

## Polymerisation

**Bifunktionelle carbanionische Synthese vollständig biobasierter Triblock-Copolymere aus  $\beta$ -Farnesen und LL-Dilactid: Thermoplastische Elastomere**

Moritz Meier-Merziger, Jan Imschweiler, Frank Hartmann, Bart-Jan Niebuur, Tobias Kraus, Markus Gallei, und Holger Frey\*

**Abstract:** Aktuelle ökologische Herausforderungen und die Endlichkeit fossiler Rohstoffe sind wichtige Kriterien, welche für die nächste Generation von Polymermaterialien eine zentrale Rolle spielen. In diesem Zusammenhang wird ein vollständig biobasiertes Material mit potenzieller Anwendung als thermoplastisches Elastomer (TPE) vorgestellt. Durch die Verwendung der Monomere  $\beta$ -Farnesen und L-Lactid können biobasierte Rohstoffe wie Zuckerrohr und Mais verwendet werden. Für die carbanionische Polymerisation wurde ein bifunktionaler Initiator eingesetzt, um eine effiziente Synthese von ABA-artigen Blockstrukturen zu ermöglichen. Zusätzlich kam das potenziell nachhaltige Lösungsmittel MTBE (Methyl-*tert*-butylether) zum Einsatz, da es eine hervorragende Löslichkeit des bifunktionellen Initiators gewährleistet. Dies ermöglichte die Herstellung von telechelen Polyfarnesen-Makroinitiatoren mit niedrigen Dispersitäten ( $\bar{D}=1.07$  bis 1.10). Diese wurden anschließend für die Lactidpolymerisation verwendet, um H-förmige Triblockcopolymeren zu erhalten. TEM und SAXS-Messungen zeigten deutlich phasengetrennte Morphologien, und mittels Zugversuche konnten elastische Eigenschaften nachgewiesen werden. Die Triblockstrukturen weisen jeweils zwei Glasübergangstemperaturen bei  $-66^\circ\text{C}$  und  $51^\circ\text{C}$  sowie gyroide oder zylindrische Morphologien auf, was bei Raumtemperatur zu weichelastischen Materialien führt.

spezifische Anwendungen umfassend untersucht. Insbesondere hinsichtlich ihrer potenziellen Recyclingfähigkeit sind TPEs überlegen und daher wichtig, um aktuellen ökologischen Herausforderungen gerecht zu werden. Sie sind thermoplastisch verarbeitbar und besitzen bei Gebrauchstemperaturen elastische Eigenschaften.<sup>[1]</sup> Zudem führen die Endlichkeit fossiler Ressourcen und ihre enormen Auswirkungen auf die Umwelt zu einem der zentralen Ziele der aktuellen Forschung: die Suche nach alternativen Materialien, welche nicht auf fossilen Grundstoffen basieren. Etablierte TPEs vom Typ SBS oder SIS bestehen aus zwei Endblöcken aus glasartigem Polystyrol (PS), die kovalent mit einem "weichen", langen Mittelblock aus Polybutadien (PB) oder Polyisopren (PI) verbunden sind. Hillmyer et al.<sup>[2]</sup> zeigten, dass die PS-Phase durch ein anderes Material mit hoher Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), z.B. Polylactid (PLA), ersetzt werden kann, um teilweise biobasierte TPE-Strukturen zu erhalten. Die Autoren konnten zeigen, dass die Kombination verschiedener Polymerisationstechniken geeignet ist, um neue Materialien aus klar phasengetretenen Blockcopolymeren herzustellen. Darüber hinaus wurden kürzlich einige Beispiele vollständig biobasierter TPE-Strukturen in der Fachliteratur vorgestellt, die Materialien beschreiben, welche aus rein nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden können. Sie umfassen Materialien auf Basis von Polyestern, Polyurethanen und Polyamiden.<sup>[3,4]</sup> Terpene bieten hier ein großes Potenzial als alternative Quellen für nachhaltige Materialien.<sup>[4]</sup> So wurde z.B.  $\beta$ -Myrcen (Myr) in verschiedenen Arbeiten als biobasierter Ersatz für die Weichphase in TPEs untersucht. Anionische Polymerisation,<sup>[5]</sup> darauffolgendes Lactid-Grafting<sup>[6]</sup> und

**T**hermoplastische Elastomere (TPE) werden aufgrund ihrer Vorteile gegenüber klassisch vulkanisierten Elastomeren für

[\*] M. Meier-Merziger, J. Imschweiler, Prof. H. Frey  
Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Department Chemie  
Dusbergweg 10–14, 55128 Mainz (Deutschland)  
E-mail: hfrey@uni-mainz.de

F. Hartmann, Prof. M. Gallei  
Universität des Saarlandes, Lehrstuhl für Polymerchemie  
Campus C4 2, 66123 Saarbrücken (Deutschland)

B.-J. Niebuur, Prof. T. Kraus  
INM - Leibniz-Institut für neue Materialien  
Campus D2 2, 66123 Saarbrücken (Deutschland)

Prof. T. Kraus  
Universität des Saarlandes, Kolloid- und Grenzflächenchemie  
Campus D2 2, 66123 Saarbrücken (Deutschland)

Prof. M. Gallei  
Saarene, Saarland Zentrum für Energiematerialien und Nachhaltigkeit  
Campus C4 2, 66123 Saarbrücken (Deutschland)

© 2023 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

RAFT<sup>[7]</sup> wurden bereits vorgestellt, um biobasierte TPE-Strukturen aus Dien-Monomeren herzustellen.

