

Polymerisation in perfluorierter Emulsion

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg-Universität

in Mainz

Michael Stefan Hoffmann

geb. in Leonberg (Württemberg)

Mainz 2011

D77

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Mai 2011

All those sticky, mucilaginous, resinous, tarry masses which refuse to crystallize, and which are the abomination of the normal organic chemist; those substances which he carefully sets toward the back of his cupboard . . . , just these are the substances which are the delight of the colloid chemist.

W. Ostwald, 1917

Inhaltsverzeichnis

0.1	Verzeichnis der Abkürzungen	ix
0.2	Verzeichnis der Symbole und Indizes	xiii
1	Einleitung	1
1.1	Polymerdispersionen - Allgemeines	1
1.2	Wässrige, biphasische Polymerisationsverfahren	2
1.2.1	Grundlagen	2
1.2.2	Dispersionspolymerisation	3
1.2.3	Suspensionspolymerisation	3
1.2.4	Emulsionspolymerisation	4
1.3	Nicht-wässrige Emulsionen	7
1.4	Perfluorierte Emulsionen	8
1.4.1	Allgemeines	8
1.4.2	Der „Perfluor-Effekt“	9
1.4.3	Perfluorierte Substanzen in der Natur	10
1.4.4	Niedermolekulare und statistische Emulgatoren	11
1.5	Zielsetzung der Arbeit	13
2	Polyolefine aus perfluorierte Emulsion	15
2.1	Einführung	15
2.1.1	Allgemeines und Anfänge der Olefinpolymerisation	15
2.1.2	Metallocen-katalysierte Olefinpolymerisation	16
2.1.3	Polyolefin-Nanopartikel	19
2.2	Blockcopolymere: Synthese und Charakterisierung	21
2.3	Kinetische Untersuchungen	25
2.3.1	Untersuchungen zur Rührdrehzahl bei der PE-Synthese	25

2.3.2	Zur Aktivierung des Metallocens und deren Zeitabhängigkeit	30
2.3.3	Der Ort der Polymerisation in perfluorierter Emulsion	32
2.4	Polyolefin-Copolymere	50
2.4.1	Einführung	50
2.4.2	Gang der Untersuchungen	52
2.5	Kern-Schale-Systeme	73
2.5.1	Einführung	73
2.5.2	Ergebnisse und Diskussion	74
2.6	Zusammenfassung	82
3	Lithium-katalysierte radikalische Olefinpolymerisation	85
3.1	Allgemeines und Einführung	85
3.2	Gang der Untersuchungen	87
3.3	Zusammenfassung	91
4	Weitere Metall-katalysierte Polymerisationen in perfluorierter Emulsion	93
4.1	Cyclopolymerisation von α,ω -Dienen	93
4.1.1	Einführung und Überblick	93
4.1.2	Polymerisation in Emulsion - Ergebnisse und Diskussion	95
4.2	ROMP und ADMET	99
4.3	Zusammenfassung	102
5	Polymerisation von ϵ-Caprolacton	103
5.1	Einführung und Überblick	103
5.2	Ergebnisse und Diskussion	105
5.2.1	PCL-Synthese unter homogenen Bedingungen	105
5.2.2	PCL-Synthese in unpolar/perfluorierter Emulsion	107
5.2.3	Emulgatoren für polar/perfluorierte Emulsionen	109
5.2.4	PCL-Synthese in polar/perfluorierter Emulsion	111
5.3	Zusammenfassung	115
6	Organisch-anorganische Hybridmaterialien	117
6.1	Fluorophil oberflächenmodifizierte Metallnanopartikel	117
6.1.1	Einführung und Überblick	117

6.1.2	Ergebnisse und Diskussion	120
6.1.3	Zusammenfassung	127
6.2	Amphiphobe Oberflächen	128
6.2.1	Einführung und Überblick	128
6.2.2	Ergebnisse und Diskussion	132
6.2.3	Zusammenfassung	135
7	Zusammenfassung und Resümee	137
8	Experimenteller Teil	143
8.1	Materialien, Methoden und Analytik	143
8.1.1	Verwendete Chemikalien	143
8.1.2	Gelpermeationschromatographie	143
8.1.3	NMR-Spektroskopie	144
8.1.4	Massenspektrometrie	144
8.1.5	Lichtstreuung	144
8.1.6	Elektronenmikroskopie	145
8.1.7	Thermische Analyse (DSC/TGA)	145
8.2	Synthesen	145
8.2.1	Monomere und niedermolekulare Verbindungen	145
8.2.2	Poly(styrol)- <i>b</i> -poly(pentafluorstyrol) und dessen Modifizierung	146
8.2.3	Modifizierung von Poly(4-hydroxystyrol)	147
8.2.4	Poly(pentafluorstyrol)- <i>b</i> -poly(methylmethacrylat)	148
8.2.5	Konjugierte Polymere und Metathese	148
8.2.6	Poly(ϵ -caprolacton)	150
8.2.7	Poly(pentafluorstyrol)	150
8.2.8	Polyisobutylene (PIB)	150
8.3	Olefinpolymerisation im Autoklaven	151
8.3.1	Aufbau	151
8.3.2	Zur Rührgeschwindigkeit	153
8.3.3	Zur Metallocenaktivierung	153
8.3.4	Zur Temperaturabhängigkeit	154
8.3.5	Experimente zu Kap. 2.3.3c	154
8.3.6	Copolymerisationen	155

8.3.7	iPP/PnBuA-Kern/Schale-Systeme	156
8.4	Auswertung der Olefinpolymerisationen	156
8.4.1	Monomersättigungskonzentrationen	156
8.4.2	Maximale Polymerisationsgeschwindigkeit und Geschwindigkeitskonstanten	160
8.4.3	Einschieß- / Druckexperimente im Autoklaven	160
	Literatur	165

0.1 Verzeichnis der Abkürzungen

ABKÜRZUNG	BEDEUTUNG
acac	Acetylacetonat
ADMET	Acyclic Diene Metathesis
AIBN	Azo- <i>bis</i> -(isobutyronitril)
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
b	breit
<i>b</i>	block
bipy	2,2'-Bipyridin
BuLi	Butyllithium
Cp	Cyclopentadien(yl)
CMC	Kritische Mizellbildungskonzentration
CL	ϵ -Caprolacton
d	Dublett
DEDPM	Diethyldipropargylmalonat
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTBP	Di- <i>tert</i> -butylperoxid
E	Ethylen
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
EPM	Ethylen-Propylen-Kautschuk
FD	Field Desorption
FS	2,3,4,5,6-Pentafluorstyrol
FS'	4-(1H,1H-Pentadecafluorooctyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorstyrol
Gl.	Gleichung
GPC	Gelpermationschromatographie
H	1-Hexen – im Zshg. m. PO-Copolymeren
HDPE	High-density Polyethylene
HPLC	High Performance Liquid Chromatography

HV	Hochvakuum
I.C.I.	Imperial Chemical Industries
Ind	Indenyl
LDPE	Low-density Polyethylene
LLDPE	Linear Low-density Polyethylene
MAO	Methylaluminoxan
MBI	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(2\text{-methylbenz[e]indenyl})_2\text{ZrCl}_2$
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,3,5-Trimethylphenyl)
mLLDPE	mittels Metallocen hergestelltes LLDPE
MMA	Methylmethacrylat
<i>n</i> BuA	<i>n</i> -Butylacrylat
NMP	Nitroxide Mediated Polymerization
NMR	Kernspinresonanz
O ⁱ Pr	Isopropanolat
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Polyethylen
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophen):Poly(styrolsulfonat)
PFMCH	Perfluormethylcyclohexan
PFS	Poly(2,3,4,5,6-pentafluorstyrol)
PFS'	Poly[4-(1H,1H-Pentadecafluorooctyloxy)-2,3,5,6-tetrafluorstyrol] bzw. Copolymer mit PFS
Ph	Phenyl
PhEBr	Phenylethylbromid
PH	Poly(1-hexen)
PIB	Polyisobutylen
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PO	Polyolefin
PP	Polypropylen
PS	Poly(styrol)
PTFE	Poly(tetrafluorethylen)
RAFT	Radical Addition-Fragmentation Transfer

REM	Rasterelektronenmikroskopie
RI	Brechungsindex (refractive index)
Rkt.	Reaktion(s-)
RT	Raumtemperatur
ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerization
s	Singulett
<i>sec</i>	sekundär
t	Triplett
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
TCE	1,1,2,2-Tetrachlorethan-d ₂
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
THF	Tetrahydrofuran
TIBA	Triisobutylaluminium
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
UCST	Upper Critical Solution Temperature
UV	Ultraviolett
WE	Willkürliche Einheiten

0.2 Verzeichnis der Symbole und Indizes

SYMBOL	EINHEIT	BEDEUTUNG
a	$L^2 \text{ atm mol}^{-2} \text{ K}^{-1}$	van-der-Waals Koeffizient
b	$L \text{ mol}^{-1}$	van-der-Waals Koeffizient
c	mol L^{-1}	Konzentration
c_s	mol L^{-1}	Sättigungskonzentration
δ	ppm	Chemische Verschiebung
DF_{max}	mL min^{-1}	maximaler (Monomergas)Durchfluss
$\gamma_{s,g}$	J m^{-2}	Oberflächenenergie des Festkörpers
$\gamma_{s,l}$	J m^{-2}	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper
$\gamma_{g,l}$	J m^{-2}	Oberflächenspannung der Flüssigkeit (gegen ihren eigenen Dampf)
E_{Diff}	J mol^{-1}	Aktivierungsenergie der Diffusion
$E_{A, \text{eff}}$	J mol^{-1}	Effektive Aktivierungsenergie
$E_{A, r}$	J mol^{-1}	Aktivierungsenergie einer chem. Rkt.
k_0	wechselnd	präexponentieller Faktor
k	wechselnd	Geschwindigkeitskonstante
\overline{M}_n	g mol^{-1}	zahlengewichtetes mittleres Molekulargewicht
\overline{M}_w	g mol^{-1}	massengewichtetes mittleres Molekulargewicht
n	mol	Stoffmenge
n_{Loesung}	mol	Gelöste Stoffmenge Monomergas
p	Pa bzw. bar	Druck
p_x	Pa bzw. bar	Partialdruck des Gases x
P_n	1	Polymerisationsgrad
R	$\text{L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Ideale Gaskonstante
t	s	Zeit
T	$^{\circ}\text{C}$ bzw. K	Temperatur
θ_Y	$^{\circ}$	Kontaktwinkel n. YOUNG im thermodynamischen Gleichgewicht

$v_p^{(max)}$	mol (L s) ⁻¹	(maximale) Polymerisationgeschwindigkeit
V	L bzw. m ³	Volumen
V_G	L bzw. m ³	Gesamtvolumen Reaktor inkl. Zuleitungen
$V_{Loesung}$	L bzw. m ³	Volumen der Lösung / des Lösungsmittels
V_m	L bzw. m ³	molares Volumen bei Normbedingungen

1 Einleitung

1.1 Polymerdispersionen - Allgemeines

Radikalisch initiierte Polymerisationen unter heterophasischen Bedingungen – allen voran die Emulsionspolymerisation – werden heute in großem Maßstab angewendet und spielen in der industriellen Kunststoffherstellung eine bedeutende Rolle.[1] Unter Emulsionsbedingungen werden insbesondere Acrylsäure und deren Ester, Vinylacetat, Butadien und Styrol zu den entsprechenden Polymeren umgesetzt.[2] Die resultierenden, in aller Regel auf Wasser als umgebendes Medium basierenden Polymerlatices – Partikeldispersionen mit Teilchendurchmessern von 50 bis 1 000 nm – finden vor allem in Beschichtungsstoffen wie Farben und Lacken, aber auch in Klebstoffen, in der Papierindustrie oder zur Modifizierung der Werkstoffeigenschaften polymerer Matrices Anwendung. In den letzten Jahren erfuhren zudem organische Nanopartikel und darunter insbesondere oberflächenfunktionalisierte Spezies wegen ihrer besonderen Eigenschaften ein wachsendes Interesse und fanden Verwendung im Bereich der Beschichtungstoffe, aber auch in der Wirkstoffapplikation sowie der Katalyse.[3]

In ganz überwiegendem Maße werden solche Polymerisationen in wässrigem Medium durchgeführt, was sicherlich neben den niedrigen Kosten in der hohen Wärmekapazität, einer hohen Polarität, der Unbrennbarkeit und der Nicht-Toxizität von Wasser begründet liegt. Neben- bzw. Zersetzungsreaktionen organischer Monomere mit Wasser durch Hydrolyse oder metallorganischer Verbindungen, die zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden, reduzieren den Anwendungsbereich biphasischer wässriger Systeme für die Polymerisation drastisch, weshalb in den letzten Jahren zahlreiche Bestrebungen zur Abhilfe beobachtet wurden, z. B. die Entwicklung nicht-wässriger Lösungsmittelgemische oder aber weniger oxophiler und damit wasserresistenter

Polymerisationskatalysatoren.[3–5] In diesen Zusammenhang ist die vorliegende Arbeit einzuordnen, die sich mit der Polymersynthese unter Morphologiekontrolle in *nicht-wässrigen* Medien beschäftigt.

Die Methoden zur Erzeugung von Polymerpartikeln unterschiedlicher Größe und unter Beachtung verschiedener Prozessparameter sind mannigfaltig, und so soll im Folgenden ein Überblick über die wichtigsten heterophasischen Verfahren zur Erzeugung solcher Partikel gegeben werden. Die dabei verwendeten Bezeichnungen der „Suspensions-“, „Emulsions-“, und „Dispersionspolymerisation“ decken sich hierbei nicht mit den kolloidchemisch gebräuchlichen Definitionen. So stellt in der Kolloidchemie der Begriff „Dispersion“ einen Oberbegriff dar, der Emulsionen und Suspensionen umfasst, während verfahrenstechnisch die drei Begriffe unterschiedliche Techniken beschreiben. Außerdem geht man bspw. bei der Suspensionspolymerisation anfangs auch von einer Emulsion aus, und sowohl bei der Emulsions- wie auch bei der Suspensionspolymerisation entsteht im Falle eines Produktes mit einer Glasübergangstemperatur (T_g) oberhalb der Prozesstemperatur eine Suspension oder aber für niedrige Werte von T_g eine Emulsion.[1]

1.2 Wässrige, biphasische Polymerisationsverfahren

1.2.1 Grundlagen

Der einfachste verfahrenstechnische Ansatz für Polyreaktionen von flüssigen und festen Monomeren ist *in Masse* (in Substanz), d. h. das Monomer selbst fungiert als Solvens. Entsprechende Polykondensationen und -additionen werden oftmals bei erhöhten Temperaturen gefahren, um das bei Raumtemperatur feste Monomer und Produkt in der Schmelze zu halten.[1; 6] Polymerisationen der in der Regel flüssigen, vinylischen Monomere werden meist unter Zusatz von Lösungsmitteln als Verfahrenshilfe und/oder Kettenüberträger durchgeführt. Schnell ansteigende Viskositäten im Verlauf der Reaktion und damit eine diffizile Prozessführung wiegen die oftmals einfache Aufreinigung des Produktes nicht auf; meist können nur Umsätze von 40-60 % erreicht werden, um so den Geleffekt (TROMMSDORF-Effekt) zu verhindern. Eine besondere Variante ist die *Fällungspolymerisation*, bei der das Monomer in der kontinuierlichen (einzigen) Phase vorliegt, aber das Polymer beim Erreichen einer kritischen Länge ausfällt. Diese Methode erlaubt eine einfache Abtrennung des Produktes; die Viskosität bleibt über den Reaktionsverlauf hinweg weitgehend konstant.

1.2.2 Dispersionspolymerisation

Eine Sonderform der Fällungspolymerisation stellt die Dispersionspolymerisation dar. Hier wird einem homogenen Gemisch aus Monomer, Initiator und organischem Lösungsmittel ein – oftmals polymeres – Stabilisierungsagens zugegeben. Sobald im Verlauf der Reaktion durch Erreichen eines bestimmten Polymerisationsgrades das System beginnt heterogen zu werden, adsorbiert das Agens auf den Partikeln und stabilisiert diese. Durch Aufnahme weiterer Monomermoleküle in die Partikel schreitet die Reaktion weiter voran und liefert schließlich Teilchen mit einem Durchmesser von 1-15 μm . [6]

1.2.3 Suspensionspolymerisation

Die Suspensionspolymerisation bezeichnet im Grunde eine „wassergekühlte“ Masse-Polymerisation. [1; 7] Anfangs wird das hydrophobe Monomer in Wasser dispergiert, und durch Schutzkolloide werden die Monomertröpfchen stabilisiert. Der lipophile Initiator befindet sich gelöst im Monomer in den Tröpfchen, wo auch die Polymerisation abläuft, weshalb die Kinetik der Suspensionspolymerisation der einer Substanzpolymerisation entspricht. Das umgebende wässrige Medium gewährleistet eine gute Abfuhr der entstehenden Reaktionswärme, und man erhält schließlich nach dem Auspolymerisieren der Tröpfchen „Perlen“ mit einem Durchmesser von 20-2000 μm , weshalb dieses Verfahren auch Perlpolymerisation genannt wird.

Die Konzentration der oberflächenaktiven Substanzen ist bei der Suspensionspolymerisation deutlich niedriger als bei der Emulsionspolymerisation, und ohne kontinuierlichen Energieeintrag durch Rühren kann das zweiphasige System nicht stabil aufrecht erhalten werden. Mit diesem Verfahren können nur Monomere polymerisiert werden, die eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser aufweisen, da es sonst auch zu einer Polymerisation in der kontinuierlichen Phase käme. Trotz einer schlechteren Raum-Zeit-Ausbeute als in der Masse-Polymerisation, einer nur diskontinuierlichen Fahrweise sowie der Notwendigkeit, das anfallende Wasser kostenintensiv zu entsorgen, wird die Suspensionspolymerisation zur Synthese von bspw. PVC, Ionenaustauschern auf Poly(styrol) (PS)-Basis oder Poly(methylmethacrylat) (PMMA) eingesetzt. [8]

1.2.4 Emulsionspolymerisation

Makroemulsionspolymerisation

Die (klassische) Emulsionspolymerisation bietet verschiedene Vorteile, z. B. hohe Reaktionsgeschwindigkeiten und Molekulargewichte bei niedriger Viskosität der Emulsion und einer guten Wärmeabfuhr durch die in der Regel wässrige umgebende Phase.[1; 7] In dieser wird das lipophile Monomer bzw. Monomergemisch mithilfe von Tensiden dispergiert, wobei jedoch die Konzentration der Emulgatoren so hoch gewählt wird, dass neben stabilisierten Monomertröpfchen Micellen vorliegen. Die Initiierung der oftmals radikalischen Polymerisation erfolgt mittels eines wasserlöslichen Initiators in der kontinuierlichen Phase. Nach der Addition einiger weniger Monomereinheiten und Überschreiten einer kritischen Kettenlänge diffundiert das aktive Oligomer während der Reaktion in die Micellen, wo nachdiffundierende Monomere weiter angelagert werden. Es bildet sich ein Konzentrationsgradient hinsichtlich des Monomers von den dispergierten Monomertröpfchen durch die wässrige Matrix hin zu den die Oligoradikale enthaltenden Micellen aus. Die resultierenden Partikel zeigen Durchmesser von wenigen zig Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern; die Stabilität der Emulsionen liegt bei einigen Minuten bis zu wenigen Stunden.

Die Besonderheit der Kinetik der Emulsionspolymerisation im Gegensatz zu bspw. der Suspensionspolymerisation liegt darin begründet, dass wegen der deutlich kleineren Micellen/Tröpfchen nur eine bzw. keine – also im Mittel eine halbe – wachsende Polymerkette in jeder Micelle zu finden ist. Wie mit dem Modell von SMITH und EWERT beschrieben werden kann, resultiert daraus eine Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit und der Kettenlänge des erhaltenen Polymers von der Tensidkonzentration, weshalb beide Werte durch die Zahl der Micellen beeinflusst werden können.[9]

Miniemulsionspolymerisation

Das Verfahren der Miniemulsionspolymerisation gleicht dem der Suspensionspolymerisation insofern, als dass es sich hier auch um eine Masse-Polymerisation eines wasserunlöslichen Monomers in dispergierten Tröpfchen handelt.[7] Die erhaltenen Polymerpartikel weisen jedoch mit 30-500 nm deutlich kleinere Durchmesser als in der Suspensionspolymerisation auf. Außerdem

sind bei der Miniemulsionspolymerisation auch nur durchschnittlich 0,5 Radikale pro Micelle zu finden, während es bei der Suspensionspolymerisation $10^{2...6}$ sind. Zur Generierung der kleinen Tröpfchen ist ein hoher Energieeintrag mittels bspw. Ultraschall notwendig, zu deren Aufrechterhaltung muss ein Hydrophob zugegeben werden, das dem LAPLACE-Druck, d.h. der Druckdifferenz zwischen dem Inneren eines Tröpfchens und dem Äußeren, bedingt durch die Oberflächenspannung, entgegenwirkt und damit die OSTWALD-Reifung verhindert. Die Initiierung kann mittels lipophiler Spezies in den Tröpfchen oder hydrophiler Initiatoren in der kontinuierlichen Phase erfolgen, und ein Austausch von Monomer zwischen den gefüllten Micellen wird kaum beobachtet.

Mikroemulsionspolymerisation

Während Makroemulsionen kinetisch stabil sind, weisen Mikroemulsionen eine thermodynamische Stabilität auf. Sie bestehen neben der dispergierten und der kontinuierlichen Phase aus einem Tensid sowie einem Cotensid (z. B. *n*-Pentanol). Im Gegensatz zu den opaleszierenden Makroemulsionen sind sie außerdem transparent, bilden sich spontan und liefern Partikel mit Durchmessern von 5-50 nm.[10]

Der Übersichtlichkeit halber sind die besonderen Charakteristika der verschiedenen heterogenen Polymerisationen in Tabelle 1.1 nochmals zusammengefasst.

Tab. 1.1: Charakteristika heterogener Polymerisationen.[1]

Eigenschaft	Emulsionspolymerisation ¹	Dispersionspolymerisation	Suspensionspolymerisation	Fällungspolymerisation
Separate Monomerphase	+	-	+	-
Initiator in Verdünnungsmittel gelöst	+	+	-	+
Teilchen werden in kontin. Phase gebildet	+	+	-	+
Teilchen werden stabilisiert	+	+	+	-
Teilchenzahl hängt von Stabilisatorkonz. ab	+	+	+	-
Polymerisationsgeschw. abh. v. Teilchenzahl	+	-	-	-

¹ gültig für die (klassische) Makroemulsionspolymerisation.

Olefinpolymerisation in (wässriger) Emulsion

Die vorgenannten, in aller Regel wässrigen Systeme werden großtechnisch nur zur (kontrollierten) radikalischen Polymerisation eingesetzt, und Beispiele für ionische Polymerisationen oder Metathesereaktionen in wässrigem Medium sind rar.[11; 12] Bis vor kurzer Zeit waren auch Übergangsmetall-katalysierte Koordinationspolymerisationen in Wasser nur wenig untersucht. Dies liegt darin begründet, dass die in der Polyolefinsynthese eingesetzten Katalysatoren (Kap. 2) fast ausschließlich frühe Übergangsmetalle (Ti, Zr, Cr, V) enthalten.[13] Diese sind jedoch äußerst feuchtigkeitsempfindlich, und in Gegenwart von Wasser kann es zur Hydrolyse von Metall-Alkyl-Bindungen, der Blockade von Koordinationsstellen oder Reaktionen mit den Liganden kommen.[4]

Um dieser Problematik Abhilfe zu schaffen, entwickelten Arbeitsgruppen um bspw. BROOKHART, CLAVERIE und MECKING in den letzten Jahren Katalysatoren basierend auf späten Übergangsmetallen, da sie eine deutlich niedrigere Oxophilie aufweisen und deshalb weniger anfällig gegenüber Wasser sind.[14; 15] Diese Ni- und Pd-Komplexe lieferten in wässrigen Emulsionen und Miniemulsionen Molekulargewichte für Polyethylen von bis zu $100\,000\text{ g mol}^{-1}$, und die Latex-Partikel wiesen Durchmesser von 30-600 nm auf.[4; 16; 17] Entwicklungen von CLAVERIE und Mitarbeitern führten mittlerweile auch zur erfolgreichen Copolymerisation von Ethylen mit Acrylaten, was mit den sonst eingesetzten Systemen zur Polyolefinsynthese Schwierigkeiten bereitet.[18]

Problematisch sind jedoch nach wie vor die äußerst niedrigen Aktivitäten dieser Katalysatoren aus späten Übergangsmetallen, vermutlich verursacht durch Wechselwirkungen mit dem wässrigen Medium. Außerdem ist die Synthese weiterer, bislang kaum optimierter Katalysatoren vonnöten. Um dies zu umgehen, bestand die Notwendigkeit der Entwicklung neuartiger, nicht-wässriger Emulsionen, die den Einsatz der etablierten und ausgereiften Katalysatoren erlauben, um höhere Aktivitäten zu erhalten als mit den vorgenannten späten Übergangsmetall-Komplexen und zugleich Zugang zu kleineren Dimensionen der Polyolefinpartikel eröffnen, als dies bislang mit geträgerten Systemen möglich ist (s. Kap. 2.1.3).

1.3 Nicht-wässrige Emulsionen

Zahlreiche Beispiele zweier sich nicht mischender organischer Lösungsmittel – sogenannte Öl-in-Öl-Emulsionen – wurden in der Literatur bspw. auf der Basis von Alkoholen beschrieben,[19] aber hinsichtlich der Vermeidung von Nebenreaktionen der Monomere oder Polymerisationskatalysatoren mit einem protischen Lösungsmittel sind sie – ebenso wie die wässrigen Systeme – nicht zielführend. Dafür sind nämlich Kombinationen von Lösungsmitteln notwendig, die einerseits nicht mischbar und zum anderen aprotisch sind. Erste Beispiele dafür stellten bereits 1970 RIESS und Mitarbeiter vor, welche aus *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und *n*-Hexan bzw. Cyclohexan und Acetonitril bestanden.[20] Diese Gemische wurden durch Poly(styrol)-*b*-poly(isopren) bzw. Poly(styrol)-*b*-poly(methylmethacrylat) stabilisiert und lieferten Tröpfchen mit einem Durchmesser von ca. 1 μm .

Eine Stabilisierung solcher Lösungsmittelgemische mit einer deutlich niedrigeren Grenzflächenspannung als im Falle von wässrigen Systemen ist mit niedermolekularen Tensiden kaum zu erreichen; deutlich bessere Ergebnisse liefern hingegen hochmolekulare Amphiphile mit Molekulargewichten von 20 000-100 000 g mol^{-1} , wobei in der Literatur Block- und Kammpolymere sowie statistische Strukturen beschrieben wurden.[21] Solche Emulgatoren können für die jeweils eingesetzten Solventien unter Zuhilfenahme der HANSEN-Parameter entworfen werden, so dass gezielte Löslichkeiten und Affinitäten zu jeweils einer Phase durch die geeignete Wahl der Polarität der Monomere, der Segmentlängen und der Blocklängenverhältnisse erhalten werden.[3; 22] Insbesondere Blockcopolymere erwiesen sich in der Vergangenheit als geeignet zur Stabilisierung heterogener Systeme.[23] Im Gegensatz zu niedermolekularen Tensiden, welche eine sterische bzw. gegebenenfalls elektrostatische Abschirmung der dispergierten Tröpfchen bewirken, aber zugleich einer hohen Fluktuation unterliegen, weisen polymere oberflächenaktive Substanzen eine kinetische Hemmung auf, da die langen Ketten in ihrer Beweglichkeit eingeschränkter sind. Darüber hinaus bilden sich bei ausreichender Unlöslichkeit des einen Blocks in der fluiden Matrix auch ohne dispergiertes Medium Micellen, die wegen der Verschlaufung und daraus resultierenden kinetischen Hemmung als „gefroren“ bezeichnet werden können.[24; 25] Oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) lagern sich die amphiphilen Spezies – Unimere – dergestalt zusammen, dass der unlösliche Block den Kern der Micelle bildet, während der lösliche Block in die umgebende Matrix weist. Für gewöhnlich besitzen hochmolekulare Emulgatoren

neben niedrigen Diffusionskoeffizienten auch deutlich niedrigere CMCs (10^{-9} - 10^{-4} mol L⁻¹) als niedermolekulare Tenside (10^{-3} -1 mol L⁻¹).[26]

Die bereits in den 1970ern von RIESS und Mitarbeitern beschriebenen Öl/Öl-Emulsionen wurden jedoch nicht für chemische Reaktionen genutzt. Von MÜLLER *et al.* wurden diese nicht-wässrigen Lösungsmittelgemische vor wenigen Jahren wieder aufgegriffen, und so konnten darin feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wie bspw. Polykondensationen und Polyadditionen durchgeführt werden. Dabei wurden Polyurethane, Polyester sowie Polyacetylene in partikulärer Form mit Durchmessern von einigen Nanometern in guten Ausbeuten und mit hohen Molekulargewichten erhalten.[27–29] Dieses Konzept der Emulsionen aus DMF und *n*-Hexan bzw. Cyclohexan und Acetonitril wurde von HASCHICK *et al.* weiter ausgebaut, was zur Generierung von Nanopartikeln mit komplexer Morphologie wie Kern-Schale-Strukturen oder aber zu der erfolgreichen Durchführung von Metathesepolymerisationen führte.[30–32]

Die zuvor beschriebenen Öl/Öl-Emulsionen sind nur stabil, wenn beide Komponenten eine ausreichend hohe Differenz ihrer Polaritäten besitzen, so dass die beiden organischen Solventien eine Mischungslücke aufweisen. Solch hohe Polaritäten werden jedoch nur durch funktionelle Gruppen mit elektronegativen Atomen/Substituenten erreicht, was dazu führt, dass Solventien eingesetzt werden müssen, die LEWIS-basische Gruppen tragen. Diese bilden LEWIS-Säure-Base-Addukte mit bspw. einem kationischen, katalytisch aktiven Zentrum und können solche deaktivieren. Mit dem Ziel, dieses Problem zu umgehen und der Metallocen-katalysierten Synthese von bislang nicht zugänglichen Polyolefin-Nanopartikeln in nicht-wässrigen Emulsionen entwickelten deshalb NENOV *et al.* 2007 Emulsionen auf der Basis perfluorierter Verbindungen (s. Kap. 2.1.3).[33; 34]

1.4 Perfluorierte Emulsionen

1.4.1 Allgemeines

Perfluorierte Verbindungen zeigen keine bzw. nur eine geringe Mischbarkeit mit Wasser und den meisten üblichen organischen Solventien bei Raumtemperatur, sie verhalten sich also in der Regel sowohl hydrophob als auch oleophob, weshalb sich Anfang der 1990er der Begriff „fluorous“ in Analogie zu „aqueous“ etablierte.[35; 36] Ferner zeichnen sich perfluorierte Verbindungen durch

ihr chemisch und biochemisch inertes Verhalten aus, was in der hohen Bindungsdissoziationsenergie der C-F-Bindung (489 kJ mol^{-1} vs. 416 kJ mol^{-1} für C-H) begründet liegt.[37; 38]

Die Nichtmischbarkeit perfluorierter Verbindungen mit organischen Solventien und Wasser nutzten 1994 HORVATH und RABAI bei der Hydroformylierung von 1-Alkenen zur Abtrennung und Rückgewinnung des dafür verwendeten Rhodium-Katalysators.[39] Dazu wurde ein Gemisch aus Toluol und Perfluormethylcyclohexan (PFMCH) – bei Raumtemperatur zweiphasig – mit dem Reaktant sowie einem *fluorophilen* Katalysatorkomplex versetzt und unter CO-Zugabe auf 100°C erhitzt (Oberer kritischer Punkt der Lösung (UCST) $88,6^\circ\text{C}$). Abkühlen der Lösung erlaubte wegen der sich wieder trennenden Phasen ein einfaches Abtrennen des wertvollen Katalysators in der perfluorierten Phase von dem in Toluol gelösten Produkt. Zahlreiche weitere Beispiele in der Literatur belegen die Anwendbarkeit von Perfluor-/Kohlenwasserstoffgemischen als Strategie zur Rückgewinnung von Katalysatoren und damit zu einer nachhaltigen synthetischen Chemie.[35; 40; 41]

Über die Synthese eines Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorids mit perfluorierten Alkylketten als Ringsubstituenten berichteten VAN KOTEN und Mitarbeiter mit dem Ziel der Ethylenpolymerisation in perfluorierten, biphasischen Systemen.[42] Während bei den sehr aktiven Metallocen-Katalysatoren in der Regel keine Rückgewinnung des Katalysators angestrebt wird („leave in“-Katalysatoren, s. Kap. 2), sollte hier der Einfluss des perfluorierten Solvens auf den Polymerisationsmechanismus sowie auf die physikalischen Eigenschaften des Produktes untersucht werden. Vergleichende Experimente in Toluol und 1:1-Gemischen aus Toluol und *n*-Perfluorhexan ergaben, dass bei 20°C , d. h. unterhalb der UCST, unter den biphasischen Bedingungen um bis zu 50 % höhere Molekulargewichte erhalten wurden. Dies führten VAN KOTEN und Mitarbeiter auf eine Erniedrigung der Dielektrizitätskonstanten der toluolischen Phase, damit geringeren Abständen zwischen Katalysator und Cokatalysator und somit eine gewisse Unterdrückung der β -Hydrid-Eliminierung zurück.

1.4.2 Der „Perfluor-Effekt“

Gemäß der Faustregel „*similia similibus solvuntur*“ erfolgt oftmals die Wahl der Lösungsmittel in chemischen Laboratorien, und man teilt grob in hydrophil, lipophil, polar und unpolar ein.

Demzufolge sollten sich perfluorierte organische Verbindungen, bei denen analog zu bspw. perchlorierten Verbindungen lediglich die enthaltenen Wasserstoffatome vollständig durch Fluorsubstituenten ersetzt wurden, mit anderen gewöhnlichen organischen Solventien mischen. Dass dies nicht geschieht, ist der Sonderstellung des Fluors als elektronegativstes Element geschuldet. Zwar tragen die Fluorsubstituenten, welche einen um etwa 23 % größeren VAN-DER-WAALS-Radius als Wasserstoff besitzen, eine negative Partialladung, sind aber nur äußerst schwer polarisierbar, und es kommt nur zu schwachen intermolekularen Wechselwirkungen. Folglich sind die Mischungslücken mit organischen Solventien weniger auf starke Wechselwirkungen innerhalb der fluorigen Phase zurückzuführen als vielmehr auf die im Vergleich dazu stärkeren Interaktionen innerhalb anderer Phasen.[38]

Der deutlich größere VAN-DER-WAALS-Radius der Fluorsubstituenten führt dazu, dass *n*-Perfluoralkane nicht die sonst für Kohlenwasserstoffe beobachtete Zickzack-Konformation einnehmen. Stattdessen bilden sie aus diesen sterischen, aber auch wegen elektrostatischer abstoßender Wechselwirkungen als günstigste Konformation eine helikale Anordnung aus.[43] Dadurch kommt es zu einer weniger dichten Packung der Moleküle und folglich zu Hohlräumen. Zusammen mit den äußerst schwachen intermolekularen Wechselwirkungen ergibt sich damit die Grundlage dafür, dass perfluorierte Solventien Gasmoleküle wie O₂, N₂, H₂ sowie CO₂ sehr gut lösen (bspw. 57 mL O₂ in 100 mL Perfluormethylcyclohexan).[44] Perfluorierte aromatische Verbindungen hingegen zeigen signifikante Dipolwechselwirkungen, weshalb sie oftmals mit organischen Solventien mischbar sind.[35]

1.4.3 Perfluorierte Substanzen in der Natur

Perfluorierte organische Verbindungen – ausschließlich anthropogenen Ursprungs – sind heute in vielen Produkten des täglichen Lebens zu finden. Wegen ihrer chemischen Beständigkeit sowie einer niedrigen Oberflächenspannung finden sie als (flüssige) Tenside für Imprägnierungen oder als (feste) Polymere für schmutz- und wasserabweisende Beschichtungen von Textilien, Möbeln, Baumaterialien, Lackierungen und Hausratsgegenständen Verwendung, z. B. GoreTex[®] oder Teflon[®]. [45] Während hochmolekulare perfluorierte Verbindungen wie Poly(tetrafluorethylen) (PTFE) kaum Transportprozessen unterliegen und deshalb als unkritisch betrachtet werden können, sind wasserlösliche niedermolekulare Tenside wie die Perfluorooctansäure und die Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) eher problematisch. Diese als Emulgatoren bspw. in der PTFE-Synthese

verwendeten und mittlerweile z. B. in Leberproben von Eisbären nachgewiesenen Substanzen zeigen hohe Halbwertszeiten im menschlichen Blut von über vier Jahren auf und erwiesen sich im längerfristigen Tierversuch als reproduktionstoxisch; außerdem fördern sie das Wachstum von Leber- und Bauchspeicheldrüsentumoren.[45]

Neben den zahlreichen technischen Anwendungen perfluorierter Verbindungen werden diese mittlerweile in der Medizintechnik für Implantate eingesetzt oder auch zur Bekämpfung von Lungenödemen nach Reizgasinhalationen.[38] Der Nutzen dieser inerten Klasse chemischer Substanzen ist unbestritten, aber deren Verwendung, insbesondere die der niedermolekularen Vertreter, ist unter Umständen mit Risiken verbunden. Wegen dieser Gefahren wurde 2006 die Verwendung von Perfluorooctansulfonaten und Zubereitungen mit 0,005 % oder mehr in der Europäischen Union untersagt.[46]

1.4.4 Niedermolekulare und statistische Emulgatoren

Wie bereits erwähnt, wurden mit dem Fernziel der Metallocen-katalysierten Polyolefinsynthese in Emulsion zur Stabilisierung einer Öl-in-Öl-Emulsion, bestehend aus einem perfluorierten Lösungsmittel als die kontinuierliche Phase und einem Kohlenwasserstoff als die dispergierte Phase, 2004 von NENOV niedermolekulare Amphiphile entwickelt und eingesetzt, die eine perfluorierte Alkylkette auf der einen, eine Kohlenwasserstoffkette auf der anderen Seite tragen (Abb. 1.1).[47]

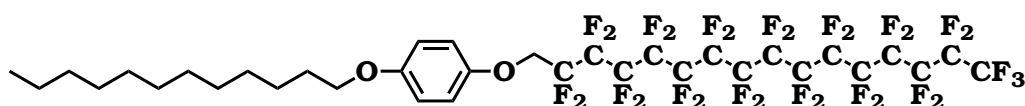


Abb. 1.1: Niedermolekulare lipophil/fluorophile Amphiphile.[48]

Die jeweiligen Bereiche der Tensidmoleküle sollten eine ausreichende Affinität zur jeweiligen Phase zeigen und damit die Stabilisierung einer biphasischen Lösungsmittelmischung ermöglichen. Experimente mit *n*-Hexan und Toluol einerseits und *n*-Perfluorhexan, *n*-Perfluorheptan und Perfluormethylcyclohexan (PFMCH) andererseits zeigten, dass das jeweils letztgenannte die besten Ergebnisse lieferte, aber eine Emulsionsstabilität für länger als 30 Minuten nicht gegeben war.[48]

Wie der Literatur entnommen werden kann, zeigen hochmolekulare Tenside ein deutlich abweichendes Verhalten vom dem der niedermolekularen Amphiphile (s. Kap. 1.3).[26] Durch die höhere Anzahl an Gruppen/Segmenten, die für eine der beiden Phasen spezifisch ist, findet eine bessere Stabilisierung statt, und die längeren Ketten bewirken eine bessere sterische Abschirmung, wodurch die Gefahr der Koaleszenz deutlich vermindert wird. Darüber hinaus besitzen Polymere Emulgatoren niedrigere Diffusionskoeffizienten, und zudem weisen sie deutlich niedrigere kritische Mizellbildungskonzentrationen als bspw. Natriumdodecylsulfat auf. Dies hat zur Folge, dass nur geringe Mengen an Tensid eingesetzt werden müssen, was ökonomische sowie ökologische Vorteile mit sich bringt. Ferner sind hochmolekulare Seifen in der Regel physikalisch oder gar chemisch an der Oberfläche resultierender Latexteilchen gebunden und verhindern so durch sterische Abschirmung die Agglomeration der resultierenden Partikel.

Deshalb wurden in einem nächsten Schritt von NENOV als hochmolekulare Emulgatoren statistische Copolymere auf der Basis von Poly(4-hydroxystyrol) entwickelt.[33; 49] Dazu wurde das kommerziell erhältliche Polyphenol in einer zweistufigen Synthese zu Amphiphilen wie in Abbildung 1.2 umgesetzt. Damit konnten Emulsionen mit bis zu 10 Vol.-% Toluol in PFMCH bei einer Emulgatorkonzentration von 1 Gew.-% bzgl. der dispergierten Phase erhalten werden. Ferner wurden Tröpfchengrößen von ca. 100 nm und Emulsionen, die über mehrere Tage hinweg keine Phasenseparation zeigten, beschrieben.[33] Während in der vorliegenden Arbeit statt dieser statistischen Copolymere Blockcopolymere eingesetzt wurden (Kap. 2.2), werden in Kapitel 6 weitere Anwendungsmöglichkeiten der vorgenannten, auf Poly(4-hydroxystyrol) basierenden Tenside aufgezeigt werden.

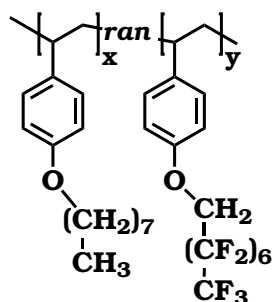


Abb. 1.2: Statistische Copolymere auf der Basis von Poly(4-hydroxystyrol) als lipophil/fluorophile Tenside.[33; 49]

1.5 Zielsetzung der Arbeit

Perfluorierte, nicht-wässrige Emulsionen mit einem perfluorierten Solvens als die kontinuierliche Phase und einem Kohlenwasserstoff als die dispergierte Phase eignen sich wegen ihrer besonderen chemischen Eigenschaften zur Generierung polymerer Nanopartikel in wasserempfindlichen Reaktionen, so auch bspw. zur Synthese von Polyethylen- und Polypropylenpartikeln, wie 2007 NENOV *et al.* zeigten (Kap. 2.1.3). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten derartige Systeme hinsichtlich der darin ablaufenden kinetischen und Diffusionsprozesse eingehend untersucht werden. Außerdem sollte das Anwendungspotenzial auf verschiedene weitere Polymere, Polymerklassen sowie Polymerisationsmethoden, den Aufbau komplexer Architekturen und Morphologien ausgeweitet werden.

Mit dem Ziel, die Kinetik und Diffusionsprozesse in den Emulsionen besser verstehen und kontrollieren zu können sowie reproduzierbare Reaktionsbedingungen zu schaffen, sollte zunächst der Einfluss verschiedener Parameter wie die Rührdrehzahl im Autoklaven und die Reaktionstemperatur auf die Homopolymerisation von Ethylen in perfluorierter Emulsion untersucht werden (Kap. 2.3). Darüber hinaus sollte ein Modell entwickelt werden, welches die Diffusionsprozesse sowie den Ort der Polymerisation möglichst genau beschreibt.

In einem nächsten Schritt sollten unter Ausnutzung der gewonnen Erkenntnisse über die Diffusionsprozesse Copolymere aus Ethylen und 1-Hexen in perfluorierter Emulsion erzeugt werden (Kap. 2.4). Dabei war durch Variation verschiedener Prozessparameter Metallocen-katalysiert Polyethylen niedriger Dichte (mLLDPE) herzustellen und hinsichtlich der Comonomerzusammensetzung spektroskopisch zu untersuchen. Zusätzlich zu dieser kovalenten Verknüpfung zweier Monomere mit dem Ziel der Beeinflussung der Werkstoffeigenschaften war ein weiteres Ziel, komplexere Morphologien der erhaltenen Partikel zu erzeugen. Dazu sollten Kern-Schale-Partikel aus zwei Materialien mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen generiert werden, wobei eine Komponente aus einem Olefin aufgebaut sein sollte (Kap. 2.5).

Als Alternative zur radikalischen Polyolefinsynthese unter Hochdruck oder der Metallkatalysierten Methode an ZIEGLER- oder (Post-)Metallocen-Katalysatoren entwickelten MICHL und Mitarbeiter 2006 eine neue Methode, die die radikalische Polymerisation von bspw. Ethylen und Propylen bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck erlaubt. Die Anwendbarkeit dieser neuen radikalischen Olefinpolymerisation in der Gegenwart freier Lithiumkationen sollte in

perfluorierter Emulsion getestet und für die Bildung von (Block)Copolymeren und Kern-Schale-Strukturen eingesetzt werden (Kap. 3).

Neben der Olefinpolymerisation war ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit, konjugierte Polymere mittels Cyclopolymerisation in perfluorierter Emulsion herzustellen und so den Zugang zu Polymerpartikel-Dispersionen mit leitfähigen Materialien zu ermöglichen (Kap. 4). Ferner sollten biologisch kompatible und abbaubare Nanopartikel in den biphasischen Systemen erzeugt werden, die später für die Applikation von Wirkstoffen eingesetzt werden können, weshalb eine entsprechende Limitierung bei der Auswahl der Polymerisationskatalysatoren bzw. Initiatoren gegeben war (Kap. 5).

Während bei all diesen Fragestellungen die perfluorierte Komponente lediglich als umgebende Matrix für die Polymerisation dienen sollte, war auch das Ziel zu verfolgen, die besonderen Eigenschaften perfluorierter Verbindungen *per se* zu nutzen. Zum einen sollten deshalb die eigentlich zur Stabilisierung von Emulsionen entwickelten Tenside zur Oberflächenmodifizierung metallischer Nanopartikel eingesetzt und so ein Weg gefunden werden, antibakterielle perfluorierte Werkstoffe zu entwickeln (Kap. 6). Zum anderen wurde darauf abgezielt, die niedrige Oberflächenspannung perfluorierter Substanzen zur Generierung (super)amphiphober Oberflächen zu nutzen.

2 Polyolefine aus perfluorierter Emulsion

2.1 Einführung

2.1.1 Allgemeines und Anfänge der Olefinpolymerisation

Die Geschichte der Polyolefine (PO) begann in den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts mit der radikalischen Polymerisation von Ethylen bei der I.C.I. (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES), wobei bei Drücken von 1 000-3 000 bar hoch verzweigtes Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) erhalten wurde (Abb. 2.1).[50; 51] Bei wesentlich niedrigeren Drücken (10-30 bar) arbeiteten hingegen Katalysatoren der PHILLIPS PETROLEUM, die aus (teil)reduziertem Chrom(VI)oxid auf Kieselgel/Aluminiumoxid bestanden und Polyethylen hoher Dichte lieferten (HDPE).[52]

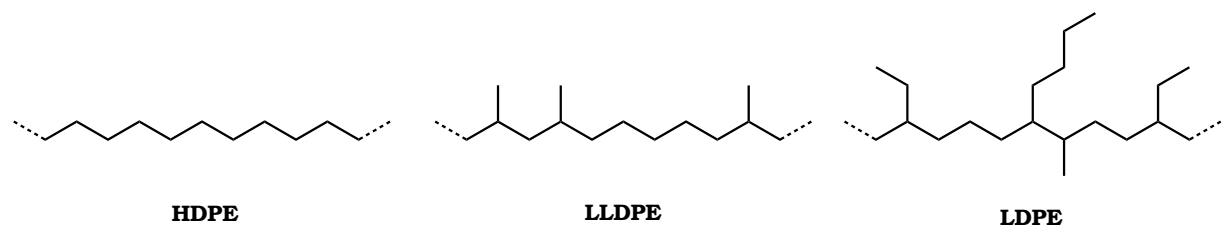


Abb. 2.1: Polyethylen (PE) mit unterschiedlichem Grad an Verzweigungen; HDPE: High-density PE; LLDPE: linear low-density PE und LDPE: low-density PE.

Von enormer Wichtigkeit war die Entdeckung von ZIEGLER und Mitarbeitern am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a. d. Ruhr im Jahr 1953, dass mithilfe von Katalysatoren aus Titan-tetrachlorid und Aluminiumdiethylchlorid die Synthese von HDPE bei Umgebungsdruck und -temperatur gelingt.[53; 54] 1954 berichteten NATTA und Mitarbeiter über die erfolgreiche Synthese von Polypropylen (PP) an solchen Katalysatoren und eröffneten so den industriellen Zugang zu den Massenkunststoffen HDPE, PP, sowie zu Ethylen/Propylen (EPM)-

und Ethylen/Propylen/Dien (EPDM)-Kautschuken.[55; 56] Daneben ist an dieser Stelle das lineare PE niedriger Dichte (LLDPE) zu nennen (Abb. 2.1), welches durch die Copolymerisation von Ethylen mit höheren α -Olefinen gewonnen wird (Kap. 2.4).

Die heutige wirtschaftliche Bedeutung der Polyolefine kann kaum überschätzt werden; so entfällt zurzeit ca. die Hälfte der weltweiten Kunststoffproduktion auf PE und PP, was etwa $1,2 \times 10^8$ t im Jahr entspricht.[57] Eine weitere Erhöhung des Anteils der Polyolefine und anderer Massenkunststoffe wie Polyester und Polyurethane wird erwartet, da durch die Entwicklungen der letzten Jahre diese Polymere immer besser maßgeschneidert an gestellte Anforderungen angepasst und darüber hinaus deutlich günstiger angeboten werden können als hochpreisige Nischen- und Spezialkunststoffe.[58] Durch die Beeinflussung der Kettenlänge, des Verzweigungsgrades sowie der Taktizität von Polyolefinen ist eine gezielte Anpassung der gewünschten Eigenschaften möglich, was sich in der enormen Zahl verschiedener Einsatzgebiete zeigt.[1; 59]

Auch im Hinblick auf eine nachhaltige Kunststoffproduktion weisen Polyolefine besondere Vorteile auf: Nach der Gewinnung aus Rohöl im *Steamcracker* und anschließender Polymerisation können sie am Ende ihres Lebenszyklus als Thermoplaste wegen der Abwesenheit ggf. störender Heteroatome einfach aufgeschmolzen und wiederverwendet werden. Daneben erlaubt die thermische Zersetzung bei über 400°C die Wiederherstellung des initialen Zustandes und erneute Polymerisation, weshalb Polyolefine von MÜLHAUPT als „schnittfestes Erdöl“ bezeichnet wurden.[56] Ferner ist der Einsatz als C1-Schnitt in der Petrochemie denkbar oder aber als letzte Alternative als Energiequelle.[60]

2.1.2 Metallocen-katalysierte Olefinpolymerisation

Bald nach der Entdeckung der ZIEGLER-Katalysatoren berichteten NATTA *et al.* von löslichen Katalysatoren bestehend aus dem Metallocen Cp_2TiCl_2 und Triethylaluminium (Abb. 2.2, Cp = Cyclopentadienyl).[61] Diese in der homogenen Katalyse zur Ethylenpolymerisation einsetzbaren Spezies zeigten zwar nur eine sehr geringe Aktivität, dienten aber als Modellsysteme, um ein besseres Verständnis über die komplexen Vorgänge der heterogenen ZIEGLER-NATTA-(ZN)-Katalyse zu erlangen. Durch kinetische Studien an diesen metallorganischen Verbindungen mit – im Vergleich zu den ZN-Systemen - definierten aktiven Zentren („single site“) konnten so tiefere Einblicke in den Mechanismus der Aktivierung, der eigentlichen Polymerisation sowie der Übertragungsreaktionen gewonnen werden.[62–64]

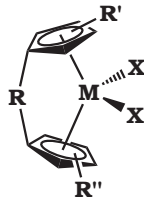


Abb. 2.2: Allgemeine Darstellung eines *ansa*-Metallocens mit Übergangsmetall M (Ti, Zr, Hf), verbrückender Gruppe R, Ring-Substitutenen R' und R'' sowie Liganden X.[65]

Ende der 1970er entdeckten SINN und KAMINSKY, dass Metallocene in der Gegenwart von Methylaluminoxan (MAO), teilweise hydrolysiertem Trimethylaluminium, formal $[Al(Me)O]_n$, eine um Größenordnungen gesteigerte Polymerisationsaktivität zeigen und zudem auch höhere α -Olefine polymerisieren.[66; 67] Mit der Synthese der sog. *ansa*-Metallocene, d. h. Komplexen mit einer zusätzlichen Brücke zwischen den Cp-Liganden, und der damit gewonnenen Stereospezifität der Katalysatoren bei der Bildung der Polymere konnten bald darauf Metallocenkatalysiert hoch isotaktisches PP (iPP), aber auch syndiotaktische Polymere erhalten werden.[68; 69] In Abbildung 2.3 sind verschiedene, mit Metallocenen zugängliche Taktizitäten gezeigt.[13]

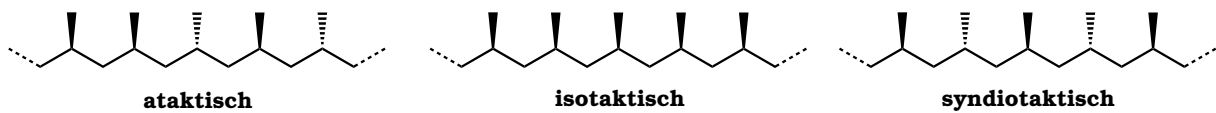


Abb. 2.3: Polypropylen unterschiedlicher Taktizitäten.

Einige zu nennende Vorteile der Metallocene gegenüber den ZIEGLER-Systemen sind:[60]

- hohe Polymerisationsaktivitäten („leave in“-Katalysatoren),
- Synthese von Polyolefinen mit enger Molekulargewichtsverteilung wegen definierter, einheitlicher Zentren („single site“),
- gute Kontrolle der Molekulargewichte, der Stereoregularität, der Lang- und Kurzkettenverzweigungen sowie des Comonomergehaltes,
- Generierung einheitlicher Copolymere bei großer Variationsmöglichkeit bzgl. des Anteils an Comonomer.

Wie bereits beschrieben, zeigen Metallocendichloride als Präkatalysatoren keine Aktivität bei der Olefinpolymerisation; vielmehr bedarf es einer Substitution der Chlorid- durch Alkyl- liganden und anschließender Überführung in das eigentlich katalytisch aktive Zentrum durch Alkylabstraktion, wie Experimente sowohl mit MAO als auch mit Boratsalzen zeigten.[13] Bei der polymerisationsaktiven Spezies handelt es sich um eine kationische Elektronenmangelverbindung mit freier Koordinationsstelle am Metallzentrum.

Untersuchungen von bspw. GREEN und RONEY sowie COSSEE und ARLMAN ergaben, dass das Olefin unter Ausbildung eines π -Komplexes an das Übergangsmetall koordiniert, gefolgt von der Bildung eines Metallacyclobutens als Übergangszustand und α -agostischer Wechselwirkung (Abb. 2.4). Die eigentliche Olefinpolymerisation erfolgt dann durch *cis*-Insertion in die Metall-Kohlenstoff-Bindung, wobei im Fall von α -Olefinen in der Regel 1,2-Insertion beobachtet wird, d. h. das Übergangsmetall addiert an das α -Kohlenstoffatom des Olefins.[65; 70–73]

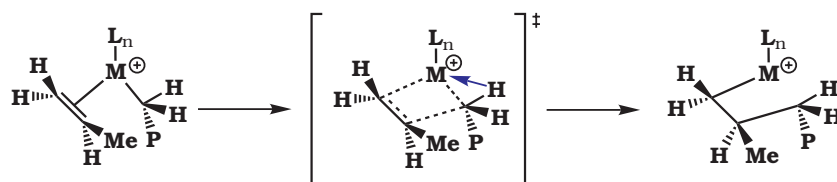


Abb. 2.4: Allgemeiner Mechanismus der Olefin-Insertion am Bsp. von Propylen an einem Metallzentrum M, das eine Polymerkette P trägt, mit n Liganden L.[65]

Beim Einsatz der Metallocene in der homogenen Katalyse kommt es jedoch wegen der hohen Aktivitäten zu lokalen Überhitzungen, und es bilden sich dadurch im Laufe der Polymerisation gegebenenfalls Wandbeläge im Reaktor aus („*reactor fouling*“); des Weiteren ist eine Kontrolle der Produktmorphologie (Partikeldurchmesser und -form) oftmals nur eingeschränkt möglich und eine sonst notwendige, sich an den Produktionsprozess nachgeschaltete Pelletierung nicht erwünscht. Um mit den etablierten ZIEGLER-Katalysatoren in den bestehenden Produktionsanlagen („*drop-in-technology*“) konkurrenzfähig zu werden, war es deshalb notwendig, die Metallocen-Katalysatoren zusammen mit MAO auf einem Träger – zumeist auf Fällungskieselgelen – zu fixieren.[74–76] Diese immobilisierten Komplexe können der ZN-Katalyse gleich in Anlagen zur *Slurry*- oder Gasphasenpolymerisation eingesetzt werden und liefern durch den Replikationseffekt gut verarbeitbare Produkte. Ferner tritt als positiver Nebeneffekt auf, dass

für die heterogenisierten Katalysatoren der Bedarf des Cokatalysators MAO pro Metallocen-Zentrum deutlich geringer ist.[77]

Seit Anfang der 90er Jahre sind Metallocen-Katalysatoren ein wichtiger Bestandteil auch der industriellen Polyolefinsynthese geworden und erlauben, wie bereits oben erwähnt, die Synthese maßgeschneiderter Materialien sowie Zugang zu gänzlich neuen Homo- und Copolymeren.[58; 59] Die prophezeite Ablösung der ZN-Katalyse durch Metallocene oder Post-Metallocene ist bislang jedoch nicht eingetreten, wohl hauptsächlich aus ökonomischen Gründen. Offenbar sind höhere Aktivitäten, weniger aufwendige Immobilisierungstechniken etc. vonnöten, um die Metallocene konkurrenzfähig zu machen. Angesichts der ständig steigenden Produktionszahlen der Polyolefine sowie der anhaltende Forschung auf der Suche nach neuen Katalysatoren lässt sich jedoch BUSICO's Frage „Catalytic Olefin Polymerization is a Mature Field. Isn't it?“ klar verneinen.[78]

2.1.3 Polyolefin-Nanopartikel

Im Fall der geträgerten Katalysatoren wird das Produkt in Form von Partikeln mit Durchmessern von einigen Mikrometern bis hin zu Millimetern gewonnen; kleinere Durchmesser – Nanopartikel – sind nur mit extrem großem Aufwand bzw. gar nicht zugänglich. Außerdem verbleibt der Träger, wenn auch die Aktivitäten heutzutage so hoch sind, so dass dieser weitgehend vernachlässigt werden kann, im Produkt und kann dort als Streuzentrum Folien opaque machen sowie die Alterung des Kunststoffes beschleunigen. Ferner stellt eine absolut homogene Beladung des porösen Trägers mit der katalytisch aktiven Spezies nach wie vor ein Problem in der industriellen Katalysatorherstellung dar.[79]

Um das Problem der inhomogenen Verteilung zu lösen, wählten BARTKE *et al.* einen nicht-wässrigen emulsionsbasierten Ansatz zur Heterogenisierung eines Metallocen/MAO-Systems. Dazu wurde eine toluolische Katalysatorlösung in Perfluoroctan mithilfe von 1H,1H-Perfluorheptanol dispergiert; anschließendes Erhitzen auf eine Temperatur oberhalb der *Upper Critical Solution Temperature* (UCST) lieferte sphärische Trägerpartikel mit einem Durchmesser von ca. 10 μm . Videomikroskopische Studien belegten eine äußerst homogenes Wachstum der mit Katalysator beladenen Partikel im Verlauf einer Propenpolymerisation.[79]

Einen Zugang zu deutlich kleineren Polyolefin-Partikeln unter gleichzeitiger Vermeidung von *Reactor fouling* erlauben wässrige Emulsionen, wie sie von MECKING *et al.* beschrieben wurden (Kap. 1.2.4). Wegen der zuvor genannten Nachteile wie niedrige Aktivitäten und Molekulargewichte sowie der Notwendigkeit, gänzlich neue, feuchtigkeitsresistente Olefinkatalysatoren zu konzipieren, entwickelten NENOV *et al.* 2007 nicht-wässrige Emulsionen bestehend aus Perfluormethylcyclohexan (PFMCH) als die kontinuierliche Phase und Toluol als die dispergierte Phase. Die Stabilisierung der Kohlenwasserstofftröpfchen erfolgte mittels statistischer Copolymere auf Basis von Poly(4-hydroxystyrol) mit Alkyl- und Perfluoralkylseitenketten, wie sie in Kapitel 1.4.4 vorgestellt wurden.[3; 33; 80] Die so erhaltenen Lösungsmittelgemische sind gegenüber vielen chemischen Reaktionen inert, da sie aprotisch sind und darüber hinaus keine ausgeprägt LEWIS-basischen Gruppen tragen, die koordinative Bindungen mit bspw. einem katalytisch aktiven Metallzentrum eingehen könnten. Aus den mit MAO versetzten und mit Ethylen oder Propylen gesättigten Emulsionen konnten durch Zugabe des Metallocens $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(2\text{-methylbenz[e]indenyl})_2\text{ZrCl}_2$ (MBI) Polyolefinpartikel mit Durchmessern von 30 nm bis 20 μm erhalten werden.[81] In diesem diffusionskontrollierten Verfahren wurde die Größe der Partikel durch die Reaktionsdauer sowie das Verhältnis zwischen Tensid und Lösungsmitteln gesteuert. Die erreichten Aktivitäten lagen für Ethylen bei $1\,400\text{ kg PE (mol Zr h bar)}^{-1}$ bzw. für Propylen bei $400\text{ kg PP (mol Zr h bar)}^{-1}$. [33]

Die nur moderaten Aktivitäten wurden auf die langsame Diffusion des Monomers aus der Gasphase in die Emulsionströpfchen zurückgeführt. Deshalb wurde von NENOV *et al.* in einem nächsten Schritt ein Miniemulsionsprozess entwickelt, bei dem flüssiges Propylen als dispergierte Phase in perfluorierter Emulsion eingesetzt wurde.[34; 49] So wurde berichtet, dass eine hohe Monomerkonzentration in den Tröpfchen erhalten werden konnte, was zu hohen Aktivitäten von bis zu $3\,500\text{ kg PP (mol Zr h bar)}^{-1}$, also einer Aktivitätssteigerung um eine Größenordnung, führte.[82] Bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ wurden dabei hohe Molekulargewichte zusammen mit für Metallocene breiten Molekulargewichtsverteilungen erhalten, wobei die Morphologie der aus den biphasischen Lösungsmittelgemischen erhaltenen Partikel eine sphärische mit Durchmessern von ca. 200 nm war. Die Prozedur der Polyolefinsynthese in perfluorierter Emulsion ist schematisch in Abbildung 2.5 dargestellt, da diese im Wesentlichen auch die Basis für die vorliegende Arbeit darstellt.

