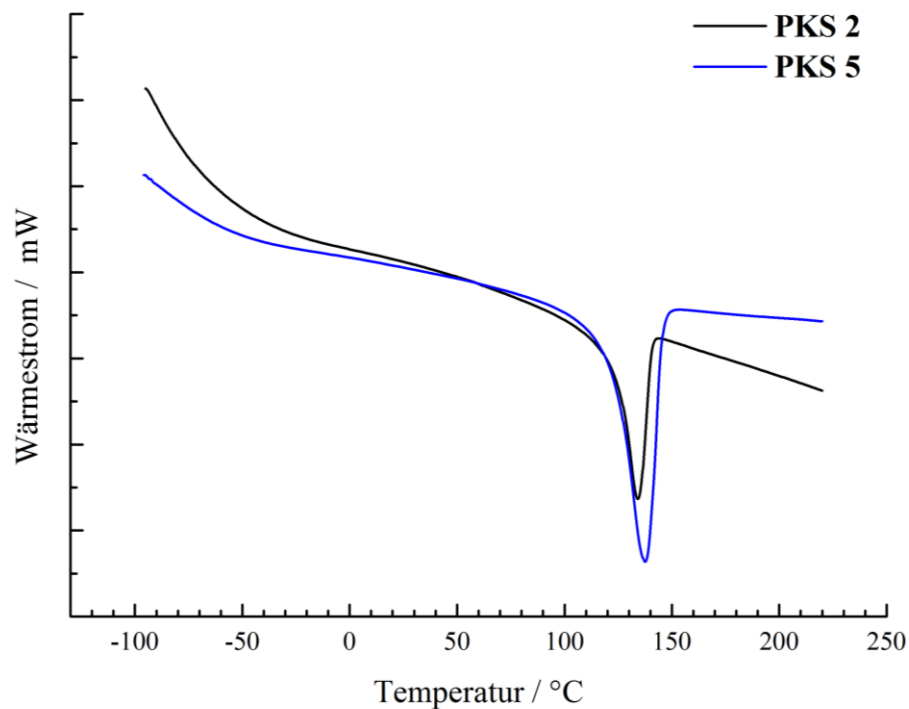
Im Gegensatz dazu weisen die Kern-Schale-PEs **PKS 6** einen etwas geringeren Partikeldurchmesser von  $0.96 \pm 0.05 \mu\text{m}$  ohne miteinander verklebte Bereiche nach 5 min Polymerisationszeit auf (Abbildung 3-21c), ebenfalls ausgehend von HSP 2. Die Bilder in Abbildung 3-21 d) und e) zeigen, dass auch bei **PKS 6** bereits nach kurzer Polymerisationsdauer das Innere der Partikel fast komplett mit PE gefüllt ist. Jedoch ist in den REM-Aufnahmen von Abbildung 3-21 f) ersichtlich, dass es an wenigen Stellen noch hohle Bereiche im Inneren der HSPs gibt. Diese Resultate weisen darauf hin, dass die Aktivität des DMAO-aktivierten MCP im Inneren von **KS 4** zur Darstellung von LLDPE geringer ist als die Aktivität des DMAO-aktivierten FI-Katalysators im Inneren von **KS 1** zur Darstellung von UHMWPE. Da sowohl bei **PKS 3** als auch **PKS 6** nach bereits 5 Minuten Polymerisationsdauer das Innere der HSPs voll PE gewachsen ist, kann davon ausgegangen werden, dass Ethen trotz der MAO-blockierten Poren ohne Hinderung ins Innere der HSPs diffundieren kann.



**Abbildung 3-21:** REM-Aufnahmen von **PKS 3** a) vor und b) nach dem FIB-Querschnitt, sowie REM-Aufnahmen von **PKS 6** c) vor und d), e) und f) nach FIB-Querschnitt.

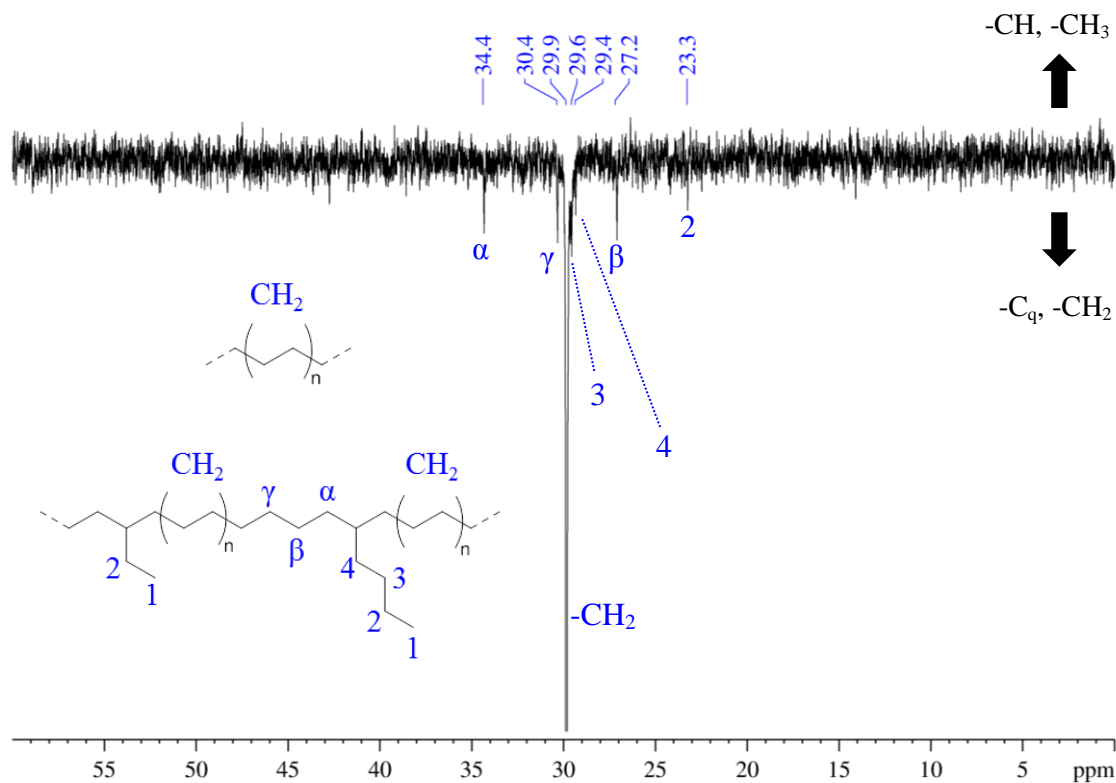
Die Schmelzpunkte der dargestellten Kern-Schale-Partikel lagen zwischen 136-139°C und die Zersetzungstemperaturen über 470°C, was charakteristische Werte sowohl für LLDPE als auch für UHMWPE sind.<sup>[210]</sup> Abbildung 3-22 zeigt die Werte von **PKS 2** ( $T_m = 133^\circ\text{C}$ ) und **PKS 5** ( $T_m = 137^\circ\text{C}$ ) nach jeweils 30 Minuten Polymerisation im Gasphasenreaktor bei 60°C. Bei der GPC-Analyse von **PKS 5** ergab sich ein Molekulargewicht von  $M_w = 500\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  mit einer Verteilung von 3.4. Dieses

Ergebnis lässt auf erhaltenes LLDPE schließen. Ein für UHMWPE typisches Molekulargewicht von mindestens  $1 \cdot 10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  konnte auf Grund messtechnischer Limitierung, beispielsweise der Nachweisgrenze des Analysengerätes beziehungsweise des Filtrierschritts der Probenpräparation für die GPC-Analyse, nicht nachgewiesen werden.



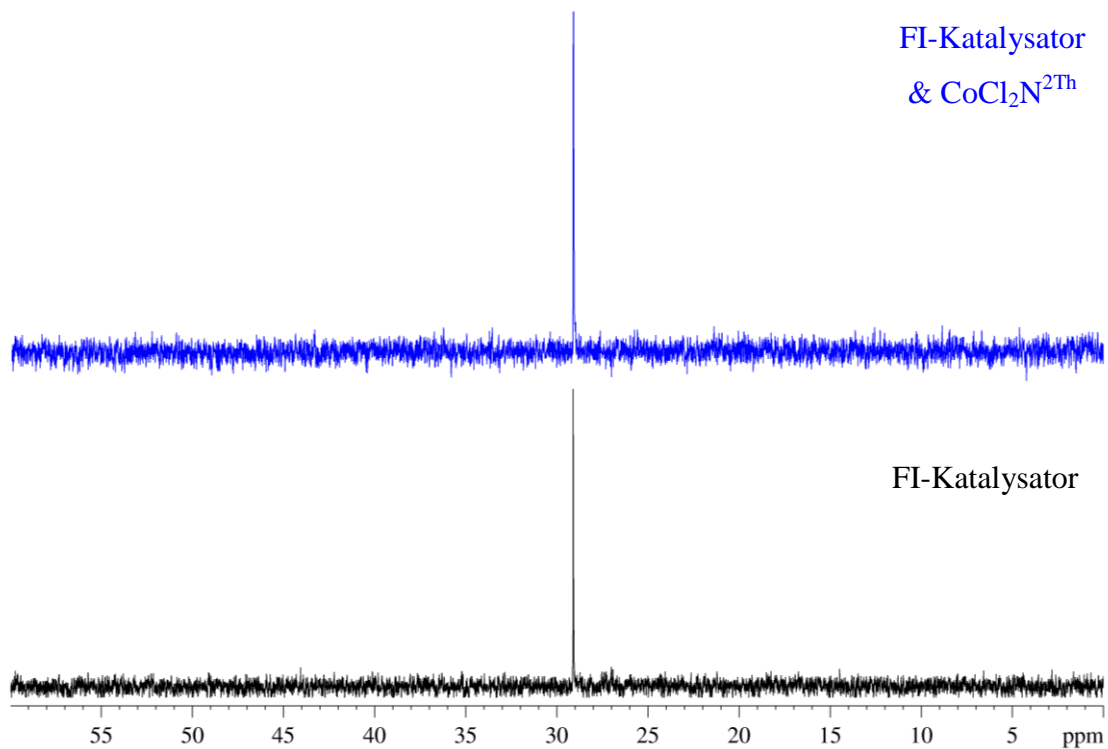
**Abbildung 3-22:** DSC-Heizkurven der Kern-Schale-Polyolefinpartikel **PKS 2** und **PKS 5** nach jeweils 30 min Polymerisation im Gasphasenreaktor.

Weiterhin wurden NMR-Untersuchungen zur Charakterisierung der Kern-Schale-Polyolefinpartikel durchgeführt, exemplarisch ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **PKS 1** in Abbildung 3-23 dargestellt. Die Verschiebung bei 29.9 ppm ist den  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Signalen des PE zuzuordnen und überwiegt von der Intensität die anderen Signale, da UHMWPE nur aus der linearen  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Kette besteht und auch LLDPE zum überwiegenden Teil aus dem  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Rückgrat. Die weiteren Verschiebungen sind den Verzweigungen des LLDPE zuzuweisen, darunter 34.4 ( $\alpha$ ), 30.4 ( $\gamma$ ) und 27.2 ( $\beta$ ) ppm den Methylensignalen des Rückgrats in der Umgebung von kurzen Seitenketten sowie 29.6 (**3**), 29.4 (**4**) und 23.3 (**2**) ppm den Methylensignalen der Ethyl- und Butylseitenketten. Fehlende Signale, etwa der Methyl-Endgruppen (**1**) der Seitenketten, gehen im Untergrundrauschen verloren und sind nicht zuzuordnen.



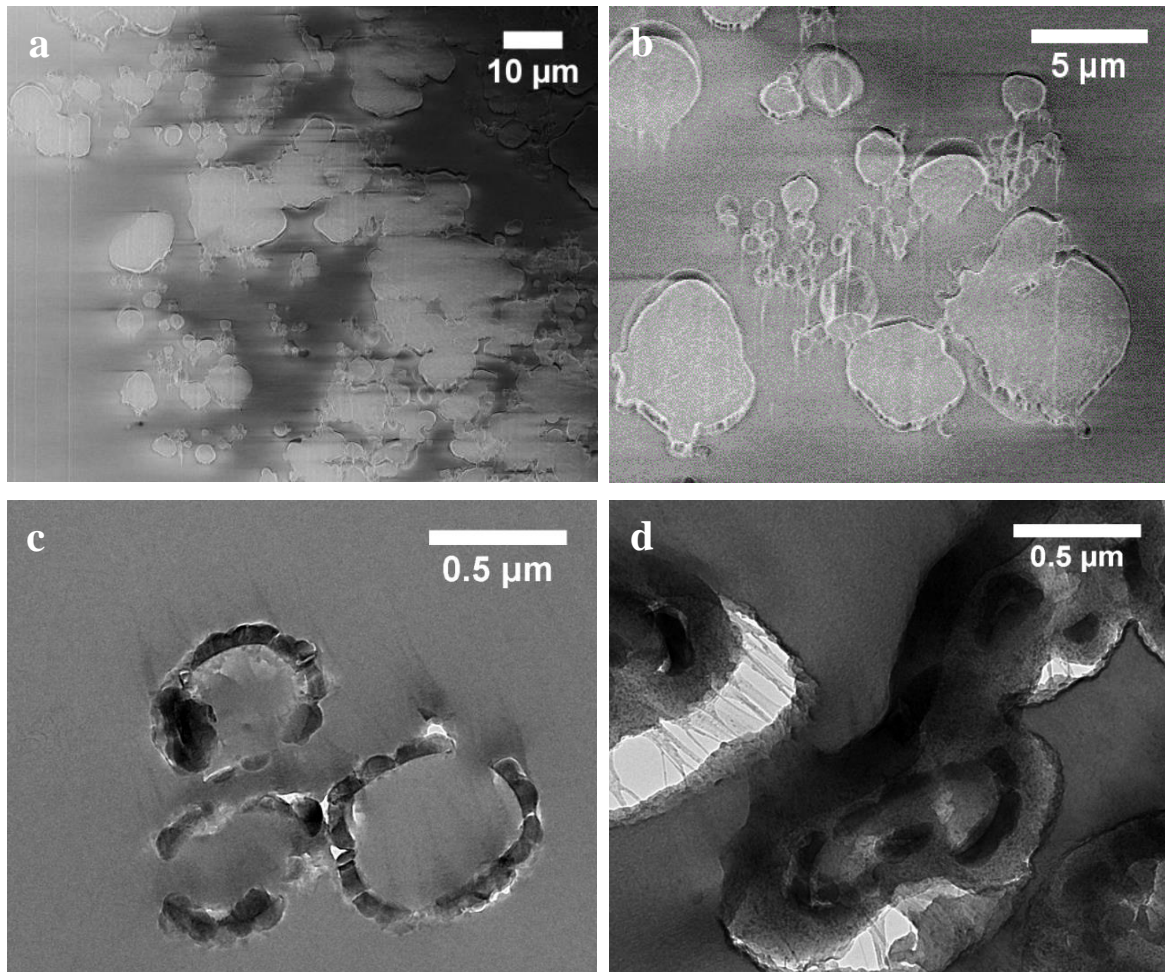
**Abbildung 3-23:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **PKS 1**, das die beiden PE-Modifikationen UHMWPE und LLDPE beinhaltet, in *o*-Dichlorbenzol (D4)/1,1,2,2-Tetrachlorethan(D2) bei 500 MHz und 120°C.

Für einen zusätzlichen NMR-Beweis von UHMWPE und LLDPE wurden Vergleichsspektren von Modellsubstanzen aufgenommen. Dazu wurde der FI-Katalysator auf Silikapartikel immobilisiert und im Gasphasenreaktor bei 3 bar Ethen und 60°C für 2 h zu UHMWPE polymerisiert. Zudem wurde in einem zweiten Versuch der Cobalt-Katalysator  $\text{CoCl}_2\text{N}^{2\text{Th}}@\text{SiO}_2$  zusätzlich in den Gasphasenreaktor gegeben, um eine Copolymerisation des FI-Katalysators von Ethen und höheren  $\alpha$ -Olefinen hin zu LLDPE auszuschließen. Die zugehörigen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind in Abbildung 3-24 gezeigt. Es ist deutlich erkennbar, dass in beiden Fällen nur ein Methylensignal des PE-Rückgrats bei 29.2 ppm erscheint. Weitere Verschiebungen, die kurzkettingen Verzweigungen in der Polymerkette zuzuordnen wären, sind nicht ersichtlich. Dadurch wird bestätigt, dass der FI-Katalysators trotz der vorhandenen höheren  $\alpha$ -Olefine, 1-Buten und 1-Hexen, nur Ethen in das wachsende Polymer einbaut und lineares UHMWPE darstellt. Die vorhandenen Verzweigungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **PKS 1** (Abbildung 3-23) entstehen durch MCP, welches Ethen und höhere  $\alpha$ -Olefine zu LLDPE polymerisiert.



**Abbildung 3-24:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von UHMWPE durch den FI-Katalysator (schwarz) sowie durch den FI-Katalysator in Anwesenheit von  $\text{CoCl}_2\text{N}^{2\text{Th}}$  (blau) in *o*-Dichlorbenzol (D4)/1,1,2,2-Tetrachlorethan(D2) bei 500 MHz und  $120^\circ\text{C}$ .

Die synthetisierten Kern-Schale-PEs stellen bezüglich des Strukturnachweises eine besondere Herausforderung dar, hauptsächlich durch die Schwierigkeiten die unterschiedlichen PE-Modifikationen im Kern und in der Schale kenntlich machen zu können. Um Beweise für die Kern-Schale-Struktur finden zu können, wurden die Partikel zunächst in Epoxidharz gegossen und mit einem Mikrotom in wenige  $\mu\text{m}$ -dünne Scheiben geschnitten, wodurch der Querschnitt Partikel untersucht werden konnte.



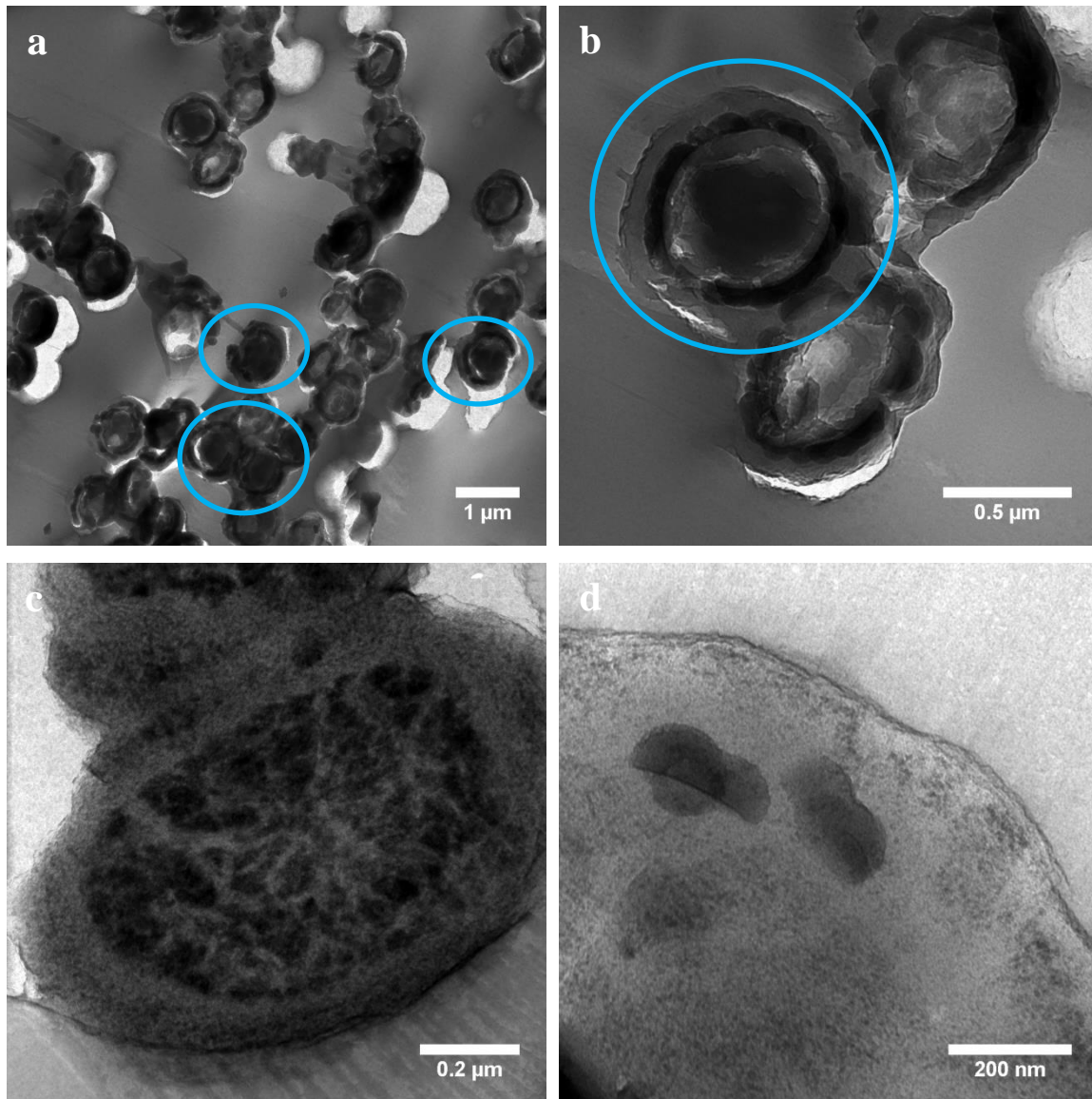
**Abbildung 3-25:** a) REM-Aufnahmen der dargestellten Kern-Schale-Poly(ethen)-Partikel **PKS 1** nach Mikrotomie und b) vergrößerter Bereich von **PKS 1** aus a). TEM-Aufnahmen nach Mikrotomie von c) **PKS 1** und d) **PKS 4**, nach Markieren des Schnitts mit  $\text{RuO}_4$  für 3 h.

In Abbildung 3-25 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von den dargestellten Kern-Schale-Poly(ethen)-Partikeln **PKS 1** und **PKS 4** zu sehen, die jeweils für 60 min im Gasphasenreaktor polymerisiert wurden. *Shifts* in den REM-Aufnahmen treten durch Aufladungseffekte in Epoxidharz und den Kern-Schale-Poly(ethen)-Partikeln auf, was die qualitative Auswertung nicht hindert. In Abbildung 3-25 a) und b) sind REM-Bilder von **PKS 1** gezeigt, allerdings ist kein Kontrast zwischen UHMWPE im Kern und LLDPE in der Schale zu sehen. Dies ist durch die ähnlichen strukturellen Eigenschaften nicht weiter verwunderlich. Es zeigt sich, dass einige Partikel einen Durchmesser von mindestens 3 – 5 µm aufweisen, wobei es bei der Mikrotomie schwierig ist, genau den Mittelpunkt eines Partikels zu treffen. Das bedeutet, dass die so gewonnenen Eindrücke über Partikeldurchmesser nur ein Anhaltspunkt sind und nicht als tatsächliche Größe angenommen werden können.



In den TEM-Aufnahmen von **PKS 1** (Abbildung 3-25c) sind nur die Silikananopartikel des verwendeten Trägers **HSP 2** kontrastreich sichtbar, während zwischen Kern, Schale und Epoxidharz-Matrix keine Unterschiede zu erkennen sind. Ein Mikrotomieschnitt von **PKS 4**, bei dem sich weiches LLDPE im Kern und hartes UHMWPE in der Schale befindet (invers zu **PKS 1**), wurde mit  $\text{RuO}_4$  für 3 h markiert (Abbildung 3-25d). Im Anschluss daran ist zwar ein Kontrast zwischen Epoxidharz und Poly(ethen) deutlich sichtbar, allerdings auch hier kein Unterschied zwischen dem LLDPE im Kern und UHMWPE in der Schale.

Die Ergebnisse der TEM-Aufnahmen nach Mikrotomie der Kern-Schale-PEs **PKS 2** und **PKS 5** nach jeweils 30 Minuten Polymerisation im Gasphasenreaktor sind in Abbildung 3-26 dargestellt; a) und b) zeigen dabei die Querschnitte von **PKS 2** mit UHMWPE im Kern und LLDPE als Schalenmaterial. Bei dieser Probe ist ohne zusätzliches Markieren mit  $\text{RuO}_4$  ein guter Kontrast zwischen PE und dem Epoxidharz, in dem die Partikel zum Schneiden eingebettet wurden, zu erkennen. Selbst zwischen den unterschiedlichen Morphologien des PEs in Kern und Schale sind Unterschiede sichtbar, es ist eindeutig eine Kern-Schale-Struktur nachzuweisen. Daraus kann geschlossen werden, dass die selektive Immobilisierung von unterschiedlichen Katalysatoren innen und außen auf HSPs eine vielversprechende Methode ist, um in einem Schritt durch eine Tandempolymerisation Kern-Schale-Polyolefine darzustellen, deren Größe durch die Dauer der Polymerisation steuerbar ist.

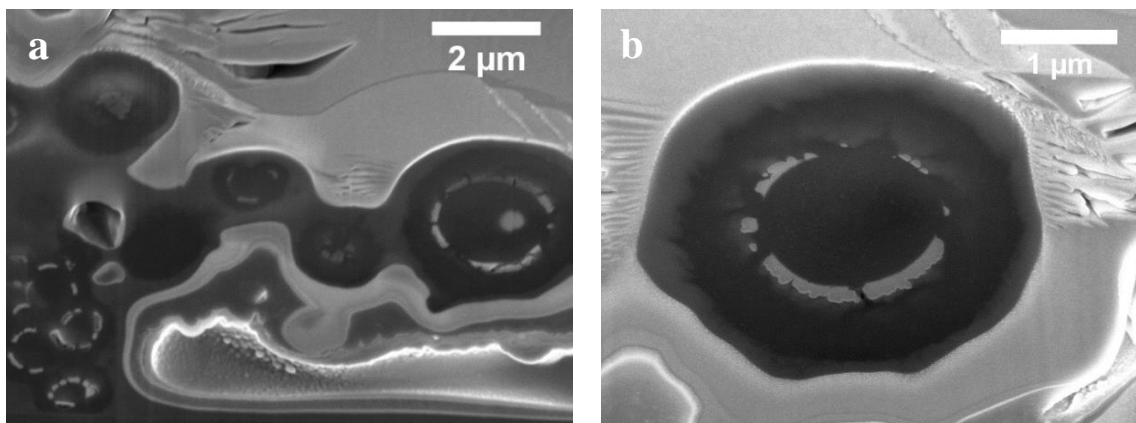


**Abbildung 3-26:** TEM-Aufnahmen nach Mikrotomie von a) und b) **PKS 2** und c) und d) **PKS 5** nach Markieren mit  $\text{RuO}_4$  für 23 h.

Die Bilder in Abbildung 3-26 c) und d) sind TEM-Aufnahmen von **PKS 5** nach 30-minütiger Polymerisation, bei dem sich LLDPE im Kern und UHMWPE in der Schale befindet. Hierbei war es wieder notwendig, den Kontrast zwischen Epoxidharz und PE durch Markieren mit  $\text{RuO}_4$  für 23 h sichtbar zu machen. In beiden Aufnahmen sind eindeutig Unterschiede zwischen Kern- und Schalenmaterial erkennbar, wobei die Dicke des UHMWPE in der Schale etwa 150-200 nm erreicht. Dieses Ergebnis zeigt, dass auch die inverse Immobilisierung der Katalysatoren mit MCP im Inneren und dem FI-Katalysator außen auf HSPs erfolgreich zu Kern-Schale-Polyolefinpartikeln führt.

Als eine weitere Nachweismethode für unterschiedliche Poly(ethen)e in Kern und Schale wurde die Rasterkraftmikroskopie gewählt. Damit sollten die unterschiedlichen Härten von UHMWPE und LLDPE nachzuweisen sein.

Um glatte Oberflächen einiger Partikelquerschnitte für AFM-Messungen zu erhalten, wurden wenige Partikel auf einen Siliziumwafer aufgebracht und eine Scheibe mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) herausgeschnitten. Nach Transferieren dieser Lamelle auf ein Kupfergitter konnte eine glatte Querschnittsfläche der Kern-Schale-Partikel mittels AFM untersucht werden.