Eine der größten Herausforderungen für eine großtechnische Anwendung ist es, einen skalierbaren Prozess zu finden, mit technisch herstellbaren Monomeren.<sup>[3]</sup> Erst kürzlich haben wir ein teilweise biobasiertes Material mit einem niedrigen  $T_g$  durch einen PI-Mittelblock, flankiert von äußeren, starren Lactidblöcken, vorgestellt.<sup>[8]</sup> Bei der vorliegenden Arbeit werden dagegen vollständig biobasierte TPEs angestrebt, welche durch die Kombination von carbanionischer und ringöffnender Polymerisation synthetisiert werden.

Ein selten beachtetes, biobasiertes Monomer findet sich in der Gruppe der Terpene: Das 1,3-Dien  $\beta$ -Farnesen (Far) wird bereits im industriellen Maßstab hergestellt.<sup>[9]</sup>  $\beta$ -Farnesen basiert auf dem nachwachsenden Rohstoff Zuckerrohr, und das daraus herstellbare Polyfarnesen (PFar) weist deutliche abweichende thermische und rheologische Eigenschaften zu seinen Homologen PI und PB auf. Die ungewöhnliche Bürstenarchitektur führt zu einem deutlich erhöhten Verschlaufungsmolekulargewicht ( $M_c$ ) von PFar von  $\approx 49.7 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  und einem noch höheren kritischen Molekulargewicht ( $M_c$ ) von  $> 105 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>[10]</sup> Die  $M_c$ -Werte von PB ( $5.6 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>[11]</sup> und PI ( $14 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>[12]</sup> sind im Vergleich dazu deutlich niedriger. Des Weiteren zeigen sowohl PI als auch PB eine starke  $T_g$ -Abhängigkeit zum vorliegenden Mikrostrukturverhältnis. Der  $T_g$  von PI mit 9 % Vinylanteil liegt bei  $-67^\circ\text{C}$  und steigt bei einem Vinylanteil von 85 % auf  $0^\circ\text{C}$  an.<sup>[13]</sup> Polyfarnesen (PFar) dagegen behält einen niedrigen Glasübergang von unter  $-70^\circ\text{C}$ , unabhängig vom Vinylanteil bis 52 %.<sup>[13]</sup> Das Monomer  $\beta$ -Farnesen ist daher gut geeignet für die carbanionische Polymerisation in polaren aprotischen Medien (z.B. Ether), in denen Polydiene mit einem hohen Vinylgehalt  $> 52\%$  erhalten werden.

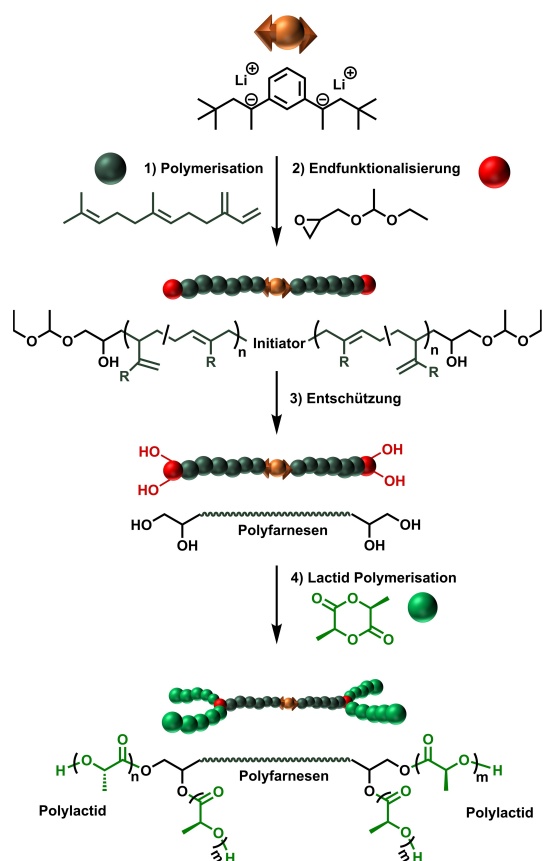
Zudem ermöglichen Ether als Lösungsmittel die Verwendung eines bifunktionellen Initiators für die carbanionische Polymerisation, sodass die benötigte Anzahl der Monomeradditions-Schritte verringert werden kann. Dies ist in reinen Kohlenwasserstoffen aufgrund von Löslichkeitsproblemen bifunktioneller Initiatorer nur schwer realisierbar. Da polare Lösungsmittel zu einem erhöhten Vinylanteil führen, ist ihre Relevanz für klassische Diene wie Butadien (B) und Isopren (I) in der Regel begrenzt. Obwohl mehrere bifunktionelle Initiatorer für die Verwendung in apolaren Lösungsmitteln bekannt sind,<sup>[14]</sup> ist ihre Herstellung komplex und somit schwierig großtechnisch zu implementieren.<sup>[15]</sup> Mit der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass es möglich ist, sowohl die Vorteile von Far als Baustein als auch die effiziente Verwendung eines bifunktionellen Initiators aufgrund guter Löslichkeit in einem polaren Lösemittel voll auszuschöpfen und zu vereinen.