Wie in Abbildung 2.5 skizziert, wurden zur Olefinpolymerisation in perfluorierter Emulsion zur Generierung von Nanopartikeln zunächst durch Zugabe eines fluorophil/lipophilen Tensids

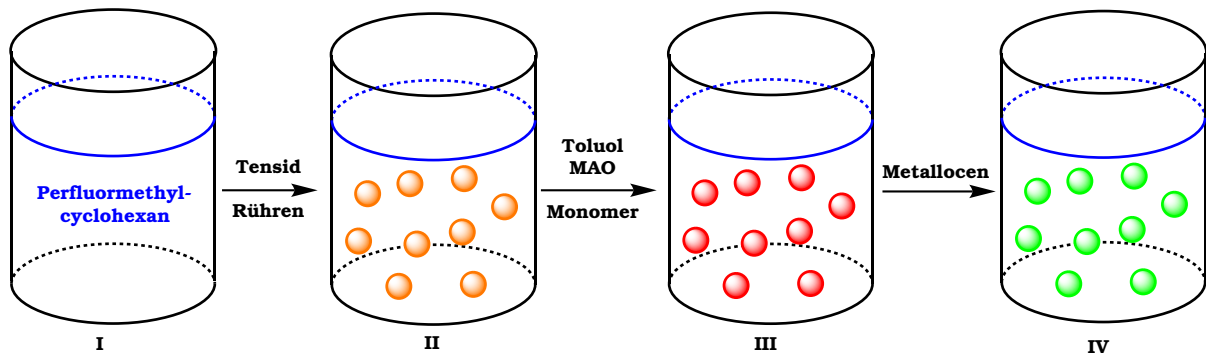


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Olefinpolymerisation in perfluorierter Emulsion.

Micellen in PFMCH gebildet (II). Durch Zugabe von Toluol als dispergierte Phase und einer toluolischen MAO-Lösung wurde die dispergierte Phase gebildet, worauf das Lösungsmittelgemisch mit Monomergas gesättigt (III) wurde. Anschließender Zugabe eines Metallocen(dichlorid)s folgte die Polymerisation (IV), wobei aufgrund der deutlich höheren Löslichkeit des Metallocens in der dispergierten Kohlenwasserstoffphase von einer selektiven Polymerisation in den Tröpfchen ausgegangen wurde.[33; 34] Durchgeführt wurden diese Synthesen in einem Rührautoklaven der Firma BÜCHI GLAS USTER (CH) (Abb. 8.1, S. 152).

2.2 Blockcopolymerere: Synthese und Charakterisierung

Blockcopolymerere haben sich in der Vergangenheit zur Stabilisierung von sowohl wässrigen als auch Öl-in-Öl-Emulsionen statistischen Copolymeren überlegen erwiesen.[21; 23] Dies gilt insbesondere, wenn die maßgeschneiderten Amphiphile Blöcke besitzen, die in einer der verwendeten Phasen gut löslich sind, während die andere Phase jedoch jeweils ein Fällungsmittel darstellt. Außerdem weisen sie ähnliche Eigenschaften wie die vorgenannten statistischen Strukturen (Kap. 1.4.4) hinsichtlich CMC, Mobilität sowie sterischer Abschirmung auf.

Der Aufbau von Makromolekülen mit einer A-B-Blockstruktur kann in einer konvergenten Synthese erfolgen, bei der zunächst A und B, versehen mit geeigneten Endgruppen, aufgebaut werden, um anschließend kovalent verknüpft zu werden. Eine Alternative dazu bilden kontrollierte (lebende) radikalische Prozesse, bei denen das aktive Kettenende immer wieder durch Kombination mit einem Agens X in einen „schlafenden“ Zustand versetzt wird; Dissoziation

der Bindung zu X und Insertion eines weiteren Monomers führt zum Aufbau des gewünschten Makromoleküls. Als etablierte Methoden sind hier die Kontrolle mit Nitroxiden (NMP) oder Kupfer(I)-Salzen (ATRP) zu nennen. Eine weitere Möglichkeit stellt die RAFT-Methode dar, bei der durch reversible Kettenübertragung das Kettenwachstum kontrolliert wird.[6]

Wie bereits ausgeführt, sollten im Rahmen der vorliegenden Arbeit perfluorierte, nicht-wässrige biphasische Systeme in der Metallocen-katalysierten Olefinpolymerisation eingesetzt werden. Bei der Erarbeitung einer Synthesestrategie für *Blockcopolymere* mit einem lipophilen und einem fluorophilen Block wurde deshalb die RAFT-Methode ausgeschlossen, um nicht die Gefahr einer Deaktivierung eines Metallocens durch enthaltene Dithioester einzugehen. Ferner wurde der Ansatz über die ATRP ausgeschlossen, um später noch potentiell enthaltene, redoxaktive Kupferkomplexe im Tensid zu vermeiden, welche die empfindlichen Olefinkatalysatoren stören könnten. Stattdessen wurde deshalb ein Ansatz von LACROIX-DESMAZES *et al.* zur Synthese von Blockcopolymeren in Nitroxid-kontrollierter radikalischer Polymerisation in modifizierter Form im Rahmen dieser Arbeit verwendet.[83] Der ursprüngliche Ansatz beruhte auf Copolymeren aus Poly(styrol) (PS) und einem Block aus Styrol-Monomeren mit Perfluorocetyl-Gruppen in *para*-Position. Durch die Bildung von Micellen in überkritischem CO₂ wurde deren amphiphiler Charakter nachgewiesen.

In dieser Arbeit wurden Blockcopolymere verwendet, die auch auf PS basierten, aber deren zweiter Block aus 2,3,4,5,6-Pentafluorstyrol (FS) aufgebaut war. Damit sollten zwei selektiv lösliche Blöcke erhalten werden, wobei sich das PS hin zur dispergierten Phase (Toluol) ausrichten, wohingegen der PFS-Block eine hohe Affinität zur umgebenden perfluorierten Matrix (PFMCH) aufweisen sollte. Die Synthese erfolgte in zwei Schritten: Zunächst wurde Styrol in Gegenwart des Initiators *Azo-bis*-(isobutyronitril) (AIBN) und des Nitroxids 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO) binnen 12 h bei 125 °C *in Masse* zu Polymerisationsgraden von ca. 100 umgesetzt. Nach erfolgter Aufreinigung des PS mit TEMPO-Endgruppe und Charakterisierung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie sowie Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde dieses in einer zweiten Substanzpolymerisation bei 125 °C für fünf Tage mit FS zur Reaktion gebracht, bis Blockcopolymere erhalten wurden, die für beide Blöcke ungefähr gleiche Polymerisationsgrade aufwiesen (Abb. 2.6).

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Emulgatoren sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Die Charakterisierung des PS-Blockes erfolgte mittels GPC in THF gegen PS-Standards. Die

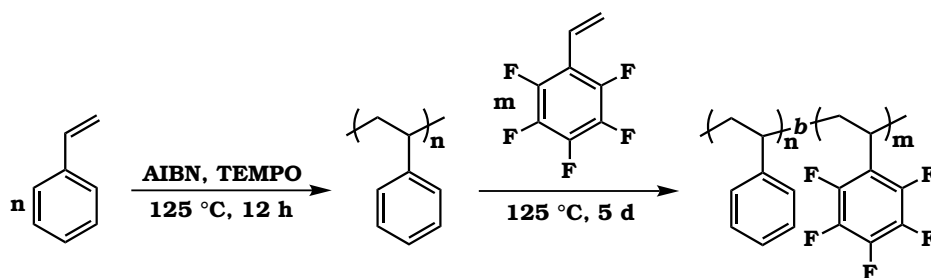


Abb. 2.6: Kontrollierte radikalische Polymerisation von Styrol bzw. Synthese eines Poly(styrol)-*block*-Poly(2,3,4,5,6-pentafluorstyrol)-Copolymers; TEMPO-Endgruppe sowie Initiatorfragmente sind der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt.

Ermittlung der Polymerisationsgrade des PFS-Blocks der PS-*b*-PFS-Copolymere erfolgte rechnerisch mittels ^1H -NMR-Spektroskopie und auf Basis der bekannten Länge der PS-Sequenz. Von einer Bestimmung der Gesamtkettenlänge mittels GPC wurde abgesehen; offenbar weist PFS ein von PS deutlich abweichendes charakteristisches Verhältnis, also das Verhältnis des mittleren Fadenendenabstandes im Valenzwinkelmodell ohne freie Drehbarkeit zu dem mittleren Fadenendenabstand im Segmentmodell, auf, sodass die Größenausschlusschromatographie, wie aus Tabelle 2.1 ersichtlich, keine zuverlässigen Werte lieferte.

Wie bereits erwähnt, zeigen perfluorierte, aromatische Substanzen oftmals mit organischen Solventien keine so ausgeprägte Nichtmischbarkeit wie *n*-Perfluoralkane. Deshalb war es vonnöten, die Affinität des PFS-Blockes zur umgebenden PFMCH-Matrix zu erhöhen, was durch die Einführung von 1H,1H-Perfluorooctyloxy-Gruppen in der *para*-Position geschah (Abb. 2.7).[34; 84] Zur Unterscheidung von PS-*b*-PFS werden die modifizierten Blockcopolymere im Folgenden als PS-*b*-PFS' bezeichnet.

Die *para*-Modifizierung gelang mit Substitutionsgraden von bis zu 33%; die Bestimmung erfolgte wiederum mittels ^1H NMR-Spektroskopie. Gründe dafür, dass unter gleichen stöchiometrischen Bedingungen von NENOV erreichte Werte von bis zu 70% nicht beobachtet wurden, konnten nicht gefunden werden und liegen vermutlich lediglich in der abweichenden Bestimmung der Polymerisationsgrade des PFS-Blockes begründet. Eine Molekulargewichtsbestimmung für die PS-*b*-PFS'-Proben mittels GPC schien allerdings im Rahmen dieser Arbeit wegen der zuvor bereits dargelegten Diskrepanzen wenig sinnvoll.

Tab. 2.1: Synthetisierte, modifizierte Blockcopolymere: Polymerisationsgrade, Molekulargewichte sowie Substitutionsgrade.

PS			PS- <i>b</i> -PFS			PS- <i>b</i> -PFS'	
GPC ¹			GPC ¹			NMR ²	
$\overline{M}_n, \text{PS}$	P_n, PS	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$\overline{M}_n, \text{PS-}b\text{-PFS}$	P_n, FS	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	P_n, PFS	$p\text{-Subst.-grad}$
3 600	35	1,4	5 400	9	1,3	16	–
4 600	44	1,5	8 350	19	1,7	36	17
4 600	44	1,5	8 350	19	1,7	36	30
9 300	89	1,3	15 000	29	1,4	100	10
9 300	89	1,3	13 000	19	1,5	57	15
12 500	120	1,2	– ³	–	–	75	15
12 500	120	1,2	18 300	20	1,4	100	10
13 000	140	1,3	– ³	–	–	100	10
13 000	140	1,3	– ³	–	–	60	40
13 000	140	1,3	– ³	–	–	80	31
13 000	140	1,3	– ³	–	–	104	22
13 000	140	1,3	– ³	–	–	124	23
13 000	140	1,3	– ³	–	–	135	33
8 000	80	1,3	– ³	–	–	80	33
6 200	60	1,3	– ³	–	–	45	37

¹ in THF gg. PS-Standard; ² NMR in CDCl₃ bei 250 MHz u. 298 K; ³ nicht bestimmt.

Eine weitere Möglichkeit zum Aufbau von Blockcopolymeren bietet die anionische Polymerisation. Dabei werden in der Regel hohe bis quantitative Umsätze in kurzen Reaktionszeiten erhalten. Der Nachteil der anionischen Polymerisation ist die Notwendigkeit des akribischen Ausschlusses von Feuchtigkeit und protischer Substanzen, da durch diese Kettenabbruch eintritt. In THF und mit *n*-Butyllithium lässt sich Styrol leicht polymerisieren, und so stellte sich die Frage nach der Reaktivität des zweiten Monomers, von 2,3,4,5,6-Pentafluorstyrol. Wegen der elektronenziehenden Substituenten am aromatischen Ring sollte die vinyliche Gruppe so elektronenarm sein, dass sie eine hohe Affinität zu Carbanionen zeigen sollte. Allerdings sind die Beispiele für eine anionische Polymerisation von FS in der Literatur rar. So berichteten

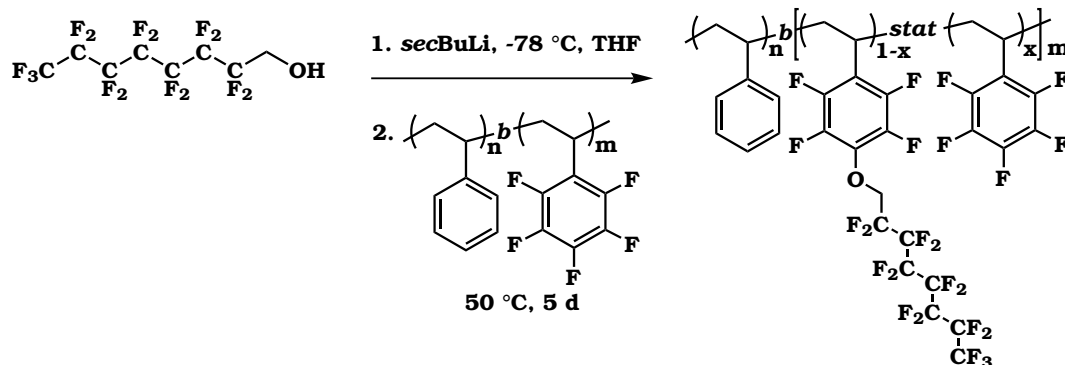


Abb. 2.7: Modifizierung eines PS-*b*-PFS-Copolymers zur Erhöhung der Fluorophilie.

lediglich NISHIMURA *et al.* 1990 über die in THF ausgeführte und mit *n*-Butyllithium initiierte Polymerisation von FS. Dabei wurden bei einer Reaktionsdauer von 17 (!) Tagen bei 25 °C bzw. 60 °C Ausbeuten von nur 25 % bzw. 42 % erreicht, wobei zahlengewichtete mittlere Molekulargewichte von ca. 40 000 g mol⁻¹ beschrieben wurden.[85] Eigene Experimente zur Homopolymerisation von FS mit dem reaktiveren *sec*-Butyllithium ergaben zwar das tiefrot/violette 2,3,4,5,6-Pentafluorstyrylanion, aber die Bildung von Polymeren konnte binnen akzeptabler Reaktionszeiten nicht beobachtet werden.

2.3 Kinetische Untersuchungen

2.3.1 Untersuchungen zur Rührdrehzahl bei der PE-Synthese

In der Vergangenheit konnte mehrfach von NENOV *et al.* die Metallocen-katalysierte Olefinpolymerisation von gasförmigen Monomeren wie Ethylen und Propylen in nicht-wässrigen Emulsionen aus Perfluormethylcyclohexan als der kontinuierlichen Phase und Toluol als der dispergierten Phase gezeigt werden.[33; 49; 80] Als Ort der Reaktion wurde dabei die dispergierte Kohlenwasserstoffphase angenommen, welche durch hochmolekulare amphiphile Tenside stabilisiert wurde. Unter der Annahme eines *diffusionskontrollierten* Prozesses als Grund für niedrige Aktivitäten war sodann der Schritt hin zu Miniemulsionsbedingungen gegangen worden.[34] Bei diesen Entwicklungen wurde vereinfachend davon ausgegangen, dass der Diffusionsprozess des Monomergases als ein Ganzes betrachtet werden könne. Mit den in diesem sowie den folgenden Kapiteln

beschriebenen Untersuchungen wurde überprüft und dargelegt, inwiefern und unter welchen Gegebenheiten die Olefinpolymerisation in perfluorierter Emulsion tatsächlich diffusions- oder etwa reaktionsbestimmt ist.

Im Gegensatz zu der vereinfachenden Annahme, die ablaufenden einzelnen Schritte als Ganzes betrachten zu können, müssen vielmehr jedoch selbst bei der Homopolymerisation von Ethylen an einem Metallocen/MAO-System in perfluorierter Emulsion folgende Schritte unterschieden werden:

1. Übertritt des Monomers aus der Gasphase in die flüssige kontinuierliche (perfluorierte) Phase,
2. Übergang des Monomers aus der perfluorierten Phase über den die Tröpfchen umgebenden Fluidfilm,
3. Diffusion des Monomers durch die Tensidschicht, bestehend aus hochmolekularen Blockcopolymeren,
4. Diffusion innerhalb des Tensid-stabilisierten Tröpfchens zum aktiven Metallocen/MAO-Zentrum,
5. Insertion des Monomers am aktiven katalytischen Zentrum.

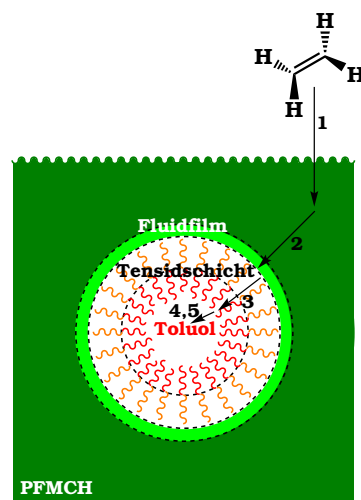


Abb. 2.8: Schematische Darstellung der einzelnen Abschnitte des „Wegs des Monomers“ aus dem Gasraum bis zur Insertion.

Schematisch ist dieser Prozess bis zum Erreichen des Tröpfcheninneren in Abbildung 2.8 dargestellt. Um die einzelnen Schritte eingehend untersuchen zu können und ein besseres Verständnis des „Wegs des Monomers“ aus der Gasphase bis hin zum katalytischen Zentrum zu erhalten, war es notwendig, die vorgenannten Abschnitte weitgehend voneinander zu entkoppeln. So sollte zunächst der erste angeführte Punkt, der Übertritt des Ethylens aus der Gasphase in die perfluorierte kontinuierliche Phase, näher beleuchtet werden. Für sämtliche weiteren kinetischen Untersuchungen war es nämlich unabdingbar, diesen Schritt „auszuschalten“, d. h. es war die Rührgeschwindigkeit zu finden, ab der die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit keine Abhängigkeit mehr von der Rührdrehzahl zeigt.

So wurden Ethylen-Polymerisationen bei 55 °C und 2 bar Druck durchgeführt, wobei die Geschwindigkeit des Rührers im Autoklaven von 300 über 500, 900 und 1 100 bis hin zu 1 400 min⁻¹ variiert wurde. Dazu wurde eine Emulsion, bestehend aus Perfluormethylcyclohexan, Toluol und den in Kapitel 2.2 vorgestellten PS-*b*-PFS'-Copolymeren mit MAO versetzt, in einem Laborglasautoklaven der Firma BÜCHI (Aufbau s. Abb. 8.1, S. 152) bei der gegebenen Temperatur vollständig mit Monomer gesättigt, und anschließend wurde eine toluolische MBI-Lösung¹ mithilfe einer Injektionsdoppelkammer und einem Argondruck von 8 bar zugespritzt. Nach drei Minuten wurde die Reaktion durch Ablassen des Überdrucks sowie Zugabe von Methanol abgebrochen. Die Verläufe der Ethylen-Verbrauchskurven während der Polymerisation – detektiert mittels eines Massendurchflussmessers – sind in Abhängigkeit von der Zeit in Abbildung 2.9 aufgetragen; die daraus erhaltenen Werte der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten wurden gem. Gleichung 8.5 (S. 160) berechnet und sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Die hier oder im Verlauf der Arbeit genannten PS-*b*-PFS'-Copolymere beziehen sich auf Tab. 2.1. Es wurden generell Emulgatoren mit einem Polymerisationsgrad von ca. 100 für jeden Block und mit mindestens 20% *p*-Substitutionsgrad verwendet; unterschiedliche Emulsionsstabilitäten in Abhängigkeit von der Streuung der Blocklängen wurden nicht beobachtet.

Sämtliche Kurvenverläufe (Abb. 2.9) wiesen zunächst einen negativen Ethylenfluss auf. Dies rührte daher, dass die Emulsionen zunächst mit einem Monomergasdruck von 2 bar gesättigt wurden und dann mit 8 bar Argondruck die MBI-Lösung injiziert wurde. Folglich ergab sich bis zum Ausgleich der Drücke zunächst der Artefakt des negativen Ethylen-Verbrauchs (siehe dazu Kap. 8.4.3). Der Verlauf der Kurve bei 300 min⁻¹ zeigte anschließend eine Induktionsperiode

¹Katalysatorsysteme bestehend aus einem Metallocen(dichlorid) (Präkatalysator) wie bspw. MBI und einem Cokatalysator wie bspw. MAO werden im Folgenden in der Form MBI/MAO geschrieben.

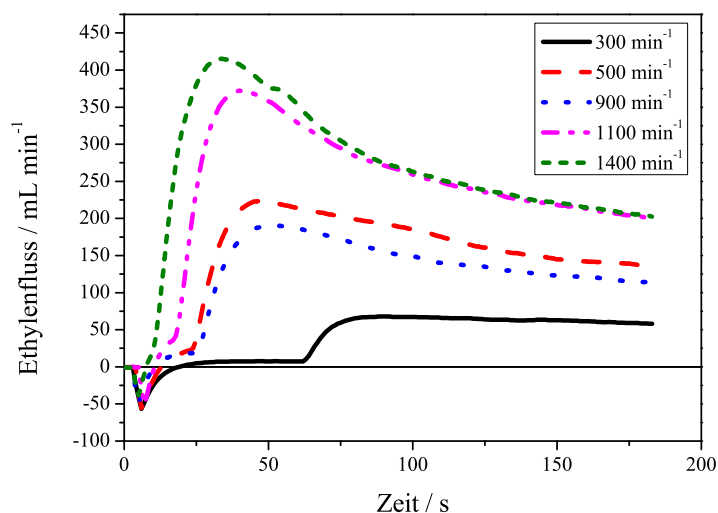


Abb. 2.9: Ethylenfluss während der Polymerisation mit MBI/MAO in perfluorierter Emulsion in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit (55 °C, 2 bar Ethylen druck).

(kein Ethylenfluss) von etwa einer Minute, bevor ein Maximum bei ca. 70 mL min⁻¹ Ethylenfluss durchlaufen wurde und der Verbrauch anschließend abnahm. Für die Verläufe der Kurven bei 500 min⁻¹ und 900 min⁻¹ wurden Induktionsperioden von einer halben Minute, ein deutlich steilerer Anstieg sowie Durchflussmaxima von ca. 200 mL min⁻¹ beobachtet. Die Kurven für Rührgeschwindigkeiten von 1 100 min⁻¹ bzw. 1 400 min⁻¹ enthielten praktisch keine Induktionsperiode, und die Maxima waren signifikant höher, im Bereich von 400 mL min⁻¹.

Die unterschiedlich langen Induktionsperioden lassen sich durch die Tatsache erklären, dass im Reaktor zusammen mit der Emulsion der Cokatalysator Methylaluminooxan vorgelegt und anschließend die Lösung mit dem Monomergas gesättigt wurde, bevor die Zugabe des Präkatalysators erfolgte. Bei niedrigen Rührdrehzahlen kam es nur zu einer sehr langsamen Vermischung der Flüssigkeiten, damit einhergehend einer langsamen Diffusion des Zirkoniumdichlorids in die Tröpfchen zum MAO und dort der Bildung einer polymerisationsaktiven Spezies. Während dieser Vorgang bei den niedrigen Rührdrehzahlen bis zu einer Minute in Anspruch nahm und erst dann ein Monomerverbrauch gemessen werden konnte, war die Durchmischung bei 1 100 min⁻¹ bereits so schnell, dass von keiner Verzögerung mehr gesprochen werden kann.

Tab. 2.2: PE-Synthesen bei unterschiedlicher Rührdrehzahl: Durchflussmaxima, maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten und zugehörigen Molekulargewichte.

Rührdrehzahl / min^{-1}	DF_{max} / mL min^{-1}	v_p^{\max} ¹ / mol (L s)^{-1}	\overline{M}_n ² / g mol^{-1}	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ²
300	67,9	$4,7 \times 10^{-3}$	16 500	16,9
500	223,6	$1,6 \times 10^{-2}$	52 000	7,0
900	190,9	$1,3 \times 10^{-2}$	110 000	5,3
1 100	372,1	$2,6 \times 10^{-2}$	47 000	8,6
1 400	415,0	$2,9 \times 10^{-2}$	102 000	5,2

¹ gem. Gl. 8.5, S. 160; ² mittels GPC in 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) gg. PS-Standard.

Wichtigste Erkenntnis dieser Reihe von Experimenten waren jedoch die Maxima der jeweiligen Kurvenverläufe (zur Wahl der Maxima s. Kap. 2.3.3). Da der Ethylenfluss in den Reaktor zu dem Verbrauch des Monomergases proportional ist, kann angenommen werden, dass der maximale Fluss auch der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit v_p^{\max} eines Experimentes entspricht (Gl. 8.5, S. 160). Die so berechneten Werte für v_p^{\max} sind in Tabelle 2.2 aufgeführt und in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit in Abbildung 2.10 aufgetragen.

Wie bereits in Abbildung 2.9 angedeutet und nun aus Abbildung 2.10 ersichtlich, stiegen die maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten auf das Sechsfache mit zunehmender Rührgeschwindigkeit an. Während bei niedrigeren Drehzahlen ein steiler Anstieg der Ausgleichsgeraden zu verzeichnen war (Abb. 2.10), flachte der Verlauf oberhalb von $1\,100\text{ min}^{-1}$ deutlich ab. Durch die bessere Durchmischung und Trombenbildung bei hohen Drehzahlen wurde die Oberfläche des perfluorierten Lösungsmittels (der Emulsion) hin zum Gasraum deutlich vergrößert und damit der Übergang des gasförmigen Monomers in die flüssige Phase erleichtert. Ab einem Wert von ca. $1\,200\text{ min}^{-1}$ war die Oberfläche des Fluids ausreichend groß, so dass der Übertritt des Ethylens nicht mehr limitierend für die Polymerisationsreaktion war.

Sämtliche künftigen Polymerisationen wurden deshalb bei einer Rührgeschwindigkeit durchgeführt, bei der keine Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Rührdrehzahl bestand und die maximale Sättigung des Fluids mit Monomer zu jedem Zeitpunkt der Reaktion herrschte. Folglich fanden alle weiteren Reaktionen im Autoklaven bei einer Rührgeschwindigkeit

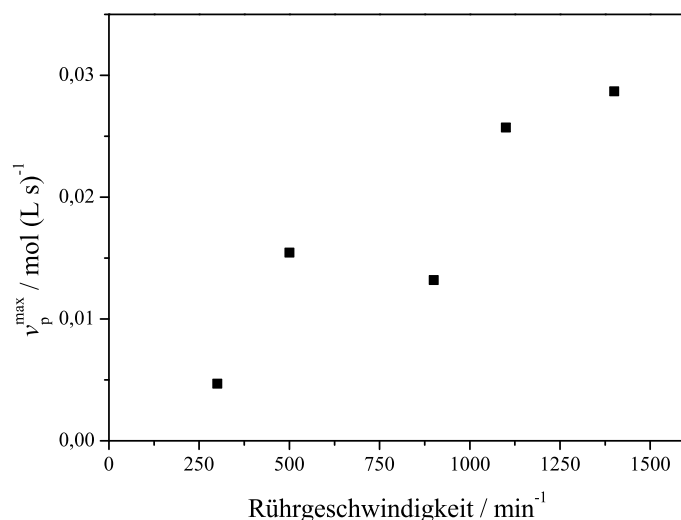


Abb. 2.10: Maximale Polymerisationsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit; errechnet aus den Maxima in Abb. 2.9 mit Gl. 8.5, S. 160.

von 1400 min⁻¹ statt. Anzumerken bleibt, dass die starke Streuung der in Abbildung 2.10 gezeigten Messpunkte vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass an dieser Stelle der Untersuchungen ein noch nicht standardisiertes Verfahren zur Erzeugung der Emulsionen sowie der Katalysatoraktivierung eingesetzt wurde. Die Auswirkungen dessen sowie die enorme Wichtigkeit eines standardisierten Verfahrens sollen deshalb im Folgenden diskutiert werden.

2.3.2 Zur Aktivierung des Metallocens und deren Zeitabhängigkeit

Erste Entwicklungen hinsichtlich der Metallocen-katalysierten Polyolefinsynthese in perfluorierter Emulsion durch NENOV *et al.* führten zu einem Prozedere, bei dem der Cokatalysator Methylaluminoxan in der Emulsion vorgelegt und diese mit dem Monomergas gesättigt wurde. Anschließende Zugabe des Präkatalysators, eines Metallocendichlorids, führte zu dessen Methylierung und damit Aktivierung für die Polymerisation.[33; 34] Wie jedoch bspw. im vorigen Kapitel gezeigt, wiesen die Resultate, die diesem Protokoll folgten, keine gute Reproduzierbarkeit auf. Insbesondere Inhomogenitäten in der Emulsion und damit eine hinsichtlich der Zeitachse inhomogene Aktivierung des Metallocens führten zu einer breiten Streuung der Resultate.

Ferner bewirkt die Vereinigung von Metallocendichlorid und Methylaluminoxan zwar eine *in situ*-Aktivierung hin zur aktiven Spezies, aber aufgrund der komplexen Struktur des Cokatalysators benötigt die Aktivierung eine gewisse Zeit. So berichteten HERFERT und FINK eine Abhängigkeit der Polymerisationsaktivität von $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ von der Dauer der Aktivierung des Präkatalysators: während sich nach einer Minute Voraktivierung unter homogenen Bedingungen eine Aktivität von $4600 \text{ kg PP (mol Zr h)}^{-1}$ zeigte, wurde nach 20 Minuten ein Maximum von $6600 \text{ kg PP (mol Zr h)}^{-1}$ erreicht, wohingegen bei längeren Reaktionszeiten wieder ein Abfall der Aktivität beobachtet wurde.[86]

Da insbesondere im Hinblick auf weitere kinetische Untersuchungen der Polyolefinsynthese in Emulsion eine gute Reproduzierbarkeit essentiell war, wurde ein neues Verfahren erarbeitet und getestet. Dazu wurden zwei verschiedene Experimente bei 2 bar Ethylendruck und 300 min^{-1} bei 55°C durchgeführt. Bei der einen Variante wurde nach dem in der die perfluorierten Emulsionen betreffende Literatur beschriebenen Prozedere MAO in der Emulsion vorgelegt, und die mit Monomer gesättigte Emulsion wurde mit einer toluolischen Lösung des Präkatalysators versetzt. Bei der anderen Variante wurde zunächst das Metallocendichlorid mit der MAO-Lösung in Kontakt gebracht, und nach 15minütigem Rühren erfolgte die Zugabe des bereits aktiven Polymerisationskatalysators in den Autoklaven. Die resultierenden Ethylenverbräuche sind in Abbildung 2.11 aufgetragen; zur Überprüfung der Ergebnisse wurde jede Variante zweimal aufgezeichnet.

Die Kurven **1** und **2** stellen den Verbrauch an Ethylen für die Variante dar, in der das für 15 Minuten voraktivierte Metallocen injiziert wurde, während **3** und **4** für die *in situ*-Aktivierung im Reaktor stehen. Sämtliche Verläufe in Abbildung 2.11 zeigten zunächst einen negativen Fluss an, der als Artefakt bedingt durch den hohen Argondruck im Einspritzsystem auftrat. Die Verbräuche **1** und **2** zeigten einen nahezu identischen Verlauf, wiesen eine Induktionsperiode von 80 s auf und durchliefen nach einem sehr steilen Anstieg der Verbrauchskurve ein Maximum bei 70 mL min^{-1} . Die Kurven für **3** und **4** hingegen zeigten – obgleich identische Bedingungen – sehr unterschiedliche Induktionsperioden von 140 s bzw. 250 s, und auch die Maxima des Ethylenflusses wiesen sehr verschiedene Werte auf.

Aus diesen Ethylenflusskurven wurde der Schluss gezogen, dass es bei der *in situ*-Aktivierung des Metallocens in der Emulsion durch Inhomogenitäten, Diffusions- und Rührprozesse zu unterschiedlich schneller Aktivierung der einzelnen katalytischen Zentren kommt. Deshalb zeigten

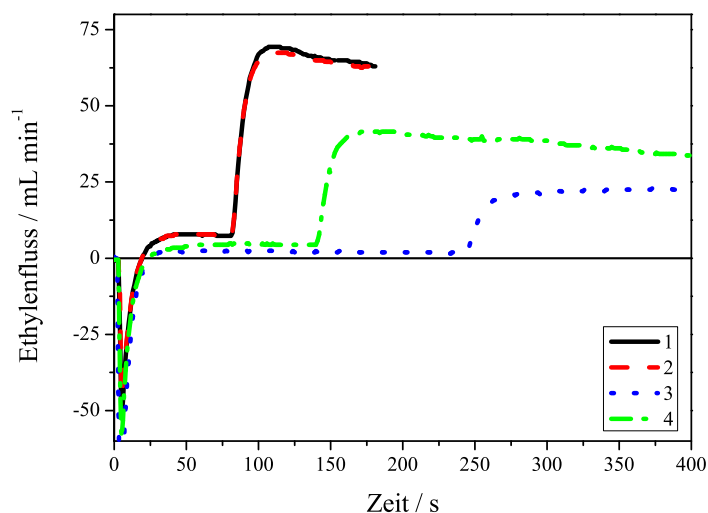


Abb. 2.11: Ethylenfluss während der Polymerisation mit MBI/MAO in perfluorierter Emulsion in Abhängigkeit von der Methode der Voraktivierung des Metallocens: **1** u. **2**: MBI u. MAO vereinigt und nach 15 min das aktive MBI/MAO injiziert; **3** u. **4**: MAO in Emulsion vorgelegt und Metallocendichlorid zum Reaktionsstart zugegeben.

auch die Resultate – obschon die Messung des Ethylenflusses an einem Durchflussmesser als integrale Methode einen gemittelten Wert über das gesamte Ensemble an Zirkoniumzentren liefert – keine gute Übereinstimmung. Bei der Variante des voraktivierten Zirkonocens hingegen wurden deckungsgleiche Kurvenverläufe beobachtet, was für die hervorragende Reproduzierbarkeit der Experimente sprach. Folglich wurde im Hinblick auf weitere kinetische Untersuchungen der Olefinpolymerisation in perfluorierter Emulsion nicht weiter die Variante der *in situ*-Aktivierung, sondern die der 15minütigen Voraktivierung vor der Zugabe zu der Emulsion verwendet.

2.3.3 Der Ort der Polymerisation in perfluorierter Emulsion

a) Einführende Gedanken

Wie bereits zuvor erläutert, ist die Diffusion eines Monomers wie Ethylen oder Propylen aus der Gasphase bis hin zum aktiven Metallocen/MAO in verschiedene Abschnitte zu unterteilen; dies

ist in Abbildung 2.8 gezeigt. In den vorangegangenen Kapiteln wurden der Einfluss der Rührgeschwindigkeit sowie die Dauer der Aktivierung des Metallocens auf die Kinetik der Synthese von Polyethylen diskutiert. Während aus den Erkenntnissen hinsichtlich der Zeitabhängigkeit der Aktivierung ein neues Standardprozedere zur Polyolefinsynthese resultierte, führten die Ergebnisse zur Rührgeschwindigkeit dazu, dass künftig generell bei $1\,400\text{ min}^{-1}$ gearbeitet wurde. Inwiefern das vereinfachende Modell des diffusionskontrollierten Prozesses für die Polyolefinsynthese in perfluorierter Emulsion nach NENOV *et al.* jedoch sämtliche einzelnen Schritte beschreibt, sollte im Rahmen der folgenden Experimente geklärt werden. Dabei wurde der Polymerisationsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht, wodurch Schlüsse auf den Ort der Reaktion sowie die Diffusionsprozesse gewonnen werden sollten. Es waren also genauere Informationen über den Übergang des Monomers aus dem perfluorierten Lösungsmittel über den Fluidfilm und durch die Tensidschicht in die gefüllte Micelle sowie die Diffusion zum aktiven Zentrum von Interesse. So war es an dieser Stelle das Ziel, der Fragestellung nachzugehen, ob und unter welchen Bedingungen die Polyreaktion in perfluorierter Emulsion diffusions- oder reaktionsbestimmt ist.

Den Untersuchungen bzgl. der Ethylendiffusion und -polymerisation wurde zunächst das Modell eines (festen) porösen Katalysatorkorns zugrunde gelegt (Abb. 2.12). Bei einer heterogen katalysierten chemischen Reaktion an einem porösen Katalysator spielen der Transport der reagierenden Komponente aus der Hauptgasphase durch die Gasgrenzschicht, die Diffusion in die Poren, die Reaktion am aktiven Zentrum (Adsorption, eigentliche chemische Reaktion und Desorption) sowie die Diffusion des Produktes aus der Pore heraus und über die Grenzschicht hinweg zurück in die Hauptgasphase eine Rolle; bei einer Polyinsertion am aktiven Zentrum unterbleiben selbstverständlich die letzten beiden Punkte, da kein flüchtiges Produktmolekül entsteht.[8; 87]

Den Bedingungen wie Temperatur, Druck etc. entsprechend sowie den thermodynamischen Gegebenheiten der katalysierten Reaktion an sich stellen sich Gradienten bzgl. der Konzentration des Reaktanten entlang der Porenlängsachse ein, wobei drei Grenzfälle (in Abb. 2.12 farbig gezeigt) zu unterscheiden sind:

1. *Kinetischer Bereich (rot)*: Hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit langsam im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionskomponenten durch die Grenzschicht und Kapillaren des Katalysatorkorns. Die katalytischen Zentren entlang der Pore werden überall

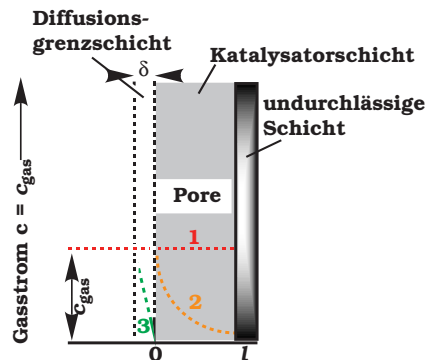


Abb. 2.12: (Schematischer) Konzentrationsverlauf für eine Gasreaktion an einem festen porösen Katalysator.[88]

gleichermaßen zur Umsetzung herangezogen, und es tritt kein Konzentrationsabfall vom Gasraum hin zum Kontaktinneren auf.

2. *(Poren-)Diffusionsbereich (orange)*: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist groß gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit in das Kontaktinnere, aber klein, verglichen mit der Diffusionsgeschwindigkeit durch die Grenzschicht. Hier findet die Reaktion überwiegend am äußeren Ende der Poren statt, und nur wenige Reaktantenmoleküle haben Gelegenheit, weiter in das Poreninnere zu diffundieren.
3. *Stoffübergangsbereich (Filmdiffusion, grün)*: Damit wird der Zustand bezeichnet, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit groß ist im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit durch die Grenzschicht. Hier wird nur die äußerste Oberfläche zur Umsetzung herangezogen; geschwindigkeitsbestimmend ist dabei die Diffusion durch die Grenzschicht.

Zur Bestimmung, unter welchen Bedingungen die jeweiligen Bereiche Gültigkeit besitzen, eignet sich als experimenteller Parameter am besten die Variation der Reaktionstemperatur. Eine Temperaturveränderung bewirkt, dass sich das Verhältnis zwischen Reaktions- und Transportgeschwindigkeit verändert, was graphisch in Abbildung 2.13 dargestellt ist. Insbesondere die Reaktionsgeschwindigkeit ist einer starken Temperaturabhängigkeit unterworfen, wohingegen die Diffusion, auf atomarer Ebene durch die BROWN'sche Molekularbewegung erklärbar, kaum von der Temperatur abhängt. Es ist aus Abbildung 2.13 ersichtlich, dass im kinetischen

Bereich sowie im Bereich der Porendiffusion mit zunehmender Temperatur die effektive Reaktionsgeschwindigkeit ansteigt;² im Bereich der Porendiffusion ist dieser Anstieg jedoch geringer als im kinetischen Bereich. Diese Beobachtung basiert darauf, dass ein immer geringerer Anteil an aktiven Zentren durch die Reaktanten erreicht werden kann, und so nimmt die Katalysator-Kapazität stark ab.[87] Im Stoffübergangsbereich zeigt der Diffusionskoeffizient nur eine geringe Temperaturabhängigkeit, weshalb nahezu konstante Werte erhalten werden; die Reaktanten werden weitgehend an der Katalysatoroberfläche umgesetzt.

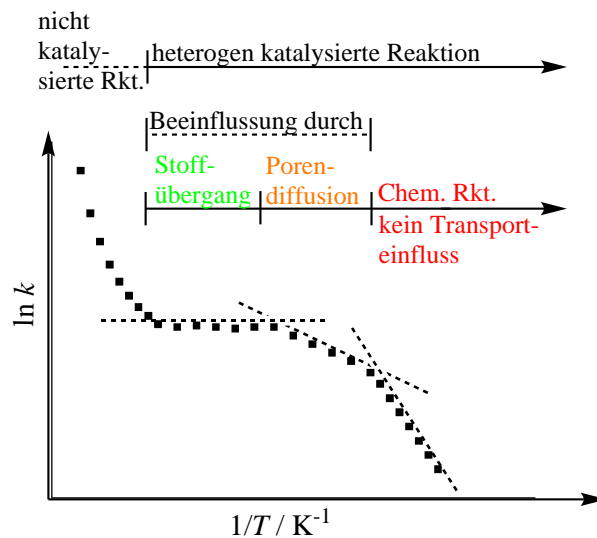


Abb. 2.13: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante einer heterogen katalysierten Reaktion; Bereiche mit und ohne Beeinflussung durch Stofftransport.[89]

Die Temperaturabhängigkeit einer katalytischen Reaktion kann, wenn auch streng genommen nur für eine Elementarreaktion, mithilfe des ARRHENIUS-Ansatzes beschrieben werden, wobei für die Geschwindigkeitskonstante k folgende Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie $E_{A,r}$ besteht:

$$k = k_0 \times \exp\left(-\frac{E_{A,r}}{R T}\right) \quad (2.1)$$

mit R als Gaskonstante und T als die absolute Temperatur sowie k_0 als präexponentieller Faktor.[8] Sofern nun aber der Stoffübergang oder die Porendiffusion eine katalytische Reaktion

²Effektiv werden die hier ermittelten Größen deshalb genannt, da es sich um experimentell zugängliche Werte handelt, die sich aus mehreren einzelnen Werten zusammensetzen.

in ihrem Ablauf bestimmen, so wird experimentell eine (effektive) Aktivierungsenergie $E_{A, \text{eff}}$ beobachtet, die niedrigere Werte für die Aktivierungsenergie liefert.

Im Bereich der *Porendiffusion* ergibt sich für die effektive Geschwindigkeitskonstante k_{eff} unter Zuhilfenahme des THIELE-Moduls und durch Zusammenfassen der präexponentiellen Größen zu einer Konstanten

$$k_{\text{eff}} = \text{const.} \times \exp\left(-\frac{E_{A, r} + E_{\text{Diff}}}{2 R T}\right) \quad (2.2)$$

und damit für die effektive Aktivierungsenergie

$$E_{A, \text{eff}} = \frac{E_{A, r} + E_{\text{Diff}}}{2} \quad (2.3)$$

was vereinfachend mit $E_{A, r} \gg E_{\text{Diff}}$ zu

$$E_{A, \text{eff}} \approx \frac{1}{2} E_{A, r} \quad (2.4)$$

führt.[8] Dies bedeutet, dass im Bereich der *Porendiffusion* die Hälfte des Wertes beobachtet wird, den man für ausreichend tiefe Temperaturen erhält, in denen Transportvorgänge keinen limitierenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben (Abb. 2.13). Ist hingegen der *Stoffübergang* zwischen Gasphase und Katalysatoroberfläche für die Reaktion limitierend, so weist die effektive Aktivierungsenergie, da für die Diffusion eine Aktivierungsenergie von ca. 5 kJ mol^{-1} beobachtet wird, entsprechend kleine Werte auf und geht gegen den Wert Null.[8; 89]

b) Ergebnisse und Diskussion hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit

Nachdem die Transportvorgänge einer heterogen katalysierten Reaktion an einem porösen Katalysatorkorn im vorigen Abschnitt beschrieben wurden, sollte diese im Folgenden hinsichtlich der Gegebenheiten in perfluorierter Emulsion überprüft werden. Hier liegen als dispergierte Phase Toluoltröpfchen vor, welche durch Blockcopolymere aus Poly(styrol) und Poly(pentafluorstyrol) stabilisiert und umgeben werden. Ein Monomergasmolekül, welches in der perfluorierten Matrix gelöst ist, muss zunächst durch den Fluidfilm, welcher das Tröpfchen umgibt, diffundieren, um anschließend durch die dicht besetzte Tensidschicht zum aktiven Metallocen/MAO zu gelangen,

wo es durch Insertion in die wachsende Polymerkette eingebaut wird. Zu klären war also, ob diese Vorstellung weitgehend der heterogen katalysierten chemischen Umsetzung an einem porösen Träger entspricht und ob die Tensidschicht als den Poren eines Trägers äquivalent betrachtet werden kann.

Im Zuge der Untersuchungen zum Diffusionsprozess in perfluorierter Emulsion sollte der genaue Ort der Polymerisation – Tröpfcheninneres oder Tensidschicht – ermittelt werden. Außerdem sollte verstanden werden, bei welchen Bedingungen, d. h. bei welcher Temperatur, die Reaktion diffusions- oder reaktionsbestimmt ist. Dies war insbesondere im Hinblick auf die spätere Synthese von Polyolefin-Copolymeren von Interesse (Kap. 2.4), da in Abhängigkeit von der Temperatur die Monomergaszufuhr in die dispergierte Phase gesteuert werden sollte.

So wurden im Gang der Untersuchungen Ethylen-Polymerisationen unter exakt gleichen Bedingungen bei Temperaturen von 0 °C bis 70 °C durchgeführt; dazu wurde die zuvor dargelegte Standardprozedur verwendet. Es wurde eine Emulsion aus Perfluormethylcyclohexan, Toluol (10 Vol.-%) und PS-*b*-PFS' (1 Gew.-% bzgl. disp. Phase) hergestellt und nach dem Temperieren auf die entsprechende Reaktionstemperatur bei einer Rührgeschwindigkeit von 1 400 min⁻¹ und Sättigen auf 2 bar Ethylenruck mit aktivem MBI/MAO versetzt. Die Ethylenverbräuche im Autoklaven wurden mittels eines Massendurchflussmessers für zehn Minuten aufgezeichnet, bevor die Reaktion durch Zugabe von Methanol abgebrochen wurde. Normieren auf die jeweilige temperaturabhängige Sättigungskonzentration von Ethylen in der dispergierten Phase und Auftragen der Verbräuche in Abhängigkeit von der Zeit lieferte Abbildung 2.14.

Sämtliche Flusskurven in Abbildung 2.14 zeigten zunächst einen negativen Verlauf, welcher durch das Injizieren der MBI/MAO-Lösung in den Autoklaven mit einem Argondruck von 8 bar zustande kam. Bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C wurde anschließend eine Induktionsperiode von 180 s beobachtet, bevor sodann ein „schlagartiger“ Monomerverbrauch verzeichnet wurde. Nach einem steilen Anstieg für 20 s flachte die Verbrauchskurve ab, um nach 500 s ein Maximum zu durchlaufen (117 mL min⁻¹) und wieder abzunehmen (sämtliche Maxima s. Tab. 2.3, S. 42).

Während die Induktionsperioden der einzelnen Kurvenverläufe im Anschluss diskutiert werden (Abb. 2.15), ist hier darauf hinzuweisen, dass im Verlauf der Reaktion laut Thermostat zwar die gewünschte Temperatur gehalten wurde, aber die *online*-Aufzeichnung der Temperatur im Reaktor bei niedrigen Soll-Werten einen Anstieg um bis zu 10 K über die Polymerisationsdauer

hinweg ergab. Diese langsame Zunahme der tatsächlichen Reaktionstemperatur trug sicherlich zu dem langsamen kontinuierlichen Anstieg der Verbrauchskurve hinweg über einige Minuten bei, konnte aber konstruktionstechnisch bedingt nicht verhindert werden.

Bei 5 °C wurde eine Induktionsperiode von 130 s verzeichnet, und nach einem steilen Anstieg über 20 s auf 175 mL min⁻¹ wurde wiederum ein Abflachen des Kurvenverlaufs beobachtet. Das Maximum wurde nach 400 s erreicht. Der Kurvenverlauf für 10 °C zeigte nach 90 s einen steilen Anstieg, wonach der Ethylenverbrauch wieder etwas nachließ und das Maximum von 350 mL min⁻¹ nach 240 s durchlaufen wurde. Anschließend mündete der Verbrauch im gleichen Wert wie die vorgenannten (ca. 150 mL min⁻¹). Ein analoges Verhalten wurde für 15 °C beobachtet, wobei hier eine weitere Verkürzung der anfänglichen Ruhephase auf 70 s, ein steiler gefolgt von einem flacheren Anstieg bis 150 s und dann ein Abnehmen detektiert wurden.

Ab einer Polymerisationstemperatur von 20 °C wurden nach einer Induktionsperiode von nunmehr nur 50 s keine unterschiedlichen Steigungen der Ethylenverbrauchskurven mehr beobachtet. Vielmehr erfolgte ein steiler Anstieg des Ethylenflusses bis auf 486 mL min⁻¹ bei 105 s, wonach der Verbrauch nach zehn Minuten auf ca. 150 mL min⁻¹ abnahm. Bei 25 °C war keine merkliche Verzögerung beobachtbar, und es wurde nach einem steilen Anstieg auf 653 mL min⁻¹ erneut eine Abnahme mit fortschreitender Reaktionsdauer beobachtet. Während für 30 °C nach einem steilen Anstieg ohne jede Induktionsperiode in guter Übereinstimmung zweier Experimente ein Ethylenfluss von knapp 750 mL min⁻¹ gemessen wurde, was zugleich die gute Reproduzierbarkeit der Experimente belegte, lieferten Experimente bei 35 °C bzw. 40 °C zwar einen noch steileren anfänglichen Anstieg, aber mit steigender Temperatur abnehmende Maxima.

Bei 50 °C wurde kurzzeitig ein ähnlich hoher Wert wie für 30 °C erreicht, allerdings nach deutlich kürzerer Polymerisationszeit. Eine Erhöhung um weitere 10 K bzw. 20 K auf 60 °C bzw. 70 °C zeigte zwar entlang der Abszisse keine nennenswerte Veränderung, aber es wurden nur maximale Aktivitäten ähnlich der Experimente bei 15 °C erreicht (Abb. 2.14).

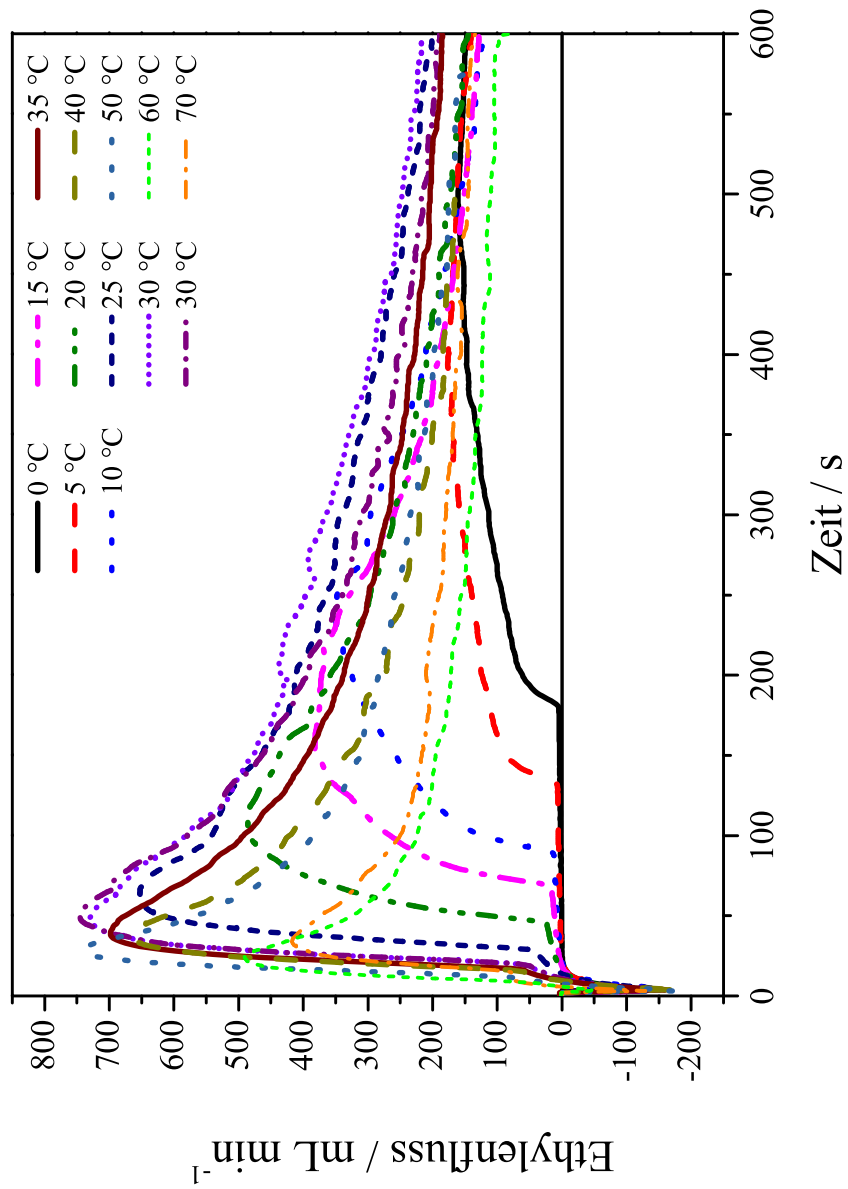


Abb. 2.14: Ethylenverbrauchskurven in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen bei der Polymerisation mit MBI/MAO in perfluorierter Emulsion bei 2 bar.

Nach dem Durchlaufen des negativen Extrempunktes für sämtliche Ethylenflusskurven bedingt durch die Zugabe der MBI/MAO-Lösung wurden in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedliche Induktionsperioden beobachtet, deren Länge in Abbildung 2.15 gegen die Thermostat-Temperatur angetragen ist. Die abnehmende Dauer bis zum „Anspringen“ der Reaktion und dem damit verbundenen Nachströmen des Ethylens wurde darauf zurückgeführt, dass für eine Reaktion Proportionalität zwischen der Temperatur und der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit besteht. So wurde auch hier bei höheren Temperaturen schneller das in der dispergierten sowie in der kontinuierlichen Phase gelöste Monomer aufgebraucht, weshalb nach kürzerer Polymerisationszeit bereits ein Gasfluss am Durchflussmesser beobachtet wurde. Die an dieser Stelle erhaltenen Resultate deuteten folglich auf ein „Monomergasreservoir“ hin.

Als alternativer Erklärungsansatz sind sog. „frozen micelles“ denkbar. Die Zugabe des MBI/MAO erfolgte in toluolischer Lösung, welche im Augenblick der Injektion nicht mit Monomer gesättigt war. Folglich mussten zunächst die Katalysatorlösung und die mit Ethylen gesättigte dispergierte Phase miteinander vermischt werden, so dass dem Metallocen auch Monomergas zugeführt werden konnte. Für diese Durchmischung war jedoch ein Eindringen des Metallocens in die bestehenden Micellen aus PS-*b*-PFS' notwendig. Nach EISENBERG bilden hochmolekulare Tenside unterhalb ihres T_g „eingefrorene“ Micellen, d.h. die Mobilität der makromolekularen Stabilisierungsagenzien ist derart eingeschränkt, dass kein dauernder Austausch zwischen den Micellen beobachtet wird, wie dies bspw. bei Natriumdodecylsulfat der Fall ist.[25; 90] So wurde angenommen, dass die Tröpfchenoberfläche durch das Blockcopolymer insbesondere bei niedrigen Temperaturen derart (sterisch und kinetisch) abgeschirmt war, dass eine Vermischung der dispergierten Phase mit der Katalysatorlösung eine gewisse Zeit in Anspruch nahm – die Induktionsperiode.

Die Tatsache, dass sämtliche Verbrauchskurven nach 600 s in einem nahezu identischen Wert münden, wurde darauf zurückgeführt, dass bereits nach kurzen Reaktionszeiten durch den hochreaktiven Katalysator in einem solchen Ausmaß Polyethylen gebildet wurde, dass es zu einer Instabilität der Emulsion kam. So wurde bei hohen Temperaturen bereits nach wenigen Sekunden eine nicht vernachlässigbare Menge an „aufschwimmendem“ Polymer im Reaktor beobachtet. Offenbar platzten die Tensid-stabilisierten Tröpfchen schon nach kurzer Zeit wegen des durch den hochreaktiven Katalysator erzeugten Polymers auf, da der Emulgator keine ausreichende Stabilität für eine solch hohe Feststoffbeladung liefern konnte. Folglich war davon auszugehen, dass hier eine *in situ*-Generierung eines PE-Trägers für das Metallocen erfolgte, der in allen Fällen das

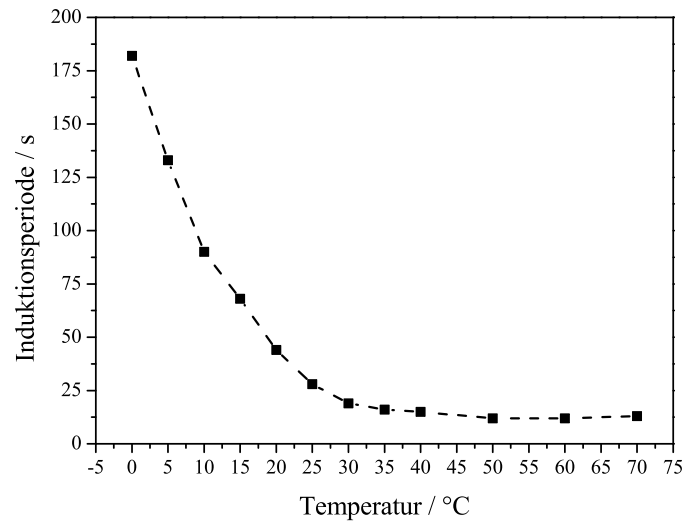


Abb. 2.15: Induktionsperioden aus Abb. 2.14 in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur.

MBI/MAO-System zumindest teilweise immobilisierte und eine gewisse sterische Abschirmung bewirkte.

Um die Temperaturabhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit weiter zu untersuchen, erfolgte die Auswertung der Verbrauchskurven aus Abbildung 2.14. Gewöhnlich wird zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit die Konzentration eines Reaktanten gegen die Zeit aufgetragen, und mithilfe einer Tangente in einem möglichst frühen Reaktionsstadium gelangt man zur Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Auswertung schien hier allerdings wenig sinnvoll und darüber hinaus praktisch nicht möglich, weshalb stattdessen der jeweils maximale Wert der Ethylen-Verbrauchskurven gewählt wurde. Der jeweilige Ethylenfluss wurde gemäß Gleichung 8.5 (S. 160) unter Zuhilfenahme des molaren Ethylenvolumens sowie des verwendeten Lösungsmittelvolumens in die Polymerisationsgeschwindigkeit v_p umgerechnet; die Maxima lieferten entsprechend v_p^{\max} . Die erhaltenen Werte sind im Folgenden tabelliert (Tab. 2.3). Ferner wurden die erhaltenen Molekulargewichte sowie die Polydispersitäten mit aufgenommen.

Tab. 2.3: Maximale Monomerverbräuche sowie Polymerisationsgeschwindigkeiten der PE-Synthesen in Abhängigkeit von der Temperatur sowie die zugehörigen Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen.

Temp. / °C	DF _{max} / mL min ⁻¹	v_p^{\max} / mol (L s) ⁻¹	\overline{M}_n ¹ / g mol ⁻¹	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ¹
0	117	0,008	450 000	3,2
5	175	0,013	400 000	3,4
10	349	0,025	245 000	3,7
15	375	0,027	254 000	4,7
20	486	0,035	225 000	5,4
25	653	0,047	225 000	3,6
30	745	0,054	205 000	3,1
30	728	0,053	220 000	3,3
35	698	0,051	140 000	4,5
40	665	0,048	100 000	5,5
50	741	0,054	75 000	4,9
60	491	0,036	64 000	3,9
70	417	0,030	33 000	4,1

¹ mittels GPC in TCB gg. PS-Standard.

Für eine Auswertung nach ARRHENIUS wurde in Abbildung 2.16 der natürliche Logarithmus der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten v_p^{\max} gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Dabei zeigten sich anhand der Datenpunkte drei Abschnitte, die jeweils durch eine Ausgleichsgerade beschrieben werden konnten. Der Bereich von 0 °C bis 10 °C konnte durch eine Gerade mit negativer Steigung nachgezeichnet werden. Die hier größte Steigung bedeutete, dass also die experimentellen Befunde für diese niedrigen Temperaturen die größte Abhängigkeit von v_p^{\max} von der Polymerisationstemperatur lieferten. Die Gerade für den sich anschließenden Abschnitt bis 30 °C wies hingegen nur eine nur halb so große negative Steigung auf. Für 30 °C bis 50 °C ergab sich ein nahezu horizontaler Verlauf, was bedeutet, dass in diesem Bereich weitgehend keine Abhängigkeit der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten von der Temperatur bestand.