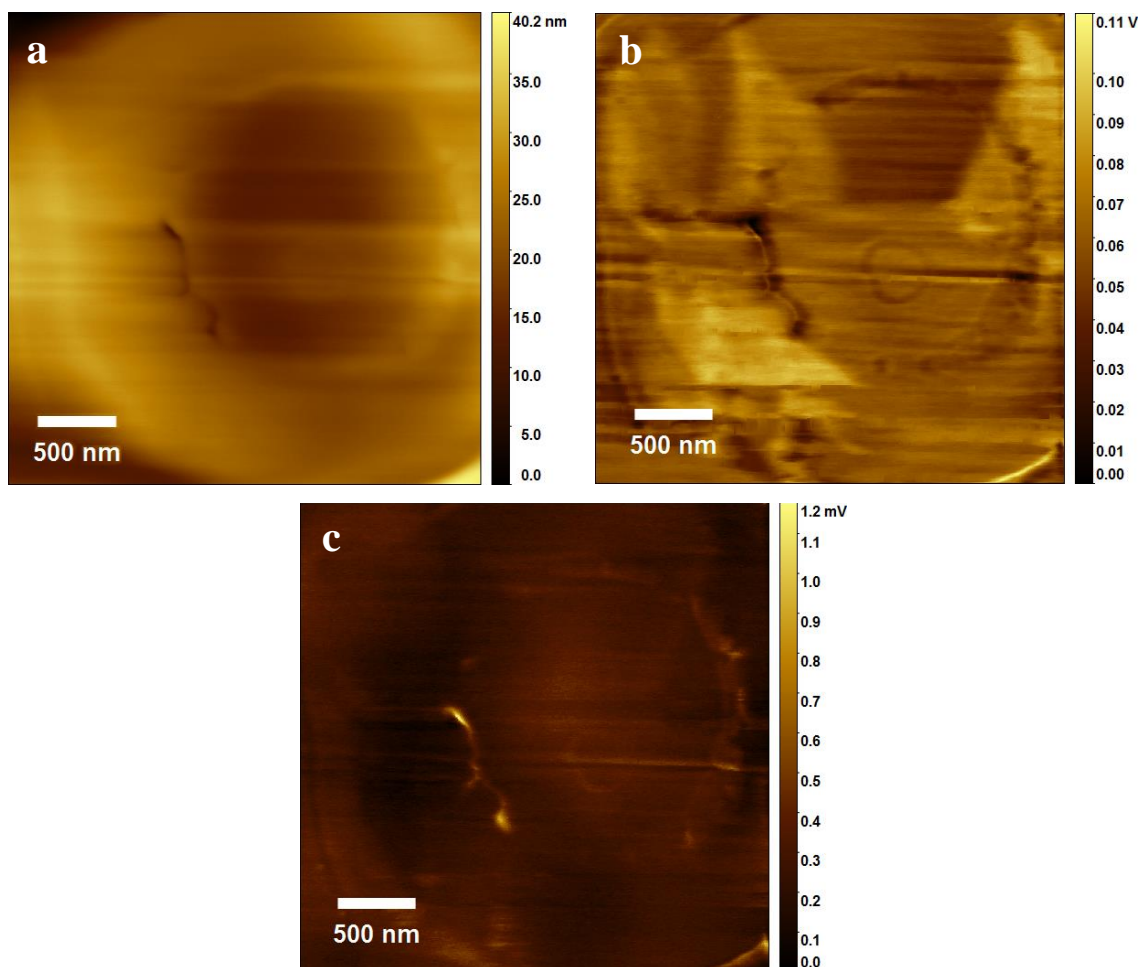


**Abbildung 3-27:** REM-Aufnahmen von **PKS 5** nach einem FIB-Querschnitt.

Abbildung 3-27 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von **PKS 5** nach dem Schnitt mit dem fokussierten Ionenstrahl. Diese Seite der herausgeschnittenen Lamelle wurde im Anschluss auch per AFM untersucht. Bei den REM-Aufnahmen ist deutlich die Kern-Schale-Struktur der Partikel zu erkennen, besonders in Abbildung 3-27 b). Auch ein Kontrast zwischen LLDPE im Kern und UHMWPE in der Schale ist in den Aufnahmen auszumachen. Der Vorteil bei dieser Methode mit dem fokussierten Ionenstrahl besteht darin, dass die zu untersuchenden Partikel zum Schneiden nicht in eine Epoxidharz-Matrix eingebettet werden müssen. Dadurch werden die Probleme mit der Kontrastierung zwischen Matrix und PE umgangen. Es ist zu vermeiden, dass mit dem FIB zu viel PE abgetragen wird, wodurch bei AFM-Untersuchungen Schwierigkeiten auftreten würden.

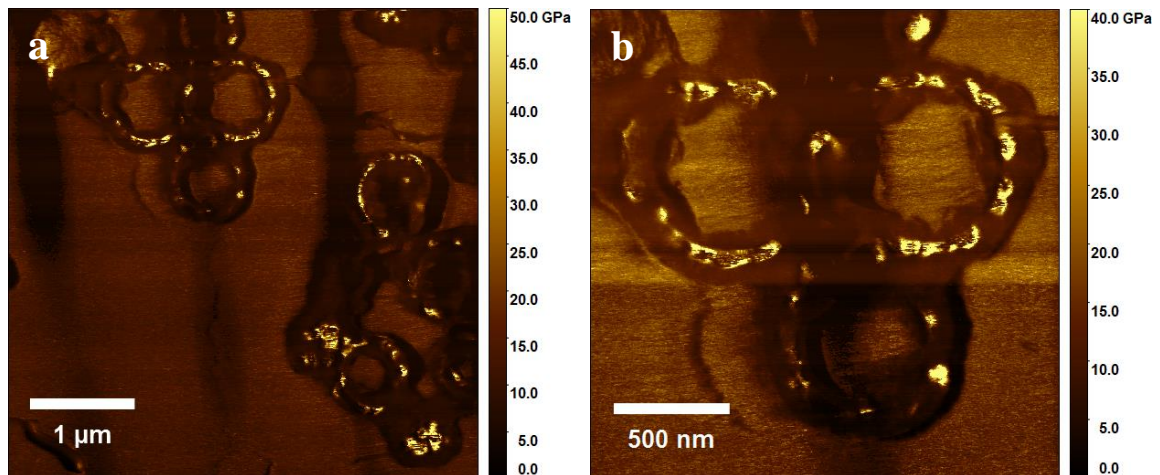
Die Ergebnisse der AFM-Analysen von **PKS 5** nach FIB-Querschnitt sind in Abbildung 3-28 dargestellt, es ist der selbe Partikelausschnitt aus Abbildung 3-27 b) dargestellt. Die Topographie in Abbildung 3-28 a) zeigt, dass etwas mehr Material im Kern abgetragen wurde, was zwar generell für die AFM-Aufnahmen nachträglich ist, aber

ebenfalls auf unterschiedliche Strahlungstoleranzen beteiligter Materialien hindeutet. Es liegt nahe, dass von dem weicheren LLDPE im Kern mehr Material abgetragen wurde als vom härteren UHMWPE in der Schale, wodurch dieser topographische Unterschied bei den AFM-Messungen zu Tage tritt. Die unempfindliche Adhäsionsmessung in Abbildung 3-28 b) zeigt zwar keine Unterschiede zwischen Kern und Schale, allerdings einen signifikanten Unterschied zwischen Ringmaterial des verbliebenen SiO<sub>2</sub>, resultierend von den HSPs, und Poly(ethen). Das deutlich erkennbare Material außerhalb und innerhalb der HSPs unterstützt weiterhin die These der unabhängigen Polymerisation der unterschiedlichen Katalysatoren, wobei durch diese Messungen die Art des vorhandenen PE nicht nachgewiesen werden konnte. Die gegenüber Materialhärte deutlich empfindlichere Methode der Deformationsmessung zeigt einen charakteristischen Unterschied zwischen Kern und Schale, mit einer stärkeren Deformation des weichen LLDPE im Kern und einer kaum nachweisbaren Deformation des härteren UHMWPE in der Schale (Abbildung 3-28c).



**Abbildung 3-28:** AFM-Aufnahmen von **PKS 5** nach FIB-Querschnitt. a) Topographie, b) Adhäsion und c) Deformation.

Um diese Resultate bestätigen zu können, wurden zudem AFM-Analysen von **PKS 2** durchgeführt. Dazu wurden die Proben verwendet, die bereits für TEM-Aufnahmen in einen Harzblock eingegossen wurden. Der Block, der nach den Mikrotomieschnitten übrig blieb, wurde für AFM präpariert und die Schnittfläche rasterkraftmikroskopisch vermessen.



**Abbildung 3-29:** AFM-Aufnahmen (Elastizitätsmodul) von **PKS 2** aus dem Harzblock.

Bei den AFM-Analysen aus dem Harzblock von **PKS 2** ist die Kern-Schale-Struktur der Partikel (Abbildung 3-29) im Vergleich zu den FIB-Querschnitten von **PKS 5** deutlicher zu erkennen. Die gezeigten Aufnahmen im Elastizitätsmodul weisen neben der Kern-Schale-Struktur auch eindeutig das verbliebene Silika als Trennschicht zwischen Kern und Schale auf, es zeigt das härteste E-Modul. Das Schalenmaterial LLDPE ist im Vergleich zu UHMWPE im Kern den Erwartungen entsprechend weicher. Weiterhin ist in den AFM-Aufnahmen ein „Eindringen“ des Schalenmaterials ins Innere der HSP und somit in den Kernbereich zu beobachten. Dies kann auf Grund der porösen Struktur der HSPs auftreten, wodurch „äußeres“ PE durchaus in die HSPs und ins „innere“ PE hineinwachsen kann, dennoch ist explizit die Kern-Schale-Struktur mit Kontrast zwischen UHMWPE und LLDPE erkennbar.

Mit diesen Ergebnissen ist deutlich nachgewiesen worden, dass das Prinzip der selektiven Katalysatorimmobilisierung innen und außen auf HSPs funktioniert und auf diesem Weg Kern-Schale-Polyolefinpartikel dargestellt werden können, wodurch der synthetische Aufwand erleichtert wird und die Qualität der finalen, sphärischen Partikel positiv überzeugt. Im Gegensatz zu anderen Arbeiten von *Diesing* oder *Joe*, in denen

organisch-anorganische Hybridträgermaterialien zur Synthese von Kern-Schale–Partikeln verwendet wurden,<sup>[197-199]</sup> kam in dem hier vorgestellten Prinzip nur Silika als Trägermaterial zum Einsatz. Eine aufwendige Darstellung von Hybridpartikeln aus Silika und PS wurde vermieden. Zudem wurde durch die Verwendung von HSPs der Gesamtanteil von verbleibendem Trägermaterial im finalen Produkt reduziert, da insgesamt weniger Träger eingesetzt wird. Die HSPs sind noch als Grenzschicht zwischen Kern und Schale nachweisbar (Abbildung 3-26, Abbildung 3-27 und Abbildung 3-29), jedoch wird bei längeren Polymerisationszeiten die Fragmentierung weiter fortschreiten und somit das Silika im Laufe des Prozesses unterhalb der Nachweisgrenze fallen. Ein weiterer Vorteil der hier dargestellten Partikel besteht in der einheitlichen sphärischen Geometrie, die auf Grund des Replikationseffekts auch im finalen Produkt wiedergefunden wird, und somit die Verarbeitbarkeit im Vergleich zu unebeneren Partikeln erhöht. Die hier verwendeten bildgebenden Verfahren wie TEM, REM und AFM an FIB- bzw. kryogeschrittenen Partikeln lieferten überzeugende und bisher unbekannte Nachweise der orts aufgelösten Kern-Schale–Struktur.

### 3.4. Zusammenfassung

Poröse, hohle Silikapartikel wurden mittels Stöbersynthese dargestellt und als Träger für metallocenkatalysierte Olefinpolymerisationen eingesetzt. HSPs ermöglichen unter anderem die Reduktion von Trägermaterial, das im finalen Polyolefinprodukt verbleibt. Nach Ethenpolymerisationen für 30-90 min bei 3 bar und 60°C wurde die fragmentierte Silikaschale auf der Oberfläche der PE-Partikel gefunden. Das lässt darauf schließen, dass die katalytisch aktive Spezies MCP/DMAO selektiv im Inneren der HSPs immobilisiert wurde und wachsendes PE die HSP-Schale aufgebrochen hat. Es zeigte sich bei Untersuchungen von Partikelquerschnitten, dass bereits nach 5 min Polymerisationsdauer das Innere der HSPs mit gewachsenem PE gefüllt ist. Durch die selektive Immobilisierung im Inneren der HSPs werden erstmals mit einem nicht-emulsiven Verfahren gleichmäßig große Polyolefinpartikel im Mikrometerbereich mit einer kontrollierten Morphologie erhalten, bei denen sich die finale Partikelgröße über die Variation der Polymerisationszeit steuern lässt. Die HSPs erlauben eine bisher unbekannte Strukturkontrolle von außen, um eine sphärische Morphologie von Polyolefinpartikeln zu erhalten. Diese Partikelgeometrie ist für eine leichte Verarbeitbarkeit im Herstellungsprozess unerlässlich und konnte bisher neben Emulsionspolymerisationen nur annähernd durch aufwendige Präpolymerisationen von Trägermaterialien erhalten werden. Da sich das verbleibende Trägermaterial der hier dargestellten Partikel außen auf den Polyolefinpartikeln befindet, könnte es beispielsweise abgeschert werden, was bei konventionellen Silikatträgern nicht möglich ist. Dadurch werden hochreine Polyolefine mit einer engen Größenverteilung unter milderen Bedingungen als beim klassischen radikalischen Polymerisationsprozess erhalten, die in dieser Qualität und mit dieser Morphologie bisher nicht darzustellen waren.

Des Weiteren wurden die HSPs dazu verwendet, durch selektive Immobilisierung unterschiedlicher Katalysatoren innen und außen in einem Schritt mittels Tandempolymerisation Kern-Schale-Partikel darzustellen. Es wurden Partikel mit LLDPE im Kern und UHMWPE in der Schale sowie UHMWPE im Kern und LLDPE als Schalenmaterial erhalten. Dazu erfolgte die selektive Immobilisierung der beiden Katalysatoren MCP sowie des FI-Katalysators in jeweils zwei Schritten. Die Größe der finalen Polyolefinpartikel ließ sich ebenfalls durch unterschiedlich lange

Polymerisationszeiten variieren. Diese Art der Tandempolymerisation stellt unter Einsparung einiger Schritte im Vergleich zu konventionellen Methoden einen auf die wesentlich notwendigen Schritte vereinfachten Weg zur Darstellung von Kern-Schale-Polyolefinen dar, unter Vermeiden aufwendiger Synthesen von Hybridträgermaterialien. Die Kern-Schale-Struktur wurde nicht zuletzt aus Querschnitten der Partikel mittels TEM, SEM und AFM nachgewiesen. Das Schneiden erfolgte zum Einen durch Einbetten in Epoxidharz und Mikrotomie sowie zum Anderen mit einem fokussierten Ionenstrahl. Für die TEM-Untersuchungen war zumeist ein Markieren der Partikel erforderlich, um ausreichend Kontrast zwischen dem PE und der Epoxidharzmatrix schaffen zu können. Das von den HSPs verbliebene SiO<sub>2</sub> war als Trennschicht zwischen dem Kern- und Schalenmaterial ersichtlich, jedoch war der Unterschied zwischen LLDPE und UHMWPE mittels TEM nicht immer eindeutig nachweisbar. AFM-Untersuchungen zeigten sich dafür geeigneter, da die beiden PE-Modifikationen bei Adhäsions-, Deformations- und Elastizitätsmodulmessungen unterschiedliche Eigenschaften aufweisen und somit zweifelsfrei nachweisbar waren. Die orts aufgelöste Struktur von LLDPE und UHMWPE in Kern und Schale konnte erstmals in dieser Qualität nachgewiesen werden.



### 3.5. Literaturangaben zu Polyolefinpartikeln

- [173] H. Mori, K. Ohnishi, M. Terano, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 25-29.
- [174] K. Ohnishi, H. Mori, M. Terano, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1765-1770.
- [175] R. B. Seymour, T. C. Cheng, *Advances in Polyolefins: The World's Most Widely Used Polymers*, Springer Science & Business Media, **1987**.
- [176] T. Simonazzi, G. Cecchin, S. Mazzullo, *Prog. Polym. Sci.* **1991**, *16*, 303-329.
- [177] J.-F. Chen, J.-R. Song, L.-X. Wen, H.-K. Zou, L. Shao, *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*, 1030-1036.
- [178] I. Freudensprung, D. Joe, S. Nietzel, D. Vollmer, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 1651-1656.
- [179] S. Nenov, C. G. Clark, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1362-1369.
- [180] M. Klapper, S. Nenov, T. Diesing, K. Müllen, *Macromolecular Symposia* **2007**, *260*, 90-97.
- [181] R. Dorresteijn, S. Nietzel, D. Joe, Y. Gerkmann, G. Fink, M. Klapper, K. Müllen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 450-459.
- [182] P. Smith, P. J. Lemstra, *Journal of Materials Science* **1980**, *15*, 505-514.
- [183] A. E. Zachariades, M. P. C. Watts, R. S. Porter, *Polymer Engineering & Science* **1980**, *20*, 555-561.
- [184] M. Nakae, H. Uehara, T. Kanamoto, A. E. Zachariades, R. S. Porter, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2632-2641.
- [185] I. A. Hussein, *Polym. Int.* **2004**, *53*, 1327-1335.
- [186] H. Retsos, I. Margiolaki, A. Messaritaki, S. H. Anastasiadis, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5295-5305.
- [187] C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnouille, R. Jerome, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 707-757.
- [188] S. Lepizzera, M. Scheer, C. Fond, T. Pith, M. Lambla, J. Lang, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7953-7957.
- [189] Z. Zhang, C. Guo, N. Cui, Y. Ke, Y. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *94*, 1690-1696.
- [190] K. Musikabhumma, T. P. Spaniol, J. Okuda, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 528-544.
- [191] J. F. Ross, W. A. Bowles, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1985**, *24*, 149-154.
- [192] K. S. Whiteley, T. G. Heggs, H. Koch, R. L. Mawer, W. Immel, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2000**.
- [193] M. Chainey, M. C. Wilkinson, J. Hearn, *Die Makromolekulare Chemie* **1985**, *10*, 435-446.
- [194] S. Lepizzera, C. Lhommeau, G. Dilger, T. Pith, M. Lambla, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1997**, *35*, 2093-2101.
- [195] P. A. Steward, J. Hearn, M. C. Wilkinson, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, *86*, 195-267.
- [196] L. L. Böhm, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 5010-5030.
- [197] T. Diesing, G. Rojas, M. Klapper, G. Fink, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6472-6475.
- [198] T. Diesing, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität (Mainz), **2009**.
- [199] D. Joe, Dissertation, Johannes-Gutenberg Universität (Mainz), **2013**.
- [200] R. W. Barnhart, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1082-1083.

- [201] J.-C. Wasilke, S. J. Obrey, R. T. Baker, G. C. Bazan, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1001-1020.
- [202] D. L. Beach, Y. V. Kissin, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1984**, *22*, 3027-3042.
- [203] C. Bianchini, G. Mantovani, A. Meli, F. Migliacci, F. Laschi, *Organometallics* **2003**, *22*, 2545-2547.
- [204] F.-W. Yan, H. Xu, C.-Y. Guo, M.-G. Zhang, X.-H. Zhang, H.-J. Yang, G.-Q. Yuan, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 2298-2304.
- [205] F. Alobaidi, Z. Ye, S. Zhu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4327-4336.
- [206] M. D'Acunzi, L. Mammen, M. Singh, X. Deng, M. Roth, G. K. Auernhammer, H.-J. Butt, D. Vollmer, *Faraday Discuss.* **2010**, *146*, 35-48.
- [207] L. Zhang, M. D'Acunzi, M. Kappl, G. K. Auernhammer, D. Vollmer, C. M. van Kats, A. van Blaaderen, *Langmuir* **2009**, *25*, 2711-2717.
- [208] E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391-1434.
- [209] D. Vidakovic, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität (Mainz), **2015**.
- [210] Y.-J. Jang, N. Nenov, M. Klapper, K. Müllen, *Polym. Bull.* **2003**, *50*, 343-350.

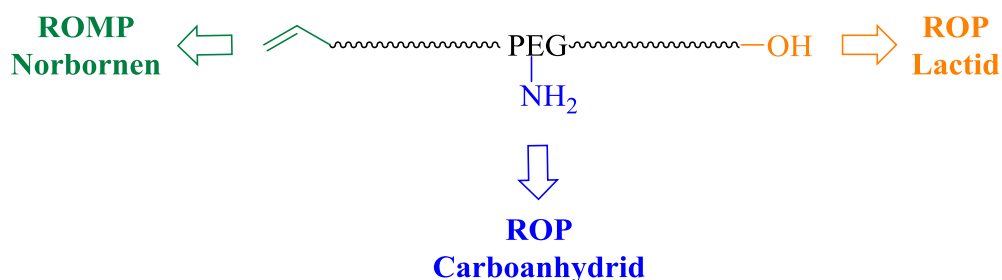
## 4. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Tandempolymerisationen an polymeren und anorganischen Trägermaterialien durchgeführt, um Blockpolymere bzw. Kern-Schale-Polyolefinpartikel darzustellen.

Dabei wurde einerseits die erfolgreiche Kombination unterschiedlicher Polymerisationsmechanismen simultan in einer Eintopfsynthese vorgestellt, wodurch der synthetische Aufwand zur Darstellung von Blockpolymeren erheblich reduziert werden konnte. Dieses Prinzip wurde genauer als simultane Tandemblockpolymerisation definiert, wobei insbesondere die Aufarbeitung der dargestellten Blockpolymere auf ein Minimum reduziert wurde – nach der Tandempolymerisation genügte ausschließlich das Ausfällen der dargestellten Blockpolymere, weitere Aufreinigungsschritte entfielen. Kleine, heterobifunktionelle Linker dienten durch simultane ROMP/ROP innerhalb von 15 min bei Raumtemperatur zur Synthese von Diblockcopolymeren mit lipo- und hydrophilen Eigenschaften (PNB-PLLA) sowie bei der Kombination ROMP/ATRP zur Darstellung lipo- und fluorophiler Diblockcopolymere (POct-PPFS). Die Mikrophasenseparation der inkompatiblen Blöcke wurde mittels AFM-Untersuchungen nachgewiesen. Im Gegensatz dazu lieferten  $\alpha,\omega$ -heterobifunktionelle, polymere Linker in einer Eintopfsynthese ABC-Triblockterpolymere. Bei der Kombination ROMP/ROP mit PEG als Linker wurden lipo- und hydrophile Triblockterpolymere (PNB-PEG-PLLA) erhalten, deren Mikrophasenseparation eindeutig per AFM untersucht und deren Phasenverhalten mittels DLS studiert wurde. Die Kombination ROMP/ATRP ermöglichte mit PEG als Linker die Darstellung lipo-, hydro- und fluorophiler Triblockterpolymere (PNB-PEG-PPFS). Wurde PNIPAM als Linker verwendet, konnte zusätzlich ein thermoresponsives Verhalten des späteren Mittelblocks in die finalen Triblockterpolymere mit eingebracht werden (PNB-PNIPAM-PPFS).

In Zukunft ist im Bereich der STBP zu Triblockterpolymeren eine genaue Untersuchung der Einflüsse der unterschiedlichen Blocklängen und –zusammensetzungen notwendig, da diese einen großen Einfluss auf die Selbstorganisation ausüben. Dazu muss eine Bibliothek der Triblockterpolymere mit variierenden Blocklängen und Volumenbrüchen angefertigt und das jeweilige Phasenverhalten studiert werden. Auch Zusammensetzungen der verschiedenen Blöcke müssen verändert werden, so kommen zum Beispiel für ROMP neben 2-Norbornen und *cis*-Cyclooctadien auch andere zyklische

Olefine bzw. modifizierte Norbornene in Frage.<sup>[211]</sup> Auf Seiten der ROP lassen sich D- und L-Lactid, Glycolid sowie deren Copolymere variieren, wodurch sich die Polarität der verschiedenen Blöcke einstellen lässt.<sup>[212]</sup> Die Fluorophilie des PPFS-Blocks bei der Kombination ROMP/ATRP ist durch nukleophile aromatische Substitution an der *p*-Position des polyfluorierten Styrols mit perfluorierten Alkylketten, wie beispielsweise 1*H*,1*H*-Perfluorooctanol oder 1*H*,1*H*-Perfluordodecanol, noch steigerbar, wodurch mit einem solchen Polymer beschichtete Oberflächen superamphiphobe Eigenschaften aufweisen können.<sup>[57,59]</sup> Ein weiterer interessanter Ansatz ist die Ausweitung der simultanen Tandempolymerisation auf die Darstellung von Dreiarm-Sternpolymeren ausgehend von einem einzigen polymeren Linkersystem. An einem trifunktionellen PEG-Linker würden beispielsweise –OH, –NH<sub>2</sub> und –Vinylfunktionalitäten die simultane ROP von Lactid und Carboanhydriden sowie die ROMP von cyclischen Olefinen ermöglichen. Frey et al. arbeiten an multifunktionellen PEGs, welche ein großes Potential als Grundstrukturen von funktionalen Materialien, Quervernetzer und als Initiatoren für hochverzweigte Polymere bieten. Multiarm-Sternpolymere unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften von den linearen Analogen und sind interessant für etliche neue Anwendungsgebiete als Amphiphile, Polymertherapeutika oder Kosmetika.<sup>[213-214]</sup> Die Kombination unterschiedlicher Monomerbausteine und die simultane Polymerisation hin zu Blockcopolymeren ausgehend von einem einzigen multifunktionellen Linker reduziert die sonst notwendigen Darstellungsschritte auf ein Minimum.



**Abbildung 4-1:** Schema zur Darstellung eines dreiarmigen Sternpolymers aus vier unterschiedlichen Polymerblöcken mittels eines trifunktionellen PEG-Linkers.

Abbildung 4-1 zeigt, wie auf diese Weise in einer Eintopfsynthese simultan unterschiedliche Polymerisationsarten miteinander vereint werden können. Es resultiert ein dreiarmiges, multifunktionelles Quattroblock-Polymer, das auf Grund des

Polypeptidblocks (aus der ROP der Carboanhydride) zusätzlich pH-sensitiv reagieren kann.

