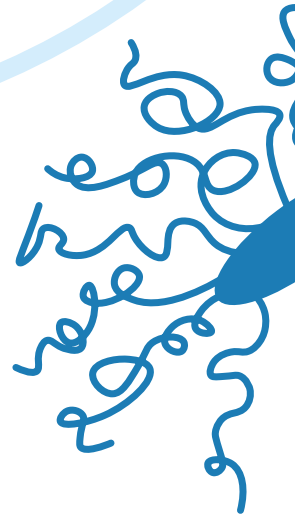
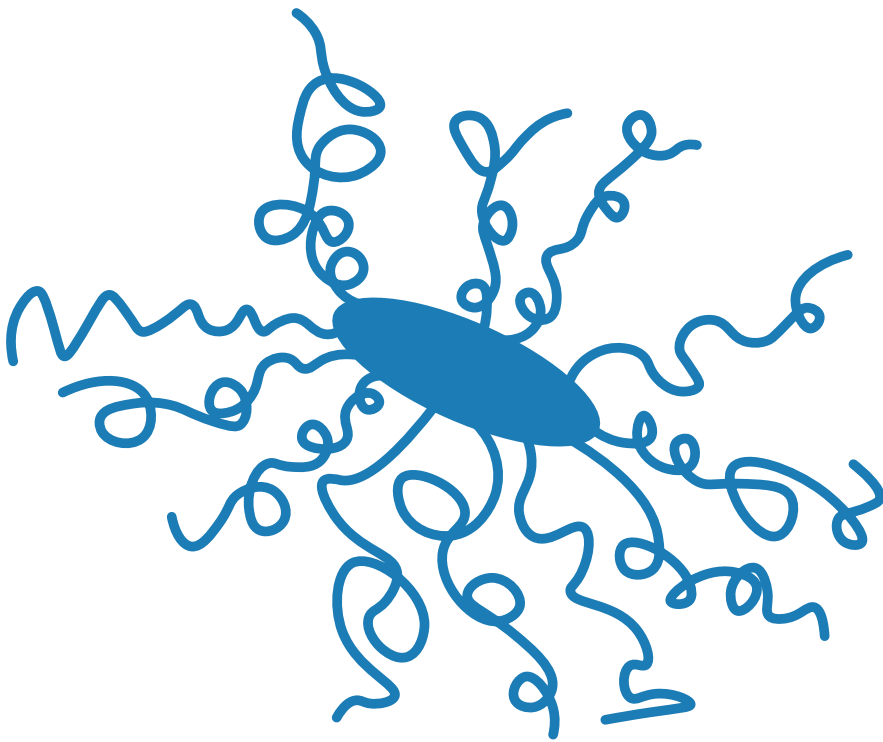


# BIOINSPIRIERTE KOMPOSITE

Strukturbildung durch Verkleben  
von Nano- oder Mesokristallen mit  
funktionalisierten Poly(2-oxazolin)en



Dissertation eingereicht von  
**Ina Dambowsky**

Universität Potsdam

Soweit nicht anders gekennzeichnet, ist dieses Werk unter einem Creative-Commons-Lizenzvertrag Namensnennung-Nicht kommerziell 4.0 International lizenziert. Dies gilt nicht für Zitate und Werke, die aufgrund einer anderen Erlaubnis genutzt werden. Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/deed.de>

Gutachter

Prof. Dr. Helmut Schlaad (Universität Potsdam)

Prof. Dr. André Laschewsky (Universität Potsdam und Fraunhofer IAP)

Prof. Dr. Helmut Cölfen (Universität Konstanz)

Disputation

24. September 2021

Online veröffentlicht auf dem

Publikationsserver der Universität Potsdam:

<https://doi.org/10.25932/publishup-52367>

<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-523671>



Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung  
Abteilung für Kolloidchemie



# Bioinspirierte Komposite

## Strukturbildung durch Verkleben von Nano- oder Mesokristallen mit funktionalisierten Poly(2-oxazolin)en

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

„doctor rerum naturalium“

(Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin „Polymer- und Kolloidchemie“

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Potsdam

von

**Ina Dambowsky**

Potsdam, den 24. März 2021





**Erklärung**

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2009 bis März 2021 am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in der Abteilung Kolloidchemie und an der Universität Potsdam im Institut für Chemie im Arbeitskreis Polymerchemie unter Betreuung von Prof. Dr. Helmut Schlaad selbstständig angefertigt. Diese Arbeit wurde bisher an keiner anderen Hochschule eingereicht.

Es wurden ausschließlich die angegebenen Quellen und Hilfsmittel genutzt. Alle sinngemäß oder wörtlich übernommenen Ausführungen sind als solche gekennzeichnet.

Potsdam, den 24. März 2021

---



Das Abenteuer des Lebens ist es nicht, neue Landschaften zu entdecken.  
Das Abenteuer des Lebens ist es, die alten Landschaften mit neuen Augen zu sehen.

– Marcel Proust –

Fragen lassen sich nicht auf der Ebene lösen, auf der sie gestellt werden.