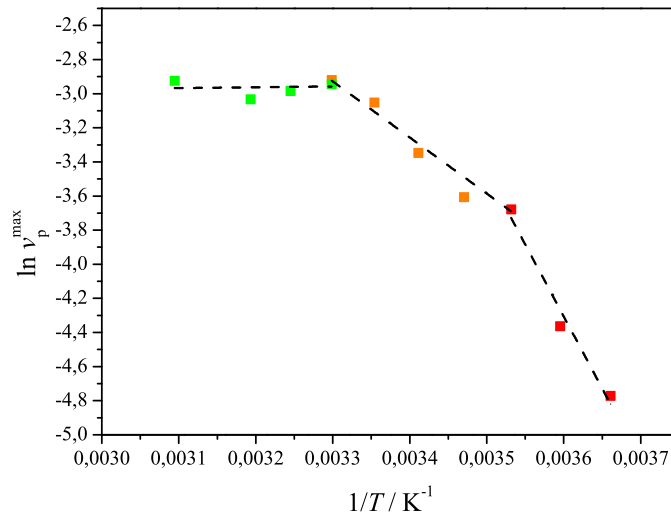


Abb. 2.16: Arrhenius-Auftragung des natürlichen Logarithmus der Maxima der Ethen-Verbrauchskurven in Abhängigkeit von der reziproken Polymerisationstemperatur.

Unter der vereinfachenden Annahme, dass eine Elementarreaktion vorliege und zudem die Reaktionsordnung bzgl. des Ethylens eins betrage, konnte aus

$$v_p = k^* \times [C^*] \times [M] \quad (2.5)$$

mit $[M]$ als Monomerkonzentration und $[C^*]$ als die Zahl der aktiven Zentren auf die Proportionalität von v_p^{\max} und k geschlossen werden. Daher ermöglichte die ARRHENIUS-Auftragung (Abb. 2.16) die Berechnung der *effektiven* (gemessenen) Aktivierungsenergie gemäß

$$k_{\text{eff}} = k_0 \times \exp\left(-\frac{E_{a,\text{eff}}}{R T}\right) \quad (2.6)$$

auf Grundlage der Steigungen der Ausgleichsgeraden.

Für den Temperaturbereich von 50 °C bis 30 °C betrug die beobachtete Aktivierungsenergie, wie aus der nahezu horizontalen Näherungsgeraden zu erahnen ist, lediglich 0,4 kJ mol⁻¹. Für den Abschnitt von 30 °C bis 10 °C lieferte die Steigung der Näherungsgeraden einen Wert von 27,3 kJ mol⁻¹, wohingegen bei den niedrigsten Temperaturen 70,3 kJ mol⁻¹ erhalten wurden; in

der Literatur wurde für MBI/MAO unter homogenen Bedingungen in Toluol (für Propylen) ein Wert von 54 kJ mol^{-1} berichtet.[91] Eine effektive Aktivierungsenergie von $70,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ war angesichts der Tatsache, dass in der Literatur nur ein ähnliches Substrat verwendet wurde, in Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert.

Vergleicht man die so erhaltenen Resultate, d.h. die numerischen Werte mit der Literatur und dem in Abschnitt a) dieses Kapitels gesagten sowie die Abbildungen 2.13 und 2.16 mit dem zugrunde gelegten Modell der heterogen katalysierten Reaktion an einem porösen Katalysatorkorn, so lässt sich erkennen, dass offenbar unterhalb von 10°C kein Transporteinfluss des Ethylens auf die Reaktion – die Polymerisation in perfluorierter Emulsion – bestand, da die Polymerisationsgeschwindigkeit am Metallocen ausreichend langsam im Vergleich zum Nachtransport des Monomers war. Von 10°C bis 30°C lag *Porendiffusion* vor, was sich auch dadurch bestätigt, dass die Hälfte der Aktivierungsenergie $E_{A, \text{eff}}$ erhalten wurde. Oberhalb von 30°C waren die Insertion und damit die Polymerisation am Metallocen so schnell, dass der Stoffübergang über den Fluidfilm hinweg in das mit Tensid umgebende Tröpfchen limitierend war. Durch Erhöhung der Temperatur konnte nahezu kein Einfluss auf die Reaktion ausgeübt werden.

Damit erklärte sich der Verlauf der Maxima der Durchflusskurven in Abbildung 2.14. Während bis 30°C ein Ansteigen beobachtet und ein Maximum durchlaufen wurde, war oberhalb dessen eine Limitierung durch den Stoffübergang gegeben. Weshalb jedoch bei 50°C eine höhere maximale Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet wurde als bei 40°C , ließ sich daraus nicht ableiten. Eine mögliche Erklärung liegt darin, dass die dispergierte und die kontinuierliche Phase (Toluol und Perfluormethylcyclohexan) bei $88,6^\circ\text{C}$ vollständig mischbar sind:[35] Schon bei 50°C könnte eine so weit ausreichende Mischbarkeit vorgelegen haben, dass das in der kontinuierlichen Phase gelöste Monomergas zusätzlich zur Reaktion zur Verfügung stand. Ferner wurde in Betracht gezogen, dass durch eine teilweise Mischbarkeit der dispergierten und der kontinuierlichen Phase der Katalysator eine veränderte Dielektrizitätskonstante (DK) des umgebenden Mediums erfuhr. So berichteten HERFERT und FINK für verschiedene Gemische von Toluol und Dichlormethan, dass mit einer Erhöhung des Volumenanteils des zweitgenannten Lösungsmittels ein linearer Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit einherging. Dies wurde auf eine Verschiebung des Gleichgewichts von Kontakt-Ionenpaaren zwischen Metallocen und MAO hin zu Solvens-getrennten bzw. freien Ionen zurückgeführt.[92] Ähnliche Effekte berichteten VAN KOTEN und Mitarbeiter für perfluorierte Systeme, wie in Kapitel 1.4 dargelegt.[42]

Die Maxima der Reaktionen bei Temperaturen über 50 °C wurden in der Auswertung nicht berücksichtigt, da es hier bereits zu einer Zersetzung des verwendeten Metallocens kam. Die damit einhergehende verminderte Aktivität des Katalysators hätte also kein richtiges Bild der in der Emulsion herrschenden Verhältnisse wiedergegeben.

Während bislang vereinfachend von einem im Zentrum des Tröpfchens „arbeitenden“ Metallocen ausgegangen worden war, konnte auf der Grundlage der Verbrauchskurven in Abbildung 2.14, der Werte in Tabelle 2.3 sowie der Auftragung nach ARRHENIUS in Abbildung 2.16 im Vergleich mit Abbildung 2.13 das Bild des diffusionskontrollierten Prozesses anhand der neueren Erkenntnisse im Rahmen der Untersuchungen verfeinert werden (Abb. 2.17). Die ARRHENIUS-Auftragung ließ darauf schließen, dass bei Temperaturen unterhalb 10 °C die Polymerisation so langsam ablief, dass die Insertion des Monomers am aktiven Metallzentrum, gelöst in der dispergierten Phase, der reaktionsbestimmende Schritt war, und ausreichend Ethylen in das Toluol nachdiffundieren konnte. Im Bereich zwischen 10 °C und 30 °C war die Reaktion hingegen so schnell, dass die Diffusion des Monomers durch die dichte Tensidschicht limitierend war (Bereich „*Porendiffusion*“) und sich ein Gradient bzgl. der Ethylen-Konzentration bis in das Innere der Tröpfchen ausbildete. Das Monomer reagierte demnach bereits in der Tensidschicht weitgehend ab und konnte das Tröpfchen nicht mehr homogen sättigen. Eine Abschätzung der Tensidschichtdicke unter der Annahme einer vollständigen Zickzack-Konformation des Rückgrates lieferte für einen typischen Gesamtpolymerisationsgrad für PS von 160 einen Wert von ca. 42 nm. Angesichts der von NENOV beobachteten Tröpfchendurchmesser von insgesamt nur 40 nm (10 Gew.-% Emulgator bzgl. disp. Phase, 10 Vol.-% disp. Phase in PFMCH) ließ dies zum einen auf eine stark geknäuelte Struktur des Blockcopolymers, zum anderen auf eine sehr dicht besetzte Oberfläche schließen. Oberhalb von 30 °C war nun die Polymerisationsgeschwindigkeit so hoch, dass der Stoffübergang an der Oberfläche der Micelle bzw. vielmehr bereits in der umgebenden Fluidschicht limitierend war. Ob allerdings diese Verarmung nur in der die Micelle umgebenden Fluidschicht geschah oder aber in der gesamten kontinuierlichen Phase aus Perfluormethylcyclohexan, konnte an dieser Stelle nicht geklärt werden.

Somit konnte gezeigt werden, dass die perfluorierten Emulsionen hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeiten ein Verhalten aufweisen, welches der heterogen katalysierten chemischen Umsetzung an einem porösen Katalysatorkorn gleicht. Des

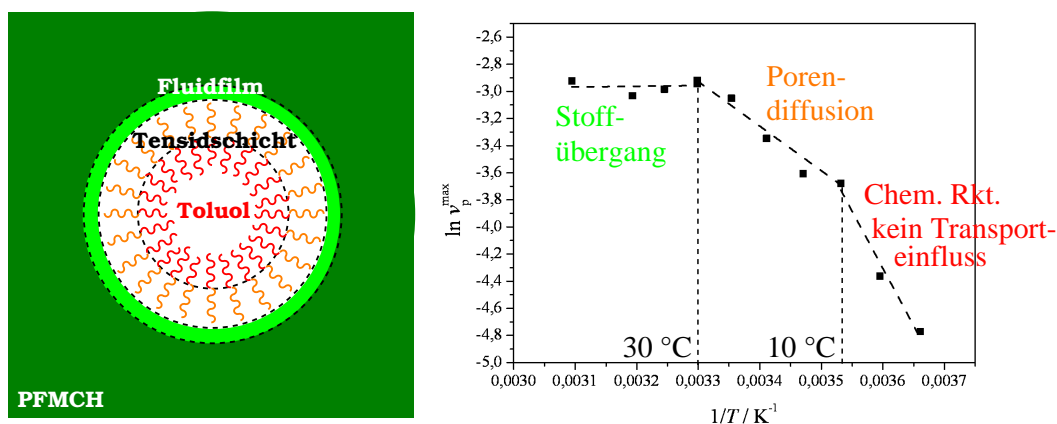


Abb. 2.17: Tröpfchenmodell in perfluorierter Emulsion sowie ARRHENIUS-Auftragung und Kennzeichnung der verschiedenen Bereiche des Transporteinflusses.

Weiteren konnten so Schlüsse über die Diffusions- und Reaktionsbestimmtheit der Polymerisation gezogen sowie Erkenntnisse über die effektive Aktivierungsenergie für MBI/MAO in perfluorierter Emulsion gewonnen werden. Ferner wäre es nun wichtig, weitere Erkenntnisse über die Struktur, die Dicke und den Aufbau der Tensidschicht zu erlangen. Während unterschiedliche Mengen an Emulgator die Größe der Tröpfchen, damit die Gesamtoberfläche und so das Gesamtsystem verändern würden, wäre der Einsatz statistischer Copolymere als Tensid, welche an der Grenzfläche Schlaufen ausbilden, von Interesse. So könnte vermutlich der Einfluss der „Porendiffusion“ weiter untersucht bzw. auf einen kleineren Temperaturbereich reduziert werden. Neben dem Ziel der Gewinnung von Polymeren in partikulärer Form wurden ursprünglich biphasische Systeme mit dem Argument der guten Wärmeabfuhr entwickelt. Da jedoch der Wärmetransport durch ein hochmolekulares Tensid gewiss erschwert ist, wären auch hier Studien und Simulationen zum Wärmeübergang von Interesse, um die perfluorierten Emulsionen besser beschreiben und verstehen zu können.

Betrachtet man schlussendlich die Molekulargewichte des erhaltenen Polyethylens in Abhängigkeit von der Temperatur (Tab. 2.3), so lässt sich aus den mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) in 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) bei 135 °C erhaltenen zahlengewichteten mittleren Molekulargewichte Abbildung 2.18 auftragen. Dabei wird deutlich, dass mit zunehmender Reaktionstemperatur eine Abnahme der Molekulargewichte zu verzeichnen war. Dieses Verhalten

entspricht dem erwarteten für das eingesetzte Metallocen, für welches bereits von KAMINSKY und Mitarbeitern eine solche Abhängigkeit unter homogenen Bedingungen berichtet wurde.[93] Da die effektive Aktivierungsenergie für die Kettenübertragung in der Regel einen größeren Wert aufweist als die für die Polymerisation (Insertion), so bedeutet eine zunehmende Temperatur, dass es vermehrt zu Kettenübertragungsreaktionen kommt ($k_{\text{ü}} > k_{\text{w}}$), was niedrigere mittlere Molekulargewichte zur Folge hat.

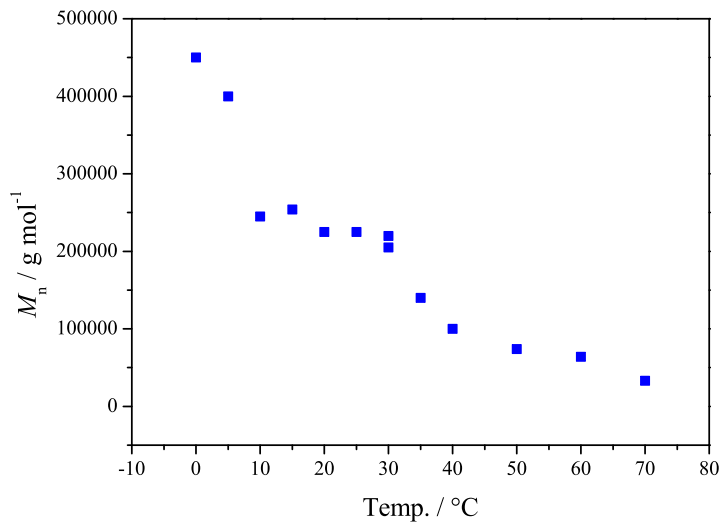


Abb. 2.18: Molekulargewichte aus Tab. 2.3 (S. 42) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

c) Zur Polymerisation in perfluoriertem Solvens

Geklärt werden sollte sodann im Zuge der Untersuchungen bezüglich des Ortes der Polymerisation in perfluorierter Emulsion, inwiefern auch die perfluorierte kontinuierliche Phase als Reaktionsmedium für die Polymerisation zur Verfügung steht und ob auch in der kontinuierlichen Phase teilweise eine Umsetzung des Monomers stattfindet. Die zuvor dargestellten Sachverhalte zeigten die Analogie zwischen einem porösen Katalysatorkorn und einem Tensid-stabilisierten Kohlenwasserstoff-Tröpfchen in perfluorierter Emulsion, und es konnten Erkenntnisse über die Konzentrationsgradienten des Ethylens sowie deren Temperaturabhängigkeit gewonnen werden.

Allerdings war die Ursache für die enorm hohen Aktivitäten bei hohen Temperaturen aufzuklären. Um das PFMCH als Reaktionsort auszuschließen, wurden Ansätze ohne dispergierte Phase und/oder Tensid durchgeführt. Sofern zumindest teilweise die Polymerisation auch in der kontinuierlichen Phase bedingt durch eine gewisse Löslichkeit des MBI/MAO darin verlaufen sollte, so wäre trotz „fehlender“ dispergierter Phase auch hier eine Polymerisationsaktivität zu beobachten.

Hierzu wurden die in Tabelle 2.4 dargestellten Experimente durchgeführt. Bei Variante **1** wurde unter gewöhnlichen, mehrfach beschriebenen Bedingungen in perfluorierter Emulsion Ethylen polymerisiert. Bei Experiment **2** hingegen wurden dem perfluorierten Lösungsmittel weder Emulgator noch Toluol zugegeben, so dass – abgesehen von den geringen Mengen an Kohlenwasserstoff bedingt durch den Cokatalysator – kein Solvens für das MBI vorlag. Versuch **3** wurde so gestaltet, dass zwar Emulgator zugegeben und damit Micellen gebildet wurden, aber es in Ermangelung eines Kohlenwasserstoffes zu keiner nennenswerten dispergierten Phase kam. Alle drei Ansätze wurden nach dem Sättigen mit Ethylen mit aktivem MBI/MAO versetzt, und der Ethylenverbrauch wurde über fünf Minuten aufgezeichnet (Abb. 2.19).

Tab. 2.4: Vergleichende PE-Synthesen zur Bestimmung des Polymerisationsortes. (In 100 mL PFMCH, 1 mL TIBA-Lsg., 2,5 mL MAO-Lsg. u. 1 mL MBI-Lsg. bei 25 °C, 2 bar Ethylen- druck und 1 400 min⁻¹ nach 15 min Voraktivierung.)

Experiment	Toluol	Emulgator
1	✓	✓
2	-	-
3	-	✓

Während für Ansatz **1** ein Ethylenverbrauch entsprechend dem aus Abbildung 2.14 beobachtet wurde, zeigten die beiden anderen Experimente deutlich niedrigere Aktivitäten. Für **2** wurde eine Induktionsperiode von 160 s erhalten, und der maximal gemessene Ethylen- durchfluss betrug 25 mL min⁻¹. Experiment **3** lieferte eine mittlere Aktivität mit einem Ethylenverbrauch von höchstens 60 mL min⁻¹ nach einem nicht messbaren Verbrauch für 110 s.

Vergleichend ist zu erkennen, dass in beiden Fällen, wenn dem Metallo- cene keine ausreichende dispergierte Phase zur Verfügung stand, die Polymerisationsaktivität verschwindend gering

war. Die Bestimmung der Sättigungskonzentration von Ethylen in Toluol und Perfluormethylcyclohexan zeigte (Kap. 8.4.1), dass diese bei den verwendeten Bedingungen $0,56 \text{ mol L}^{-1}$ bzw. $0,38 \text{ mol L}^{-1}$ beträgt. Wenn also auch die Löslichkeit des Monomers in der kontinuierlichen Phase kaum geringer als im dispergierten Toluol ist, so schien doch der gelöste Zustand des MBI/MAO ausschlaggebend zu sein. Offenbar war eine gewisse Menge an Kohlenwasserstoff sowie die Bildung von Micellen und damit eines definierten Reaktionsraumes für eine hohe Aktivität vonnöten.

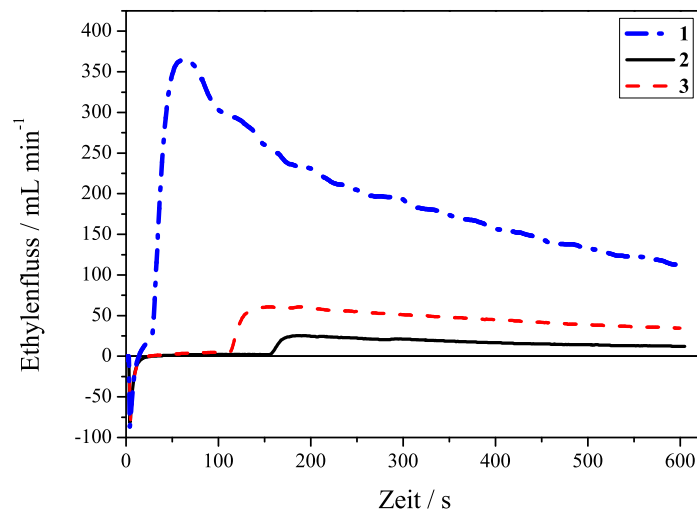


Abb. 2.19: Ethylenverbrauchskurven in Abhängigkeit von der Zeit in PFMCH mit und ohne Tensid bzw. mit und ohne dispergierte Phase (Tab. 2.4).

Überraschend war, dass es im Falle von **2** und **3** zur Bildung einer Induktionsperiode kam. Insbesondere bei fehlendem Toluol *und* Emulgator, also im Falle keiner vorgebildeten Micellen, konnte die zuvor diskutierte Bildung von *frozen micells* hiermit widerlegt werden. Bei den hier vorgestellten Experimenten konnte eine Vereinigung von MBI/MAO mit der dispergierten Phase keine Rolle für eine Verzögerung der Reaktion spielen. Vielmehr wurde durch diese Befunde das postulierte Modell des Monomergasreservoirs gestützt.

Die niedrigen Aktivitäten im Vergleich zu **1** wurden auf Wechselwirkungen zwischen dem perfluorierten Lösungsmittel und dem aktiven kationischen Zentrum denkbar ähnlich den beobachteten Wechselwirkungen zwischen Metallocenen und bspw. $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ -Anionen zurückgeführt.[94–96] Zwar wurde ein gewisser Monomergasverbrauch beobachtet, aber in verschwindend geringem Maße. Somit waren tatsächlich die Bildung definierter Micellen / Reaktionsräume und einer dispergierten Kohlenwasserstoffphase essentiell für eine hohe Aktivität in der Ethylenpolymerisation. Folglich konnte untermauert werden, dass in der perfluorierten Phase (nahezu) keine Reaktion stattfindet. Die etwas höheren Werte für **3** gegenüber **2** lagen darin begründet, dass hier in Gegenwart eines Tensids die geringe Menge an Toluol – bedingt durch die zugegebene TIBA-Lösung – doch zu einer (im Vergleich zu **1** verringerten) dispergierten Phase bzw. einer Art Trägerung führt ähnlich dem Vorgehen von BARTKE *et al.* in perfluorierter Emulsion mit anschließendem Ausfällen des Trägers.[79]

In diesem Abschnitt konnten die essentielle Bedeutung einer dispergierter Phase sowie die Bildung micellarer Strukturen für die Metallocen-katalysierte Polyolefinsynthese in einem perfluorierten Solvens – ungeachtet der Morphologiekontrolle – nachgewiesen werden. Neben den vorangegangenen Ausführungen hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit des Reaktionsortes wurden hier die Toluoltröpfchen als Ort in der Emulsion identifiziert, in denen bei 25 °C die Polyethylensynthese in ganz überwiegendem Maße abläuft.

2.4 Polyolefin-Copolymere

2.4.1 Einführung

3-Methylheptan ist topologisch betrachtet in der Organischen Chemie ein verzweigter Kohlenwasserstoff wie auch das entsprechende Poly(1-butylethylen). Davon unterscheidet sich die polymerchemische Definition, nach der das vorgenannte Polymer – Poly(1-hexen) – als unverzweigt gilt. Ebenso werden die aus der Copolymerisation von Ethylen und 1-Hexen resultierenden Makromoleküle als *lineares* Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) bezeichnet (Abb. 2.1).[1]

Wie schon zu Beginn dieses Kapitels kurz ausgeführt, ist radikalisch hergestelltes PE deutlich verzweigter als HDPE, weshalb letzteres bspw. eine höhere Schmelztemperatur bei Röntgenkristallinitäten von bis zu 85 % zeigt.[1] Während LDPE 2,4 Verzweigungen auf 1 000

Kohlenstoffatome aufweist, enthält HDPE nur wenige Langkettenverzweigungen, die durch β -Hydrideliminierung und anschließende Insertion der resultierenden Makromonomere zustande kommen. Die gezielte Copolymerisation von Ethylen mit α -Olefinen wird großtechnisch in der Gasphase bzw. im Fließbett (mit 1-Buten) oder in Lösung oder Suspension (1-Hexen, 1-Octen) durchgeführt und liefert Materialien mit niedrigeren Kristallinitäten und Dichten sowie Molekulargewichtsverteilungen als HDPE, andererseits aber höhere Steifigkeiten und Ausziehfestigkeiten. Dies beruht auf der Abwesenheit von Langkettenverzweigungen und damit einem stärkeren Verhaken der Ketten. An Metallocenen erzeugte LLDPE (mLLDPE) besitzen wegen der „single site“-Charakteristik nahezu SCHULZ-FLORY-Verteilungen, weshalb sie schwieriger zu verarbeiten sind, was durch den Einbau von bspw. 1-Octen oder Erzeugen bimodaler Molekulargewichtsverteilungen gemildert wird.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte nun die Metallocen-katalysierte Synthese von Copolymeren aus Ethylen (E) und 1-Hexen (H) in perfluorierter Emulsion untersucht werden. So war es das Ziel, eine Methode zu entwickeln, bei der unter stabilen Emulsionsbedingungen E-H-Copolymere erhalten werden. Durch Variation der Prozessparameter wie Temperatur, Druck, Reaktionsdauer und Monomerkonzentrationen sowie stationäre vs. halbkontinuierliche Reaktionsführung sollten so Polymere unterschiedlicher Zusammensetzung erhalten werden, d. h. verschiedene Comonomeranteile und Sequenzen/Blöcke wurden angestrebt.

Unter Ausnutzung der zuvor gewonnenen Erkenntnisse über die kinetischen Effekte in den nicht-wässrigen Lösungsmittelgemischen sollte gezielt durch die Temperatur (Bereich der Pordiffusion vs. Stoffübergang) die Zufuhr des Ethylens gesteuert werden. Außerdem sollte es so möglich sein, quasi unter Miniemulsionsbedingungen in (teurem) flüssigem 1-Hexen in den Tröpfchen zu polymerisieren, sodass hohe Einbauraten des Verzweigungsagens bei relativ niedrigen Comonomerkonzentrationen erhalten werden können. Neben der deutlich höheren Reaktivität von Ethylen an Metallocen/MAO-Katalysatoren verglichen mit höheren α -Olefinen aufgrund sterischer und elektronischer Effekte *per se* zeigt sich darüber hinaus der sog. „Comonomer-Effekt“. Wie KOIVUMÄKI und SEPPÄLÄ oder auch FINK und Mitarbeiter berichteten, führt die Zugabe von 1-Hexen im richtigen Verhältnis durch die Bildung zusätzlicher aktiver Zentren bzw. eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten der Ethyleninsertion zu einer Erhöhung der Ethylen-Polymerisationsgeschwindigkeit.[97–99] Deshalb ist es von besonderer Bedeutung, die zugeführte Menge an Ethylen genau zu steuern.

2.4.2 Gang der Untersuchungen

Auslotende Experimente bei 25 °C

Wie bereits dargelegt, war Gegenstand der folgenden Untersuchungen die Synthese von Copolymeren aus Ethylen (E) und 1-Hexen (H) in perfluorierter Emulsion. Das flüssige Monomer sollte dabei in den dispergierten Tröpfchen vorgelegt werden und damit am Ort der Reaktion vorliegen, wohingegen das gasförmige Monomer entsprechend der zuvor gezeigten Resultate einem Diffusionsprozess in die dispergierte Phase unterworfen war. Während in den zuvor beschriebenen Experimenten die Emulsion generell zunächst mit Ethylen gesättigt wurde, um dann die toluolische MBI/MAO-Lösung zuzugeben, wurde für die folgenden Polymerisationen eine Abweichende Prozedur verwendet: Um künftig Copolymerisationen und zudem ein Vorpolymerisieren des flüssigen Monomers zu ermöglichen, wurde nun in der Emulsion das 1-Hexen vorgelegt und dispergiert, diese mit MBI/MAO versetzt, und erst anschließend erfolgte die Sättigung der Emulsion mit Ethylen.

Mit dem Ziel der Synthese von E-H-Copolymeren wurden zunächst folgende, auslotende Homopolymerisationen unternommen: Zu einer Emulsion aus 100 mL PFMCH mit 125 mg Tensid und 5 mL Toluol – *kein* 1-Hexen – wurden bei 25 °C zu Reaktionsbeginn ($t = 0$ s) 3,5 mL einer voraktivierten MBI/MAO-Lösung mit 8 bar Argon-Überdruck zugespritzt. Bei $t = 180$ s wurde Ethylen mit einem Druck von 2 bar auf die Emulsion gepresst. Das entsprechende Signal des Massendurchflussmessers ist in Abbildung 2.20 in rot aufgetragen; gezeigt ist vielmehr der Mittelwert zweier Polymerisationen (Copo01 u. Copo02), um so einen möglichen Fehler zu minimieren. Ferner ist der Verlauf der Sättigung einer Emulsion in schwarz eingezeichnet, in der kein Katalysator vorlag. Aus dem direkten Vergleich lässt sich erkennen, dass für die rote Kurve zunächst die Emulsion mit Ethylen gesättigt wurde, bevor dann ein weiteres Maximum durchlaufen wurde, bedingt durch die eigentliche Polymerisation.

Darauffolgend wurden erste Copolymerisationsexperimente durchgeführt, wobei als Comonomer 1-Hexen eingesetzt wurde. Der oben beschriebenen Standard-Emulsion wurde zu Reaktionsbeginn zusätzlich die Stoffmenge an 1-Hexen zugesetzt, die sich bzgl. Ethylen bei 25 °C und 2 bar in den dispergierten 9,5 mL Toluol löst (= 5 mL Toluol + 1 mL TIBA-Lsg. + 3,5 mL MBI/MAO-Lsg.). Bei $t = 0$ s wurde die Katalysatorlösung zugegeben und bei $t = 180$ s wiederum Ethylen zugeleitet (grün in Abb. 2.20, gemittelter Wert aus Copo03 u. Copo04). Die Reaktion

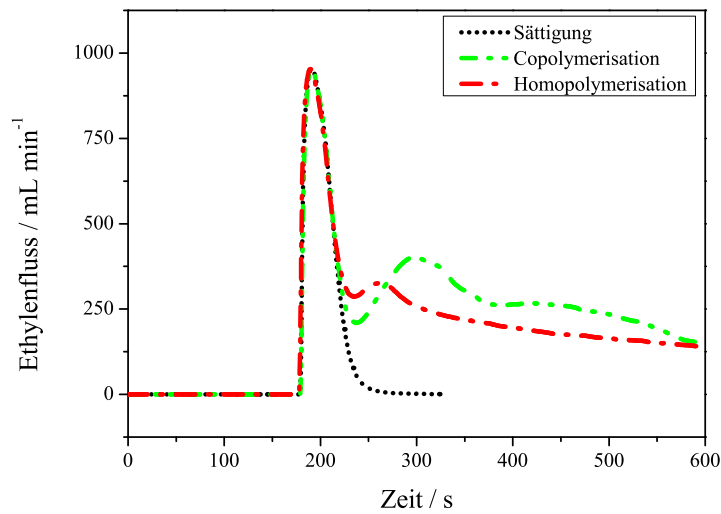


Abb. 2.20: Ethylenflüsse von Copolymerisationen mit 1-Hexen bei 25 °C und 2 bar Ethylen-
 lendruck bei 180 s Präpolymerisation (grün, Copo03 u. Copo04), Ethylen-
 Homopolymerisationen (rot, Copo01 u. Copo02) sowie Sättigungskurve der mono-
 merlosen Emulsion (schwarz).

wurde in beiden Fällen nach einer Gesamtzeit von 10 min durch Ablassen des Monomers so-
 wie die Zugabe von Methanol abgebrochen. Im Vergleich zu der Ethylen-Homopolymerisation
 wurde das Verbrauchsmaximum einige Sekunden später durchlaufen, und die maximale Polyme-
 risationsgeschwindigkeit v_p^{\max} wies einen leicht höheren Wert auf (402 mL min⁻¹ nach 293 s vs.
 325 mL min⁻¹ nach 262 s).

Eine höhere Aktivität im Fall der Copolymerisation mit 1-Hexen verglichen mit der Ho-
 mopolymerisation, wie auch hier beobachtet, wurde 1993 in der Literatur u. a. von FINK und
 Mitarbeitern beschrieben.[98] Erste Erklärungsversuche zielten darauf ab, dass das Copolymer
 eine bessere Löslichkeit besitze und durch die niedrigere Kristallinität die Diffusion des Ethy-
 lens erleichtert werde.[97] Weitergehende Untersuchungen ergaben als mögliche Ursachen für
 den beobachteten Beschleunigungseffekt eine Zunahme der Zahl der aktiven Zentren in Gegen-
 wart eines α -Olefins sowie eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten für die Insertion des
 Ethylens.[98]

In Tabelle 2.5 sind die Molekulargewichte der vier vorgenannten Polymerisationen aufgeführt. Während für die Ethylen-Homopolymerisationen Molekulargewichte von 110 000 bis 135 000 g mol⁻¹ erhalten wurden, lieferten die Copolymerisationen mit einer Hexen-Präpolymerisation Werte von 165 000 bis 180 000 g mol⁻¹. Auch wenn bereits hier ein deutlicher Einfluss der Präpolymerisation erkannt werden konnte, so sollen die Molekulargewichte verschiedener Polyolefin-Copolymere eingehend am Ende dieses Kapitels diskutiert werden.

Tab. 2.5: Reaktionsbedingungen und Molekulargewichte für Homo- und Copolymerisation von Ethylen mit 1-Hexen (0,6 mL) bei 25 °C und 2 bar; Präpolymerisation: 3 min.

Exp.	1-Hexen-Homopolym.	dann Ethylen zugeleitet		\overline{M}_n ¹ / g mol ⁻¹	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
	Rkt.dauer / min	Rkt.dauer / min	Druck / bar		
Copo01	-	7	2,00	135 000	5,4
Copo02	-	7	2,00	110 000	7,4
Copo03	3	7	2,00	165 000	4,2
Copo04	3	7	2,00	180 000	4,2

¹ mittels GPC in TCB gg. PS-Standard.

Bei allen Polymerisationen wurde Produkt im Grammmaßstab erhalten, so dass eine Stabilisierung durch das eingesetzte Tensid nicht mehr gegeben war und es zur Phasenseparation kam. Da nur 0,6 mL 1-Hexen eingesetzt worden waren, ließ diese Beobachtung ferner den Schluss zu, dass überwiegend Polyethylen gebildet worden war. Deshalb wurden in einer nächsten Polymerisation wieder 0,6 mL 1-Hexen vorpolymerisiert, aber nach lediglich 6 min gesamter Reaktionsdauer wurde durch Zugabe von Methanol abgebrochen (Copo05). Allerdings wurden auch hier durch das hochreaktive MBI/MAO mehrere Gramm Polymer erhalten, und ein ¹³C-NMR-Spektrum lieferte nur das für PE charakteristische Signal bei $\delta = 29.98$ ppm.

Um in künftigen Experimenten zur Generierung von E-H-Copolymeren ausreichend Poly(1-hexen) vorliegen zu haben, wurde für 25 min 1-Hexen zunächst alleine mit MBI/MAO in perfluorierter Emulsion polymerisiert (*Präpolymerisation*), bevor Ethylen zugeleitet wurde. Sodann wurden zwei Copolymerisationen bei 25 °C durchgeführt, und für die Copolymerisationsdauer wurden nach der Zugabe von Ethylen (bei $t = 25$ min) 5 min bzw. 15 min gewählt (Copo06 u. Copo07) (Abb. 2.21). Wieder wurde in beiden Fällen zunächst ein Maximum zur Sättigung der Emulsion beobachtet und anschließend das Erreichen von v_p^{\max} .

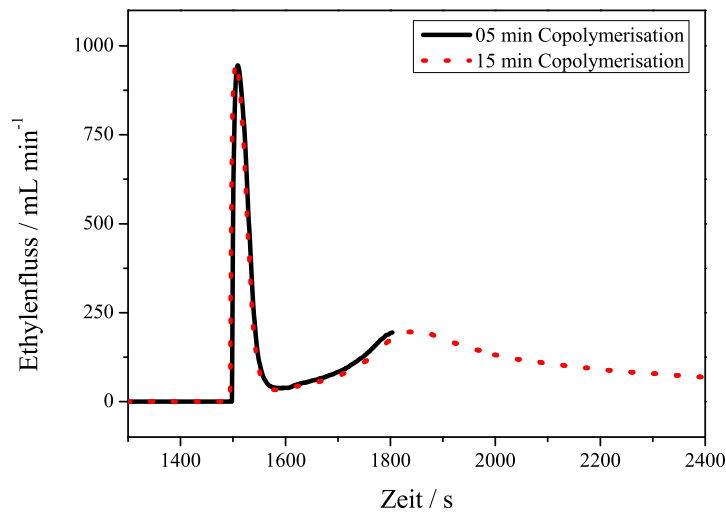


Abb. 2.21: Ethylenfluss für die E/H-Copolymerisationen für 5 min (Copo06) bzw. 15 min (Copo07) bei 25 °C und 2 bar mit 25 min Präpolymerisation.

Charakterisierung der E-H-Copolymere

Eine eher qualitative Charakterisierung von solchen Copolymeren wie (m)LLDPE ist durch Bestimmung der Schmelz- bzw. Glasübergangstemperaturen und den Vergleich mit den reinen Homopolymeren möglich. Demgegenüber bietet die ¹³C-NMR-Spektroskopie Zugang zu einer quantitativen Auswertung der Triaden-Verteilungen entlang des Rückgrates und daraus resultierend der Sequenzlängen sowie der prozentualen Anteile der einzelnen Comonomere.[100–102] Ferner bietet sie die Möglichkeit der Bestimmung der Copolymerisationsparameter, sofern die Monomerkonzentrationen in ausreichendem Maße variiert wurden.[103]

Auf Basis verschiedener Modellverbindungen konnten von HSIEH und RANDALL sämtliche möglichen Signale eines Poly(ethylen-1-hexen)-Copolymers in einem ¹³C-NMR-Spektrum identifiziert werden.[100] Die Signale eines Copolymers sowie von Poly(1-hexen) sind entsprechend ihrer chemischen Verschiebung in Tabelle 2.6 aufgeführt, ihrem Strukturmerkmal zugeordnet und für die Zuordnung in der weiteren Diskussion nummeriert. Die Zählweise entlang des Polymerrückgrates zwischen zwei Kettenverzweigungen sowie innerhalb einer Butyl-Seitenkette ist in Abbildung 2.22 dargelegt.

Tab. 2.6: Chemische Verschiebungen in ^{13}C -NMR-Spektren von Ethylen-1-Hexen-Copolymeren sowie Poly(1-hexen), gemessen in 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) und 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 (TCE) bei 125°C ; aus [100].

Region	Zuordnung		E-H-Copolymer / ppm	Poly(1-hexen) / ppm	Peak-Nr.	
	Kohlenstoff	Sequenz				
A	$\alpha\alpha$	HHHH	41.40	41.38	1	
	$\alpha\alpha$	HHHE+EHHH	40.86		2	
	$\alpha\alpha$	EHHE	40.18		3	
B	CH	EHE	38.13		4	
C	CH	EHH+HHE	35.85		5	
	4B_4	HHH	35.37	35.29	6	
	$\alpha\gamma$	HHEH+HEHH	35.00		7	
	$\alpha\gamma$	EHEH+HEHE				
	$\alpha\delta^+$	HHEE+EEHH	34.90		8	
	4B_4	EHH+HHE				
	$\alpha\delta^+$	EHEE+EEHE	34.54		9	
	4B_4	EHE	34.13		10	
	CH	HHH	33.47	33.57	11	
	D	$\gamma\gamma$	HEEH	30.94		12
		$\gamma\delta^+$	HEEE+EEEH	30.47		13
$\delta^+\delta^+$		(EEE) _n	29.98		14	
3B_4		EHE	29.51		15	
3B_4		EHH+HHE	29.34		16	
3B_4		HHH	29.18	29.21	17	
E	$\beta\delta^+$	EHEE+EEHE	27.28		18	
	$\beta\delta^+$	HHEE+EEHH	27.09		19	
F	$\beta\beta$	EHEHE	24.53		20	
	$\beta\beta$	EHEHH+HHEHE	24.39		21	
	$\beta\beta$	HHEHH	24.25		22	
G	2B_4	EHE+EHH+HHE+HHH	23.37	23.52	23	
H	Methyl	EHE+EHH+HHE+HHH	14.12	14.15	24	

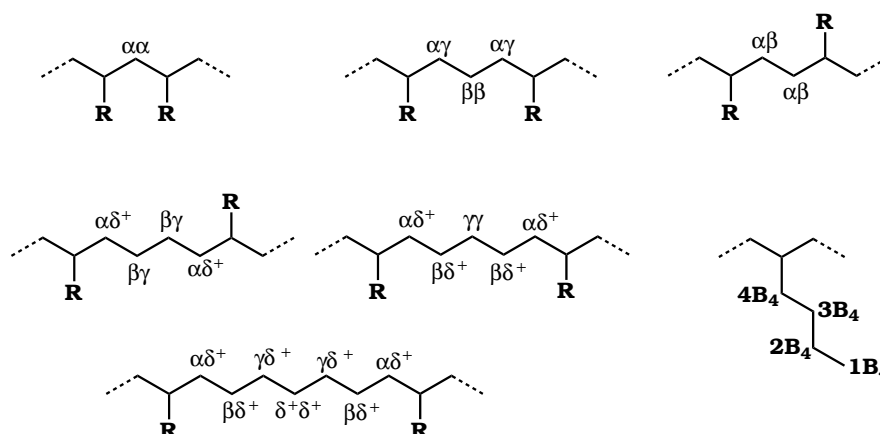


Abb. 2.22: Bezeichnung der Kohlenstoffatome in einem Ethylen-1-Olefin-Copolymer bzgl. der Position in der Kette.

Die Zuordnung der „Regionen“ in Tabelle 2.6 folgt der Methode von HSIEH und RANDALL, nach der eine quantitative Bestimmung der molaren Anteile der beiden Comonomere sowie der Copolymerisationsparameter unter idealen Bedingungen möglich ist.[100] Dabei werden, da es im Spektrum zu Überlappungen von Signalen kommt, die Intensitäten einzelner Regionen im Spektrum aufaddiert; mithilfe eines Modells nach MARKOV 1. bzw. 2. Ordnung für die einzelnen Abfolgen gelingt dann die Berechnung der molaren Verteilungen aus einem überbestimmten linearen Gleichungssystem.[100; 103]

Im zweiten Heizlauf der Analyse mittels Differenzkalorimetrie zeigte das Produkt, welches nach fünf Minuten Copolymerisation erhalten worden war, einen Glasübergang bei $-57,4^{\circ}\text{C}$ und keinen detektierbaren Schmelzübergang; das aus der längeren Copolymerisation resultierende Produkt hingegen, welches deutlich fester erscheint, wies ebenfalls eine DSC-Stufe bei $-58,9^{\circ}\text{C}$ auf, jedoch zusätzlich eine eindeutige Schmelztemperatur bei $126,4^{\circ}\text{C}$. (Lit.: LDPE ($T_g = -120^{\circ}\text{C}$ und $T_m = 105 - 115^{\circ}\text{C}$) sowie HDPE ($T_g = -70^{\circ}\text{C}$ und $T_m = 135^{\circ}\text{C}$)). Demnach wurde im ersten Fall lt. DSC wenig PE gebildet, wohingegen im zweiten Fall bei längerer Reaktionsdauer neben Copolymer mehr PE-Bildung beobachtet wurde. Ferner konnten ^{13}C NMR-Spektren³ der erhaltenen Polymere aufgenommen werden (Abb. 2.23 und Abb. 2.24).

³Sämtliche ^{13}C NMR-Spektren zur Charakterisierung von E-H-Copolymeren sind in 1,2,4-Trichlorbenzol/1,1,2,2-Tetrachlorethan bei 125°C und 125 MHz aufgenommen.

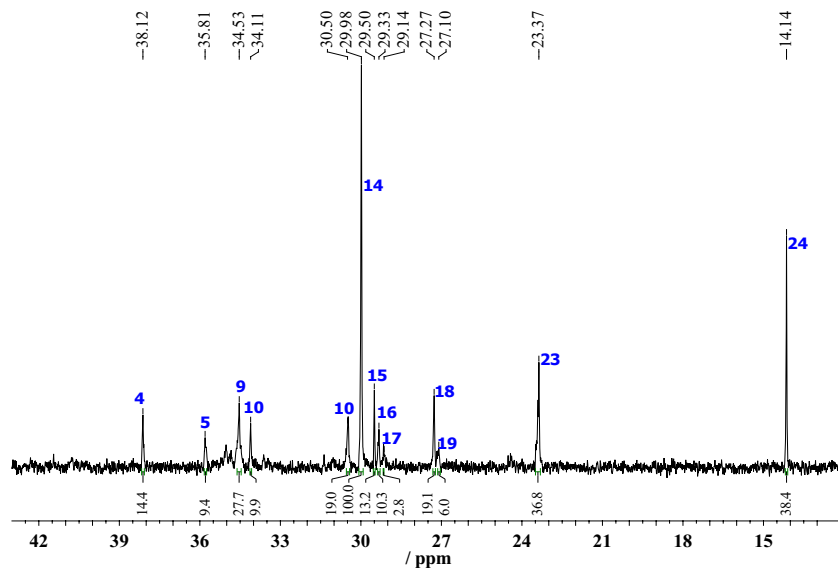


Abb. 2.23: ¹³C-NMR-Spektrum resultierend aus der 5minütigen Copolymerisation (Copo06) bei 25 °C und 2 bar mit 25 min Präpolymerisation.

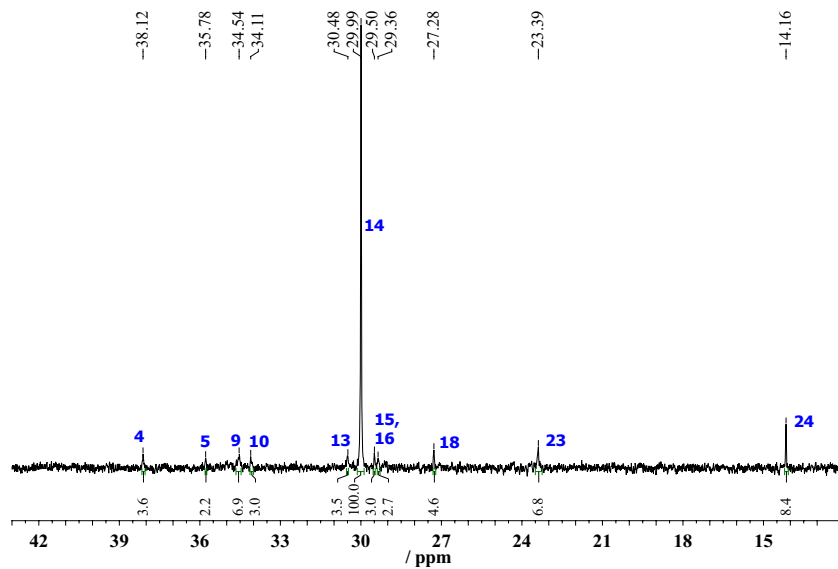


Abb. 2.24: ¹³C-NMR-Spektrum resultierend aus der 15minütigen Copolymerisation (Copo07) bei 25 °C und 2 bar mit 25 min Präpolymerisation.

Insbesondere bei der längeren Reaktionsdauer trat allerdings wieder Phasenseparation auf, weshalb aufschwimmendes Polymer und Emulsion getrennt untersucht wurden. Gezeigt sind nur Spektren des aufschwimmenden Polymers, wohingegen die Emulsion ein Spektrum mit nur einem Signal bei $\delta = 29.98$ ppm lieferte. Das NMR-Spektrum in Abbildung 2.23 lässt auf die Bildung eines Copolymers aus Ethylen und 1-Hexen schließen. Neben den charakteristischen Signalen für ein E-H-Copolymer wie bspw. Signal 4 für das Methin-Kohlenstoffatom einer EHE-Triade (Tab. 2.6, S. 56) wurde das Spektrum von der $(EEE)_n$ -Triade (Signal 14) dominiert; dieser Sachverhalt war bei 15 min Copolymerisation noch deutlich stärker ausgeprägt.

Copolymerisationen bei 35 °C und 2 bar mit Präpolymerisation

Da es in beiden Fällen zur Phasenseparation kam, weil das Tensid das entstehende Polymer nicht in ausreichendem Maße in der Emulsion stabilisieren konnte, wurde deshalb eine Reihe von Copolymerisationen bei 35 °C, d.h. im *Stoffübergangsbereich* durchgeführt. Durch eine Erhöhung der Temperatur um 10 K sollte eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit des 1-Hexens erreicht werden, auch wenn eine damit einhergehende Beschleunigung des Ethyleneinbaus in Kauf genommen werden musste. Mit der Verschiebung der Bedingungen in den Stoffübergangsbereich war jedoch von einer Begrenzung der Ethylenpolymerisation durch Diffusionseffekte, d.h. den Übergang über den Fluidfilm, zu erwarten.

Um neben der Ortsauflösung – stabile Emulsion vs. ggf. aufschwimmendes Polymer – auch eine Auflösung des Reaktionsgeschehens entlang der Zeitachse zu erhalten, wurden für die folgende Versuchsreihe unterschiedlich lange Reaktionszeiten gewählt, um diese miteinander zu vergleichen. So wurden in 100 mL PFMCH 125 mg Tensid sowie 5 mL Toluol zusammen mit 0,66 mL 1-Hexen dispergiert, bei 35 °C und $1\,400\text{ min}^{-1}$ mit 3,5 mL MBI/MAO-Lösung versetzt und nach 25 min mit 2 bar Ethylen begast. Nach zwei, vier und sechs Minuten wurde die Reaktion abgebrochen (Copo08-10, Tab. 2.7). Das Verhältnis von 1-Hexen zu Ethylen betrug somit 1,09.

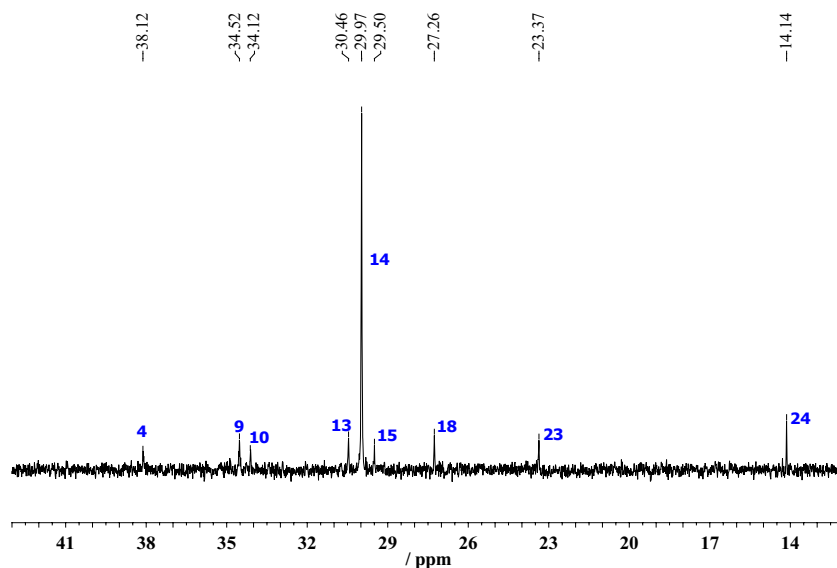
Während es bei einer Copolymerisationsdauer (Copo08) von zwei Minuten zu keiner erkennbaren Phasenseparation bedingt durch das entstehende Polymer kam, zeigte sich bei längeren Reaktionszeiten wiederum eine Trennung einer festen, aufschwimmenden Phase und der Emulsion. Die zugehörigen ^{13}C -NMR-Spektren sind in Abbildung 2.25, 2.26, 2.27 sowie 2.28 gezeigt.

Tab. 2.7: Reaktionsbedingungen und resultierende Molekulargewichte einer Copolymerisationsreihe von Ethylen und 1-Hexen (0,6 mL) bei 35 °C und 2 bar Ethylen Druck.

Exp.	1-Hexen-Homopolym.	dann Ethylen zugeleitet		\overline{M}_n^1 / g mol ⁻¹	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
	Rkt.dauer / min	Rkt.dauer / min	Druck / bar		
Copo08	25	2	2,00	86 000	8,4
Copo09	25	4	2,00	150 000	4,8
Copo10	25	6	2,00	135 000	4,9

¹ mittels GPC in TCB gg. PS-Standard.

Das Spektrum aus Abbildung 2.25 (Copo08) lieferte durch Signale wie 4, 13 und 18 den Beweis über die Bildung eines E-H-Copolymers. Allerdings führte die Temperaturerhöhung um 10 K offenbar doch zu einem gesteigerten Einbau von Ethylen, sodass das Signal 14 das überragende war.

Abb. 2.25: ¹³C-NMR-Spektrum resultierend aus der 2minütigen Copolymerisation (Copo08) bei 35 °C und 2 bar mit 25 min Präpolymerisation.

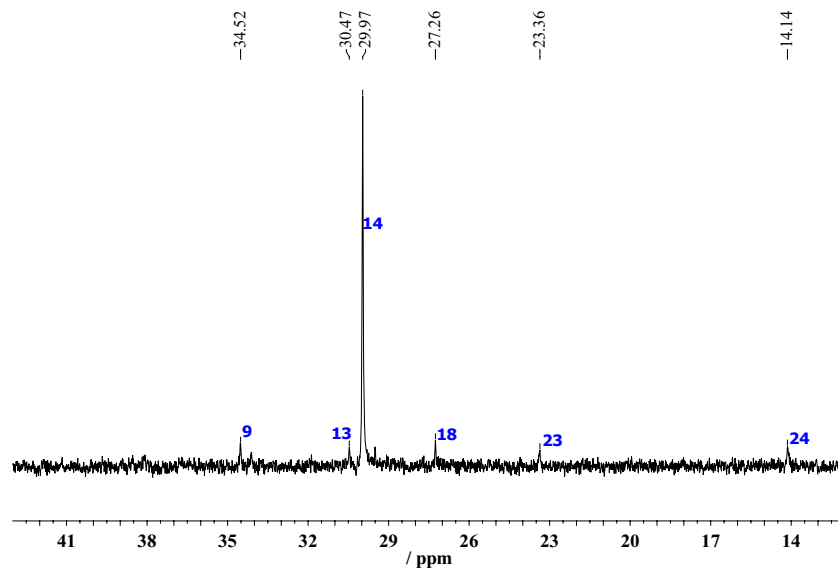


Abb. 2.26: ^{13}C -NMR-Spektrum resultierend aus der 4minütigen Copolymerisation (Copo09) bei $35\text{ }^\circ\text{C}$ und 2 bar mit 25 min Präpolymerisation; gezeigt ist das aufschwimmende Polymer.

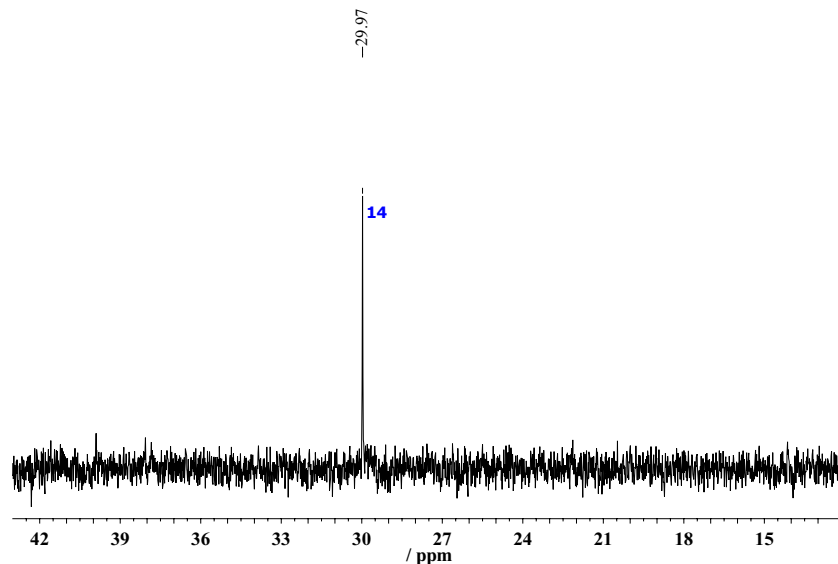


Abb. 2.27: ^{13}C -NMR-Spektrum resultierend aus der 4minütigen Copolymerisation (Copo09) bei $35\text{ }^\circ\text{C}$ und 2 bar mit 25 min Präpolymerisation; Emulsionsphase.

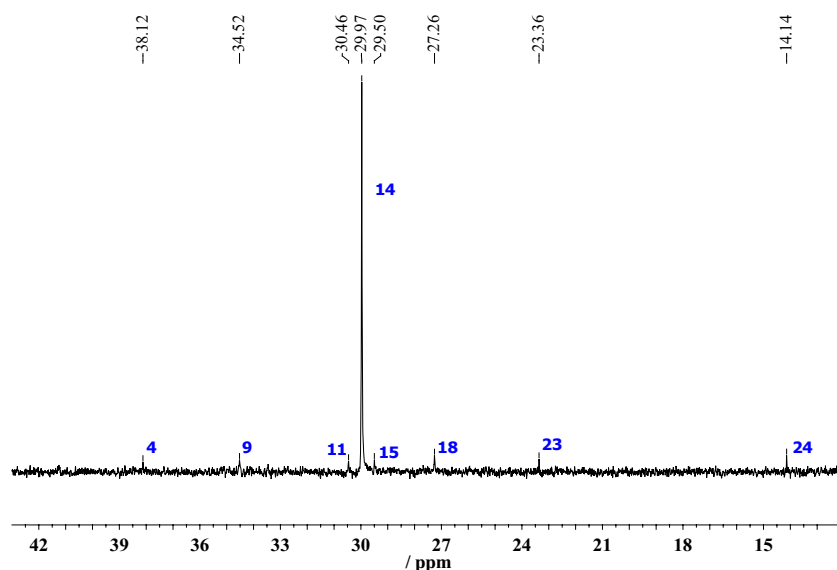


Abb. 2.28: ^{13}C -NMR-Spektrum resultierend aus der 6minütigen Copolymerisation (Copo10) bei 35°C und 2 bar mit 25 min Präpolymerisation; gezeigt ist das aufschwimmende Polymer.

Bei den 4minütigen bzw. 6minütigen Copolymerisationen (Copo09 bzw. Copo10) zeigte sich sogar Phasenseparation, und während das aufschwimmende Polymer wenig intensive Signale lieferte, die auf den Einbau von 1-Hexen hindeuteten, wurde aus der perfluorierten Phase lediglich Polyethylen (Signal 14) isoliert.

Copolymerisationen bei 35°C und 1 bar mit Präpolymerisation

Da das Fernziel ein Copolymer mit hohen Anteilen an 1-Hexen war, wurde in einem nächsten Schritt das System verlangsamt, indem der Druck des Ethylens auf 1,0 bar gesenkt wurde. Dies entspricht einer Verringerung der Konzentration von Ethylen in Toluol bei 35°C von $0,51\text{ mol L}^{-1}$ auf $0,23\text{ mol L}^{-1}$ (eingesetztes H/E-Verhältnis 2,42). Die entsprechenden Experimente bei zwei, vier, sechs, acht und zehn Minuten sind in Tabelle 2.8 gezeigt (Copo13-17). Außerdem sind im Vergleich dazu eine durchgeführte Homopolymerisation von 1-Hexen sowie eine zweiminütige Ethylen-Homopolymerisation bei 1 bar aufgeführt.

Tab. 2.8: Reaktionsbedingungen und resultierende Molekulargewichte einer Copolymerisationsreihe von Ethylen und 1-Hexen (0,6 mL) bei 35 °C und 1 bar Ethylendruck.

Exp.	1-Hexen-Homopolym.	dann Ethylen zugeleitet		\overline{M}_n ¹ / g mol ⁻¹	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
	Rkt.dauer / min	Rkt.dauer / min	Druck / bar		
Copo11	25	-	-	17 500	2,1
Copo12	-	2	1,00	110 000	4,1
Copo13	25	2	1,00	60 000	2,3
Copo14	25	4	1,00	76 000	3,7
Copo15	25	6	1,00	93 000	3,6
Copo16	25	8	1,00	90 000	4,4
Copo17	25	10	1,00	120 000	3,9

¹ mittels GPC in TCB gg. PS-Standard.

Die erste Zeile in Tabelle 2.8 gibt eine Homopolymerisation von 1-Hexen in perfluorierter Emulsion bei 35 °C wieder. Diese Reaktion wurde einerseits durchgeführt, um für weitere Vergleiche ein Spektrum von reinem Poly(1-hexen) verfügbar zu haben; insbesondere Signal 1 bei $\delta = 41.38$ ppm für die HHHH-Tetraden war hier von besonderer Bedeutung zur Identifizierung von PH. Andererseits wurde die Reaktion zum Vergleich der Molekulargewichte anschließender Copolymerisationen gemacht; gleiches galt hinsichtlich der Ethylen-Homopolymerisation.

In der Reihe der Copolymerisationen bei 35 °C und 1 bar Ethylendruck zeigte sich erst bei einer Copolymerisationszeit von acht und zehn Minuten eine nennenswerte Phasenseparation. Bei sämtlichen kürzeren Reaktionszeiten war die Emulsion für den Zeitraum des Experimentes stabil. Die ¹³C-NMR-Spektren sind in den Abbildungen 2.29, 2.30, 2.31, 2.32, 2.33 und 2.34 abgebildet.

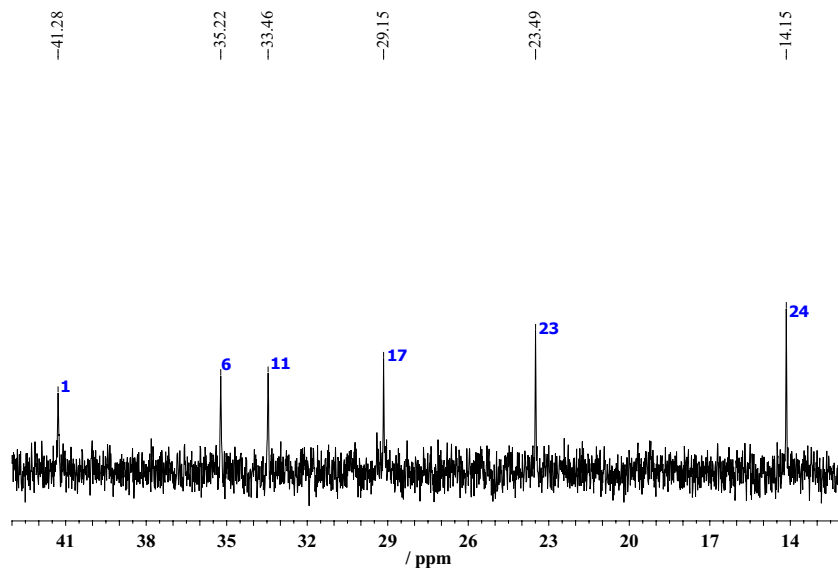


Abb. 2.29: ^{13}C -NMR-Spektrum resultierend aus der 25minütigen 1-Hexen-Homopolymerisation (Copo11) bei $35\text{ }^\circ\text{C}$.