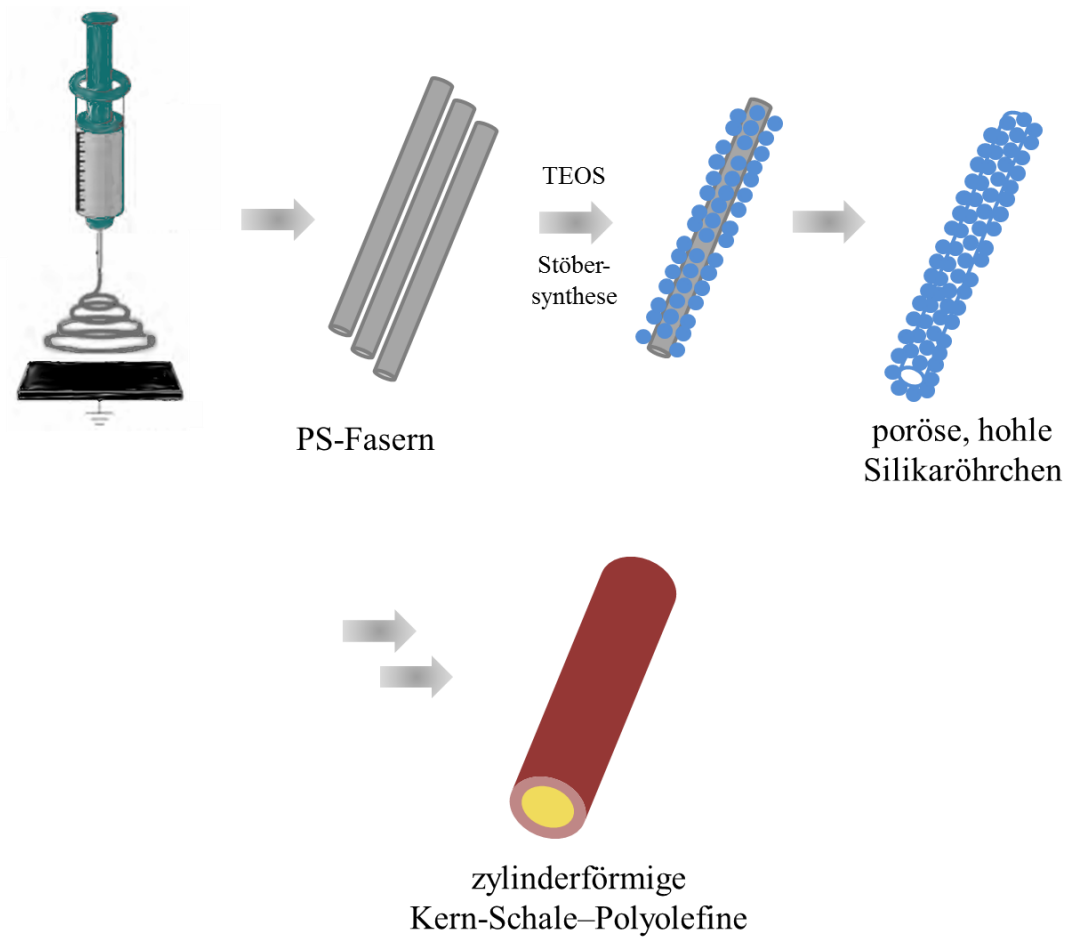
Bestehen alle Polymerblöcke aus biokompatiblen Bestandteilen, so ist eine Anwendung der amphiphilen Triblockterpolymere zum gezielten Wirkstofftransport möglich.<sup>[215-216]</sup> Der Vorteil von Blockpolymeren besteht darin, dass sie eine hohe Stabilität aufweisen und durch funktionelle Gruppen leicht modifizierbar sind, wodurch etwa eine kontrollierte Wirkstofffreisetzung oder eine erkrankungsbedingte Lokalisierung des Bestimmungsorts möglich werden.<sup>[217]</sup> Durch die Einstellung der Eigenschaften über die geeignete Wahl und Zusammensetzung der Monomere erfolgt eine Selektivität der Mizellenbildung des Transports, um Wirkstoffe geplant freisetzen zu können. Sowohl PNB, PEG und PLA weisen biokompatible Eigenschaften auf,<sup>[218-221]</sup> weshalb ein solches Triblockterpolymer mit modifizierten funktionellen Gruppen, das eine klar definierte Mizellenbildung aufweist, für biomedizinische Untersuchungen zum Wirkstofftransport attraktiv wäre.<sup>[222]</sup>

Andererseits wurde in dieser Arbeit die selektive Katalysatorimmobilisierung an HSPs zur Darstellung von Kern-Schale-Polyolefinpartikeln im Gasphasenreaktor vorgestellt. Mit Ethen als einzigem Monomer-*feed* agierten mehrere Katalysatoren in einer Tandemkatalyse zusammen und stellten unterschiedliche Modifikationen von PE dar. Zunächst erfolgte die selektive Immobilisierung von nur einer Katalysatorspezies im Inneren der HSPs, was die Darstellung sphärischer PE-Partikel mit monomodaler Größenverteilung ermöglichte, bei denen zusätzlich die finale Größe über die Polymerisationsdauer steuerbar war. Auf Grund der hydraulischen Kräfte beim Polymerwachstum im Inneren der HSPs begann die äußere Silikaschale zu fragmentieren, was elektronenmikroskopisch bewiesen wurde. Im nächsten Schritt erfolgte die selektive Immobilisierung unterschiedlicher Katalysatoren innen und außen auf HSPs, wodurch in einem Schritt im Gasphasenreaktor Kern-Schale Partikel erhalten wurden. Mit MCP im Inneren und einem FI-Katalysator außen ergaben sich Partikel mit LLDPE im Kern und UHMWPE als Schalenmaterial sowie durch Umkehr der Katalysatoren der inverse Partikelbau. Die Kern-Schale-Struktur konnte eindeutig an Querschnitten mittels TEM, SEM und AFM nachgewiesen werden.

Bei der Tandempolymerisation hin zu Kern-Schale-Polyolefinpartikeln ist in zukünftigen Untersuchungen eine Optimierung der Immobilisierungsmethode

notwendig, um ein Hineinwachsen des Schalenmaterials in den Kernbereich zu verhindern. Weiterhin kann durch eine verbesserte Immobilisierung die Aktivität der Katalysatoren gesteigert werden, wodurch Polymerisationszeiten reduzierbar sind. Durch die Anpassung der jeweiligen Durchmesser in Kern und Schale lassen sich mechanische Eigenschaften, wie Schlagzähigkeit und Zugfestigkeit, variieren. Zusätzlich würde sich diese Methode der Tandempolymerisation in Zukunft auf andere Olefine ausweiten lassen. Mit unterschiedlichen Katalysatoren innen und außen, sowie Propen als Monomer-*feed*, können beispielsweise Kern-Schale-Poly(propen)-Partikel<sup>[197]</sup> mit *a*-PP im Kern und *i*-PP als Schalenmaterial und gleichermaßen die inverse Struktur erhalten werden. Solche orts aufgelösten Kern-Schale-Strukturen haben gegenüber Polymerblends den Vorteil, dass keine Phasenvermittler notwendig sind und ein Separieren der Phasen verhindert wird. Allerdings können diese Kern-Schale-Partikel ihrerseits in Polymermischungen als Phasenvermittler dienen, bzw. eingebettet in Polymermatrizes deren Widerstandsfähigkeit oder Kratzfestigkeit erhöhen.<sup>[186,223-225]</sup> Es gilt, diese Eigenschaften polymerphysikalisch zu untersuchen.

Weiterhin ist diese Methode der Kombination unterschiedlicher Katalysatoren zur Darstellung verschiedener Modifikationen von Polyolefinen auch mit anderen Templaten realisierbar. So könnten beispielsweise hohle Silikaröhrchen<sup>[226]</sup> als Trägermaterialien eingesetzt werden, um zylinderförmige Kern-Schale-Materialien zu erhalten. Mit Hilfe von elektrogewebenen PS-Fasern,<sup>[227]</sup> die zum Beispiel durch einen modifizierten Geräteaufbau während des Elektrosinnens parallel ausgerichtet werden können,<sup>[228-229]</sup> ist es möglich, im Anschluss eine Silikaschale durch Stöbersynthese von TEOS aufwachsen zu lassen. Nachträgliches Herauswaschen der PS-Fasern resultiert in hohlen Silikaröhrchen, auf deren Innen- und Außenseite selektiv verschiedene Katalysatoren zur Polyolefinsynthese aufgebracht werden könnten (Abbildung 4-2). Nach der Polymerisation im Gasphasenreaktor können auf diese Weise stäbchenförmige Kern-Schale-Polyolefine erhalten werden, bei denen sich auf Grund ihrer Morphologie interessante Eigenschaften ergeben sollten.



**Abbildung 4-2:** Schema zur Darstellung von porösen, hohlen Silikaröhrchen mit Hilfe von parallel elektrogewebenen PS-Fasern, um stäbchenförmige Kern-Schale-Polyolefine herstellen zu können.

### Literaturangaben zu Zusammenfassung und Ausblick

- [211] S. Sutthasupa, F. Sanda, T. Masuda, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1519-1525.
- [213] B. Obermeier, F. Wurm, H. Frey, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2244-2251.
- [214] A. M. Fischer, H. Frey, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8539-8548.
- [215] T. M. Allen, P. R. Cullis, *Science* **2004**, *303*, 1818-1822.
- [216] J. Cheng, B. A. Teply, I. Sherifi, J. Sung, G. Luther, F. X. Gu, E. Levy-Nissenbaum, A. F. Radovic-Moreno, R. Langer, O. C. Farokhzad, *Biomaterials* **2007**, *28*, 869-876.
- [217] R. Singh, J. W. Lillard Jr, *Experimental and Molecular Pathology* **2009**, *86*, 215-223.
- [218] K. Breitenkamp, J. Simeone, E. Jin, T. Emrick, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9249-9252.
- [219] T. R. Jensen, L. E. Breyfogle, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Chem. Commun.* **2004**, 2504-2505.
- [220] A. E. Hess, J. Dunning, D. Tyler, C. A. Zorman, in *2007 3rd International IEEE/EMBS Conference on Neural Engineering*, IEEE, **2007**, pp. 32-35.
- [221] S. Colak, C. F. Nelson, K. Nüsslein, G. N. Tew, *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 353-359.
- [222] V. Rao N, S. Mane, A. Kishore, J. Das Sarma, R. Shunmugam, *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 221-230.
- [223] D. C. Sundberg, Y. G. Durant, *Polym. React. Eng.* **2003**, *11*, 379.
- [224] T. S. Halbach, Y. Thomann, R. Mülhaupt, *J. Polym. Sci. Part A* **2008**, *46*, 2755.
- [225] R. A. Vaia, J. F. Maguire, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2736.
- [226] F. Miyaji, S. A. Davis, J. P. H. Charmant, S. Mann, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3021-3024.
- [227] K. H. Lee, H. Y. Kim, H. J. Bang, Y. H. Jung, S. G. Lee, *Polymer* **2003**, *44*, 4029-4034.
- [228] W. E. Teo, S. Ramakrishna, *Nanotechnology* **2006**, *17*, R89.
- [229] U. Boudriot, R. Dersch, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Artificial Organs* **2006**, *30*, 785-792.



## 5. Experimenteller Teil

### 5.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeiten wurden unter Standard-Schlenkbedingungen oder in einer Glovebox durchgeführt. Alle verwendeten Chemikalien wurden über Sigma-Aldrich, Acros, abcr, Alfa Aesar, Iris Biotech, Fisher Scientific, Honeywell Riedel-de Haën oder VWR bezogen und, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Ethen 5.0 wurde von Gerling Holz & Co. eingesetzt. Trockenes THF und DCM wurden nochmals über Calciumhydrid getrocknet, destilliert, durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und über 4 Å Molekularsieb gelagert. Für die Polyolefinsynthese wurde trockenes Toluol über Natrium destilliert und mit 4 Å Molekularsieb in der Glovebox gelagert. Silika zum Trägern von Katalysatoren wurde als Sipernat 50 von Evonik eingesetzt und freundlicherweise von A.+E. Fischer-Chemie Wiesbaden zur Verfügung gestellt. Die Trocknung und Calciniierung erfolgte für zwölf Stunden unter Vakuum bei 400°C. Getrocknetes Methylaluminoxan (*dried* Methylaluminoxan, DMAO) wurde durch Abziehen des Lösungsmittels, Waschen mit Hexan und anschließender Trocknung einer 10 gew% MAO-Lösung (in Toluol) erhalten. Olefingase für die Darstellung von Polyolefinen wurden über Säulen mit 5 Å Molekularsieb und Superpure<sup>®</sup>-O zur Desoxygenierung (beide Sigma-Aldrich) aufgereinigt, bevor sie in die Reaktoren eingeleitet wurden.

### 5.2. Instrumente und Hilfsmittel

#### 5.2.1. Kernresonanzspektroskopie (engl.: Nuclear Magnetic Resonance NMR)

Die Aufnahme von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren in Lösung erfolgte mit DRX 250-, DRX 300-, DRX 500- und DRX 700-Spektrometern der Firma *Bruker* in deuterierten Lösungsmitteln. Das Signal für den <sup>1</sup>H-Restanteil bzw. das der <sup>13</sup>C-Kerne im Solvent wurde als interner Standard verwendet.<sup>[230]</sup> Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm (*parts per million*) angegeben. Zweidimensionale Spektren, wie etwa <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-COSY und DOSY, sowie <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren, wurden mit Hilfe der *Bruker* DRX 500 und DRX 700 aufgenommen. Auswertungen erfolgten mit der Software *MestReNova*

oder *TopSpin*. Für Signalmultiplizitäten wurden die Abkürzungen s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett m = Multipllett und br = breit verwendet.

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der dargestellten Polyolefine wurden aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus 1,2,4-Trichlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol (D4), sowie zum Teil 1,1,2,2-Tetrachlorethan (D2) für ein besseres *lock*-Signal, bei 393 K aufgenommen. Als Relaxationsbeschleuniger kam zusätzlich Chrom(III)acetylacetonat zum Einsatz.<sup>[231]</sup>

### 5.2.2. Gelpermeationschromatographie

Für die Größenausschlusschromatographie kamen MZ-Gel Säulen SDplus 10E6, E0E4 und 500 zur Separation zum Einsatz. Die Messungen zur Bestimmung der relativen Molekulargewichte und der Molekulargewichtsverteilungen erfolgten bei einer Konzentration von  $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  in THF, Toluol oder DMF als Eluenten. Kalibrierungen erfolgten mittels PS- oder PEO-Standards, die Detektion mit Hilfe der Brechungsindex- und UV-Detektoren der Firmen *Waters*, *ERC*, *Rheodyne* und *Soma*. Alle Proben wurden zunächst auf dem Schüttler im Eluenten gelöst und mittels Filtration durch einen  $0,2 \mu\text{m}$  Teflonfilter (*Millipore*) von eventuell unlöslichen Bestandteilen abgetrennt, die Flussrate betrug  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Polyolefine wurden bei  $130^\circ\text{C}$  in 1,2,4-Trichlorbenzol mit einer Konzentration von  $1.0 - 2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  über Nacht gelöst und anschließend durch ein vorgeheiztes Metall-Filtersystem gepresst. Die Messung erfolgte mit einem RI-Detektor Alliance GPC 2000 von *Waters* gegen PS-Standards und einer Flussrate von  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  bei  $135^\circ\text{C}$  über eine  $\text{PL}_{\text{gel}}$  MIXED-B Säule.

### 5.2.3. Infrarotspektroskopie (IR)

*Fourier*-Transformations-IR-Spektren wurden an einem Nicolet 730 Spektrometer und einem Spectrum BX von *Perkin Elmer* aufgenommen. Diese waren mit einem *single-reflection* ATR-IR Probenkopf (ATR: *Attenuated Total Reflection*) der Firma *Thermo-Spectra-Tech* ausgestattet. Die Proben wurden als fein gemahlener Feststoff auf dem

Kristall aufgebracht und vermessen, als Laser kam eine He/Ne-Quelle mit einer Emissionswellenlänge von 633 nm zum Einsatz.

Die Spektren wurden jeweils auf 0 - 1 normiert, da die Intensitäten bei ATR-IR je nach Eindringtiefe in die Probe variieren und eine relative Größe darstellen.

#### 5.2.4. Massenspektrometrie (MS)

*Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight* (MALDI-ToF) MS wurde an einem *Bruker* Reflex II ToF Spektrometer mit einem 337 nm N<sub>2</sub>-Laser durchgeführt. 5 µL der Analysenlösungen ( $c \approx 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) wurden 15 µL einer gesättigten 1,8-Dihydroxy-10*H*-anthracen-9-on (Dithranol)-Lösung zugesetzt und ca. 1 µL der Mischung auf den Probenträger aufgebracht.

#### 5.2.5. Thermische Analyse

Die thermische Charakterisierung der Polymere wurde mit *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) und thermogravimetrischer Analyse (TGA) an den Geräten DSC-822 bzw. TGA-851 der Firma *Mettler Toledo* vorgenommen. Die Messungen erfolgten jeweils unter einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre und, falls nicht explizit angegeben, bei einer Heiz- und Kühlrate von 10 K·min<sup>-1</sup>. Aus den TGA-Kurven wurde die Zersetzungstemperatur (T<sub>z</sub>) aus dem Wendepunkt des Masseverlusts und aus den jeweils zweiten DSC-Heizkurven der Schmelzpunkt (T<sub>m</sub>) sowie die Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) bestimmt.

#### 5.2.6. Elektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (REM) erfolgte mit einem Gemini-1530-Mikroskop von *Zeiss* bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV. Die Proben wurden aus verdünnter Dispersion auf einem Si-Wafer aufgetropft und bei Bedarf mit Kohlenstoff bedampft. Für Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen wurde ein *Tecnai-F20*-Mikroskop der Firma *FEI* mit einer Beschleunigungsspannung von 80 – 200 kV verwendet. Hier erfolgte die Präparation durch Hindurchziehen von Kupfer-Maschen-Gitter (überzogen mit einem Kohlenstofffilm) durch eine Probenlösung in

Toluol mit einer Konzentration von  $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  beziehungsweise Auftropfen der Probenlösung auf die Gitter. Daneben kamen zusätzlich Kupfergitter zum Einsatz, deren Kohlenstofffilm Löcher enthielt.

Für die Untersuchung der Kern-Schale-Polyolefinpartikel wurden die Polymerpartikel in Epoxidharz gegossen und mit einem Ultraschall-Diamantmesser *Leica Ultracut UCT* in unterschiedlich dicke Scheiben geschnitten. Damit konnte im REM der Querschnitt der Kern-Schale-Partikel untersucht werden. Um den Kontrast zwischen LLDPE und UHMWPE deutlicher sichtbar machen zu können, wurden die geschnittenen Scheiben mit  $\text{RuO}_4$  für 3–23 h markiert. Dadurch sollen unterschiedlich amorphe Bereiche sichtbar gemacht werden.

#### 5.2.7. Fokussierter Ionenstrahl

Um Querschnitte der PE- und Kern-Schale-Partikel analysieren und beobachten zu können, wurden die Proben an einer Ionenfeinstrahlanlage (engl.: *focused ion beam FIB*) *Nova 600 Nanolab Focused Ion Beam Dualbeam* der Firma *FEI* untersucht. Dazu wurden die Partikel nach Suspendieren im Ultraschallbad aus Toluol auf einen Siliziumwafer aufgebracht und mit 5 nm Pt in einer Beschichtungsanlage *MED 020* der Firma *BALTEC* zur Vermeidung der Probenaufladung beschichtet. Der zu schneidende und untersuchende Bereich wurde im FIB direkt mit einer 1-2  $\mu\text{m}$  Pt-Schutzschicht aus einem organischen Pt-Precusorgas in einer Gasphasenreaktion beschichtet und der Querschnitt mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV und 2 nA geschnitten. Am Ende folgte eine FIB-Politur mit 30 kV in mehreren Schritten bei 1 nA-100 pA. Bei den Kern-Schale-Polyolefinpartikeln fand vor der Politur das Transferieren der freistehenden Lamelle (FIB-Schnitt auf beiden Seiten) an ein Kupfergitter mit Pt-Abscheidung per *Omniprobe* Mikromanipulator statt, um die Querschnittsfläche anschließend auch per AFM untersuchen zu können.

#### 5.2.8. Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Der hydrodynamische Durchmesser ( $D_h$ ) von sich bildenden Mizellen der Blockpolymere in Lösungsmitteln wurden mit einem Zetasizer 3000 von *Malvern* mit

einem He/Ne-Laser mit der Emissionswellenlänge von 633 nm bei einem festen Streuwinkel von 90° bestimmt. Die Dispersionen wurden soweit verdünnt, dass sie dem Experimentator nahezu transparent erschienen. Temperaturabhängige DLS-Proben wurden an einem *ALV 5000* gemessen und die gemittelte Autokorrelationsfunktion von 5 x 30 Sekunden ausgewertet. Normale Messungen bei Raumtemperatur wurden bei 5-9 Winkeln durchgeführt, temperaturabhängige Messungen immer bei einem festen Winkel von 90°.

#### 5.2.9. Rasterkraftmikroskopie (engl.: Atomic Force Microscopy AFM)

Rasterkraftmikroskopie wurde mit dem Gerät Dimension Icon FS der Firma *Bruker* sowohl im *soft tapping mode* als auch mit *PeakForce Tapping* mit Kantilevern von Olympus AC240TS-R3 oder Olympus AC160TS-10 gemessen und mit der Software *AutoMET* ausgewertet. Die Proben wurden mit einer Konzentration von 1.0 g·L<sup>-1</sup> (*drop casting*) beziehungsweise 10 g·L<sup>-1</sup> (*spin coating*) in Toluol oder THF vorbereitet und auf Si-Wafer aufgebracht, die zuvor in verschiedenen Lösungsmitteln von organischen Rückständen befreit wurden.

#### 5.2.10. Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Für die Probenvermessung mittels HPLC (engl: *High Performance Liquid Chromatography*) kam ein Gerät der Firma *Agilent Technologies* Series 1200 zum Einsatz, mit Injektionsventil *Rheodyne 7725i* und ELSD-Detektor 385-LC von *Varian*. Messungen erfolgten in THF mit einer Konzentration um 10 g·L<sup>-1</sup>.

#### 5.2.11. Dynamisch-mechanische Analyse

Dynamisch-mechanische Analysen (DMA) wurden mit einem *Advanced Rheometric Expansion System (ARES)* durchgeführt, ausgestattet mit einem Kräfte-Wandler und einer Platten-Platten-Geometrie von 6 mm. Der Abstand zwischen den beiden Platten betrug 1 mm. Experimente wurden unter einer trockenen N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt und Oszillator-Scher-Deformation unter den Bedingungen einer kontrollierten

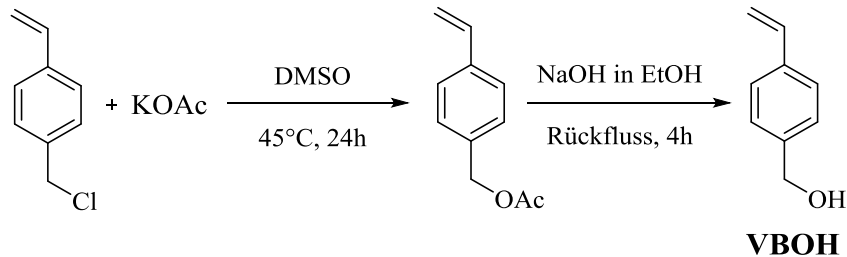
Deformationsamplitude, die im viskoelastischen Bereich der untersuchten Proben gehalten wurde. Isochrone Temperaturabhängigkeiten von  $G'$  und  $G''$  wurden für  $\omega = 10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$  und einer Wobbelgeschwindigkeit von  $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  bestimmt.

#### 5.2.12. Röntgenstreuung

Die zu untersuchenden Polymerproben wurden zur Bestimmung der Kristallinität als Film bzw. Pressling mit einem 2D Detektor *Marresearch* mar345 bei einer Proben-Detektor-Distanz von 348 mm vermessen. Als Quelle diente ein *Rigaku* MicroMax-007 bei einer Energie von 8.04 keV (Cu  $K\alpha$ -Anode) in Transmissions-Geometrie und einer Strahlgröße von  $450 \mu\text{m} \times 450 \mu\text{m}$  bei einer Illumination von 900 s. Als optisches Instrument kam ein *Osmic* Confocal Max-Flux zum Einsatz.

### 5.3. Synthesevorschriften

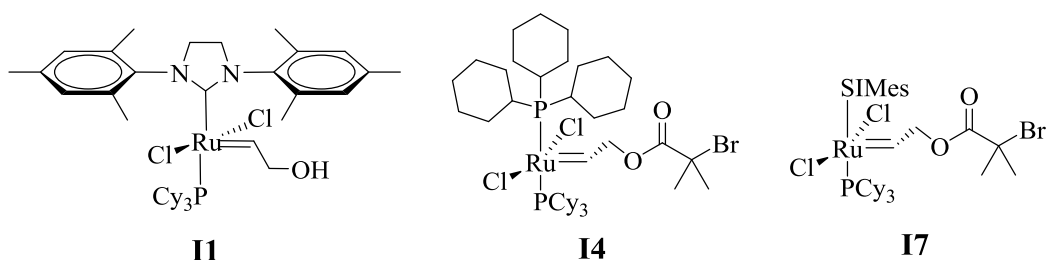
#### 5.3.1. Darstellung von *p*-Vinylbenzylalkohol



**Schema 5-1:** Synthese von *p*-Vinylbenzylalkohol aus *p*-Vinylbenzylchlorid.

*p*-Vinylbenzylchlorid (1 eq, 10 g, 65.5 mmol) und Kaliumacetat (1.2 eq, 6.5 g, 79.5 mmol) wurden zu 25 mL DMSO gegeben, für ~20 min mit Argon entgast und die Lösung bei 45°C über Nacht gerührt. Es war eine Farbänderung von orange nach gelb zu beobachten. Anschließend wurde die Lösung mit 50 mL H<sub>2</sub>O verdünnt und dreimal mit 50 mL Ethylacetat ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel abrotiert. Das verbliebene Zwischenprodukt wurde über Nacht am Hochvakuum getrocknet und am nächsten Tag in 25 mL Ethanol und 25 mL wässriger Natriumhydroxidlösung (20 %) gelöst. Nach 4 h unter Rückfluss wurde die Lösung dreimal mit 50 mL Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt über Nacht am HV getrocknet.<sup>[232-233]</sup> Aufreinigung über eine Silikasäule mit Ethylacetat : Hexan = 1 : 4 ergab *p*-Vinylbenzylalkohol **VBOH** (6.44 g, 48 mmol, 73 %).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.39 (d, 2H, C<sub>arom.</sub>), 7.31 (d, 2H, C<sub>arom.</sub>), 6.72 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CHC<sub>arom.</sub>), 5.75 (d, 1H, CH<sub>2-trans</sub>CHC<sub>arom.</sub>), 5.24 (d, 1H, CH<sub>2-cis</sub>CHC<sub>arom.</sub>), 4.52 (d, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 1.85 (t, 1H, CH<sub>2</sub>OH) ppm.

5.3.2. Ligandenaustausch an Grubbs-Katalysatoren

**Abbildung 5-1:** Bifunktionelle Initiatoren zur Kombination ROMP/ROP **I1** (links) und ROMP/ATRP **I4** und **I7** (Mitte & rechts).

0.21 mL Allylalkohol ( $\geq 5$  eq, 3 mmol) wurden in 15 mL Benzol für ~20 min mit Argon entgast. Nach der Zugabe von Grubbs-Katalysator zweiter Generation (1 eq, 510 mg, 0.6 mmol) bei  $-20^{\circ}\text{C}$  wurde die Lösung gerührt, bis Raumtemperatur erreicht wurde, und anschließend für weitere 2 h bei RT, bis eine Farbänderung von dunkelrot nach rotbraun erfolgte. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mehrmals mit 5 mL Portionen eiskaltem MeOH gewaschen und das Produkt **I1** über Nacht am HV getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$  von **I1** (700 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 19.00$  (s, 1H, RuCHCH<sub>2</sub>), 7.35-6.91 (m, 4H, C<sub>arom</sub>H) 4.00 (CHCH<sub>2</sub>OH), 2.53-1.12 (m, 51H) ppm.

0.16 mL Allyl-2-brom-2-methylpropanoat (5 eq, 1 mmol) wurden in 5 mL Benzol für ~20 min mit Argon entgast. Nach der Zugabe von Grubbs-Katalysator erster Generation (1 eq, 165 mg, 0.2 mmol) wurde das Gemisch für eine Stunde bei RT gerührt, bis ein Farbumschlag von lila zu kastanienbraun auftrat. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand dreimal mit 5 mL Portionen eiskaltem MeOH gewaschen und das Produkt **I4** über Nacht am HV getrocknet.

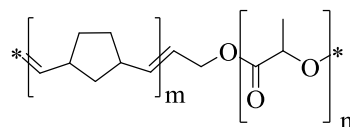
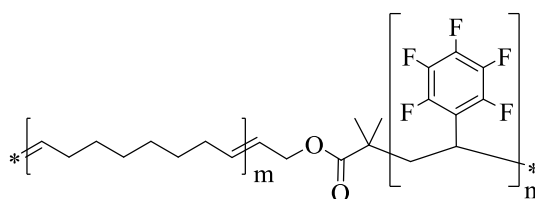
$^1\text{H-NMR}$  von **I4** (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 18.90$  (s, 1H, RuCHCH<sub>2</sub>), 4.96 (br s, 2H, CHCH<sub>2</sub>O), 2.54 (br s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.96-1.26 (m, 66H) ppm.