Kommerziell erhältliches 1,3-Diisopropenylbenzol (DIB) wurde als Vorstufe eines bifunktionellen Initiators in der vorgestellten Syntheseroute verwendet. Es wurde durch die Zugabe von zwei Äquivalenten *tert*-BuLi in die dilithiierte Spezies überführt.<sup>[16]</sup> Außerdem wurde aufgrund der unerwünschten Protonenabstraktion bei geläufigen polaren Lösungsmitteln, wie THF und Diethylether in Gegenwart von carbanionischen Verbindungen, Methyl-*tert*-butylether

(MTBE) als inerte Alternative untersucht.<sup>[17]</sup> Neben seiner Stabilität gegenüber Nebenreaktionen mit dem nukleophilen Kettenende hat MTBE sich auch als nachhaltiges Lösungsmittel etabliert.<sup>[18]</sup> Obwohl die großtechnische Herstellung derzeit noch auf den fossilen Rohstoffen Isobuten und Methanol basiert, sind teilweise biobasierte Varianten, z.B. *Bio-MTBE*, bereits auf dem Markt erhältlich.<sup>[19]</sup> Andere Vorteile, wie eine sicherere Handhabung (keine Peroxidbildung), haben zwar in der organischen Chemie Beachtung gefunden, aber überraschenderweise in der Polymerchemie bislang nie an Bedeutung gewonnen.<sup>[20]</sup>

Polyfarnesyllithium wurde durch Endfunktionalisierung der lebenden Kettenenden mit dem Glycidylether Ethoxyethyl-glycidylether (EEGE) zu hydroxy-funktionellen Telechelen umgesetzt. Nach saurer Abspaltung der Schutzgruppe sind telechele Tetrahydroxy-Makroinitiatoren mit einem hohen Endfunktionalisierungsgrad über eine sehr kontrollierte Synthese zugänglich.<sup>[21]</sup> Die angestrebte vollständig biobasierte  $A_2BA_2$ -Triblockstruktur wurde anschließend durch Polymerisation von LL-Dilactid (LLA) zu Poly-(L)-Lactid (PLLA), einem der gängigsten biobasierten Materialien, erhalten. Der hohe  $T_g$  von PLLA von  $\approx 60^\circ\text{C}$  prädestiniert es für den Einsatz als glasartige äußere Blöcke von TPEs.<sup>[22]</sup> Durch die Variation des verwendeten Glycidylethers sind unterschiedliche und komplexe Strukturen zugänglich. Der beschriebene Syntheseweg ist in Schema 1 dargestellt. Pitet et al. haben kürzlich gezeigt, dass die Lactid Polymerisation mittels PFar-Makroinitiatoren auch zur Anwendung in der kontinuierlichen Durchflusssynthese geeignet ist, was das Scale-Up Potenzial unterstreicht.<sup>[23]</sup>

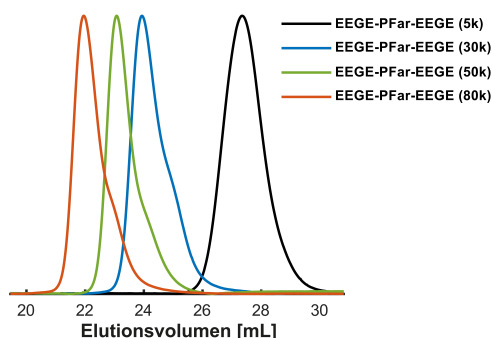
Die Herstellung der aktiven Initiator-Spezies aus der Reaktion von DIB/*tert*-BuLi wurde mittels  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie verfolgt. Vollständige Reaktion der Benzyl Doppelbindungen wurde bereits nach dem ersten Messwert ( $< 1 \text{ min}$ ) beobachtet (Abbildung S1). Die tiefrote Lösung wurde verdünnt, und nach Zugabe von Far kam es zu einem Farbumschlag zu schwach gelb. Dies kann auf den Übergang des Benzylcarbanions des Initiators zum Farnesyllithium-Kettenende zurückgeführt werden. Nach vollständigem Monomerumsatz ergab die Zugabe eines zehnfachen Überschusses an EEGE eine sofortige Entfärbung der Lösung aufgrund der Bildung von Alkoxidgruppen an den Kettenenden, wodurch es zudem zur Ausbildung eines hochviskosen Organogels kam. Bei Protonierung der Kettenenden durch Zugabe von entgastem Methanol wurde eine Polymerlösung niedriger Viskosität zurückgewonnen. Da die Endgruppenbestimmung mittels NMR-Spektroskopie nur für kleine Molekulargewichte ( $M_n$ ) zuverlässige Ergebnisse liefert, wurde eine Probe mit geringerem  $M_n$  von  $5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  hergestellt. Ein Endfunktionalisierungsgrad von 94 % für EEGE-PFar(5k)-EEGE wurde über den Vergleich des Signals der Methylgruppen ( $\approx 0.88 \text{ ppm}$ ) der initiierten Spezies mit den Protonensignalen der Endgruppe im entsprechenden  $^1\text{H}$  NMR ermittelt (Abbildung S2). Das Spektrum kann außerdem zur Bestimmung des  $M_n$  mittels NMR verwendet werden. Das erhaltene  $M_n^{\text{NMR}}$  von  $6600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  weicht geringfügig von den Ergebnissen der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) ab ( $M_n^{\text{GPC}} = 5700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), was sich durch die Verwendung einer PI-Kalibrierung in der



**Scheme 1.** Syntheseübersicht: Far Initiierung durch DIB/*tert*-BuLi und anschließende Endfunktionalisierung mittels EEGE; danach saure Entschützung, gefolgt von basenkatalysierter ROP von LLA zur Herstellung *H*-förmiger A<sub>2</sub>BA<sub>2</sub>-Triblockcopolymerer.