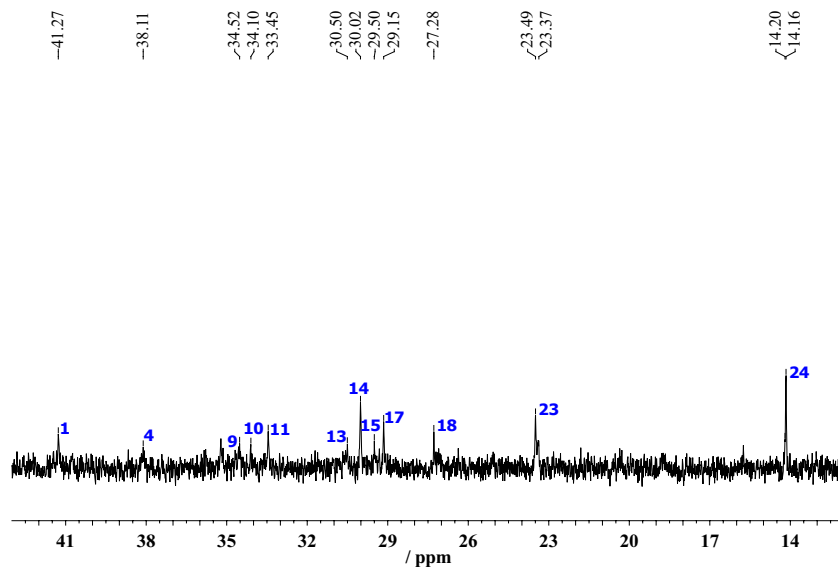


Abb. 2.30: ^{13}C -NMR-Spektrum resultierend aus der 2minütigen Copolymerisation (Copo13) bei $35\text{ }^\circ\text{C}$ und 1 bar Ethylendruck mit 25 min Präpolymerisation.

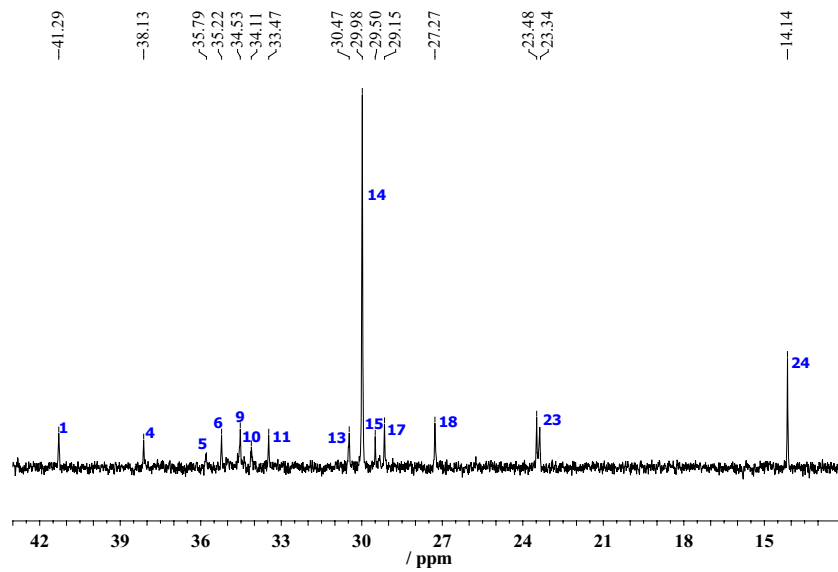


Abb. 2.31: ^{13}C -NMR-Spektrum resultierend aus der 4minütigen Copolymerisation (Copo14) bei 35°C und 1 bar Ethylen druck mit 25 min Präpolymerisation.

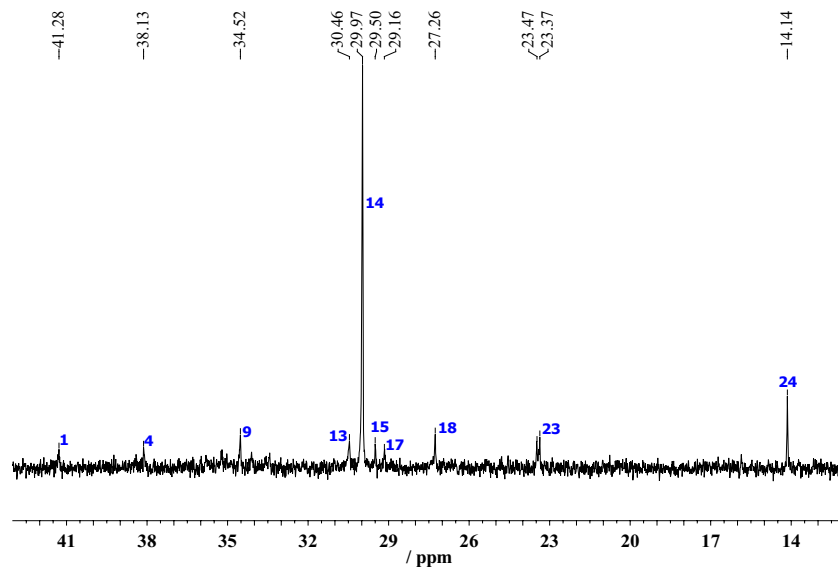


Abb. 2.32: ^{13}C -NMR-Spektrum resultierend aus der 6minütigen Copolymerisation (Copo15) bei 35°C und 1 bar Ethylen druck mit 25 min Präpolymerisation.

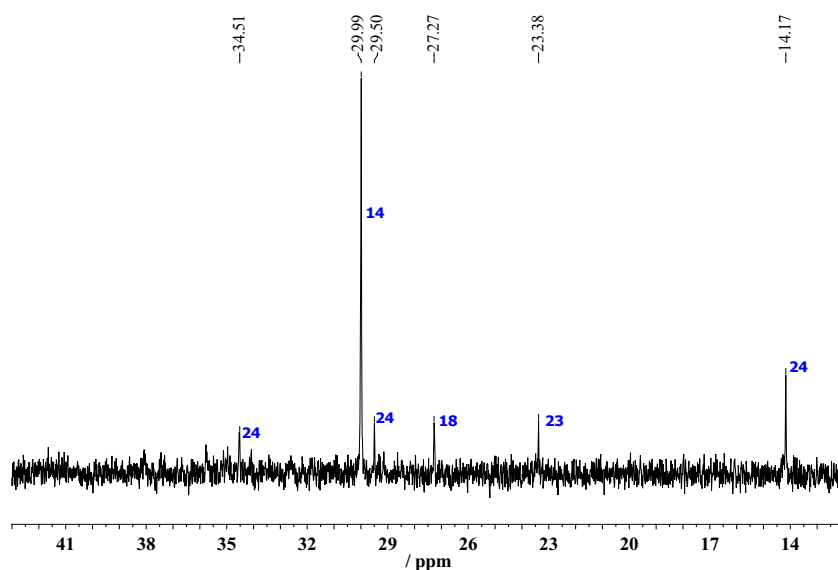


Abb. 2.33: ^{13}C -NMR-Spektrum resultierend aus der 8minütigen Copolymerisation (Copo16) bei 35°C und 1 bar Ethylendruck mit 25 min Präpolymerisation.

Das Spektrum des Polymers nach 25 Minuten 1-Hexen-Homopolymerisation und anschließender zweiminütiger Copolymerisation mit Ethylen bei 1 bar und 35°C (Abb. 2.30, Copo13) zeigte die Bildung von Polyhexen (bspw. Signal 1) an. Neben dem detektierten PH wurden unter diesen Reaktionsbedingungen und der nur kurzen Zugabe von wenig Ethylen E-H-Copolymere gebildet, wie das „doppelt“ ausgeprägte Signal 23 ($\delta = 23.37$ ppm bzw. 23.52 ppm) belegt. Ferner zeigte das Spektrum die Bildung von PE-Blöcken bzw. vielmehr EEE-Triaden in der Emulsion an (Signal 14); allerdings war dieses Signal in seiner Intensität nicht mehr so dominierend wie bei den vorigen Polymerisationen.

Nach vier Minuten Copolymerisation (Copo14) zeigte das erhaltene Spektrum bereits deutliche Veränderungen (Abb. 2.31). Zwar konnte wiederum die Entstehung von Poly(1-hexen) nachgewiesen werden (1), und auch die Generierung eines E-H-Copolymers wurde anhand zahlreicher Signale wie bspw. 4, 5, 9 und 10 usw. belegt, aber daneben war bereits hier wieder die Bildung von EEE-Sequenzen die beherrschende Reaktion.

Eine Erhöhung der Reaktionszeit um weitere zwei Minuten (Copo15) zeigte eine deutliche Reduzierung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum und eine Zunahme der Polyethylen-Anteile (Abb. 2.32), bis sodann schließlich bei acht und zehn Minuten (Copo16 u. Copo17) zwar weiterhin

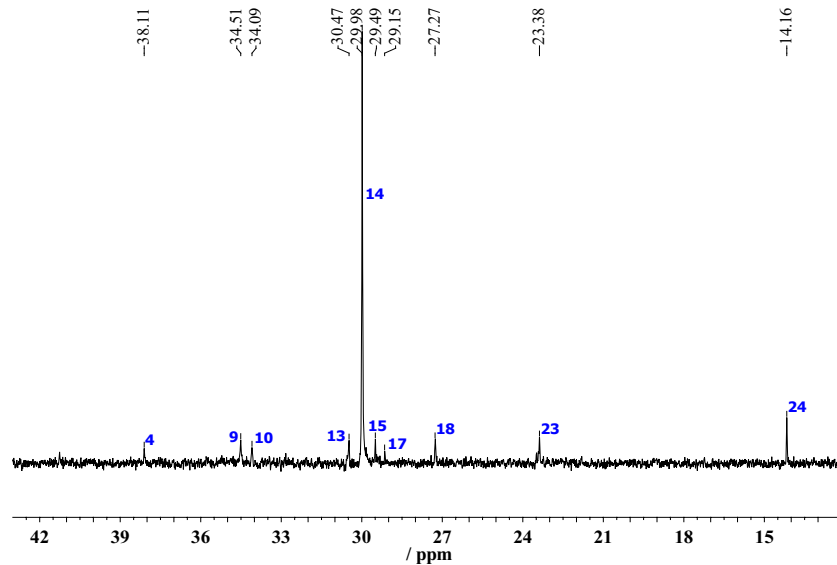


Abb. 2.34: ^{13}C -NMR-Spektrum resultierend aus der 10minütigen Copolymerisation (Copo17) bei 35°C und 1 bar Ethylendruck mit 25 min Präpolymerisation; gezeigt ist das aufschwimmende Polymer.

E-H-Copolymere in Emulsion gebildet wurden, aber der deutlich schnellere Einbau von Ethylen und die damit einhergehende Bildung von PE (Signal 14) die Zusammensetzung im erhaltenen Produkt beherrschte (Abb. 2.33 und 2.34). Weiterhin konnte bei diesen längeren Reaktionen neben dem PE und E-H-Copolymer kein PH mehr detektiert werden.

Bei der Betrachtung der Molekulargewichte in Tabelle 2.8 ist deren Zeitabhängigkeit von der Reaktionszeit der Copolymerisationen zu erkennen. So wies das PH-Homopolymer ein zahlenwertiges Molekulargewicht von $17\,500\text{ g mol}^{-1}$ auf und besaß eine niedrige Polydispersität von nur 2,1. Mit zunehmender Copolymerisationszeit lieferte die GPC Molekulargewichte von $60\,000$ bis hin zu $120\,000\text{ g mol}^{-1}$; die Molekulargewichtsverteilungen zeigten eine leichte Verbreiterung im Falle der Zudosierung von Ethylen. Aufgrund der Befunde aus der NMR-Spektroskopie sowie der GPC, nämlich zunehmender Molekulargewichte mit fortschreitender Reaktionsdauer, wurde der Schluss gezogen, dass es zu einer Bildung von Blockcopolymeren mit einem überwiegend aus 1-Hexen bestehenden Kettenanfang und einem steigenden Anteil an Ethylen am Kettenende kam. Zwar zeigten die NMR-Spektren nur die Bildung der verschiedenen Sequenzen in integraler Weise, aber die Zeitabhängigkeit der aus der GPC erhaltenen Resultate legte den Schluss nahe, dass es zur Bildung von Gradientenpolymeren aus Ethylen und 1-Hexen kam.

Copolymerisationen bei 35 °C und 0,75 bar mit Präpolymerisation

Auch wenn an dieser Stelle bereits die erfolgreiche Synthese von Copolymeren aus Ethylen und 1-Hexen in perfluorierter Emulsion gezeigt und belegt werden konnte, sollte in einem nächsten Schritt durch weiteres Verlangsamen der Reaktion eine über einen längeren Zeitraum effektive Bildung von Copolymer erreicht werden. Daher wurde der Druck des Ethylens auf 0,75 bar und damit dessen Konzentration in der dispergierten Phase weiter gesenkt (eingesetztes H/E-Verhältnis 3,27). Entsprechende drei Polymerisationen mit einer Präpolymerisation von 25 Minuten und dann einer Copolymerisation von 0,75 bar bei 35 °C für vier, sechs und acht Minuten sind in Tabelle 2.9 aufgelistet.

Tab. 2.9: Reaktionsbedingungen und resultierende Molekulargewichte einer Copolymerisationsreihe von Ethylen und 1-Hexen (0,6 mL) bei 35 °C und 0,75 bar Ethylendruck.

Exp.	1-Hexen-Homopolym.	dann Ethylen zugeleitet		\bar{M}_n ¹ /g mol ⁻¹	\bar{M}_w/\bar{M}_n
	Rkt.dauer / min	Rkt.dauer / min	Druck / bar		
Copo18	25	4	0,75	29 500	2,6
Copo19	25	6	0,75	41 500	2,3
Copo20	25	8	0,75	44 000	2,5

¹ mittels GPC in TCB gg. PS-Standard.

In allen drei Fällen wurde keine Phasenseparation durch aufschwimmendes Polymer bedingt durch eine Instabilität der Emulsion beobachtet. Während das ¹³C-NMR-Spektrum nach vier Minuten Copolymerisation bei dieser niedrigen Ethylenkonzentration lediglich die Bildung von Poly(1-hexen) anzeigte (Copo18), konnte bei den längeren beiden Experimenten die Bildung von E-H-Copolymeren mit einem hohen Comonomeranteil erreicht werden. Exemplarisch ist hierzu das Spektrum der insgesamt 33minütigen Polymerisation gezeigt (Abb. 2.35).

Die kernresonanzspektroskopische Untersuchung ergab, dass nebeneinander PH(-Sequenzen), PE(-Sequenzen) sowie E-H-Copolymer gebildet wurde. Hier wurde nun über acht Minuten unter stabilen biphasischen Bedingungen in perfluorierter Emulsion unter Ausnutzung der vorgenannten „künstlichen“ Diffusionsbarriere polymerisiert, und die Signalintensitäten belegten, dass bei diesem Verhältnis der Monomere auch nach einigen Minuten Reaktionszeit nicht das reaktivere Ethylen in überwiegendem Maße inseriert wurde.

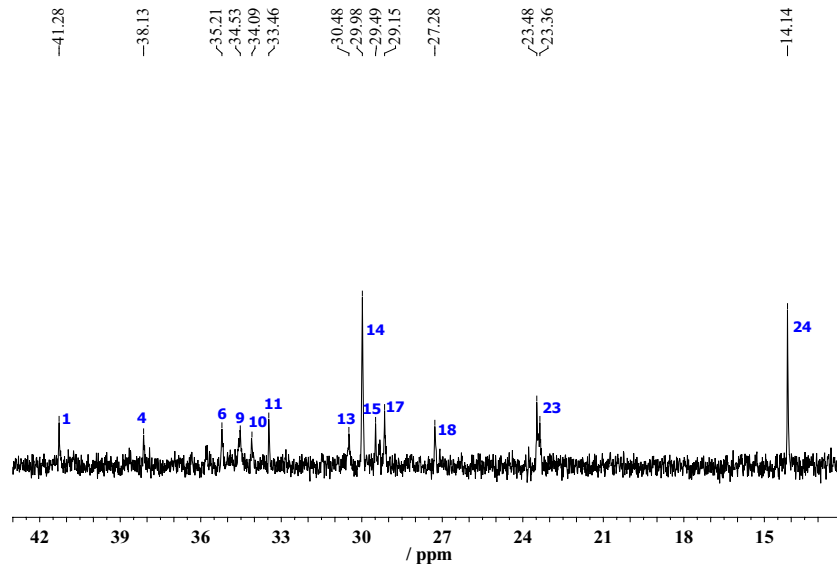


Abb. 2.35: ^{13}C -NMR-Spektrum resultierend aus der 8minütigen Copolymerisation (Copo20) bei 35°C und 0,75 bar Ethylen druck mit 25 min Präpolymerisation.

Wie bereits für die Polymerisation bei 1 bar zeigte sich auch hier eine Zeitabhängigkeit der Kettenlängen. Ferner wiesen alle Polymere eine enge Molekulargewichtsverteilung auf, welche nur bei solch niedrigen Ethylen-Einbauraten beobachtet wurde. Offenbar bewirken der verstärkte Einbau von Ethylen sowie die Diffusionseffekte in der Emulsion sowie die damit verbundene Uneinheitlichkeit im biphasischen System, dass inhomogene Reaktionsumgebungen auftreten und daraus eine höhere Polydispersität resultiert.

Copolymerisationen bei 35°C und 0,75 bar ohne Präpolymerisation

Da unter diesen sehr milden Bedingungen neben der Bildung von E-H-Copolymeren auch die Generierung von PH beobachtet wurde, ging der nächste Schritt dahin, von Beginn an beide Monomere gleichzeitig einzusetzen. Ferner wurden, da eine weitere Absenkung des Druckes aus verfahrenstechnischen Gründen nicht möglich war, die Hexen-Menge erhöht sowie die Reaktionsdauer wiederum variiert. Die Experimente sind nachfolgend in Tabelle 2.10 aufgeführt.

Anhand der gezeigten Molekulargewichte lässt sich erkennen, dass bei solch hohen Konzentrationen des 1-Hexens und damit verbundenen niedrigen Einbauraten des Ethylens die Molekulargewichte der erhaltenen Copolymere keine nennenswerte Zeitabhängigkeit mehr aufwiesen.

Tab. 2.10: Reaktionsbedingungen und resultierende Molekulargewichte einer Copolymerisationsreihe von Ethylen (0,75 bar) und unterschiedlichen Mengen an 1-Hexen bei 35 °C.

Exp.	1-Hexen / mL	Ethylen Druck / bar	Reaktionszeit / min	\overline{M}_n ¹ /g mol ⁻¹	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	[H/E] ₀ ²
Copo21	0,6	0,75	4	43 000	3,1	3,3
Copo22	1,2	0,75	4	33 000	3,0	6,5
Copo23	2,4	0,75	4	46 000	2,6	13,1
Copo24	4,8	0,75	4	30 000	2,8	26,2
Copo25	1,2	0,75	8	40 000	2,8	6,5
Copo26	1,2	0,75	12	41 000	2,8	6,5

¹ mittels GPC in TCB gg. PS-Standard; ² initiales Monomerverhältnis 1-Hexen:Ethylen.

Außerdem wurden wiederum durchgehend niedrige Polydispersitäten beobachtet, was mit der relativ langsamen Insertion des 1-Hexens in den Tröpfchen und damit definierten Bedingungen der Polymerisation in den Toluoltröpfchen im Einklang steht. Exemplarisch sind die ¹³C-NMR-Spektren der Polymere aus perfluorierter Emulsion bei vier Minuten Reaktionszeit und mit 1,2, 2,4 sowie 4,8 mL 1-Hexen in den Abbildungen 2.36, 2.37 und 2.38 gezeigt.

Bei der Analyse der Spektren zeigte sich, dass bei einem initialen Comonomerverhältnis von 1-Hexen zu Ethylen von 6,5:1 neben PH auch E-H-Copolymer mit sehr hohen 1-Hexen-Anteilen gebildet wurde (Abb. 2.36, Copo22), während eine Verdopplung bzw. Vervierfachung des 1-Hexen-Gehaltes dazu führte, dass im ¹³C-NMR-Spektrum lediglich die für PH charakteristischen Signale 1, 6, 11, 17, 23 und 24 noch zu sehen waren (Abb. 2.38).

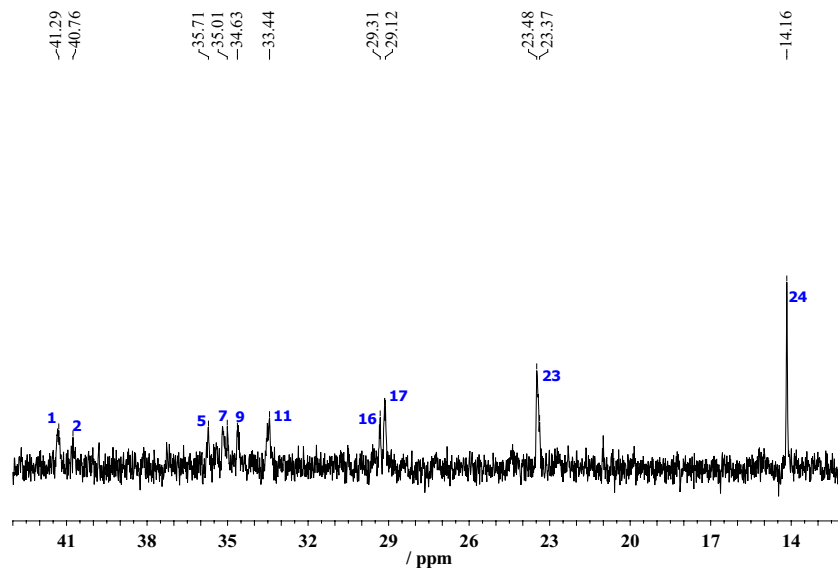


Abb. 2.36: ^{13}C -NMR-Spektrum resultierend aus der 4minütigen Copolymerisation (Copo22) bei 35°C und 0,75 bar Ethylendruck mit 1,2 mL 1-Hexen.

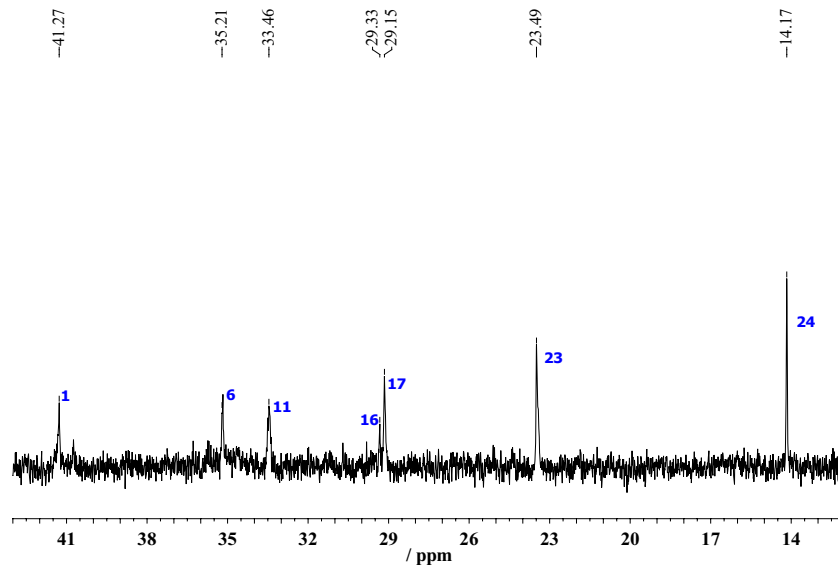


Abb. 2.37: ^{13}C -NMR-Spektrum resultierend aus der 4minütigen Copolymerisation (Copo23) bei 35°C und 0,75 bar Ethylendruck mit 2,4 mL 1-Hexen.

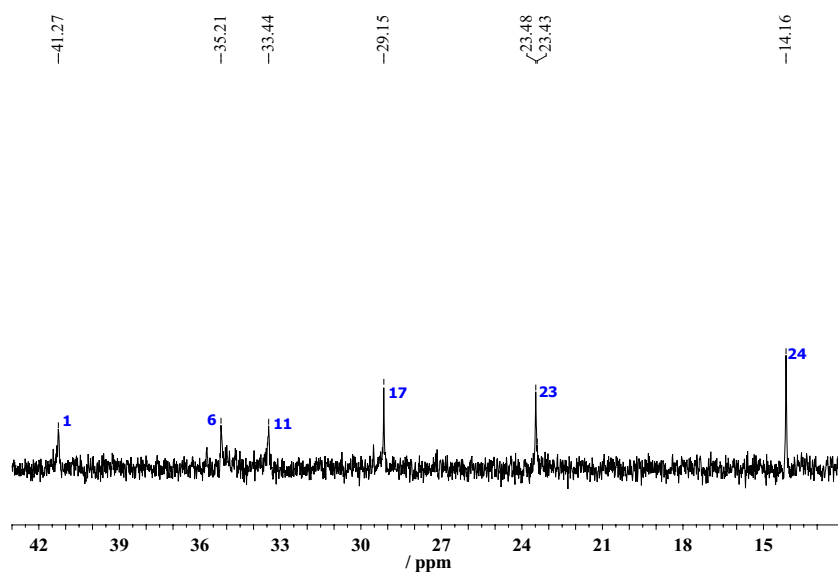


Abb. 2.38: ^{13}C -NMR-Spektrum resultierend aus der 4minütigen Copolymerisation (Copo24) bei 35°C und 0,75 bar Ethylendruck mit 4,8 mL 1-Hexen.

Bereits mit der Einführung in die Polyolefin-Copolymere wurden als charakteristische Größe die Copolymerisationsparameter genannt, welche den Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktion für den Einbau der verschiedenen eingesetzten Monomere darstellen. Freilich waren die Copolymerisationsparameter auch für die biphasischen perfluorierten Emulsionen von Interesse. Es liegt jedoch auf der Hand, dass durch die verschiedenen Transportprozesse in den Solventien sowie durch die Tensidschicht und daraus resultierende Konzentrationsgradienten die grundlegenden Bedingungen zur Bestimmung von Copolymerisationsparametern nicht mehr erfüllt sein können; Analoges wurde von FINK für geträgerte Katalysatoren berichtet.[104] Wegen dieser Gründe sowie der leider meist unzureichenden Qualität der NMR-Spektren wurde auf eine – aller Voraussicht nach irreführende – Berechnung der Copolymerisationsparameter verzichtet.

Damit konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass die Synthese von Copolymeren aus Ethylen und 1-Hexen in perfluorierter Emulsion möglich ist. Dazu wurde das zuvor entwickelte Prozedere zur Olefinpolymerisation unter biphasischen Bedingungen weiter optimiert. Die durch Variation der beiden Monomerkonzentrationen durch bspw. Veränderung des herrschenden Druckes erhaltenen Copolymere zeigten, dass praktisch die gesamte Bandbreite von reinem

PE-Homopolymer hin zu Poly(1-hexen) erreicht werden kann. Dabei flossen auch die im vorigen Kapitel gewonnen Erkenntnisse bezüglich der Diffusion des Ethylens in perfluorierter Emulsion, des Reaktionsortes und dessen Temperaturabhängigkeit mit ein.

2.5 Kern-Schale-Systeme

2.5.1 Einführung

Im vorhergehenden Kapitel wurde die erfolgreiche Copolymerisation von Ethylen und 1-Hexen in perfluorierter Emulsion gezeigt. Wie bereits am Beispiel von Polyethylen in Kap. 2.1.1 ausgeführt, kann dort die molekulare Struktur durch Seitenketten definierter Länge und Anzahl in das Polymerrückgrat dergestalt verändert werden, dass im Festkörper die Anordnung und Flexibilität beeinflusst werden. Dies wirkt sich weiter auf makroskopischer Ebene aus, so dass neben der Kristallinität Schmelz- und Glasübergangstemperatur, Schlagzähigkeit etc. gezielt an die Anforderungen angepasst werden können. Während im vorangegangenen Kapitel die kovalente Verknüpfung zweier Monomere erfolgte, finden häufig auch *Blends* zweier oder mehrerer verschiedener Polymere Anwendung.[105] Dabei sind oftmals hohe Wechselwirkungen und eine gute Durchmischung der Komponenten erwünscht, während bspw. bei schlagzäh modifiziertem Polystyrol (HIPS) eine Phasenseparation der PS-Matrix und des Polybutadien-Kautschuks gerade das Ziel ist.[106] *High-impact* PP hingegen wird industriell *in situ* oder nachgeschaltet durch Blendbildung mit einem Ethylen-Propylen-Kautschuk gewonnen.[107]

Die Synthese von Kern-Schale-Teilchen, also die Kombination mindestens zweier, chemisch unterschiedlicher Materialien mit genau definierter, einander umgebender Morphologie, hat in den letzten Jahren zunehmendes Interesse erlangt, wie deren Anwendung solcher Materialien für Beschichtungstoffe, Kosmetika, Katalysatoren, biomedizinische Anwendungen etc. belegt.[108] Die Vereinigung zweier Stoffe auf dieser Größenskala erlaubt Zugang zu maßgeschneiderten mechanischen, optischen, thermischen, elektrischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften. So können bspw. Kern-Schale-Teilchen mit einem bedingt durch eine hohe Glasübergangstemperatur harten Kern, der mechanische Stabilität gewährleistet, und einer entsprechend weichen Schale wegen ihrer filmbildenden Eigenschaften in Beschichtungstoffen eingesetzt werden.

Kern-Schale-Teilchen aus Polystyrol, ummantelt mit Poly(*n*-butylacrylat) (*Pn*BuA) wurden bspw. von AGUIAR *et al.* vorgestellt.[109; 110] Aus einer wässrigen Mikroemulsion wurden in einem ersten Schritt PS-Latices (40 % Feststoffanteil, Durchmesser < 30 nm) erzeugt, und anschließend wurden die Kerne mit Poly(*n*-butylacrylat) ummantelt. Solche Kern-Schale-Teilchen zeigen gute filmbildende Eigenschaften ($T_{g, nBuA} = -43^{\circ}\text{C}$) und haben bereits industrielle Relevanz als Farbe erlangt, was die Bedeutung solcher neuer, innovativer Werkstoffkombinationen unterstreicht.[111]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war auch die Generierung solcher Kern-Schale-Strukturen ein Ziel. Dabei sollte der Versuch unternommen werden, bei der Polymerisation in perfluorierter, nicht-wässriger Emulsion für den Kern das deutlich günstigere Propylen statt Styrol zu verwenden. Der Aufbau des Kerns sollte Metallocen-katalysiert in perfluorierter Emulsion geschehen, gefolgt von einer Ummantelung mit *Pn*BuA in freier radikalischer Polymerisation mit AIBN. Solche Materialien sollten ähnlich den vorgenannten PS/*Pn*BuA-Teilchen gute filmbildende Eigenschaften aufweisen, aus der perfluorierten Emulsion heraus als Dispersion gut verarbeitbar sein, und zudem sollte durch den Einsatz eines passenden Katalysators die Taktizität und damit die Glasübergangstemperatur des PP-Kerns gezielt eingestellt werden können.

2.5.2 Ergebnisse und Diskussion

Bei den bislang durchgeführten Polyolefinsynthesen war die Aktivierung des Metallocens mittels Methylaluminoxan erfolgt, und nach der Reaktion wurde das noch aktive MBI/MAO mittels Methanol *gequencht*. Da nun aber zum Aufbau von Kern-Schale-Teilchen aus Polypropylen und Poly(*n*-butylacrylat) anschließend an die Metallocen-katalysierte iPP-Synthese eine freie radikalische Polymerisation von *n*-Butylacrylat (*n*BuA) in einer „Eintopfreaktion“ verwirklicht werden sollte, war zu bedenken, dass diese von aktivem MBI/MAO gestört werden könnte. Eine Zugabe von Methanol wie in den vorangegangenen Experimenten würde vermutlich die Emulsionsstabilität negativ beeinflussen und ein Ausfallen des Polypropylens bewirken, sodass eine Ummantelung mit *Pn*BuA kaum mehr möglich wäre. Somit waren die richtigen Bedingungen, insbesondere die Initiatorkonzentration (AIBN) zu finden, so dass die Polymerisation in gewünschtem Maße trotz des anwesenden reaktiven Cokatalysators sowie des *Scavengers* ablaufen würde.

Hierzu wurden zunächst Testreaktionen unter homogenen Bedingungen bzw. dann in perfluorierter Emulsion ohne eine vorherige iPP-Synthese durchgeführt, um die Parameter auszuloten. So wurde in einer ersten Polymerisation einer Vorschrift von MCKENNA und Mitarbeitern folgend eine 20%ige Lösung von getrocknetem *n*BuA in Toluol bei einer Initiatorkonzentration von Azo-*bis*-(isobutyronitril) (AIBN) von $0,004 \text{ mol L}^{-1}$ bei 60°C für 30 min zur Reaktion gebracht (Abb. 2.39). Die Gelpermeationschromatographie lieferte für das zahlengewichtete mittlere Molekulargewicht des Produktes einen Wert von $\overline{M}_n = 145\,000 \text{ g mol}^{-1}$ bei einer Polydispersität von 1,5 (in THF gg. PMMA).[112] Eine weitere Polymerisation im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit unter homogenen Bedingungen lieferte einen Wert von $\overline{M}_n = 140\,000 \text{ g mol}^{-1}$ ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,5$). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des so erhaltenen Polymers wurde im weiteren Verlauf der Reaktionen, insbesondere der Gemische mit Emulgator etc., als Referenz verwendet.

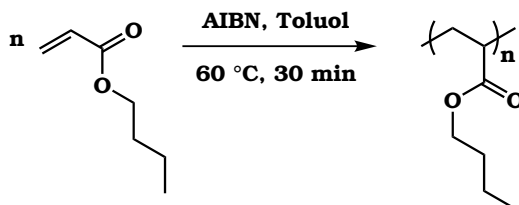


Abb. 2.39: Radikalische Synthese von Poly(*n*-butylacrylat) in Toluol mit AIBN unter homogenen Bedingungen.

Um zu überprüfen, inwiefern die Polymerisation unter biphasischen Bedingungen in Gegenwart des PS-*b*-PFS'-Copolymers und Perfluormethylcyclohexan ablaufen würde, wurden die gleichen Konzentrationsverhältnisse wie im vorgenannten Experiment gewählt, und diese Lösung wurde in PFMCH dispergiert. Durch das perfluorierte Solvens war zuvor zur Entfernung von Sauerstoff für 2 h Argon geleitet worden. Die Beladung der Emulsion wurde zu 20 Vol.-% Kohlenwasserstoff gewählt (1,25 Gew.-% Emulgator bzgl. der dispergierten Phase), da dies als maximal mögliche Beladung in der Literatur genannt worden war.[48] Allerdings kam es nach der Zugabe von Monomer zur Phasenseparation, und so wurde in einem nächsten Schritt mit lediglich 10 Vol.-% ein erneuter Polymerisationsversuch unternommen. Dabei wurden PnBuA-Partikel mit Durchmessern von 100-250 nm erhalten (Abb. 2.40).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte Produktbildung an ($\delta = 4.03 \text{ ppm}$ in CDCl_3 für $-\text{COOCH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$). Das Resultat der GPC war hingegen nicht eindeutig, da für diesen Ansatz ein Wert

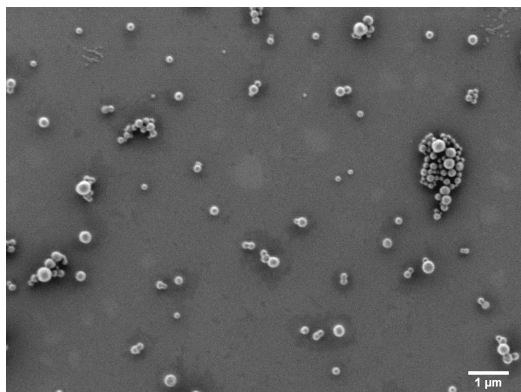


Abb. 2.40: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der PnBuA-Partikel.

von $\overline{M}_n = 19\,000 \text{ g mol}^{-1}$ erhalten wurde, wohingegen das eingesetzte Tensid allein ein Peakmaximum der Elugramms bei $\overline{M}_n = 22\,000 \text{ g mol}^{-1}$ zeigte. Wegen der positiven Resultate der NMR-Spektroskopie wurde von einer Überlagerung der beiden Signale in der GPC ausgegangen. Dass nur ca. ein Fünftel des erwarteten Molekulargewichts erhalten wurde, wurde auf Abbruch- und/oder Transferreaktionen in der perfluorierten Emulsion zurückgeführt. Wie in Kapitel 1.4.2 ausgeführt, vermag PFMCH enorme Mengen an Sauerstoff zu lösen, der in der radikalischen Polymerisation des *n*BuA mit AIBN als Kettenabbruchreagenz wirkt. Eine Wiederholung des Experiments unter gleichen Bedingungen, aber mit zweimaligem Entgasen der Emulsion lieferte allerdings keinerlei Produkt, weshalb davon ausgegangen werden musste, dass je nach Charge des Lösungsmittels unterschiedliche Mengen an Sauerstoff gelöst vorliegen und damit keine Reproduzierbarkeit gegeben war.

Im Anschluss wurde eine Testreihe angesetzt, bei der AIBN in größeren Mengen verwendet wurde und somit neben seiner Funktion als Initiator auch als „Abfangreagenz“ für den Sauerstoff dienen sollte. Während unter homogenen Bedingungen und auch in Emulsion bislang eine Initiatorkonzentration von $0,004 \text{ mol L}^{-1}$ verwendet wurde, wurden nun Ansätze mit der doppelten, vierfachen und achtfachen Menge durchgeführt (Einträge **1-3** in Tab. 2.11). Hier wurde wiederum für 2 h Argon vor der Reaktion durch die Emulsion geleitet, auf ein zusätzliches Entgasen wurde verzichtet.

In allen drei Ansätzen konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie die Bildung von Poly(*n*-butylacrylat) beobachtet werden. Während für die Reaktion mit 40 mg AIBN (**2**) ein nur sehr schwaches und daher nicht auswertbares Signal in der GPC beobachtet wurde, wurde für **1** bzw.

Tab. 2.11: Reihe verschiedener Konzentrationen an AIBN zur *PnBuA*-Synthese in perfluorierter Emulsion (14 mL Toluol, 2,9 mL *nBuA*, 200 mL PFMCH, 200 mg Tensid).

Exp.	AIBN			\overline{M}_n ² / g mol ⁻¹
	<i>m</i> / mg	<i>c</i> / mol L ⁻¹	mol-% ¹	
1	20	$8,70 \times 10^{-3}$	0,60	280 000
2	40	$1,74 \times 10^{-2}$	1,20	- ³
3	80	$3,48 \times 10^{-2}$	2,40	500 000
4	88	$3,83 \times 10^{-2}$	2,64	350 000

¹ bzgl. Monomer; ² mittels GPC in THF gg. PMMA-Standard; ³ Signalintensität zu niedrig.

3 Ansatz – neben dem Signal für den Emulgator bei 30 000 g mol⁻¹ – Werte von 280 000 g mol⁻¹ bzw. 500 000 g mol⁻¹ ermittelt. Auch zeigte das erhaltene Emulgator/Polymer-Gemisch an sich eine „klebrige“ Konsistenz, was auf einen überwiegenden Gehalt an *PnBuA* schließen ließ. Das höhere Molekulargewicht bei einer größeren Menge an Initiator entsprach nicht dem erwarteten Resultat, konnte aber zu diesem Zeitpunkt, insbesondere wegen der nicht kontrollierbaren Menge an Sauerstoff in der perfluorierten Matrix, nicht abschließend erklärt bzw. geklärt werden.

Um zu untersuchen, ob eine weitere Erhöhung der Initiatorkonzentration einen Einfluss auf das Molekulargewicht hat, wurde die AIBN-Menge nochmals um 10 mol-% erhöht (88 mg AIBN, **4** in Tab. 2.11). Hierbei wurde ein \overline{M}_n von 350 000 g mol⁻¹ erhalten, was im Vergleich zu **3** dem erwarteten Trend entsprach. Allerdings schien so weiterhin eine Kontrolle über das Molekulargewicht des *PnBuA* kaum möglich bzw. diese Methode mit den hohen Mengen an Initiator nicht optimal.

Die Möglichkeit, enthaltenen Sauerstoff doch durch Entgasen zu entfernen, wurde in einem weiteren Experiment untersucht, bei dem die Reaktionslösung acht „pump-freeze-thaw“-Zyklen unterworfen wurde. Die Konzentration des Initiators wurde zu 0,004 mol L⁻¹ gewählt, also der Menge an AIBN wie für den anfangs beschriebenen homogenen Fall. Dieser Ansatz lieferte jedoch auch bei seiner Wiederholung kein Produkt.

In einem weiteren Ansatz wurde durch das PFMCH zunächst für 2,5 h Argon durchgeleitet, dann einmal entgast und anschließend unter einer Argonatmosphäre destilliert. Die Polymerisation hierin mit 80 mg AIBN lieferte lt. GPC ein zahlengewichtetes mittleres Molekulargewicht von 330 000 g mol⁻¹. Dies sprach im Vergleich zu **3** in Tabelle 2.11 dafür, dass so eine gewisse

Menge an Sauerstoff entfernt worden war. Dennoch waren die notwendigen Mengen an Initiator im Vergleich zur homogenen Reaktionen deutlich höher.

Der Probleme der mangelnden Kontrolle über das Molekulargewicht des $PnBuA$ ungeachtet wurde, um dem Ziel der $iPP/PnBuA$ -Kern/Schale-Partikel näher zu kommen, der Versuch der Synthese in perfluorierter Emulsion unternommen (Abb. 2.41). Dabei wurde davon ausgegangen, dass das für die Metallocen-katalysierte Polypropylen-Synthese notwendige Methylaluminoxan sowie der eingesetzte *Scavenger* einen Großteil des enthaltenen Sauerstoffs abfangen. So wurden in 200 mL Perfluormethylcyclohexan 250 mg Tensid, 5 mL 10 %ige MAO-Lösung und 5 mL Toluol dispergiert und bei 60 °C mit 3 bar Propylen begast. Durch die Zugabe einer toluolischen MBI-Lösung wurden nach 45 min sphärische iPP -Partikel erhalten, die in einem nächsten Schritt mit $PnBuA$ weiter ummantelt werden sollten.

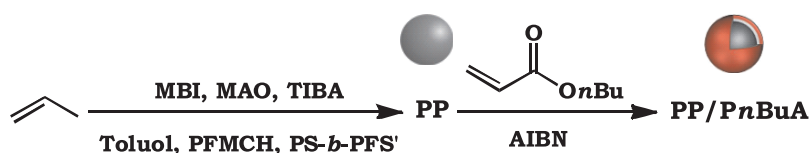


Abb. 2.41: Eintopf-Reaktion von Propylen und (n -Butylacrylat) in perfluorierter Emulsion.

In diesem ersten Ansatz wurde das Produkt nicht hinsichtlich seiner Morphologie charakterisiert, sondern es sollte zunächst der Beweis erbracht werden, dass die freie radikalische Polymerisation von $nBuA$ mit AIBN im Anschluss an die Metallocen-katalysierte Polymerisation glückt. Deshalb wurden nach dem Ablassen des Monomergases das Acrylat und der Initiator zugegeben, so dass in der dispergierten Kohlenwasserstoffphase Konzentrationsverhältnisse wie bei **3** in Tabelle 2.11 vorlagen (2,7 mL $nBuA$ u. 88 mg AIBN). Da weder das Monomer noch der Initiator in der kontinuierlichen Phase löslich waren, wurde davon ausgegangen, dass die Reaktion in den Tröpfchen, welche bereits iPP -Partikel enthielten, stattfand. Eine SOXHLET-Extraktion mit THF des nach einer Stunde Reaktion bei 60 °C erhaltenen Produktes und anschließende Charakterisierung lieferten den Hinweis auf Bildung von $PnBuA$, wobei jedoch für ein Polymer ungewöhnlich scharfe Signale im 1H -NMR-Spektrum erhalten wurden. In der GPC zeigte das Extrakt ein Signal bei 700 g mol^{-1} (THF gg. PMMA), und auch wenn ein genauer Zahlenwert kaum angegeben werden kann, so sprach dies doch für die Bildung von Oligomeren des n -Butylacrylats. Dies legte den Schluss nahe, dass durch MAO und TiBA der Sauerstoff im

PFMCH weitgehend abgefangen wurde und so das eingesetzte AIBN nur in geringem Maße als Sauerstofffänger agierte.

So wurde im weiteren Gang die Initiatorkonzentration auf 0,35 mol-% reduziert und das erhaltene Produkt wurde wieder mit THF im SOXHLET aufgetrennt. Der Rückstand (iPP) wies ein Molekulargewicht von $\overline{M}_n = 40\,000 \text{ g mol}^{-1}$ auf und die ^{13}C -NMR-Spektroskopie zeigte eine hohe Isotaktizität an ($T_m = 142\text{ °C}$). Im Extrakt konnte neben dem verwendeten Emulgator eindeutig P*n*BuA mittels ^1H -NMR-Spektroskopie identifiziert werden; in der DSC war ein schwaches Signal bei -50 °C zu beobachten. Im GPC-Eluogramm hingegen konnte kein Signal, welches auf die Bildung des Schalenpolymers hindeuten würde, neben dem Emulgator detektiert werden.

Eine weitere Verringerung des eingesetzten AIBN auf 0,23 mol-% bzw. 0,17 mol-% bzgl. des Monomers führte dazu, dass im Eluogramm des Extraktes neben dem Emulgator eine deutliche Schulter hin zu höheren Molekulargewichten beobachtet werden konnte (Abb. 2.42). Folglich war die Detektion des Zielpolymers in den vorangegangenen Versuchen in der Gelpermeationschromatographie nicht möglich gewesen, da das Signal für das Produkt von dem des Tensids überlagert wurde. Eine Erniedrigung auf 0,11 mol-% führte schließlich zu einem klar separierten Signal in der GPC ($\overline{M}_n = 87\,000 \text{ g mol}^{-1}$ neben dem Emulgator mit $\overline{M}_n = 30\,000 \text{ g mol}^{-1}$).

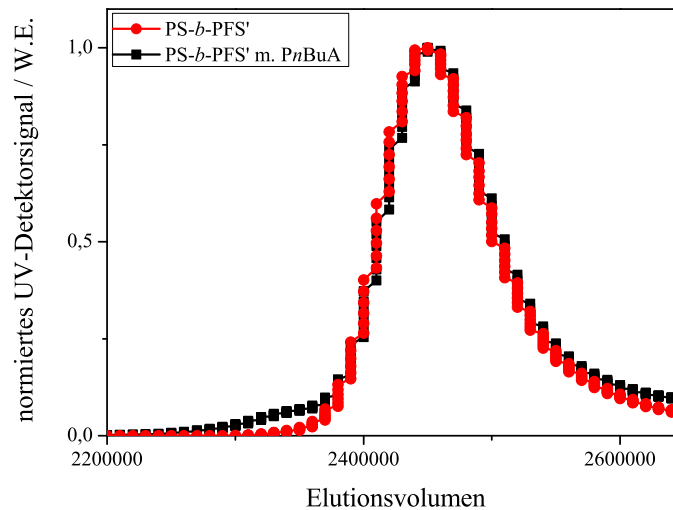


Abb. 2.42: GPC-Eluogramm des PS-*b*-PFS' (rot) und im Gemisch mit Poly(*n*-butylacrylat) (schwarz; Schulter am linken Ende).

Ferner wurden für den letztgenannten Versuch die erhaltenen Partikel sowohl vor als auch nach der Zugabe des Acrylats mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht (Abb. 2.43), und durch Ausmessen von jeweils 100 Partikeln wurde die Größenverteilung ermittelt (Abb. 2.44). Lichtstreuung zur Bestimmung der Partikelgrößen war aufgrund der nur unzureichenden Stabilität der Emulsion nicht möglich.

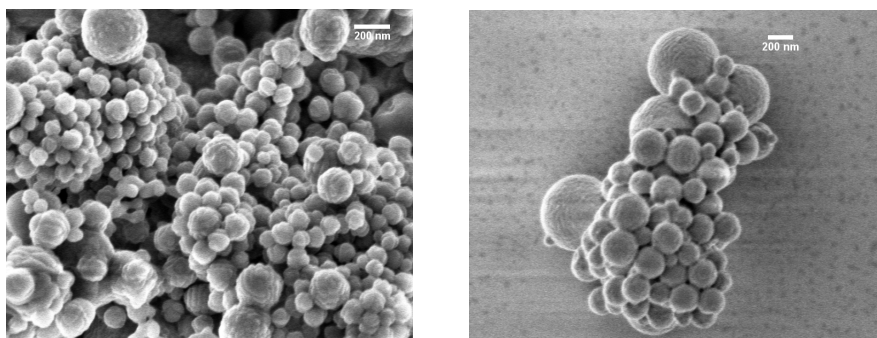


Abb. 2.43: REM-Aufnahmen der PP-Kern-Partikel (links) sowie der PP/ Pn BuA-Partikel (rechts).

Die REM-Aufnahmen zeigen für die teilweise agglomerierten Partikel eine recht breite Größenverteilung; trotzdem war eine Bestimmung der Teilchengrößen durch „Ausmessen von Hand“ möglich und lieferte nach dem Kategorisieren in jeweils 50 nm umfassende Bereiche die in Abbildung 2.44 gezeigte Verteilung. Während die iPP-Partikel ein eindeutiges Maximum hinsichtlich ihrer Größenverteilung bei 100 nm zeigten, wurde dieses durch die freie radikalische Polymerisation hin zu ca. 200 nm Partikeldurchmesser verlagert.

Eine Behandlung der Partikel nach *Soxhlet* mit THF, welches ein geeignetes Solvens für Pn BuA, jedoch ein Nichtlösungsmittel für iPP ist, lieferte im REM wiederum sphärische Partikel, welche einen kleineren Durchmesser zeigten (Tab. 2.12). Damit konnte gezeigt werden, dass das Acrylat-basierte Schalenpolymer und auch der vermutlich auf der Oberfläche adsorbierte Emulgator abgewaschen werden konnten.

Um neben dem Größenzuwachs auch einen zusätzlichen Beweis hinsichtlich einer Kern-Schale-Morphologie und gegen eine *Blend*-Bildung zu erbringen, wurde der Versuch unternommen, zusammen mit dem Acrylat Vinylferrocen zu dispergieren und dieses als Comonomer kovalent im Polyacrylat einzubringen. Anschließend sollte anhand von Schnitten in der Transmissionselektronenmikroskopie gezeigt werden, dass sich das Eisen, welches einen guten Kontrast

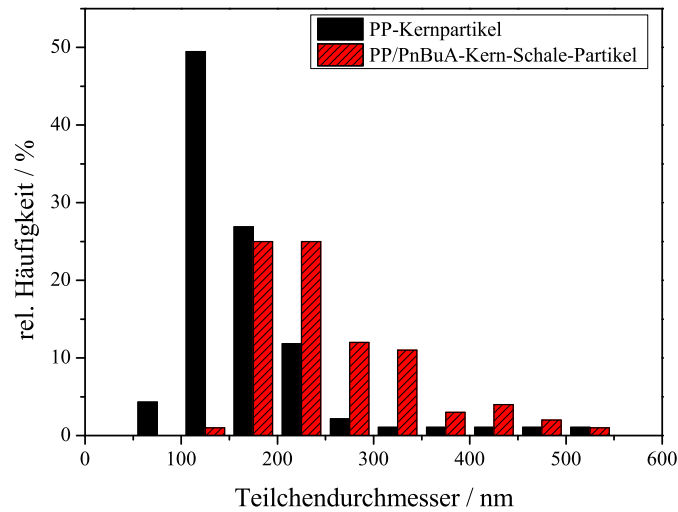


Abb. 2.44: Relative Größenverteilung der Partikeldurchmesser für die PP-Kerne sowie die PP/PnBuA-Systeme, ermittelt jeweils aus 100 Partikeln aus REM-Aufnahmen.

zum ansonsten enthaltenen Polymer zeigt, nur in der Schale der Partikel aufhält. Versuche, das Vinylferrocen mit in die dispergierte Phase einzubringen, schlugen jedoch fehl. Da der Sandwich-Komplex prinzipiell in Toluol löslich ist, wurde die anschließend auftretende Phasenseparation auf die Polarität des Comonomers zurückgeführt (vgl. auch Kap. 5).

Tab. 2.12: Mittlere Partikeldurchmesser der Kern-, Kern-Schale- und zurückgewonnenen Kernpartikel.

Probe	mittlerer Partikeldurchmesser ¹ / nm
PP-Partikel	169
PP/PnBuA-Kern/Schale-Teilchen	274
PP-Partikel nach Soxhlet-Behandlung	144

¹ mittels REM an 100 Partikeln bestimmt.

Somit wurde gezeigt, dass in einer Eintopfreaktion zunächst in einer Metallocen-katalysierten Polypropylen synthetisiert werden konnte und anschließend die freie radikalische Polymerisation von *n*-Butylacrylat gelang. Die beiden Polymere wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ - bzw. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie, GPC und DSC charakterisiert. Ferner konnte mittels REM der Größenzuwachs der Partikel im Verlaufe der Acrylat-Polymerisation gezeigt werden.

2.6 Zusammenfassung

Im zurückliegenden Kapitel wurden die ursprünglich von NENOV *et al.* 2007 eingeführten nicht-wässrigen perfluorierten Emulsionen zur Polyolefinsynthese eingehend betrachtet und weiterentwickelt. Kinetische Untersuchungen ergaben tiefere Einblicke in die Diffusionsprozesse des Monomergases Ethylen von der Gasphase durch die kontinuierliche Phase der Emulsionen in die dispergierten Tröpfchen. So wurde die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Rührdrehzahl im Autoklaven betrachtet, und es wurde ein Standardverfahren zur Olefinpolymerisation entwickelt, das eine deutlich bessere Reproduzierbarkeit bot.

Experimente zur Temperaturabhängigkeit der Ethylenpolymerisation lieferten Einblicke zum „Weg des Monomers“ in perfluorierter Emulsion hin zum aktiven Zentrum. Sie gaben Aufschluss über den Konzentrationsverlauf bzw. -gradienten des Monomers in der Emulsion und den Tensidstabilisierten „Nanoreaktoren“. Auf der Grundlage des Modells eines Katalysatorkorns in der heterogenen Katalyse konnten die effektiven Aktivierungsenergien der Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden, und es war möglich, ein Modell der gefüllten Micelle hinsichtlich des Reaktionsortes zu entwickeln. Auch die beobachteten Induktionsperioden sowie Molekulargewichte wurden in Abhängigkeit von der Temperatur betrachtet. Weitere Experimente ohne dispergierte Phase gaben Aufschluss über den Ort der Polymerisation in perfluorierter Emulsion.

Die so gewonnen Erkenntnisse dienen im weiteren Verlauf der Arbeit der Metallocen-katalysierten Synthese von Copolymeren aus Ethylen und 1-Hexen. Durch Optimieren von Parametern wie Druck, Temperatur und Reaktionsdauer sowie der Prozessführung gelang, wie mittels $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie und Gelpermeationschromatographie bewiesen wurde, die Synthese von E-H-Copolymeren verschiedenster Zusammensetzung in Emulsion unter stabilen Bedingungen sowie die Generierung von Blockcopolymeren mit Poly(1-hexen)- und E-H-Copolymerblock.

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wurde die erfolgreiche Synthese von Partikeln aus isotaktischem Polypropylen in perfluorierter Emulsion und anschließender Ummantelung mit Poly(*n*-butylacrylat) gezeigt. Durch eine Kombination aus NMR-Spektroskopie, GPC, DSC und insbesondere Rasterelektronenmikroskopie gelang der Nachweis der Bildung der Kern-Schale-Strukturen.

3 Lithium-katalysierte radikalische Olefinpolymerisation

3.1 Allgemeines und Einführung

Die Synthese von hochverzweigtem Polyethylen (LDPE) basiert auch heute noch in groben Zügen auf dem 1939 entwickelten Prozess der IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, bei dem Ethylen bei Drücken und Temperaturen von über 1000 bar bzw. 150 °C in Gegenwart von bspw. Sauerstoff als Initiator zur Reaktion gebracht wird (Kap. 2.1.1). Bei diesem radikalischen Prozess wird PE mit zahlreichen Seitenketten unterschiedlicher Länge erhalten, was dazu führt, dass das Polymerrückgrat nicht dicht packen kann und somit das erhaltene Produkt nur eine niedrige Kristallinität und damit Dichte aufweist. Freilich werden dadurch auch die mechanischen Eigenschaften wie die thermische Formbeständigkeit des Materials beeinflusst, bspw. im Vergleich mit HDPE erniedrigt.[1]

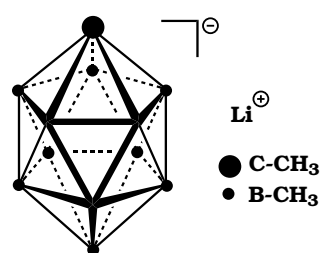


Abb. 3.1: Strukturformel des Carborans LiCB₁₁Me₁₂.

Im Gegensatz hierzu berichteten MICHL und Mitarbeiter im Jahr 2006, dass in Gegenwart „nackter“ Lithium-Kationen mit schwach koordinierenden, lipophilen Anionen wie CB₁₁Me₁₂⁻ (Abb. 3.1) Ethylen, aber auch Propylen, Isobutylen, 1-Buten, 1-Hexen oder Phenylacetylen

bei Normaldruck in einem radikalischen Prozess polymerisiert werden konnten.[113–115] Dabei erfolgte die Initiierung durch Luftsauerstoff, Azo-*bis*-(isobutyronitril) (AIBN) oder Di-*tert*-butylperoxid (DTBP) bei moderaten Temperaturen von 25 °C bzw. 80 °C. Die Polymerisationsgrade betragen hierbei meist 50 bis 100, wobei nach 18 h Ausbeuten von 70–95 % erreicht wurden. Die ¹H- sowie ¹³C-NMR-Spektren deuteten auf nahezu unverzweigte Strukturen hin, was bei einem freien radikalischen Polymerisationsmechanismus besondere Beachtung verdient.

Diese Synthesemethode scheint damit deutlich einfacher beherrschbar, benötigt durch die milderen Bedingungen weniger Energieeintrag als die radikalischen Prozesse während der Polymerisation und bietet somit sowohl ökonomische als auch ökologische Vorteile. Bemerkenswert ist insbesondere, dass eine radikalische Polymerisation von Propylen und höheren α -Olefinen gelang, welche sonst durch Allyl-H-Abstraktion nur unbefriedigende Ergebnisse liefert.[116] Weiter konnte von MICHL und Mitarbeitern experimentell gezeigt werden, dass in Gegenwart des zyklischen Ethers 12-Krone-4 und damit einhergehender Komplexierung der Lithium-Kationen, bei Austausch des Lithiums gegen Natrium oder Cäsium oder des Lösungsmittels 1,2-Dichlorethan gegen THF keine Polymerisation stattfindet.[113; 114] Außerdem wurde beschrieben, dass die Geschwindigkeitskonstante der Zerfallsreaktion von AIBN bei 25 °C und die von DTBP bei 80 °C linear von der Konzentration des Lithiumcarborates abhängt. Dies spricht dafür, dass das Lithiumcarborat nicht nur die Polymerisation an sich katalysiert, sondern auch die Zerfallsreaktion des Initiators und damit die Startreaktion positiv beeinflusst werden. Neben der „milden“ Synthese von Olefin-Homopolymeren könnte dieser neue Ansatz Zugang zu Blockcopolymeren mit Polyolefinen in kontrollierter radikalischer Polymerisation bieten und den Einsatz von polaren Monomeren wie Acrylaten in Kombination mit Olefinen wie Ethylen oder Propylen erlauben.

Die Vermutung über die katalytische Wirkung der Lithium-Kationen im Hinblick auf eine Erklärung der experimentellen Befunde wurde durch Dichte-Funktional-Theorie- und *ab initio*-Berechnungen von CLARK aus den Jahren 1986 und 2006 gestützt.[117; 118] Diese ergaben, dass durch die Wechselwirkung eines Lithium-Kations mit der π -Elektronenwolke des Olefins die Aktivierungsenergie für die Addition eines Methylradikals an die Doppelbindung deutlich abgesenkt und damit eine entsprechende mehrmalige Addition bzw. vielmehr eine Polymerisation gegenüber der Allyl-H-Abstraktion energetisch bevorzugt wird. So beträgt beispielsweise die Aktivierungsenergie für die Addition eines Methylradikals an Ethylen in der Gasphase in der Gegenwart „nackter“ Lithiumkationen nur 6,0 kcal mol⁻¹, wohingegen ansonsten ein Wert von 14,4 kcal mol⁻¹ berechnet wurde.

Ein weiteres Beispiel der Lithium-beeinflusste Synthese von Polyethylen berichteten KOCHESHKOV *et al.* im Jahre 1959, wo jedoch neben Lithiumorganylen auch Titan-tetrachlorid eingesetzt wurde.[119] Da hier die Lithiumverbindungen allerdings vermutlich als Alkylierungsreagenz des TiCl_4 wirken, kann kaum von einem direkten Einfluss der Lithium-Kationen auf die Polymerisation ausgegangen werden. Vielmehr wird ein Mechanismus ähnlich dem der Ziegler-Natta-Katalysatoren vermutet.

3.2 Gang der Untersuchungen

Ziel im Rahmen dieser Arbeit war es, die Lithium-katalysierte Polymerisation von Ethylen, Propylen und höheren α -Olefinen in perfluorierter Emulsion eingehend zu untersuchen. Alle Untersuchungen fanden in Kooperation mit PROF. DR. J. M. an der *University of Colorado in Boulder*, Vereinigte Staaten von Amerika, statt. Neben der eigentlichen Synthese des Polyolefins sollten tiefere Einblicke in die kinetischen Verhältnisse unter biphasischen Bedingungen erhalten werden; ferner war das Ziel, die Lithiumkatalyse zum Aufbau von Copolymeren mit polaren Monomeren zu nutzen sowie zur Morphologiekontrolle in perfluorierter Emulsion und zur Generierung von Kern-Schale-Strukturen.