**Tabelle 5-1:** Einsatzmengen, Reaktionstemperaturen und –zeiten zur Darstellung der bifunktionellen Initiatoren.

	<b>Grubbs-Katalysator</b>	<b>Ligand</b>	<b>Benzol [mL]</b>	<b>Reaktions-temperatur</b>	<b>Reaktions-dauer</b>
<b>I1</b>	1 eq 2 <sup>nd</sup> Grubbs	≥ 5 eq Allylkohol	15	-20°C → RT	2 h
<b>I4</b>	1 eq 1 <sup>st</sup> Grubbs	5 eq Allyl-2-brom-2-methylpropanoat	5	RT	1 h
<b>I7</b>	1 eq 2 <sup>nd</sup> Grubbs	5 eq Allyl-2-brom-2-methylpropanoat	5	RT	1 h

### 5.3.3. Allgemeine Synthesevorschrift für die Tandempolymerisation an bifunktionellen Initiatoren zu Diblockcopolymeren

**D1 - D3****D4 - D7****Abbildung 5-2:** Diblockcopolymeren aus der simultanen Kombination von ROMP/ROP (oben) und ROMP/ATRP (unten).

Ein Äquivalent des bifunktionellen Initiators (**I1** für ROMP/ROP, **I4** und **I7** für ROMP/ATRP) wurde über Nacht azeotrop mit Toluol am HV getrocknet. Am nächsten Tag wurde der Initiator in  $\frac{3}{4}$  des benötigten, trockenen Lösungsmittels gelöst und, nur für die Kombination ROMP/ROP, noch zusätzlich 1-2 eq SIMes zugegeben. Die Monomere wurden separat im restlichen Lösungsmittel gelöst und zur Katalysatorlösung gegeben. Nach der gewünschten Reaktionsdauer bei der eingestellten Temperatur (s. Tabelle 5-2) wurden die simultanen Polymerisationen mit Ethylvinylether (0.4 mL) terminiert und das entstandene Polymer in kaltem MeOH gefällt.

**<sup>1</sup>H-NMR** von PNB-PLLA **D1** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 5.36 (br d, CHCH<sub>trans</sub>, CH<sub>trans</sub>CH), 5.21 (br d, CHCH<sub>cis</sub>, CH<sub>cis</sub>CH), 5.17 (d, COCHCH<sub>3</sub>), 2.81 (br, CHCH<sub>cis</sub>, CH<sub>cis</sub>CH), 2.44 (br, CHCH<sub>trans</sub>C<sub>cycl</sub>, C<sub>cycl</sub>CH<sub>trans</sub>CH), 1.78 (m, C<sub>cycl</sub>CHCH<sub>2trans</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>cycl</sub>CH<sub>2trans</sub>CH), 1.55 (br d, COCHCH<sub>3</sub>), 1.35 (m, C<sub>cycl</sub>CHCH<sub>2</sub>CH), 1.01 (m, C<sub>cycl</sub>CHCH<sub>2cis</sub>CH<sub>2</sub>, C<sub>cycl</sub>CH<sub>2cis</sub>CH) ppm.

**IR** (ATR) von PNB-PLLA **D1**: ν = 2995, 2946, 2860, 1743, 1450, 1384, 1089 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** von POct-PMMA **D4** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 5.39 (br s, CHCH<sub>2</sub>), 3.59 (br s, OCH<sub>3</sub>), 1.96 (br d, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.81 (br s, CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>CO), 1.55 (br s, CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>CO), 1.33 (br m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm.

**IR** (ATR) von POct-PMMA **D4**: ν = 3004, 2920, 2850, 1730, 1467, 1386, 1467, 1276-1147, 962, 721 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** von POct-PPFS **D5** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 5.41 (br s, CHCH<sub>2</sub>), 2.73 (schwaches m, CH<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 2.41 (schwaches m, CH<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 2.00 (br s, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.83 (schwaches m, CH<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 1.33 (br s, CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** von POct-PPFS **D5** (470 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -143.5 (2F, F<sub>ortho</sub>), -155.2 (1F, F<sub>para</sub>), -162.0 (2F, F<sub>meta</sub>) ppm.

**IR** (ATR) von POct-PPFS **D5**: ν = 3004, 2920, 2850, 1655, 1521, 1498, 1467, 1444, 962, 858, 721 cm<sup>-1</sup>.

**Tabelle 5-2:** Eingesetzte Initiatoren, Monomere, Lösungsmittel und Reaktionsbedingungen für die simultane Kombination von ROMP/ROP sowie ROMP/ATRP zur Darstellung der Diblockcopolymeren **D1-D7**.

Diblockcopolymer		bifkt. Initiator	SIMes	Monomer 1	Monomer 2	LM	Rkt.-bdg.
ROMP/ROP	D1	I1	1 eq	100 eq Norbornen	100 eq L-Lactid	8 mL THF	RT 15 min
	D2		2 eq	100 eq Norbornen	100 eq L-Lactid	20 mL THF	RT 15 min
	D3		2 eq	100 eq Norbornen	100 eq Glycolid	20 mL THF	RT 15 min
ROMP/ATRP	D4	I4	—	45 eq cOct	45 eq MMA	1.5 mL Toluol	65°C 18 h
	D5		—	45 eq cOct	45 eq PFS	3 mL THF	55°C 24 h
	D6		—	45 eq cOct	45 eq PFS	3 mL THF	55°C 68 h
	D7	I7	—	45 eq cOct	45 eq MMA	3 mL Toluol	55°C 18 h

**Tabelle 5-3:** Ergebnisse der dargestellten Diblockcopolymeren **D1-D7**, Molekulargewichte und -verteilung wurden ermittelt via GPC in THF gegen PS-Standards.

Diblockcopolymer		m [g]	$M_n$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_w$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	PDI
D1	PNB-PLLA	0.030	—	—	—
D2	PNB-PLLA	0.087	2 400	5 900	2.4
D3	PNB-PGA	0.175	1 600	3 900	2.5
D4	POct-PMMA	0.230	9 400	19 900	2.1
D5	POct-PPFS	0.150	2 400	5 500	2.2
D6	POct-PPFS	0.200	4 600	8 800	1.9
D7	POct-PMMA	0.080	1 900	3 200	1.7

#### 5.3.4. Monofunktionalisierung von Dodecaethylenglykol zu VB-PEG<sub>550</sub>-OH

##### Route I

460 mg azeotrop getrocknetes Dodecaethylenglykol (1 eq, 0.8 mmol) wurden in 20 mL DCM gelöst. Nach Abkühlen auf 0°C wurden 37 mg NaH (1.1-1.3 eq, 0.9 mmol) langsam zugegeben und die Reaktionslösung langsam auf RT erwärmt. Nach weiteren 30 min Rühren bei RT wurden 0.12 mL *p*-Vinylbenzylchlorid (1.1 eq, 0.85 mmol) in

3 mL DCM langsam zum Reaktionsgemisch getropft und alles zusammen üN gerührt.<sup>[234]</sup> Die MALDI-ToF-MS-Analyse des Rohprodukts erfolgte direkt aus der Reaktionslösung. Nach 16 h wurde die Reaktion mit H<sub>2</sub>O extrahiert, zweimal mit Et<sub>2</sub>O gewaschen, die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Produktgemisch wurde durch Ausfällen von unreactiertem Dodecaethylenglykol in Hexan und über eine Silikasäule mit Ethylacetat : MeOH = 5 : 3 aufgereinigt, was zu 4-Vinylbenzyl-Dodecaethylenglykol-OH (VB-PEG<sub>550</sub>-OH) führte (60 mg, 13 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** von VB-PEG<sub>550</sub>-OH (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.37 (d, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.31 (d, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 6.70 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CHC<sub>arom.</sub>), 5.73 (d, 1H, CH<sub>2-trans</sub>CHC<sub>arom.</sub>), 5.23 (d, 1H, CH<sub>2-cis</sub>CHC<sub>arom.</sub>), 4.74 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.55 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.65 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ppm.

**MALDI-ToF-MS** berechnet für C<sub>33</sub>H<sub>58</sub>O<sub>13</sub>  $m/z$  = 685.79 [M + Na]<sup>+</sup>. Gefunden: 685.19. Verhältnis Edukt : Produkt ~ 3 : 1.

### Route II

550 mg azeotrop getrocknetes Dodecaethylenglykol (1 eq, 1 mmol) wurden in 50 mL DCM gelöst und anschließend mit 350 mg Silber(I)oxid (1.5 eq, 1.5 mmol) und 36 mg Kaliumiodid (0.2 eq, 0.22 mmol) versetzt. Nach Zugabe von 0.17 mL *p*-Vinylbenzylchlorid wurde das Reaktionsgemisch bei RT für 24 h gerührt, die Salze abfiltriert und die organische Phase zweimal mit gesättigter Ammoniumchloridlösung ausgeschüttelt. Nach Waschen der wässrigen Phase mit DCM wurden die vereinigten organischen Phasen zweimal mit H<sub>2</sub>O gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Produktgemisch wurde durch Ausfällen von unreactiertem Dodecaethylenglykol in Hexan und über eine Silikasäule mit EtOAc : MeOH = 5 : 3 aufgereinigt, was zu VB-PEG<sub>550</sub>-OH führte (56 mg, 10 %). Die MALDI-ToF-MS-Analyse des Rohprodukts erfolgte direkt aus der Reaktionslösung.

**<sup>1</sup>H-NMR** von VB-PEG<sub>550</sub>-OH (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.37 (d, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.31 (d, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 6.70 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CHC<sub>arom.</sub>), 5.73 (d, 1H, CH<sub>2-trans</sub>CHC<sub>arom.</sub>), 5.23 (d, 1H,

$CH_{2-cis}CHC_{arom.}$ ), 4.74 (s, 2H,  $CH_2OCH_2CH_2$ ), 4.55 (s, 2H,  $CH_2OCH_2CH_2$ ), 3.65 (m,  $CH_2CH_2O$ ) ppm.

**MALDI-ToF-MS** berechnet für  $C_{33}H_{58}O_{13}$   $m/z = 685.79$   $[M + Na]^+$ . Gefunden: 685.20.

Verhältnis Edukt : Produkt ~ 2.5 : 1.

### Route III

Um beide -OH-Endgruppen des Dodecaethylenglykols zu tosylieren, wurde 1 g azeotrop getrocknetes Dodecaethylenglykol (1 eq, 1.85 mmol) in 50 mL DCM gelöst und auf 0°C abgekühlt. Nacheinander wurden 1.1 g  $Ag_2O$  (2.5 eq, 4.65 mmol), 125 mg KI (0.4 eq, 0.75 mmol) und 780 mg Tosylchlorid (2.2 eq, 4.1 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch bei RT für 24 h gerührt. Anschließend wurden die Salze abfiltriert, überschüssiges Tosylchlorid mit 20 mL Pyridin gequench und nach weiteren 2 h Rühren bei RT die Reaktionslösung langsam zu 100 mL HCl (1 M) gegeben. Die organische Phase wurde noch zweimal mit HCl gewaschen, anschließend die vereinigten wässrigen Phasen zweimal mit DCM und zum Schluss die vereinigten organischen Phasen zweimal mit  $H_2O$ . Nach Trocknen der organischen Phasen über  $Na_2SO_4$  wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und das Produkt über Nacht am HV getrocknet. Die Ditosylierung ergab 1.35 g Tos-PEG<sub>550</sub>-Tos (1.58 mmol, 85 %).

Die MALDI-ToF-MS-Analyse des Rohprodukts erfolgte direkt aus der Reaktionslösung.

**$^1H$ -NMR** von Tos-PEG<sub>550</sub>-Tos (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.79$  (d, 4H,  $CH_{arom.}$ ), 7.34 (d, 4H,  $CH_{arom.}$ ), 4.15 (t, 4H,  $\alpha-CH_2$ ), 3.60 (m,  $CH_2CH_2O$ ), 2.44 (s, 6H,  $CH_{arom}CH_3$ ) ppm.

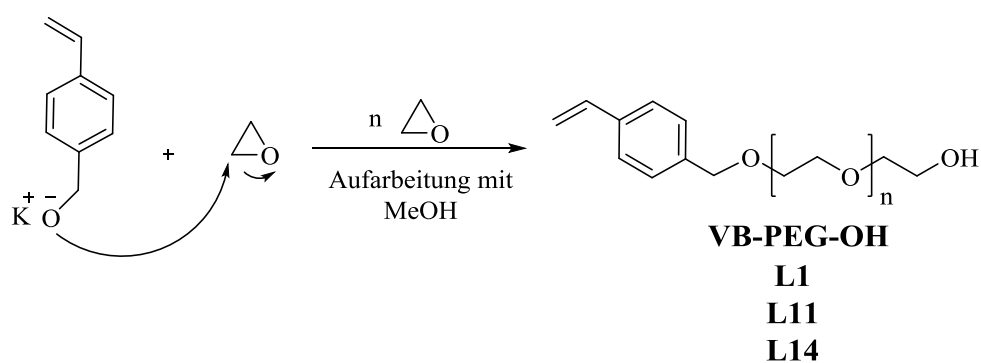
**MALDI-ToF-MS** berechnet für  $C_{38}H_{62}O_{17}S_2$ :  $m/z = 893.44$   $[M + K]^+$ . Gefunden: 896.62.

Um Tos-PEG<sub>550</sub>-Tos einseitig mit VBOH zu funktionalisieren, wurden zunächst 155 mg VBOH (1.1 eq, 1.16 mmol) in 20 mL THF gelöst und anschließend 90 mg NaH (2.1 eq, 2.25 mmol), 20 mg des Phasentransferkatalysators Tetrabutylammoniumbromid TBAB (0.06 eq, 0.06 mmol) und wenige Tropfen Nitrobenzol (Stabilisator) zugegeben und für

2 h unter Rückfluss gekocht. In einem separaten Schlenkkolben wurden 900 mg Tos-PEG<sub>550</sub>-Tos in 20 mL THF ebenfalls erwärmt, bevor die VBOH-Mischung in einem Zeitraum von 30 min langsam zugetropft wurde. Die Reaktionslösung wurde dann über Nacht bei 85°C refluxiert. Nach dem Abkühlen auf RT erfolgte am nächsten Tag das Ausschütteln mit 1 M HCl, das dreimalige Waschen der wässrigen Phase mit DCM und das anschließende Trocknen der organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abrotieren des Lösungsmittels. Die Aufreinigung des Rohprodukts VB-PEG<sub>550</sub>-Tos erfolgte über eine Silikasäule mit einem Gradienten von Ethylacetat : MeOH = 15 : 1 = 10 : 1 = 5 : 1 = 5 : 3, und anschließend über eine zweite Silikasäule mit EtOAc : MeOH = 30 : 1. Die MALDI-ToF-MS-Analyse des Rohprodukts erfolgte direkt aus der Reaktionslösung.

**MALDI-ToF-MS** berechnet für C<sub>40</sub>H<sub>64</sub>O<sub>15</sub>S:  $m/z = 817.40$  [M + H]<sup>+</sup>. Gefunden: 817.41.  $m/z = 839.39$  [M + Na]<sup>+</sup>. Gefunden: 839.06.  $m/z = 855.50$  [M + K]<sup>+</sup>. Gefunden: 855.02.

### 5.3.5. Anionische Polymerisation von Ethylenoxid



**Schema 5-2:** Anionische Polymerisation von Ethylenoxid mit VBOK<sup>+</sup> als Starter und Methanol als Terminierungsreagenz zur Darstellung von VB-PEG-OH.

Für die anionische Ringöffnungspolymerisation von Ethylenoxid wurde das Kaliumsalz von *p*-Vinylbenzylalkohol als Initiator dargestellt.<sup>[146]</sup> Kalium (0.9 eq, 65 mg, 1.7 mmol) und Naphthalin (1 eq, 240 mg, 1.86 mmol) wurden mit 10 mL THF kombiniert und über Nacht stehen gelassen. 4-Vinylbenzylalkohol (1 eq, 250 mg, 1.86 mmol) wurde in

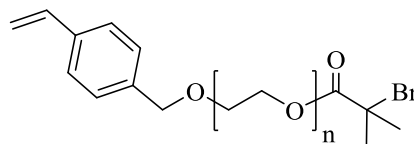
10 mL THF zu der vorbereiteten Kaliumnaphthalidlösung in einer Ampulle gegeben und direkt für die anionische Polymerisation weiterverwendet. Die gewünschten Mengen an Ethylenoxid (s. Tabelle) wurden zugegeben und die Polymerisation über drei Tage geschüttelt. Als Abbruchreagenzien kamen frisch destilliertes MeOH (für VB-PEG-OH) beziehungsweise Bromisobuttersäurebromid (für VB-PEG-Br*i*B, Abbildung 5-3) zum Einsatz. Das resultierende Polymer wurde in kaltem Ether gefällt und am HV getrocknet.

<sup>1</sup>H-NMR von VB-PEG<sub>6600</sub>-OH **L1** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.39 (d, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.31 (d, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 6.72 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CHC<sub>arom.</sub>), 5.75 (d, 1H, CH<sub>2-trans</sub>CHC<sub>arom.</sub>), 5.24 (d, 1H, CH<sub>2-cis</sub>CHC<sub>arom.</sub>), 4.52 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.60 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.55 (br s, 1H, OH) ppm.

MALDI-ToF-MS berechnet für **L1** C<sub>249</sub>H<sub>490</sub>O<sub>121</sub> (120 Wdhgs.einheiten EO): *m/z* = 5418.68 [M + H]<sup>+</sup>. Gefunden: 5418.40.

GPC-Analyse von VB-PEG<sub>6600</sub>-OH **L1** (THF gegen PS-Standards): M<sub>w</sub> = 6 600 g·mol<sup>-1</sup>, M<sub>n</sub> = 6400 g·mol<sup>-1</sup>, PDI = 1.04

M<sub>n</sub> von VB-PEG<sub>6600</sub>-OH **L1** (Endgruppenanalyse <sup>1</sup>H-NMR) = 6 800 g·mol<sup>-1</sup>



**VB-PEG-Br*i*B**

**L15**

**L18**

**Abbildung 5-3:** Heterobifunktioneller, polymerer Linker VB-PEG-Br*i*B für die simultane Kombination von ROMP und ATRP.

<sup>1</sup>H-NMR von VB-PEG<sub>1800</sub>-Br*i*B **L15** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.40 (d, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.30 (d, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 6.72 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CHC<sub>arom.</sub>), 5.76 (d, 1H, CH<sub>2-trans</sub>CHC<sub>arom.</sub>), 5.23 (d, 1H, CH<sub>2-cis</sub>CHC<sub>arom.</sub>), 4.52 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.60 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.93 (s, 6H, CO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br) ppm.

**MALDI-ToF-MS** berechnet für **L15**  $C_{93}H_{175}O_{42}Br$  (40 Wdhgs.einheiten EO):  $m/z = 2082.33 [M + K]^+$ . Gefunden: 2083.81.

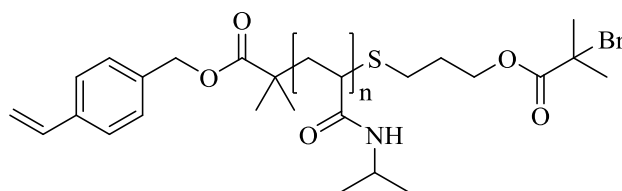
**GPC-Analyse** von VB-PEG<sub>1800</sub>-Br*i*B **L15** (DMF gegen PEO-Standards):  
 $M_w = 1900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M_n = 1700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , PDI = 1.16

$M_n$  von VB-PEG<sub>1800</sub>-Br*i*B **L15** (Endgruppenanalyse  $^1\text{H-NMR}$ ) =  $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Tabelle 5-4:** Eingesetzte Mengen Ethylenoxid und verwendete Abbruchreagenzien für die Darstellung der heterobifunktionellen, polymeren PEG-Linker für die Kombinationen ROMP/ROP und ROMP/ATRP sowie tatsächliche Wiederholungseinheiten des Monomers (bestimmt durch  $^1\text{H-NMR}$ ) und Molekulargewichtsverteilung (ermittelt durch GPC-Analyse in THF gegen PS-Standards bzw. DMF gegen PEO-Standards \*).

Linker		eingesetzte Menge EO	Terminierungsreagenz	Wdhg.einheiten EO im Polymer	PDI
<b>L1</b>	VB-PEG <sub>6600</sub> -OH	100 eq	MeOH	150	1.04
<b>L11</b>	VB-PEG <sub>2400</sub> -OH	50 eq	MeOH	55	1.06
<b>L14</b>	VB-PEG <sub>10.000</sub> -OH	500 eq	MeOH	225 *	1.04 *
<b>L15</b>	VB-PEG <sub>1800</sub> -Br <i>i</i> B	100 eq	Bromisobuttersäurebromid	40 *	1.16 *
<b>L18</b>	VB-PEG <sub>2800</sub> -Br <i>i</i> B	250 eq	Bromisobuttersäurebromid	65	1.08

### 5.3.6. Synthese von PNIPAM mittels RAFT-Polymerisation und anschließende Funktionalisierung



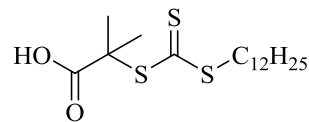
**VB-PNIPAM-Br*i*B**

**L25 L26**  
**L28 L30**

**Abbildung 5-4:** Endfunktionalisiertes Poly-(*N*-isopropylacrylamid). Nach Ligandenaustausch am Grubbs-Katalysator zweiter Generation kann der so gebildete Makroinitiator für die Kombination von ROMP und ATRP eingesetzt werden.

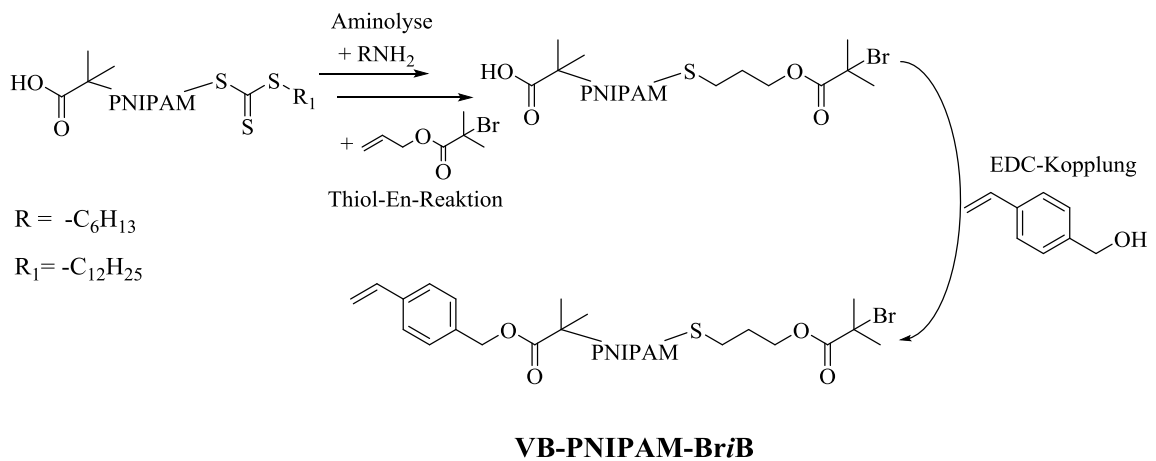


1 g *N*-Isopropylacrylamid (53 eq, 8.84 mmol), 61 mg **CTA 1** (1 eq, 0.167 mmol) und 2.8 mg AIBN (0.1 eq, 8.35  $\mu$ mol) wurden in 4.4 mL Toluol (2 M) vorgelegt. Nach Entgasen für ~ 40 min mit Argon wurde das luftdicht verschlossene Schraubdeckelglas für 45 min auf 70°C erwärmt. Anschließend wurde das entstandene PNIPAM in kaltem Ether gefällt und unter HV getrocknet.



**CTA 1**

**Abbildung 5-5:** Kettentransferagens **CTA 1** für die RAFT-Polymerisation von NIPAM.



**Schema 5-3:** Post-Funktionalisierungsreaktionen an PNIPAM; zunächst Aminolyse und Thiol-En-Reaktion zur Darstellung der ATRP-Initiatorgruppe, anschließend EDC-Kopplung von VBOH zur Anbringung der Vinylfunktionalität für den Ligandenaustausch am Grubbs-Katalysator.

Um aus den dargestellten PNIPAM die  $\alpha,\omega$ -bifunktionellen, polymeren Linker **L25**, **L26**, **L28** und **L30** herstellen zu können, wurde zunächst das Trithiocarbonat durch Aminolyse mit 2 eq Hexylamin in THF bei RT umgesetzt. Anschließend folgte die Thiol-En-Reaktion der Thiolverbindung mit 10 eq 2-Allyl-2-brom-2-methylpropionat und 1 eq AIBN in Toluol, um die ATRP-Initiatorgruppe an PNIPAM anzubringen. Orthogonal dazu wurde die Carbonsäuregruppe per EDC-Kopplung mit je 10 eq VBOH, EDC und DMAP in THF bei RT zum Vinylbenzyl-Ester umgesetzt, um die Vinylfunktionalität für den Ligandenaustausch am Grubbs-Katalysator zu erzeugen. Durch die Post-Funktionalisierungsreaktionen ergaben sich die  $\alpha,\omega$ -bifunktionellen,

polymeren Linker **L25**, **L26**, **L28** und **L30** (Zusammenarbeit mit [REDACTED] aus der Gruppe von Prof. [REDACTED] an der Universität Florida).

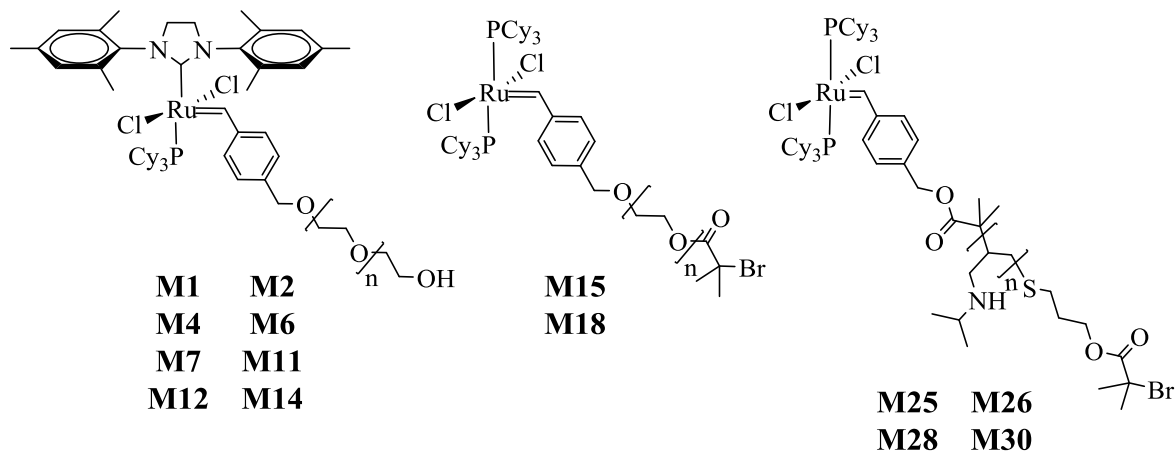
<sup>1</sup>H-NMR von VB-PNIPAM<sub>7600</sub>-BrIB **L25** (700 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 7.39 (d, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.33 (d, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 6.72 (dd, 1H, CH<sub>2</sub>CHC<sub>arom.</sub>), 5.75 (d, 1H, CH<sub>2</sub>-transCHC<sub>arom.</sub>), 5.23 (d, 1H, CH<sub>2</sub>-cisCHC<sub>arom.</sub>), 4.65 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.96 (br, NHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.92 (s, 6H, CO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br), 1.77 (br, CH<sub>2</sub>CHCO), 1.61 (br, CH<sub>2</sub>CHCO), 1.13 (br s, NHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

GPC-Analyse von VB-PNIPAM<sub>7600</sub>-BrIB **L25** (DMAc gegen PS-Standards): M<sub>w</sub> = 8500 g·mol<sup>-1</sup>, M<sub>n</sub> = 7600 g·mol<sup>-1</sup>, PDI = 1.08

**Tabelle 5-5:** Eingesetzte Mengen NIPAM für die Darstellung der bifunktionellen, polymeren Linker für die Kombination ROMP/ATRP sowie tatsächliche NIPAM-Wiederholungseinheiten und Molekulargewichtsverteilung (ermittelt durch GPC-Analyse in DMAc gg. PS-Standards).