– Albert Einstein –

Gewidmet all den Menschen, die mich bis jetzt begleiteten  
in tiefer Dankbarkeit und Freude



## Inhalt

<b>Inhalt .....</b>	<b>VII</b>
<b>Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole.....</b>	<b>XI</b>
<b>1 Einführung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Analytische Grundlagen der Polymer- und Kolloidchemie .....</b>	<b>6</b>
2.1 Gelpermeationschromatographie .....	6
2.2 Dynamische Lichtstreuung .....	8
2.3 Röntgen-Pulverdiffraktometrie .....	10
2.4 Elektronenmikroskopie .....	12
<b>3 Synthese und Charakterisierung funktionalisierter Poly(2-oxazolin)e .....</b>	<b>14</b>
3.1 Synthese und Charakterisierung von Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin)- <i>block</i> -Poly(2-isopropyl-2-oxazolin) .....	15
3.1.1 Theoretische Grundlagen und Motivation .....	15
3.1.2 Diskussion der synthetisierten Poly(2-oxazolin)e.....	18
3.2 Polymeranaloge Thiol-En-Modifizierung des Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin)s – Maßgeschneiderte Einführung funktioneller Gruppen.....	23
3.2.1 Theoretische Grundlagen zur Thiol-En-Modifizierung .....	24
3.2.2 Diskussion der Thiol-En-Modifizierung.....	27
<b>4 Thermoresponsives Verhalten und Kristallisation der Poly(2-oxazolin)e .....</b>	<b>44</b>
4.1 Thermoresponsives Verhalten der Polymerlösungen.....	45
4.1.1 Theoretische Grundlagen zum thermoresponsiven Verhalten von Polymeren .....	45
4.1.2 Diskussion des thermoresponsiven Verhaltens von Poly(2-oxazolin)-Blockcopolymeren .....	50
4.2 Kristallisationsstudien der Blockcopolymeren .....	65
4.2.1 Theoretische Grundlagen zur Polymerkristallisation.....	65
4.2.2 Diskussion der Kristallisationsstudien .....	71
<b>5 Bioinspirierte Kompositmaterialien.....</b>	<b>83</b>
5.1 Wechselwirkung der Kupferoxalat-Partikel mit den Klebeeinheiten der Polymermatrix .....	86
5.2 Strukturbildung über die anorganische Komponente.....	91
5.2.1 Wahl der Komponenten und Versuchsbedingungen für das Kupferoxalat-Polymer-System .....	92
5.2.2 Kompositherstellung ohne Anwendung äußerer Kräfte.....	93
5.2.3 Kompositherstellung mithilfe äußerer Kraftfelder .....	95

---

5.3	Poly(2-oxazolin) beschichtete Laponit-Hybridpartikel	
	– Wechselwirkung und thermoresponsives Verhalten der Dispersionen .....	104
5.3.1	Wahl der Komponenten und Versuchsbedingungen .....	105
5.3.2	Bindung der Polymere an die Laponit-Partikel .....	107
5.3.3	Thermoresponsives Verhalten der Polymer-Laponit-Dispersionen .....	118
5.3.4	Modell der elektrosterisch stabilisierten Nanohybrid-Partikel und des temperaturabhängigen Verhalten der Polymer-Laponit-Dispersionen.....	129
5.3.5	Einfluss der Konzentration auf das thermoresponsive Verhalten der Dispersionen .....	132
5.4	Strukturbildung über die organische Komponente .....	134
5.4.1	Strukturbildung ohne freies Polymer .....	135
5.4.2	Strukturbildung mit freiem Polymer .....	143
5.4.3	Strukturbildung mit freiem Polymer – Einfluss des Laponit-Anteils .....	148
5.4.4	Quasihierarchischer Kompositaufbau und Modell zur polymervermittelten Strukturbildung .....	151
<b>6</b>	<b>Fazit und Ausblick .....</b>	<b>156</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>162</b>
7.1	Verwendete Chemikalien und Lösemittel .....	162
7.2	Instrumentelle Analytik und verwendete Geräte .....	163
7.2.1	Polymersynthese und -analytik .....	163
7.2.2	Untersuchung der Polymer- und Compositeigenschaften .....	165
7.2.3	Herstellung und Strukturbildung der Composite .....	168
7.3	Monomersynthese .....	168
7.3.1	Synthese von 2-Isopropyl-2-oxazolin (iPOx).....	168
7.3.2	Synthese von 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin (BOx).....	169
7.4	Polymersynthese .....	171
7.4.1	Synthese von Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin).....	171
7.4.2	Synthese von Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin)-block-poly(2-isopropyl-2-oxazolin) .....	172
7.4.3	Synthese von Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin)-block-poly(2-ethyl-2-oxazolin) .....	173
7.4.4	Synthese von Poly(2-isopropyl-2-oxazolin) mithilfe des bifunktionalen Initiators E-1,2-Dibrom-2-buten .....	173
7.4.5	Mikrowellensynthese von Poly(2-isopropyl-2-oxazolin) mithilfe des bifunktionellen Initiators Diethylenglykolditosylat .....	175
7.4.6	Synthese eines BAB-Triblockcopolymers mit Diethylenglykolditosylat als bifunktionalem Initiator ( <b>T1</b> ) .....	176
7.5	Polymermodifizierung.....	177
7.5.1	Thiol-En-Modifizierung mittels Photoaddition .....	177
7.5.2	Abspaltung der Boc-Schutzgruppe von mit Boc-Cystein und 2-(N-Boc-Amino)-ethanthiol funktionalisierten Polymeren .....	178