GPC-Messung erklären lässt. Beide Verfahren ergeben einen Wert der dicht am angestrebten  $M_n$  liegt. Dies lässt auf eine kontrollierte bifunktionelle Polymerisation mit anschließender Endfunktionalisierung schließen.

Es wurden drei zusätzliche hochmolekulare Makroinitiatoren (angestrebtes  $M_n$ : 30k, 50k und 80k) für die Herstel-



**Abbildung 1.** GPC-Kurven aller endfunktionalisierten EEGE-PFar-EEGE Telechelen mit angestrebten Molekulargewichten von 5k, 30k, 50k und 80k (Laufmittel: THF, PI-Eichung).

lung der Triblockcopolymerer synthetisiert. Die GPC-Kurven aller telechelen EEGE-PFar-EEGE Proben sind in Abbildung 1 dargestellt und zeigen geringe Dispersitäten ( $\mathcal{D}$ ) von 1.07 bis 1.10, was die hohe Kontrolle und den lebenden Charakter der Synthese widerspiegelt. Eine leichte Schulter kann bei den hochmolekularen PFar-Proben beobachtet werden, was durch den unvermeidbaren Anteil an *tert*-BuLi entsteht, welcher für die Herstellung des bifunktionellen Initiators nötig ist. Dies weist somit auf eine größtenteils bifunktionelle Polymerisation hin. Die erhaltene geringe Dispersität der Proben deutet zudem auf einen vernachlässigbar kleinen monofunktionellen Anteil hin.

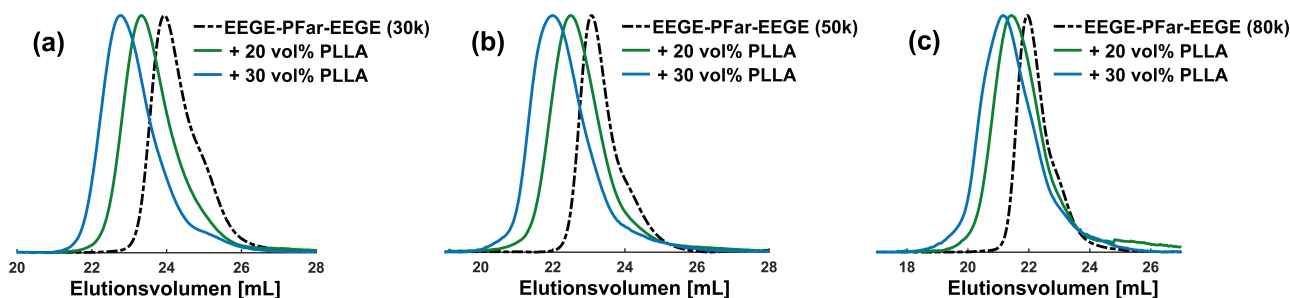
Die Charakterisierungsdaten aller Polymerer sowie das Verhältnis der erhaltenen Mikrostrukturen (siehe Hintergrundinformationen), sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Der 1,4-PFar Anteil verringert sich auf ca. 61 %, wohingegen in apolaren Lösemitteln, z.B. *n*-Heptan, ein 1,4-PFar Anteil von 91 % erhalten wird.<sup>[10]</sup> Daneben wurde ausschließlich 3,4-PFar und kein 1,2-PFar nachgewiesen. Im nächsten Schritt wurden die partiell geschützten Hydroxylgruppen der Kettenenden unter Verwendung eines Ionenaustauscher-Harzes (DOWEX) unter sauren Bedingungen

**Tabelle 1:** Charakterisierungsdaten aller hergestellten A<sub>2</sub>BA<sub>2</sub>-Triblockcopolymerer sowie deren jeweiliger Makroinitiatoren.