Linker		eingesetzte Menge NIPAM	Reaktionsdauer	Wdhg.einheiten NIPAM im Polymer	PDI
<b>L25</b>	VB-PNIPAM <sub>7600</sub> -BrIB	55 eq	1 h	64	1.08
<b>L26</b>	VB-PNIPAM <sub>7000</sub> -BrIB	60 eq	45 min	58	1.06
<b>L28</b>	VB-PNIPAM <sub>6000</sub> -BrIB	55 eq	45 min	50	1.05
<b>L30</b>	VB-PNIPAM <sub>8200</sub> -BrIB	75 eq	45 min	70	1.06

### 5.3.7. Darstellung der Makroinitiatoren zur Tandempolymerisation



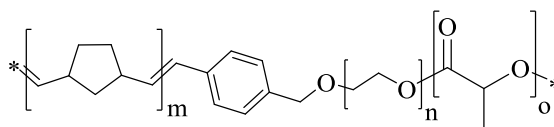
**Abbildung 5-6:** Makroinitiatoren zur Kombination von ROMP/ROP (links) und ROMP/ATRP (Mitte & rechts).

Zwei Äquivalente des Grubbs-Katalysators wurden mit einem Äquivalent an polymeren Linker in DCM versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Für die Kombination ROMP/ROP wurden die heterobifunktionellen, polymeren Linker an Grubbs-Katalysatoren zweiter Generation immobilisiert, für die Kombination ROMP/ATRP an Grubbs-Katalysatoren erster Generation. Der Ligandenaustausch am Ruthenium kann im Protonen-NMR über das Verschwinden des Signals der Vinylprotonen der polymeren Linker und über das Signal des Benzylidenprotons am Ruthenium nachgewiesen werden, es findet eine Verschiebung von 19.08 ppm (Grubbs-Katalysator zweiter Generation), beziehungsweise 19.09 ppm (Grubbs-Katalysator erster Generation), auf 19.03 ppm statt.<sup>[128]</sup> Am nächsten Tag erfolgte die zwei- bis dreimalige Ausfällung der dargestellten Makroinitiatoren in kaltem Diethylether, um überschüssigen Grubbs-Katalysator abzutrennen. Nach Trocknen unter HV konnten die Makroinitiatoren zur Tandempolymerisation eingesetzt werden.

**Tabelle 5-6:** Ligandenaustausch der  $\alpha,\omega$ -heterobifunktionellen, polymeren Linker an Grubbs-Katalysatoren zur Darstellung von Makroinitiatoren.

<b>Makroinitiator</b>	<b>Grubbs-Katalysator</b>	<b>Heterobifunktioneller Linker</b>
<b>M1</b>	<b>2<sup>nd</sup> Grubbs</b>	<b>L1</b> VB-PEG <sub>6600</sub> -OH
<b>M2</b>		
<b>M4</b>		
<b>M6</b>		
<b>M7</b>		
<b>M11</b>		
<b>M12</b>		
<b>M14</b>	<b>1<sup>st</sup> Grubbs</b>	<b>L14</b> VB-PEG <sub>10.000</sub> -OH
<b>M15</b>		
<b>M18</b>		
<b>M25</b>		
<b>M26</b>		
<b>M28</b>		
<b>M30</b>		
		<b>L15</b> VB-PEG <sub>1800</sub> -Br <i>i</i> B
		<b>L18</b> VB-PEG <sub>2800</sub> -Br <i>i</i> B
		<b>L25</b> VB-PNIPAM <sub>7600</sub> -Br <i>i</i> B
		<b>L26</b> VB-PNIPAM <sub>7000</sub> -Br <i>i</i> B
		<b>L28</b> VB-PNIPAM <sub>6000</sub> -Br <i>i</i> B
		<b>L30</b> VB-PNIPAM <sub>8200</sub> -Br <i>i</i> B

5.3.8. Allgemeine Synthesevorschrift zur Tandempolymerisation von Triblockterpolymeren – Kombination ROMP/ROP



**T1 - T14**

**Abbildung 5-7:** Triblockterpolymer nach simultaner Polymerisation von ROMP und ROP an einem Makroinitiator.

2-Norbornen (100 eq, 94 mg, 1 mmol) und L-Lactid (100 eq, 140 mg, 1 mmol) wurden in 12 mL THF gelöst. Der Makroinitiator 2<sup>nd</sup> Grubbs-PEG<sub>6600</sub>-OH (1 eq, 60 mg, 0.01 mmol) und SIMes (1-2 eq, 3-6 mg, 0.01-0.02 mmol) wurden separat in 3 mL THF gelöst und dann zur Monomerlösung gegeben. Die Polymerisation wurde für 15 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch die Zugabe von 0.4 mL Ethylvinylether terminiert. Das resultierende Triblockterpolymer wurde in kaltem Diethylether gefällt, abfiltriert und am HV getrocknet.

<sup>1</sup>H-NMR von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T1** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 5.36 (br d, CHCH<sub>trans</sub> and CH<sub>trans</sub>CH), 5.20 (br, CHCH<sub>cis</sub> and CH<sub>cis</sub>CH, COCHCH<sub>3</sub>), 3.60 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.81 (br, CHCH<sub>cis</sub> and CH<sub>cis</sub>CH), 2.44 (br, CHCH<sub>trans</sub>C<sub>cycl</sub> and C<sub>cycl</sub>CH<sub>trans</sub>CH), 1.80 (m, C<sub>cycl</sub>CHCH<sub>2-trans</sub>CH<sub>2</sub> and C<sub>cycl</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2-trans</sub>CH), 1.57 (br, COCHCH<sub>3</sub>), 1.35 (m, C<sub>cycl</sub>CHCH<sub>2</sub>CH), 1.02 (m, C<sub>cycl</sub>CHCH<sub>2-cis</sub>CH<sub>2</sub> and C<sub>cycl</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2-cis</sub>CH) ppm.

IR (ATR) von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA **T1**: ν = 2992, 2942, 2866, 1749, 1462, 1342, 1103, 962, 733 cm<sup>-1</sup>.

**Tabelle 5-7:** Verwendete Makroinitiatoren und Monomermengen für die Darstellung von Triblockterpolymeren durch die Kombination ROMP/ROP jeweils für 15 min bei RT.

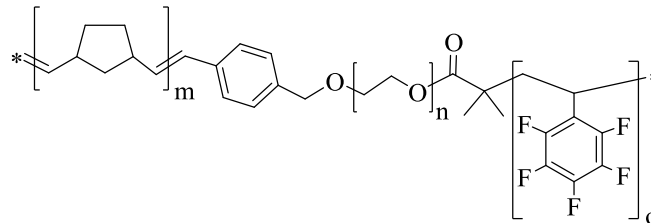
Triblockterpolymer		Makro- initiator	Monomer 1	Monomer 2
<b>T1</b>	PNB-PEG <sub>6600</sub> -PLLA	<b>M1</b>	100 eq NB	100 eq L-Lactid
<b>T2</b>		<b>M2</b>	100 eq NB	100 eq L-Lactid
<b>T3</b>			85 eq NB	90 eq L-Lactid
<b>T4</b>		<b>M4</b>	130 eq NB	100 eq L-Lactid
<b>T5</b>			150 eq NB	100 eq L-Lactid
<b>T6</b>		<b>M6</b>	100 eq NB	100 eq L-Lactid
<b>T7</b>		<b>M7</b>	100 eq NB	100 eq L-Lactid
<b>T8</b>			150 eq NB	150 eq L-Lactid
<b>T9</b>	POct-PEG <sub>6600</sub> -PLLA		100 eq cOct	100 eq L-Lactid
<b>T10</b>			150 eq cOct	150 eq L-Lactid
<b>T11</b>	PNB-PEG <sub>2400</sub> -PLLA	<b>M11</b>	120 eq NB	100 eq L-Lactid
<b>T12</b>	PNB-PEG <sub>2400</sub> -PGA	<b>M12</b>	150 eq NB	150 eq Glycolid
<b>T13</b>	POct-PEG <sub>2400</sub> -PGA		150 eq cOct	150 eq Glycolid
<b>T14</b>	PNB-PEG <sub>10.000</sub> -PLLA	<b>M14</b>	100 eq NB	100 eq L-Lactid
<b>D14-1</b>	PNB-PEG <sub>10.000</sub>		100 eq NB	—
<b>D14-2</b>	PEG <sub>10.000</sub> -PLLA		—	100 eq L-Lactid

**Tabelle 5-8:** Charakterisierung der dargestellten Triblockterpolymere durch die Kombination ROMP/ROP, GPC-Daten wurden gemessen in THF gegen PS-Standards.

Triblockterpolymer		<b>m</b> [g]	<b>M<sub>n</sub></b> [g·mol <sup>-1</sup> ]	<b>M<sub>w</sub></b> [g·mol <sup>-1</sup> ]	<b>PDI</b>
<b>T1</b>	PNB-PEG <sub>6600</sub> -PLLA	0.115	16 500 <sup>a)</sup>	91 600 <sup>a)</sup>	5.5 <sup>a)</sup>
<b>T2</b>		0.100	61 000	132 000	2.2
<b>T3</b>		0.092	—	—	—
<b>T4</b>		0.060	290 000	547 000	1.9
<b>T5</b>		0.500	46 200	114 000	2.5
<b>T6</b>		0.152	78 700	122 700	1.6
<b>T7</b>		0.030	—	—	—
<b>T8</b>		0.400	105 000	185 000	1.7
<b>T9</b>	POct-PEG <sub>6600</sub> -PLLA	0.045	—	—	—
<b>T10</b>		0.290	82 300	137 000	1.7
<b>T11</b>	PNB-PEG <sub>2400</sub> -PLLA	0.410	129 000	386 000	3.0
<b>T12</b>	PNB-PEG <sub>2400</sub> -PGA	0.442	186 200	323 500	1.7
<b>T13</b>	POct-PEG <sub>2400</sub> -PGA	0.483	70 800	140 500	2.0
<b>T14</b>	PNB-PEG <sub>10.000</sub> -PLLA	0.161	103 300	223 000	2.2
<b>D14-1</b>	PNB-PEG <sub>10.000</sub>	0.137	56 300	120 000	2.1
<b>D14-2</b>	PEG <sub>10.000</sub> -PLLA	0.088	10 300	10 800	1.1

<sup>a)</sup> gemessen in Toluol gegen PS-Standards.

5.3.9. Allgemeine Synthesevorschrift zur Tandempolymerisation von Triblockterpolymeren – Kombination ROMP/ATRP



**T15 - T30**

**Abbildung 5-8:** Triblockterpolymer nach simultaner Polymerisation von ROMP und ATRP an einem Makroinitiator.

2-Norbornen (100 eq, 527 mg, 5.6 mmol) und Pentafluorstyrol (100 eq, 0.78 mL, 5.6 mmol) wurden in 12 mL THF gelöst und durch zwei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast. Der Makroinitiator 1<sup>st</sup> Grubbs-PEG<sub>2800</sub>-Br<sub>i</sub>B (1 eq, 200 mg, 0.056 mmol) wurde separat in 3 mL THF gelöst und dann zur Monomerlösung gegeben. Nach einem weiteren *freeze-pump-thaw*-Zyklus zum Entgasen wurde die Polymerisation für 72 h bei 55°C gerührt (85°C, wenn Toluol als Lösungsmittel verwendet wurde) und anschließend durch die Zugabe von 0.4 mL Ethylvinylether terminiert. Das resultierende Triblockterpolymer wurde in kaltem Diethylether gefällt, abfiltriert und am HV getrocknet.

<sup>1</sup>H-NMR von PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS **T23** (700 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 5.35 (br d, CHCH<sub>trans</sub> and CH<sub>trans</sub>CH), 5.20 (br, CHCH<sub>cis</sub> and CH<sub>cis</sub>CH), 3.60 (m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.79 (br, CHCH<sub>cis</sub> and CH<sub>cis</sub>CH), 2.70 (schwach br, CH<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 2.43 (br, CHCH<sub>trans</sub>C<sub>cycl</sub> and C<sub>cycl</sub>C<sub>trans</sub>CH), 2.13 (schwach br, CH<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 1.99 (br, CH<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 1.84 (m, C<sub>cycl</sub>CHCH<sub>2-trans</sub>CH<sub>2</sub> and C<sub>cycl</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2-trans</sub>CH), 1.35 (m, C<sub>cycl</sub>CHCH<sub>2</sub>CH), 1.05 (m, C<sub>cycl</sub>CHCH<sub>2-cis</sub>CH<sub>2</sub> and C<sub>cycl</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2-cis</sub>CH) ppm.

<sup>19</sup>F-NMR von PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS **T23** (658 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -143.4 (C<sub>6</sub>F<sub>5-ortho</sub>), -155.3 (C<sub>6</sub>F<sub>5-para</sub>), -162.1 (C<sub>6</sub>F<sub>5-meta</sub>) ppm.

IR (ATR) von PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS **T23**: ν = 2945, 2862, 1723, 1524, 1499, 1466, 1445, 1345, 1109, 965, 842, 740 cm<sup>-1</sup>.

**Tabelle 5-9:** Verwendete Makroinitiatoren, Monomermengen und Lösungsmittel für die Darstellung von Triblockterpolymeren durch die Kombination ROMP/ATRP bei unterschiedlicher Reaktionsdauer.

Triblockterpolymer		Makro-initiator	Monomer 1	Monomer 2	Rkt-zeit	LM	
<b>T15</b>	POct-PEG <sub>1800</sub> -PPFS	<b>M15</b>	60 eq cOct	60 eq PFS	50 h	THF	
<b>T16</b>			40 eq cOct	40 eq PFS	50 h	THF	
<b>T17</b>			100 eq cOct	100 eq PFS	111 h	THF	
<b>T18</b>	POct-PEG <sub>2800</sub> -PPFS	<b>M18</b>	150 eq cOct	150 eq PFS	48 h	Tol.	
<b>T19</b>	PNB-PEG <sub>2800</sub> -PPFS		100 eq NB	100 eq PFS	72 h	THF	
<b>T20</b>			200 eq NB	200 eq PFS	72 h	THF	
<b>T21</b>			100 eq NB	100 eq PFS	48 h	Tol.	
<b>T22</b>			150 eq NB	150 eq PFS	48 h	Tol.	
<b>T23</b>			100 eq NB	100 eq PFS	72 h	THF	
<b>D23-1</b>			PNB-PEG <sub>2800</sub>	100 eq NB	—	72 h	THF
<b>D23-2</b>	PEG <sub>2800</sub> -PPFS		—	100 eq PFS	72 h	THF	
<b>T24</b>	PNB-PEG <sub>2800</sub> -PPFS		100 eq NB	100 eq PFS	72 h	THF	
<b>T25</b>	PNB-PNIPAM <sub>7600</sub> -PPFS		<b>M25</b>	160 eq NB	160 eq PFS	68 h	THF
<b>T26</b>	PNB-PNIPAM <sub>7800</sub> -PPFS		<b>M26</b>	150 eq NB	150 eq PFS	72 h	THF
<b>T27</b>	POct-PNIPAM <sub>7800</sub> -PPFS	150 eq cOct		150 eq PFS	72 h	THF	
<b>T28</b>	PNB-PNIPAM <sub>6000</sub> -PPFS	<b>M28</b>	150 eq NB	150 eq PFS	72 h	THF	
<b>T29</b>			150 eq NB	150 eq PFS	72 h	THF	
<b>T30</b>	PNB-PNIPAM <sub>8200</sub> -PPFS	<b>M30</b>	150 eq NB	150 eq PFS	72 h	THF	

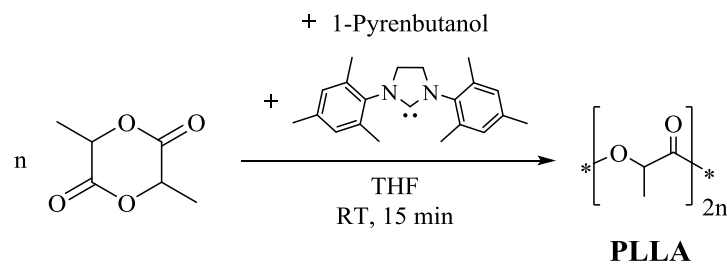


**Tabelle 5-10:** Ergebnisse der dargestellten Triblockterpolymere durch die Kombination ROMP/ATRP, GPC-Analysen gemessen in THF gegen PS-Standards.

Triblockterpolymer		m [g]	M <sub>n</sub> [g·mol <sup>-1</sup> ]	M <sub>w</sub> [g·mol <sup>-1</sup> ]	PDI
<b>T15</b>	POct-PEG <sub>1800</sub> -PPFS	0.180	386 500 <sup>a)</sup>	426 600 <sup>a)</sup>	1.1 <sup>a)</sup>
<b>T16</b>		0.175	4 000 <sup>a)</sup>	4 700 <sup>a)</sup>	1.2 <sup>a)</sup>
<b>T17</b>		0.290	5 100	11 400	2.2
<b>T18</b>	POct-PEG <sub>2800</sub> -PPFS	0.385	8 300	13 500	1.6
<b>T19</b>	PNB-PEG <sub>2800</sub> -PPFS	0.720	6 700	20 900	3.1
<b>T20</b>		1.080	18 600	37 500	2.0
<b>T21</b>		0.030	—	—	—
<b>T22</b>		0.444	7 600	30 200	4.0
<b>T23</b>		0.270	35 200	161 100	4.5
<b>D23-1</b>		PNB-PEG <sub>2800</sub>	0.320	116 500	488 200
<b>D23-2</b>	PEG <sub>2800</sub> -PPFS	0.150	11 000	12 900	1.2
<b>T24</b>	PNB-PEG <sub>2800</sub> -PPFS	0.288	41 800	55 800	1.3
<b>T25</b>	PNB-PNIPAM <sub>7600</sub> -PPFS	0.070	75 600	97 500	1.3
<b>T26</b>	PNB-PNIPAM <sub>7800</sub> -PPFS	0.110	52 200	72 000	1.4
<b>T27</b>	POct-PNIPAM <sub>7800</sub> -PPFS	0.266	—	—	—
<b>T28</b>	PNB-PNIPAM <sub>6000</sub> -PPFS	0.105	—	—	—
<b>T29</b>		0.470	84 000	123 100	1.5
<b>T30</b>	PNB-PNIPAM <sub>8200</sub> -PPFS	0.158	330 900	673 100	2.0

<sup>a)</sup> gemessen in DMF gegen PEO-Standards.

### 5.3.10. Ringöffnungspolymerisation von L-Lactid



**Schema 5-4:** Ringöffnungspolymerisation von L-Lactid mit 1-Pyrenbutanol als Initiator und dem Katalysator SIMes in THF.

8.6 mg SIMes (1 eq, 0.028 mmol) wurden mit 7.7 mg 1-Pyrenbutanol (1 eq, 0.028 mmol) in 0.8 mL THF gelöst und für 15 min gerührt. Separat wurden 400 mg L-Lactid in 2 mL THF gelöst und anschließend die Katalysator/Initiator-Lösung zu der

Monomerlösung gegeben. Nach Rühren bei RT für 15 min wurde das Polymer in 50 mL kaltem MeOH gefällt, abzentrifugiert und am HV getrocknet.

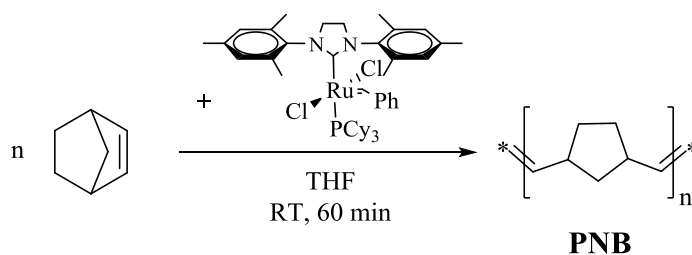
**Ausbeute:**  $m = 0.330 \text{ g}$

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 8.30\text{-}7.86$  (m, 9H, 1-Pyrenbutanol), 5.19 (q,  $\text{COCHCH}_3$ ), 1.55 (d,  $\text{COCHCH}_3$ ) ppm.

**GPC-Analyse** (THF gegen PS-Standards):  $M_n = 13\,500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M_w = 17\,500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; PDI = 1.3

$M_n$  (Endgruppenanalyse  $^1\text{H-NMR}$ ) =  $18\,800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

### 5.3.11. Ringöffnungsmetathesepolymerisation von Norbornen



**Schema 5-5:** Ringöffnungsmetathesepolymerisation von Norbornen mit einem Grubbs-Katalysator zweiter Generation bei RT für 60 min.

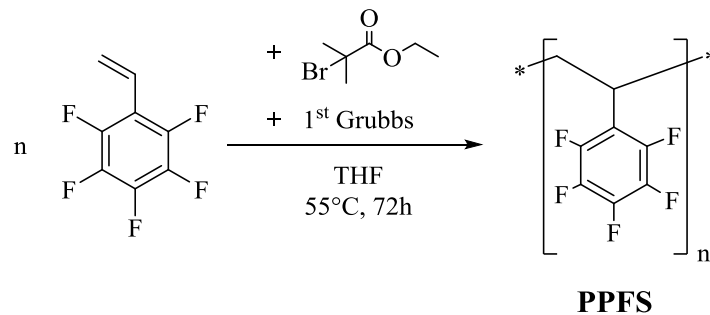
94 mg Norbornen (100 eq, 1 mmol) wurden in 20 mL THF gelöst und dann 8 mg (1 eq, 0.01 mmol) Grubbs-Katalysator zweiter Generation zugegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 60 min wurde die Polymerisation anschließend mit 0.4 mL Ethylvinylether terminiert. Das entstandene PNB wurde in MeOH gefällt, abgenutscht und am HV getrocknet.

**Ausbeute:**  $m = 0.064 \text{ g}$

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.36$  (br d,  $\text{CHCH}_{\text{trans}}$ ,  $\text{CH}_{\text{trans}}\text{CH}$ ), 5.21 (br d,  $\text{CHCH}_{\text{cis}}$ ,  $\text{CH}_{\text{cis}}\text{CH}$ ), 2.79 (br,  $\text{CHCH}_{\text{cis}}$ ,  $\text{CH}_{\text{cis}}\text{CH}$ ), 2.43 (br,  $\text{CHCH}_{\text{trans}}\text{C}_{\text{cycl}}$ ,  $\text{C}_{\text{cycl}}\text{CH}_{\text{trans}}\text{CH}$ ), 1.81 (m,  $\text{C}_{\text{cycl}}\text{CHCH}_2\text{transCH}_2$ ,  $\text{C}_{\text{cycl}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{transCH}$ ), 1.35 (br m,  $\text{C}_{\text{cycl}}\text{CHCH}_2\text{CH}$ ), 1.04 (m,  $\text{C}_{\text{cycl}}\text{CHCH}_2\text{cisCH}_2$ ,  $\text{C}_{\text{cycl}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{cisCH}$ ) ppm.

**GPC-Analyse** (THF gegen PS-Standards):  $M_n = 4\,800\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M_w = 17\,500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  
PDI = 3.6

### 5.3.12. Radikalische Atomtransferpolymerisation von Pentafluorstyrol



**Schema 5-6:** ATRP von Pentafluorstyrol mit 2-Bromisobuttersäureethylester als Initiator und einem Grubbs-Katalysator erster Generation in THF.

13.3 mg 2-Bromisobuttersäureethylester (1 eq, 0.068 mmol) und 0.92 mL Pentafluorstyrol (100 eq, 6.8 mmol) wurden in 10 mL THF gelöst und mittels drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast. Nach Zugabe von 28 mg 1<sup>st</sup> Grubbs (0.5 eq, 0.034 mmol) wurde die Lösung auf 55°C erwärmt und für 72 h gerührt. Im Anschluss erfolgte die Terminierung mit 0.4 mL Ethylvinylether. Nach Abziehen des Lösungsmittels auf ~ 2 mL mit Vakuum wurde das Polymer in kaltem Methanol gefällt, abfiltriert und am HV getrocknet.

**Ausbeute:**  $m = 0.272\text{ g}$

**<sup>1</sup>H-NMR** (700 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 4.84$  (br m, CH<sub>2</sub>), 3.77 (br m, CH<sub>2</sub>), 2.74 (schwaches m, CH<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 2.42 (schwaches m, CH<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 2.10 (schwaches m, CH<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 1.72 (schwaches m, CH<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), 1.52 (br, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.09 (s, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (658 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = -143.1$  (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-ortho), -155.3 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-para), -162.1 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-meta) ppm.

**GPC-Analyse** (THF gegen PS-Standards):  $M_n = 1\,100\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $M_w = 1\,300\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  
PDI = 1.2

$M_n$  (Endgruppenanalyse <sup>1</sup>H-NMR) = 1 150 g·mol<sup>-1</sup>

### 5.3.13. Darstellung von hohlen Silikapartikeln

Die porösen, hohlen Silikapartikel (HSPs) wurden nach bekannten Literaturangaben von [REDACTED] im AK [REDACTED] in einer Größenordnung von  $1.1 \mu\text{m} \pm 25 \text{ nm}$  (HSP 1) beziehungsweise  $850 \text{ nm} \pm 33 \text{ nm}$  (HSP 2) dargestellt.<sup>[206-207]</sup> Um hohle Partikel herstellen zu können, wurden zunächst Poly(styrol)-Templatpartikel durch Copolymerisation von Styrol und Acrylsäure synthetisiert. Ammoniumpersulfat diente dabei als Initiator in einer seifenfreien Emulsionspolymerisation, was zu Poly(styrol)-*co*-poly(acrylsäure)-Templaten mit monomodalen Partikeldurchmessern geführt hat. Die Acrylsäure fungiert als funktionelle Gruppe auf der Oberfläche der Templatpartikel, die das Wachstum der Silikananopartikel mittels einer modifizierten Stöbersynthese durch Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat (TEOS) mit Ammoniumhydroxid in Ethanol kontrolliert. Die Anzahl an Acrylsäurefunktionalitäten auf der Oberfläche der PS-Partikel beeinflusst die Anzahl an wachsenden Silikananopartikeln und die Konzentration von TEOS bestimmt die Größe der Silikananopartikel, wodurch indirekt auch die Porosität bestimmt wird. Nur bei Acrylsäurekonzentrationen  $\geq 1 \text{ gew}\%$  werden die Silikananopartikel ausreichend stark an die Oberfläche gebunden, um auch nach mehrmaligem Zentrifugieren auf der Oberfläche zu verbleiben. Anschließend konnte der Poly(styrol)-Kern mit Tetrahydrofuran herausgewaschen werden, wodurch hohle, poröse Silikapartikel mit einer monomodalen Größenverteilung erhalten wurden. Vor der weiteren Verwendung als Trägermaterial für Katalysatoren erfolgte die Trocknung bei  $300^\circ\text{C}$  unter HV.

### 5.3.14. Selektive Immobilisierung von Katalysatoren im Inneren von hohlen Silikapartikeln

Vor der Immobilisierung von Katalysatoren wurden die HSPs mit 10 mL Toluol versetzt und 2 h bei 100 rpm geschüttelt. Das überschüssige Toluol wurde vorsichtig mit einer Spritze abgezogen und die Prozedur noch zweimal wiederholt, um eventuell verbliebenes Restwasser aus den HSPs zu entfernen.

Method A

Parallel zum Suspendieren der HSPs **1** wurden 15  $\mu\text{mol}$  MCP mit 10 mg DMAO in 5 mL Toluol für 10 min voraktiviert und vorsichtig zu den in Toluol suspendierten HSPs **1** gegeben. Die Suspension wurde über Nacht bei 100 rpm geschüttelt, um durch Diffusion möglichst viel Immobilisierung im Inneren der porösen, hohlen Silikapartikel zu erreichen. Anschließend wurde die überstehende Lösung abgenommen und die HSPs dreimal vorsichtig mit 5 mL Toluol gewaschen, um überschüssigen Katalysator zu entfernen. Nach vorsichtigem Trocknen unter HV konnten die präparierten Partikel **K1** (MCP@HSP) zur Olefinpolymerisation im Gasphasenreaktor eingesetzt werden.

Method B

Die HSPs wurden nach dreimaligem Suspendieren in Toluol anschließend unter Vakuum getrocknet. Der Unterschied zu Route I lag darin, dass die HSPs vor dem Versetzen mit 5 mL aktivierter Katalysatorlösung unter Vakuum gesetzt wurden, wodurch eine bessere Diffusion der Katalysatoren ins Innere der Partikel erreicht werden sollte. Nach Zugabe der voraktivierten Katalysatorlösung (konform zu Route A) unter Vakuum wurden die HSPs für 2 h weiter unter Vakuum bei 100 rpm geschüttelt und anschließend über Nacht bei Normaldruck, um ein Verdunsten des Lösungsmittels zu verhindern. Daraufhin erfolgte die Aufreinigung ebenfalls durch dreimaliges Waschen mit jeweils 5 mL Toluol, dem Entfernen der überstehenden Lösung und vorsichtiges Trocknen unter Vakuum. Danach konnten die geträgerten, hohlen Silikapartikel zur Olefinpolymerisation im Gasphasenreaktor eingesetzt werden.