---

7.5.3	Polymeranaloge Oxidation des Thioethers in <b>H2-GOMe</b> <sub>100</sub> zum Sulfoxid <b>H2-GOMe</b> <sub>100</sub> - <b>Ox</b> <sub>82</sub> .....	179
7.6	Kristallisationsexperimente von modifizierten PBOx- <i>block</i> -PiPOx-Polymeren .....	180
7.7	Mesokristallsynthese.....	181
7.8	Wechselwirkung der Polymere mit den anorganischen Partikeln.....	182
7.8.1	Untersuchungen zur Adsorption von Polymeren an Kupferoxalat .....	182
7.8.2	Untersuchungen zur Laponit-Polymer Wechselwirkung .....	183
7.9	Kompositherstellung nach Konzept 1 – Kupferoxalat als anorganischer Teil.....	184
7.9.1	Strukturbildung über den anorganischen Teil ohne Anwendung äußerer Kräfte.....	184
7.9.2	Strukturbildung über den anorganischen Teil mithilfe äußerer Kräfte .....	185
7.10	Kompositherstellung nach Konzept 2 – Strukturbildung über den organischen Teil durch Kristallisation mit Laponit als anorganischem Teil .....	187
<b>8</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>188</b>
8.1	Anhang zu Kapitel 3.1 .....	188
8.2	Anhang zu Kapitel 3.2 .....	189
8.3	Anhang zu Kapitel 4.1 .....	193
8.4	Anhang zu Kapitel 4.2 .....	196
8.5	Anhang zu Kapitel 5 .....	199
8.6	Anhang zu Kapitel 5.2 .....	201
8.7	Anhang zu Kapitel 5.3 .....	202
8.8	Anhang zu Kapitel 5.4 .....	203
8.9	Komplexierung von $\beta$ -Carbonyl-Sulfoxid-Funktionalitäten mit Eisen(III).....	205
8.10	Übersicht der wichtigsten Polymerstrukturen .....	207
<b>9</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>209</b>
	<b>Danksagung.....</b>	<b>219</b>





## Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

$\alpha$	Grad der Dissoziation	FT	Fourier Transformation
$\alpha$	Polarisierbarkeitstensor	$\Gamma$	Abklingrate, inverse Relaxationszeit
ACN	Acetonitril	G	Generator
ATR	attenuated total reflection	$g_1(\tau)$	normierte Feld-Autokorrelationsfunktion
AUZ	Analytische Ultrazentrifugation	$g_2(\tau)$	normierte Intensitäts-Autokorrelationsfunktion
app	apparent	GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
aq	wässrig	Gew.-%	Gewichtsprozent
a.u.	arbitrary unit	GPC	Gelpermeationschromatographie
BHT	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (Dibutylhydroxytoluol)	h	Stunde
Boc	tert-Butyloxycarbonyl-Schutzgruppe	I	Initiator
BOx	2-(3-Butenyl)-2-oxazolin	IP	Isoelektrischer Punkt
bzgl.	bezüglich	$I_s$	Streuintensität
bzw.	beziehungsweise	iPOx	2-Isopropyl-2-Oxazolin
$c$	Konzentration	$k_B$	Boltzmannkonstante
$c_0$	Ausgangskonzentration	$\lambda$	Wellenlänge
d	Tag	Laponite®	eingetragenes Markenzeichen der BYK Additives; im Folgenden mit „Laponit“ bezeichnet
$d$	basaler Abstand ( $d$ -spacing)	LM	Lösungsmittel
$D$	Diffusionskoeffizient	Lsg.	Lösung
dn/dc	Brechungsindexinkrement	ls-g*(s)	apparente differentielle Sedimentationskoeffizientenverteilung, Auswertung nach Methode der kleinsten Quadrate
DSC	Differential Scanning Calorimetry	ls-G*(s)	apparente integrale Sedimentationskoeffizientenverteilung, Auswertung nach Methode der kleinsten Quadrate
$\eta$	Viskosität	$\vec{\mu}_{\text{induziert}}$	induziertes Dipolmoment
$\vec{E}$	elektrische Feldstärke	$m$	Masse
EOx	2-Ethyl-2-Oxazolin	$m_0$	Ausgangsmasse
EtOH	Ethanol	$\vec{M}$	Drehmoment
eq	Äquivalent	M	Monomer
f	Bezeichnung in Polymer-ID für Funktionalisierungsgrad bzgl. Doppelbindungen im Polymer in mol%, siehe Kap. 8.10	MakroI	Makroinitiator
F	funktionalisiert	$M(\text{Stoff})$	Molare Masse eines Stoffes
$F_c$	Zentrifugalkraft	Me	Methyl
$f_{DB}$	Funktionalisierungsgrad bzgl. Doppelbindungen in Polymer in mol%	$M_n$	Zahlenmittel der Molmasse
$f_P$	Funktionalisierungsgrad bzgl. Polymer in mol%	$M_w$	Gewichtsmittel der Molmasse
FE-ESEM	Feldemissions-Umweltrasterelektronenmikroskop	mol%	molarer Anteil
fo	oxidiert		
FID	Free Induction Decay		