Proben	$M_n^{\text{target}} [\text{g mol}^{-1}] / \Phi_{\text{LA}}^{\text{targeted}}$	$M_n^{\text{SEC[a]}} [\text{g mol}^{-1}]$	$\mathcal{D}^{\text{[a]}}$	1,4-Far <sup>[b]</sup> [%]	$\Phi_{\text{LA}}^{\text{[c]}}$ [%]	$T_g^{\text{1[d]}}$ [°C]	$T_g^{\text{2[d]}}$ [°C]	$T_m^{\text{[e]}}$ [°C]	SAXS <sup>[f]</sup>	TEM <sup>[f]</sup>
<b>EEGE-PFar-EEGE (5k)</b>	<b>5000</b>	<b>5700</b>	<b>1.17</b>	<b>59.0</b>	–	–	–	–	–	–
<b>EEGE-PFar-EEGE (30k)</b>	<b>30000</b>	<b>24100</b>	<b>1.10</b>	<b>61.2</b>	–	–	–	–	–	–
(PLLA <sub>2.6k</sub> ) <sub>2</sub> - <i>b</i> -PFar(30k)- <i>b</i> -(PLLA <sub>2.6k</sub> ) <sub>2</sub>	+ 20% PLLA	30200	1.17	61.2	18.3	-	-	-	mix	H
(PLLA <sub>4.5k</sub> ) <sub>2</sub> - <i>b</i> -PFar(30k)- <i>b</i> -(PLLA <sub>4.5k</sub> ) <sub>2</sub>	+ 30% PLLA	39100	1.14	61.2	28.6	-64	50	149	H	G
<b>EEGE-PFar-EEGE (50k)</b>	<b>50000</b>	<b>36300</b>	<b>1.07</b>	<b>61.8</b>	–	–	–	–	–	–
(PLLA <sub>4.4k</sub> ) <sub>2</sub> - <i>b</i> -PFar(50k)- <i>b</i> -(PLLA <sub>4.4k</sub> ) <sub>2</sub>	+ 20% PLLA	43600	1.19	61.8	20.0	-	-	-	H	#NA
(PLLA <sub>7.5k</sub> ) <sub>2</sub> - <i>b</i> -PFar(50k)- <i>b</i> -(PLLA <sub>7.5k</sub> ) <sub>2</sub>	+ 30% PLLA	54600	1.18	61.8	28.5	-66	51	136	#NA	#NA
<b>EEGE-PFar-EEGE (80k)</b>	<b>80000</b>	<b>57400</b>	<b>1.09</b>	<b>63.5</b>	–	–	–	–	–	–
(PLLA <sub>7.0k</sub> ) <sub>2</sub> - <i>b</i> -PFar(80k)- <i>b</i> -(PLLA <sub>7.0k</sub> ) <sub>2</sub>	+ 20% PLLA	59800	1.36	63.5	20.6	-	-	-	S	S
(PLLA <sub>12k</sub> ) <sub>2</sub> - <i>b</i> -PFar(80k)- <i>b</i> -(PLLA <sub>12k</sub> ) <sub>2</sub>	+ 30% PLLA	79400	1.27	63.5	23.6	-66	51	134	L	G

[a] Laufmittel: THF, Eichung: PI. [b] bestimmt über <sup>1</sup>H NMR, siehe Hintergrundinformationen. [c] berechnet vom PFar/PLLA Verhältnis aus dem <sup>1</sup>H NMR unter der Annahme der Dichten der Homopolymere  $\rho(\text{PFar})$ : 0.900 g·cm<sup>-3</sup> [10] und  $\rho(\text{PLLA})$ : 1.264 g·cm<sup>-3</sup> [25]. [d] zweite Heizkurve der DSC-Messung, gemessen mit einer Heizrate von 10 K/min. [e] DSC-Wert der ersten Heizkurve. [f] bestimmt über TEM und SAXS, S: Kugel (engl. spherical), G: Gyroid, H: hexagonal gepackte Zylinder, L: Lamellen.



**Abbildung 2.** GPC-Kurven aller telechelen Makroinitiatoren und der jeweiligen Triblockcopolymeren: (a) EEGE-PFar-EEGE (30k) mit +20 vol% und +30 vol% PLLA; (b) EEGE-PFar-EEGE (50k) mit +20 vol% und +30 vol% PLLA; (c) EEGE-PFar-EEGE (80k) mit +20 vol% und +30 vol% PLLA; (Laufmittel: THF, PI-Eichung).

entschützt. Diese Reaktionsbedingungen lassen sich leicht auf technische Anwendungen übertragen, da die Trennung des Polymers vom Harz durch einfaches Filtrieren möglich ist. Das vollständige Verschwinden der Methin-Protonensignale der Schutzgruppe bei 4.55 ppm im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (Abbildung S3) bestätigt die komplette Entschützung. Im nächsten Schritt wird die angestrebte, vollständig biobasierte Blockcopolymerstruktur über eine basenkatalysierte ringöffnende Polymerisation (ROP) von LLA mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) unter Verwendung der funktionellen telechelen multihydroxy PFar Proben erreicht. Die Polymerisationstechnik ist bekannt dafür, trotz milder Reaktionsbedingungen enge Molekulargewichtsverteilungen bei kurzen Reaktionszeiten zu ermöglichen.<sup>[24]</sup>

Nach Aufarbeitung wurde ein festes Material erhalten. Die zu erwartende Verschiebung zu höheren Molekulargewichten kann in den zugehörigen GPC-Kurven verfolgt werden, siehe Abbildung 2 (a–c). Der Volumenanteil von PLLA ist nicht direkt zugänglich, da die Signale der Methinprotonen von PLLA mit denen von 3,4-PFar im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum überlappen. Da das Verhältnis von 1,4-PFar zu 3,4-PFar der Makroinitiatoren bekannt ist, kann der 3,4-PFar Anteil vom gemeinsamen Protonenintegral abgezogen werden. Das verbleibende Integral entspricht somit ausschließlich dem Signal der Methinprotonen von PLLA. Daraus ergibt sich das Molverhältnis, welches über die literaturbekannten Dichten von PFar und PLLA,  $\rho(\text{PFar}): 0.900 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,<sup>[10]</sup>  $\rho(\text{PLLA}): 1.264 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,<sup>[25]</sup> den Volumenanteil von PLLA ( $\Phi_{\text{PLA}}$ ) ergibt.