**Tabelle 5-11:** Verwendete Katalysatormengen für die Immobilisierung von MCP bzw. FI selektiv im Inneren von HSPs.

Katalysator-beladene HSPs	Katalysator	Menge HSPs	Menge Katalysator
<b>K3</b> (MCP@HSP <b>1</b> )	MCP	50 mg	45 $\mu\text{mol}$
<b>K5</b> (MCP@HSP <b>2</b> )		50 mg	15 $\mu\text{mol}$
<b>K9</b> (MCP@HSP <b>2</b> )		200 mg	60 $\mu\text{mol}$
<b>K12</b> (FI@HSP <b>2</b> )	FI	100 mg	15 $\mu\text{mol}$

### 5.3.15. Immobilisierung von zwei Katalysatoren zur Polyolefinsynthese selektiv im Inneren und außen auf hohlen Silikapartikeln

Vor der Immobilisierung von Katalysatoren wurden die HSPs **2** mit 10 mL Toluol versetzt und 2 h bei 100 rpm geschüttelt. Das überschüssige Toluol wurde vorsichtig mit einer Spritze abgezogen, die Prozedur noch zweimal wiederholt und die HSPs **2** anschließend unter Vakuum getrocknet, um eventuell verbliebenes Restwasser aus den HSPs zu entfernen. Parallel dazu wurde der erste Katalysator zur Immobilisierung im Inneren (11  $\mu\text{mol}$  FI für **KS 1**) mit 10 mg DMAO in 5 mL Toluol für 2 h voraktiviert und unter HV zu den HSPs **2** gegeben. Die Suspension wurde über Nacht bei 100 rpm geschüttelt, um durch Diffusion möglichst viel Immobilisierung im Inneren der porösen, hohlen Silikapartikel zu erreichen. Am nächsten Tag wurde die überstehende Lösung abgenommen und die HSPs dreimal vorsichtig mit 5 mL Toluol gewaschen, um überschüssigen Katalysator zu entfernen. Um die Poren der HSPs vor dem Aufbringen des zweiten Katalysators zu blockieren, wurden diese für 1 h mit 2 mL MAO-Lösung (10 gew% in Toluol) geschüttelt. Nach Abziehen der MAO-Lösung (Spritze) wurde im Anschluss daran die voraktivierte zweite Katalysatorlösung (22  $\mu\text{mol}$  MCP, 1 mL 10gew% MAO-Lsg, 5 mL Toluol für **KS 1**) zu den HSPs gegeben und die Suspension für 2 h geschüttelt. Nach zweimaligem Waschen mit je 5 mL Toluol und Trocknen unter HV konnten die so präparierten HSPs für die simultane Darstellung von Kern-Schale-Polyolefinpartikeln im Gasphasenreaktor eingesetzt werden.

**Tabelle 5-12:** Verwendete Katalysatormengen für die Immobilisierung selektiv im Inneren und außen auf HSPs **2**.

Katalysator-beladene HSPs	Katalysator innen	Katalysator außen	Menge HSPs
<b>KS 1</b> FI@HSP@MCP	11 $\mu\text{mol}$ FI	22 $\mu\text{mol}$ MCP	70 mg
<b>KS 4</b> MCP@HSP@FI	16 $\mu\text{mol}$ MCP	8 $\mu\text{mol}$ FI	50 mg

### 5.3.16. Trägern von Katalysatoren auf SiO<sub>2</sub>

1 g Silika wurden in 10 mL trockenem Toluol für 1 h suspendiert und im Anschluss daran, nach Abziehen des überstehenden Lösungsmittels, mit 5 mL Toluol und 1 mL

10 gew% MAO-Lösung bei 100 rpm geschüttelt, um Restfeuchte im Silika zu vermeiden. Die über Nacht voraktivierte Katalysatorlösung aus 0.09 mmol MCP mit 6 mL 10 gew% MAO-Lösung (**SiO<sub>2</sub> 1**) wurde zu den Silikapartikeln gegeben und die Suspension für 3 h bei 100 rpm und RT geschüttelt. Danach wurde das Lösungsmittel über eine Fritte abgesaugt, die Partikel dreimal mit je 30 mL Toluol gewaschen und über Nacht am HV getrocknet.

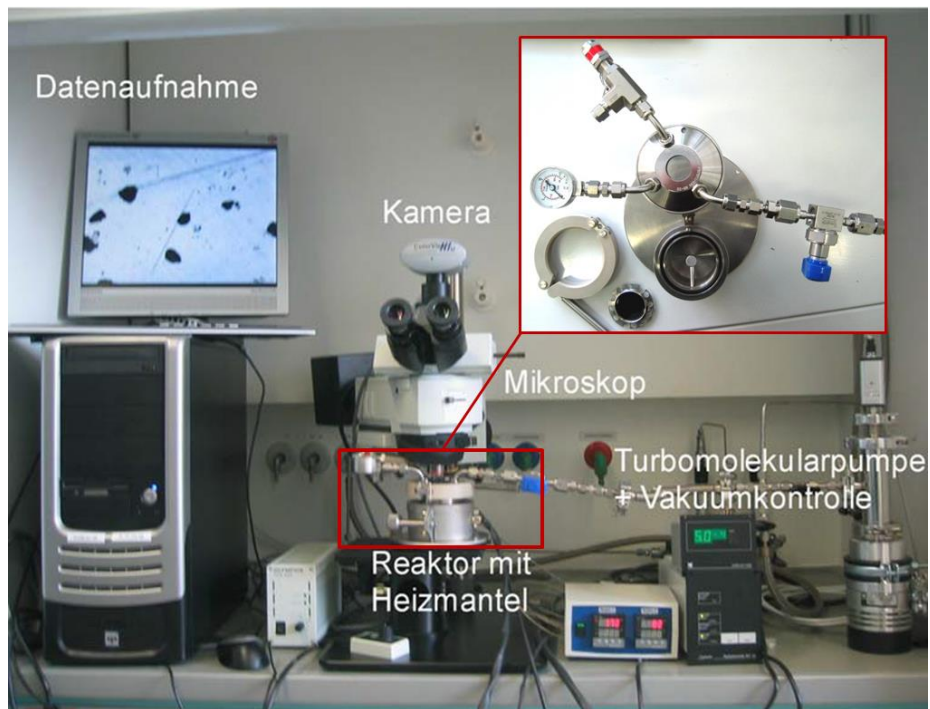
**Tabelle 5-13:** Verwendete Katalysatormengen für die Immobilisierung auf Silikapartikeln.

<b>Katalysator-beladenes Silika</b>	<b>Katalysator</b>	<b>Menge Silika</b>	<b>Menge Katalysator</b>
<b>SiO<sub>2</sub> 1</b>	MCP	1 g	0.09 mmol
<b>SiO<sub>2</sub> 2</b>	EBI	1 g	0.07 mmol
<b>SiO<sub>2</sub> 3</b>	CoCl <sub>2</sub> N <sup>2Th</sup>	300 mg	0.02 mmol

### 5.3.17. Typische Polymerisation von Olefinen im Gasphasenreaktor

#### Selektiv im Inneren der HSPs immobilisierte Metallocenkatalysatoren

Für alle Polymerisationen in der Gasphase kam ein Gasphasenreaktor der Firma *Premex Reactor GmbH* zum Einsatz. Der Boden des Gasphasenreaktors (siehe eingefügtes kleines Bild in Abbildung 5-9) wurde in der Glovebox mit DMAO und weiteren *Scavengern* beladen, um das verwendete Ethen aufzureinigen. Die mit Katalysator/DMAO-beladenen HSPs wurden auf eine mit Silber beschichtete Platte des Gasphasenreaktors gegeben. So konnte das Wachstum der Partikel per Videomikroskopie verfolgt werden. Zusätzlich wurde bei einigen Polymerisationen eine Glasampulle mit einer definierten Menge an Katalysator/DMAO-HSPs am Boden des Gasphasenreaktors platziert, um die Olefinpolymerisation gravimetrisch verfolgen zu können.



**Abbildung 5-9:** Experimenteller Aufbau der Videomikroskopie und des Gasphasenreaktors.

Außerhalb der Glovebox wurde der Reaktor an eine Vakuumlíne mit interner Ethenversorgung angeschlossen und die Líne unter Vakuum für 4 h bei 300°C ausgeheizt. Der Reaktor wurde vor dem Start der Polymerisation auf die gewünschte Temperatur gebracht und anschließend mit 3 bar Ethen gesättigt. Die Polymerisation wurde durch Ablassen des Ethendrucks terminiert und der Reaktor danach zurück in die Glovebox transferiert.

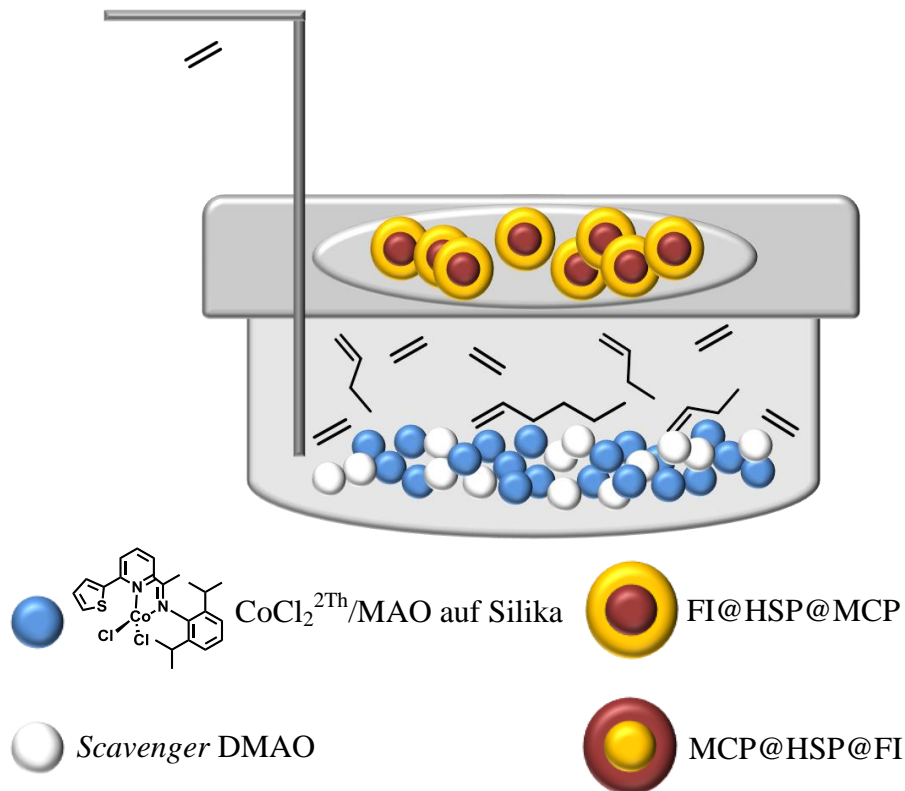


**Tabelle 5-14:** Durch unterschiedliche Träger dargestellte Poly(ethen)-Partikel bei diversen Reaktionstemperaturen und -zeiten.

Poly(ethen)	verwendeter Träger	Reaktionsdauer	Reaktions-temperatur	Produktivität [ $g_{PE} \cdot g_{HSP}^{-1} \cdot h^{-1}$ ]	$T_m$
PK 1	K1	60 min	40°C	—	—
PK 2		90 min	40°C	—	—
PK 3	K3	60 min	40°C	—	—
PK 4		60 min	40°C	—	—
PK 5	K5	60 min	60°C	—	—
PK 6		60 min	60°C	7.0	139°C
PK 7		30 min	60°C	7.0	136°C
PK 8		90 min	60°C	5.0	137°C
PK 9	K9	60 min	60°C	1.7	—
PK 10		60 min	60°C	3.7	—
PK 11		60 min	60°C	1.5	—
PK 12	K12	60 min	60°C	1.3	—
PK 13		60 min	60°C	1.5	—
PSiO <sub>2</sub> 1	SiO <sub>2</sub> 1	60 min	40°C	—	—
PSiO <sub>2</sub> 2	SiO <sub>2</sub> 2	60 min	40°C	—	—

### Kern-Schale-Polyolefinpartikel

Für die Darstellung der Kern-Schale-Polyolefinpartikel wurde der Reaktor am Boden mit DMAO als *Scavenger* und dem auf Silika geträgerten Cobalt-Katalysator (**SiO<sub>2</sub> 3**) zur Darstellung von höheren  $\alpha$ -Olefinen beladen. Somit wurde sichergestellt, dass aus einem Monomer-*feed* neben Ethen auch 1-Buten oder 1-Hexen für die Darstellung von LLDPE zur Verfügung standen. Die HSPs mit den darauf geträgerten Katalysatoren MCP und FI wurden auf der Silberplatte im oberen Teil des Gasphasenreaktors platziert und polymerisierten simultan in einem Schritt Kern-Schale-Poly(ethen)-Partikel, bestehend aus UHMWPE im Kern und LLDPE in der Schale (FI@HSP@MCP, **KS 1**), beziehungsweise LLDPE im Kern und UHMWPE in der Schale (MCP@HSP@FI, **KS 4**).



**Abbildung 5-10:** Schematische Darstellung des beladenen Gasphasenreaktors zur Darstellung von Kern-Schale-Polyolefinpartikeln.

Simultane Polymerisationen fanden für die Kern-Schale-Partikel bei 60°C und 3 bar Ethendruck statt. Terminierung erfolgte nach den jeweils gewählten Polymerisationszeiten von 5, 30 oder 60 Minuten durch Ablassen des Ethendrucks.

**Tabelle 5-15:** Dargestellte Kern-Schale-Polyolefinpartikel und zugehörige Produktivitäten (kombiniert) der Katalysatoren.

Kern-Schale Poly(ethen)	verwendeter Träger	Reaktionsdauer	Produktivität [ $g_{PE} \cdot g_{HSP}^{-1} \cdot h^{-1}$ ]	$T_m$ [°C]
PKS 1	KS 1	60 min	30	137
PKS 2		30 min	10	133
PKS 3		5 min	22	—
PKS 4	KS 4	60 min	8	132
PKS 5		30 min	32	137
PKS 6		5 min	22	—

#### 5.4. Literaturangaben zum experimentellen Teil

- [230] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [231] Z. Zhou, R. Kummerle, X. Qiu, D. Redwine, R. Cong, A. Taha, D. Baugh, B. Winniford, *J Magn Reson* **2007**, *187*, 225-233.
- [232] A. W. Jackson, C. Stakes, D. A. Fulton, *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 2500-2511.
- [233] O. Soula, A. Guyot, *Langmuir* **1999**, *15*, 7956-7962.
- [234] A. Mandoli, D. Pini, M. Fiori, P. Salvadori, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 1271-1282.



## 6. Beschriftungsverzeichnis

### 6.1. Abbildungen

Abbildung 1-1: Mengenanteile der unterschiedlichen Kunststoffe am europäischen Kunststoffbedarf im Jahr 2014. <sup>[8]</sup> .....	1
Abbildung 1-2: Vergleich einer breiteren Molekulargewichtsverteilung für eine klassische, radikalische Polymerisation und einer engen Molekulargewichtsverteilung einer lebenden radikalischen Polymerisation (links). Entwicklung des Molekulargewichts mit zunehmenden Umsatz für eine freie radikalische Polymerisation (- - -) und eine lebende radikalische Polymerisation (—) (rechts). <sup>[21]</sup> .....	3
Abbildung 1-3: Graphische Darstellung des Verlaufs des mittleren Polymerisationsgrads bei zunehmendem Umsatz. <sup>[24]</sup> .....	4
Abbildung 1-4: Unterschiedliche Verknüpfungen bei Blockpolymeren: a) lineares Diblockcopolymer, b) Pfropfcopolymer, c) (AB) <sub>3</sub> -Sternblockcopolymer, d) ABC-heteroarm-Sternblockterpolymer, e) ABA-Triblockcopolymer, f) ABC-Triblockterpolymer. ....	5
Abbildung 1-5: Graphische Darstellung von oberer (LCST) und unterer (UCST) Mischungslücke, wobei jeweils der Übergang eines 1-Phasengebiets in ein 2-Phasengebiet stattfindet. ....	9
Abbildung 1-6: Einsatzmöglichkeiten von Blockpolymeren in verschiedenen Anwendungsbereichen. <sup>[67]</sup> .....	10
Abbildung 1-7: Strukturen der unterschiedlichen Poly(ethen)-Modifikationen mit variierender Dichte. ....	11
Abbildung 1-8: Strukturen der unterschiedlichen Poly(propen)-Modifikationen mit variierender Taktizität, isotaktisches PP (links), syndiotaktisches PP (Mitte) und ataktisches PP (rechts).....	11
Abbildung 1-9: Struktur eines Metallocenkatalysators.....	12
Abbildung 1-10: Metallocenkatalysiert hergestellte PE-Partikel. Homogen, ohne Träger (links) und heterogen polymerisiert mit einheitlicher Größenverteilung und höherer Schüttdichte (rechts).....	13
Abbildung 2-1: Modifizierter Grubbs-Katalysator zur Darstellung eines Poly(butadien)- <i>b</i> -Poly(methylmethacrylat). ....	22
Abbildung 2-2: Schema einer Eintopfsynthese zum Triblockterpolymer und Selbstorganisation. ....	25

Abbildung 2-3: Tandempolymerisation an einem kurzen Linker mit Katalysator- und Initiatorfunktionalitäten zur Darstellung von AB-Diblockcopolymeren. ....	27
Abbildung 2-4: Beispiele für unterschiedliche Katalysatoren zur Olefinmetathese: a) Schrock-Katalysator, dann folgen Grubbs-Katalysatoren b) erster, c) zweiter und d) dritter Generation und e) ein Hoveyda-Grubbs-Katalysator zweiter Generation. ....	29
Abbildung 2-5: $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 2 <sup>nd</sup> Grubbs + SIMes direkt zu Beginn (schwarz) und nach 90 min (rot) in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ bei 500 MHz. ....	32
Abbildung 2-6: Ausschnitte der Protonenspektren von 2 <sup>nd</sup> Grubbs + SIMes über einen Zeitraum von 90 min in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ bei 500 MHz. Die Spektren zeigen einen signifikanten Peakshift von 4.42 nach 4.44 ppm auf. ....	33
Abbildung 2-7: Mittels ROP, ROMP und ATRP dargestellte Homopolymere PLLA, PNB und PPFS. ....	34
Abbildung 2-8: $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der dargestellten Homopolymere PLLA (300 MHz in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , blau), PNB (300 MHz in $\text{CDCl}_3$ , rot) und PPFS (700 MHz in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , grün), wobei die Verschiebungen mit den jeweils zugehörigen Protonen in den Homopolymeren gekennzeichnet sind. Der mit einem Stern gekennzeichnete Peak deklariert das jeweilige zur Kalibrierung verwendete Lösungsmittel. ....	36
Abbildung 2-9: IR-Spektren der dargestellten Homopolymere mit charakteristischen Schwingungen für PLLA ( $\cdot\cdot\cdot$ ), PNB (- - -) und PPFS (—). ....	37
Abbildung 2-10: Bifunktionaler Katalysator/Initiator I1 zur simultanen Kombination von ROMP und ROP. ....	39
Abbildung 2-11: DOSY-Spektrum von D2 in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (500 MHz). Der rot umrandete Bereich umfasst die Signale der beiden Polymerblöcke, die eine gleiche Diffusionskonstante aufweisen, wodurch ihre kovalente Verknüpfung bestätigt wird. ....	41
Abbildung 2-12: Normierte IR-Spektren der Diblockcopolymeren D1 (schwarz), D2 (türkis) und D3 (orange). Die Signale zeigen deutliche Peaküberschneidungen bei den PNB- und PLLA-Blöcken und sind jeweils mit einem * markiert. Zusätzlich zeigt der orange Pfeil eine charakteristische Deformationsschwingung für den PGA-Block von D3. ....	42
Abbildung 2-13: TGA-Kurven der Diblockcopolymeren D1 (schwarz), D2 (türkis) und D3 (orange), gemessen unter $\text{N}_2$ -Atmosphäre bei einer Heizrate von $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . ....	43
Abbildung 2-14: AFM-Aufnahmen von PNB-PLLA D1, aufgetropft auf Siliziumwafer aus Toluol, mit einer durchschnittlichen Mizellgröße von a) $25 \pm 8\text{ nm}$ (Phasenbild) und b) $26 \pm 3\text{ nm}$ (Topographie), sowie von PNB-PLLA D2 c) Elastizitätsmodul und d) Adhäsion verschiedener Bereiche. ....	45
Abbildung 2-15: Komplexe I4 und I7 für die simultane Kombination von ROMP/ATRP. ....	48

Abbildung 2-16: DOSY-Spektrum von POct-PMMA D4 in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> bei 500 MHz. Die rote Umrandung markiert denselben Diffusionskoeffizienten für beide Polymerblöcke. ....	50
Abbildung 2-17: DOSY-Spektrum von POct-PPFS D5 in CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (500 MHz). Es wird ein Diffusionskoeffizient für die beiden Polymerblöcke gefunden, was mit der rot markierten Fläche gezeigt wird. ....	52
Abbildung 2-18: IR-Spektren von POct-PMMA D4 (schwarz) und POct-PPFS D6 (türkis). Die Signale zeigen deutliche Peaküberschneidungen bei den POct-Blöcken und sind jeweils mit einem * markiert. Zusätzlich zeigen die schwarzen Pfeile Charakteristika des PMMA-Blocks von D4 sowie die türkisen Pfeile typische Schwingungen des PPFS-Blocks von D6. ....	53
Abbildung 2-19: TGA-Kurven von POct-PMMA D4 (schwarz) und POct-PPFS D6 (türkis), gemessen unter N <sub>2</sub> -Atmosphäre bei einer Heizrate von 10 K·min <sup>-1</sup> . ....	54
Abbildung 2-20: AFM-Aufnahmen von POct-PPFS D6 als a) Topographie und b) Phasenbild. ....	55
Abbildung 2-21: Tandempolymerisation an einem heterobifunktionellen, polymeren Linker mit Katalysator- und Initiatorfunktionalitäten zur Darstellung von ABC-Triblockterpolymeren. ....	57
Abbildung 2-22: Schema zur Tandempolymerisation von 2-Norbornen mittels ROMP und L-Lactid mittels ROP an einem heterobifunktionellen PEG-Makroinitiator. ....	58
Abbildung 2-23: Schema der Tandempolymerisation von 2-Norbornen via ROMP und Pentafluorstyrol mittels ATRP an einem PEG-Makroinitiator. ....	59
Abbildung 2-24: DOSY-Spektrum von MeO-PEG <sub>550</sub> -OH-initiiertem PLLA in CDCl <sub>3</sub> bei 700 MHz. An Hand der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten ist deutlich zu erkennen, dass die beiden Blöcke PEG (orangefarbene Linie) und PLLA (grüne Linie) nicht kovalent aneinander hängen. ....	61
Abbildung 2-25: DOSY-Spektrum (700 MHz in CDCl <sub>3</sub> ) von PEG-PLLA nach der Initiierung mit Dodecaethylenglykol. Der rot umrandete Bereich beinhaltet die Signale der beiden Polymerblöcke, die die gleiche Diffusionskonstante aufweisen. ....	61
Abbildung 2-26: 2 <sup>nd</sup> Grubbs-PEG-OH Makroinitiatoren zur gleichzeitigen Kombination von ROMP und ROP. ....	68
Abbildung 2-27: GPC-Kurven der Triblockterpolymere PNB-PEG <sub>6600</sub> -PLLA T6 und T8, gemessen in THF gegen PS-Standards im Vergleich zum verwendeten PEG-Linker L1 (grün). Mit steigenden Monomeräquivalenten während der Synthese nimmt das Molekulargewicht stetig zu; T6 mit jeweils 100 eq NB/L-Lactid (schwarz) und T8 mit 150 eq NB/L-Lactid (türkis). ....	71

- Abbildung 2-28:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA T5 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 700 MHz. Die Signale sind eindeutig dem PNB- und dem PEG-Block zuzuordnen, Verschiebungen von PLLA werden größtenteils überlagert. .... 72
- Abbildung 2-29:  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum von T5 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 700 MHz. Die rot markierten Bereiche zeigen die skalaren  $^3\text{J}$ -Kopplungen des PLLA-Blocks. .... 73
- Abbildung 2-30: DOSY-Spektrum von T5 in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 700 MHz. Alle Signale des Triblockterpolymers weisen die gleichen Diffusionskoeffizienten auf (rote Markierung), was die kovalente Verknüpfung der Blöcke untereinander beweist. 74
- Abbildung 2-31: DOSY-Spektren in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 700 MHz von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA a) T6 und b) T8. Die roten Linien zeigen jeweils das entstandene Triblockterpolymer (—), die gestrichelten roten Linien die Nebenprodukte (- - -). .... 75
- Abbildung 2-32: IR-Spektren von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA T4 (schwarz), POct-PEG<sub>6600</sub>-PLLA T10 (türkis) und PNB-PEG<sub>2400</sub>-PGA T12 (orange). .... 76
- Abbildung 2-33: HPLC-Chromatogramme von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA T5 (schwarz) und PNB-PEG<sub>2400</sub>-PLLA T11 (türkis) im Vergleich zu den Homopolymeren PNB (rot), PEG (grün) und PLLA (blau), gemessen in einem THF : Wasser-Gradienten von 70 : 30 – 100 : 0. Die stetig ansteigende Basislinie ist auf den Gradienten zurückzuführen. .... 77
- Abbildung 2-34: HPLC-Chromatogramme von PNB-PEG<sub>10.000</sub>-PLLA T14 (schwarz), PNB-PEG<sub>10.000</sub> D14-1 (türkis) und PEG<sub>10.000</sub>-PLLA D14-2 (orange) im Vergleich zu den Homopolymeren PNB (rot), PEG (grün) und PLLA (blau), gemessen in einem THF : Wasser-Gradienten von 20 : 80 – 40 : 60 – 100 : 0. Die Pfeile zeigen jeweils die Hauptsignale außerhalb der Systempeaks an. .... 78
- Abbildung 2-35: Thermische Analysen der Triblockterpolymere T1 (schwarz), T5 (türkis) und T13 (orange). a) TGA-Kurven gemessen in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre mit einer Heizrate von  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  und b) zweite DSC-Heizkurven bei einer Standardkühl- und -heizrate von  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . .... 79
- Abbildung 2-36: Thermische Analysen von PNB-PEG<sub>10.000</sub>-PLLA T14 (schwarz) im Vergleich mit dem korrespondierenden Diblockcopolymer PNB-PEG<sub>10.000</sub> D14-1 (türkis). a) TGA-Kurven gemessen in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre mit einer Heizrate von  $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  (T14) bzw.  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  (D14-1) und b) zweite DSC-Heizkurven bei einer Heizrate von  $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  und einer Abkühlrate von  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . .... 81
- Abbildung 2-37: Ergebnisse der DMA von a) T5 und b) T13. Es sind die Module  $G'$  (schwarz) und  $G''$  (rot) sowie der Verlustfaktor  $\tan\delta$  (blau) in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt. .... 82



- Abbildung 2-38: Röntgenstrukturanalyse des Triblockterpolymers PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA T5 (schwarz) im Vergleich mit dem verwendeten PEG-Linker VB-PEG<sub>6600</sub>-OH L1 (grün). ..... 84
- Abbildung 2-39: Schema der Selbstanordnung des Triblockterpolymers PNB-PEG-PLLA in Wasser. .... 87
- Abbildung 2-40: REM-Aufnahmen der Mizellen von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA T1 nach Auftropfen auf Siliziumwafer aus H<sub>2</sub>O. .... 88
- Abbildung 2-41: REM-Aufnahmen der Mizellen von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA T5, aufgetropft aus H<sub>2</sub>O auf Siliziumwafer. .... 89
- Abbildung 2-42: AFM-Aufnahmen von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA T1 nach Auftropfen aus Toluol auf Siliziumwafer. a) und b) Deformation und c) Adhäsion. d) Topographie nach Altern bei 120°C für zwölf Stunden. Die rot markierten Bereiche zeigen jeweils drei phasenseparierte Polymerbereiche an..... 90
- Abbildung 2-43: AFM-Aufnahmen von T4 (PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA) nach Auftropfen aus Toluol. a) Adhäsion und b) Deformation, sowie c) und d) Adhäsions-Aufnahmen verschiedener Bereiche nach Altern für 12 Stunden bei 120°C. .... 91
- Abbildung 2-44: AFM-Aufnahmen der a) Topographie von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA T7 und b) Topographie von PNB-PEG<sub>6600</sub>-PLLA T8. c) Phasenbild von POct-PEG<sub>6600</sub>-PLLA T10 und d) Phasenbild von POct-PEG<sub>2400</sub>-PGA T13. In allen Aufnahmen ist eine deutliche Phasenseparation der drei unterschiedlichen Polymerblöcke erkennbar. 92
- Abbildung 2-45: 1<sup>st</sup> Grubbs-Polymer-BriB Makroinitiatoren zur gleichzeitigen Kombination von ROMP und ATRP mit PEG-Linker (links) und PNIPAM-Linker (rechts). .... 95
- Abbildung 2-46: GPC-Kurven der Triblockterpolymere PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS, gemessen in THF gegen PS-Standards im Vergleich zum verwendeten PEG-Linker L18 (grün). Mit steigenden Monomeräquivalenten während der Synthese nimmt das Molekulargewicht stetig zu; T19 mit 100 eq NB/PFS (schwarz), T22 mit 150 eq NB/PFS (orange) und T20 mit je 200 eq NB/PFS (türkis). .... 99
- Abbildung 2-47: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS T20 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 500 MHz. Die Verschiebungen des PNB- und PEG-Blocks sind deutlich nachweisbar, die Verschiebungen des PPFS-Rückgrats sind größtenteils überlagert. Der mit einem Stern gekennzeichnete Peak deklariert das verwendete Lösungsmittel..... 100
- Abbildung 2-48: <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von T20 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 470 MHz. Es sind die Verschiebungen des PPFS-Blocks mit den Fluorsignalen am Benzolring in *ortho*-, *para*- und *meta*-Position mit den Integralverhältnissen ~2 : 1 : 2 ersichtlich..... 101
- Abbildung 2-49: DOSY-Spektrum von T20 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 500 MHz. Alle Signale des Triblockterpolymers weisen die gleichen Diffusionskoeffizienten auf (rote Umrandung), was die kovalente Verknüpfung der Blöcke untereinander beweist.