Zwar weist das Lithiumcarborat $\text{LiCB}_{11}\text{Me}_{12}$ keine so hohe Wasserempfindlichkeit wie die sonst in der Olefinpolymerisation eingesetzten Metallocene auf, aber um eine Desaktivierung des „nackten“ Lithium-Kations zu vermeiden, ist ein entsprechendes nicht-koordinierendes Reaktionsmedium zwingend. Außerdem sollte eine gute Morphologiekontrolle über das erhaltene Polyolefin durch die perfluorierte Emulsion gewährleistet sein, da das Carborat keine nennenswerte Löslichkeit in perfluorierten Solventien besitzt.

Ausgangspunkt der Experimente zur „milden“ radikalischen Olefinpolymerisation waren die Ergebnisse von MICHL und Mitarbeitern.[113; 114] Um die Synthesemethode nachzuvollziehen, wurden entsprechend der Literatur unter homogenen Bedingungen $\text{LiCB}_{11}\text{Me}_{12}$ als Katalysator und AIBN als Initiator in Toluol gelöst, und durch die Lösung wurde für 24 h Ethylen geleitet (Abb. 3.2). Während in der Literatur ein unter diesen Bedingungen erhaltener Polymerisationsgrad von $P_n = 45$ berichtet wurde, lieferte die Reaktion im Rahmen meiner Arbeit laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie kein Produkt. Mit dem Ziel, eine definierte Menge an Monomer in der Reaktionslösung vorliegen zu haben und nicht dauerhaft ein gasförmiges Monomer durch die

Lösung zu leiten, wurde in einem nächsten Schritt 1-Hexen mit $\text{LiCB}_{11}\text{Me}_{12}$ und AIBN in Toluol 24 h bei Raumtemperatur gerührt, aber auch hier konnte der in [114] beschriebene Polymerisationsgrad von ca. 50 nicht erreicht werden; vielmehr wurde nach dem Entfernen des Solvens keinerlei Produkt isoliert.

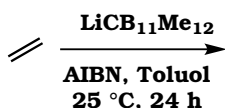


Abb. 3.2: Reaktionsschema zur Lithium-katalysierten radikalischen Ethylenpolymerisation bei 25 °C und 1 bar mit AIBN als Initiator; analog für Propylen und 1-Hexen.

Um eine mögliche Desaktivierung des Lithiumcarborats durch Luftfeuchtigkeit etc. auszuschließen, wurde das Salz über Nacht bei 180 °C unter vermindertem Druck (re-)aktiviert. Jedoch konnte auch mit Propylen als Monomer und unter den in [114] beschriebenen Bedingungen in wasserfreiem Toluol- d_8 nach 24 h keine Produktbildung beobachtet werden. Studien von MICHL zu dieser Zeit lieferten die Erkenntnis, dass AIBN mittels der Nitril-Gruppe Lithium-Kationen komplexieren kann; entsprechende Experimente lieferten ferner Kristalle, welche mittels Röntgenkristallstrukturanalyse zweifelsfrei charakterisiert wurden.[120] Damit lag ein Hinweis darauf vor, dass die Lithiumkationen durch die Nitrilgruppe des AIBN in solchem Maße komplexiert und desaktiviert werden, dass keine weitere Reaktion mehr möglich ist. Des Weiteren ergab sich aus laufenden Untersuchungen, dass die im Jahr 2006 beschriebenen Resultate zu AIBN, insbesondere mit Propylen, nicht reproduzierbar waren.[114; 121] Aufgrund dessen wurde fortan das ebenfalls in [114] genannte DTBP als Initiator eingesetzt (Abb. 3.3), wobei jedoch nach 24 h Begasen mit Propylen bei 80 °C kein Niederschlag in Methanol erhalten wurde; auch kernresonanzspektroskopische Untersuchungen ließen nicht den Schluss auf die Bildung des gewünschten Produktes zu.

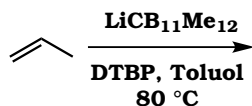


Abb. 3.3: Reaktionsschema zur Lithium-katalysierten radikalischen Propylenpolymerisation bei 80 °C und 1 bar mit DTBP als Initiator.

Das Lösungsmittel Toluol war in allen Experimenten gewählt worden, da dieses insbesondere für die perfluorierten Emulsionen in einem nächsten Schritt als dispergierte Phase eingesetzt werden sollte; dessen Verwendbarkeit war auch in [113] für die Lithium-katalysierte Reaktion bestätigt worden. Parallel zu meiner Arbeit verlaufende Studien von MICHL und Mitarbeitern ergaben jedoch, dass Toluol entgegen früherer Angaben nur bedingt als Solvens für die radikalische Olefinpolymerisation geeignet ist.[114; 120] Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass Toluol nach der Abstraktion eines Wasserstoff-Radikals an dessen Methylgruppe zur Bildung eines Radikals neigt, welches durch das aromatische π -System stabilisiert wird; somit wirkt Toluol ggf. als Kettenübertragungsreagenz oder gar als Inhibitor. Dem steht entgegen, dass Toluol oftmals in radikalischer Polymerisation als Lösungsmittel Anwendung findet. Um diese mögliche Fehlerquelle dennoch zu umgehen, wurde im Rahmen dieser Arbeit fortan versucht, Propylen in 1,2-Dichlorethan zu polymerisieren, aber auch hier konnte kein Produkt isoliert werden.

Neuere Ergebnisse von MICHL aus dem Jahr 2009 ergaben außerdem, dass Sulfolan, welches bedingt durch die Synthese stets als Verunreinigung im $\text{LiCB}_{11}\text{Me}_{12}$ enthalten war, essentiell für die erfolgreiche Polymerisationsreaktion ist.[121] Dieses zyklische 1,1-Dioxid des Tetrahydrothiophens bewirkt eine teilweise Komplexierung der Lithiumkationen, ein Aufbrechen der sonst vorliegenden $\text{LiCB}_{11}\text{Me}_{12}$ -*Cluster* und damit eine bessere Löslichkeit des katalytisch wirkenden Salzes einhergehend mit einer besseren Verfügbarkeit in der Lösung. Das optimale Verhältnis beträgt offenbar 1 bis 1,7 Moleküle Sulfolan pro 10 Moleküle des Lithiumcarborats, wohingegen ein Überschuss an Sulfolan zu einer Desaktivierung führt. Um zu überprüfen, ob das o.g. „milde“ Trocknen einen Effekt auf die Sulfolan-Konzentration hatte, wurden ^1H -NMR-Spektren vor und nach dem Trocknen der von MICHL vorliegenden Katalysatorprobe aufgenommen. Vor der Behandlung betrug das molare Verhältnis von Sulfolan zu Carboran 0,8:10, während nach 14h Trocknen bei den o.g. Bedingungen es nur noch bei 0,65:10 lag. Das bedeutet, dass unter den angewandten Trocknungsbedingungen das Sulfolan langsam entfernt wurde und sich damit das Verhältnis zwischen Sulfolan und Lithiumcarborat dahingehend verschob, dass kein ausreichender Gehalt an Sulfolan zum Aufbrechen der *Cluster* mehr vorhanden war.

Ferner zeigte sich bei MICHL und Mitarbeitern, dass statt des bislang berichteten AIBN bzw. DTBP Azodi-*tert*-butan offenbar für Propylen ein geeigneterer Initiator sei. Hierbei wurden typischerweise 1 g Lithiumcarborat in 10 g 1,2-Dichlorethan dispergiert, mit 1 g des vorgenannten Initiators versetzt und mit 7 g Propylen bei 80 °C für drei Tage zur Reaktion gebracht. Bemerkenswert ist hierbei, dass Reaktionen mit *flüssigem* Monomer bei 80 °C und 15 bar beschrieben

wurden, während von anderen Autoren in der Literatur für diese Temperatur ein Dampfdruck für Propylen von 33,9 bar berichtet wurde.[82] Die vorgenannte Reaktion lieferte 800 mg hoch verzweigtes Polypropylen, welches jedoch in Aceton löslich war und lediglich als braunes Öl vorlag.[121] Höhere Konzentrationen an Propylen hingegen führten zum Kettenabbruch. Dies liegt darin begründet, dass es nicht mehr in ausreichender Menge durch die Lithium-Kationen koordiniert werden kann, was zu einer Bevorzugung der H-Abstraktion in Allyl-Position gegenüber der Addition führt. Außerdem muss für eine erfolgreiche Reaktion die Konzentration (bzgl. Initiator und Katalysator) der Dichlorethan-Lösung ca. 10mal höher sein als 2006 in der Literatur [114] angegeben; vgl. *Erratum* [122].

Um all die vorgenannten Diskrepanzen zwischen publizierten Resultaten[113–115] und neueren Erkenntnissen[120; 121] aufzuarbeiten und den Kontakt zu intensivieren, wurden gemeinsame Experimente an der *University of Colorado in Boulder* durchgeführt. Während meines Aufenthaltes in Boulder wurde der Versuch unternommen, Isobutylen in Toluol mit DTBP und Sulfolan:Carboran 0,6 : 10, 1,0 : 10 und 2,0 : 10 bei 1 bar und 80 °C mit einem 1 L Gasreservoir binnen 24 h zu polymerisieren (Tab. 3.1). Der erste und zweite Ansatz lieferten 150 mg bzw. 20 mg eines braunen Öls, welches lt. ¹H-NMR-Spektroskopie aus linearem ($\delta = 1,11$ ppm (CH_3), 1,48 ppm CH_2 in $CDCl_3$ bei 250 MHz u. 298 K) und verzweigtem Polyisobutylen (PIB, $\delta = 0,9-2,0$ ppm) bestand. Die Bildung von linearem PIB ist darauf zurückzuführen, dass unter oxidativen Bedingungen (z. B. DTBP oder Luftsauerstoff als Initiator) Methylabstraktion am Carborat stattfindet und dann eine kationische Polymerisation abläuft (Carborat mittels DOSY-Experimenten als Endgruppe nachgewiesen).[120] Das verzweigte PIB scheint hingegen nach dem postulierten radikalischen Mechanismus gebildet zu werden. Das erhaltene Produkt lieferte jedoch in der GPC (THF gg. PS-Standard) nur ein \overline{M}_n von 200 g mol⁻¹ bzw. keine verwertbaren Ergebnisse, und eine Molekulargewichtsbestimmung mittels FD-Massenspektrometrie war nicht möglich. Auch die Polymerisation von verflüssigtem Propylen im Autoklaven mit Azodi-*tert*-butan bei 80 °C in Anlehnung an die o.g. Synthese lieferte nur ein braunes Öl, welches somit für die Anwendung in perfluorierter Emulsion und im Hinblick auf die Generierung definierter Polymerpartikel gänzlich ungeeignet war.

Tab. 3.1: Ergebnisse der Isobutylen-Polymerisationen (1 bar, 80 °C, 24 h, DTBP als Initiator, Toluol als Solvens).

Sulfolan:Carboran	Ausbeute ¹ / mg
0,6 : 10	150
1,0 : 10	20
2,0 : 10	–

¹ gravimetrisch bestimmt.

3.3 Zusammenfassung

Basierend auf den experimentellen Befunden von MICHL und Mitarbeiter im Jahr 2006 bezüglich der Lithium-katalysierten radikalischen Olefinpolymerisation wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, Ethylen, Propylen und 1-Hexen in Toluol bzw. 1,2-Dichlorethan mit AIBN, DTBP bzw. Azodi-*tert*-butan zu polymerisieren. Sämtliche Versuche bei Umgebungsdruck schlugen fehl, und auch die Propylenpolymerisation im Autoklaven lieferte nur ein hochverzweigtes Produkt, das sich dem Experimentator als braunes Öl zeigte und bei Weitem nicht den gestellten Anforderungen genügte. Lediglich Polyisobutylen ließ sich unter den genannten Bedingungen – unter bislang nicht eindeutig geklärtem Mechanismus – zur Reaktion bringen, aber die Mengen an benötigtem Lithiumcarborat und dessen aufwändige Synthese bzw. Wiedergewinnung, die Polymerisationsaktivitäten und -ausbeuten und Reaktionszeiten sowie die bislang durchgeführten Charakterisierungen lassen die Relevanz dieser Methode zur Erzeugung von PIB als fragwürdig erscheinen.

4 Weitere Metall-katalysierte Polymerisationen in perfluorierter Emulsion

4.1 Cyclopolymerisation von α,ω -Diinen

4.1.1 Einführung und Überblick

Poly(acetylen) stellt das strukturell einfachste konjugierte Polymer dar und besteht als reiner Kohlenwasserstoff lediglich aus Einfach- und Doppelbindungen entlang des einsträngigen Rückgrates.[123] Während Versuche von NATTA und Mitarbeitern in den 1950ern zur Polymerisation von Acetylen nur unlösliches, schwarzes Material lieferten, konnten SHIRAKAWA und IKEDA in den 1970ern an Katalysatoren des ZIEGLER-Typs gezielt *cis*- und *trans*-Poly(acetylen) herstellen, mussten aber Leitfähigkeiten von lediglich 10^{-10} (cis) bzw. $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ (trans) verzeichnen.[124] Durch Dotieren mit bspw. Br_2 oder I_2 konnten MACDIARMID und HEEGER die Leitfähigkeit auf bis zu 10^3 S cm^{-1} steigern, wofür sie gemeinschaftlich im Jahr 2000 den Nobelpreis erhielten.[125–127] Neben diesem Vorläufer der konjugierten Polymere wurden Materialien wie Poly(*p*-phenylen), Poly(thiophen), Poly(*p*-phenylenvinyl) oder PEDOT:PSS entwickelt, aber auch leitfähige Materialien, welche nicht durch kovalente Bindungen verknüpft sind, sondern supramolekulare kolumnare Strukturen durch π - π -Wechselwirkungen ausbilden wie das Hexa-*peri*-hexabenzocoronen.[123] Für „organischen Metalle“ wie z. B. (Phenylen-oligothiophen)-Copolymere, die deutlich besser verarbeitbar und zudem stabiler als Poly(acetylen) sind, wurden Leitfähigkeiten von $2 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ berichtet.[128] Diese verschiedenen äußerst leistungsfähigen Polymere trugen enorm zur Verbesserung heute eingesetzter Solarzellen, Feldeffekttransistoren, von Photovoltaik-elementen sowie organischer LEDs bei bzw. ermöglichten diese erst an sich.

Während viele der vorgenannten Strukturen durch die Verknüpfung zweier sp^2 -hybridisierter, in einem aromatischen System enthaltener Kohlenstoffatome gebildet werden, gelingt die Synthese konjugierter Strukturen auch in der Ring-öffnenden Metathesepolymerisation von bspw. Cyclooctatetraen oder aber in der Cyclopolymerisation von α,ω -Diinen. Die Polymere der letztgenannten Klasse an Monomeren fußen auf den Erkenntnissen, dass Verbindungen wie Hepta-1,6-dien mithilfe von Katalysatoren des ZIEGLER-Typs in einem abwechselnd inter- und intramolekularen Mechanismus aliphatische polymere Strukturen ausbilden, welche zyklische Wiederholungseinheiten aufweisen.[129] Im Jahr 1961 berichtete STILLE, dass analog dazu auch α,ω -Diene wie Hepta-1,6-dien und Derivate davon mit $AlEt_3/TiCl_4$ zu Makromolekülen umgesetzt werden konnten, deren Rückgrat abwechselnd aus Einfach- und Doppelbindungen besteht.[130] So gelangte man zu konjugierten Polymeren mit zyklischen Wiederholungseinheiten (Abb. 4.1).

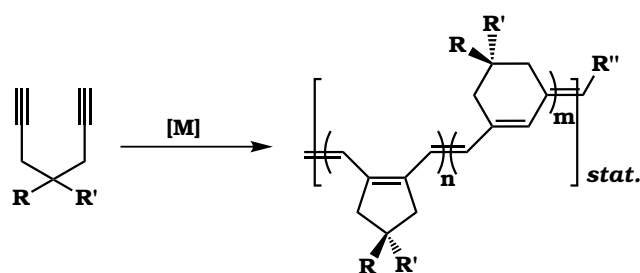


Abb. 4.1: Schematische Cyclopolymerisation von α,ω -Diinen.

Nach der Dotierung zeigten diese Strukturen elektrische Leitfähigkeit, jedoch wiesen die meisten Spezies nur eine unzureichende Löslichkeit auf.[131] Durch geeignete Substituenten – insbesondere in der 4-Position – konnte die Löslichkeit deutlich verbessert werden, und die Poly(acetylen)-basierten Polymere waren längerfristig stabil gegen Oxidation.[132] So konnte das Diin Diethyldipropargylmalonat (DEDPM) mithilfe Molybdän- und Wolfram-haltiger Katalysatoren wie $Mo(CHR)(NAr)(OR')_2$ zu konjugierten polymeren Strukturen umgesetzt werden.[133; 134] Neben der Kettenlänge, den Substituenten sowie dem Verhältnis zwischen *cis*- und *trans*-Verknüpfungen beeinflusst der Anteil an 5- bzw. 6-Ringen des Polymers die Werkstoffigenschaften. Daher entwickelten SCHROCK und Mitarbeiter $Mo(NAr')(CH-t-Bu)(O_2CCPh_3)_2$, welcher zu 99% 6-Ringe liefert, wohingegen NUYKEN und BUCHMEISER berichteten, dass $Mo(N-2,6-iPr_2-C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OC(CH_3)_3)_2$ in der Gegenwart von Chinuclidin tief violett Poly(DEDPM) liefert, welches ausschließlich aus 5-Ringen besteht. [135; 136]

4.1.2 Polymerisation in Emulsion - Ergebnisse und Diskussion

In Kooperation mit der Gruppe von PROF. DR. M. R. B., Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung in Leipzig, sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Versuch unternommen werden, die Verwendbarkeit der biphasischen Lösungsmittelsysteme mit perfluorierter Matrix für die Cyclopolymerisation von α,ω -Diinen auszuloten. Die Umsetzung unter homogenen Bedingungen oder auch auf einem festen Substrat (*grafting from*) waren zuvor in der Literatur beschrieben worden,[137] aber Beispiele zur Polymerisation in Emulsion und damit Partikelerzeugung im Hinblick auf bspw. Tintenstrahldruck elektrisch leitfähiger Strukturen fehlten bislang.

Das bisher in homogener Reaktion sowie auf einer Oberfläche polymerisierte DEDPM sollte nun in den Nano-Reaktoren der Öl/Öl-Emulsionen synthetisiert werden. Dazu wurde das Monomer DEDPM **M1** (Abb. 4.2) in Toluol gelöst und in Perfluormethylcyclohexan unter Zuhilfenahme der PS-*b*-PFS'-Tenside im Ultraschallbad dispergiert. Dann wurde der in Toluol gelöste Initiator **I1** bzw. **I2** zugegeben (Abb. 4.3),[137] und das Reaktionsgemisch wurde bei 30 °C für 16 h zur Reaktion gebracht (Tab. 4.1, S. 100).

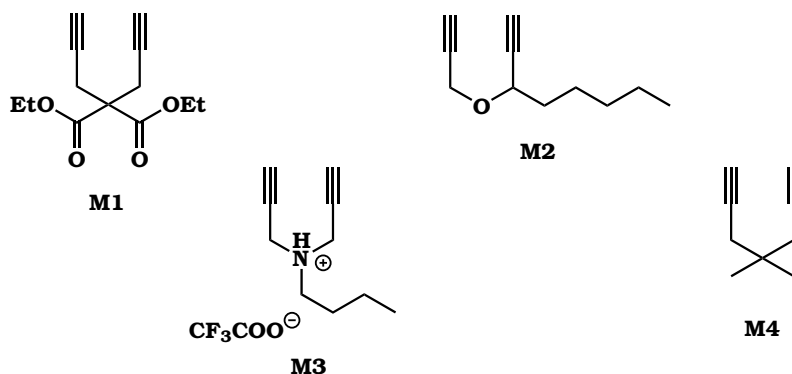


Abb. 4.2: α,ω -Diene als Monomere für die Cyclopolymerisation.

Poly(DEDPM) konnte als violettes Produkt isoliert werden, und die REM-Aufnahmen zeigten sphärische Partikel mit einem Durchmesser von 80-100 nm, wobei sich überwiegend mehrere Partikel zu größeren Agglomeraten zusammenlagerten (Abb. 4.4 links). Die Bildung des Produktes konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden (Vorhandensein von Doppelbindungen, Fehlen der Methin-Protonen). Eine Molekulargewichtsbestimmung war aufgrund der geringen Menge an Produkt neben dem Emulgator nicht möglich; das Molekulargewicht des erhaltenen Produktes aus der homogenen Reaktionsführung wurde in der GPC zu $\overline{M}_n = 2\,400\text{ g mol}^{-1}$

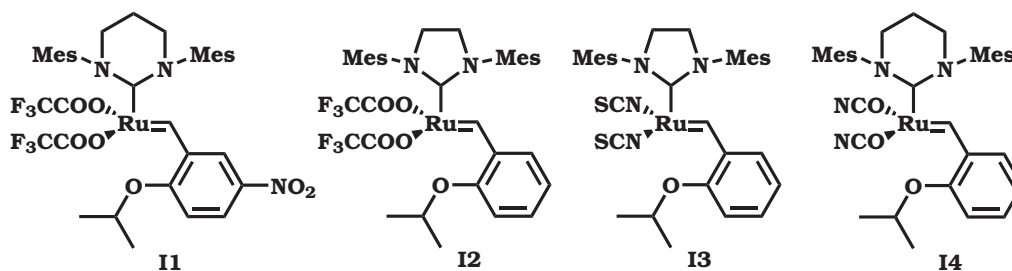


Abb. 4.3: Verwendete Initiatoren für die Cyclopolymerisation.

bestimmt (in THF gg. PS), was zehn Wiederholungseinheiten entspricht (Tab. 4.1). Dagegen wurden in der Literatur Molekulargewichte von bis zu $20\,000\text{ g mol}^{-1}$ beschrieben.[137]

Als ein deutlich unpolares Monomer wurde der Ether 3-(Prop-2-inyloxy)oct-1-in **M2** (Abb. 4.2) analog zu den oben genannten Reaktionsbedingungen zur Reaktion gebracht (Tab. 4.1). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des aus homogener Reaktionsführung isolierten Produktes zeigte wiederum durch die Signale der entsprechenden Methylenprotonen und das Fehlen der Methinprotonen des Monomers, dass Polymer gebildet wurde. Das verwendete Diin weist zwar keine so hohe Beständigkeit gegenüber Luftsauerstoff wie das DEDPM auf (angezeigt durch Gelbfärbung bereits nach einigen Tagen), jedoch bietet es den verfahrenstechnischen Vorteil, bei Raumtemperatur flüssig zu sein, weshalb es in der Öl/Öl-Emulsion in Substanz verwendet werden kann und nicht in einem Kohlenwasserstoff gelöst werden muss (vgl. [34]). Dadurch konnte die Monomerkonzentration in den emulgierten Tröpfchen deutlich erhöht werden. Ferner wurden für Poly(**M2**) Leitfähigkeiten von $2,5 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ berichtet.[131] Zur Reaktion unter Emulsionsbedingungen wurden das Monomer **M2**, der Emulgator PS-*b*-PFS' und als Solvens PFMCH vorgelegt, ca. 10 min im Ultraschallbad behandelt und mit dem in Toluol gelösten Ruthenium-Komplex **I1** versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion gebracht, das Produkt in *n*-Pentan gefällt und durch Zentrifugieren isoliert. Wie aus den REM-Aufnahmen zu ersehen ist, wurden auch hier nanoskalige Partikel mit einem Durchmesser von 70-100 nm erhalten (Abb. 4.4).

In einem nächsten Schritt wurde der Versuch unternommen, das Monomer **M3** zu polymerisieren (Abb. 4.2). Während das neutrale Amin nur schwierig zur Reaktion gebracht werden kann, da der Stickstoff zur Koordination an das Übergangsmetall neigt und damit das aktive Zentrum blockiert, können die Ammoniumsalze zu zyklischen polymeren Strukturen umgesetzt

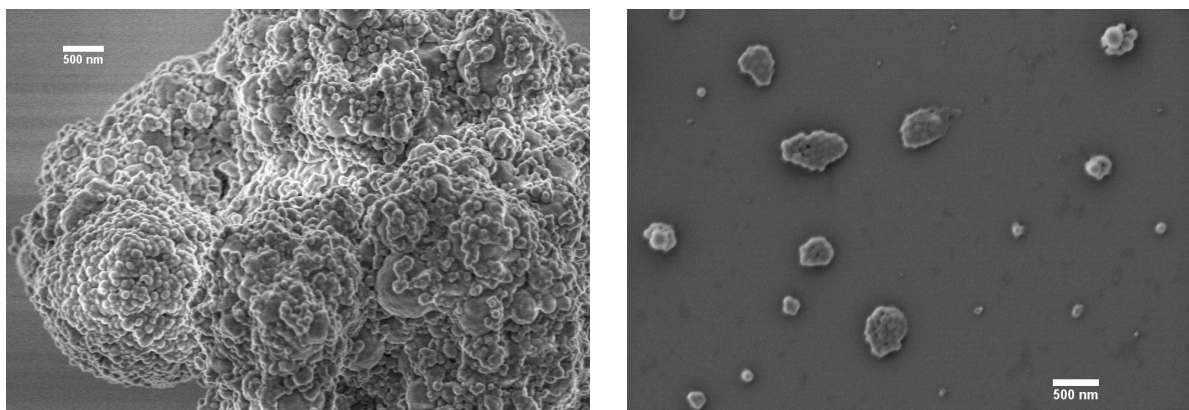


Abb. 4.4: Poly(**M1**)-Partikel (links) und Poly(**M2**)-Partikel (rechts) aus perfluorierter Emulsion.

werden.[138] So konnte auch im Rahmen dieser Arbeit sowohl aus der Reaktion unter Emulsionsbedingungen bei Temperaturen von 30-50 °C als auch in reinem Toluol ausgehend von dem zur Verfügung stehenden Amin **M3** kein gewünschtes Produkt isoliert werden. Auch die Zugabe geringer Mengen CF_3COOD zur Reaktionslösung, um damit das Gleichgewicht hin zum Ammoniumsalz zu verlagern, hatte keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf (Tab. 4.1).

Eine dauerhafte Emulsionsstabilität war mit den eingesetzten Emulgatoren in allen Fällen nicht zu erreichen; ohne heftiges Rühren kam es zur Entmischung der beiden Phasen. Sodann wurde als Monomer der ungesättigte Kohlenwasserstoff 4,4-Dimethylhepta-1,6-diin **M4** in Erwägung gezogen (Abb. 4.2). Verbindung **M4** sollte aufgrund der äußerst geringen Polarität eine gute Löslichkeit in den dispergierten Toluoltröpfchen zeigen und zudem, da es außer den Dreifachbindungen keine funktionellen Gruppen trägt, keine störenden Nebenreaktionen mit dem Initiator eingehen. Deshalb wurde **M4** literaturbekannten Synthesen folgend, ausgehend von Isophoron, in einer quantitativ verlaufenden Epoxidierung, gefolgt von einer ESCHENMOSER-Umlagerung und anschließender Reduktion des α -Methylketons zum terminalen Alkin synthetisiert (Abb. 4.5).[139–141]

Monomer **M4** zeigte mit den Initiatoren **I1** und **I2**, welche beide Trifluoracetat als anionische Liganden tragen, keine Polymerisationsaktivität, während der von BUCHMEISER zur Verfügung gestellte Komplex **I3**, der stattdessen Thiocyanat-Liganden trägt, keine ausreichende Löslichkeit in Toluol aufwies. Das zu diesem Zeitpunkt der Untersuchungen entwickelte **I4**, welches durch die Cyanatliganden sowie den im Vergleich zu **I2** modifizierten Carbenliganden eine veränderte

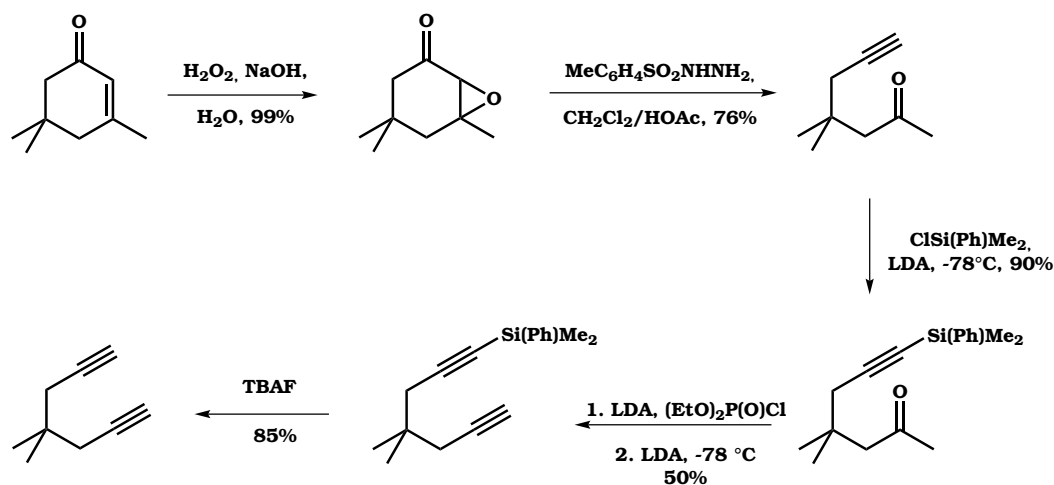


Abb. 4.5: Syntheschema von 4,4-Dimethylhepta-1,6-diin (M4).[139–141]

Reaktivität des Metallzentrums aufweist,[142] konnte hingegen erfolgreich zur Polymerisation von 4,4-Dimethylhepta-1,6-diin eingesetzt werden. Die Bildung des bislang nicht in der Literatur bekannten Polymers unter homogenen Bedingungen wurde sowohl durch die NMR-Spektroskopie als auch durch die Gelpermeationschromatographie belegt ($\overline{M}_n = 2100 \text{ g mol}^{-1}$ in THF gg. PS-Standard; $P_n = 18$). Die bei 35°C nach 24 h in perfluorierter Emulsion gebildeten Polymerpartikel sind in Abbildung 4.6 gezeigt; wegen zu geringer Ausbeuten und durch die Überlagerung mit den Signalen des eingesetzten Tensids konnte allerdings auch hier mittels NMR und GPC keine Produktbildung beobachtet werden.

Die Emulsionen, welche aus einem in PFMCH dispergierten Kohlenwasserstoff bestehen und für die Metallocen-katalysierte Polymerisation von Ethen und Propen entwickelt wurden, können demnach zur Synthese nanoskaliger Polymerpartikel genutzt werden, wobei in einer alternierend intra- und intermolekularen Reaktion aus α,ω -Diinen konjugierte Polymere mit zyklischen Wiederholungseinheiten gewonnen wurden.

Nicht geklärt werden konnte im Rahmen der Experimente, weshalb die in der Literatur beschriebenen Molekulargewichte nicht erreicht wurden. Hinsichtlich der Reaktionsdauer und -temperatur sowie der Konzentrationen und des Verhältnisses zwischen Monomer und Initiator wurde in Anlehnung an die Literatur gearbeitet, weshalb hier kaum die Ursache liegen kann. Für die Experimente unter heterogenen Bedingungen kann ein möglicher Grund in der mangelnden Emulsionsstabilität gesehen werden. Durch die schnelle Entmischung und die zugleich

schnell voranschreitende Polymerisation wurden Anhaftungen am Reaktionsgefäß gebildet, was vermutlich eine nur noch eingeschränkte Möglichkeit der Diffusion von Monomer hin zum aktiven Metallzentrum erlaubte und damit das Wachstum des Makromoleküls behinderte.

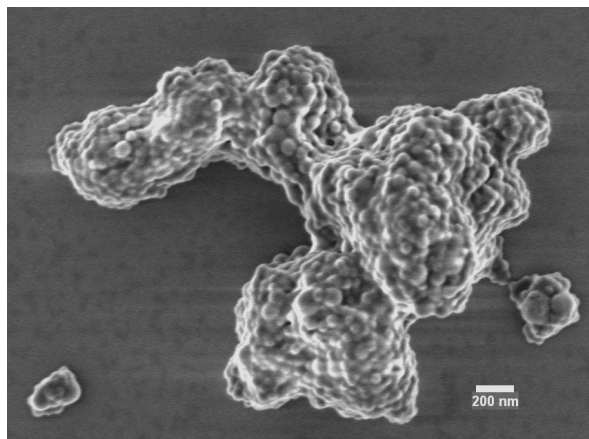


Abb. 4.6: Poly(M4)-Partikel aus perfluorierter Emulsion.

4.2 ROMP und ADMET

Neben der Cyclopolymerisation der α,ω -Diene zur Generierung konjugierter Strukturen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit getestet, ob die perfluorierten Systeme auch für weitere metallkatalysierte Reaktionen genutzt werden können. So lag es nahe, in Fortführung der zuvor eingesetzten Katalysatoren zu ermitteln, ob die perfluorierten Öl/Öl-Emulsionen für die Ring-öffnende Metathesepolymerisation (ROMP) oder auch die acyclische Dien-Metathese (ADMET) eingesetzt werden können.

Zwar erlauben die heutigen auf Ruthenium basierender Carben-Komplexe wie „GRUBBS 2nd Generation Catalyst“ auch die Polymerisation in wässrigem Medium,[5] aber im Hinblick auf die mögliche Kombination mit weiteren, wasserempfindlichen Reaktionen zum Aufbau komplexer Morphologien wurde die Verwendbarkeit der perfluorierten Emulsionen getestet. Daher wurde flüssiges Norbornen bei 50 °C in Perfluormethylcyclohexen mithilfe eines PS-*b*-PFS'-Tensids dispergiert und nach 50 min Rühren mit einer toluolischen Lösung eines entsprechenden Ru-Katalysators für die ROMP versetzt (Abb. 4.7).

Tab. 4.1: Ergebnisse der Cyclopolymerisationen.

Monomer	Initiator	Lsgm.	Rkt.-temp. / °C	Rkt.-dauer / h	Produktbildg.		
					NMR ¹	$\overline{M}_{n, \text{GPC}}$ ²	REM
M1	I1	CH ₂ Cl ₂	30	12	+	2 400	-
M1	I2	PFMCH/Toluol	30	16	+	(-)	+
M2	I1	Toluol	35	20	+	-	-
M2	I2	PFMCH/Toluol	35	24	+	(-)	+
M3	I2	Toluol	30	24	-	-	-
M3	I2	Toluol	50	24	-	-	-
M3	I2	PFMCH/Toluol	30	18	-	-	-
M3	I2	Toluol+CF ₃ COOD	40	24	-	-	-
M4	I2	Toluol	35	24	-	-	-
M4	I2	CD ₂ Cl ₂	35	24	-	-	-
M4	I2	CDCl ₃	25	24	-	-	-
M4	I3	Toluol	35	24	-	-	-
M4	I4	Toluol	35	24	+	2 100	-
M4	I4	PFMCH/Toluol	35	6	(-)	(-)	+

¹ in CDCl₃ bei 298 K und 250 MHz; ² in THF gg. PS-Standard.

Einfaches *drop-casting* der nach 24 h erhaltenen Emulsion lieferte die in Abbildung 4.8 gezeigten Polymerpartikel, welche einen Durchmesser von 50-100 nm aufwiesen. So konnte gezeigt werden, dass Norbornen in einer ROMP-Reaktion Ruthenium-katalysiert in perfluorierter Emulsion zu sphärischen Partikeln umgesetzt werden konnte.

Während industriell Polyethylen radikalisch oder Metall-katalysiert aus Ethylen hergestellt wird, bietet die acyclische Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET) Zugang zu ausschließlich linearen Polymeren, insbesondere jedoch mit exakt definierten Abständen zwischen den Substituenten entlang des Rückgrates.[143] Da das in der ADMET oftmals eingesetzte 1,9-Decadien eine deutlich höhere Löslichkeit in Toluol als in PFMCH aufweisen sollte, war davon auszugehen, dass eine Ruthenium-katalysierte Polymerisation ganz überwiegend in der dispergierten Phase stattfinden sollte. Darüber hinaus wurde erwartet, dass es während dieser Polykondensation, die

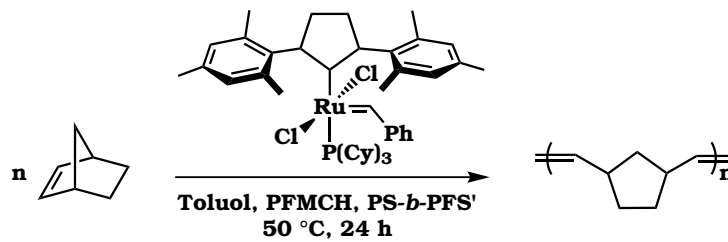


Abb. 4.7: ROMP-Reaktion von Norbornen in perfluorierter Emulsion.

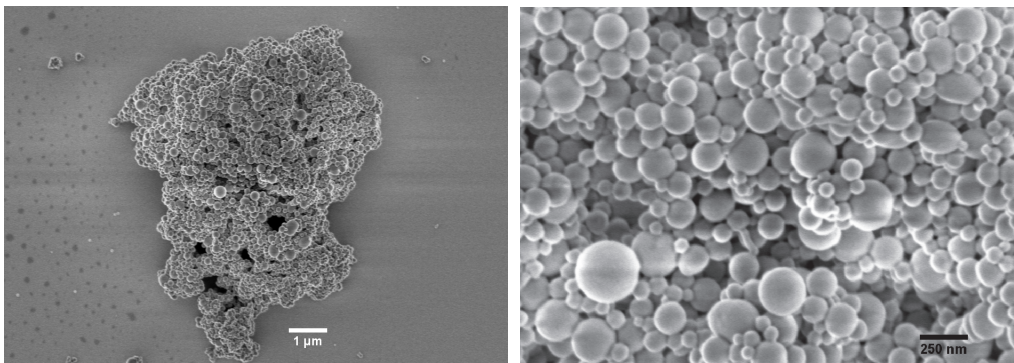


Abb. 4.8: REM-Aufnahmen der mittels ROMP erzeugten Polynorbornen-Partikel.

deutlich langsamer als die ROMP abläuft, mit den eingesetzten inerten Solventien sowie mit dem Tensid zu keinen Nebenreaktionen kommen sollte.

So wurde 1,9-Decadien in Perfluormethylcyclohexan dispergiert und mithilfe eines GRUBBS-Katalysators bei 45 °C für 22 h unter leicht vermindertem Druck, um das entstehende Ethylen zu entfernen und damit die Gleichgewichtsreaktion hin zum Polykondensationsprodukt zu verschieben, zur Reaktion gebracht (Abb. 4.9). Das ^1H NMR-Spektrum des erhaltenen Produktes zeigte interne Doppelbindungen an ($\delta = 5.38$ ppm), und aus der GPC konnte ein Molekulargewicht von $\overline{M}_n = 8\,100\text{ g mol}^{-1}$ ($P_n \approx 60$, PDI = 2,2 in TCB gg. PS-Standard) bestimmt werden. Im Folgenden sind zwei REM-Aufnahmen der Partikel gezeigt, wobei das Maximum der engen Teilchengrößenverteilung bei 60-80 nm lag (Abb. 4.10).

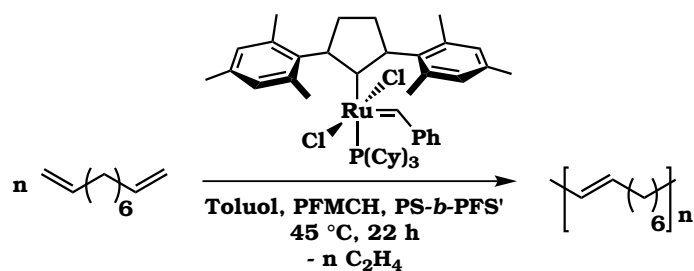


Abb. 4.9: ADMET-Reaktion von 1,9-Decadien in perfluorierter Emulsion.

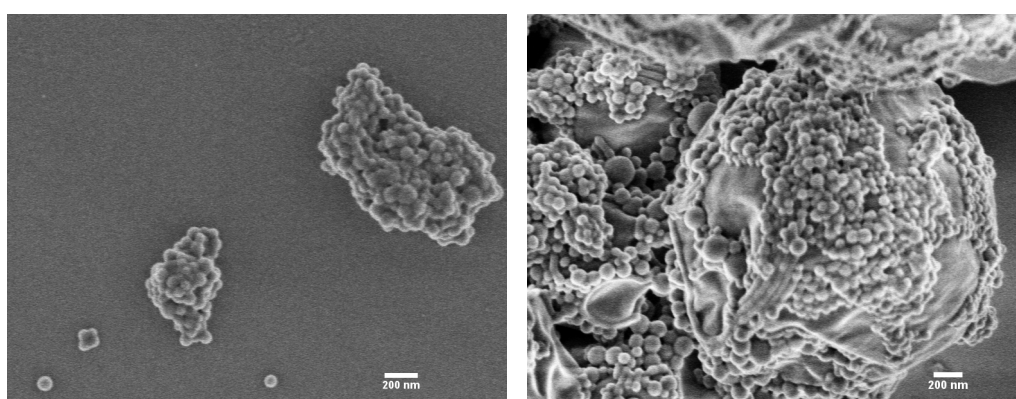


Abb. 4.10: REM-Aufnahmen der mittels ADMET erzeugten Poly(1,9-decadien)-Partikel.

4.3 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde die Cyclopolymerisation von α,ω -Dienen in perfluorierter Öl/Öl-Emulsion untersucht. Mithilfe von Rutheniumkomplexen gelang die Cyclopolymerisation verschiedener Monomere in den Tröpfchen der nicht-wässrigen Lösungsmittelgemische zu 70-100 nm großen Partikeln, welche in allen Fällen größere Agglomerate bildeten. Die Polymerisationsgrade lagen dabei zwischen zehn und 18 Einheiten. Außerdem wurden an Katalysatoren der zweiten GRUBBS-Generation Norbornen sowie 1,9-Decadien zu Polymeren umgesetzt. Damit konnte gezeigt werden, dass die perfluorierten Emulsionen auch Metathese-Reaktionen und damit einhergehend die Bildung von Polymeren erlauben.

5 Polymerisation von ϵ -Caprolacton

5.1 Einführung und Überblick

In den letzten Jahrzehnten erfuhren Polymere wie Polylactone und Polylactide zunehmendes Interesse, insbesondere in der biomedizinischen Forschung.[144] Dies liegt vor allem darin begründet, dass bspw. der Polyester des ϵ -Caprolactons biokompatibel und biologisch abbaubar ist; darüber hinaus besitzt er eine niedrige Glasübergangstemperatur und ist semikristallin.[145] Wegen der langsamen Zersetzung eignet sich Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) als synthetisches Material zur gezielten Freisetzung pharmazeutisch wirksamer Substanzen in Zeiträumen von einem Jahr und mehr. Die Generierung solcher Wirkstoffdepots in Form von Mikro- und Nanokapseln sowie Implantaten soll im Anschluss an die prinzipielle Polymerisation von ϵ -Caprolacton diskutiert werden.

Die Synthese von PCL gelingt sowohl in einer Polykondensation ausgehend von der 6-Hydroxyhexansäure oder aber durch Ring-öffnende Polymerisation (ROP) mithilfe kationischer,[146] anionischer[147] oder kovalenter Initiatoren.[148; 149] Neben der konventionellen Stufenwachstumsreaktion, bei der oftmals störende Mengen an Monomer im Produkt verbleiben, stellt die ROP insbesondere für medizinische Anwendungen eine wichtige Alternative dar.[150] Während Alkalimetallalkyle und -alkoxide zwar die schnelle und quantitative Polymerisation von Lactonen nach einem überwiegend anionischen Mechanismus erlauben, kommt es durch inter- und intramolekulare Umesterungen zur Bildung von Makrozyklen sowie einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung, wohingegen für den medizinischen Sektor aber genau definierte Produkte wünschenswert sind.[150] Im Gegensatz dazu bieten Aluminium-, Zink- und Zinnalkoxide Zugang zu wohldefinierten Produkten durch einen Insertionsmechanismus, deren Verwendbarkeit für den medizinischen Bereich jedoch aufgrund der Toxizität der Initiatoren gravierend eingeschränkt wird.[151]

Daher gingen die Entwicklungen der letzten Jahre hin zu Organolanthaniden und Komplexen oder Salzen der Seltenerdelemente.[152] So berichteten SHEN *et al.*, dass in Gegenwart zahlreicher Seltenerdhalogenide ϵ -Caprolacton bei 100 °C mit Ausbeuten von ca. 50 % binnen 40 h polymerisiert werden konnte, wohingegen die Zugabe von 20 mol-% Propylenoxid – bezogen auf das Salz – eine Verkürzung der Reaktionsdauer auf ca. 2,5 h einhergehend mit nahezu quantitativen Umsätzen bei 30 °C erlaubte.[151] Während es sich im ersten Fall um eine „aktivierte Hydrolyse“ handelt, liegt im zweiten Fall gemäß mechanistischer Studien von AGARWAL *et al.* ein „Koordinations-Insertions-Mechanismus“ vor, bei dem das LnX_3 lediglich durch eine koordinative Bindung zum Carbonyl-Sauerstoff die elektronische Struktur des Monomers verändert, aber nicht als Initiator auftritt.[152]

Weitere Entwicklungen der letzten Jahre stellen die Polymerisation mithilfe von Seltenerdalkoxiden[150] dar sowie heterobimetallische Komplexe auf Basis von Yttrium bzw. Lutetium und Lithium (Abb. 5.1), wie sie von OKUDA beschrieben wurden.[153] Initiatoren wie $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ bewirken eine Polymerisation von ϵ -Caprolacton derart, dass das Monomer an das Metallzentrum koordiniert und es dann wie bei der entsprechenden Aluminiumverbindung zu bis zu drei sternenförmig vom Lanthankation wachsenden Ketten kommt. Während die Polymerisationsgeschwindigkeit für einen (teilweise) anionischen Mechanismus spricht, lassen die Molekulargewichtsverteilung sowie die vermutete Instabilität eines unkoordinierten La^{3+} den Schluss auf eine zumindest teilweise koordinative Verknüpfung der wachsenden Ketten mit dem Metallzentrum zu.[154] Für den in Abb. 5.1 gezeigten Komplex wurde postuliert, dass das Amin Ring-öffnend wirkt, dann wiederholte Insertion von ϵ -Caprolacton am verbrückenden Alkoholat-Sauerstoff stattfindet, bis sich schließlich durch Ringschluss das PCL ablöst.[155]

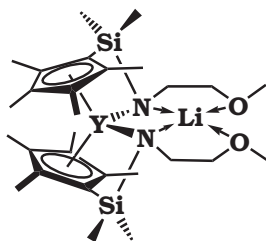


Abb. 5.1: Heterobimetallischer Komplex zur Polymerisation von ϵ -Caprolacton nach OKUDA.

Die oben beschriebenen Polymerisationstechniken wurden bislang jedoch ausschließlich für den homogenen Fall berichtet, und es liegen keine Beispiele zur *in situ*-Generierung von PCL

in partikulärer Form vor. Weit verbreitet sind hingegen Methoden, bei denen das zuvor polymerisierte PCL gelöst, diese Lösung in einem Nichtlösungsmittel für das PCL dispergiert und anschließend das Lösungsmittel entfernt wird (Sekundärdispersionen). Dieser Prozess erlaubt den Einbau von Wirkstoffen in die PCL-Matrix, sofern diese im dispergierten Medium eine ausreichende Löslichkeit aufweisen.[144; 145] Aber auch die Verarbeitung von PCL aus der Schmelze und ggf. *Blend*-Bildung mit anderen Polymeren sowie das Sprühtrocknen wurden zur Herstellung von PCL-Partikeln berichtet. Im Fokus der vorliegenden Arbeit hingegen lag die Polymerisation von ϵ -Caprolacton unter nicht-wässrigen Bedingungen und die *in situ*-Generierung von Partikeln daraus auf der Nanometerskala. Diese Methode sollte demnach den Einsatz luft- und insbesondere feuchtigkeitsempfindlicher Katalysatoren auf Basis von Verbindungen der seltenen Erden erlauben, und so in perfluorierter Emulsion in einem Schritt die Polymerisation von ϵ -Caprolacton und zugleich unter Ausnutzung der Morphologiekontrolle die Bildung von Partikeln ermöglichen.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

5.2.1 PCL-Synthese unter homogenen Bedingungen

Neben den vorgestellten Methoden zur Erzeugung von PCL in partikulärer Form sollten die für die Polyolefinsynthese und weitere Metall-katalysierte Reaktionen erfolgreich eingesetzten perfluorierten nicht-wässrigen Emulsionen für die Synthese von PCL-Partikeln verwendet werden. Insbesondere Methoden wie die Polymerisation an den heterobimetallischen Komplexen von OKUDA oder die Polymerisation mittels $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ können nur unter striktem Wasserausschluss angewandt werden, weshalb sich die nicht-wässrigen Systeme dafür anbieten. Sowohl der Katalysator/Initiator wie auch das Monomer zeigen kein fluorophiles Verhalten, so dass der Ort der Polymerisation auf die dispergierten Tröpfchen beschränkt sein sollte.

Um aus den in der Literatur beschriebenen Katalysatoren bzw. Initiatoren ein für die perfluorierte Emulsion geeignetes System auszuwählen, wurden zunächst Versuche zur PCL-Synthese unter homogenen Bedingungen durchgeführt. Kriterien bei der Auswahl waren vor allem eine ausreichende Aktivität, einfache Zugänglichkeit der initiierenden Spezies und deren Löslichkeit in der dispergierten Phase (Toluol) sowie Bedingungen, die eine ausreichende Stabilität des biphasischen Systems erlauben. Geeignet schien daher die von SHEN *et al.* beschriebene Methode,

bei der ϵ -Caprolacton unter milden Bedingungen („*coordination insertion*“) bei 30 °C mithilfe von Samarium(III)chlorid in toluolischer Lösung mit 20 mol-% Propylenoxid nahezu quantitativ zu hohen Molekulargewichten umgesetzt werden kann.[151] Entgegen den in der Literatur berichteten guten Ausbeuten konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit trotz des akribischen Ausschlusses von Wasser und Sauerstoff nach den beschriebenen 2,5 h kein Polymer erhalten werden (ROP01, Tab. 5.3, S. 114). Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 3,5 h bei 35 °C und auf 14 h bei 50 °C führte nicht zum Erfolg (ROP02 bzw. ROP03). Lediglich die ebenfalls von SHEN *et al.* beschriebene Methode der „aktivierten Hydrolyse“ mit SmCl_3 bei 100 °C lieferte PCL nach 40 h Reaktionszeit in Gegenwart geringer Mengen Wasser (ROP04). Obgleich auf diese Weise das gewünschte Zielprodukt mit einem Molekulargewicht von $\overline{M}_n = 40\,000 \text{ g mol}^{-1}$ ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,5$) erhalten werden konnte, sind die Reaktionsbedingungen für eine Emulsionen aus Toluol und Perfluormethylcyclohexan ungeeignet, eingedenk der Tatsache, dass bereits bei 88,6 °C Einphasigkeit herrscht.[156]

Schwieriger zugänglich als das kommerziell erhältliche SmCl_3 sind die heterobimetallischen Komplexe, wie sie von HULTZSCH und OKUDA entwickelt und für die Ring-öffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton eingesetzt wurden (Abb. 5.1).[155] Diese wasser- und luftempfindlichen Spezies sind in Toluol löslich und liefern bei milden Bedingungen (30 °C) nach Reaktionszeiten von wenigen Stunden hohe Molekulargewichte bei der PCL-Synthese in guten Ausbeuten. Deshalb wurde ausgehend von $\text{CpMe}_4\text{HSiMe}_2\text{Cl}$ einer literaturbekannten Synthesevorschrift folgend ein tridentaler Ligand synthetisiert,[157] der mit Yttrium(III)chlorid einen homoleptischen heterobimetallischen Komplex bilden sollte.[153] Die Synthese des Liganden gelang in 74%iger Ausbeute und in zufriedenstellender Reinheit. Nach zweifachem Deprotonieren des gelbgrün fluoreszierenden Cyclopentadien-Derivats mit *sec*-Butyllithium, Entfernen von LiCl , der Umsetzung mit $\frac{1}{2}$ Äquivalent YCl_3 und dem Kristallisieren bei -30 °C unter Argon konnte jedoch nicht die Zielverbindung erhalten werden. Ob eine unzureichende Reinheit des Komplexes oder andere Gründe für die Nichtbildung der Zielverbindung verantwortlich waren, konnte nicht abschließend geklärt werden.

Parallel zu dem aufwändigen Versuch der Synthese des heterobimetallischen Komplexes wurde mit dem Ziel der Polymerisation von ϵ -Caprolacton in quasi-„lebender“ anionischer Polymerisation käufliches $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ – wie von SAVE *et al.* berichtet – eingesetzt und dessen Anwendbarkeit in perfluorierter Emulsion getestet.[150; 154] Dieses Seltenerd-salz ist in Toluol löslich, feuchtigkeitsempfindlich und initiiert 2,5 bis 3 Ketten pro Formeleinheit. Da die Polymerisation,

initiiert vom Isopropanolat-Anion, in guten Ausbeuten bei Umgebungstemperatur und binnen relativ kurzer Zeit abläuft, wurde dieses Verfahren zur Generierung partikulären PCLs gewählt (Abb. 5.2).

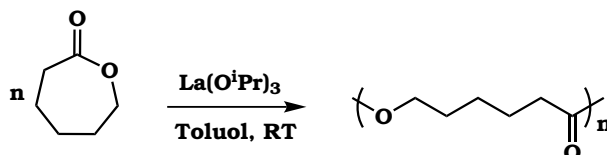


Abb. 5.2: Anionische Polymerisation von ϵ -Caprolacton unter homogenen Bedingungen.

Erste Testreaktionen unter homogenen Bedingungen lieferten das gewünschte Zielprodukt in guten Ausbeuten, wobei Seltenerdsalz und Monomer in einem Verhältnis von 1 : 400 eingesetzt wurden (ROP05, Tab. 5.3, S. 114). Die Endgruppenanalyse mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ergab einen Polymerisationsgrad von $P_n = 125$, was unter der Annahme von drei initiierten Ketten pro Initiator in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Polymerisationsgrad war. Die Gelpermeationschromatographie (in THF gg. PS-Standards) hingegen lieferte ein zahlengewichtetes mittleres Molekulargewicht von $\overline{M}_n = 37\,000\text{ g mol}^{-1}$, was einem Polymerisationsgrad von 325 entspricht. Dies deutete auf eine deutlich niedrigere Anzahl an Ketten pro Formeleinheit $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ hin. Das liegt vermutlich darin begründet, dass die GPC mit PS-Standards keine zuverlässigen Werte für PCL lieferte. So findet sich bei H.-G. ELIAS der Hinweis, dass Polymere, die sich hinsichtlich der Anordnung oder Konstitution ihrer Grundbausteine oder gar der Grundbausteine an sich von den zur Kalibrierung verwendeten Makromolekülen unterscheiden, in aller Regel auch abweichende hydrodynamische Volumina aufweisen, und so „die Retentionsvolumina von unbekanntem Polymeren [...] keinesfalls auch nur annähernd die wirklichen Molmassen(mittel) liefern.“ [1]

5.2.2 PCL-Synthese in unpolar/perfluorierter Emulsion

Der Diskrepanzen bzgl. der Polymerisationsgrade ungeachtet wurde ein erster Versuch zur Synthese partikulären PCLs mit dem gleichen Verhältnis von Initiator zu Monomer in perfluorierter Emulsion unternommen. Für das biphasische Lösungsmittelsystem wurde das Tensid PS-*b*-PFS' (3 Gew.-% bezogen auf die dispergierte Phase) eingesetzt (ROP06). Nach der sequentiellen Zugabe des in Toluol gelösten Seltenerdsalzes sowie des Monomers unter heftigem Rühren kam

es zur Bildung des Zielproduktes, aber damit einhergehend zur sofortigen Phasenseparation. Vermutlich ließ sich das Monomer nicht schnell genug in die Micellen dispergieren, sodass die Polymerisation in der noch nicht dispergierten Phase des ϵ -Caprolactons stattfand. Daraufhin wurde das Monomer alternativ im perfluorierten Lösungsmittel dispergiert, und anschließend wurde eine toluolische Lösung des $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ unter heftigem Rühren zugegeben; wiederum kam es zur sofortigen Phasenseparation (ROP07).

Wegen der allgemein nur geringen Ausbeuten von unter 10% bei der Polymerisation in Emulsion wurde vermutet, dass das perfluorierte Lösungsmittel und/oder der Emulgator einen negativen Einfluss auf die Polymerisation hatten. Die Polymerisation unter den gleichen Bedingungen wie den zuvor genannten, jedoch ohne Tensid, zeigte keine Veränderung bzgl. der Ausbeuten (ROP08). Obwohl PFMCH hochgradig hydrophob ist und somit Verunreinigungen durch Wasser keine Rolle spielen sollten, wurden nach dessen Abdestillieren von Calciumhydrid und der Aufbewahrung unter einer Inertgasatmosphäre bis zur Reaktion Umsätze für die Polymerisation von ca. 90% beobachtet (ROP09). Dies war ein Indiz dafür, dass PFMCH neben der großen Menge an gelöstem Sauerstoff auch in der Lage ist, Wasser in einer für die Polymerisation mit $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ störenden Menge zu lösen.

Trotz der höheren Reinheit des Lösungsmittels wurde auch bei einer geringeren Beladung der perfluorierten Matrix mit Emulgator und dispergierter Phase beobachtet, dass mit den PS-*b*-PFS'-Tensiden für ϵ -Caprolacton keine homogenen stabilen Emulsionen zugänglich waren (ROP10). In der Regel führte die Reaktion zu undefiniertem Auspolymerisieren der oberen Phase, und es wurden nur wenige große PCL-Partikel gebildet (ROP11, Abb. 5.3).

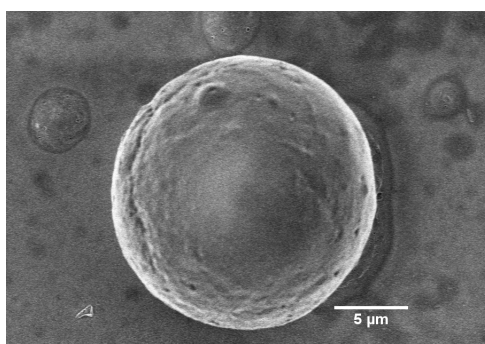


Abb. 5.3: PCL Partikel aus perfluorierte Emulsion mit PS-*b*-PFS'-Tensid und $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$.

Die Partikel waren von sphärischer Form und wiesen mittlere Durchmesser von 15-20 μm auf. Außerdem war der Anteil an partikulär vorliegendem PCL verschwindend gering im Vergleich zum aufschwimmenden Polyester. Es liegt nahe, dass die unzureichende Stabilität auch bei geringer Konzentration des Monomers in den Toluoltröpfchen auf eine zu hohe Polarität des eingesetzten Monomers zurückzuführen ist. Prinzipiell konnte jedoch gezeigt werden, dass die perfluorierten Emulsionen auch für die koordinativ-anionische Polymerisation geeignet sind.

5.2.3 Emulgatoren für polar/perfluorierte Emulsionen

Da die Emulsionen aus PFMCH und Toluol/ ϵ -Caprolacton durch die PS-*b*-PFS'-Copolymere keine ausreichende Stabilisierung erfuhren, war der nächste Schritt, Blockcopolymere mit einem polaren lipophilen (fluorophoben) Block herzustellen, um so möglicherweise die toluolische Monomerlösung in PFMCH dispergieren und stabilisieren zu können. Dabei fiel die Wahl des Monomers auf Methylmethacrylat (MMA), da dieses eine deutlich höhere Polarität als Styrol aufweist, was nicht zuletzt an seiner erfolgreichen Verwendung in Emulsionen auf Basis von Acetonitril oder *N,N*-Dimethylformamid belegt ist.[3; 27; 28] Um sicherzustellen, dass das elektrophile Carbonyl-Kohlenstoffatom keinen Abbruch in der später geplanten anionischen PCL-Synthese bewirkt, wurde zunächst eine Testreaktion in Toluol in der Gegenwart von 5 Gew.-% PMMA ($\overline{M}_n = 40\,000\text{ g mol}^{-1}$) durchgeführt. Kernresonanzspektroskopische wie auch gelpermeationschromatographische Untersuchungen lieferten jedoch keinen Hinweis auf einen störenden Einfluss des PMMA, und es konnte PCL erhalten werden (ROP12). In Anlehnung an die Literatur wurden daher nachfolgend mittels ATRP von 2,3,4,5,6-Pentafluorstyrol (Abb. 5.4) die in Tabelle 5.1 gezeigten Polymere gewonnen.[158; 159] Das fluoriierte Styrolerivat sollte eine ausreichende Affinität zur später eingesetzten Matrix aus Perfluormethylcyclohexan zeigen und somit als fluorophiler Block eines amphiphilen Tensids geeignet sein.

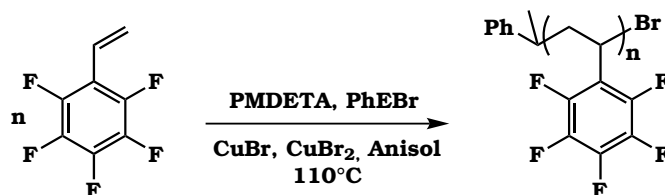


Abb. 5.4: Kontrollierte radikalische Polymerisation (ATRP) von 2,3,4,5,6-Pentafluorstyrol.

Tab. 5.1: Resultate der ATRP von 2,3,4,5,6-Pentafluorstyrol zur Synthese der Makroinitiatoren.