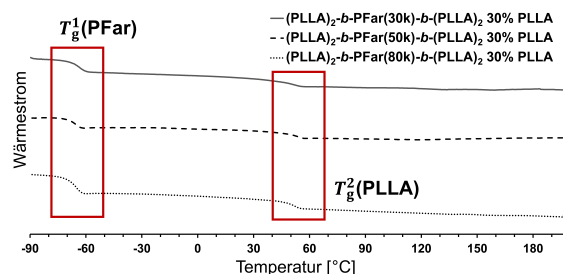
Basierend auf diesen  $^1\text{H}$  NMR-Bestimmungen ergeben sich die in Tabelle 1 dargestellten Volumenanteile von PLLA von 18 vol% bis 29 vol%, welche nahe an den angestrebten Werten liegen. Eine leichte Verbreiterung der Größenverteilungen kann in den GPC-Kurven beobachtet werden (siehe Abbildung 2 und Abbildung S9–11), was durch eine gewisse Mischung an Initiatoren erklärt werden kann.

Das Bewahren der unimodalen GPC-Verteilung zeigt eine erfolgreiche Kettenverlängerung durch PLLA. Diffusions-NMR Experimente (Abbildung S5) zeigen keine Spuren des PLLA-Homopolymers, und somit kann von einer erfolgreichen und kontrollierten Initiierung der PFar-Makroinitiatoren ausgegangen werden.

Die erfolgreiche Synthese der Triblockcopolymeren motivierte weiterführende Untersuchungen des Materials im Hinblick auf dessen TPE-Eigenschaften. Erste Indizien für eine Phasenseparation konnte mittels Differenzkalorimetrie (DSC) Messungen (Abbildung 3) gefunden werden, welche zwei getrennte  $T_g$ s bei jeder Probe aufzeigten: einen niedrigen  $T_g$  zwischen  $-66^\circ\text{C}$  und  $-64^\circ\text{C}$ , welcher der PFar-Phase zugeschrieben werden kann, sowie einen hohen  $T_g$  bei ca.  $50^\circ\text{C}$  der PLLA-Phase. Zudem konnte bei allen Proben ein Schmelzpunkt ( $T_m$ ) im Temperaturbereich  $134^\circ\text{C}$  bis  $149^\circ\text{C}$  nachgewiesen werden (siehe Abbildung S6–8). Dieser war jedoch ausschließlich in der ersten Heizkurve zu beobachten. Die Kühlrate bzw. die Dauer der Abkühlung ist daher nicht ausreichend, um eine (Re)Kristallisation von PLLA zu ermöglichen. Ein Rekrystallisationspeak war zudem in keiner Kühlkurve zu beobachten.

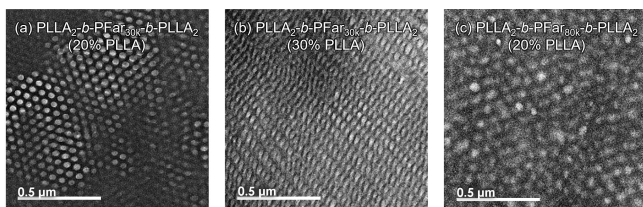
Phasenseparation konnte durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) für die meisten Proben bestätigt werden, siehe Abbildung 4 und Abbildung S15. Es konnten hexagonale Morphologien (Abbildung 4-a), Gyroidstrukturen (Abbildung 4-b) und Kugelmorphologien (Abbildung 4-c), bei denen einige unterschiedliche Domänengrößen in einer einzigen Probe zeigten, nachgewiesen werden. Erstaunlicherweise konnte die komplexe Gyroidstruktur bei zwei Proben nachgewiesen werden. Dies wird der ungewöhnlichen *H*-Architektur zugeschrieben, welche zu einer Krümmung an der Grenzfläche führt.<sup>[26]</sup>

Aufgrund der ungewöhnlichen Architektur der hergestellten Polymere kommt es zu einer Abweichung der



**Abbildung 3.** Zweite DSC-Heizkurve aller  $(\text{PLLA})_2$ -b-PFar-b- $(\text{PLLA})_2$  Proben mit einem angestrebten PLLA-Volumenanteil von 30 vol%, (Heizrate: 10 K/min).

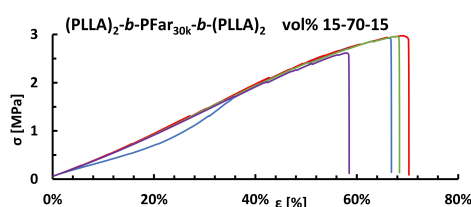




**Abbildung 4.** Transmissionselektronenmikroskopie der  $(\text{PLLA})_2$ -*b*-PFar-*b*- $(\text{PLLA})_2$  Proben unterschiedlicher Zusammensetzung; Film aus Lösung, 16 h bei 80 °C temperiert und mit  $\text{OsO}_4$  behandelt; (a)  $(\text{PLLA})_2$ -*b*-PFar(30k)-*b*- $(\text{PLLA})_2$  20% PLLA; (b)  $(\text{PLLA})_2$ -*b*-PFar(30k)-*b*- $(\text{PLLA})_2$  30% PLLA; (c)  $(\text{PLLA})_2$ -*b*-PFar(80k)-*b*- $(\text{PLLA})_2$  20% PLLA.