- Als Nebenprodukt ist bei der Tandempolymerisation von T20 das Diblockcopolymer PEG-PPFS (- - -) mit ähnlichem Molekulargewicht in geringen Mengen entstanden, das Signal des Diffusionskoeffizienten weist nur eine geringe Intensität auf. .... 102
- Abbildung 2-50: IR-Spektren der dargestellten Triblockterpolymere POct-PEG<sub>1800</sub>-PPFS T17 (schwarz) und PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS T19 (türkis). Die grünen Pfeile markieren charakteristische Schwingungen der PPFS-Blöcke, der schwarze Pfeil Ether-Streckschwingungen der PEG-Blöcke und der Asterisk die zusätzliche =CH Streckschwingung des POct-Blocks von T17..... 103
- Abbildung 2-51: Thermische Analysen der Triblockterpolymere T17 (schwarz), T18 (türkis), T19 (orange) und T20 (violett). a) TGA-Kurven gemessen in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit einer Heizrate von 10 K·min<sup>-1</sup> und b) zweite DSC-Heizkurven bei einer Standardkühl- und -heizrate von 20 K·min<sup>-1</sup> (T17, T19) bzw. einer Heizrate von 20 K·min<sup>-1</sup> und einer Abkühlrate von 5 K·min<sup>-1</sup> (T18, T20)..... 104
- Abbildung 2-52: Thermische Analysen von PNB-PEG<sub>10.000</sub>-PPFS T24 (schwarz) im Vergleich mit den korrespondierenden Diblockcopolymeren PNB-PEG<sub>10.000</sub> D23-1 (türkis) und PEG<sub>10.000</sub>-PPFS D23-2 (orange). a) TGA-Kurven gemessen in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit einer Heizrate von 1 K·min<sup>-1</sup> (T24 & D23-1) bzw. 10 K·min<sup>-1</sup> (D23-2) und b) zweite DSC-Heizkurven bei einer Heizrate von 20 K·min<sup>-1</sup> und einer Abkühlrate von 5 K·min<sup>-1</sup> (T24 & D23-1) bzw. 10 K·min<sup>-1</sup> (D23-2). Der Ausschnitt (rot) zeigt den T<sub>g</sub> von D23-1 im vergrößerten Bereich zwischen 38-48°C..... 105
- Abbildung 2-53: Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse von a) T18, b) T20, c) D23-1 und d) D23-2. Es sind jeweils die Module G' (schwarz) und G'' (rot) sowie der Verlustfaktor tanδ (blau) gezeigt. .... 106
- Abbildung 2-54: Röntgenstrukturanalyse des Triblockterpolymers PNB-PEG<sub>2800</sub>-PPFS T24 (schwarz) und des korrespondierenden Diblockcopolymers PNB-PEG<sub>2800</sub> D23-1 (türkis) im Vergleich mit dem verwendeten PEG-Linker VB-PEG<sub>2800</sub>-Br<sub>i</sub>B L18 (grün). .... 107
- Abbildung 2-55: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von PNB-PNIPAM<sub>6000</sub>-PPFS T28 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 700 MHz. Auf Grund der Überschneidungen der Verschiebungen des PNB- und des PNIPAM-Blocks ist keine Integration möglich, die Signale des PPFS-Rückgrats werden größtenteils überlagert. Der Asterisk deklariert dabei das verwendete Lösungsmittel..... 111
- Abbildung 2-56: <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-COSY-Spektrum von PNB-PNIPAM<sub>6000</sub>-PPFS T28 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 700 MHz. Die rot umrandeten Bereiche zeigen die skalaren <sup>3</sup>J-Kopplungen des PNB-Blocks, die grün umrandeten Bereiche die Kopplungen des PPFS-Rückgrats und die orange umrandeten Bereiche die des PNIPAM-Blocks. .... 112

Abbildung 2-57: $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von T28 in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ bei 658 MHz. Es sind die Verschiebungen des PPFS-Blocks mit den Fluorsignalen am Benzolring in <i>ortho</i> -, <i>para</i> - und <i>meta</i> -Position mit den Integralverhältnissen $\sim 2 : 1 : 2$ ersichtlich.....	113
Abbildung 2-58: DOSY-Spektrum von PNB-PNIPAM <sub>6000</sub> -PPFS T28 in $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ bei 700 MHz. Darin ist die kovalente Verbindung aller drei Polymerblöcke zu sehen (rote Umrandung), sowie das als Nebenprodukt entstandene PNB-Homopolymer (- - -). .....	114
Abbildung 2-59: IR-Spektren von PNB-PNIPAM <sub>7800</sub> -PPFS T26 (schwarz) und POct-PNIPAM <sub>7800</sub> -PPFS T27 (türkis). Die Pfeile zeigen jeweils die charakteristischen Schwingungen von T27 an. ....	115
Abbildung 2-60: Thermische Analysen von PNB-PNIPAM <sub>7600</sub> -PPFS T25 (schwarz), PNB-PNIPAM <sub>6000</sub> -PPFS T29 (türkis) und PNB-PNIPAM <sub>8200</sub> -PPFS T30 (orange). a) TGA-Kurven gemessen in einer $\text{N}_2$ -Atmosphäre mit einer Heizrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und b) zweite DSC-Heizkurven bei einer Heiz- und Abkühlrate von $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (T25) und einer Heizrate von $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und Abkühlrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (T29 und T30). ....	116
Abbildung 2-61: Dynamisch-mechanische Analyse von PNB-PNIPAM <sub>8200</sub> -PPFS T30. Es sind die Module $G'$ (schwarz) und $G''$ (rot) sowie der Verlustfaktor $\tan\delta$ (blau) gezeigt. ....	117
Abbildung 2-62: Röntgenstrukturanalyse des Triblockterpolymers PNB-PNIPAM <sub>8200</sub> -PPFS T30.....	118
Abbildung 2-63: AFM-Aufnahmen der Topographie von a) PNB-PEG <sub>2800</sub> -PPFS T19 (je 100 eq beider Monomere) und b) PNB-PEG <sub>2800</sub> -PPFS T22 (je 150 eq beider Monomere), sowie der Deformation von c) T19 (100 eq) und d) T22 (150 eq). ....	121
Abbildung 2-64: AFM-Aufnahmen des a) und b) Elastizitätsmodul verschiedener Bereiche von POct-PEG <sub>1800</sub> -PPFS T17; sowie c) Elastizitätsmodul und d) Adhäsion von PNB-PNIPAM <sub>7800</sub> -PPFS T26. ....	122
Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des BASF-Novolen-Prozesses. <sup>[192]</sup> .....	134
Abbildung 3-2: Metallocen-Katalysatoren zur Darstellung von <i>a</i> -PP (MCP, links) oder <i>i</i> -PP (MBI, rechts). ....	135
Abbildung 3-3: Konzept zur Darstellung von Kern-Schale-Polyolefinpartikeln mit hohlen Silikapartikeln als Trägermaterialien für Metallocenkatalysatoren.....	138
Abbildung 3-4: FI-Katalysator zur Darstellung von ultrahochmolekularem Poly(ethen) (links) und Cobalt(II)-Komplex zur Darstellung höherer $\alpha$ -Olefine aus Ethen (rechts)..	138
Abbildung 3-5: REM-Aufnahmen der a) PS-Templatpartikel und b) gewachsenen Silikananopartikel auf den PS-Templaten für die Darstellung der HSPs 1. Die PS-Templates weisen eine Größe von $1 \mu\text{m}$ auf. ....	141

Abbildung 3-6: REM-Aufnahmen von HSPs mit einem Durchmesser von a) 840 nm (HSPs 2), das kleine Bild zeigt die verwendeten PS-Templatpartikel mit einem Durchmesser von 750 nm, und b) 1.1 $\mu\text{m}$ (HSPs 1). TEM-Aufnahmen von c) HSPs 1 und d) kryo-geschnittenen HSPs 1, mit einer Wanddicke von 45 nm. ....	142
Abbildung 3-7: Graphische Darstellung der selektiven Katalysatorimmobilisierung im Inneren von HSPs und das Aufbrechen der Silikaschale durch auftretendes Polymerwachstum. <sup>[178]</sup> .....	143
Abbildung 3-8: Mit MCP@HSP beladener Gasphasenreaktor. Am Boden befinden sich <i>Scavenger</i> zur weiteren Aufreinigung des Ethengases. ....	146
Abbildung 3-9: a) und b) REM-Aufnahmen von PK 1 nach 60 min Polymerisationszeit. In b) ist das gleichmäßige Wachstum zu sehen, allerdings gibt es auch einige nicht gewachsene HSPs. ....	149
Abbildung 3-10: REM-Aufnahmen von PK 2 nach einer Polymerisationsdauer von 90 min im Gasphasenreaktor; a) zeigt relativ gleichmäßig gewachsene PE-Partikel; b) einige der HSPs behielten ihre ursprüngliche Größe bei und sind nicht gewachsen bzw. wurden bei der Probenvorbereitung oder dem Transfer zerstört. ....	150
Abbildung 3-11: REM-Aufnahmen der gleichmäßig gewachsenen PE-Partikel a) und b) PK 4 nach der Polymerisation von MCP-beladenen HSP 1 (K3) für 60 Minuten. PE-Partikel nach Polymerisation der MCP-beladenen HSP 2 (K5) für c) 30 Minuten (PK 7) und d) 90 min (PK 8). ....	151
Abbildung 3-12: Videomikroskopieaufnahmen von PK 5 während der Gasphasenpolymerisation bei 60°C und 3 bar Ethen a) zu Beginn der Reaktion und nach b) 12 min, c) 24 min, d) 36 min, e) 48 min und f) 60 min.....	152
Abbildung 3-13: DSC-Heizkurven von PK 6, PK 7 und PK 8, deren Schmelzpunkte zwischen 136-139°C liegen. ....	153
Abbildung 3-14: GPC-Kurve von PK 10 in Trichlorbenzol gegen PS-Standards. ....	154
Abbildung 3-15: FIB-geschnittene REM-Aufnahmen der dargestellten sphärischen PE-Partikel PK 4. a) Übersicht über die einheitlich gewachsenen PE-Partikel mit gleichmäßiger Größenverteilung vor dem Schnitt, b) und c) Querschnitt der einzelnen Partikel mit einem Durchmesser um 3 $\mu\text{m}$ . d) Querschnitt durch mehrere zusammengewachsene Partikel.....	155
Abbildung 3-16: Katalysator <i>rac</i> -Ethylen-bis(indenyl)zirkonium(IV)-dichlorid. ....	157
Abbildung 3-17: Videomikroskopieaufnahmen von PSiO <sub>2</sub> 1 (jeweils rechts der Trennlinie) und PSiO <sub>2</sub> 2 (jeweils links der Trennlinie) bei einer Polymerisation bei 40°C und 3 bar Ethen a) zu Beginn der Reaktion und nach b) 30 min und c) 60 min. ....	158
Abbildung 3-18: Schematische Darstellung des Gasphasenreaktors während der Polymerisation von Kern-Schale-Polyolefinpartikeln.....	159

Abbildung 3-19. Schematische Darstellung der beiden dargestellten HSP-Trägermaterialien mit unterschiedlichen Katalysatoren im Inneren und außen zur Darstellung von Kern-Schale–Poly(ethen)-Partikeln. ....	160
Abbildung 3-20: REM-Aufnahme von PKS 1 nach 60 min Polymerisation im Gasphasenreaktor. ....	162
Abbildung 3-21: REM-Aufnahmen von PKS 3 a) vor und b) nach dem FIB-Querschnitt, sowie REM-Aufnahmen von PKS 6 c) vor und d), e) und f) nach FIB-Querschnitt. ....	164
Abbildung 3-22: DSC-Heizkurven der Kern-Schale–Polyolefinpartikel PKS 2 und PKS 5 nach jeweils 30 min Polymerisation im Gasphasenreaktor. ....	165
Abbildung 3-23: $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von PKS 1, das die beiden PE-Modifikationen UHMWPE und LLDPE beinhaltet, in <i>o</i> -Dichlorbenzol (D4)/1,1,2,2-Tetrachlorethan(D2) bei 500 MHz und 120°C. ....	166
Abbildung 3-24: $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von UHMWPE durch den FI-Katalysator (schwarz) sowie durch den FI-Katalysator in Anwesenheit von $\text{CoCl}_2\text{N}^{2\text{Th}}$ (blau) in <i>o</i> -Dichlorbenzol (D4)/1,1,2,2-Tetrachlorethan(D2) bei 500 MHz und 120°C. ....	167
Abbildung 3-25: a) REM-Aufnahmen der dargestellten Kern-Schale–Poly(ethen)-Partikel PKS 1 nach Mikrotomie und b) vergrößerter Bereich von PKS 1 aus a). TEM-Aufnahmen nach Mikrotomie von c) PKS 1 und d) PKS 4, nach Markieren des Schnitts mit $\text{RuO}_4$ für 3 h. ....	168
Abbildung 3-26: TEM-Aufnahmen nach Mikrotomie von a) und b) PKS 2 und c) und d) PKS 5 nach Markieren mit $\text{RuO}_4$ für 23 h. ....	170
Abbildung 3-27: REM-Aufnahmen von PKS 5 nach einem FIB-Querschnitt. ....	171
Abbildung 3-28: AFM-Aufnahmen von PKS 5 nach FIB-Querschnitt. a) Topographie, b) Adhäsion und c) Deformation. ....	172
Abbildung 3-29: AFM-Aufnahmen (Elastizitätsmodul) von PKS 2 aus dem Harzblock. ....	173
Abbildung 4-1: Schema zur Darstellung eines dreiarmligen Sternpolymers aus vier unterschiedlichen Polymerblöcken mittels eines trifunktionellen PEG-Linkers. .	180
Abbildung 4-2: Schema zur Darstellung von porösen, hohlen Silikaröhrchen mit Hilfe von parallel elektrogenesponnenen PS-Fasern, um stäbchenförmige Kern-Schale–Polyolefine herstellen zu können. ....	183
Abbildung 5-1: Bifunktionelle Initiatoren zur Kombination ROMP/ROP II (links) und. ....	192
Abbildung 5-2: Diblockcopolymerer aus der simultanen Kombination von ROMP/ROP (oben) und ROMP/ATRP (unten). ....	193
Abbildung 5-3: Heterobifunktioneller, polymerer Linker VB-PEG-Br $\bar{B}$ für die simultane Kombination von ROMP und ATRP. ....	199

Abbildung 5-4: Endfunktionalisiertes Poly-( <i>N</i> -isopropylacrylamid). Nach Ligandenaustausch am Grubbs-Katalysator zweiter Generation kann der so gebildete Makroinitiator für die Kombination von ROMP und ATRP eingesetzt werden.....	200
Abbildung 5-5: Kettentransferagens CTA 1 für die RAFT-Polymerisation von NIPAM.....	201
Abbildung 5-6: Makroinitiatoren zur Kombination von ROMP/ROP (links) und ROMP/ATRP (Mitte & rechts). .....	202
Abbildung 5-7: Triblockterpolymer nach simultaner Polymerisation von ROMP und ROP an einem Makroinitiator. ....	204
Abbildung 5-8: Triblockterpolymer nach simultaner Polymerisation von ROMP und ATRP an einem Makroinitiator. ....	207
Abbildung 5-9: Experimenteller Aufbau der Videomikroskopie und des Gasphasenreaktors..	216
Abbildung 5-10: Schematische Darstellung des beladenen Gasphasenreaktors zur Darstellung von Kern-Schale-Polyolefinpartikeln.....	218

## 6.2. Schemata

Schema 1-1: Schematisch dargestellte <i>layer-by-layer</i> -Fragmentierung (oben), die zum Beispiel bei Silikatträgern auftritt und <i>multigrain</i> -Fragmentierung (unten), wenn beispielsweise MgCl <sub>2</sub> als Trägermaterial eingesetzt wird. ....	14
Schema 2-1: Gleichgewichtsreaktionen zwischen den zwei Carben-Übergangsmetall-Komplexen und dem Metallacyclobutan-Komplex während der Metathese von Olefinen. ....	28
Schema 2-2: Ringöffnungspolymerisation von L-lactid mit dem <i>N</i> -heterozyklischen Carben SIMes.....	29
Schema 2-3: Bildung von zPLLA durch Polymerisation mit SIMes ohne Initiator.....	30
Schema 2-4: Darstellung des Diblockcopolymers PNB-PLLA in einer Eintopfsynthese mittels des bifunktionellen Katalysator/Initiator II. ....	39
Schema 2-5: Simultane ROMP/ATRP mit dem Komplex I4 zur Darstellung des Diblockcopolymers POct-PMMA D4.....	48
Schema 2-6: MeO-PEG-OH als Initiator zur ROP von Lactid (oben) und Dodecaethylenglykol als Initiator (unten).....	60
Schema 2-7: Derivatisierung von Dodecaethylenglykol mit Natriumhydrid (Route I) und Silber(I)-oxid (Route II). Es resultierte in beiden Fällen <i>p</i> -Vinylbenzyl-PEG <sub>550</sub> -OH. ....	63
Schema 2-8: Derivatisierung von Dodecaethylenglykol mit Tosylchlorid und VBOH zur Darstellung von VB-PEG <sub>550</sub> -OH nach Route III. Die letzte Stufe zum Entschützen	

der verbliebenen Tosylgruppe mittels Cer(III)-chlorid und Natriumiodid wurde auf Grund der Zersetzung des Produkts auf der Silikasäule nicht mehr durchgeführt.	64
Schema 2-9: Darstellung von VBOH aus <i>p</i> -Vinylbenzylchlorid.	65
Schema 2-10: Anionische Polymerisation von Ethylenoxid in THF mit dem Kaliumsalz des Vinylbenzylalkohols als Starter. Das Terminierungsreagenz Methanol liefert VB-PEG-OH.	66
Schema 2-11: Anionische Polymerisation von Ethylenoxid in THF mit dem Kaliumsalz des Vinylbenzylalkohols als Starter. Das Terminierungsreagenz Bromisobuttersäurebromid liefert VB-PEG-BriB.	93
Schema 2-12: Allgemeiner Wachstumsprozess der RAFT-Polymerisation, wobei $P_n$ die wachsende Polymerkette darstellt.	94
Schema 3-1: Allgemeines Schema zur Tandemkatalyse für die Darstellung von LLDPE mit Ethen als einzigem Monomer.	136
Schema 3-2: Schematische Darstellung von geträgerten Katalysatoren im Inneren der HSPs und Wachstum von Poly(ethen) mit anschließender Fragmentierung der äußeren Silikaschale auf Grund der auftretenden hydraulischen Kräfte.	137
Schema 3-3: Stöbersynthese der porösen, hohlen Silikapartikel.	140
Schema 3-4: Immobilisierung eines Metallocenkatalysators selektiv im Inneren von hohlen Silikapartikeln nach Methode A.	144
Schema 3-5: Selektive Immobilisierung von Metallocenkatalysatoren im Inneren von HSPs nach Methode B.	145
Schema 3-6: Schematische Darstellung von geträgerten Katalysatoren im Inneren von HSPs und Wachstum von Polyolefin mit anschließender Fragmentierung des äußeren Silikaträgers.	146
Schema 3-7: Schematische Darstellung der selektiven Immobilisierung unterschiedlicher Katalysatoren innen und außen auf HSPs.	160
Schema 5-1: Synthese von <i>p</i> -Vinylbenzylalkohol aus <i>p</i> -Vinylbenzylchlorid.	191
Schema 5-2: Anionische Polymerisation von Ethylenoxid mit $VBO^-K^+$ als Starter und Methanol als Terminierungsreagenz zur Darstellung von VB-PEG-OH.	198
Schema 5-3: Post-Funktionalisierungsreaktionen an PNIPAM; zunächst Aminolyse und Thiol-En-Reaktion zur Darstellung der ATRP-Initiatorgruppe, anschließend EDC-Kopplung von VBOH zur Anbringung der Vinylfunktionalität für den Ligandenaustausch am Grubbs-Katalysator.	201
Schema 5-4: Ringöffnungspolymerisation von L-Lactid mit 1-Pyrenbutanol als Initiator und dem Katalysator SIMes in THF.	209
Schema 5-5: Ringöffnungsmetathesepolymerisation von Norbornen mit einem Grubbs-Katalysator zweiter Generation bei RT für 60 min.	210

Schema 5-6: ATRP von Pentafluorstyrol mit 2-Bromisobuttersäureethylester als Initiator und einem Grubbs-Katalysator erster Generation in THF.....	211
---	-----

### 6.3. Tabellen

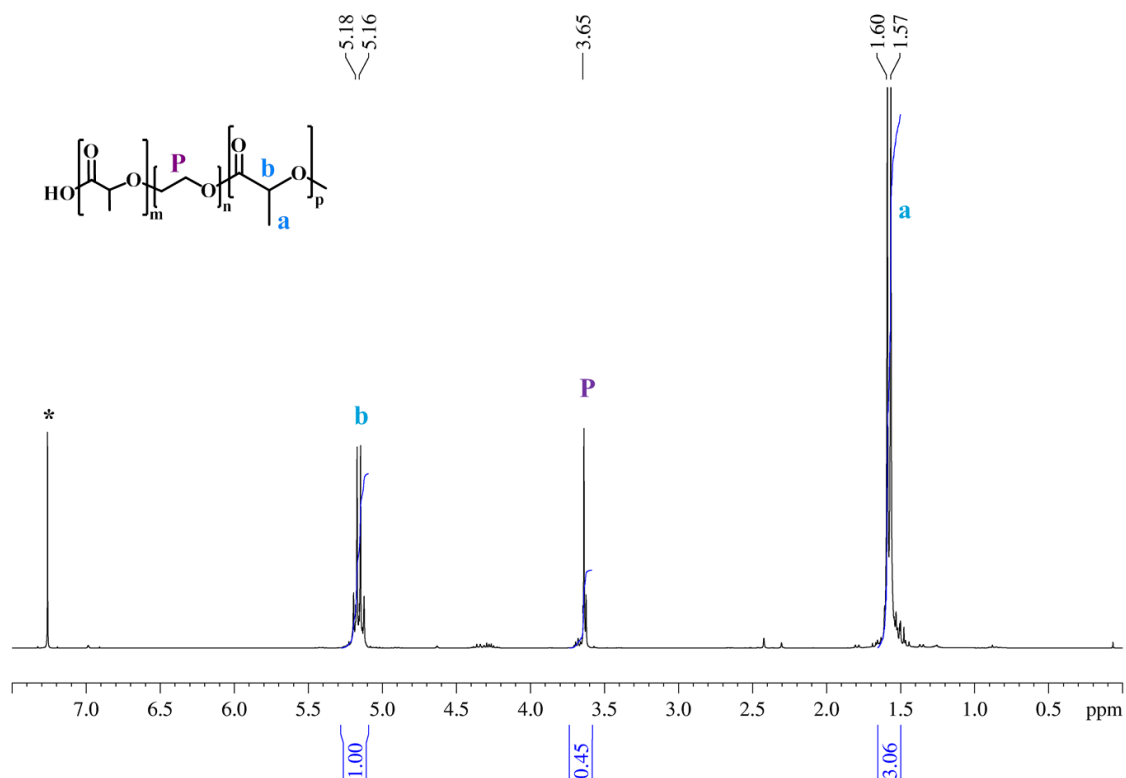
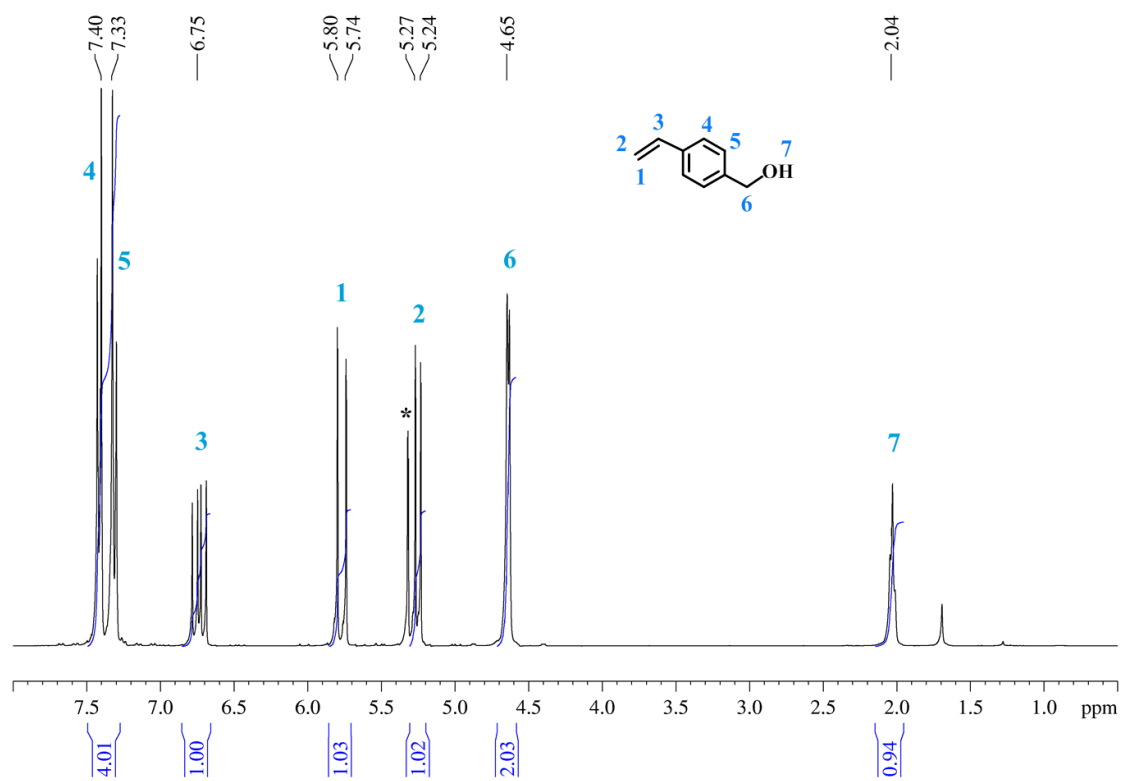
Tabelle 2-1: Vergleich von Grubbs-Katalysatoren erster und zweiter Generation bei der Darstellung von PNB, GPC-Ergebnisse ermittelt in THF gegen PS-Standards. ....	31
Tabelle 2-2: Ergebnisse der Homopolymerisationen ROP, ROMP und ATRP, GPC-Analysen erfolgten in THF gegen PS-Standards. ....	34
Tabelle 2-3: Charakteristische Schwingungen, ermittelt mit FT-IR (ATR-Kristall), der Homopolymere PLLA, PNB und PPFs.....	37
Tabelle 2-4: Ergebnisse der dargestellten Diblockcopolymere D1-D3 durch den bifunktionellen Katalysator/Initiator I1 mit jeweils 100 eq der Monomere NB und L-Lactid/Glycolid. I1 : SIMes = 1 : 1-2.....	40
Tabelle 2-5: Ergebnisse der dargestellten Diblockcopolymere D4 und D7 für 18 h bei 65°C in Toluol mit den Komplexen I4 beziehungsweise I7 mit jeweils 45 eq der Monomere cOct und MMA.....	49
Tabelle 2-6: Ergebnisse der in THF dargestellten Diblockcopolymere D5 und D6 mittels des bifunktionellen Katalysator/Initiator I4 mit jeweils 45 eq der Monomere cOct und PFS.....	51
Tabelle 2-7: Dargestellte heterobifunktionelle PEG-Linker zur Kombination von ROMP und ROP.....	67
Tabelle 2-8: Verwendete Makroinitiatoren und Monomeräquivalente für die Tandempolymerisation zu den Triblockterpolymeren T1 – T14 für 15 min bei RT in THF. M : SIMes = 1 : 1-2.....	69
Tabelle 2-9: Mit simultaner ROMP/ROP dargestellte Triblockterpolymere T1 – T14, die GPC-Analysen erfolgten in THF gegen PS-Standards (nur T1 in Toluol gegen PS-Standards). Die grau kontrastierten Werte von D14-2 stammen von nicht vollständig gelösten Proben bei der GPC-Analyse und sind auf Grund dessen nicht als realistisch anzusehen. ....	70
Tabelle 2-10: Mit DLS ermittelte hydrodynamische Durchmesser der Triblockterpolymere in H <sub>2</sub> O. ....	87
Tabelle 2-11: Dargestellte heterobifunktionelle PEG- bzw. PNIPAM-Linker zur Kombination von ROMP und ATRP.....	94