Exp.	Rkt.dauer / h	GPC ¹			NMR ²		Rkt.bedingungen
		\overline{M}_n / g mol ⁻¹	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	P _n	\overline{M}_n	P _n	
ATRP1	1,5	7 000		35	4 500	25	in Anisol bei 110 °C
ATRP2	6	13 500	1,25	70	9 300	50	m. PMDETA/CuBr/CuBr ₂
ATRP3	12	19 000	1,33	100	45 000	230	u. PhEBr[158]
ATRP4	1,6	9 500	1,2	50	9 500	50	Massepolym. mit PhEBr,
ATRP5	3	15 500	1,4	80	19 500	100	CuBr und bipy[159]

¹ in THF gg. PS-Standard; ²Endgruppenanalyse vs. Initiatorsignal.

Wie für eine kontrollierte radikalische Polymerisation zu erwarten, zeigte sich die Abhängigkeit des erhaltenen Molekulargewichts von der Reaktionszeit. Während nach nur 1,5 h Reaktionsdauer das zahlengewichtete mittlere Molekulargewicht 7 000 g mol⁻¹ betrug (ATRP1), wurde nach 12 h ein knapp dreifacher Wert für \overline{M}_n erhalten (ATRP3); neben der zunehmenden Viskosität der Reaktionslösung und der damit verlangsamten Diffusion des Monomers zum (schlafenden) Kettenende muss der Tatsache Rechnung getragen werden, dass es in der „gewöhnlichen“ ATRP im Gegensatz zur Polymerisation in Gegenwart von bspw. Ascorbinsäure und ständiger Regenerierung des Kupfers (AGET, *activator generated by electron transfer*) im Verlauf der Reaktion durch Verunreinigungen sowie Sauerstoffzutritt in den Reaktionskolben zu einer Oxidation der Cu(I)-Spezies kommt und damit die Reaktion abbricht.[160; 161] Während bei niedrigen Polymerisationsgraden eine gute Übereinstimmung der aus der ¹H-NMR-Spektroskopie sowie der GPC ermittelten Werte beobachtet wurde, zeigte sich insbesondere bei ATRP3 eine massive Abweichung (Tab. 5.1). Begründet liegt dies vermutlich in der zunehmenden Ungenauigkeit bei der Integration des Signals des Initiators Phenylethylbromid und einer damit nur wenig akkuraten Berechnungsmöglichkeit.

Im weiteren Gang der Untersuchungen wurde der Makroinitiator ATRP2 (PFS₅₀) mit Methylmethacrylat in einer weiteren ATRP umgesetzt (Abb. 5.5). Der polare Block sollte dazu dienen, die Tröpfchen aus in Toluol gelöstem Monomer ϵ -Caprolacton zu stabilisieren. Dabei wurde festgestellt, dass die in der Literatur von BUCHOLZ *et al.* genannten Reaktionsbedingungen hier nicht zum gewünschten Ergebnis führten (ATRP6 u. ATRP7, Tab. 5.2) und deutlich zu kurze

PMMA-Sequenzen erhalten wurden.[158] Eine Verlängerung der Reaktionszeit und gleichzeitige Erhöhung der Temperatur hingegen führte zu einem Blockcopolymer der Zusammensetzung PFS₅₀-*b*-PMMA₅₀ (ATRP8 in Tab. 5.2).

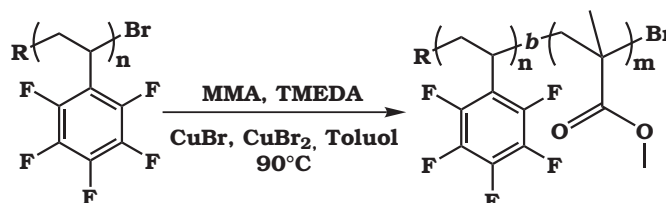


Abb. 5.5: PFS-*b*-PMMA-Blockcopolymersynthese mittels ATRP.

Tab. 5.2: Synthese amphiphiler PFS-*b*-PMMA-Copolymere gemäß Abb. 5.5.

Exp.	PFS		PMMA			PFS:PMMA ¹	Rkt.bedingungen	
	P _n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	P _{n,NMR}	P _{n,GPC}	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$		Rkt.zeit / h	Temp. / °C
ATRP6	50	1,2	–	–	–	–	2,5	90
ATRP7	50	1,2	2	–	–	–	3,5	90
ATRP8	50	1,2	50	80	1,4	1:1	14	110
ATRP9	80	1,4	20	50	1,2	4:1	14	110

¹ basierend auf den GPC-Resultaten für den PFS-Block sowie den NMR-Ergebnissen für den PMMA-Block.

5.2.4 PCL-Synthese in polar/perfluorierter Emulsion

Das so erhaltene Tensid (ATRP8) wurde mit 5 Gew.-% bzgl. der dispergierten Phase für die perfluorierte Emulsion eingesetzt, aber man gelangte zu keiner stabilen Emulsion (ROP13). Da vermutet wurde, dass eine höherer Polymerisationsgrad für den Block notwendig ist, welcher in die kontinuierliche Phase hineinragt, wurde ein Blockcopolymer der Zusammensetzung PFS₈₀-*b*-PMMA₂₀ hergestellt (ATRP5 in Tab. 5.1 und ATRP9 in Tab. 5.2). Mit 10 Vol.-% ϵ -Caprolacton in Perfluormethylcyclohexan und selbst mit 10 Gew.-% Emulgator bzgl. der dispergierten Phase konnte jedoch auch nach mehrstündigem Rühren und Energieeintrag mittels Ultraschall keine

stabile Emulsion erhalten werden. Die wenigen daraus resultierenden Partikel sind in Abbildung 5.6 gezeigt (ROP14).

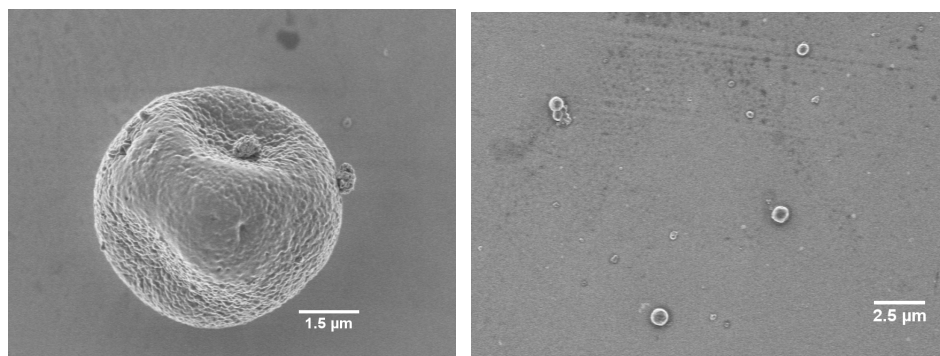


Abb. 5.6: PCL-Partikel aus perfluorierter Emulsion mit Emulgatoren des Typs PS-*b*-PMMA unter dauerhaftem Ultraschalleintrag.

Nur unter dauerhaftem Ultraschalleintrag bildeten sich PCL-Partikel mit Durchmessern von 2 μm bis 20 μm . Neben einer nicht zufriedenstellenden Ausbeute zeigten insbesondere die großen Partikel keine sphärische Form, sondern sahen vielmehr „deformiert“ aus. Insbesondere in der linken Hälfte von Abbildung 5.6 sind sowohl die kleinen wie auch eines der großen Partikel gezeigt.

Da die Blockcopolymere auf Basis von PFS und PMMA zu keinen stabilen Emulsionen führten und damit auch keinen Zugang zum eigentlichen Ziel der anionischen Polymerisation von ϵ -Caprolacton in perfluorierter Emulsion erlaubten, wurde in einem nächsten Schritt versucht, die Affinität des fluorierten Blocks zur umgebenden Matrix zu erhöhen. Eine nachträgliche Modifikation des FS in *para*-Position analog der in Kap. 2.2 vorgestellten Emulgatoren schien jedoch unvorteilhaft, da eine Nebenreaktion mit dem elektrophilen Carbonyl-Kohlenstoffatom des MMAs wahrscheinlich war. Daher wurde wie in Abbildung 5.7 beschrieben 1H,1H-Perfluorooctanol mit *sec*-Butyllithium umgesetzt und anschließend mit Pentafluorstyrol für 24 h bei 50 °C zur Reaktion gebracht.[84] Nachdem dieses Vorgehen nicht zum gewünschten Zielprodukt führte, wurde in abgewandelter Form das Alkoholat mit reaktiverem metallischem Natrium erzeugt.[162] Deprotonieren über 12 h bei Raumtemperatur und anschließende Substitution in *para*-Position durch Zugabe von Pentafluorstyrol führten nach Aufreinigung mittels Destillation zur Zielverbindung in einer Ausbeute von 54 %.

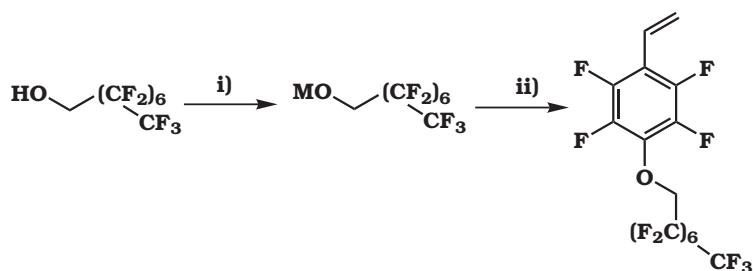


Abb. 5.7: Modifizierung von 2,3,4,5,6-Pentafluorstyrol in *para*-Position: i: *sec*-Butyllithium, THF, -78°C bzw. Natrium, THF, RT, 12 h ($\text{M} = \text{Li}^+$ bzw. Na^+); ii: FS, Refluxieren für 24 h.

Das so erhaltene hochgradig fluorophile Styrolerivat wurde in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthese in kontrollierter radikalischer Polymerisation mit Phenylethylbromid als Initiator in Gegenwart von CuBr/bipy bei 110°C umgesetzt.[159] Bereits nach 60 min wurde eine erhöhte Viskosität des Reaktionsgemischs beobachtet. Das in Perfluormethylcyclohexan lösliche Produkt zeigte eine wachsartige Beschaffenheit, aber bestand, ähnlich den Beschreibungen von JANKOVA *et al.*, lt. ^1H -NMR-Spektrum (in $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$) vermutlich nur aus Trimeren oder Tetrameren. Auch der Versuch der Polymerisation in Perfluormethylcyclohexan statt in Masse führte zu keinen höheren Polymerisationsgraden, weshalb das Ziel der Synthese eines hoch fluorophilen Polymers bzw. Blocks auf diesem nicht weiter verfolgt wurde.

Der Übersichtlichkeit wegen sind die Experimente zur Synthese von Poly(ϵ -caprolacton) nochmals im Folgenden in Tabelle 5.3 zusammengestellt.

Tab. 5.3: Ergebnisse der Polymerisation von ϵ -Caprolacton.

Exp.	Initiator	Rkt.- dauer	Rkt.-Temp. /°C	Lösungsmittel	Emulgator	Produkt- blgdg. ¹	\bar{M}_n /g mol ⁻¹
ROP01	SmCl ₃ , PO	2,5 h	30	Toluol	-	-	-
ROP02	SmCl ₃ , PO	3,5 h	35	Toluol	-	-	-
ROP03	SmCl ₃ , PO	14 h	50	Toluol	-	-	-
ROP04	SmCl ₃	5 d	100	Toluol	-	+	39 000
ROP05	La(O ⁱ Pr) ₃	10 min	25	Toluol	-	+	15 000 ²
ROP06	La(O ⁱ Pr) ₃	30 s	25	PfMCH/Toluol	PS- <i>b</i> -PFS'	+	- ₄
ROP07	La(O ⁱ Pr) ₃	10 min	25	PfMCH/Toluol	PS- <i>b</i> -PFS'	+	- ₄
ROP08	La(O ⁱ Pr) ₃	25 min	25	PfMCH/Toluol	-	+	- ₄
ROP09	La(O ⁱ Pr) ₃	25 min	25	PfMCH/Toluol	PS- <i>b</i> -PFS'	+	35 000 ³
ROP10	La(O ⁱ Pr) ₃	10 min	25	PfMCH/Toluol	PS- <i>b</i> -PFS'	+	- ₄
ROP11	La(O ⁱ Pr) ₃	10 min	25	PfMCH/Toluol	PS- <i>b</i> -PFS'	+	- ₄
ROP12	La(O ⁱ Pr) ₃	10 min	25	Toluol	PMMA	+	- ₄
ROP13	La(O ⁱ Pr) ₃	10 min	25	PfMCH/Toluol	PFS ₅₀ - <i>b</i> -PMMA ₅₀	+	- ₄
ROP14	La(O ⁱ Pr) ₃	5 min	25	PfMCH/Toluol	PFS ₅₀ - <i>b</i> -PMMA ₅₀	+	20 000 ³

¹ lt. NMR-Spektroskopie; ² mittels Endgruppenanalyse im NMR-Spektrom; ³ mittels GPC in THF gg. PS-Standard; ⁴ nicht bestimmt.

5.3 Zusammenfassung

Im Fokus dieses Projektes stand die Polymerisation von ϵ -Caprolacton in partikulärer Form unter Ausnutzung der Morphologiekontrolle, wie sie die perfluorierten Emulsionen bieten. Hierfür war zunächst ein mit den biphasischen Systemen auf chemischer Ebene kompatibler Initiator/Katalysator zu finden; darüber hinaus waren Reaktionsbedingungen zu finden, die die Stabilität der Emulsion nicht gefährden. Nach erfolglosen Experimenten mit Samarium(III)chlorid sowie Y-Li-Komplexen konnte Lanthan(III)isopropoxid für die koordinativ-anionische Polymerisation eingesetzt werden. Die Untersuchungen führten die Eigenschaft von Perfluormethylcyclohexan, offenbar geringe Mengen an Wasser lösen zu können, vor Augen. Die Polymerisation in Emulsion mit PS-*b*-PFS'-Tensiden gelang jedoch nur in unbefriedigendem Maße, da die Emulgatoren offenbar für das in Toluol gelöste Monomer ϵ -Caprolacton keine ausreichende Stabilisierung lieferten. Alternativ wurden mittels ATRP PS-*b*-PMMA-Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzung synthetisiert, welche jedoch auch keine stabilen Emulsionen mit Toluol und Perfluormethylcyclohexan lieferten. Lediglich unter dauerhaftem Ultraschalleintrag wurden wenige PCL-Partikel mit sehr breiter Größenverteilung erhalten. Folglich konnte das Ziel der Synthese von Poly(ϵ -caprolacton) in partikulärer Form aus perfluorierter Emulsion nur bedingt erreicht werden.

6 Organisch-anorganische Hybridmaterialien

6.1 Fluorophil oberflächenmodifizierte Metallnanopartikel

6.1.1 Einführung und Überblick

Organisch-anorganische Hybridmaterialien und Nanokomposite zeigen oftmals durch den resultierenden Synergismus der beiden Materialien deutlich verbesserte Werkstoffeigenschaften im Vergleich zu den einzelnen verwendeten Komponenten, weshalb diese in den vergangenen Jahren zunehmendes Interesse erlangten.[163; 164] Neben der mechanischen Verstärkung von Kunststoffen[165] sind beispielsweise antibakteriell beschichtete Oberflächen[166; 167] sowie Materialien für die Katalyse[168] oder die Sensorik[169] von besonderer Bedeutung. Eines der ältesten Beispiele für anorganisch-organische „Hybridmaterialien“ stammt aus dem 8. Jhdt. n. Chr. und ist das Maya-Blau.[163] Hier wurden zur Herstellung witterungsbeständiger Farbstoffe Schichtsilikate mit Indigo eingefärbt, und der Farbstoff wurde mithilfe von Baumharzen immobilisiert. Im Gegensatz zu diesen ersten noch recht uneinheitlichen Systemen gibt es heute zahllose Beispiele, bei denen die anorganische und die organische Komponente vollständig homogen nebeneinander vorliegen (Hybrid), sowie „Nanokomposite“, bei denen mindestens eine Komponente eine räumliche Ausdehnung besitzt, welche im Bereich von wenigen Ångström bis hin zu einigen Nanometern liegt.[170] Von besonderer Bedeutung bei der Generierung von Nanokompositmaterialien ist es, dass die anorganische (dispergierte) Domäne Ausdehnungen von 100 nm oder weniger besitzt, wodurch enorm große Grenzflächen zwischen beiden Komponenten erzeugt werden, die zu intensiven Wechselwirkungen führen (können).[171] Einhergehend mit der Vergrößerung der Grenzflächen können so transparente Werkstoffe erhalten werden, da die Partikel, sofern sie klein genug sind, nicht (mehr) als Streuzentren für sichtbares Licht wirken.[106; 172] Während man heute solche Materialien mit nur schwachen Bindungen zwischen umgebender Matrix und anorganischem Füllstoff als der *Klasse I* zugehörig bezeichnet

(Wasserstoffbrückenbindungen, van der Waals-Wechselwirkungen), zählen solche mit ionischen oder kovalenten Bindungen zur *Klasse II*. [163]

Das Einbetten von Metallnanopartikeln in eine Polymermatrix erfordert eine ausreichende Verträglichkeit zwischen der organischen Matrix und dem anorganischen Füllstoff, was durch eine entsprechende Oberflächenmodifizierung an den anorganischen Partikeln erreicht werden kann. Es ist eine gezielte Anpassung an das umgebende Medium notwendig, da eine einfache Hydrophobisierung mit dem Ziel einer Angleichung der Polaritäten meist zu einer Abscheidung der Partikel aus der Matrix führt. Eine unzureichende Oberflächenmodifizierung resultiert in einem erhöhten Bestreben zur Agglomeration, weshalb Agenzien zur Stabilisierung der Partikel und Anpassung an die Matrix essentiell sind. Besonders vielversprechende Resultate zeigen hierbei Blockcopolymere und statistische Copolymere. Diese hochmolekularen Verbindungen besitzen in der Regel eine ausreichende Anzahl an Ankergruppen, so dass sich ähnlich einem Chelatliganden eine – in Summe – starke Adsorption auf der dispergierten Komponente ergibt. Ferner verhindern sie durch sterische und/oder elektrosterische Effekte die Agglomeration des Füllstoffes.

Für industrielle Anwendungen sind vor allem perfluorierte Polymere wie Poly(tetrafluorethylen) als Matrix von Interesse, da diese – neben einer niedrigen Oberflächenspannung – durch die sehr stabile C-F-Bindung hohe chemische, thermische und mechanische Beständigkeit aufweisen (s. Kap. 1.4.2). So werden sie für *Antifouling*-Beschichtungen sowie in der Medizintechnik bei bspw. Kontaktlinsen oder Implantaten eingesetzt. [173; 174] Die Generierung antibakteriell beschichteter perfluorierter Werkstoffe für die Medizintechnik, insbesondere durch Dotierung mit antibakteriellen Metallnanopartikeln, stellt jedoch nach wie vor eine Herausforderung dar. [175; 176] Es wird erwartet, dass antibakterielle Dotierung eine deutliche Reduktion der Antibiotika erlaubt, wohingegen bislang relativ hohe Dosen im Zusammenhang mit Operationen zum Einsetzen von Gefäßimplantaten notwendig sind.

Oberflächenmodifizierte anorganische Nanopartikel sind prinzipiell mittels verschiedener Techniken zugänglich, so zum Beispiel aus (inversen) Emulsionen oder durch *Grafting*-Methoden. Hierbei werden jedoch in der Regel Metallsalze erhalten, und nur in wenigen Fällen entstehen durch bspw. anschließende Reduktion metallische Nanopartikel, wobei in der Regel weitere Salze als Verunreinigung im Produkt verbleiben. [177; 178] Im Gegensatz zu diesen konventionellen chemischen Methoden gestattet die Methode der Laserablation durch einen *physikalischen* Prozess Zugang zu sphärischen metallischen Nanopartikeln mit enger Größenverteilung und sehr

kleinen Radien ohne großen synthetischen Aufwand (s. Kap. 6.1.2); auch Nitride, Carbide und Oxide wurden in der Literatur als Substrat berichtet.[179]

Ziel im Rahmen dieser Arbeit war nun die Herstellung antibakterieller perfluorierter Nanokompositmaterialien, wobei als Modellmatrix Poly(pentafluorstyrol) eingesetzt werden sollte, da es – zumindest im Labormaßstab – deutlich einfacher zu verarbeiten ist als PTFE, und die antibakterielle Wirkung sollte durch Nanopartikel aus Silber bzw. Kupfer erreicht werden. Beide Metalle, insbesondere jedoch Silber, haben in der jüngsten Vergangenheit großes Interesse erlangt, da sie sich als Füllstoff in antibakteriellen Beschichtungen eignen.[180] Zur Generierung der metallischen Nanopartikel sollte die Laserablation Anwendung finden, da hierbei weder eine Synthese der Partikel an sich notwendig ist noch – im Hinblick auf die spätere medizinische Anwendung – sich möglicherweise als störend erweisende Begleitsalze im Produkt enthalten sind. Zur Stabilisierung der Partikel sollte ein Terpolymer mit den nachfolgenden Funktionalitäten Verwendung finden:

- *Ankergruppen*, die eine ausreichend starke Adsorption auf der Oberfläche der Partikel bewirken und damit die Agglomeration verhindern,
- *Lipophile Gruppen*, die die Löslichkeit in einem organischen Lösungsmittel gewährleisten, in dem die Laserablation durchgeführt wird,
- *Fluorophile Gruppen*, die eine ausreichende Kompatibilität mit der perfluorierten Matrix geben.

Im Hinblick auf die bislang eingesetzten recht aufwändigen Methoden zur Generierung antibakterieller perfluorierter Materialien stellte sich also im Rahmen dieser Arbeit die Frage, ob die zuvor genannte Laserablation mit dem nachfolgend vorgestellten Terpolymer gemäß der dargestellten Problematik anwendbar ist. Dieses Ziel wurde verfolgt, um eine Alternative zu den bekannten Verfahren zu entwickeln und aufzuzeigen.

6.1.2 Ergebnisse und Diskussion

a) Erzeugung oberflächenmodifizierter Ag- und Cu-Nanopartikel mittels Laserablation

Erstes Ziel im Rahmen dieser Thematik war es, metallische Nanopartikel aus Silber und Kupfer mittels Laserablation in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels wie Tetrahydrofuran zu generieren und *in situ* deren Oberfläche so zu modifizieren, dass es zu keiner Agglomeration der Teilchen kommt. Neben diesem sterischen Effekt sollte eine ausreichende Löslichkeit im organischen Solvens zur Bildung einer stabilen Dispersion erreicht werden, weshalb lipophile Domänen im Oberflächenmodifizierungsagens notwendig waren. Ferner war von Bedeutung, die Partikeloberfläche auch mit fluorophilen Gruppen zu versehen, damit ein späteres homogenes Einbetten in eine perfluorierte Matrix möglich sein sollte. Da es sich bei mittels Laserablation erzeugten Nanopartikeln um LEWIS-saure Spezies handelt,[181] wurden für das Oberflächenmodifizierungsagens als Ankergruppen LEWIS-basische Hydroxylgruppen gewählt; für die lipophilen sowie die fluorophilen Domänen wurden jeweils Octylketten verwendet (Abb. 6.1). Somit stellt das verwendete Terpolymer auf der Basis von Polystyrol eine modifizierte, auf die speziellen Bedingungen adaptierte und erweiterte Variante der in Kap. 1.4.4 vorgestellten amphiphilen statistischen Copolymere dar.

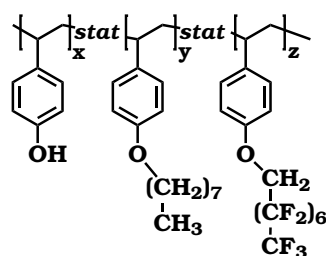


Abb. 6.1: Für die Oberflächenmodifizierung der Ag- und Cu-Partikel synthetisiertes statistisches amphiphiles, fluorophiles Terpolymer; $x = 35\%$, $y = 50\%$, $z = 15\%$; $\overline{M}_n \approx 3\,000\text{ g mol}^{-1}$.

Ausgehend von kommerziell erhältlichem Poly(4-hydroxystyrol) mit einem Molekulargewicht von $\overline{M}_w = 9\,000 - 11\,000 \text{ g mol}^{-1}$ gelang die Synthese des Terpolymers. In zwei aufeinanderfolgenden Veretherungen nach WILLIAMS wurde das Polyol mit Cäsiumcarbonat in *N,N*-Dimethylformamid partiell deprotoniert und mit einer perfluorierten Octylgruppe mittels 1H,1H-Perfluorooctylperfluorbutyl-1-sulfonat funktionalisiert. Der Nachweis über das erfolgreiche Anknüpfen der Gruppe konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie anhand des charakteristischen Signals bei $\delta = 4.5 \text{ ppm}$ ($-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$) erbracht werden; ferner wurde so der Substitutionsgrad zu 15 % bestimmt. Anschließende Umsetzung in einem Gemisch aus *N,N*-Dimethylformamid und Perfluormethylcyclohexan mit Octylbromid in Gegenwart von Cäsiumcarbonat lieferte die in Abbildung 6.1 gezeigte Struktur mit einem Alkylkettenanteil von 50 % und damit resultierenden 35 % freier Hydroxylgruppen.[182]

Die eigentliche Synthese der Ag- und Cu-Nanopartikel erfolgte in Kooperation mit Dr.-Ing. S. B. (Laserzentrum Hannover e.V.). Dort wurde das metallische Substrat mit dem vorgestellten Terpolymer, gelöst in Tetrahydrofuran, überschichtet. Durch anschließende Behandlung mithilfe eines auf die Substratoberfläche fokussierten Lasers konnten von beiden Metallen Nanopartikel erzeugt werden, deren Oberflächenfunktionalisierung *in situ* erfolgte (Abb. 6.2). Wie die schematische Darstellung zeigt, fallen bei diesem Prozess keinerlei Nebenprodukte an, da das Metall lediglich physikalisch herausgelöst wird, und folglich stellt er ein Verfahren zum Erhalt eines sehr reinen Produktes dar.

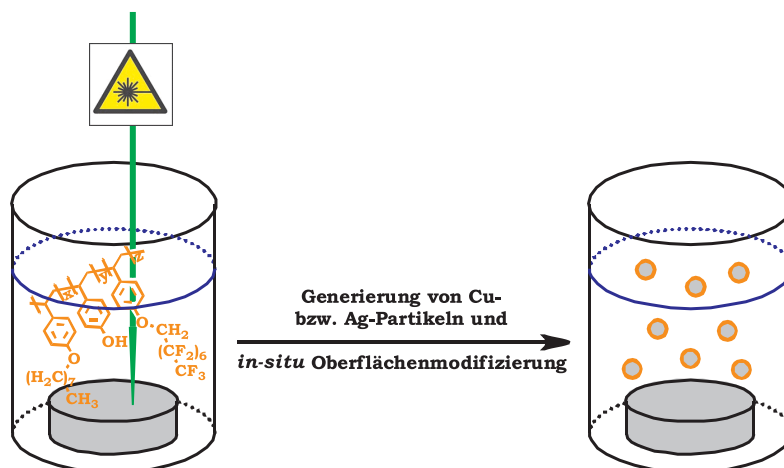


Abb. 6.2: Schematische Darstellung der Generierung von Cu- bzw. Ag-Nanopartikel mittels Laserablation und *in-situ* Oberflächenmodifizierung.

Die resultierenden Lösungen wurden zunächst mittels dynamischer Lichtstreuung charakterisiert. Zum einen sollten dadurch Informationen über die Größe der erhaltenen Partikel erhalten werden, zum anderen war zu überprüfen, ob tatsächlich die Agglomeration der Partikel, welche ansonsten aufträte, mithilfe des Oberflächenmodifizierungssagens unterbunden werden konnte. Untersucht wurden im Falle des Silbers Lösungen mit 0,10 Gew.-%, 0,05 Gew.-% bzw. 0,01 Gew.-% Copolymer bezogen auf das Solvens, im Falle des Kupfers Lösungen mit 0,10 Gew.-% bzw. 0,01 Gew.-% Copolymer. Die genaue Menge an herausgelöstem und in der Dispersion enthaltenem Metall konnte aufgrund des Prozesses nicht bestimmt werden.

Die ungewichteten Radienverteilungen (nicht gezeigt) wiesen in allen Fällen mindestens bimodale Verteilungen auf, wobei Teilchengrößen von wenigen Nanometern bis hin in den Mikrometerbereich angezeigt wurden. Dies lässt sich vermutlich auf Staub in den Proben zurückführen, da die Proben vor der Messung nicht filtriert wurden, um mögliche Wechselwirkungen der fluophil modifizierten Partikel mit den verwendeten PTFE-Filtern auszuschließen. Um die Intensität der großen (Staub-)Partikel, die naturgemäß stärker streuen, ein überproportional stärkeres Signal liefern und damit ein falsches Bild ergeben, zurückzudrängen, wurden stattdessen die zahlengewichteten Radienverteilungen der Lösungen weiter untersucht.

In Abbildung 6.3 bzw. Abbildung 6.4 sind diese zahlengewichteten Radienverteilungen der Silber- bzw. Kupferpartikel gezeigt. Die in Abbildung 6.3 abgebildeten Resultate für die Silberpartikel zeigen 2 nm bis 4 nm, wohingegen spätere Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie deutlich größere Werte lieferten (s.u.). DLS-Messungen an einer Lösung des Polymers in THF zeigten Spezies mit einem Durchmesser von ca. 4 nm an, was auf die Bildung von Micellen hindeutete. Daher war davon auszugehen, dass bei allen drei Polymerkonzentrationen neben den oberflächenfunktionalisierten Silberpartikeln noch freies Terpolymer vorlag, das zur Micellbildung neigte. Durch die vermutlich hohe Anzahl an Micellen konnte daneben kein Signal für die Nanopartikel beobachtet werden, weshalb die Charakterisierung mittels DLS in diesem Fall nicht weiter verfolgt wurde.

Die Resultate der dynamischen Lichtstreuung für den Fall des Kupfers sind in Abbildung 6.4 gezeigt. Hier ergaben sich für die höhere Polymerkonzentration wiederum Werte im Bereich von ca. 3 nm, was auf Micellbildung schließen lässt. Für die niedrigere Konzentration von nur 0,01 Gew.-% wurden Radien im Bereich von 11 nm gefunden, was in gutem Einklang mit den Ergebnissen aus TEM-Untersuchungen steht.

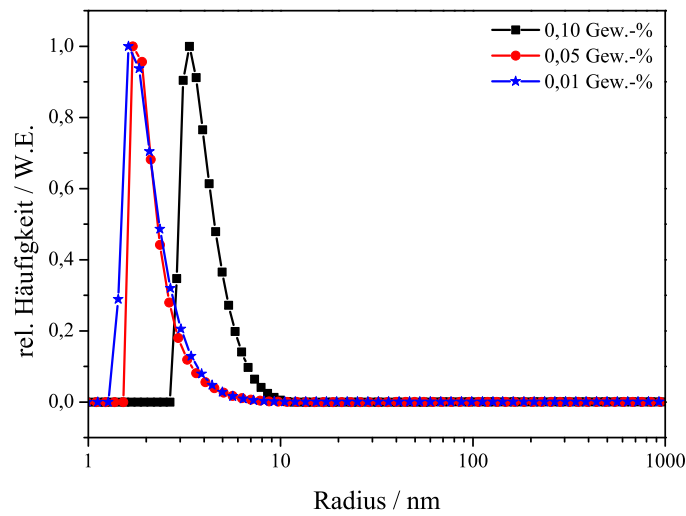


Abb. 6.3: Resultate der DLS der fluorophil oberflächenmodifizierten **Ag**-Partikel in THF. Die Konzentrationen des Terpolymers betragen 0,10 Gew.-%, 0,05 Gew.-% bzw. 0,01 Gew.-% (bezogen auf THF). Gezeigt sind die zahlengewichteten Radien.

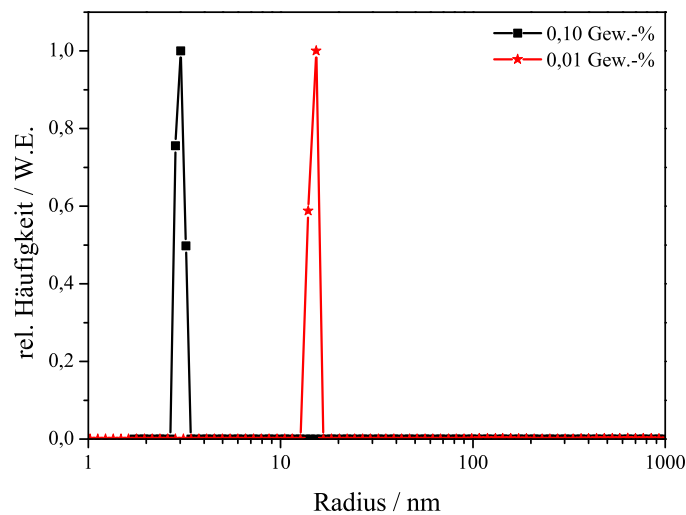


Abb. 6.4: Resultate der DLS der fluorophil oberflächenmodifizierten **Cu**-Partikel in THF. Die Konzentrationen des Terpolymers betragen 0,10 Gew.-% bzw. 0,01 Gew.-% (bezogen auf THF). Gezeigt sind die zahlengewichteten Radien.

Die Charakterisierung der aus der Laserablation erhaltenen Partikel mittels TEM erfolgte durch *drop-casting* der in der Lichtstreuung verwendeten Lösungen auf ein Kupfer- bzw. Goldnetz. Hierbei wurden, wie oben erwähnt, im Falle des Silbers Partikel mit Durchmessern von ca. 23 nm gefunden (Abb. 6.5A). Da man bei dieser Technik nur die Metallpartikel, nicht jedoch die umgebende Polymerhülle sieht, lässt sich aus den TEM-Aufnahmen und dem Abstand zwischen den Partikeln auf eine gute Bedeckung der Partikeloberfläche schließen. Die scheinbare Agglomeration der Partikel ist auf Trocknungseffekte bedingt durch die Probenpräparation zurückzuführen. Für die Kupferpartikel zeigten die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen Durchmesser von ca. 19 nm (Abb. 6.5B), was die aus der DLS erhaltenen Daten bestätigte.[182]

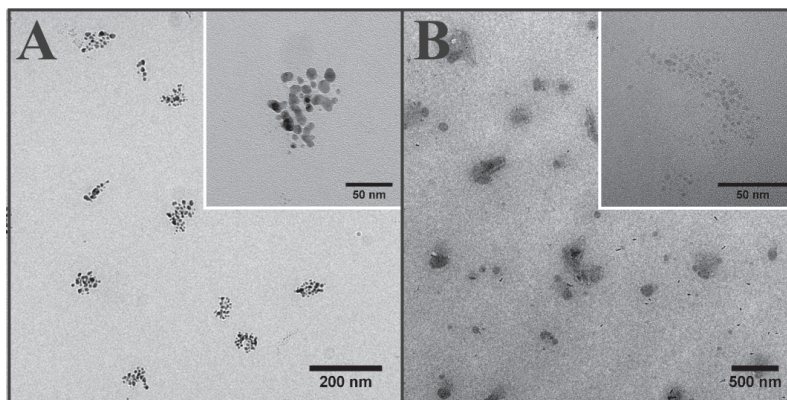


Abb. 6.5: TEM-Aufnahmen nach *drop casting* der oberflächenmodifizierten Ag- (A) und Cu-Partikel (B); 0,10 Gew.-% Polymer bzgl. THF, Beschleunigungsspannung von 200 kV. Die Cu-Proben wurden auf einem Goldnetz gemessen, die Ag-Proben auf einem Cu-Träger.

Im Zusammenhang mit den TEM-Aufnahmen erfolgte eine weitere Charakterisierung der beobachteten Partikel mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX). Damit sollte bestätigt werden, dass es sich bei den sphärischen Objekten tatsächlich um Silber bzw. Kupfer handelte. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.6 zu sehen. Neben den Signalen für die entsprechenden Träger, wie sie auch für die TEM-Aufnahmen verwendet wurden, sind in Abbildung 6.6A deutliche Signale für Silber, in Abbildung 6.6B solche für Kupfer zu erkennen.

Folglich wurde anhand von DLS, TEM und EDX gezeigt, dass mittels Laserablation generierte Silber- bzw. Kupferpartikel in THF als flüssige Matrix erfolgreich mit dem in Abbildung 6.1

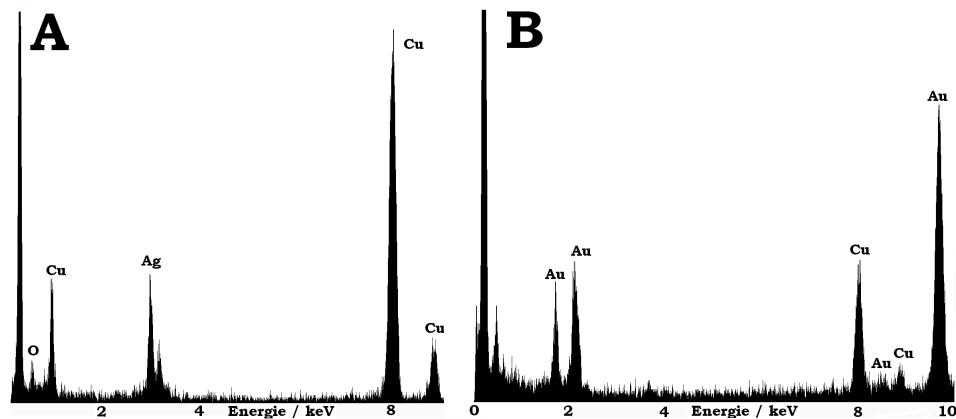


Abb. 6.6: EDX-Ergebnisse der oberflächenmodifizierten Ag- (A) bzw. Cu-Partikel (B). Die Cu-Proben wurden auf einem Goldnetz gemessen, die Ag-Proben auf einem Cu-Träger.

gezeigten trifunktionellen Polystyrol-basierten Polymer auf deren Oberfläche funktionalisiert und deren Agglomeration verhindert werden konnte.

b) Einbau der Cu- und Ag-Partikel in perfluorierte Matrix

Unter den perfluorierten und teilfluorierten Kunststoffen stellt Polytetrafluorethylen einen der wichtigsten Vertreter dar, was durch seine herausragenden Eigenschaften im Hinblick auf Werkstoffe leicht zu begründen ist. So wird PTFE beispielsweise auch für Gefäßimplantate verwendet, da es zum einen wegen seiner Inertheit eine lange Werkstofflebensdauer sowie eine gute Verträglichkeit bzw. vielmehr nur geringe Wechselwirkungen mit dem Organismus verspricht, zum anderen aufgrund der glatten Oberfläche nur eine geringe Thrombosegefahr im Vergleich zu anderen, raueren Polymeroberflächen birgt. Da PTFE allerdings wegen seines relativ hohen Schmelzpunktes von 327 °C unter Laborbedingungen nur schwer verarbeitbar und zudem kaum löslich ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit als Modell für eine perfluorierte Matrix Poly(pentafluorstyrol) gewählt. Dieses besitzt zwar ein deutlich niedrigeres Verhältnis von Fluor zu Kohlenstoff als PTFE, zeigt aber dennoch hochgradig fluorophiles Verhalten und ist zudem meist in Tetrahydrofuran löslich.

Um die Möglichkeit des Einbettens der oberflächenmodifizierten Silber- und Kupferpartikel in eine perfluorierte Matrix zu untersuchen, wurde Poly(pentafluorstyrol) mit $\overline{M}_n = 65\,000\text{ g mol}^{-1}$ ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,6$) in einer freien radikalischen Polymerisation mit AIBN

als Initiator synthetisiert.[183] Aufgrund der Löslichkeit dieses Polymers in THF als auch der Möglichkeit, die zuvor erhaltenen Nanopartikel hierin zu dispergieren, konnten das Einbetten und damit das Herstellen der Nanokompositmaterialien in einem Lösungsprozess erfolgen. Hierzu wurde eine Dispersion der Partikel in Tetrahydrofuran zu einer Lösung der perfluorierten Matrix im gleichen Lösungsmittel gegeben ($m_{\text{Nanopartikel}} : m_{\text{Matrix}} \approx 1 : 10$), und das Lösungsmittel wurde anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Das mit Silber- bzw. Kupferpartikeln versehene Poly(pentafluorstyrol) wurde nach dem Einbetten in ein Epoxidharz und Anfertigen von Schnitten daraus mittels TEM untersucht (Abb.6.7).

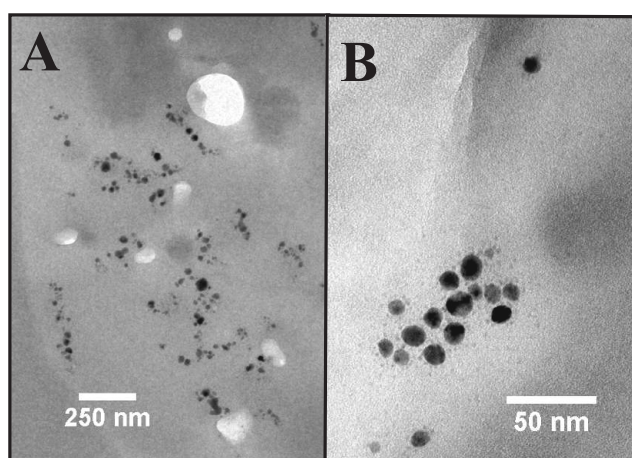


Abb. 6.7: TEM-Aufnahmen der in die Poly(pentafluorstyrol)-Matrix eingebetteten Ag- (A) bzw. Cu-Partikel (B). Experimentelle Details wie in Abb. 6.5.

Die TEM-Aufnahmen sowohl für die Silber- als auch für die Kupferprobe zeigten eine homogene Verteilung der metallischen Partikel in der Poly(pentafluorstyrol)-Matrix. Anhand der hellen Bereiche zwischen den dunkel abgebildeten Partikeln zeigt sich, dass die Teilchen auch nach dem Einbringen in die Matrix nicht agglomeriert vorliegen. Zwar sind einige „Inseln“ auf den TEM-Aufnahmen zu sehen, aber insbesondere in Abbildung 6.7A ist eine homogene Verteilung der Partikel über große räumliche Distanzen erkennbar.

Somit konnte der Erhalt von homogen verteilten Metallnanopartikeln nachgewiesen werden. Sowohl für die Cu- als auch für die Ag-Partikel gelang ein gleichmäßiges Einbetten in die perfluorierte Matrix aus Poly(pentafluorstyrol). Folglich zeigen die modifizierten Partikel auf ihrer Oberfläche eine ausreichende Affinität zum perfluorierten umgebenden Medium, so dass es hier zu keiner Entmischung bzw. Phasenseparation kam.

c) Biologische Wirkung Ag-dotierter perfluorierter Matrices

Logischer nächster Schritt im Rahmen dieser Arbeit war es, die oberflächenmodifizierten Metallnanopartikel, nachdem sie in die Modellmatrix eingebettet worden waren, auf deren antibakterielles Verhalten zu untersuchen. Dazu wurde das Ag-haltige Nanokomposit auf einem Glasplättchen und parallel dazu eine *E. coli*-Zellkultur auf einer Agarplatte aufgebracht. (Sämtliche biologischen Experimente wurden durchgeführt von Dr. K. Eisele, MPIP, Mainz.) Anschließend wurden das Glasplättchen sowie eine Probe aus lediglich Poly(pentafluorstyrol) auf die Agarplatte gelegt, und die Probe wurde für einige Tage in einen Brutschrank verbracht.

Während es unter der Blindprobe zu Wachstum der Bakterien gekommen war, zeigte sich im Falle des mit dem Nanokomposit beschichteten Glasplättchens um dieses eine scharfe Kante, über die hinweg es zu keiner Ausbreitung von *E. coli* gekommen war. Durch diesen Versuch – einen einfachen Schnelltest – konnte gezeigt werden, dass die antibakterielle Wirkung der oberflächenmodifizierten Silbernanopartikel weder durch das Copolymer noch durch das Einbetten in die perfluorierte Matrix eingeschränkt wurde. Damit wurde also die antibakterielle Wirkung des erzeugten Nanokomposits erfolgreich nachgewiesen.

6.1.3 Zusammenfassung

Ziel dieses Projektes war es, mittels Laserablation generierte Silber- und Kupfernanoartikel homogen dispergiert in eine perfluorierte Matrix einzubringen und so ein antibakterielles Nanokomposit zu erzeugen. Dazu wurden die Metallpartikel mit einem trifunktionellen Polymer auf der Basis von Styrol derart *in situ* oberflächemodifiziert, dass eine Agglomeration der Partikel während der Laserablation verhindert wurde. Die eingesetzten Polymere trugen Alkyl-, Fluoralkyl- und Hydroxylgruppen, um die Kompatibilität mit organischen Solventien und der fluorierten Matrix zu gewährleisten sowie eine ausreichend starke Adsorption auf der Metalloberfläche zu bewirken. Die Resultate hierzu wurden mittels DLS, TEM und EDX gewonnen. Ferner gelang das homogene Einbetten der oberflächenmodifizierten Partikel in eine Modellmatrix aus Poly(pentafluorstyrol), wie anhand von TEM-Aufnahmen gezeigt wurde. Schließlich konnte das antibakterielle Verhalten dieses Nanokompositmaterials gegenüber *E. coli*-Bakterien nachgewiesen werden, womit das anfangs formulierte Ziel als erreicht gilt.

6.2 Amphiphobe Oberflächen

6.2.1 Einführung und Überblick

a) Superhydrophobizität in der Natur und Technik

Aufgrund ihrer Antihaft- und Antikontaminationseigenschaften sowie dem daraus resultierenden „selbstreinigenden“ Verhalten sind superhydrophobe Oberflächen, d.h. Oberflächen, die mit Wasser einen Kontaktwinkel von über 150° bilden bspw. in der Medizintechnik, Textilindustrie oder für selbstreinigende Fensterscheiben von großem Interesse.[184] Viele der heute bereits eingesetzten Materialien, die jedoch oftmals noch eine unzureichende Kratzbeständigkeit aufweisen, sind in ihrer Struktur der Oberfläche selbstreinigender Pflanzenblätter wie etwa dem Lotusblatt nachempfunden.[185] REM-Untersuchungen ergaben, dass die wasserabweisenden Oberflächeneigenschaften in der Tier- und Pflanzenwelt auf eine raue Mikro- und dieser untergeordnete Nanostruktur zurückzuführen sind.[186] So weist z.B. die Oberfläche des Lotusblattes ca. $20\ \mu\text{m}$ hohe und $10\ \mu\text{m}$ voneinander entfernte Papillen auf, auf denen sich ca. $100\ \text{nm}$ große Wachsröhrchen befinden. Während das Wachs allein lediglich einen Kontaktwinkel mit Wasser von 110° aufweist, ergibt sich erst durch die Kombination der Mikro- und der Nanostruktur sowie die Beschichtung mit einem Material mit einer niedrigen Oberflächenspannung das superhydrophobe Verhalten (s.u.).[184]

Zur Herstellung der notwendigen Strukturen für superhydrophobe Oberflächen finden sowohl *top-down*- wie auch *bottom-up*-Verfahren Anwendung. Bei ersteren sind insbesondere das Formpressen, lithographische Methoden, Feinstzerspanung und die Plasmabehandlung von z.B. PET, PTFE, PE oder PDMS zu nennen. Im Gegensatz dazu wurden bei der *bottom-up*-Methode *Chemical vapor deposition* und elektrochemische Abscheidemethoden sowie schichtenweise Ablagerung durch elektrostatische Effekte in der Literatur genannt, aber auch kolloidale Zusammenlagerung, Sol-Gel-Verfahren und die Agglomeration aufgrund von Wasserstoffbrücken.[184] Ein weiteres Beispiel zur Synthese von Morphologien, die die Oberfläche eines Lotusblattes nachbilden, wurde von D'ACUNZI *et al.* berichtet.[187] Hier wurde in einer Emulsions- bzw. Dispersionspolymerisation Styrol mit einem sehr geringen Anteil an Acrylsäure als Comonomer zu Partikeln mit einem Durchmesser von einigen hundert Nanometern umgesetzt. Anschließend Modifizierung der Oberfläche mit Poly(vinylpyrrolidon) und Generierung von Silika-Partikeln mit einem

Durchmesser von 20-100 nm auf der Kugeloberfläche im STÖBER-Prozess mit Tetraethylorthosilikat und Ammoniak lieferte himbeerförmige Partikel. Die so erhaltenen Partikel wiesen neben einer Strukturierung auf der Mikrometerskala auch eine definierte Morphologie auf der Nanometerskala auf (Abb. 6.8). Filme davon zeigen mit Wasser einen statischen Kontaktwinkel von über 160° (Hysterese kleiner 5°).

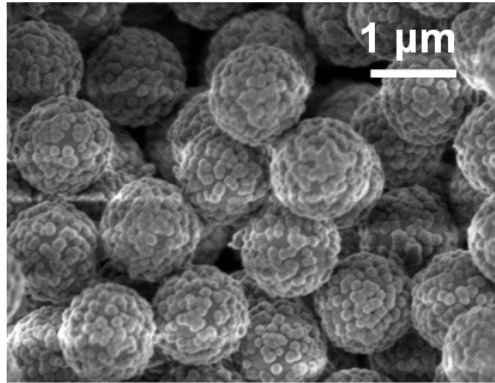


Abb. 6.8: „Himbeerpartikel“ - Polystyrol-Silika-Kern-Schale-Partikel.

b) Modelle zur Benetzung von Oberflächen - Kontaktwinkel

Erste Arbeiten, die einen quantitativen Zusammenhang zwischen dem (statischen) Kontaktwinkel eines Tropfens auf einer idealen, glatten Oberfläche und den Oberflächenspannungen der beteiligten Komponenten liefern, gehen zurück auf das Jahr 1805. Thomas YOUNG formulierte die heute nach ihm benannte Gleichung 6.1, in der θ_Y den Kontaktwinkel darstellt und $\gamma_{s,g}$, $\gamma_{s,l}$ und $\gamma_{g,l}$ für die unterschiedlichen Oberflächenspannungen (Festkörper/Gas, Festkörper/Flüssigkeit bzw. Flüssigkeit/Gas) stehen.[188] Der Kontaktwinkel nach YOUNG beruht auf der Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts der Kräfte an dem Punkt, an dem die drei Phasen zusammentreffen (Abb. 6.9). Bei einem Wert von $\theta > 90^\circ$ bezeichnet man im Falle eines Wassertropfens die Oberfläche als hydrophob, bei $\theta < 90^\circ$ als hydrophil.[184] Oberflächen mit Werten von über 150° werden als superhydrophob bezeichnet.

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{s,g} - \gamma_{s,l}}{\gamma_{g,l}} \quad (6.1)$$

Neben dem statischen Kontaktwinkel im thermodynamischen Gleichgewicht, der weitgehend dem Winkel nach YOUNG entspricht und an einem ruhenden Tropfen auf einer ebenen Oberfläche mithilfe eines Goniometers gemessen wird, spielen dynamische Kontaktwinkel zur Beschreibung einer – insbesondere selbstreinigenden – Oberfläche eine wichtige Rolle. Diese sind bestimmbar, indem eine Oberfläche mit einem Tropfen aus der Ebene um einen Winkel α gekippt wird. Bei der Betrachtung des rollenden Tropfens von der Seite ergeben sich daraus der Fortschreitkontaktwinkel θ_{adv} sowie der Rückzugskontaktwinkel θ_{rec} . Die Differenz der beiden Winkel wird als Kontaktwinkelhysterese $\Delta\theta$ bezeichnet; sie resultiert aus der Rauigkeit und Heterogenität der Oberfläche.[184]

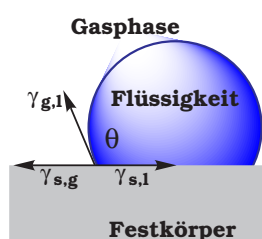


Abb. 6.9: Tropfen auf einer idealen, glatten Oberfläche; Kontaktwinkelbildung nach YOUNG.

In der Regel erfüllen Oberflächen jedoch nicht die Bedingung der idealen Glattheit, wie es für Gl. 6.1 gefordert ist; stattdessen zeigen sie meist eine gewisse Rauheit sowie chemische Uneinheitlichkeit, und es treten Quellungs- und Lösungsprozesse auf.[186] Da raue Oberflächen eine deutliche Abweichung von dem nach YOUNG erwarteten Winkel zeigen, wurden zur besseren Beschreibung bzw. Vorhersage die folgenden zwei Modelle entwickelt. So führte WENZEL einen Rauigkeitsfaktor r ein, der den Quotienten aus der tatsächlichen Oberfläche und der auf die Grundfläche projizierten Oberfläche darstellt (Abb. 6.10b);[189] für raue Oberflächen gilt daher $r > 1$. Daraus resultiert Gleichung 6.2 und damit für raue Oberflächen der Kontaktwinkel θ_W , der folglich immer größer als θ_Y ist. Je nach Oberflächenbeschaffenheit erhöht die Rauigkeit die Hydrophilie bzw. Lipophilie.

$$\cos \theta_W = r \times \cos \theta_Y \quad (6.2)$$

Allerdings konnte gezeigt werden, dass der aus Gl. 6.2 abgeleitete Zusammenhang nur bis zu einem Wert von $r = 1,7$ gilt. Bei noch höheren Werten spielt, da der Tropfen als auf den

Unebenheiten gelagert betrachtet werden kann, die unter dem Tropfen befindliche Luft eine immer größere Rolle (Abb. 6.10c), sodass hier das Modell von CASSIE und BAXTER eine bessere Beschreibung liefert (Gl. 6.3.) Der beobachtete Winkel θ_C ergibt sich additiv aus den Kontaktwinkeln θ_i mit dem jeweiligen Untergrund i , multipliziert mit dessen jeweiligem Anteil ϕ_i an der benetzten Oberfläche.[190]

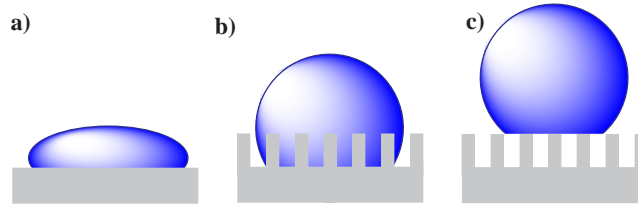


Abb. 6.10: Tropfen auf a) glatter Oberfläche (n. YOUNG) bzw. auf rauher Oberfläche nach b) WENZEL und c) CASSIE-BAXTER.

$$\cos \theta_C = \sum_i \phi_i \cos \theta_i \quad (6.3)$$

Unter der Annahme, dass lediglich ein Feststoff sowie Luft ($\theta = 180^\circ$) zugegen sind, vereinfacht sich Gl. 6.3 zu Gl. 6.4. Dies bedeutet, dass der beobachtete Kontaktwinkel lediglich eine Funktion des Oberflächenanteils des Feststoffs ist. Somit ist es für eine superhydrophobe Oberfläche notwendig, entweder den Anteil an Feststoff, der mit dem (benetzenden) Fluid in Berührung kommt, möglichst gering zu halten oder aber ein Material zu wählen, welches einen möglichst hohen Kontaktwinkel mit dem Fluid bildet.[184; 191] Zu beachten bleibt, dass beide Modelle nur eine einfache Beschreibung liefern, Ungleichgewichte, chemische und physikalische Heterogenitäten sowie die Art des Aufbringens eines Tropfens unberücksichtigt bleiben und so nur ein (mittlerer) Kontaktwinkel vorhergesagt wird.

$$\cos \theta_C = f(1 + \cos \theta) - 1 \quad (6.4)$$

c) Amphiphobe Oberflächen

Wie bereits vorgestellt, gibt es zahlreiche natürlich vorkommende aber auch mittlerweile synthetische Beispiele für superhydrophobe und damit mehr oder minder selbstreinigende Oberflächen.

Erreicht wird dieser Effekt in der Regel durch eine raue Oberflächenstruktur im Mikro- sowie Nanometerbereich und eine zusätzliche lipophile Modifizierung der Oberfläche. Neben Wasser finden jedoch auch viele andere Flüssigkeiten im täglichen Leben Verwendung, und so wird durch Benetzung der oleophil modifizierten Oberfläche mit einem Öl das superhydrophobe Verhalten stark eingeschränkt. Deshalb sind *amphiphobe* Oberflächen, d.h. zugleich hydrophob und lipophob, für viele praktische Anwendungen interessant, Beispiele hierzu sind in der Literatur jedoch bislang rar. Nach TSUJII *et al.* muss für den Erhalt einer hydrophoben Oberfläche die Oberflächenspannung γ_s des Substrats kleiner sein als ein Viertel der Oberflächenspannung der Flüssigkeit.[192] Da die Oberflächenspannung von z.B. Rapsöl 35 mN m^{-1} beträgt, liegt die kritische Oberflächenspannung des festen Substrats bei nur wenigen mN m^{-1} . [191] Zu den Substanzen mit den niedrigsten bekannten Oberflächenspannungen zählen perfluorierte Polymere (PTFE: 19 mN m^{-1}), sodass deren Einsatz für superoleophobe oder gar amphiphobe Oberflächen denkbar ist.

Das im Jahr 1998 vorgestellte erste Beispiel für superamphiphobes Verhalten stellte eine anodisch oxidierte Aluminiumoberfläche dar, die anschließend fluorophil modifiziert worden war.[193] Aber diese Methode wie auch der Einsatz von *aligned carbon nano tubes* – ACNTs – sind trotz ihrer guten Resultate aufgrund ökonomischer Aspekte kaum für den Masseneinsatz denkbar.[194] Im Jahr 2004 hingegen wurde von *Blends* aus PMMA und Polyurethanen mit einem perfluorierten Kettenende berichtet, deren Filme superamphiphobes Verhalten zeigen.[195] Abgesehen von der niedrigen Kratzfestigkeit solcher Filme stellt dies eine Methode dar, die die großtechnische Produktion zu geringen Kosten und mit wenig Energieaufwand erlaubt.[191]

6.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Ziel im Rahmen dieser Arbeit war es, (super)amphiphobe Oberflächen zu generieren, welche einfach herzustellen sind und darüber hinaus eine hohe Kratzfestigkeit aufweisen. Aus dem zuvor Beschriebenen ergibt sich, dass dazu eine hohe Rauigkeit der Oberfläche für die Hydrophobie essentiell ist, und eine fluorophile Modifizierung der Oberfläche zugleich die Oleophobie erhöhen sollte. Für das Ziel der amphiphoben Oberflächen wurden die eingangs erwähnten „Himbeerpartikel“ von D'ACUNZI *et al.* eingesetzt, um diese weiter fluorophil zu modifizieren. (Sämtliche Oberflächenuntersuchungen wurden in Kooperation mit der Gruppe von Dr. D. V. im AK B., MPIP durchgeführt.) Ähnlich dem bereits in Kap. 6.1 vorgestellten Terpolymer sollte auch hier

ein Agens Verwendung finden, welches zum einen Ankergruppen besitzt, um auf der Oberfläche der himbeerförmigen Partikel ausreichend starke Wechselwirkungen einzugehen, zum anderen aber auch ausreichend fluorophil ist, sodass olephobes Verhalten auftritt. Entsprechend der schon zuvor in Kap. 6.1.2 diskutierten Syntheseroute wurde daher das in Abbildung 6.11 gezeigte Polymer synthetisiert.

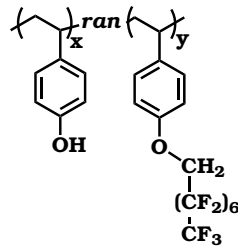


Abb. 6.11: Modifiziertes Poly(4-hydroxystyrol) zur fluorophilen Oberflächenmodifizierung der „Himbeerpartikel“.

In der Literatur wurden für die Veretherung von Poly(4-hydroxystyrol) mit einem Nonfluorbutylsulfonat des 1H,1H-Perfluorooctanol in Gegenwart von Cäsiumcarbonat in DMF Substitutionsgrade von bis zu 70 % berichtet.[33] Solch ein hoher prozentualer Anteil an fluorophilen Gruppen sollte genügen, um die Oberfläche der himbeerförmigen Partikel ausreichend lipophob zu gestalten. Außerdem sollten die noch freien Hydroxylgruppen als Ankergruppen auf der SiO₂-Oberfläche dienen. Entgegen der Literatur konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit selbst bei höheren Temperaturen, längeren Reaktionszeiten und höheren Überschüssen bzgl. des Perfluorierungsagens nur Substitutionsgrade von 20 % bzw. 30 % erreicht werden. Trotz eines relativ niedrigen Molekulargewichts von $\overline{M}_w = 9\,000 - 11\,000 \text{ g mol}^{-1}$ konnte die polymeranaloge Reaktion zu keinen hohen Umsätzen gebracht werden. Dies könnte durch Probleme bei der Löslichkeit des resultierenden Polymers oder eine mangelnde Zugänglichkeit der noch verbleibenden OH-Funktionen begründet werden. Eine Erhöhung der Acidität der OH-Gruppen durch die perfluorierten Seitengruppen und eine damit einhergehende verbesserte Reaktivität scheint nicht aufzutreten.

Die Experimente zur Gewinnung amphiphober Oberflächen sowie die Kontaktwinkelmessungen daran wurden in Kooperation mit Dr. D. Vollmer, MPI für Polymerforschung, durchgeführt. Als raues Substrat wurden dabei „leere“ himbeerförmige Partikel verwendet, d.h. der Polystyrolkern, umgeben von einer SiO₂-Partikelschicht, wurde binnen 3 h bei 500 °C durch Pyrolyse

entfernt. Im Gegensatz zu den gefüllten Spezies zeigten die hier resultierenden Partikel allerdings die Bildung recht inhomogener Filme an, und mit Wasser ergaben sich Kontaktwinkel von nur 146° . Die rauen SiO_2 -Partikel wurden in THF dispergiert und mit dem modifizierten Poly(4-hydroxystyrol), gelöst in THF, 2 h gerührt, mittels zweimaligen Zentrifugierens gereinigt und anschließend zu Filmen sedimentiert.