resultierenden Morphologie im Vergleich zum Phasendiagramm klassischer linearer Blockcopolymerer bei den gegebenen Volumenverhältnissen. Bei einigen Proben kam es bei der Bestimmung der Phasenseparation zu einer Abweichung zwischen den unterschiedlichen Analysemethoden. DSC-Messungen ließen auf eine Phasenseparation für alle Proben schließen, wohingegen bei den 50k PFar Blockcopolymeren keine klare Phasenseparation in den TEM-Bildern zu erkennen ist. Obwohl für die meisten Proben eine klare Phasenseparation zu beobachten war, konnte nicht immer eine klare Zuordnung zu einer Morphologie erfolgen. Daher wurde eine zusätzliche Untersuchung mittels Kleinwinkelstreuung (SAXS) durchgeführt, welche die Ordnung durch Phasenseparation im Gegensatz zu den TEM-Messungen über ein größeres Probenvolumen betrachtet. Wie in den Hintergrundinformationen genauer beschrieben, zeigen bei einigen Proben die SAXS-Messungen eine abweichende Morphologie zu der über TEM bestimmten auf. PFar(30k) mit 20 vol % PLLA (Abbildung S16a) zeigt sogar eine Kombination von Reflexen, welche eine Koexistenz unterschiedlicher Morphologien zugeschrieben werden kann. Der erhaltene Volumenanteil von PLLA scheint demnach genau am Übergangspunkt zweier Morphologien im Phasendiagramm zu sein. Welchen Beitrag die *H*-förmige Architektur in diesem Zusammenhang hat, wird in zukünftigen Arbeiten genauer untersucht werden. Die erhaltene Morphologie aller Proben ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

ABA-Triblockcopolymerer sind weit verbreitet in der Anwendung als thermoplastische Elastomere, deren physikalische Vernetzung auf der Domänenverbrückung der erstarrten Domänen mit hohem Glasübergang beruhen.<sup>[27]</sup> Zugversuche wurden für alle Proben mit einem angestrebten  $\Phi_{\text{LA}}$  von 30% durchgeführt. Die Folien für die mechanischen Messungen wurden durch Abdampfen aus Lösung hergestellt. Die Messungen ergaben eine ausschließlich elastische Verformung der Probe mit dem niedrigsten  $M_n$  (Abbildung 5). Die erhaltene Bruchdehnung ( $\epsilon_{\text{break}}$ ) lag bei 66%, und bei geringer Verformung zeigte die Probe vollständige Reversibilität. Die hochmolekularen Proben zeigten neben der elastischen Verformung plastische Verformung sowie Kaltumformung. Dies steht im Einklang mit dem Verhalten nicht biobasierter SIS-Kautschuke.<sup>[28]</sup> Alle erhaltenen Ergebnisse sowie die E-Module (*E*) sind in Tabelle S1 zusammengefasst, und zusätzliche Zug-Dehnungs-Kurven sind in den Abbildungen S12–13 dargestellt.



**Abbildung 5.** Zug-Dehnungs-Experiment der Serie  $(\text{PLLA})_2$ -*b*-PFar(30k)-*b*- $(\text{PLLA})_2$  mit 30 vol % PLLA, jeweils vier Messungen pro Probe.

Die mechanischen Charakteristika sind noch vergleichsweise niedrig zu denen von Triblocken aus Styrol und Isopren bzw. Myrcen.<sup>[28]</sup> Dies ist wahrscheinlich auf das eingangs erwähnte deutlich höhere  $M_e$  von PFar zurückzuführen, sodass deutlich längere PFar Mittelblöcke nötig sind, um eine hohe Zugfestigkeit und Bruchdehnung zu erhalten.<sup>[28,29]</sup> Daneben hat jedes PLLA-Kettensegment aufgrund der Aufteilung der Einheiten auf die vier Arme der Architektur ein relativ geringes Molekulargewicht von 2.6 kg·mol<sup>-1</sup> bis 12 kg·mol<sup>-1</sup>. Dies erklärt zusätzlich den geringen Kristallisationsgrad, welcher in den DSC-Messungen erhalten wurde. Demnach können die erhaltenen mechanischen Eigenschaften klar der angestrebten Architektur und den noch moderaten Molekulargewichten zugeschrieben werden. Weitere Anpassung und Verbesserung der Materialeigenschaften für spezifische Anwendungen, wie formstabilere TPEs, ist mit der hier vorgestellten Syntheseroute leicht möglich.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass das selten genutzte, leicht polare und zudem biobasierte Lösungsmittel MTBE für bifunktionelle, anionische Initiatoren geeignet ist, da PFar einen niedrigen  $T_g$  behält, obwohl es zu einem erhöhten Vinylgehalt bei PFar in diesem Lösungsmittel kommt. Telechele  $\alpha,\omega$ -multihydroxy PFar-Makroinitiatoren wurden durch kontrollierte Endfunktionalisierung der lebenden Kettenenden hergestellt. Durch den Einsatz von LLA für die darauffolgende Ringöffnungspolymerisation sind *H*-förmige  $A_2BA_2$ -Triblockcopolymerer zugänglich. Die erhaltenen Materialien zeigten klare Mikrophasenseparation und zudem jeweils zwei Glasübergänge, welche einen breiten Anwendungstemperaturbereich von -66 °C bis 51 °C ermöglichen. Durch Kristallisation längerer PLLA Ketten könnte die obere Anwendungstemperatur der TPEs in Zukunft weiter erhöht werden. TEM und SAXS-Messungen ergaben unterschiedliche Morphologien, wie Gyroid und hexagonale Zylinder und überraschenderweise auch Mischungen davon. Da die erhaltenen Morphologien von den Erwartungen für analoge lineare Blockcopolymerer abweichen, zeigen diese Ergebnisse exemplarisch den Weg zu einer Vielfalt von denkbaren Materialien auf, welche über die Variation des Copolymerverhältnisses oder des Diens bzw. der Polyesterstruktur realisierbar sind. Da die hier verwendeten Monomere  $\beta$ -Farnesen und LL-Dilactid aus erneuerbaren Rohstoffen gewonnen werden, stellt das hergestellte Material ein Beispiel für ein vollständig biobasiertes thermoplastisches Elastomer dar.