---

$M_p$	Peakwert der Molmasse	UV	Ultraviolett
MWCO	molecular weight cut off	Vol.-%	Volumenprozent
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	VE-Wasser	voll entsalztes Wasser
$n$	Stoffmenge	$V_e$	Elutionsvolumen
n.b.	nicht bestimmt	vgl.	vergleiche
$n_D$	Brechungsindex	VIS	Visible (sichtbar)
n, m	Anzahl der Wiederholeinheiten	vs.	versus
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon	v/v	Volumenverhältnis
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	$w$	Stoffgehalt (Massenanteil)
Nu	Nukleophil	$w(\Gamma)$	Anteil der Abklingrate
$P$	Leistung	WW	Wechselwirkung
PBOx	Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin)	w/w	Massenverhältnis
PDI	Polydispersitätsindex	$x_c$	Kristallisationsgrad
PEOx	Poly(2-ethyl-2-oxazolin)	XRD	X-ray diffraction (Röntgenbeugung)
Pip	Piperidin	XRPD	Röntgen-Pulverdiffraktometrie
POx	Poly(2-oxazolin)		
PiPOx	Poly(2-isopropyl-2-oxazolin)		
PSS	Polystyrolsulfonat		
$q$	Streuvektor		
$R$	Widerstand		
$R_h^{app}$	mittlerer apparenter hydrodynamischer Radius		
$R_H^{app}$	apparenter hydrodynamischer Radius		
Ref.	Referenz		
RI	Brechungsindex		
ROP	ringöffnende Polymerisation		
RT	Raumtemperatur		
$\tau$	Relaxationszeit		
$s$	Sedimentationskoeffizient		
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung		
SEM	Rasterelektronenmikroskopie		
$t$	<i>Zeit</i>		
$T_{CP}$	Trübungspunkt-Temperatur		
$T_m$	Schmelztemperatur		
THF	Tetrahydrofuran		
tw.	teilweise		
$U$	Spannung		
U/min	Umdrehungen pro Minute		
U	unfunktionalisiert		
u. a.	unter anderem		
uo	nicht oxidiert		

# 1 Einführung

Die Natur mit den vielfältigen Strukturen ihrer Materialien ist seit jeher eine Quelle der Inspiration und Lehrmeisterin für die Menschheit; das Streben sie zu verstehen und die Erkenntnisse anzuwenden prägt unser Leben.

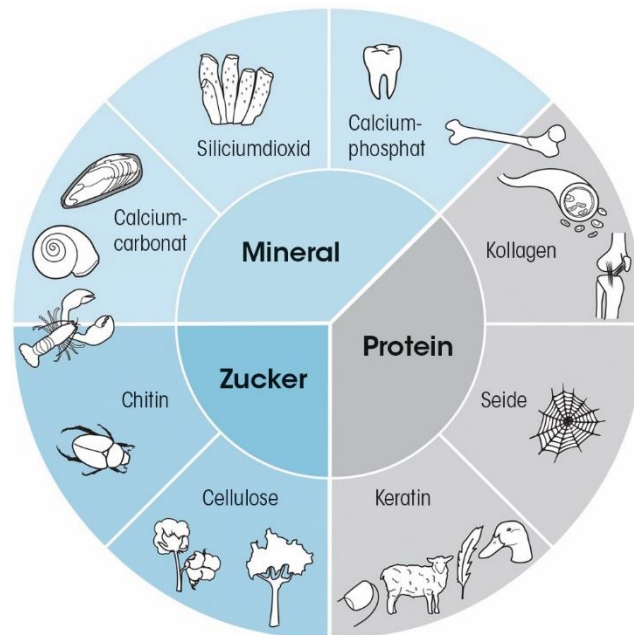


Abbildung 1.1: Natürliche Materialien bestehen aus wenigen Bausteinen basierend auf Polysacchariden, Proteinen und Mineralen. Die mannigfaltigen Eigenschaften und Funktionen von natürlichen Materialien entspringen einer Vielfalt an Strukturen. Beispiele sind Zahn, Knochen, Arterienwand, Sehne, Spinnennetz, Schnabel, Feder, Wolle, Nagel, Baum, Baumwolle, Käferpanzer, Hummerschale, Schneckengehäuse, Muschelschale und das Skelett eines Glasschwammes (von oben im Uhrzeigersinn). Copyright © 2018 AAAS. From M. Eder, et al., Biological composites - complex structures for functional diversity. Science 2018, 362, 543. Adapted with permission from AAAS.

Im Laufe des über Jahrmillionen währenden Evolutionsprozesses entstanden durch Anpassung Materialien mit faszinierenden Kompositstrukturen und herausragenden Eigenschaften, wie Knochen, Muschelschalen, Holz oder Horn. Künstliche Materialien wie Metalle, Keramiken und Kunststoffe bestehen aus einer großen Variationsbreite von Verbindungen, und ihre Eigenschaften ergeben sich vor allem aus ihrer chemischen Zusammensetzung. Im Gegensatz dazu verfügt die Natur lediglich über eine begrenzte Auswahl von einfachen mineralischen oder organischen Bausteinen (Abbildung 1.1), die dafür reichlich auf der Erde vorhanden sind.<sup>[1]</sup> Erst die Kombination dieser Bausteine in komplexen hierarchischen Strukturen, die von der nano- bis zur makroskopischen Ebene reichen, ermöglicht leichte und gleichzeitig steife, feste sowie zähe Materialien. Hingegen bleibt diese außergewöhnliche Kombination an Eigenschaften in synthetischen

Kompositmaterialien vergleichbarer Zusammensetzung unerreicht, da sich mit den herkömmlichen Technologien lediglich einfache Strukturen herstellen lassen.<sup>[2]</sup> Zudem sind natürliche Materialien oft multifunktional, wobei sie am häufigsten mechanischen Zwecken dienen und Schutz- sowie Stützfunktionen erfüllen.<sup>[3,4]</sup> Darüber hinaus erfolgt die Herstellung in der Natur in wässriger Umgebung unter milden Bedingungen, zumeist bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck, sowie geringem Energieverbrauch.<sup>[2]</sup>