Kontaktwinkelmessungen mit den modifizierten Partikeln ergaben, dass diese kein superhydrophobes Verhalten aufwiesen; Tetradecan benetzte die Filmoberfläche sogar vollständig (s. Tab. 6.1 und Abbildung 6.12). Es lag daher die Vermutung nahe, dass die niedrigen Substitutionsgrade der Oberfläche kein ausreichend fluorophiles Verhalten verliehen. Der enorme Effekt des Substitutionsgrades wird anhand von Tabelle 6.1 deutlich: Eine Erhöhung von 20% auf 30% bewirkte eine Zunahme des Kontaktwinkels und damit hin zu superhydrophobem Verhalten von 10° . Ferner zeigten AFM-Aufnahmen der resultierenden Filme offenbar, dass auf der SiO_2 -Oberfläche Phasenabscheidung hin zu Tröpfchen unterschiedlicher Größe ($0,2\text{-}2\ \mu\text{m}$) auftrat. Demnach gingen die OH-Gruppen des Copolymers keine ausreichend starken Wechselwirkungen mit der Partikeloberfläche ein.

Tab. 6.1: Statische Kontaktwinkel α auf Filmen der modifizierten „Himbeerpartikel“.

x:y	$\alpha(\text{Wasser})$	$\alpha(\text{Tetradecan})$
20:80	$137^\circ \pm 8^\circ$	$<10^\circ$
30:70	$147^\circ \pm 2^\circ$	$<10^\circ$

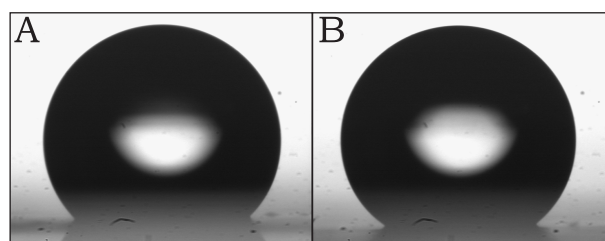


Abb. 6.12: Kontaktwinkelmessung: Wassertropfen auf Filmen der fluorophil modifizierten „Himbeerpartikel“. Copolymerzusammensetzung x:y=20:80 (A) und x:y=30:70 (B).

6.2.3 Zusammenfassung

In diesem Projekt sollten himbeerförmige SiO₂-Partikel mit rauer Oberfläche mit einem teilfluorierten Polymer auf Poly(4-hydroxystyrol)-Basis dahingehend modifiziert werden, dass die resultierenden Filme (super)amphiphobes Verhalten zeigen. Neben nur uneinheitlichen Filmen der reinen Partikel konnten keine hohen Substitutionsgrade des Polymers hin zu fluorophilem Verhalten erreicht werden, was sich in nur wenig zufriedenstellenden Kontaktwinkeln widerspiegelte. Des Weiteren zeigte sich eine gewisse Phasenseparation des Polymers auf der Oberfläche der Partikel, was darauf schließen ließ, dass die Ankergruppen keine ausreichend starke Wechselwirkung eingingen. So wurden mit Wasser Kontaktwinkel von unter 150° erhalten, und oleophobes Verhalten war gar nicht zu beobachten. Um zu besseren Resultaten zu gelangen, wären demnach vermutlich Polymere mit höherem Fluoranteil erstrebenswert sowie möglicherweise Ankergruppen aus Phosphonsäuren mit einer höheren Affinität zur Kieselgeloberfläche.

7 Zusammenfassung und Resümee

Die vorliegende Arbeit behandelt die Polymerisation in nicht-wässrigen perfluorierten Emulsionen unter Einsatz verschiedener Monomere, Katalysatoren und Polymerisationsmethoden zur Generierung von Polymerpartikeln verschiedenster Art. Ausgangspunkt der Untersuchungen waren die ursprünglich von NENOV *et al.* für die Synthese von Polyethylen- und Polypropylenpartikeln entwickelten perfluorierten Emulsionen (Kap. 1.4). Diese wurden hierin eingehenden kinetischen Studien unterworfen, und mithilfe der gewonnenen Erkenntnisse konnte der Anwendungsbereich dieser nicht-wässrigen Lösungsmittelsysteme im Rahmen dieser Arbeit entscheidend erweitert werden.

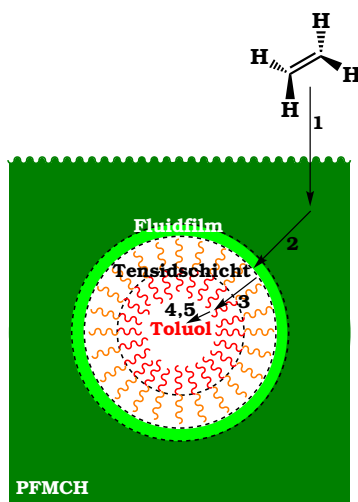


Abb. 7.1: Schematische Darstellung der einzelnen Abschnitte des „Wegs des Monomers“ aus dem Gasraum bis zur Insertion.

In einem ersten Schritt wurde der „Weg des Monomers“ aus der Gasphase bis hin zum aktiven Metallocen/MAO-Zentrum in verschiedene Abschnitte unterteilt (Abb. 7.1), die gesondert

untersucht wurden (Kap. 2.3). Dazu erfolgte zunächst die Ermittlung der notwendigen Rührgeschwindigkeit, um unabhängig von einer Begrenzung des Stoffübergangs von Ethylen aus der Gasphase in die fluide Phase zu sein. Darauffolgend konnte eine Standardprozedur entwickelt werden, die die für künftige kinetische Betrachtungen notwendige Reproduzierbarkeit garantierte. Experimente zur Temperaturabhängigkeit der Ethylenpolymerisation gaben Aufschluss über den Konzentrationsgradienten des Monomers in der kontinuierlichen Phase sowie der mittels hochmolekularer Blockcopolymerer stabilisierten Tröpfchen. Basierend auf dem Modell eines porösen Katalysatorkorns in der heterogenen Katalyse konnte gezeigt werden, dass dieses hinsichtlich der örtlichen Auflösung der Monomerkonzentration auf die verwendeten Emulsionen übertragbar ist (Abb. 7.2). In diesem Zusammenhang wurden die effektiven Aktivierungsenergien der Ethylen-Polymerisation bestimmt, und die beobachteten Induktionsperioden sowie Molekulargewichte stützten das entwickelte Bild. Weitere Experimente ohne dispergierte Phase gaben weiteren Aufschluss über den Ort der Polymerisation in perfluorierter Emulsion und die essentielle Rolle einer stabilisierten, dispergierten Phase.

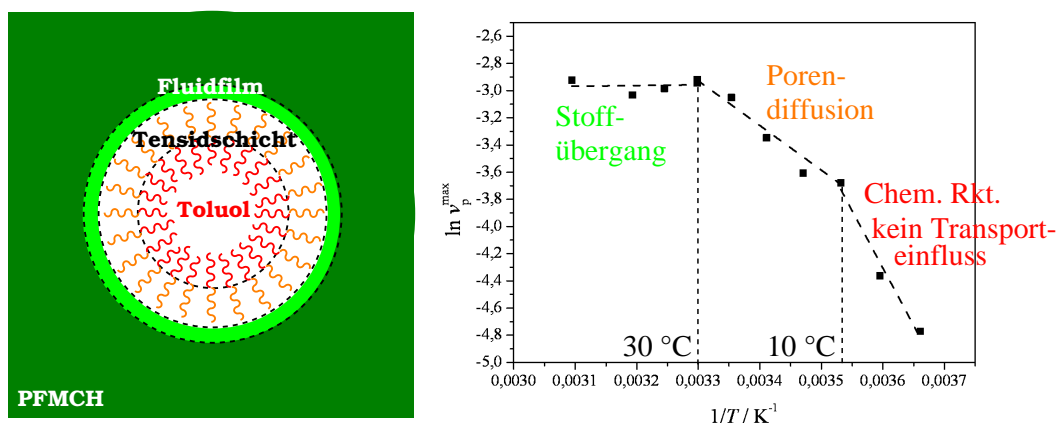


Abb. 7.2: Tröpfchenmodell in perfluorierter Emulsion sowie ARRHENIUS-Auftragung und Kennzeichnung der verschiedenen Bereiche des Transporteinflusses.

Als nächstes wurde im Rahmen dieser Arbeit die Synthese von Poly(ethylen-1-hexen)-Copolymeren in nicht-wässriger Emulsion untersucht (Kap. 2.4). Durch das Optimieren des Prozesses sowie unterschiedlicher Parameter wie Druck, Temperatur und Reaktionsdauer gelang die Synthese von E-H-Copolymeren verschiedenster Zusammensetzung. Anfängliche Probleme hinsichtlich der Emulsionsstabilität konnten durch mildere Reaktionsbedingungen gelöst werden.

Der Beweis für die erfolgreiche Synthese der E-H-Copolymere, z. T. mit Block-artigen Sequenzen, gelang mithilfe der Größenausschlusschromatographie sowie der ^{13}C NMR-Spektroskopie.

Neben der Homo- und Copolymerisation von Polyolefinen konnte weiter gezeigt werden, dass die heterogenen Fluide zum Aufbau komplexerer Morphologien wie Kern-Schale-Nanopartikeln genutzt werden können (Kap. 2.5). Dies gelang durch die Synthese von Kernen aus isotaktischem Polypropylen in perfluorierter Emulsion und anschließender Ummantelung mit Poly(*n*-butylacrylat) (Abb. 7.3 u. 7.4). Diese mittels NMR, GPC und DSC charakterisierten sowie anhand von REM-Aufnahmen visualisierten Partikel bieten eine Alternative zu bislang bestehenden Systemen auf der Basis von Poly(styrol) und Acrylaten.

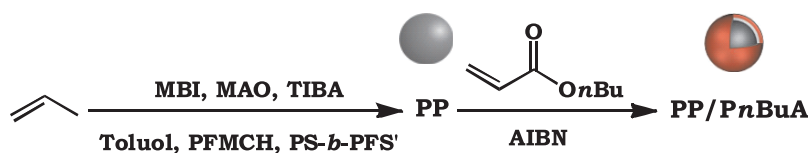


Abb. 7.3: Eintopf-Reaktion von Propylen und (*n*-Butylacrylat) in perfluorierter Emulsion.

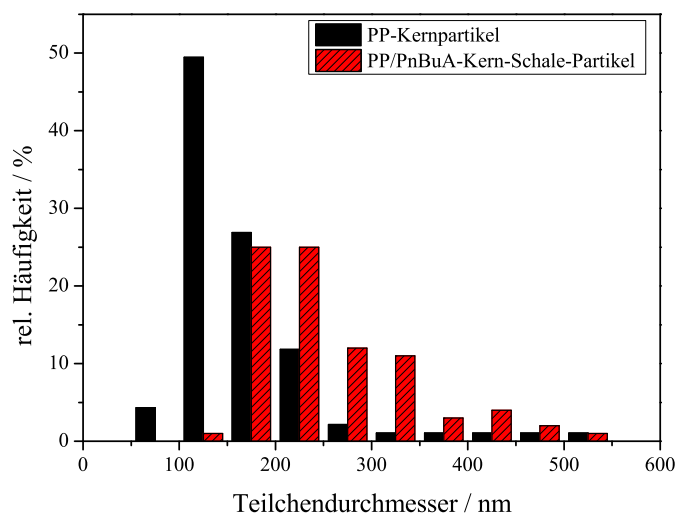


Abb. 7.4: Relative Größenverteilung der Partikeldurchmesser für die PP-Kerne sowie die PP/PnBuA-Systeme.

Während die inerten Emulsionen ursprünglich zur Metallocen-Katalyse entwickelt wurden, stellte die radikalische Olefinpolymerisation von Ethylen und Propylen bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck in Gegenwart freier Lithiumkationen, für welche ein nicht-koordinierendes Solvens essentiell ist, ein weiteres Projekt dieser Arbeit dar (Kap. 3). Basierend auf Literaturbekannten Verfahren wurden Polymerisationsversuche von Ethylen, Propylen und 1-Hexen in verschiedenen Lösungsmitteln unter unterschiedlichen Bedingungen unternommen, welche jedoch allesamt fehlschlagen. Neuere Erkenntnisse anderer Arbeitsgruppen parallel zu dieser Arbeit stellten die Belastbarkeit dieses neuen Verfahrens in Frage, was diesem Projekt die Arbeitsgrundlage entzog.

Neben diesen verschiedenen Methoden der Olefinpolymerisation lag der Fokus dieser Arbeit auch auf der Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten der perfluorierten Emulsionen auf andere Polymere und Polymerisationsmethoden (Kap. 4). So konnte gezeigt werden, dass auch der Zugang zu Dispersionen von Polymerpartikeln aus leitfähigen Materialien möglich ist, indem konjugierte Polymerpartikel mit Durchmessern von 70-100 nm mittels Cyclopolymerisation verschiedener α,ω -Diene in den heterophasigen Systemen gewonnen wurden (Abb.7.5).

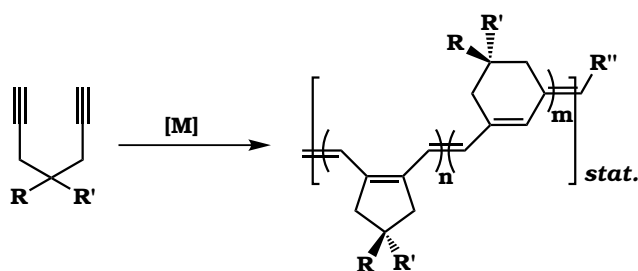


Abb. 7.5: Schematische Cyclopolymerisation von α,ω -Dienen.

Ferner war es von Interesse, in den inerten Öl/Öl-Emulsionen bioverträgliche und biologisch abbaubare Nanopartikel zu erzeugen, die später für die Applikation von Wirkstoffen eingesetzt werden können (Kap. 5). Dazu wurde ϵ -Caprolacton mittels Lanthan(III)isopropoxid in koordinativ-anionische Polymerisation umgesetzt. Im Zuge dieser erfolgreichen Synthese von Partikeln des Poly(ϵ -caprolacton)s wurden, um die Stabilität der perfluorierten Emulsionen unter Verwendung eines solch polaren Monomers zu erhöhen, mittels ATRP Poly(styrol)-*b*-Poly(methylmethacrylat)-Copolymere unterschiedlicher Zusammensetzung synthetisiert. Allerdings lieferten diese nur eine wenig zufriedenstellende Stabilität der perfluorierten Emulsionen mit polarer dispergierter Phase.

Während bei all den Projekten zur Erzeugung von Polymerpartikeln die perfluorierten Verbindungen lediglich als umgebende Matrix dienten, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit schlussendlich auch das Ziel verfolgt, die besonderen Eigenschaften perfluoriertes Verbindungen zu nutzen (Kap. 1.4). So wurden trifunktionelle Polymere auf der Basis von Poly(styrol) mit lipophilen und fluorophilen Gruppen sowie LEWIS-basischen Ankergruppen entwickelt, mithilfe derer Silber- und Kupferpartikel – gewonnen mittels Laserablation – dergestalt oberflächenmodifiziert werden konnten, dass sie keine Agglomeration zeigten und ein homogenes Einbetten in einer perfluorierte Matrix möglich war (Abb. 7.6). Deren antibakterielles Verhalten wurde an *E. coli* nachgewiesen (Kap. 6). Außerdem wurde die Möglichkeit lipophil/fluorophiler statistischer Copolymere zur Oberflächenmodifizierung rauer, himbeerförmiger SiO₂-Partikel untersucht, so dass diese (super)amphiphobes Verhalten zeigen sollten. Wegen unzureichend hoher Fluorgehalte der Copolymere sowie zu schwacher Ankergruppen auf der Substratoberfläche wurde jedoch kein amphiphobes Verhalten beobachtet.

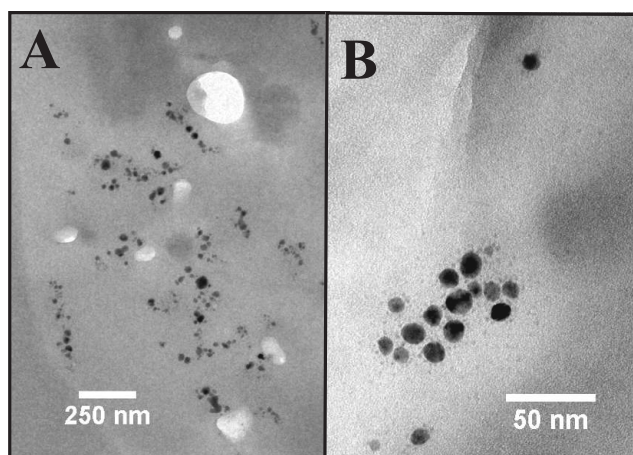


Abb. 7.6: TEM-Aufnahmen der in eine Poly(pentafluorstyrol)-Matrix eingebetteten Ag- (A) bzw. Cu-Partikel (B), welche zuvor entsprechend oberflächenmodifiziert wurden.

In der vorliegenden Arbeit konnte somit das Ziel, perfluorierte Emulsionen zur Generierung von Polymerpartikeln mit verschiedenen feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionen zu erzeugen, erreicht werden. Neben einer kinetischen Analyse der biphasischen Systeme gelang es, ein Modell zur Diffusion gasförmiger Monomere wie Ethylen zu entwickeln. Ferner wurden bspw. Metallocen-katalysiert Ethylen-1-Hexen-Copolymere synthetisiert, mittels Ruthenium-Katalysatoren konjugierte Polymere erhalten sowie Poly(ϵ -caprolacton)-Partikel anionisch in

perfluorierter Emulsion hergestellt. Diese Beispiele belegen die zahlreichen Möglichkeiten, in diesen aus einem perfluorierten Lösungsmittel und einem Kohlenwasserstoff bestehenden Emulsionen feuchtigkeitsempfindliche Polymerisationen durchzuführen, um zu Polymerlatices zu gelangen.

8 Experimenteller Teil

8.1 Materialien, Methoden und Analytik

8.1.1 Verwendete Chemikalien

Alle Experimente wurden, sofern erforderlich, unter Ausschluss von Wasser und Sauerstoff unter einer Inertgasatmosphäre aus Argon in Schlenkgefäßen bzw. in einer *GloveBox* durchgeführt. Glasgeräte hierfür wurden in einem Trockenschrank mehrere Stunden bei 120 °C vorgetrocknet und dann unter vermindertem Druck abgekühlt.

Zur Polyolefinsynthese wurden Ethylen 3.0 und Propylen 3.5 eingesetzt. Die Gase wurden zur weiteren Reinigung durch Trockentürme - gefüllt mit Molsieb 3Å - geleitet. Ferner fanden Toluol *extra dry* (<50 ppm H₂O), Methylaluminoxan von SigmaAldrich (MAO, 10 Gew.-% in Toluol) sowie Triisobutylaluminium (TIBA, 1 mol L⁻¹ in Hexan, SigmaAldrich) Anwendung; die Katalysatoren wurden von STREM CHEMICALS INC. bezogen bzw. von LYONDELLBASELL zur Verfügung gestellt.

Styrol, 2,3,4,5,6-Pentafluorstyrol, 1-Hexen und ε-Caprolacton wurden über Calciumhydrid bzw. Natrium getrocknet und unter Argon destilliert. Perfluormethylcyclohexan (PFMCH, 94 %, AlfaAesar) wurde zwei Tage über Calciumhydrid refluxiert und nach der Destillation mindestens 2 h mit Argon entgast. AIBN wurde zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Alle nicht aufgeführten Chemikalien wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt.

8.1.2 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatogramme wurden mithilfe von Systemen der Firma WATERS aufgezeichnet. Die Anlage mit *THF* als Elutionsmittel ($\dot{V} = 1 \text{ mL min}^{-1}$ bei 20 °C) bestand aus einer

HPLC-Pumpe (WATERS 515) sowie einem UV- und einem RI-Detektor der Firma SOMA bzw. ERC. Als Säulenmaterial wurde vernetztes PS in drei hintereinander geschalteten Säulen mit Porengrößen von 500 \AA , 10^5 \AA und 10^6 \AA verwendet. Die Anlage mit *1,2,4-Trichlorbenzol* als Elutionsmittel ($\dot{V} = 1 \text{ mL min}^{-1}$ bei $135 \text{ }^\circ\text{C}$) bestand aus einer HPLC-Pumpe (WATERS Alliance 2000) sowie einem RI-Detektor. Als Säulenmaterial wurde vernetztes PS mit einer Porengröße von 10^7 \AA verwendet. Die THF-Proben wurden vor der Messung durch einen PTFE-Filter (Porendurchmesser $d_{\text{Pore}} = 0,2 \text{ }\mu\text{m}$) filtriert. Die Kalibrierung der Anlagen erfolgte mit PS-Standards; interne Standards fanden keine Verwendung.

8.1.3 NMR-Spektroskopie

Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen erfolgten an *Avance* Spektrometern (250 MHz, 300 MHz und 500 MHz) der Firma BRUKER, Karlsruhe, bei 298,5 K bzw. 393,3 K. Die chemischen Verschiebungen δ sind als ppm (Parts per Million, 10^{-6}) angegeben und auf das jeweilige Signal des deuterierten Lösungsmittels als interner Standard referenziert; [196] positives Vorzeichen steht für Tieffeldverschiebung.

Zur Aufnahme der Breitband- ^1H -entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren der Polyolefin-Proben wurden ca. 25 mg Substanz bei $125 \text{ }^\circ\text{C}$ in 1 mL Solvens (1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 und 1,2,4-Trichlorbenzol (1:2)) gelöst, mit 1 Gew.-% Relaxationsbeschleuniger $\text{Cr}(\text{acac})_3$ versetzt und anschließend an einem BRUKER Avance 500 MHz bei 393 K ($120 \text{ }^\circ\text{C}$, 125 MHz) für 8 h mit einer Pulsverzögerung von 20 s charakterisiert.

8.1.4 Massenspektrometrie

Die FD-Massenspektren wurden an einem Spektrometer „ZAB 2-SE-FPD“ der Firma VG Instruments gemessen.

8.1.5 Lichtstreuung

DLS an den Partikeldispersionen zur Laserablation erfolgte mithilfe eines ALV 5000-Korrelators und eines ALV-SP81-Goniometers - Laser: Krypton-Ionen-Laser m. $647,1 \text{ nm}$ (Spectra Physics Model Kr 2025) - Avalanche Photodiode Module.

8.1.6 Elektronenmikroskopie

Die Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie wurden an einem Gerät der Firma ZEISS, Typ Gemini 1530 mit einer Beschleunigungsspannung von 0,5-3 kV durchgeführt. Experimente zur Transmissionselektronenmikroskopie erfolgten an einem Technai F20 Mikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV im *Brightfield*-Modus.

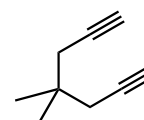
8.1.7 Thermische Analyse (DSC/TGA)

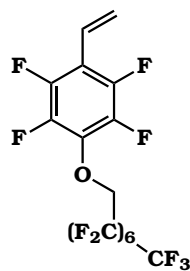
Die thermischen Analysen erfolgten mittels *Differential Scanning Calorimetry* auf Geräten der Firma Mettler (DSC-30 bzw. DSC-822). Thermogravimetrische Analysen wurden auf einem Mettler TGA-851 durchgeführt. Die Charakterisierung erfolgte mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} unter einer Stickstoffatmosphäre in einem Temperaturbereich von 173 K bis 373 K (DSC) bzw. 298 K bis 1273 K (TGA). Aus der DSC wurde jeweils nur der zweite Heizlauf verwendet.

8.2 Synthesen

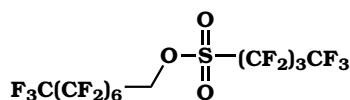
8.2.1 Monomere und niedermolekulare Verbindungen

4,4-Dimethylhepta-1,6-diin wurde entsprechend literaturbekannter Synthesen hergestellt;^[139–141] die erhaltenen analytischen Daten der Zielverbindung stimmen mit den anderweitig publizierten überein. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz, 293 K): $\delta = 2.25$ (d, $J = 2,5 \text{ Hz}$, 4H, CH_2), 2.00 (t, $J = 2,0 \text{ Hz}$, 2H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 1.07 (s, 6H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 293 K): $\delta = 81.99$ ($\text{CH}_2 \text{ C}\equiv\text{CH}$), 70.40 ($\equiv \text{CH}$), 33.76 (CH_2), 30.98 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 26.34 (CH_3); m/z: exp. 120,0. ber. (C_9H_{12}) 120,1.



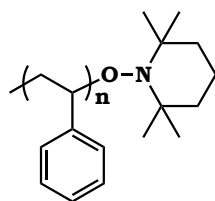


2,3,5,6-Tetrafluor-4-((1H,1H-perfluorooctyl)oxy)styrol: In Anlehnung an [197] wurde 1H,1H-Perfluorooctanol (5×10^{-3} mol, 2,0 g) in 3 mL THF gelöst, tropfenweise bei 0°C zu einer Dispersion von Natrium-Stückchen (5×10^{-3} mol, 0,12 g) gegeben und über Nacht gerührt. Nach der Zugabe weiterer 10 mL THF wurde bei 0°C 2,3,4,5,6-Pentafluorstyrol ($5,5 \times 10^{-3}$ mol, 0,75 mL) tropfenweise zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde für 24 h zum Rückfluss erhitzt. Dann wurde mit 100 mL Eiswasser versetzt, ausgeethert (3×100 mL), mit MgSO_4 getrocknet, abfiltriert, der Ether entfernt und der Rückstand nach Rühren über CaH_2 für 24 h bei 94°C und 1,3 mbar destilliert. Ausbeute: 55 %. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{F}_6$) stimmt mit [197] überein; m/z : exp. 574,5. ber. ($\text{C}_{16}\text{H}_5\text{F}_{19}\text{O}$) 574,2.

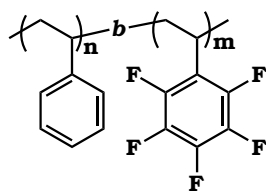


1H,1H-Perfluorooctylperfluorbutyl-1-sulfonat: Synthese gem. [33]. Davon abweichende spektroskopische Daten: $^1\text{H NMR}$ (Aceton- d_6 , 250 MHz, 293 K): $\delta = 5.60$ (t, $J = 5, 6$ Hz, 2H, OCH_2CF_2).

8.2.2 Poly(styrol)-*b*-poly(pentafluorstyrol) und dessen Modifizierung



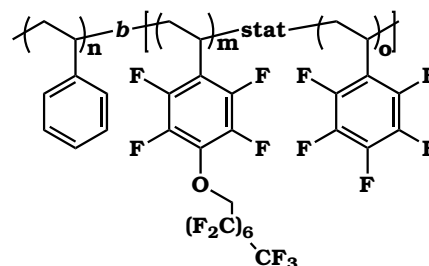
Polystyrol: Entsprechend [34] wurde für einen typischen Ansatz Styrol ($1,92 \times 10^{-1}$ mol, 20,0 g) in einem ausgeheizten Schlenkrohr mit AIBN ($4,81 \times 10^{-4}$ mol, 79 mg) und TEMPO ($8,66 \times 10^{-4}$ mol, 135 mg) unter Argon vereint, und das Reaktionsgemisch wurde nach dreimaligem Entgasen bei 125°C für 12 h zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit THF verdünnt, zweimal in Methanol gefällt und der erhaltene weiße Niederschlag unter vermindertem Druck über Nacht getrocknet. GPC (THF gg. PS-Standard): $\bar{M}_n = 8000 \text{ g mol}^{-1}$, $\bar{M}_w = 10000 \text{ g mol}^{-1}$, $\text{PDI} = 1,2$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz, 293 K): $\delta = 6.19-7.23$ (b, 5H, Phenyl), 1.18-2.34 (b, 3H, Rückgrat).



*Polystyrol-*b*-poly(pentafluorstyrol)*: Entsprechend [34] wurde in einem typischen Ansatz Polystyrol ($2,5 \times 10^{-4}$ mol, 2,0 g $M_n = 8000 \text{ g mol}^{-1}$) mit einer TEMPO-Endgruppe mit 2,3,4,5,6-Pentafluorstyrol (0,1 mol, 19,4 g) in einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Argon vereint, und das Reaktionsgemisch wurde nach dreimaligem Entgasen bei 125°C für fünf Tage zur Reaktion gebracht. Nach

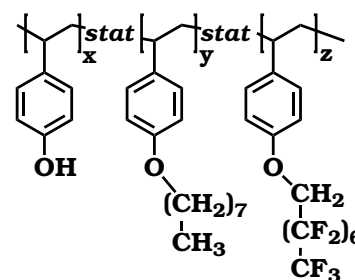
dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit THF verdünnt, zweimal in Methanol gefällt und der erhaltene weiße Niederschlag unter vermindertem Druck über Nacht getrocknet. GPC (THF gg. PS-Standard): $\overline{M}_n = 15\,000\text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1,2. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz, 293 K): $\delta = 6.19\text{--}7.23$ (b, 5H, Phenyl), 1.21–2.94 (b, (3 + x)H, Rückgrat).

Modifiziertes Poly(styrol)-b-poly(pentafluorstyrol): In einem typischen Ansatz wurde 1H,1H-Perfluoroctanol ($1,01 \times 10^{-4}$ mol, 40,5 g) in einem ausgeheizten Schlenkkolben in 30 mL THF vorgelegt, auf -78°C gekühlt und tropfenweise mit *sec*-Butyllithium ($9,91 \times 10^{-2}$ mol, 70,8 mL, 1,6 M) versetzt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, tropfenweise zu PS-*b*-PFS ($8,5\text{ g PS}_{80}\text{-}b\text{-PFS}_{80}$ in 50 mL THF) gegeben und bei 50°C für fünf Tage zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde zweimal in Methanol gefällt, und der erhaltene weiße Niederschlag wurde unter vermindertem Druck über Nacht getrocknet. 30–40 % Substitutionsgrad in *para*-Position. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz, 293 K): $\delta = 6.19\text{--}7.23$ (b, 5H, Phenyl), 4.47 (b, $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 1.18–2.34 (b, (3 + x)H, Rückgrat).



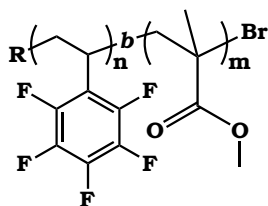
8.2.3 Modifizierung von Poly(4-hydroxystyrol)

In Anlehnung an [33] wurden Poly(4-hydroxystyrol) ($\overline{M}_w = 9\,000\text{--}11\,000\text{ g mol}^{-1}$, PDI = 3; "Polysciences Inc. Warrington, PA", Artikelnummer 18979; 1,27 g; $10,6 \times 10^{-3}$ mol OH-Gruppen) und 1H,1H-Perfluorooctylperfluorbutyl-1-sulfonat ($2,9 \times 10^{-3}$ mol, 2,0 g) in 5 mL DMF vereint, 10 min mittels eines Argon-Stroms entgast, mit Cäsiumcarbonat ($3,2 \times 10^{-3}$ mol, 1,04 g, dispergiert in 5 mL DMF) versetzt und bei 70°C für 20 h zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch in wässrige Salzsäure (0,1 M, 100 mL) gegeben und die wässrige Lösung mit Dichlormethan/Ethylacetat extrahiert ($3 \times 200\text{ mL}$). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser ($3 \times 100\text{ mL}$) und gesättigter Kochsalzlösung ($1 \times 100\text{ mL}$) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt (Substitutionsgrad: 15 %, Ausbeute 2,2 g).



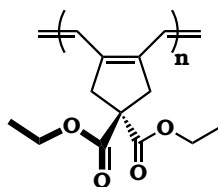
Das zuvor erhaltene Polymer (1,00 g) und 1-Bromooctan (0,70 g, $3,61 \times 10^{-3}$ mol) wurden in Anlehnung an [33] in DMF/PFMCH (4:1; 25 mL) vorgelegt, und durch die Lösung wurde 30 min Argon geleitet. Dann wurde Kaliumcarbonat (2,0 g, $14,44 \times 10^{-3}$ mol) hinzugefügt und für 100 h bei 65°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch in wässrige Salzsäure (0,1 M, 200 mL) gegeben, mit Dichlormethan/Ethylacetat extrahiert (3×200 mL) und die so erhaltene organische Phase mit Wasser (3×100 mL) und gesättigter Kochsalzlösung (1×100 mL) gewaschen. Alle flüchtigen Bestandteile wurden entfernt, und Trocknen am Hochvakuum lieferte ein braunes Öl. (Substitutionsgrad: 50%; Ausbeute 500 mg). Spektroskopische Daten s. [33].

8.2.4 Poly(pentafluorstyrol)-*b*-poly(methylmethacrylat)



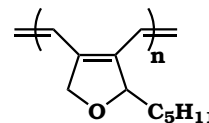
Poly(pentafluorstyrol) mit Br-Endgruppe mittels ATRP wurde entsprechend der Vorschrift von JANKOVA ([159]) hergestellt. Die Synthese der PFS-*b*-PMMA folgte einer Vorschrift von BUCHOLZ ([158]), wobei lediglich die Reaktionszeiten und Temperaturen entsprechend Tabelle 5.2 verlängert bzw. erhöht wurden.

8.2.5 Konjugierte Polymere und Metathese

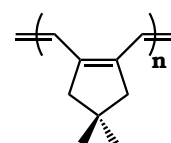


Poly(M1): Zu einer Emulsion aus 3 mL PFMCH und 25 mg PS-*b*-PFS'-Tensid wurde eine toluolische Lösung des Monomers **M1** (Diethyldipropargylmalonat ($8,47 \times 10^{-4}$ mol, 200 mg in 0,15 mL Toluol) gegeben, und nach 5 min Homogenisieren im Ultraschallbad sowie Temperieren auf 30°C erfolgte die Zugabe von **I2** ($8,47 \times 10^{-6}$ mol, 6,6 mg in 0,05 mL Toluol) unter heftigem Rühren. Nach der Reaktion über Nacht wurde mit Dichlormethan verdünnt, in *n*-Pentan gefällt, der erhaltene Niederschlag abgenutscht und am Hochvakuum getrocknet. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den aus der Literatur bekannten überein.

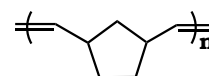
Poly(M2): Zu einer Emulsion aus 3 mL PFMCH und 25 mg PS-*b*-PFS'-Tensid wurde das Monomer **M2** ($1,0 \times 10^{-3}$ mol, 164 mg) gegeben, und nach 10 min Homogenisieren im Ultraschallbad sowie Temperieren auf 30 °C erfolgte die Zugabe von **I2** ($1,0 \times 10^{-5}$ mol, 8,4 mg in 0,1 mL Toluol) unter heftigem Rühren. Nach der Reaktion über Nacht wurde mit Dichlormethan verdünnt, in *n*-Pentan gefällt, der erhaltene Niederschlag abgenutscht und am Hochvakuum getrocknet. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den aus der Literatur bekannten überein.



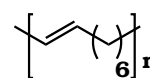
Poly(M4): Zu einer Emulsion aus 3 mL PFMCH und 5 mg PS-*b*-PFS'-Tensid wurde das Monomer **M4** ($6,2 \times 10^{-4}$ mol, 75 mg) gegeben, und nach 10 min Homogenisieren im Ultraschallbad sowie Temperieren auf 50 °C erfolgte die Zugabe von **I4** ($4,2 \times 10^{-6}$ mol, 2,7 mg in 0,1 mL Toluol) unter heftigem Rühren. Nach der Reaktion über Nacht wurde in Methanol gefällt, der erhaltene Niederschlag abgenutscht und am Hochvakuum getrocknet. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den aus der Literatur bekannten überein.



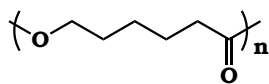
Poly(norbornen): Eine Emulsion aus 5 mL PFMCH, 5 mg PS-*b*-PFS'-Tensid und 75 mg Norbornen ($8,0 \times 10^{-4}$ mol) wurde nach 10 min Homogenisieren in einem Ultraschallbad für 50 Minuten auf 55 °C temperiert, bevor eine toluolische Lösung GRUBBS 2nd Generation-Katalysator (5,0 mg in 0,1 mL Toluol, $5,9 \times 10^{-6}$ mol) zugegeben wurde. Fällung in Methanol lieferte nach 24 h das polymere Produkt; die spektroskopischen Daten waren in Übereinstimmung mit literaturbekannten Daten.



Poly(1,9-Decadien): 5 mL PFMCH und 40 mg PS-*b*-PFS'-Tensid wurden in einem Rollrandglas für wenige Sekunden auf 65 °C erhitzt, für 10 s mit einem Ultraschallfinger behandelt, mit 0,15 mL Toluol versetzt, homogenisiert und nach Zugabe von 1,9-Decadien (125 mg, $9,0 \times 10^{-4}$ mol) wiederum homogenisiert. Nach dem Überführen in ein 10 mL-Schlenkrohr wurde unter Argon eine toluolische Lösung GRUBBS 2nd Generation-Katalysator (8 mg in 0,15 mL Toluol, $9,0 \times 10^{-6}$ mol) zugegeben. Reaktion bei 45 °C für 22 h lieferte das Produkt in partikulärer Form. $\bar{M}_n = 8100 \text{ g mol}^{-1}$ ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,2$) in TCB gg. PS-Standard.



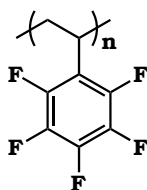
8.2.6 Poly(ϵ -caprolacton)



PFMCH (25 mL) und PS-*b*-PFS'-Tensid (75 mg) wurden in einem ausgeheizten 50 mL-Schlenkrohr vereint, für 1 h mittels eines Argonstroms entgast und nach 5 min im Ultraschallbad mit Toluol (1,3 mL) und CL ($0,16 \text{ mL}$, $1,53 \times 10^{-3} \text{ mol}$) versetzt.

Nach weiteren 10 min Ultraschallbad wurde eine toluolische Lösung des Initiators $\text{La}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ (3 mg, $9,46 \times 10^{-7} \text{ mol}$) zugegeben und bei Raumtemperatur für zwei Stunden gerührt. *Drop casting* aus der Emulsion lieferte die in Abbildung 5.3 gezeigten Partikel.

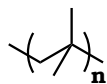
8.2.7 Poly(pentafluorstyrol)



Poly(pentafluorstyrol) wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von PRYOR und HUANG synthetisiert:[183] 2,3,4,5,6-Pentafluorstyrol ($7,26 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 1 mL) und AIBN ($1,77 \times 10^{-5} \text{ mol}$, 2,9 mg) wurden in einem Schlenkrohr vereint, mit 1 mL THF versetzt, für 15 min mittels eines Argon-Stroms entgast und dann bei 60°C für 4,5 h zur Reaktion gebracht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde zweimal in

Methanol gefällt und der erhaltene weiße Niederschlag unter vermindertem Druck über Nacht getrocknet (80 mg). GPC (THF gg. PS-Standard): $\overline{M}_n = 65\,000 \text{ g mol}^{-1}$, $\overline{M}_w = 100\,000 \text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1,6.

8.2.8 Polyisobutylen (PIB)



$\text{LiCB}_{11}\text{Me}_{12}$ wurde entsprechend der Literatur [198] gereinigt bzw. nach erfolgter Polymerisation regeneriert, Sulfolan (99 %) und DTBP wurde wie vom Hersteller erhalten eingesetzt. Toluol wurde über Natrium getrocknet und in einem Rollrandglas über Molekularsieb aufbewahrt. In einem typischen Experiment wurde ein 10 mL Rundkolben mit 15 cm langem Hals,

NS14,5, Teflon-Hahn mit Schlaucholive und PFTE-ummanteltem Magnetrührstäbchen über Nacht bei 100°C getrocknet und mit 70 mg $\text{LiCB}_{11}\text{Me}_{12}$ sowie 0,7 mL Toluol befüllt (kein Schutzgas verwendet). Dann wurden 70 mg DTBP sowie die entsprechende Menge Sulfolan (Tab. 3.1,

S. 91) zugegeben, es wurde ein 1 L-Gasreservoir auf den Kolben gesetzt, die Lösung wurde mittels flüssigem Stickstoff eingefroren, und der Kolben wurde evakuiert. Anschließend wurde mit Isobutylene 3.0, mittels Molekularsieb getrocknet, befüllt, und für 24 h wurde das Reaktionsgemisch bei 80-90 °C Ölbadtemperatur zur Reaktion gebracht. Währenddessen wurde stündlich der IB-Druck wieder auf 1 bar gebracht. Nach dem Abkühlen wurde mit 10 mL Methanol versetzt, und alle flüchtigen Bestandteile wurden entfernt. Anschließend wurde mit *n*-Hexan extrahiert (3 × 10 mL bei 55 °C für 5 min). Vereinigen der Fraktionen und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile lieferte ein braunes Öl (Ausbeuten u. analytische Daten: Kap. 3).

8.3 Olefinpolymerisation im Autoklaven

8.3.1 Aufbau

Sämtliche Ethylen- und Propylenpolymerisationen wurden in einem temperierbaren Laborrührautoklaven der Firma BÜCHI GLAS USTER (CH) durchgeführt; das zugehörige Fließschema ist in Abbildung 8.1 gezeigt. Als Rührgefäß wurden zylindrische, doppelwandige Rundbodengefäße aus Borosilicatglas mit einem Nennvolumen von 250 mL bzw. 500 mL eingesetzt; werksseitige Druckprüfung bis 12 bar. Die Durchmischung erfolgte mithilfe eines gläsernen Schrägblattrührers an einer Edelstahlrührwelle und Rührwerk mit Magnetkupplung (stufenlos regulierbares Differentialgetriebe am Elektromotor).

Eine Thermostatisierung des Reaktors sowie der aus Edelstahl gefertigten Reaktordeckelplatte erfolgte über einen Kryostaten der Firma Lauda (Typ RC6 CS) mit vollentsalztem Wasser. Ein Pt100-Widerstandsthermometer wurde zur Messung der Temperatur im Reaktorinneren eingesetzt. Der Druck des Reaktorinnenraumes sowie die Temperatur wurden elektronisch aufgezeichnet. Die Monomergas-Zufuhr wurde über thermische Massendurchflussmesser der Firma BROOKS (Typ 5850 TRC, Brooks Instrument B. V., Veenendaal, Holland) detektiert und ebenfalls aufgezeichnet; die Messbereiche waren 0-100, 0-1000, 0-5000 mL min⁻¹.

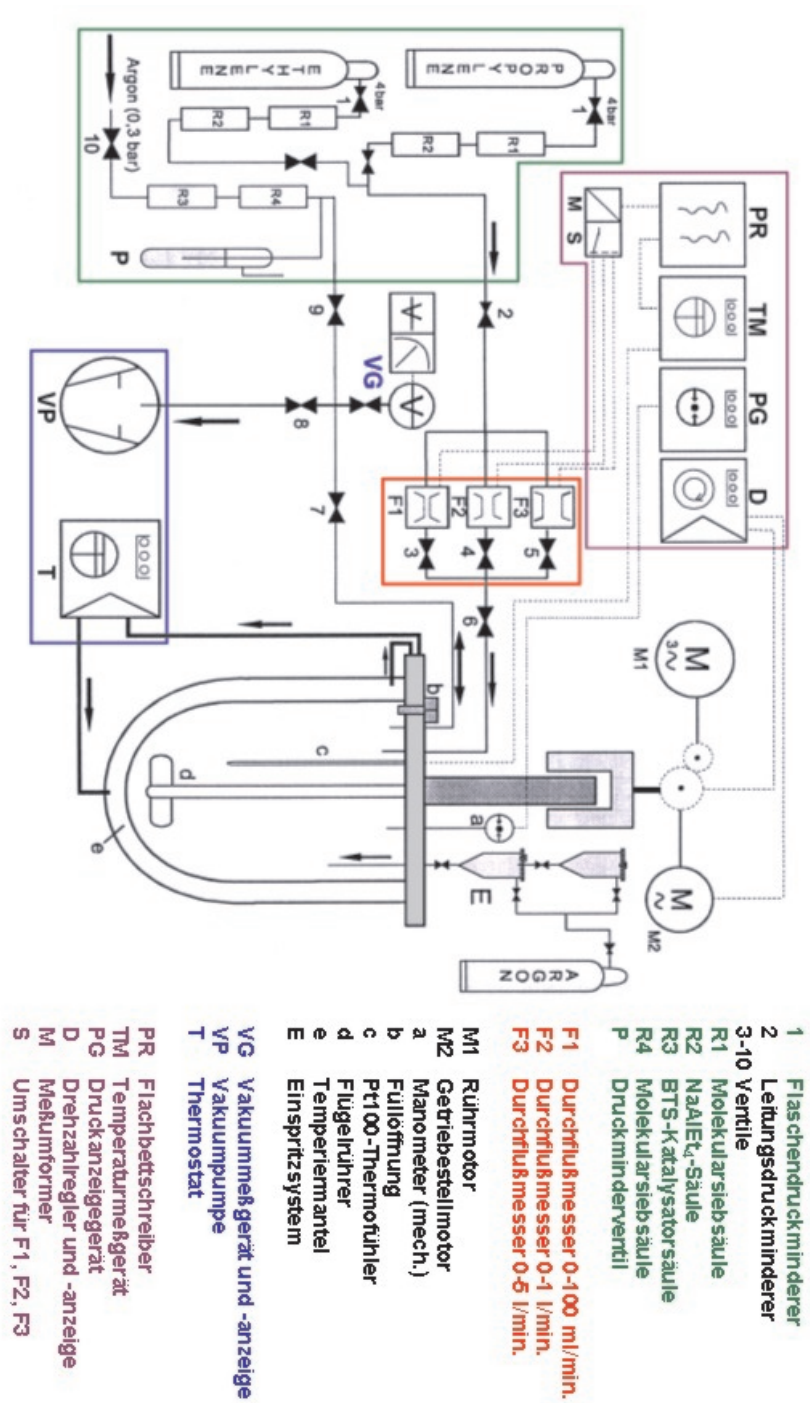


Abb. 8.1: Fließschema Autoklav.[104]

8.3.2 Zur Rührgeschwindigkeit

In einem ausgeheizten 250 mL-Schlenkkolben wurden 250 mg PS-*b*-PFS' vorgelegt, 15 min im HV getrocknet und mit 200 mL PFMCH versetzt. Nach 2 min Homogenisieren mit einem Ultraschallfinger wurden 10 mL Toluol, 2 mL TIBA-Lösung und 5 mL MAO-Lösung, gefolgt von jeweils 2 min Ultraschalleintrag, zugegeben, und die Emulsion wurde unter Argon-Gegenstrom in den für 3 h bei 50 °C unter vermindertem Druck ausgeheizten 500 mL-Autoklaven übergeführt. Es wurde die entsprechende Rührgeschwindigkeit eingestellt, die Reaktionslösung wurde auf 55 °C temperiert und mit Ethylen bis zum Erreichen eines Druckes von 2 bar gesättigt. 2 mL einer toluolischen MBI-Lösung (1 mg mL⁻¹) wurden mit 1 mL MAO-Lösung versetzt und nach 15 min bei 8 bar Argondruck in den Reaktor injiziert; 5 mL PFMCH dienten zum Spülen der Injektionskammer. Die Reaktion wurde nach 180 s durch Ablassen des Monomergases sowie Zugabe von Methanol abgebrochen, und Entfernen sämtlicher flüchtiger Bestandteile unter vermindertem Druck lieferte das Produkt.

8.3.3 Zur Metallocenaktivierung

Experimente a und b aus Abb. 2.11, S. 32: In einem ausgeheizten 250 mL-Schlenkkolben wurden 250 mg PS-*b*-PFS' vorgelegt, 15 min im HV getrocknet und mit 200 mL PFMCH versetzt. Nach 20 min Rühren mit 1 000 min⁻¹ (Glasrührfisch) wurden 10 mL Toluol sowie, nach weiteren 40 min Rühren, 2 mL TIBA-Lösung zugegeben. Die Emulsion wurde mithilfe eines Ultraschallfingers für jeweils 40 s homogenisiert und anschließend unter Argon-Gegenstrom in den für 3 h bei 50 °C unter vermindertem Druck ausgeheizten 500 mL-Autoklaven übergeführt. Bei einer Rührdrehzahl von 300 min⁻¹ wurde die Reaktionslösung auf 55 °C temperiert und mit Ethylen bis zum Erreichen eines Druckes von 2 bar gesättigt. Zur Voraktivierung wurden 2 mL einer toluolischen MBI-Lösung (1 mg mL⁻¹) mit 5 mL MAO-Lösung versetzt und nach 15 min bei 8 bar Argondruck in den Reaktor injiziert; 5 mL PFMCH dienten zum Spülen der Injektionskammer. Die Reaktion wurde nach 180 s durch Ablassen des Monomergases sowie Zugabe von Methanol abgebrochen, und Entfernen sämtlicher flüchtiger Bestandteile unter vermindertem Druck lieferte das Produkt.

Experimente c und d aus Abb. 2.11, S. 32: In einem ausgeheizten 250 mL-Schlenkkolben wurden 250 mg PS-*b*-PFS' vorgelegt, 15 min im HV getrocknet und mit 200 mL PFMCH versetzt. Nach 20 min Rühren mit $1\,000\text{ min}^{-1}$ (Glasrührfisch) wurden 10 mL Toluol sowie, nach weiteren 40 min Rühren, 2 mL TIBA-Lösung und 5 mL MAO-Lösung zugegeben. Die Emulsion wurde mithilfe eines Ultraschallfingers für jeweils 40 s homogenisiert und anschließend unter Argon-Gegenstrom in den für 3 h bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter vermindertem Druck ausgeheizten 500 mL-Autoklaven übergeführt. Bei einer Rührdrehzahl von 300 min^{-1} wurde die Reaktionslösung auf $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperiert und mit Ethylen bis zum Erreichen eines Druckes von 2 bar gesättigt. Anschließend wurden 2 mL einer toluolischen MBI-Dispersion (1 mg mL^{-1}) bei 8 bar Argondruck in den Reaktor injiziert; 5 mL PFMCH dienten zum Spülen der Injektionskammer. Die Reaktion wurde durch Ablassen des Monomergases sowie Zugabe von Methanol abgebrochen, und Entfernen sämtlicher flüchtiger Bestandteile unter vermindertem Druck lieferte das Produkt.

8.3.4 Zur Temperaturabhängigkeit

In einem ausgeheizten 250 mL-Schlenkkolben mit Glasrührfisch wurden 125 mg PS-*b*-PFS' vorgelegt, 15 min im HV getrocknet und mit 100 mL PFMCH versetzt. Nach 20 min Rühren mit $1\,000\text{ min}^{-1}$ wurden 5 mL Toluol sowie, nach weiteren 40 min Rühren, 1 mL TIBA-Lösung zugegeben. Die Emulsion wurde anschließend unter Argon-Gegenstrom in den für 3 h bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter vermindertem Druck ausgeheizten 250 mL-Autoklaven übergeführt und bei einer Rührdrehzahl von $1\,400\text{ min}^{-1}$ auf die entsprechende Temperatur gebracht. Nach dem Ablassen des Argonüberdrucks wurde mit Ethylen bis zum Erreichen eines Druckes von 2 bar gesättigt. Zur Voraktivierung wurde 1 mL einer toluolischen MBI-Lösung (1 mg mL^{-1}) mit 2,5 mL MAO-Lösung versetzt und nach 15 min bei 8 bar Argondruck in den Reaktor injiziert; 2,5 mL PFMCH dienten zum Spülen der Injektionskammer. Die Reaktion wurde nach 10 min durch Ablassen des Monomergases sowie Zugabe von Methanol abgebrochen, und Entfernen sämtlicher flüchtiger Bestandteile unter vermindertem Druck lieferte das Produkt.

8.3.5 Experimente zu Kap. 2.3.3c

Variante 1 aus Tab. 2.4, S. 48: s. Kap. 8.3.4

Variante 2 aus Tab. 2.4, S. 48: In einem ausgeheizten 250 mL-Schlenkkolben mit Glasrührfisch wurden 100 mL PFMCH vorgelegt, mit 1 mL TIBA-Lösung versetzt anschließend unter Argon-Gegenstrom in den für 3 h bei 50 °C unter vermindertem Druck ausgeheizten 250 mL-Autoklaven übergeführt; die Lösung wird bei einer Rührdrehzahl von 1 400 min⁻¹ auf 25 °C temperiert. Nach dem Ablassen des Argonüberdrucks wurde mit Ethylen bis zum Erreichen eines Druckes von 2 bar gesättigt. Zur Voraktivierung wurde 1 mL einer toluolischen MBI-Lösung (1 mg mL⁻¹) mit 2,5 mL MAO-Lösung versetzt und nach 15 min bei 8 bar Argondruck in den Reaktor injiziert; 2,5 mL PFMCH dienen zum Spülen der Injektionskammer. Die Reaktion wurde nach 5 min durch Ablassen des Monomergases sowie Zugabe von Methanol abgebrochen, und Entfernen sämtlicher flüchtiger Bestandteile unter vermindertem Druck lieferte das Produkt.

Variante 3 aus Tab. 2.4, S. 48: In einem ausgeheizten 250 mL-Schlenkkolben mit Glasrührfisch wurden 125 mg PS-*b*-PFS' vorgelegt, 15 min im HV getrocknet und mit 100 mL PFMCH versetzt. Nach 60 min Rühren mit 1 000 min⁻¹ wurden 1 mL TIBA-Lösung zugegeben. Die Emulsion wurde anschließend unter Argon-Gegenstrom in den für 3 h bei 50 °C unter vermindertem Druck ausgeheizten 500 mL-Autoklaven übergeführt und bei einer Rührdrehzahl von 1 400 min⁻¹ auf 25 °C temperiert. Nach dem Ablassen des Argonüberdrucks wurde mit Ethylen bis zum Erreichen eines Druckes von 2 bar gesättigt. Zur Voraktivierung wurde 1 mL einer toluolischen MBI-Lösung (1 mg mL⁻¹) mit 2,5 mL MAO-Lösung versetzt und nach 15 min bei 8 bar Argondruck in den Reaktor injiziert; 2,5 mL PFMCH dienen zum Spülen der Injektionskammer. Die Reaktion wurde nach 5 min durch Ablassen des Monomergases sowie Zugabe von Methanol abgebrochen, und Entfernen sämtlicher flüchtiger Bestandteile unter vermindertem Druck lieferte das Produkt.

8.3.6 Copolymerisationen

In einem ausgeheizten 250 mL-Schlenkkolben mit Glasrührfisch wurden 125 mg PS-*b*-PFS' vorgelegt, 15 min im HV getrocknet und mit 100 mL PFMCH versetzt. Nach 20 min Rühren mit 1 000 min⁻¹ wurden 5 mL Toluol, nach weiteren 20 min die eine definierte Menge 1-Hexen sowie, nach weiteren 20 min Rühren, 1 mL TIBA-Lösung zugegeben. Die Emulsion wurde anschließend unter Argon-Gegenstrom in den für 3 h bei 50 °C unter vermindertem Druck ausgeheizten 250 mL-Autoklaven übergeführt und bei einer Rührdrehzahl von 1 400 min⁻¹ auf die entsprechende Temperatur gebracht. Zur Voraktivierung wurde 1 mL einer toluolischen MBI-Lösung

(1 mg mL⁻¹) mit 2,5 mL MAO-Lösung versetzt und nach 15 min bei 8 bar Argondruck in den Reaktor injiziert; 2,5 mL PFMCH dienen zum Spülen der Injektionskammer. Daraus resultierte ein Druck im Autoklaven von 0,45 bar. Nach gegebener Zeit wurde ggf. mit Ethylen bis zum Erreichen eines definierten Druckes gesättigt. Die Reaktion wurde nach der entsprechenden Copolymerisationsdauer durch Ablassen des Monomergases sowie Zugabe von Methanol abgebrochen, und Entfernen sämtlicher flüchtiger Bestandteile unter vermindertem Druck lieferte das Produkt.

8.3.7 iPP/P_nBuA-Kern/Schale-Systeme

In einem ausgeheizten 250 mL-Schlenkkolben mit Glasrührfisch wurden 300 mg PS-*b*-PFS' vorgelegt, 15 min im HV getrocknet und mit 200 mL PFMCH versetzt. Nach zweistündigem Durchleiten mit Argon wurde mittels Ultraschall für 10 min homogenisiert, und nach Zugabe von 5 mL Toluol, 2 mL TIBA-Lsg. und 5 mL MAO-Lsg. und weiteren 15 min im Ultraschallbad wurde die Emulsion unter Argon-Gegenstrom in den für 3 h bei 50 °C unter vermindertem Druck ausgeheizten 500 mL-Autoklaven übergeführt. Bei einer Rührdrehzahl von 1 400 min⁻¹ wurde auf 60 °C temperiert und mit Ethylen bis zum Erreichen eines Druckes von 3 bar gesättigt. Anschließend wurden 2 mL MBI-Lösung mit 8 bar Argondruck in den Reaktor injiziert, und mit 5 mL PFMCH wurde nachgespült. Nach 15 min wurden der Druck abgelassen, für spätere REM-Untersuchungen wurde 1 mL der Reaktionslösung unter Argon-Gegenstrom entnommen, und die Reaktionslösung wurde im Autoklaven mit 2,5 mL *n*-Butylacrylat und nach 60 s Rühren mit AIBN (5 mg) versetzt. Nach 90 min bei 60 °C wurde die Reaktion durch Abkühlen und Zugabe von Methanol abgebrochen, und nach Entnahme einer weiteren REM-Probe wurden sämtliche flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt.

8.4 Auswertung der Olefinpolymerisationen

8.4.1 Monomersättigungskonzentrationen

Die Löslichkeit eines Gases und damit auch gasförmiger Monomere wie Ethylen und Propylen in einem Lösungsmittel ist abhängig von der Temperatur und dem Gasdruck. Zur Bestimmung dieser Sättigungskonzentrationen wurde ein definiertes Lösungsmittelvolumen $V_{\text{Lösung}}$ im Reaktor

vorgelegt und bei definierter Temperatur und Druck mit Monomergas gesättigt, während der Gasfluss mittels Flowmeter aufgezeichnet wurde. Aus diesem zugeströmten Gasvolumen lässt sich die äquivalente Stoffmenge mithilfe des realen Gasgesetzes (Gl. 8.1) bestimmen:

$$n = \frac{V p}{R T + p \frac{b-a}{R T}} \quad (8.1)$$

mit

$$\begin{aligned} V &= \text{Monomergasvolumen in L} \\ p &= 1 \text{ bar (Normbedingung des Flowmeters)} \\ R &= 0,8206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ T &= 298,15 \text{ K (Normbedingung des Flowmeters)} \\ a &= 4,471 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ [199]} \\ b &= 0,05714 \text{ L mol}^{-1} \end{aligned}$$

wobei a und b für die VAN DER WAALS-Koeffizienten von Ethylen stehen. Um die *gelöste* Stoffmenge zu ermitteln, muss die Stoffmenge im Gasraum über dem Lösungsmittel von der zunächst ermittelten Gesamtstoffmenge (Gl. 8.1) subtrahiert werden. Hierzu ist die Berechnung des molaren Volumens V_m gemäß Gl. 8.2 notwendig:

$$V_m = \frac{R T + p \frac{b-a}{R T}}{p}. \quad (8.2)$$

Unter Berücksichtigung des Argon-Partialdrucks ergibt sich nun die gelöste Stoffmenge n_{Loesung} zu (Gl. 8.3):

$$n_{\text{Loesung}} = n - \frac{V_G - V_{\text{Loesung}}}{V_m} \times \frac{p_{\text{Ethylen}}}{p_{\text{Ethylen}} + p_{\text{Argon}}} \quad (8.3)$$

mit

$$\begin{aligned} n &= \text{Gesamtstoffmenge gem. Gl. 8.1 mol} \\ V_G &= \text{Gesamtvolumen des Reaktors / L} \\ p_x &= \text{Partialdruck des Gases x} \end{aligned}$$

Division der Resultate aus Gl. 8.3 durch das vorgelegte Lösungsmittelvolumen liefert schließlich die Sättigungskonzentration (Gl. 8.4) des Monomergases:

$$c_s = \frac{n_{\text{Loesung}}}{V_{\text{Loesung}}} \quad (8.4)$$

Im Folgenden sind die Sättigungskonzentrationen von Ethylen (Abb. 8.2 und 8.3) bzw. Propylen (Abb. 8.4 und 8.5) in Perfluormethylcyclohexan als Funktion des Drucks bzw. der Temperatur aufgetragen.

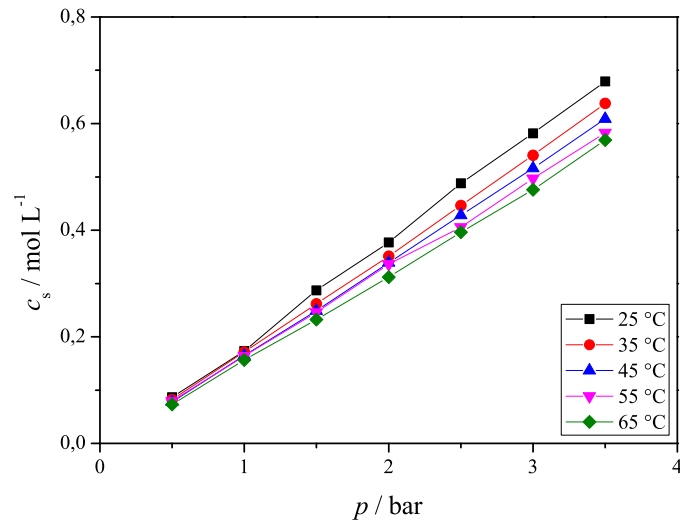


Abb. 8.2: Sättigungskonzentration von Ethylen in Perfluormethylcyclohexan in Abhängigkeit vom Druck.

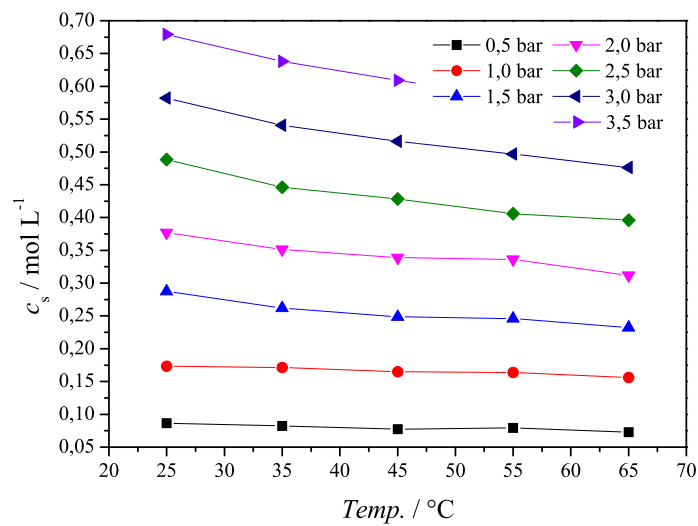


Abb. 8.3: Sättigungskonzentration von Ethylen in Perfluormethylcyclohexan in Abhängigkeit von der Temperatur.