## Danksagung

Wir danken der Firma Amyris für das zur Verfügung gestellte  $\beta$ -Farnesen. Weiter möchten wir Sandra Seywald und Petra Räder vom MPI-P für die DSC und GPC-Messungen danken. Spezieller Dank gilt Dr. Philip Dreier für das sorgfältige Korrekturlesen des Manuskripts. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

## Erklärung zur Datenverfügbarkeit

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

**Stichwörter:** Anionische Polymerisation · Bifunktionell · Phasenseparation · Polyfarnesen · Thermoplastische Elastomere

- 
- [1] G. Holden in *Rubber Technology* (Ed.: M. Morton), Springer, New York, **1987**, pp. 465–481.
- [2] a) E. M. Frick, A. S. Zalusky, M. A. Hillmyer, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 216; b) E. M. Frick, M. A. Hillmyer, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1317.
- [3] S. Tang, J. Li, R. Wang, J. Zhang, Y. Lu, G.-H. Hu, Z. Wang, L. Zhang, *SusMat* **2022**, *2*, 2.
- [4] C. Wahlen, H. Frey, *Macromolecules* **2021**, *54*, 7323.
- [5] J. M. Bolton, M. A. Hillmyer, T. R. Hoye, *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 717.
- [6] a) C. Wahlen, M. Rauschenbach, J. Blankenburg, E. Kersten, C. P. Ender, H. Frey, *Macromolecules* **2020**, *53*, 9008; b) C. Zhou, Z. Wei, C. Jin, Y. Wang, Y. Yu, X. Leng, Y. Li, *Polymer* **2018**, *138*, 57; c) C. Zhou, Z. Wei, X. Lei, Y. Li, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 63508.
- [7] C. Fang, X. Wang, X. Chen, Z. Wang, *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 3610.
- [8] M. Meier-Merziger, M. Fickenscher, F. Hartmann, B. Kuttich, T. Kraus, M. Gallei, H. Frey, *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 2820.
- [9] M. McCoy, *Chem. Eng. News* **2015**, 93.
- [10] C. Iacob, T. Yoo, J. Runt, *Macromolecules* **2018**, *51*, 4917.
- [11] J. T. Gruver, G. Kraus, *J. Polym. Sci. Part A* **1964**, *2*, 797.
- [12] L. J. Fetters, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1965**, *69A*, 33.
- [13] T. Yoo, S. K. Henning, *Rubber Chem. Technol.* **2017**, *90*, 308.
- [14] Y. S. Yu, R. Jerome, R. Fayt, P. Teyssie, *Macromolecules* **1994**, *27*, 5957.
- [15] A. R. Schultz, S. Bobade, P. J. Scott, T. E. Long, *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, *219*, 1700201.
- [16] a) G. Beinert, P. Lutz, E. Franta, P. Rempp, *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 551; b) J. M. Yu, P. Dubois, R. Jérôme, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7316.
- [17] P. Stanetty, M. D. Mihovilovic, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1514.
- [18] A. Jordan, C. G. J. Hall, L. R. Thorp, H. F. Sneddon, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 6749.
- [19] Z. Nawaz, *Hung. J. Ind. Chem.* **2017**, *45*, 1.
- [20] S. H. Hamid, M. A. Ali, *Fuel Sci. Technol. Int.* **1995**, *13*, 509.
- [21] P. Dreier, J. Ahn, T. Chang, H. Frey, *Macromol. Rapid Commun.* **2022**, *43*, 2200560.
- [22] N.-A. A. B. Taib, M. R. Rahman, D. Huda, K. K. Kuok, S. Hamdan, M. K. B. Bakri, Julaihi, M. R. M. Bin, A. Khan, *Polym. Bull.* **2022**, *1*.
- [23] M. den Haese, H. P. L. Gemoets, K. van Aken, L. M. Pitet, *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 4406.
- [24] a) B. G. G. Lohmeijer, R. C. Pratt, F. Leibfarth, J. W. Logan, D. A. Long, A. P. Dove, F. Nederberg, J. Choi, C. Wade, R. M. Waymouth et al., *Macromolecules* **2006**, *39*, 8574; b) N. J. Sherck, H. C. Kim, Y.-Y. Won, *Macromolecules* **2016**, *49*, 4699.
- [25] D. R. Witzke, R. Narayan, J. J. Kolstad, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7075.
- [26] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. K. Behal, J. J. Chludzinski, M. M. Disko, R. T. Garner, K. S. Liang, D. J. Lohse, S. T. Milner, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5812.
- [27] Y. Matsushita, Y. Mogi, H. Mukai, J. Watanabe, I. Noda, *Polymer* **1994**, *35*, 246.
- [28] C. Wahlen, J. Blankenburg, P. von Tiedemann, J. Ewald, P. Sajkiewicz, A. H. E. Müller, G. Floudas, H. Frey, *Macromolecules* **2020**, *53*, 10397.
- [29] I. Tzourtzouklis, C. Hahn, H. Frey, G. Floudas, *Macromolecules* **2022**, *55*, 8766.

Manuskript erhalten: 23. Juli 2023

Akzeptierte Fassung online: 28. Juli 2023

Endgültige Fassung online: 11. September 2023