Angesichts der gesellschaftlichen Herausforderungen in Umwelt-, Energie- und Gesundheitsfragen bietet ein bioinspiriertes Design von Materialien einen ökologischen Lösungsansatz, der das Potential besitzt hochentwickelte funktionale Materialien energieeffizient, umwelt- und ressourcenfreundlich also nachhaltig herzustellen.<sup>[5-8]</sup>

Durch den Fortschritt bei analytischen Methoden in den letzten Jahrzehnten gelang es, den hierarchischen Aufbau und die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in natürlichen Materialien immer genauer zu entschlüsseln und daraus generelle Aufbauprinzipien abzuleiten; ein Prozess, der bis heute andauert.<sup>[6,9]</sup> Zudem entstanden mit dem Feld der Nanotechnologie erstmals Möglichkeiten, Strukturen kontrolliert auf der submikroskopischen Ebene zu erzeugen.<sup>[8,10,11]</sup> Diese Entwicklungen ebneten den Weg, um bioinspiriertes Materialdesign und dafür benötigte Herstellungsverfahren eingehender zu erforschen.<sup>[12]</sup>

Für ein bioinspiriertes Design sind folgende Schlüsselaspekte relevant: (1) eine hierarchische Struktur durch die Kombination harter und nachgiebiger Bausteine, die oft aus anorganischen und organischen Komponenten bestehen; (2) eine kontrollierte Verbindung der Komponenten entlang ihrer Grenzflächen; (3) ein hoher Anteil nanodimensionierter anorganischer Bausteine, die hoch geordnet vorliegen; (4) eine auf der Nanometerebene beginnende Strukturbildung.<sup>[9,13]</sup>

Im Labormaßstab entstand bereits eine große Bandbreite an erstaunlichen Beispielen von bioinspirierten Materialien.<sup>[6,9]</sup> Dabei lag der Schwerpunkt vieler Forschungsgruppen darauf, lamellare oder „Ziegelstein-Mörtel“-Kompositstrukturen zu erzeugen, die dem Aufbau von Perlmutter ähneln. Eine Übersicht der vielfältigen Techniken, die es erlauben solche Strukturen kontrolliert herzustellen sowie der eingesetzten Bausteine bieten Corni et al.<sup>[14]</sup> Die genutzten Techniken, wie Gefrier gießen und sequentielle Substratbeschichtung, unterscheiden sich stark in der Herstellungszeit, der zugänglichen Materialmenge und dem Energieaufwand. Als anorganische Bausteine dienen meist plättchenartige Mikro- oder Nanopartikel, beispielsweise natürliche oder synthetische Tonminerale wie Montmorillonit, Laponit oder Aluminiumoxid. Als organische Komponente fungieren unterschiedliche Homopolymere wie Polyvinylalkohol oder Polyethylenglycol, die die Matrix um die Partikel bilden. Die

---

erhaltenen Materialien besitzen verbesserte mechanische Eigenschaften, bestehen jedoch aus einfachen Strukturen ohne hierarchischen Aufbau. Ein vielseitiges Konzept, das hierarchische Strukturbildung sowohl der organischen als auch der anorganischen Komponente in einem Schritt ermöglicht und die Variation der anorganischen Komponente erlaubt, stellten Tritschler et al. vor.<sup>[13]</sup> Bei diesem Konzept basiert die Strukturbildung auf den flüssigkristallinen Eigenschaften der Komponenten und erfolgt durch gelenkte Selbstassemblierung mittels äußerer Scherkräfte einer zuvor hergestellten organisch-anorganischen Hybridpartikel-Dispersion. Die organische Matrix besteht aus einem statistischen Poly(2-oxazolin)-Copolymer funktionalisiert mit Cholesteryl- und Carboxyl-Seitengruppen. Die Cholesteryl-Seitengruppen wirken strukturbildend durch ihre Fähigkeit, lyotrope flüssigkristalline Phasen auszubilden. Die Carboxyl-Seitengruppen wechselwirken als „Klebeeinheiten“ mit den anorganischen Partikeln.<sup>[15-17]</sup>

Diese Arbeit stellt einen alternativen Ansatz zur Herstellung bioinspirierter Kompositmaterialien vor. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Verfahren nutzt dieser Ansatz keine Homopolymere oder statistische Copolymere sondern Blockcopolymere als organische Matrix und untersucht deren Potential zur kontrollierten Strukturbildung mittels polymervermittelter Selbstassemblierung ohne äußere Kräfte. Die Blockcopolymere basieren auf Poly(2-oxazolin)en, die durch ihre tertiären Amidbindungen Strukturähnlichkeiten zu Polypeptiden aufweisen und daher als synthetische Biomaterialien gelten. Als vielseitige und fortschrittliche Polymerklasse sind Poly(2-oxazolin)e einfach herzustellen und ihre chemische Struktur sowie ihre physikalischen Eigenschaften lassen sich genau kontrollieren und einstellen.<sup>[18]</sup>