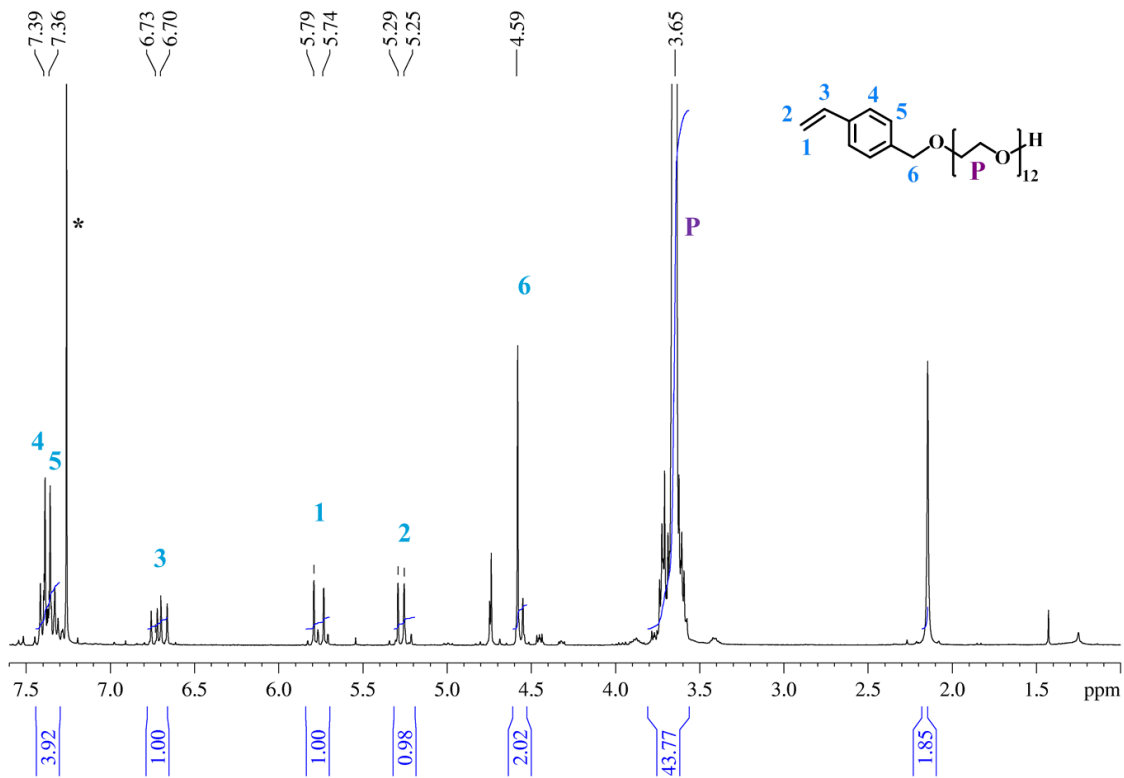


Tabelle 2-12: Verwendete Makroinitiatoren M15 und M18, die eingesetzten Äquivalente der Monomere sowie Reaktionsbedingungen für die Tandempolymerisation zu den Triblockterpolymeren T15 – T24. ....	97
Tabelle 2-13: Mit simultaner ROMP/ATRP dargestellte Triblockterpolymere T15 – T24, die GPC-Analysen erfolgten in THF gegen PS-Standards (löslichkeitsbedingt bei T15 und T16 in DMF gegen PEO-Standards). Grau kontrastierte Werte stammen von nicht vollständig gelösten Proben bei der GPC-Analyse und sind auf Grund dessen nicht als realistisch anzusehen. ....	98
Tabelle 2-14: Verwendete Makroinitiatoren M25 – M30, die eingesetzten Äquivalente der Monomere sowie Reaktionsbedingungen für die Tandempolymerisation zu den Triblockterpolymeren T25 – T30 mit PNIPAM als Mittelblock. ....	109
Tabelle 2-15: Mit simultaner ROMP/ATRP dargestellte Triblockterpolymere T25 – T30, die GPC-Analysen erfolgten in THF gegen PS-Standards. ....	110
Tabelle 2-16: Streck- und Deformationsschwingungen gemessen mittels RT-IR im Feststoff der Triblockterpolymere T26 und T27 auf einem ATR-Kristall. ....	115
Tabelle 2-17: Mit DLS ermittelte hydrodynamische Durchmesser der Triblockterpolymere in diversen Lösungsmitteln. Die mit * markierten Werte weisen auf nicht-mizellare Aggregate anstatt einzelner Mizellen hin. ....	119
Tabelle 2-18: Ergebnisse der temperaturabhängigen DLS-Messung von T28 und T30 in H <sub>2</sub> O. ....	120
Tabelle 3-1: Verwendete Katalysatormengen für die Immobilisierung von MCP bzw. FI selektiv im Inneren von HSPs. ....	145
Tabelle 3-2: Im Gasphasenreaktor dargestellte sphärische Poly(ethen)-Partikel unter verschiedenen Reaktionsbedingungen und –zeiten bei jeweils 3 bar Ethendruck. ....	147
Tabelle 3-3: Ergebnisse der Ethenpolymerisation mit MCP/DMAO-geträgerten HSPs 2 (K5) bei 3 bar Ethendruck und 60°C im Gasphasenreaktor. ....	153
Tabelle 3-4: Polymerisationen der auf herkömmlichen SiO <sub>2</sub> geträgerten Katalysatoren MCP und EBI im Gasphasenreaktor. ....	158
Tabelle 3-5: Ergebnisse der dargestellten Kern-Schale–Poly(ethen)-Partikel aus KS 1 und KS 4 nach unterschiedlichen Polymerisationszeiten bei 60°C im Gasphasenreaktor bei 3 bar Ethen. ....	161
Tabelle 5-1: Einsatzmengen, Reaktionstemperaturen und –zeiten zur Darstellung der bifunktionellen Initiatoren. ....	193
Tabelle 5-2: Eingesetzte Initiatoren, Monomere, Lösungsmittel und Reaktionsbedingungen für die simultane Kombination von ROMP/ROP sowie ROMP/ATRP zur Darstellung der Diblockcopolymere D1-D7. ....	195

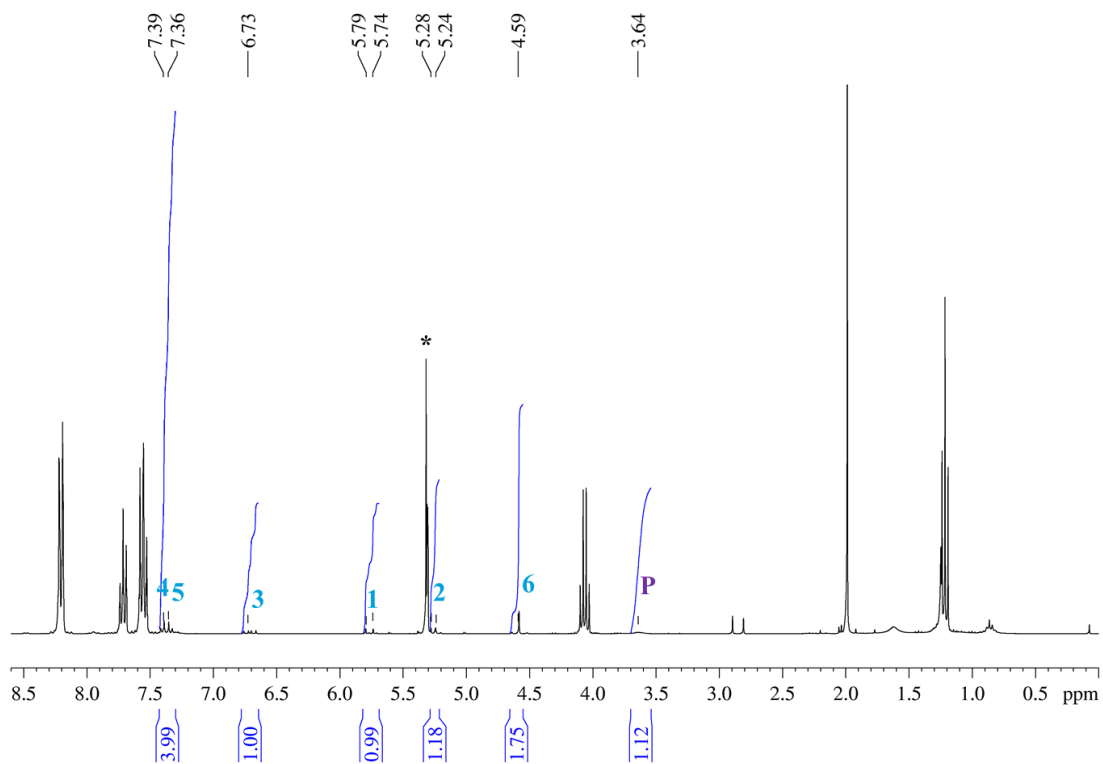
Tabelle 5-3: Ergebnisse der dargestellten Diblockcopolymeren D1-D7, Molekulargewichte und -verteilung wurden ermittelt via GPC in THF gegen PS-Standards. ....	195
Tabelle 5-4: Eingesetzte Mengen Ethylenoxid und verwendete Abbruchreagenzien für die Darstellung der heterobifunktionellen, polymeren PEG-Linker für die Kombinationen ROMP/ROP und ROMP/ATRP sowie tatsächliche Wiederholungseinheiten des Monomers (bestimmt durch <sup>1</sup> H-NMR) und Molekulargewichtsverteilung (ermittelt durch GPC-Analyse in THF gegen PS-Standards bzw. DMF gegen PEO-Standards *). ....	200
Tabelle 5-5: Eingesetzte Mengen NIPAM für die Darstellung der bifunktionellen, polymeren Linker für die Kombination ROMP/ATRP sowie tatsächliche NIPAM-Wiederholungseinheiten und Molekulargewichtsverteilung (ermittelt durch GPC-Analyse in DMAc gg. PS-Standards). ....	202
Tabelle 5-6: Ligandenaustausch der $\alpha,\omega$ -heterobifunktionellen, polymeren Linker an Grubbs-Katalysatoren zur Darstellung von Makroinitiatoren.....	203
Tabelle 5-7: Verwendete Makroinitiatoren und Monomermengen für die Darstellung von Triblockterpolymeren durch die Kombination ROMP/ROP jeweils für 15 min bei RT. ....	205
Tabelle 5-8: Charakterisierung der dargestellten Triblockterpolymere durch die Kombination ROMP/ROP, GPC-Daten wurden gemessen in THF gegen PS-Standards.....	206
Tabelle 5-9: Verwendete Makroinitiatoren, Monomermengen und Lösungsmittel für die Darstellung von Triblockterpolymeren durch die Kombination ROMP/ATRP bei unterschiedlicher Reaktionsdauer. ....	208
Tabelle 5-10: Ergebnisse der dargestellten Triblockterpolymere durch die Kombination ROMP/ATRP, GPC-Analysen gemessen in THF gegen PS-Standards. ....	209
Tabelle 5-11: Verwendete Katalysatormengen für die Immobilisierung von MCP bzw. FI selektiv im Inneren von HSPs.....	213
Tabelle 5-12: Verwendete Katalysatormengen für die Immobilisierung selektiv im Inneren und außen auf HSPs 2.....	214
Tabelle 5-13: Verwendete Katalysatormengen für die Immobilisierung auf Silikapartikeln....	215
Tabelle 5-14: Durch unterschiedliche Träger dargestellte Poly(ethen)-Partikel bei diversen Reaktionstemperaturen und -zeiten.....	217
Tabelle 5-15: Dargestellte Kern-Schale-Polyolefinpartikel und zugehörige Produktivitäten (kombiniert) der Katalysatoren. ....	218

## Anhang

Abbildung 7-1:  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz) von PLLA-PEG-PLLA in  $\text{CDCl}_3$ .Abbildung 7-2:  $^1\text{H-NMR}$  von *p*-Vinylbenzylalcohol (VBOH) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 300 MHz.



**Abbildung 7-3:** <sup>1</sup>H-NMR von *p*-Vinylbenzyl-PEG-OH (VB-PEG-OH, Rohprodukt) bei der Umsetzung von Dodecaethylenglykol und *p*-Vinylbenzylchlorid mit NaH in CDCl<sub>3</sub> bei 300 MHz.



**Abbildung 7-4:** <sup>1</sup>H-NMR des monofunktionalisierten Dodecaethylenglykols (VB-PEG-OH; Rohprodukt) nach Abspaltung der VB-Endgruppe durch Aufreinigung auf der Silikasäule (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz). VBOH liegt frei vor, das PEG-Signal ist marginal.

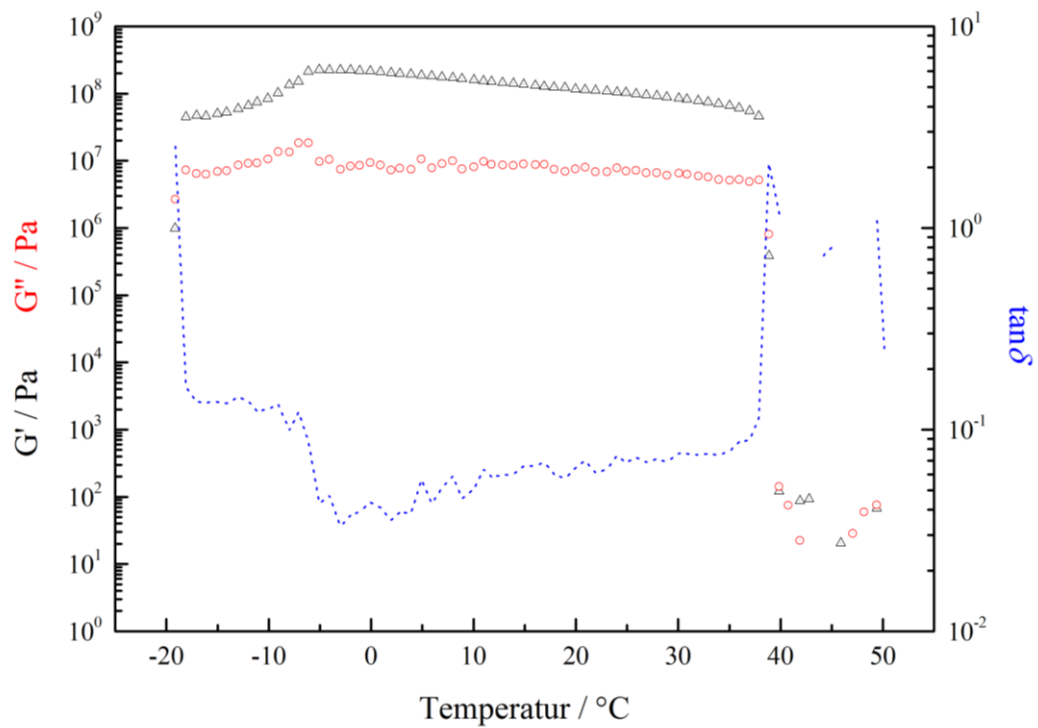


Abbildung 7-5: DMA des PEG-Homopolymers. Es sind die Module  $G'$  (schwarz) und  $G''$  (rot) sowie der Verlustfaktor  $\tan \delta$  (blau) gezeigt.

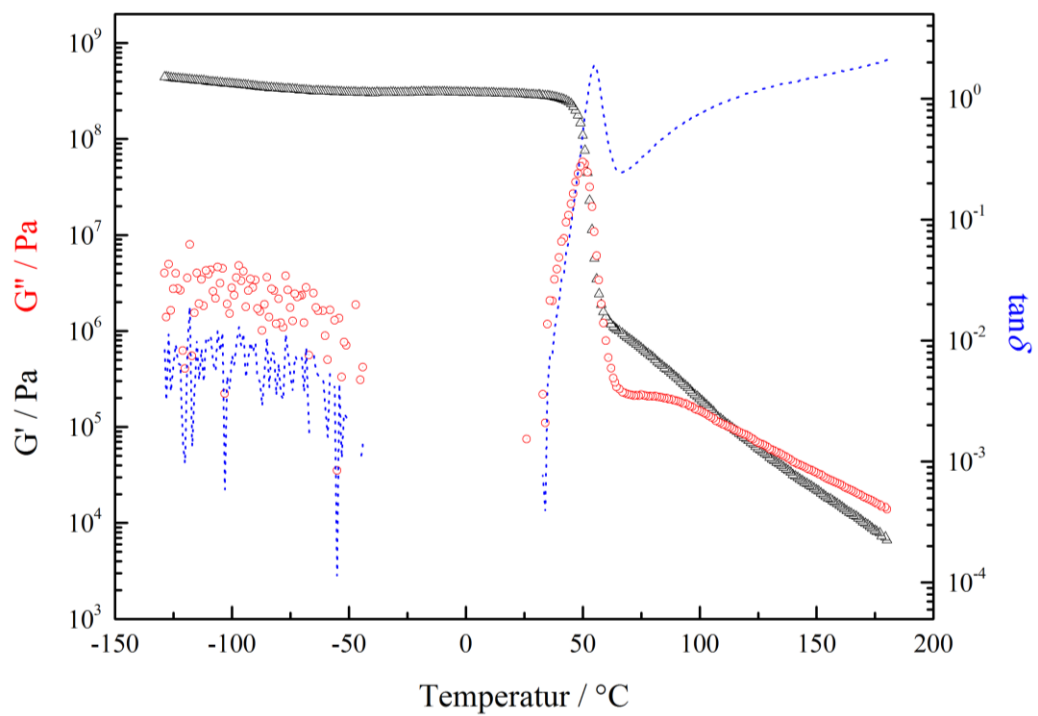
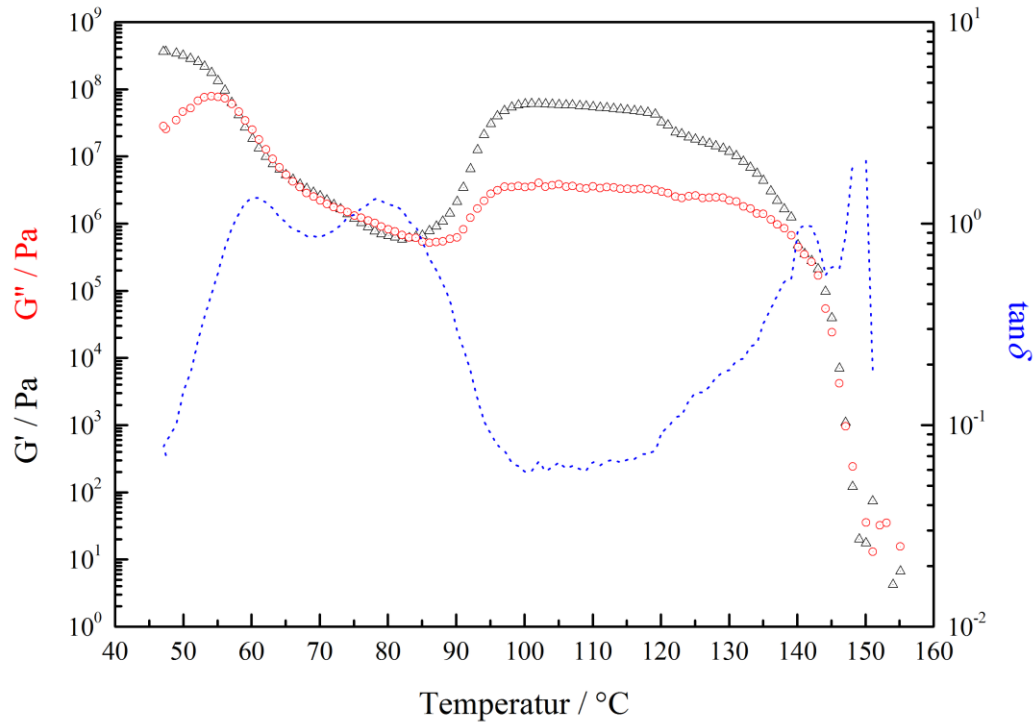
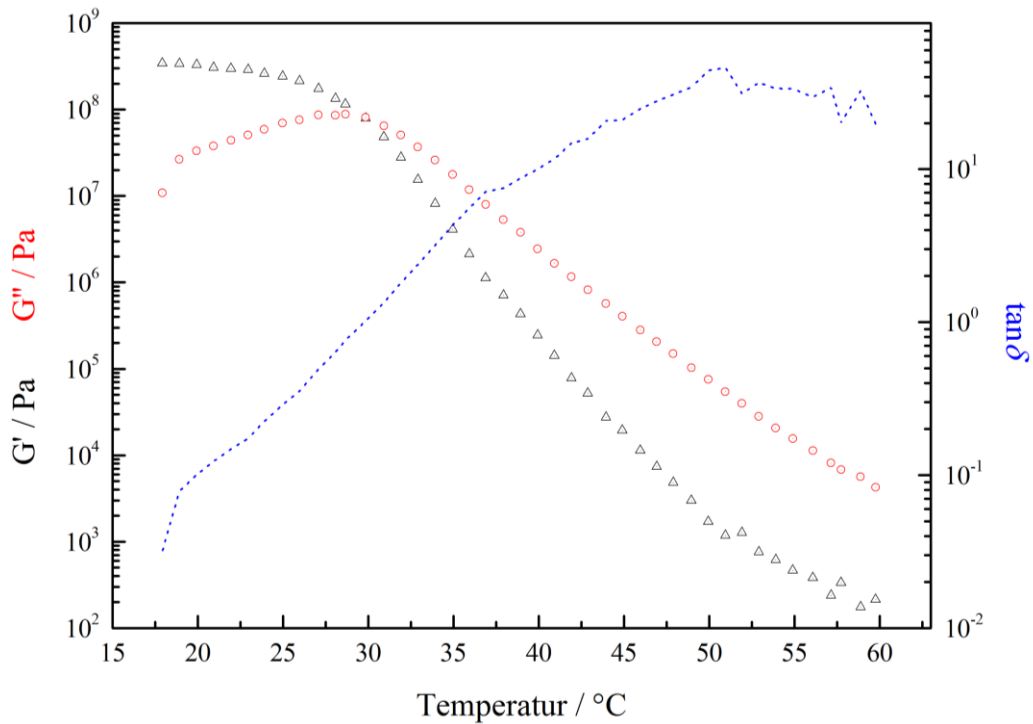


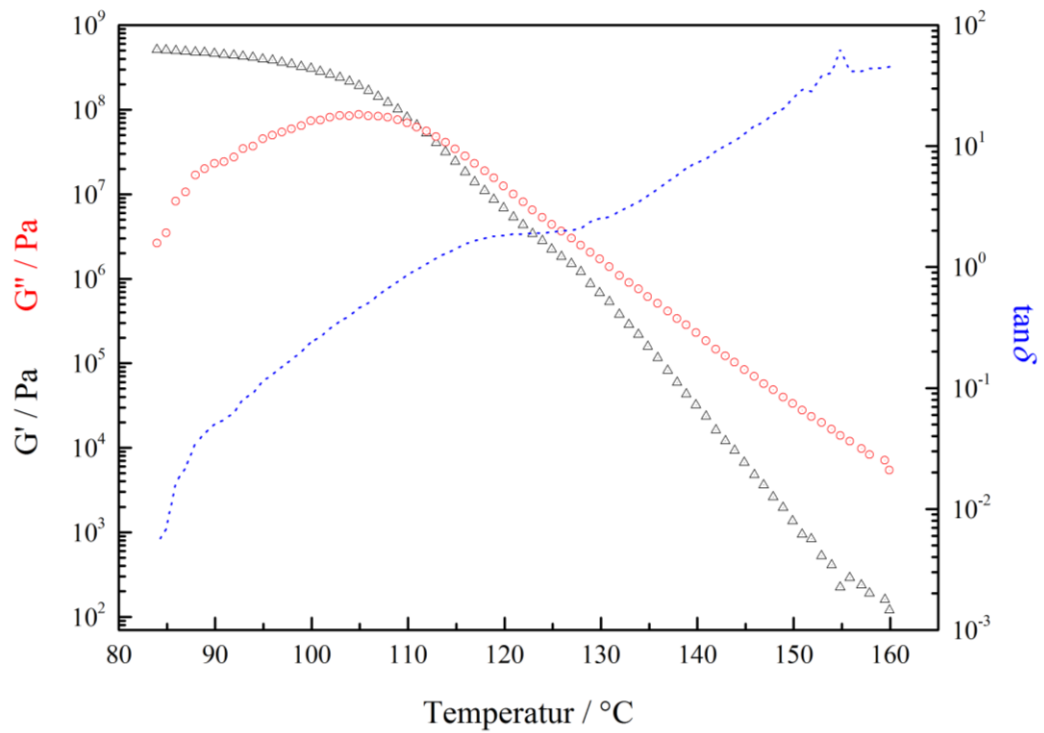
Abbildung 7-6: DMA des PNB-Homopolymers. Es sind die Module  $G'$  (schwarz),  $G''$  (rot) und der Verlustfaktor  $\tan \delta$  (blau) gezeigt.



**Abbildung 7-7:** DMA des PLLA-Homopolymers. Es sind die Module  $G'$  (schwarz) und  $G''$  (rot) sowie der Verlustfaktor  $\tan \delta$  (blau) gezeigt.



**Abbildung 7-8:** DMA des PPFS-Homopolymers. Es sind die Module  $G'$  (schwarz),  $G''$  (rot) und der Verlustfaktor  $\tan \delta$  (blau) gezeigt.



**Abbildung 7-9:** DMA des PNIPAM-Homopolymers. Es sind die Module  $G'$  (schwarz) und  $G''$  (rot) sowie der Verlustfaktor  $\tan \delta$  (blau) gezeigt.