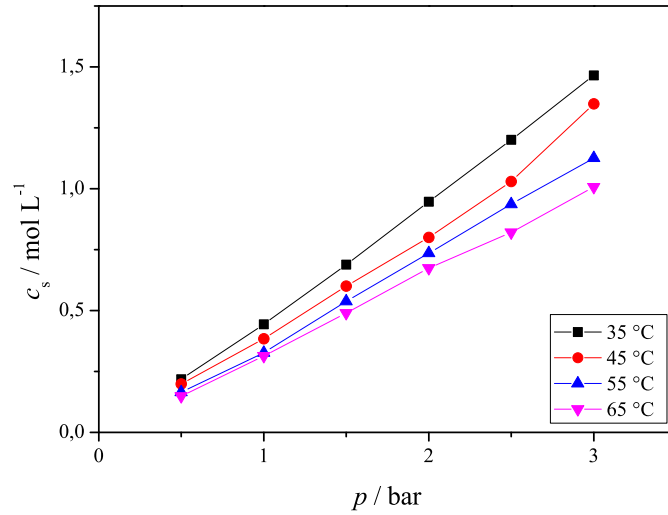


Abb. 8.4: Sättigungskonzentration von Propylen in Perfluormethylcyclohexan in Abhängigkeit vom Druck.

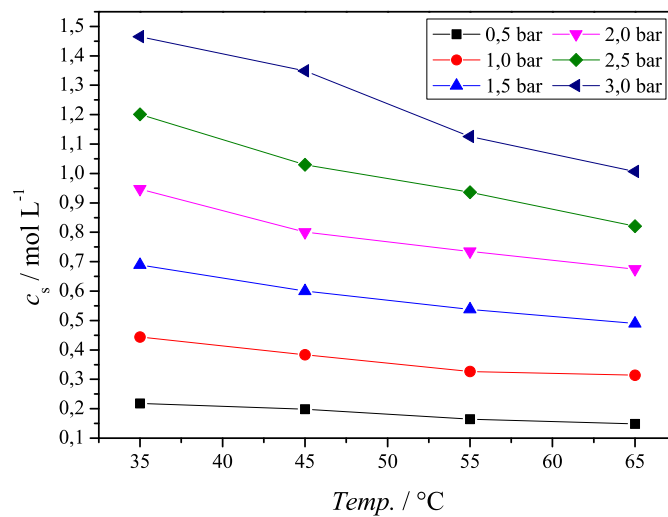


Abb. 8.5: Sättigungskonzentration von Propylen in Perfluormethylcyclohexan in Abhängigkeit von der Temperatur.

8.4.2 Maximale Polymerisationsgeschwindigkeit und Geschwindigkeitskonstanten

Die maximale Olefin-Polymerisationsgeschwindigkeit v_p^{\max} in mol (L s)^{-1} berechnet sich aus dem mittels Flowmeter bestimmten maximalen Monomergasdurchfluss DF_{\max} gemäß Gl. 8.5 zu:

$$v_p^{\max} = \frac{DF_{\max}}{V_{\text{Lösung}} \times V_m \times 60\,000} \quad (8.5)$$

Ferner ergibt sich gem. Gl. 8.6 die effektive Geschwindigkeitskonstante k^* unter Annahme eines Geschwindigkeitsgesetzes erster Ordnung und einer konstanten Monomergaskonzentration c

$$\frac{dc}{dt} = v_p = k^* \times [c]^* \quad (8.6)$$

und damit die Grundlage einer ARRHENIUS-Auftragung aus Gl. 8.7:

$$k^* = k_0 \times \exp\left(-\frac{E_{a,\text{eff}}}{R T}\right) \quad (8.7)$$

8.4.3 Einschieß- / Druckexperimente im Autoklaven

Wie in Kapitel 2 bereits ausgeführt, wurde in zahlreichen Experimenten die im Autoklaven befindliche Lösung/Emulsion mit Monomergas gesättigt, bevor mithilfe des Zweikammer-Injektionssystems die (Prä)Katalysatorlösung zugegeben wurde. Durch den verwendeten Argonüberdruck in der Injektionskammer, der in der Regel über dem im Reaktor herrschenden Druck lag, wurde an den Massendurchflussmessern kurzzeitig ein negativer Monomerfluss aufgezeichnet. Um diesen Effekt zu quantifizieren und die im Rahmen von experimentell erhaltenen Daten scheinbaren negativen Flüsse einordnen und überprüfen zu können, wurden die im Anschluss aufgeführten Experimente durchgeführt. Dabei wurde der Autoklav mit einem definierten Ethylen-Druck (0,5-3,0 bar) befüllt, dann mit ebenso definiertem Argondruck (1,0-8,0 bar) aus dem Injektionssystem ein Überdruck aufgebaut, und der Ethylenfluss wurde in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Die entsprechenden Flusskurven sind in den Abbildungen 8.6, 8.7, 8.8, 8.9 sowie 8.10, 8.11 und 8.12 gezeigt.

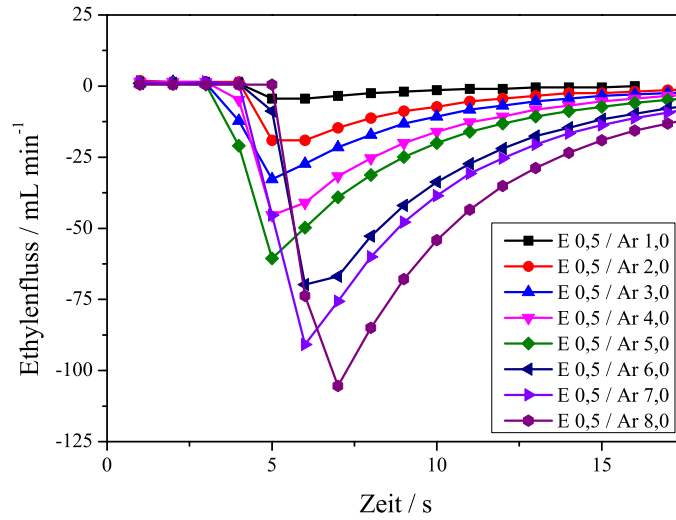


Abb. 8.6: Druckverlauf im Reaktor bei 0,5 bar Ethylen druck und variablem Argondruck in der Einschießkammer.

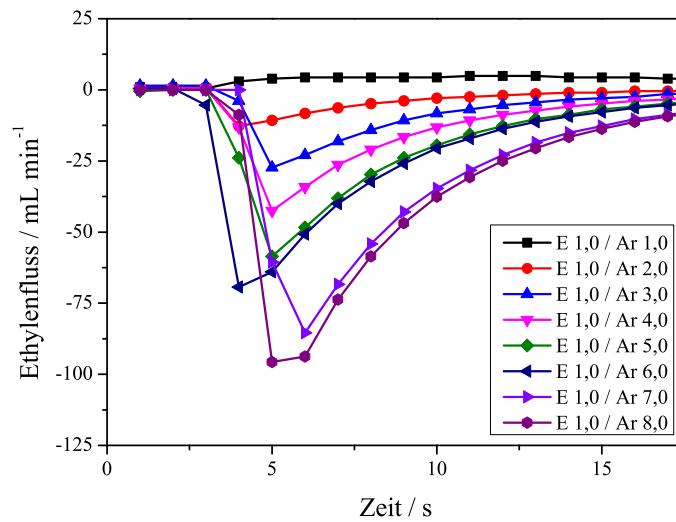


Abb. 8.7: Druckverlauf im Reaktor bei 1,0 bar Ethylen druck und variablem Argondruck in der Einschießkammer.

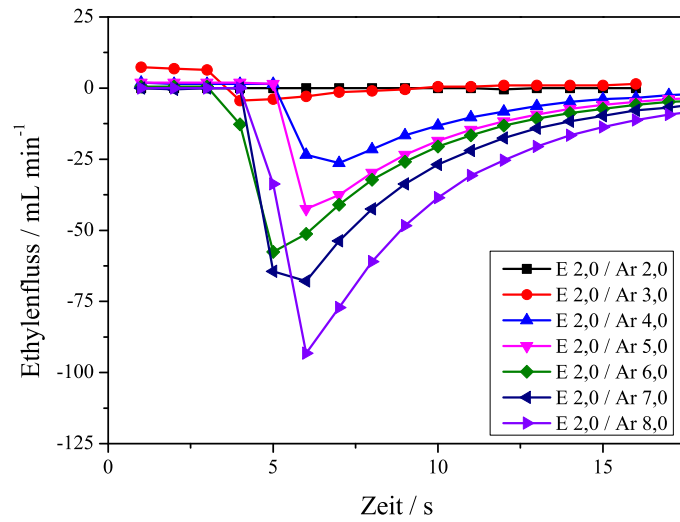


Abb. 8.8: Druckverlauf im Reaktor bei 2,0 bar Ethylen- und variablem Argondruck in der Einschießkammer.

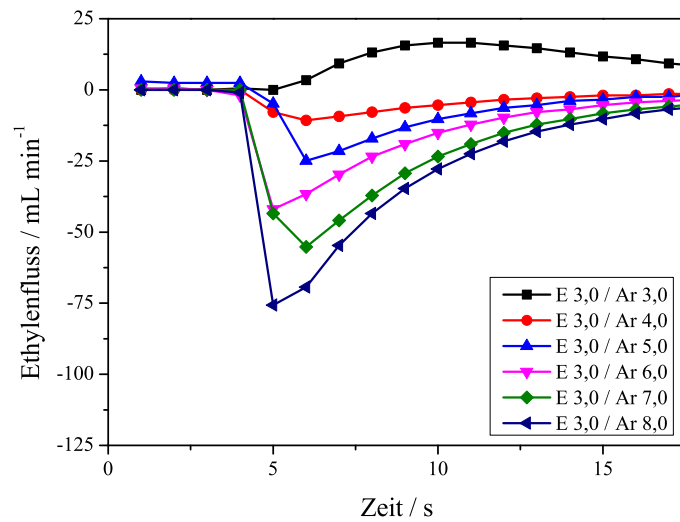


Abb. 8.9: Druckverlauf im Reaktor bei 3,0 bar Ethylen- und variablem Argondruck in der Einschießkammer.

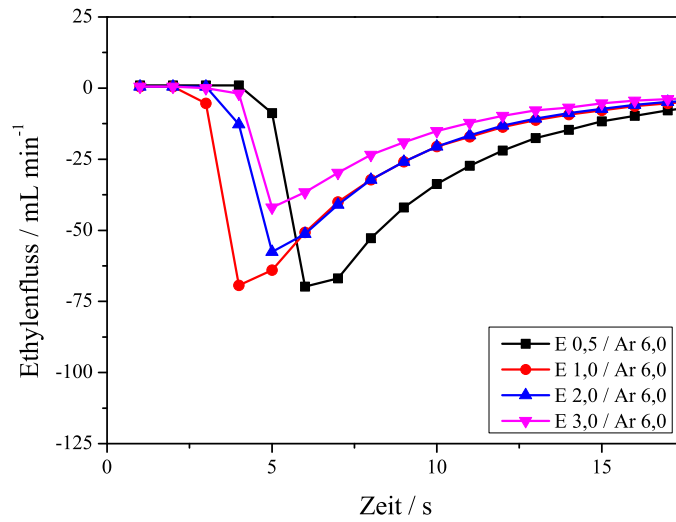


Abb. 8.10: Druckverlauf im Reaktor bei variablem Ethylen- und 6,0 bar Argondruck in der Einschießkammer.

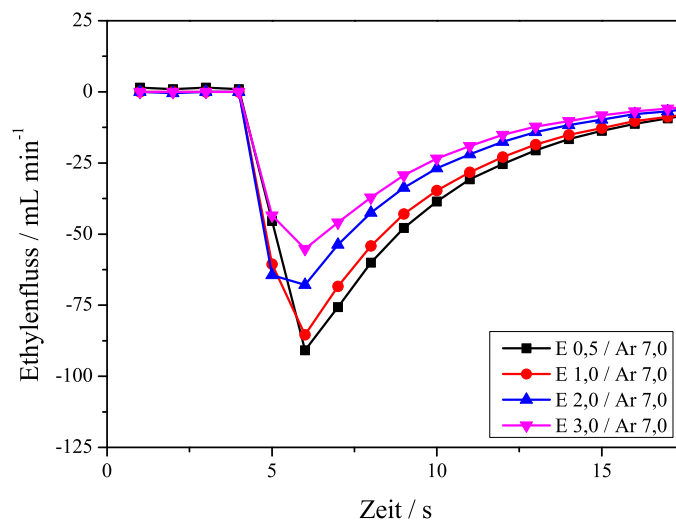


Abb. 8.11: Druckverlauf im Reaktor bei variablem Ethylen- und 7,0 bar Argondruck in der Einschießkammer.

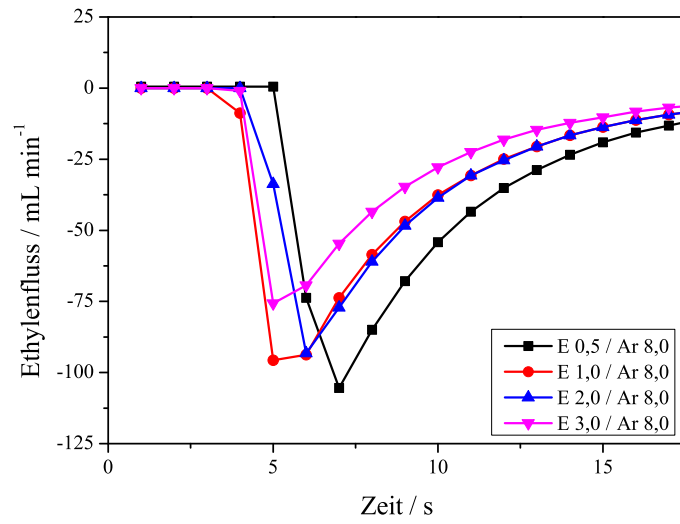


Abb. 8.12: Druckverlauf im Reaktor bei variablem Ethylen- und 8,0 bar Argondruck in der Einschießkammer.

Literaturverzeichnis

- [1] ELIAS, H.-G.: *Makromoleküle*. Wiley-VCH, 1999
- [2] LOVELL, P. A. (Hrsg.) ; EL-AASSER, M. S. (Hrsg.): *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. Wiley, 1997
- [3] KLAPPER, M. ; NENOV, S. ; HASCHICK, R. ; MÜLLER, K. ; MÜLLEN, K.: Oil-in-oil emulsions: A unique tool for the formation of polymer nanoparticles. In: *Acc. Chem. Res.* 41 (2008), S. 1190–1201
- [4] MECKING, S. ; HELD, A. ; BAUERS, F. M.: Aqueous Catalytic Polymerization of Olefins. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002), S. 544–561
- [5] CLAVERIE, J. P. ; SOULA, R.: Catalytic polymerizations in aqueous medium. In: *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003), S. 619–662
- [6] ODIAN, G.: *Principles of Polymerization*. Wiley Interscience, 2004
- [7] CHARLEUX, B. ; GANACHAUD, F. ; MATYJASZEWSKI, K. (Hrsg.) ; GNANOU, Y. (Hrsg.) ; LEIBLER, L. (Hrsg.): *Macromolecular Engineering, Volume 1: Synthetic Techniques - 14 Polymerizations in Aqueous Dispersed Media*. Wiley-VCH, 2007
- [8] BAERNS, M. ; BEHR, A. ; BREHM, A. ; GMEHLING, J. ; HOFMANN, H. ; ONKEN, U. ; RENKEN, A.: *Technische Chemie*. Wiley-VCH, 2006
- [9] SMITH, W. V. ; EWERT, R. H.: Kinetics of Emulsion Polymerization. In: *J. Chem. Phys.* 16 (1948), S. 592–600
- [10] DÖRFLER, H.-D.: *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme - 13 Makro- und Mikroemulsionen*. Springer, 2002
- [11] BEHAN, N. ; BIRKINSHAW, C.: The mechanism of polymerisation of butyl cyanoacrylate in aqueous dispersions. In: *Macromol. Rapid Commun.* 21 (2000), S. 884–886
- [12] CLAVERIE, J. P. ; VIALA, S. ; MAUREL, V. ; NOVAT, C.: Ring-Opening Metathesis Polymerization in Emulsion. In: *Macromolecules* 34 (2001), S. 382–388

- [13] BRINTZINGER, H. H. ; FISCHER, D. ; MÜLHAUPT, R. ; RIEGER, B. ; WAYMOUTH, R. M.: Stereospecific Olefin Polymerization with Chiral Metallocene Catalysts. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 34 (1995), S. 1143–1170
- [14] ITTEL, S. D. ; JOHNSON, L. K. ; BROOKHART, M.: Late-Metal Catalysts for Ethylene Homo- and Copolymerization. In: *Chem. Rev.* 100 (2000), S. 1169–1203
- [15] SOULA, R. ; NOVAT, C. ; TOMOV, A. ; SPITZ, R. ; DRUJON, J. Claverie X. ; MALINGE, J. ; SAUDEMONT, T.: Catalytic polymerization of ethylene in emulsion. In: *Macromolecules* 34 (2001), S. 2022–2026
- [16] BAUERS, F. M. ; MECKING, S.: Aqueous Homo- and Copolymerization of Ethylene by Neutral Nickel(II) Complexes. In: *Macromolecules* 34 (2001), S. 1165–1171
- [17] MECKING, S.: Polymer dispersions from catalytic polymerization in aqueous systems. In: *Colloid. Polym. Sci.* 285 (2007), S. 605–619
- [18] SKUPOV, K. M. ; MARELLA, P. R. ; SIMARD, M. ; YAP, G. P. A. ; ALLEN, N. ; CONNER, D. ; CLAVERIE, B. L. Goodall and J. P.: Palladium Aryl Sulfonate Phosphine Catalysts for the Copolymerization of Acrylates with Ethene. In: *Macromol. Rapid Commun.* 28 (2007), S. 2033–2038
- [19] LANDFESTER, K. ; WILLERT, M. ; ANTONIETTI, M.: Preparation of Polymer Particles in Nonaqueous Direct and Inverse Miniemulsions. In: *Macromolecules* 33 (2000), S. 2370–2376
- [20] PERIARD, J. ; BANDERET, A. ; RIESS, G.: Emulsifying effect of block and graft copolymers - oil in oil emulsions. In: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.* 8 (1970), S. 109–112
- [21] DURAND, A. ; MARIE, E.: Macromolecular surfactants for miniemulsion polymerization. In: *Adv. Coll. Interf. Sci.* 150 (2009), S. 90–105
- [22] HANSEN, C. M.: *Hansen Solubility Parameters*. CRC Press, 2000
- [23] RIESS, G. ; LABBE, C.: Block Copolymers in Emulsion and Dispersion Polymerization. In: *Macromol. Rapid Commun.* 25 (2004), S. 401–435
- [24] GAO, Z. ; EISENBERG, A.: A Model of Micellization for Block Copolymers in Solutions. In: *Macromolecules* 26 (1993), S. 7353–7360
- [25] NAGARAJAN, R.: Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization: „Frozen“ Micelles: Polymer Nanoparticles of Controlled Size by Self-Assembly. In: *ACS Symposium Series* (2008), S. 341–356

- [26] CRAMAIL, H. ; CLOUTET, E. ; RADHAKRISHNAN, K. ; MATYJASZEWSKI, K. (Hrsg.) ; GNANOU, Y. (Hrsg.) ; LEIBLER, L. (Hrsg.): *Macromolecular Engineering, Volume 4: Applications - 5 Polymeric Surfactants*. Wiley-VCH, 2007
- [27] MÜLLER, K. ; KLAPPER, M. ; MÜLLEN, K.: Synthesis of conjugated polymer nanoparticles in non-aqueous emulsions. In: *Macromol. Rapid Commun.* 27 (2006), S. 586–593
- [28] MÜLLER, K. ; KLAPPER, M. ; MÜLLEN, K.: Polyester nanoparticles by non-aqueous emulsion polycondensation. In: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 45 (2007), S. 1101–1108
- [29] MÜLLER, K. ; KLAPPER, M. ; MÜLLEN, K.: Preparation of high molecular weight polyurethane particles by nonaqueous emulsion polyaddition. In: *Colloid Polym. Sci.* 285 (2007), S. 1157–1161
- [30] HASCHICK, R. ; MÜLLER, K. ; KLAPPER, M. ; MÜLLEN, Klaus: Nonaqueous Emulsions as a Tool for Particles with Unique Core-Shell Topologies. In: *Macromolecules* 41 (2008), S. 5077–5081
- [31] HASCHICK, R. ; KLAPPER, M. ; WAGENER, K. B. ; MÜLLEN, K.: Nanoparticles by Ring-Opening Metathesis Polymerization in Nonaqueous Emulsion. In: *Macromol. Chem. Phys.* 211 (2010), S. 2547–2554
- [32] DVORAKOVA, G. ; HASCHICK, R. ; CHIAD, K. ; KLAPPER, M. ; MÜLLEN, K. ; BIFFIS, A.: Molecularly Imprinted Nanospheres by Nonaqueous Emulsion Polymerization. In: *Macromol. Rapid Commun.* 31 (2010), S. 2035–2040
- [33] NENOV, S. ; CLARK, C. G. ; KLAPPER, M. ; MÜLLEN, K.: Metallocene-Catalyzed Polymerization in Nonaqueous Fluorous Emulsion. In: *Macromol. Chem. Phys.* 208 (2007), S. 1362–1369
- [34] NENOV, S. ; HOFFMANN, M. S. ; STEFFEN, W. ; KLAPPER, M. ; MÜLLEN, K.: Fluorous Miniemulsions: A Powerful Tool to Control Morphology in Metallocene-Catalyzed Propene Polymerization. In: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 47 (2009), S. 1724–1730
- [35] BARTHEL-ROSA, L. P. ; GLADYSZ, J. A.: Chemistry in fluoruous media: a users guide to practical considerations in the application of fluoruous catalysts and reagents. In: *Coord. Chem. Rev.* 190-192 (1999), S. 587–605
- [36] GLADYSZ, J. A. (Hrsg.) ; CURRAN, D. P. (Hrsg.) ; HORVATH, I. T. (Hrsg.): *Handbook of Fluorous Chemistry*. Wiley-VCH, 2004
- [37] HOLLEMAN, A. F. ; WIBERG, E.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. de Gruyter, 1995
- [38] LONOSTRO, P. ; CHOI, S.-M. ; KU, C.-Y. ; CHEN, S.-H.: Fluorinated Microemulsions: A Study of the Phase Behavior and Structure. In: *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), S. 5347–5352

- [39] HORVATH, I. T. ; RABAI, J.: Facile Catalyst Separation Without Water: Fluorous Biphasic Hydroformylation of Olefins. In: *Science* 266 (1994), S. 72–75
- [40] STUDER, A. ; HADIDA, S. ; FERRITTO, R. ; KIM, S.Y. ; JEGER, P. ; WIPF, P. ; CURRAN, D.P.: Fluorous Synthesis: A Fluorous-Phase Strategy for Improving Separation Efficiency in Organic Synthesis. In: *Science* 275 (1997), S. 823–826
- [41] ZHANG, W.: Fluorous Synthesis of Heterocyclic Systems. In: *Chem. Rev.* 104 (2004), S. 2531–2556
- [42] MERLE, P. G. ; CHREON, V. ; HAGEN, H. ; LUTZ, M. ; SPEK, A. L. ; DEELMAN, B.-J. ; KOTEN, G. v.: Fluorous Zirconocene(IV) Complexes and Their Olefin Polymerization Activity in Toluene and Fluorous Biphasic Solvent Systems. In: *Organometallics* 24 (2005), S. 1620–1630
- [43] JANG, S. S. ; BLANCO, M. ; GODDARD, William A. ; CALDWELL, G. ; ROSS, R. B.: The Source of Helicity in Perfluorinated *N*-Alkanes. In: *Macromolecules* 36 (2003), S. 5331–5341
- [44] ENDRES, A. ; MAAS, G.: Die fluorige Phase: Organische Chemie mit hochfluorierten Reagenzien und Lösungsmitteln. In: *Chemie in unserer Zeit* 6 (2000), S. 382–393
- [45] SCHROETER-KERMANI, C. ; SCHULTE, C. ; TIETJEN, L.: Perfluorierte Verbindungen - Panikmache oder berechtigte Sorge? In: *Umweltmedizinischer Informationsdienst* 04 (2005), S. 7–9
- [46] *Richtlinie 2006/122/EG*. 2006
- [47] BINKS, B. P. ; FLETCHER, P. D. I. ; THOMPSON, R. L.: Surfactant Properties of Semifluorinated Alkanes in Hydrocarbon and Fluorocarbon Solvents. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100 (1996), S. 232–236
- [48] NENOV, S.: *MPI Mainz*. 2008. – persönl. Mitteilungen
- [49] KLAPPER, M. ; CLARK, C. G. ; MÜLLEN, K.: Application-directed syntheses of surface-functionalized organic and inorganic nanoparticles. In: *Polym. Int.* 57 (2008), S. 181–202
- [50] FAWCETT, E. W. ; GIBSON, R. U. ; PERRIN, M. W. ; WILLIAMS, J. G. Paton E. G.: GB Patent 471590. (1936)
- [51] FAWCETT, E. W. ; PERRIN, R. U. Gibson M. W. ; WILLIAMS, J. G. Paton E. G.: In: *Chem. Abstr.* 32 (1938), 1362 S.
- [52] CLARK, A. ; HOGAN, J. P. ; BANKS, R. L. ; LANNIN, W. C.: Marlex Catalyst Systems. In: *Ind. Eng. Chem.* 48 (1956), S. 1152–1155
- [53] ZIEGLER, K. ; HOLZKAMP, E. ; BREIL, H. ; MARTIN, H.: Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren. In: *Angew. Chem.* 67 (1955), S. 541–547

- [54] BÖHM, L. L.: Die Ethylenpolymerisation mit Ziegler-Katalysatoren 50 Jahre nach der Entdeckung. In: *Angew. Chem.* 115 (2003), S. 5162–5183
- [55] NATTA, G. ; PINO, P. ; CORRADINI, P. ; DANUSSO, F. ; MANTICA, E. ; MAZZANTI, G. ; MORAGLIO, G.: Crystalline High Polymers of α -Olefins. In: *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955), S. 1708–1710
- [56] MÜLHAUPT, R.: Neue Generationen von Polyolefinmaterialien. In: *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 41 (1993), S. 1341–1351
- [57] BOREALIS: *Geschäftsbericht.* 2009
- [58] KAMINSKY, W.: Trends in Polyolefin Chemistry. In: *Macromol. Chem. Phys.* 209 (2008), S. 459–466
- [59] KAMINSKY, W.: New polymers by metallocene catalysis. In: *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996), S. 3907–3945
- [60] OKUDA, J. ; MÜLHAUPT, R. ; SCHLÜTER, A. D. (Hrsg.): *Synthesis of Polymers - Transition Metal Catalyzed Olefin, Cycloolefin and Styrene Polymerization.* Wiley-VCH, 1999
- [61] NATTA, G. ; PINO, P. ; MAZZANTI, G. ; GIANNINI, U.: A crystallizable organometallic complex containing titanium and aluminium. In: *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957), S. 2975–2976
- [62] FINK, G. ; SCHNELL, D.: Elementarprozesse der Ziegler-Katalyse. II. Molmassenverteilung und Reaktionsschema. In: *Angew. Makromol. Chem.* 105 (1982), S. 15–30
- [63] FINK, G. ; SCHNELL, D.: Elementarprozesse der Ziegler-Katalyse. III. Ermittlung der Kettenwachstumsgeschwindigkeitskonstanten aus der Molmassenverteilung. In: *Angew. Makromol. Chem.* 105 (1982), S. 31–38
- [64] FINK, G. ; SCHNELL, D.: Elementarprozesse der Ziegler-Katalyse. IV. Kinetische Auswertung der im Strömungsrohr erzeugten Oligomerenverteilungen. In: *Angew. Makromol. Chem.* 105 (1982), S. 39–48
- [65] MASON, A. F. ; COATES, G. W. ; MATYJASZEWSKI, K. (Hrsg.) ; GNANOU, Y. (Hrsg.) ; LEIBLER, L. (Hrsg.): *Macromolecular Engineering, Volume 1: Synthetic Techniques - Coordination Polymerization.* Wiley-VCH, 2007
- [66] ANDRESEN, A. ; CORDES, H.-G. ; HERWIG, J. ; KAMINSKY, W. ; MERCK, A. ; MOTTWEILER, R. ; PEIN, J. ; SINN, H. ; VOLLMER, H.-J.: Halogenfreie lösliche Ziegler-Katalysatoren für die Ethylen-Polymerisation. Regelung des Molekulargewichtes durch Wahl der Reaktionstemperatur. In: *Angew. Chem.* 88 (1976), S. 689–690
- [67] SINN, H. ; KAMINSKY, W. ; VOLLMER, H.-J. ; WOLDT, R.: „Lebende Polymere“ bei Ziegler-Katalysatoren extremer Produktivität. In: *Angew. Chem.* 92 (1980), S. 396–402

- [68] WILD, F. R. W. P. ; ZSOLNAI, L. ; HUTTNER, G. ; BRINTZINGER, H. H.: ansa-Metallocene Derivatives : IV. Synthesis and molecular structures of chiral ansa-titanocene derivatives with bridged tetrahydroindenyl ligands. In: *J. Organomet. Chem.* 232 (1982), S. 233–247
- [69] WILD, F. R. W. P. ; WASIUCONEK, M. ; HUTTNER, G. ; BRINTZINGER, H. H.: ansa-Metallocene derivatives : VII. Synthesis and crystal structure of a chiral ansa-zirconocene derivative with ethylene-bridged tetrahydroindenyl ligands. In: *J. Organomet. Chem.* 288 (1985), S. 63–67
- [70] IVIN, K. J. ; ROONEY, J. J. ; STEWART, C. D. ; GREEN, M. L. H. ; MAHTAB, R.: Mechanism for the stereospecific polymerization of olefins by Ziegler-Natta catalysts. In: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1978), S. 604–660
- [71] COSSEE, P.: Ziegler-Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts. In: *J. Catal.* 3 (1964), S. 80–88
- [72] ARLMAN, E. J.: Ziegler-Natta catalysis II. Surface structure of layer-lattice transition metal chlorides. In: *J. Catal.* 3 (1964), S. 89–98
- [73] ARLMAN, E. J. ; COSSEE, P.: Ziegler-Natta catalysis III. Stereospecific polymerization of propene with the catalyst system $TiCl_3-AlEt_3$. In: *J. Catal.* 3 (1964), S. 99–104
- [74] HLATKY, G. G.: Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization. In: *Chem. Rev.* 100 (2000), S. 1347–1376
- [75] FINK, G. ; STEINMETZ, B. ; ZEHLIN, J. ; PRZYBYLA, C. ; TESCHE, B.: Propene Polymerization with Silica-Supported Metallocene/MAO Catalysts. In: *Chem. Rev.* 100 (2000), S. 1377–1390
- [76] SEVERN, J. R. ; CHADWICK, J. C. ; DUCHATEAU, R. ; FRIEDRICH, N.: „Bound but Not Gagged“ - Immobilizing Single-Site α -Olefin-Polymerization Catalysts. In: *Chem. Rev.* 105 (2005), S. 4073–4147
- [77] KNOKE, S.: *Video- und elektronenmikroskopische Untersuchungen der Olefinpolymerisation mit trägerfixierten Katalysatorsystemen*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Diss., 2003
- [78] BUSICO, V.: Catalytic Olefin Polymerization is a Mature Field. Isn't it? In: *Macromol. Chem. Phys.* 208 (2007), S. 26–29
- [79] BARTKE, M. ; OKSMAN, M. ; MUSTONEN, M. ; DENIFL, P.: A New Heterogenization Technique for Single-Site Polymerization Catalysts. In: *Macromol. Mater. Eng.* 290 (2005), S. 250–255
- [80] KLAPPER, M. ; NENOV, S. ; DIESING, T. ; MÜLLEN, K.: Morphology control in metallocene polymerization; organic supports vs. non-aqueous emulsion polymerization. In: *Macromol. Symp.* 260 (2007), S. 90–97

- [81] STEHLING, U. ; DIEBOLD, J. ; KIRSTEN, R. ; RÖLL, W. ; BRINTZINGER, H.-H.: ansa-Zirconocene Polymerization Catalysts with Annelated Ring Ligands-Effects on Catalytic Activity and Polymer Chain Length. In: *Organometallics* 13 (1994), S. 964–970
- [82] ZORDAN, T. A. ; HENRY, R. M.: Volumetric Properties of Liquid Propylene. In: *J. Chem. Eng. Data* 20 (1975), S. 343–347
- [83] LACROIX-DESMAZES, P. ; ANDRE, P. ; DESIMONE, J. m. ; RUZETTE, A.-V. ; BOUTEVIN, B.: Macromolecular Surfactants for Supercritical Carbon Dioxide Applications: Synthesis and Characterization of Fluorinated Block Copolymers Prepared by Nitroxide-Mediated Radical Polymerization. In: *J. Polym. Sci.: Part A - Polym. Chem.* 42 (2004), S. 3537–3552
- [84] MÜLLER, A. ; KOWALEWSKI, T. ; WOOLEY, K. L.: Synthesis, Characterization, and Derivatization of Hyperbranched Polyfluorinated Polymers. In: *Macromolecules* 31 (1998), S. 776–786
- [85] NISHIMURA, S. ; NAGAI, A. ; TAKAHASHI, A. ; NARITA, T. ; HAGIWARA, T. ; HAMANA, H.: Anionic Polymerization of 2,3,4,5,6-Pentafluorostyrene. In: *Polym. J.* 22 (1990), S. 171–174
- [86] HERFERT, N.: *Kinetik und Mechanismus der α -Olefin-Polymerisation mit stereorigiden Metallocen-Ziegler-Katalysatoren*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Diss., 1992
- [87] WEITKAMP, J. ; HUNGER, M.: *Praktikumsskript Technische Chemie*. Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart, 2005
- [88] PATAT, F. ; KIRCHNER, K.: *Praktikum der Technischen Chemie*. de Gruyter, 1986
- [89] BAERNS, M. ; HOFMANN, H. ; RENKEN, A.: *Chemische Reaktionstechnik*. Thieme Verlag Stuttgart, 1987
- [90] NICOLAI, T. ; COLOMBANI, O. ; CHASSENIEUX, C.: Dynamic polymeric micelles *versus* frozen nanoparticles formed by block copolymers. In: *Soft Matter* 6 (2010), S. 3111–3118
- [91] JÜNGLING, S. ; MÜLHAUPT, R. ; STEHLING, U. ; BRINTZINGER, H.-H. ; FISCHER, D. ; LANGHAUSER, F.: Propene Polymerization Using Homogeneous MAO-Activated Metallocene Catalysts: $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Benz}[\text{e}]\text{Indenyl})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ vs. $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Benz}[\text{e}]\text{Indenyl})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. In: *J. Polym. Sci.: Part A - Polym. Chem.* 33 (1995), S. 1305–1317
- [92] HERFERT, N. ; FINK, G.: Elementarprozesse der Ziegler-Katalyse, 5: Lösungsmiteleinflüsse am Beispiel stereorigider Zirconocen/Methylaluminoxan Ziegler-Katalysatoren. In: *Makromol. Chem.* 193 (1992), S. 773–778
- [93] HEILAND, K. ; KAMINSKY, W.: Comparison of zirconocene and hafnocene catalysts for the polymerization of ethylene and 1-butene. In: *Makromol. Chem.* 193 (1992), S. 601–610

- [94] YANG, X. ; STERN, C. L. ; MARKS, T. J.: Models for Organometallic Molecule-Support Complexes. Very Large Counterion Modulation of Cationic Actinide Alkyl Reactivity. In: *Organometallics* 10 (1991), S. 840–842
- [95] BOCHMANN, M. ; LANCASTER, S. J.: Base-free cationic 14-electron alkyls of Ti, Zr and Hf as polymerization catalysts - a comparison. In: *J. Organomet. Chem.* 434 (1992), S. C1–C5
- [96] BOCHMANN, M.: Cationic Group 4 metallocene complexes and their role in polymerization catalysis: the chemistry of well defined Ziegler catalysts. In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - (1996), S. 225–270
- [97] KOIVUMÄKI, J. ; SEPPÄLÄ, J. V.: Observations on the Rate Enhancement Effect with $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ and Cp_2ZrCl_2 Catalyst Systems upon 1-Hexene Addition. In: *Macromolecules* 26 (1993), S. 5535–5538
- [98] HERFERT, N. ; MONTAG, P. ; FINK, G.: Elementary processes of the Ziegler catalysis 7: Ethylene, α -olefin and norbornene copolymerization with the stereorigid catalysts systems $i\text{Pr}[\text{FluCp}]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ and $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. In: *Makromol. Chem.* 194 (1993), S. 3167–3182
- [99] AWUDZA, J. A. M. ; TAIT, P. J. T.: The Comonomer Effect in Ethylene/ α -Olefin Copolymerization Using Homogeneous and Silica-Supported $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ Catalyst Systems: Some Insights from the Kinetics of Polymerization, Active Center Studies, and Polymerization Temperature. In: *J. Polym. Sci.: Part A - Polym. Chem.* 46 (2008), S. 267–277
- [100] HSIEH, E. ; RANDALL, J. C.: Monomer Sequence Distributions in Ethylene-1-Hexene Copolymers. In: *Macromolecules* 15 (1982), S. 1402–1411
- [101] RANDALL, J. C.: A Review of High Resolution Liquid ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Characterizations of Ethylene-Based Polymers. In: *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys. C* 29 (1989), S. 201–317
- [102] SEGER, M. R. ; MACIEL, G. E.: Quantitative C-^{13} NMR analysis of sequence distributions in poly(ethylene-co-1-hexene). In: *Analyt. Chem.* 76 (2004), S. 5734–5747
- [103] FINK, G. ; RICHTER, W. J. ; BRANDRUP, J. (Hrsg.) ; IMMERGUT, E. H. (Hrsg.) ; GRULKE, E. A. (Hrsg.) ; BLOCH, D. (Hrsg.): *Polymer Handbook - Copolymerization Parameters of Metallocene-Catalyzed Copolymerizations*. Wiley Interscience, 2004
- [104] FINK, G.: *MPI Mülheim/Ruhr*. 2010. – persönl. Mitteilungen
- [105] CHEN, Y. ; CHEN, Y. ; CHEN, W. ; YANG, D.: Multilayered Core-Shell Structure of the Dispersed Phase in High-Impact Polypropylene. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 108 (2008), S. 2379–2385

- [106] BIANGARDI, H. J. ; STURM, H. ; KOSTERSITZ, G.: Transparente polymere Mehrphasensysteme. In: *Angew. Makromol. Chem.* 183 (1990), S. 221–241
- [107] KITTELSEN, P. ; MCKENNA, T. F.: Study of the Kinetics, Mass Transfer, and Particle Morphology in the Production of High-Impact Polypropylene. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (2001), S. 1047–1060
- [108] MUSYANOVYCH, A. ; LANDFESTER, K. ; MATYJASZEWSKI, K. (Hrsg.) ; GNANOU, Y. (Hrsg.) ; LEIBLER, L. (Hrsg.): *Macromolecular Engineering, Volume 2: Elements of Macromolecular Structural Control*. Wiley-VCH, 2007
- [109] CAVAILLE, J. Y. ; VASSOILLE, R. ; THOLLET, G. ; RIOS, L. ; PICHOT, C.: Structural morphology of poly (styrene)-poly (butyl acrylate) polymer-polymer composites studied by dynamic mechanical measurements. In: *Colloid. Polym. Sci.* 269 (1991), S. 248–258
- [110] AGUIAR, A. ; GONZALEZ-VILLEGAS, S. ; RABELERO, M. ; MENDIZABAL, E. ; PUIG, J. E. ; DOMINGUEZ, J. M. ; KATIME, I.: Core-Shell Polymers with Improved Mechanical Properties Prepared by Microemulsion Polymerization. In: *Macromolecules* 32 (1999), S. 6767–6771
- [111] LEYRER, R.: Nanostrukturen durch Selbstorganisation: Farbe ohne Farbstoff. In: *Nanotechnologie in der Chemie - Experience meets Vision am 28./29.10.2002 in Mannheim*, 2002, S. P343
- [112] MCKENNA, T. F. ; VILLANUEVA, A. ; SANTOS, A. M.: Effect of Solvent on the Rate Constants in Solution Polymerization. Part I. Butyl Acrylate. In: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 37 (1999), S. 571–588
- [113] MICHL, J. ; VYAKARANAM, K. ; KORBE, S.: US Patent 2007/016700 A2. (2005)
- [114] VYAKARANAM, K. ; BARBOUR, J. B. ; MICHL, J.: Li⁺-Catalyzed Radical Polymerization of Simple Terminal Alkenes. In: *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006), S. 5610–5611
- [115] VYAKARANAM, K. ; KÖRBE, S. ; MICHL, J.: Air-initiated Radical Polymerization of Lithium Salts of ω -(Undecamethylcarba-closo-dodecaboran-1-yl)alk-1-enes. In: *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006), S. 5680–5686
- [116] VOLLMERT, B.: *Grundriss der Makromolekularen Chemie*. Karlsruhe : B. Vollmert Verlag, 1980
- [117] CLARK, T.: Radical Addition to Alkene-Metal Cation Complexes. In: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1986), S. 1774–1776
- [118] CLARK, T.: Lithium Cation as Radical-Polymerization Catalyst. In: *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006), S. 11278–11285

- [119] KOCHESHKOV, K. A. ; KARGIN, V. A. ; PALJEV, O. A. ; TALALAJEVA, T. V. ; SOGOLOVA, T. I.: High Polymers Obtained Using Organometallic Complexes Containing Lithium and Titanium. In: *J. Polym. Sci.* 34 (1959), S. 121–127
- [120] VOLKIS, V.: *University of Colorado in Boulder*. 2008. – persönl. Mitteilungen
- [121] BRAUNECKER, W.: *University of Colorado in Boulder*. 2008. – persönl. Mitteilungen
- [122] VYAKARANAM, K. ; BARBOUR, J. S. ; MICHL, J.: Li⁺-Catalyzed Radical Polymerization of Simple Terminal Alkenes - Erratum. In: *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009), S. 5359
- [123] GRIMSDALE, A. C. ; MÜLLEN, K. ; MATYJASZEWSKI, K. (Hrsg.) ; GNANOU, Y. (Hrsg.) ; LEIBLER, L. (Hrsg.): *Macromolecular Engineering, Volume 4: Applications - Molecular and Supramolecular Conjugated Polymers for electronic Applications*. Wiley-VCH, 2007
- [124] BIELAWSKI, C. W. ; WILSON, C. G. ; MATYJASZEWSKI, K. (Hrsg.) ; GNANOU, Y. (Hrsg.) ; LEIBLER, L. (Hrsg.): *Macromolecular Engineering, Volume 4: Applications - Polymers for Microelectronics*. Wiley-VCH, 2007
- [125] SHIRAKAWA, H.: Die Entdeckung der Polyacetylenfilme: der Beginn des Zeitalters leitfähiger Polymere. In: *Angew. Chem.* 113 (2001), S. 2642–2648
- [126] MACDIARMID, A. G.: „Synthetische Metalle“ eine neue Rolle für organische Polymere. In: *Angew. Chem.* 113 (2001), S. 2649–2659
- [127] HEEGER, A. J.: Halbleitende und metallische Polymere: polymere Materialien der vierten Generation. In: *Angew. Chem.* 113 (2001), S. 2660–2682
- [128] MCCULLOUGH, R. D.: The Chemistry of Conducting Polythiophenes. In: *Adv. Mater.* 10 (1998), S. 93–116
- [129] MARVEL, C. S. ; STILLE, J. K.: Intermolecular-Intramolecular Polymerization of α -Diolefins by Metal Alkyl Coordination Catalysts. In: *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1958), S. 1740–1744
- [130] STILLE, J. K. ; FREY, D. A.: Polymerization of Non-conjugated Dienes by Complex Metal Catalysts. In: *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961), S. 1697–1701
- [131] LEE, H. J. ; GAL, Y. S. ; LEE, W. C. ; OH, J. M. ; JIN, S. H. ; CHOI, S. K.: Synthesis of Unsymmetrically α -Substituted Poly(dipropargyl ether) Derivatives by Metathesis Catalysts. In: *Macromolecules* 28 (1995), S. 1208–1213
- [132] SCHATTEMANN, F. J. ; SCHROCK, R. R.: Soluble, Highly Conjugated Polyenes via the Molybdenum-Catalyzed Copolymerization of Acetylene and Diethyl Dipropargylmalonate. In: *Macromolecules* 29 (1996), S. 8990–8991

- [133] RYOO, M. S. ; LEE, W. C. ; CHOI, S. K.: Cyclopolymerization of Diethyl Dipropargylmalonate by Transition-Metal Catalysts. In: *Macromolecules* 23 (1990), S. 3029–3031
- [134] FOX, H. H. ; WOLF, M. O. ; R. O'DELL, B. L. L. ; SCHROCK, R. R. ; ; WRIGHTON, M. S.: Living Cyclopolymerization of 1,6-Heptadiyne Derivatives Using Well-Defined Alkylidene Complexes: Polymerization Mechanism, Polymer Structure, and Polymer Properties. In: *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994), S. 2827–2843
- [135] SCHATTEMMANN, F. J. ; SCHROCK, R. R. ; DAVIS, W. M.: Preparation of Biscarboxylato Imido Alkylidene Complexes of Molybdenum and Cyclopolymerization of Diethyldipropargylmalonate To Give a Polyene Containing only Six-Membered Rings. In: *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996), S. 3295–3296
- [136] ANDERS, U. ; NUYKEN, O. ; BUCHMEISER, M. R.: Influence of chain length and temperature on UV-Vis absorption and degradation behavior of poly(diethyl dipropargylmalonate) with an alternating *cis-trans*-1,2-(cyclopent-1-enylene)vinylene structure. In: *Des. Monomers Polym.* 6 (2003), S. 135–143
- [137] YANG, L. R. ; MAYR, M. ; WURST, K. ; BUCHMEISER, M. R.: Novel Metathesis Catalysts Based on Ruthenium 1,3-Dimesityl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidenes: Synthesis, Structure, Immobilization, and Catalytic Activity. In: *Chem. Eur. J.* 10 (2004), S. 5761–5770
- [138] VYGODSKII, Y. S. ; SHAPLOV, A. S. ; LOZINSKAYA, E. I. ; VLASOV, P. S. ; MALYSHKINA, I. A. ; GAVRILOVA, N. D. ; KUMAR, P. S. ; BUCHMEISER, M. R.: Cyclopolymerization of *N,N*-Dipropargylamines and *N,N*-Dipropargyl Ammonium Salts. In: *Macromolecules* 41 (2008), S. 1919–1928
- [139] FIORONI, G. ; FRINGUELLI, F. ; PIZZO, F. ; VACCARO, L.: Epoxidation of α,β -unsaturated ketones in water. An environmentally benign protocol. In: *Green Chem.* 5 (2003), S. 425–428
- [140] FELIX, D. ; SCHREIBER, J. ; OHLOFF, G. ; ESCHENMOSER, A.: α,β -Epoxyketon + Alkinon-Fragmentierung I: Synthese von Exalton und rac - Muscon aus Cyclododecanon. In: *Helv. Chem. Acta* 54 (1971), S. 2896–2912
- [141] FLEMING, I. ; MARIGORTA, E. M.: Silyl-cupration of an acetylene followed by ring-formation. In: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1999), S. 889–900
- [142] KUMAR, P. S. ; WURST, K. ; BUCHMEISER, M. R.: Isocyanate- and Isothiocyanate-Derived Ru^{IV}-Based Alkylidenes: Synthesis, Structure, and Activity. In: *Chem. Asian J.* 4 (2004), S. 1275–1283
- [143] WAGENER, K. B. ; BONCELLA, J. M. ; NEL, J. G.: Acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization. In: *Macromolecules* 24 (1991), S. 2649–2657

- [144] MUSYANOVYCH, A. ; SCHMITZ-WIENKE, J. ; MAILÄNDER, V. ; WALTHER, P. ; LANDFESTER, K.: Preparation of Biodegradable Polymer Nanoparticles by Miniemulsion Technique and Their Cell Interactions. In: *Macromol. Biosci.* 8 (2008), S. 127–137
- [145] SINHA, V.R. ; BANSAL, K. ; KAUSHIK, R. ; KUMRIA, R. ; TREHAN, A.: Poly- ϵ -caprolactone microspheres and nanospheres: an overview. In: *Int. J. Pharm.* 278 (2004), S. 1–23
- [146] HOFMAN, A. ; SLOMKOWSKI, S. ; PENCZEK, S.: Structure of active centers and mechanism of anionic and cationic polymerization of δ -valerolactone. In: *Makromol. Chem.* 188 (1987), S. 2027–2040
- [147] JEDLINSKI, Z. ; WALACH, W. ; KURCOK, P. ; ADAMUS, G.: Polymerization of lactones.12. Polymerization of L-dilactide and L,D-dilactide in the presence of potassium methoxide. In: *Makromol. Chem.* 192 (1991), S. 2051–2057
- [148] OUHADI, T. ; HAMITOU, A. ; JEROME, R. ; TEYSSIE, Ph.: Soluble Bimetallic μ -Oxo-alkoxides. 8. Structure and Kinetic Behavior of the Catalytic Species in Unsubstituted Lactone Ring-Opening Polymerization. In: *Macromolecules* 9 (1976), S. 927–931
- [149] KOWALSKI, A. ; DUDA, A. ; PENCZEK, S.: Polymerization of L,L-Lactide Initiated by Aluminum Isopropoxide Trimer or Tetramer. In: *Macromolecules* 31 (1998), S. 2114–2122
- [150] SAVE, M. ; SCHAPPACHER, M. ; SOUM, A.: Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactones and Lactides by Lanthanum Isopropoxide - 1: General Aspects and Kinetics. In: *Macromol. Chem. Phys.* 203 (2002), S. 889–899
- [151] SHEN, Y. ; SHEN, Z. ; SHEN, J. ; ZHANG, Y. ; YAO, K: Characteristics and Mechanism of *epsilon*-Caprolactone Polymerization with Rare Earth Halide Systems. In: *Macromolecules* 29 (1996), S. 3441–3446
- [152] AGARWAL, S. ; MAST, Ch. ; DEHNICKE, K. ; GREINER, A.: Rare earth metal initiated ring-opening polymerization of lactones. In: *Macromol. Rapid Commun.* 21 (2000), S. 195–212
- [153] HULTZSCH, K. C. ; SPANIOL, T. P. ; OKUDA, J.: Chiral Lanthanocene Derivatives Containing Two Linked Amido-Cyclopentadienyl Ligands: Heterobimetallic Structure and Lactone Polymerization Activity. In: *Organometallics* 16 (1997), S. 4845–4856
- [154] SAVE, M. ; SOUM, A.: Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactones and Lactide Initiated by Lanthanum Isopropoxide - 2: Mechanistic Studies. In: *Macromol. Chem. Phys.* 203 (2002), S. 2591–2603
- [155] HULTZSCH, K. C. ; OKUDA, J.: Polymerization of ϵ -caprolactone using heterobimetallic lanthanocene complexes. In: *Macromol. Rapid Commun.* 18 (1997), S. 809–815

- [156] HILDEBRAND, J. H. ; COCHRAN, D. R. F.: Liquid-Liquid Solubility of Perfluoromethylcyclohexane with Benzene, Carbon Tetrachloride, Chlorobenzene, Chloroform and Toluene. In: *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949), S. 22–25
- [157] PLOOY, K. E. ; MOLL, U. ; WOCADLO, S. ; MASSA, W. ; OKUDA, J.: Coordination Properties of Novel Tridentate Cyclopentadienyl Ligands in Titanium and Zirconium Complexes. In: *Organometallics* 14 (1995), S. 3129–3131
- [158] BUCHOLZ, T. L. ; LOO, Y.-L.: Phase Behavior of Near-Monodisperse Semifluorinated Diblock Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization. In: *Macromolecules* 39 (2006), S. 6075–6080
- [159] JANKOVA, K. ; HVILSTED, S.: Preparation of Poly(2,3,4,5,6-pentafluorostyrene) and Block Copolymers with Styrene by ATRP. In: *Macromolecules* 36 (2003), S. 1753–1758
- [160] MIN, K. ; GAO, H. ; MATYJASZEWSKI, K.: Preparation of Homopolymers and Block Copolymers in Miniemulsion by ATRP Using Activators Generated by Electron Transfer (AGET). In: *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005), S. 3825–3830
- [161] MIN, K. ; JAKUBOWSKI, W. ; MATYJASZEWSKI, K.: AGETATRP in the Presence of Air in Miniemulsion and in Bulk. In: *Macromol. Rapid Commun.* 27 (2006), S. 594–598
- [162] BECK, C. M. ; PARK, Y.-J. ; CRABTREE, R. H.: Direct conversion of perfluoroalkanes and perfluoroarenes to perfluoro Grignard reagents. In: *Chem. Commun.* (1998), S. 693–694
- [163] SANCHEZ, C. ; JULIAN, B. ; BELLEVILLE, P. ; POPALL, M.: Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. In: *J. Mater. Chem.* 15 (2005), S. 3559–3592
- [164] PYUN, J.: Nanocomposite Materials from Functional Polymers and Magnetic Colloids. In: *Polym. Rev.* 47 (2007), S. 231–263
- [165] CROSBY, A. J. ; LEE, J.-Y.: Polymer Nanocomposites: The Nano Effect on Mechanical Properties. In: *Polym. Rev.* 47 (2007), S. 217–229
- [166] WEIR, E. ; LAWLOR, A. ; WHELAN, A. ; REGAN, F.: The use of nanoparticles in anti-microbial materials and their characterization. In: *Analyst* 133 (2008), S. 835–845
- [167] LEE, D. ; COHEN, R.E. ; RUBNER, M.F.: Antibacterial Properties of Ag Nanoparticle Loaded Multilayers and Formation of Magnetically Directed Antibacterial Microparticles. In: *Langmuir* 21 (2005), S. 9651–9659
- [168] SIMON, P.F.W. ; ULRICH, R. ; SPIESS, H.W. ; WIESNER, U.: Block Copolymer-Ceramic Hybrid Materials from Organically Modified Ceramic Precursors. In: *Chem. Mater.* 13 (2001), S. 3464–3486

- [169] GUIZARD, C. ; BAC, A. ; BARBOIU, M. ; HOVNANIAN, N.: Hybrid organic-inorganic membranes with specific transport properties - Applications in separation and sensors technologies. In: *Sep. Purif. Technol.* 25 (2001), S. 167–180
- [170] SANCHEZ, C. ; RIBOT, F.: Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. In: *N. J. Chem.* 18 (1994), S. 1007–1047
- [171] SHARP, K. G.: Inorganic/Organic Hybrid Materials. In: *Adv. Mat.* 10 (1998), S. 1243–1248
- [172] STELZIG, S. H. ; KLAPPER, M. ; MÜLLEN, K.: A simple and efficient route to transparent nanocomposites. In: *Adv. Mat.* 20 (2008), S. 929–932
- [173] ANTON, D.: Surface-Fluorinated Coatings. In: *Adv. Mat.* 10 (1998), S. 1197–1205
- [174] CATANESE, J. ; D. COOKE ; MAAS, C ; PRUITT, L: Mechanical properties of medical grade expanded polytetrafluoroethylene: The effects of internodal distance, density, and displacement rate. In: *J. Biomed. Mat. Res.* 48 (1999), S. 187–192
- [175] OKAHARA, K. ; KAMBAYASHI, J. ; SHIBUYA, T. ; KAWASAKI, T. ; SAKON, M. ; DOHI, Y. ; OKA, Y. ; ITO, S. ; MIYAKE, S.: An Infection-resistant PTFE Vascular Graft; Spiral Coiling of the Graft with Ofloxacin-bonded PTFE Thread. In: *Eur. J. Vasc. Endovasc. Surg.* 9 (1995), S. 408–414
- [176] UEBERRUECK, T. ; ZIPPEL, R. ; TAUTENHAHN, J. ; GASTINGER, I. ; LIPPERT, H. ; WAHLERS, T: Vascular Graft Infections: *In Vitro* and *In Vivo* Investigations of a New Vascular Graft with Long-Term Protection. In: *J. Biomed. Mater. Res., Part B* 74B (2005), S. 601–607
- [177] KHRENOV, V. ; SCHWAGER, F. ; KLAPPER, M. ; KOCH, M. ; MÜLLEN, K.: The formation of hydrophobic inorganic nanoparticles in the presence of amphiphilic copolymers. In: *Colloid Polym. Sci.* 284 (2006), S. 927–934
- [178] CUSHING, B. L. ; KOLESNICHENKO, V. L. ; CONNOR, C. J. O.: Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. In: *Chem. Rev.* 104 (2004), S. 3893–3946
- [179] MORENO, P. ; MÉNDEZ, C. ; GARCÍA, A. ; TORCHIA, G. ; DELGADO, D. ; ALDANA, J. R. V. ; ARIAS, I. ; ROSO, L.: Synthesis of Ceramic Nanoparticles by Ultrafast Laser Ablation of Solid Targets in Water. In: *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6 (2006), S. 1961–1967
- [180] LOHER, S. ; SCHNEIDER, O. D. ; MAIENFISCH, T. ; BOKORNY, S. ; STARK, W.J.: Micro-organism-Triggered Release of Silver Nanoparticles from Biodegradable Oxide Carriers Allows Preparation of Self-Sterilizing Polymer Surfaces. In: *Small* 4 (2008), S. 824–832
- [181] PETERSEN, S. ; BARCIKOWSKI, S.: In Situ Bioconjugation: Single Step Approach to Tailored Nanoparticle-Bioconjugates by Ultrashort Pulsed Laser Ablation. In: *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009), S. 1167–1172

-
- [182] STELZIG, S. H. ; MENNEKING, C. ; HOFFMANN, M. S. ; EISELE, K. ; BARCIKOWSKI, S. ; KLAPPER, M. ; MÜLLEN, K.: Compatibilization of Laser Generated Antibacterial Ag-Nanoparticles for Perfluorinated Implant Materials. In: *Eur. Polym. J.* online verfügbar (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.10.018>. – DOI 10.1016/j.eurpolymj.2010.10.018
- [183] PRYOR, W. A. ; HUANG, T.-L.: The Kinetics of the Polymerization of Pentafluorostyrene. In: *Macromolecules* 2 (1969), S. 70–77
- [184] LI, X.-M. ; REINHOUDT, D. ; CREGO-CALAMA, M.: What we need for a superhydrophobic surface. A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. In: *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007), S. 1350–1368
- [185] BARTHOLOTT, W. ; NEINHUIS, C.: Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. In: *Planta* 202 (1997), S. 1–8
- [186] DORRER, C. ; RÜHE, J.: Some thoughts on superhydrophobic wetting. In: *Soft Matter* 5 (2009), S. 51–61
- [187] ACUNZI, M. D. ; MAMMEN, L. ; SINGH, M. ; DENG, X. ; ROTH, M. ; AUERNHAMMER, G. K. ; BUTT, H.-J. ; VOLLMER, D.: Superhydrophobic surfaces by hybrid raspberry-like particles. In: *Faraday Disc.* 146 (2010), S. 35–48
- [188] YOUNG, T.: An Essay on the Cohesion of Fluids. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95 (1805), S. 65–87
- [189] WENZEL, R. N.: Resistance of solid surfaces to wetting by water. In: *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936), S. 988–994
- [190] CASSIE, A. B. D. ; BAXTER, S.: Wettability of porous surfaces. In: *Trans. Faraday Soc.* 40 (1944), S. 546–550
- [191] FENG, X. ; JIANG, L.: Design and Creation of Superwetting/Antiwetting Surfaces. In: *Adv. Mat.* 18 (2006), S. 3063–3078
- [192] TSUJII, K. ; YAMAMOTO, K.T. ; ONDA, T. ; SHIBUICHI, S.: Super oil-repellent surfaces. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 36 (1997), S. 1011–1015
- [193] SHIBUICHI, S. ; YAMAMOTO, T. ; ONDA, T. ; TSUJII, K.: Super water- and oil-repellent surfaces resulting from fractal structure. In: *J. Colloid Interface Sci.* 208 (1998), S. 287–294
- [194] LI, H. J. ; WANG, X. B. ; SONG, Y. L. ; LIU, Y. Q. ; LI, Q. S. ; JIANG, L. ; ZHU, D. B.: Super „amphiphobic“ aligned carbon nanotube films. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001), S. 1743–1746

- [195] XIE, Q. ; XU, J. ; FENG, L. ; JIANG, L. ; TANG, W. H. ; LUO, X. D. ; HAN, C. C.: Facile Creation of a Super-Amphiphobic Coating Surface with Bionic Microstructure. In: *Adv. Mater.* 16 (2004), S. 302–305
- [196] GOTTLIEB, H. E. ; KOTLYAR, V. ; NUDELMAN, A.: NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. In: *J. Org. Chem.* 62 (2007), S. 7512–1515
- [197] BORKAR, S. ; JANKOVA, K. ; SIESLER, H. W. ; HVILSTED, S.: New Highly Fluorinated Styrene-Based Materials with Low Surface Energy Prepared by ATRP. In: *Macromolecules* 37 (2004), S. 788–794
- [198] VOLKIS, V. ; MEI, H. ; SHOEMAKER, R. K. ; MICHL, J.: LiCB₁₁(CH₃)₁₂-Catalyzed Radical Polymerization of Isobutylene: Highly Branched Polyisobutylene and an Isobutylene-Ethyl Acrylate Copolymer. In: *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009), S. 3132–3133
- [199] WEST, R. C. (Hrsg.) ; ASTLE, M. J. (Hrsg.) ; BEYER, W. H. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 64th Ed.* CRC Press, 1983