Die Blockcopolymere setzen sich aus einem kurzen partikelaffinen „Klebeblock“ und einem langen wasserlöslichen, strukturbildenden Block zusammen. Der „Klebeblock“ besteht aus polymeranalog funktionalisiertem Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin) (PBOx). Hierbei ermöglicht die polymeranaloge Funktionalisierung mittels Thiol-En-Chemie das effiziente Einführen einer großen Variationsbreite an Funktionalitäten abgestimmt auf unterschiedliche anorganische Partikel. Der strukturbildende Block besteht aus Poly(2-isopropyl-2-oxazolin) (PiPOx). PiPOx ist ein thermoresponsives Polymer und kristallisiert in wässriger Lösung oberhalb der Phasenübergangstemperatur zu monodispersen Mikrokugeln, die aus Nanofasern aufgebaut sind. Diese hierarchische Struktur formt sich durch einen spontanen Selbstassemblierungsprozess.<sup>[19]</sup>

Erforscht werden in dieser Arbeit zwei Konzepte zur Herstellung von bioinspirierten anorganisch-organischen Kompositen, wobei das Verkleben von anorganischen Partikeln mit

funktionalisierten Poly(2-oxazolin)en der Strukturbildung dient. Die beiden Konzepte unterscheiden sich in ihrer anorganischen Komponente sowie der Art der Strukturbildung. In Konzept 1 werden mikrometergroße Kupferoxalat-Mesokristalle eingesetzt und Strukturbildung über diese Partikel angestrebt. Konzept 2 nutzt Laponit-Nanopartikel, wobei Strukturbildung über die organische Komponente mithilfe der kristallisierenden PiPOx-Blöcke erzeugt wird. Die Arbeit geht der Kernfrage nach, inwiefern sich die Partikel-Blockcopolymer-Kombinationen der Konzepte dazu eignen eine kontrollierte hierarchische Strukturbildung zu erzeugen und welche Herstellungsbedingungen dazu erforderlich sind. Beide Konzepte orientieren sich an fundamentalen Aufbauprinzipien natürlicher Kompositmaterialien und adressieren daraus folgende Kernpunkte:

- 1) Kontrollierte Wechselwirkung zwischen anorganischer und organischer Komponente
- 2) Hoher Anteil anorganischer nanodimensionierter Partikel
- 3) Gegenseitige Ausrichtung der anorganischen Partikel eingebettet in eine organische Matrix durch polymervermittelte Selbstassemblierung
- 4) Kompositherstellung in wässriger Umgebung

Ziel der Arbeit ist zu beleuchten, wie das Zusammenspiel der Komponenten die Strukturbildung beeinflusst und welchen Beitrag die Komponenten sowie die Herstellungsbedingungen (Prozessparameter) bei der Strukturbildung leisten, um daraus Struktur-Prozess-Eigenschaftsbeziehungen abzuleiten. Dafür werden die Strukturbildung und der Kompositaufbau auf unterschiedlichen Längenskalen von der nano- bis zur makroskopischen Ebene mittels komplementärer Analyseverfahren untersucht.

Die Arbeit gliedert sich in zwei große Themengebiete. Dem vorangestellt werden relevante analytische Grundlagen beschrieben (Kap. 2).

Das erste Themengebiet beschäftigt sich mit der Polymerkomponente: Kapitel 3 behandelt die Synthese und polymeranaloge Modifizierung von bioinspirierten Homo- und Blockcopolymeren auf der Basis von Poly(2-oxazolin)en und stellt eine Bibliothek an funktionalisierten Polymeren bereit. Kapitel 4 untersucht für ausgewählte Blockcopolymere den Einfluss des „Kleblock“ auf das thermoresponsive sowie das Kristallisationsverhalten. Die Kenntnis dieses Verhaltens ist Voraussetzung, um die Strukturbildung bei der Kompositherstellung zu verstehen.

Das zweite Themengebiet (Kap. 5) befasst sich mit der bioinspirierten Kompositherstellung über die zwei genannten Konzepte und untersucht deren Potentiale, hierarchische Strukturen zu erzeugen. Als organische Komponente dienen ausgewählte

Poly(2-oxazolin)e mit Aminosäure- oder Amino-Funktionalitäten. Neben der Strukturbildung wird die Bindung der „Klebeblöcke“ an die Kupferoxalat-Mesokristalle bzw. die Laponit-Nanopartikel sowie die Hybridpartikel Ausbildung untersucht. Darüber hinaus wird gezeigt, wie das thermoresponsive und das Kristallisationsverhalten der Polymer-Laponit-Dispersionen durch die Laponit-Nanopartikel, die Blockstruktur bzw. den Funktionalisierungsgrad beeinflusst werden.

Jedem Kapitel geht eine kurze Einführung voran, die relevante Grundlagen zu dem jeweiligen Thema bereitstellt und eine kurze Einordnung in den aktuellen wissenschaftlichen Kontext gibt.

## 2 Analytische Grundlagen der Polymer- und Kolloidchemie

Die folgenden Kapitel umreißen wichtige Grundlagen ausgewählter analytischer Methoden, die in dieser Arbeit genutzt wurden.

### 2.1 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) ist die wichtigste und am häufigsten genutzte Methode zur Bestimmung der Molmassenverteilung von Polymeren. Ihre alternative Bezeichnung als Größenausschluss-Chromatographie verweist auf das genutzte Trennprinzip: Auftrennung der Polymere nach ihrer Größe in Lösung, dem sog. hydrodynamischen Volumen. Damit unterscheidet sich die GPC wesentlich von anderen flüssigchromatographischen Verfahren wie der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), deren Trennung auf Adsorption der Moleküle an der stationären Phase beruht. Die Grundlage für das Trennprinzip in der GPC bildet das Säulenmaterial, das meist aus hochvernetzten Polymergel-Partikeln mit enger Partikel-Größenverteilung und definierter Porengröße besteht. Zur Vermessung wird eine verdünnte Polymerlösung mit einer definierten Geschwindigkeit durch die mit Polymergel gepackte Säule gepumpt, und die Durchflusszeit bzw. das Elutionsvolumen wird detektiert. Für Polymere mit großem hydrodynamischem Volumen sind fast keine Poren zugänglich, daher durchwandern sie die Säule schnell und eluieren zuerst. Hingegen diffundieren Polymere mit kleinerem hydrodynamischen Volumen zahlreicher in die Poren, werden dadurch zurückgehalten und eluieren später. Die treibende Kraft, die zum Eindringen der Polymere in die Poren und wieder hinaus führt, ist ein Konzentrationsgradient der Polymere außerhalb und innerhalb der Poren.

Das Elutionsvolumen  $V_e$  ergibt sich wie folgt:

$$V_e = V_0 + k_{\text{GPC}} \cdot V_i \quad , \text{ mit } 0 \leq k_{\text{GPC}} \leq 1 \quad (2.1)$$

Entsprechend muss für eine wirksame Trennung der Polymere nach ihrer Größe ihr Elutionsvolumen  $V_e$  zwischen  $V_0$  und  $V_0+V_i$  liegen, wobei  $k_{\text{GPC}}$  für den Verteilungskoeffizienten steht, der das Verhältnis der Polymere innerhalb und außerhalb der Poren beschreibt. Alle Polymere, die aufgrund ihrer Größe keinen Zugang zu den Poren haben, eluieren an der oberen Ausschlussgrenze  $V_0$ , die dem Volumen der mobilen Phase zwischen den Partikeln entspricht. Sehr kleine Polymere dringen vollständig in das Volumen innerhalb



der Poren  $V_i$  ein und eluieren an der unteren Ausschlussgrenze  $V_0+V_i$ , dem sog. Permeationsvolumen.

Die Verteilung der Porengrößen in der Säule bestimmt den Molmassentrennbereich, d. h. je mehr unterschiedlich große Poren vorhanden sind, desto größer ist der Trennbereich, allerdings auf Kosten der Auflösung. Die Auflösung hängt von vielen Faktoren ab, u. a. von der Porenanzahl. Je höher die Porenanzahl ist, desto höher ist die Auflösung. Die Porenanzahl kann erhöht werden durch die Kombination von mehreren Säulen der gleichen Porengröße oder durch Nutzung von kleineren Partikelgrößen.<sup>[20]</sup>

Die Detektion der eluierten Polymerfraktionen erfolgt im Durchfluss. Herkömmlich werden zwei Detektoren eingesetzt, die Veränderungen im Brechungsindex (RI) und bei UV-aktiven Substanzen Veränderungen in der UV/VIS Absorption messen. Beide Signale sind direkt proportional zur Konzentration. Darüber hinaus liefern weitere Detektoren, wie Lichtstreu- oder Viskositätsdetektoren, zusätzliche Informationen über die Polymerfraktionen.

Bei der GPC handelt es sich um eine Relativmethode, da nicht direkt nach der Molmasse sondern nach dem hydrodynamischen Volumen aufgetrennt wird. Damit besitzen zwei Polymere die zur gleichen Zeit eluieren das gleiche hydrodynamische Volumen. Jedoch kann sich ihre Molmasse aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Struktur oder Topologie unterscheiden. Daher ist eine Kalibration mit definierten Polymerstandards nötig, deren Molmassen durch eine Absolutmethode wie Osmometrie oder Lichtstreuung bestimmt wurde. Die Elutionsvolumina der Standards werden gegen die jeweilige Molmasse entsprechend  $\log M = f(V_e)$  aufgetragen. Die Kalibrationskurve ergibt sich durch Anpassung von z. B. Polynom-Funktionen an die aufgetragenen Werte. Allerdings sind für viele Polymere keine Standards verfügbar, daher werden oft nur die apparenten Molmassen erhalten.

Damit eine Probe nach Größenausschluss, d. h. im GPC-Modus, aufgetrennt wird, müssen drei Voraussetzungen erfüllt sein: (1) das Polymer darf nicht mit dem Säulenmaterial wechselwirken (weder attraktiv noch repulsiv); (2) es darf nicht mit sich selbst wechselwirken, also Aggregate durch intermolekulare Wechselwirkungen ausbilden und (3) es muss gut mit dem Elutionsmittel wechselwirken. Daher gilt es, das Säulenmaterial und das Lösungsmittel abgestimmt auf die Polymer-Probe zu wählen.

Insbesondere für komplexe Strukturen wie Blockcopolymere ist eine Vermessung im GPC-Modus herausfordernd. Aufgrund unterschiedlicher Eigenschaften der Blöcke löst sich ein Block oft schlechter im Elutionsmittel und es kommt zur Aggregation oder Adsorption am Säulenmaterial, folglich wird das Elutionsverhalten beeinflusst. Eine Wechselwirkung mit

dem Säulenmaterial, bei dem das Probenmaterial nicht komplett eluiert, lässt sich durch eine verringerte Signalintensität im RI-Detektor feststellen, da die detektierte Masse geringer ist als die eingespritzte Probenmasse ( $m_{\text{eingespritzte Probe}}$ ) (Formel 2.2 und 2.3). Dafür muss das Brechungsindexinkrement ( $dn/dc$ ) bekannt sein.<sup>[21,22]</sup>  $K_{\text{Detektor}}$  steht für die Detektorkonstante und ist hier vernachlässigbar.

$$\text{Signalintensität (RI-Detektor)} = K_{\text{Detektor}} \cdot k_{\text{Probe}} \cdot m_{\text{eingespritzte Probe}} \quad (2.2)$$

$$k_{\text{Probe}} = f\left(\frac{dn}{dc}\right), f(T, \lambda) \quad (2.3)$$

## 2.2 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung (DLS), auch bekannt als Photonenkorrelationsspektroskopie, findet breite Anwendung bei der Untersuchung von Polymeren oder kolloidalen Teilchen in Lösung. Über die DLS sind hydrodynamische Eigenschaften eines Systems zugänglich, wie z. B. der translatorische Diffusionskoeffizient. Damit lassen sich indirekt Aussagen über die Teilchengröße und deren Verteilung treffen. Als Absolutmethode bedarf die DLS keiner Kalibrierung. Weiterhin sind alle beeinflussenden Parameter entweder bekannt oder können konstant gehalten werden. Zudem toleriert die Methode kleinere Konzentrationschwankungen. Aufgrund dieser Punkte eignet sich die DLS zur Onlineverfolgung von z. B. temperaturabhängigen Veränderungen, wie sie bei thermoresponsiven Polymeren auftreten.

Als Lichtquelle dient monochromatisches kohärentes Laserlicht, das auf eine Probe fokussiert wird. Das durch die Probe gestreute Licht wird winkelabhängig nach dem Goniometerprinzip über z. B. Photodioden detektiert.

Das DLS-Prinzip beruht darauf, dass durch die Bewegung der streuenden Partikel, Fluktuationen der Streuintensität mit der Zeit auftreten, die direkt die Brownsche Molekularbewegung der Partikel widerspiegeln. Die Brownsche Molekularbewegung wird durch zufällige thermische Dichtefluktuationen der Lösungsmittelmoleküle hervorgerufen. Durch ihre Zusammenstöße mit den Partikeln bewegen sich diese ungeordnet in der Lösung. Die Fluktuationen in der Streuintensität treten auf, weil sich durch die gegenseitige Positionsveränderung der Partikel das Interferenzmuster verändert und folglich die detektierte Streuintensität für einen gegebenen Streuwinkel.<sup>[23]</sup>

Für eine quantitative Analyse der Partikelbewegung wird die fluktuierende Streuintensität  $I_S$  mittels Korrelationsfunktionen betrachtet. Die normierte Intensitäts-Autokorrelationsfunktion  $g_2(q, \tau)$  beschreibt vereinfacht, inwiefern die Streuintensität  $I_S$  zum Zeitpunkt  $t$  sich

mit der zu einem späteren Zeitpunkt um das Zeitintervall  $\tau$  verschobenen Streuintensität ähnelt. Die Intensitäten werden dabei für unterschiedlich lange Zeitintervalle  $\tau$  korreliert:

$$g_2(q, \tau) = \frac{\langle I_s(q, t) \cdot I_s(q, t+\tau) \rangle}{\langle I_s(q, t) \rangle^2} \quad (2.4)$$

Die Streuintensität steht mit dem Amplitudenquadrat des elektrischen Feldes über  $I_s = |E^2|$  in Beziehung. Daher lässt sich die normierte Intensitäts-Autokorrelationsfunktion  $g_2(q, \tau)$  über die Siegert-Gleichung in die normierte Feld-Autokorrelationsfunktion  $g_1(q, \tau)$  überführen:

$$g_2(q, \tau) = 1 + A |g_1(q, \tau)|^2 \quad (2.5)$$

Das A in Formel 2.6 steht für einen experimentellen Faktor, der durch den Messaufbau bestimmt ist. Für monodisperse kleine Partikel, die sich rein translatorisch bewegen, kann die Feld-Autokorrelationsfunktion  $g_1(q, \tau)$  als einfache Exponentialfunktion beschrieben werden:

$$g_1(q, \tau) = e^{-\Gamma\tau} \quad (2.6)$$

Die Abklingrate  $\Gamma$  aus Formel 2.6 steht entsprechend Formel 2.7 in Beziehung mit dem translatorischen Diffusionskoeffizienten  $D$ . Dabei ist  $q$  der Streuvektor, der durch den Brechungsindex des Lösungsmittels  $n_D$ , die Wellenlänge der Lichtquelle  $\lambda_0$  und den Streuwinkel  $\theta$  bestimmt ist:

$$D = \frac{\Gamma}{q^2} \quad \text{mit} \quad q = \frac{4\pi n_D}{\lambda_0} \cdot \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.7)$$

Mit bekanntem Diffusionskoeffizienten lässt sich über die Stokes-Einstein-Beziehung der hydrodynamische Radius  $R_H$  der Teilchen berechnen:

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad k_B = \text{Boltzmann-Konstante} \quad (2.8)$$

Für die Berechnung von  $R_H$  müssen die Temperatur  $T$  sowie die Viskosität des Lösungsmittels  $\eta$  bekannt sein. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass die Stokes-Einstein-Beziehung nur für harte Kugeln gilt. Weicht die Form der untersuchten Partikel davon ab, so steht  $R_H$  für den Radius einer äquivalenten harten Kugel, die den gleichen Diffusionskoeffizienten wie die Partikel besitzt. Der  $R_H$  des Partikels ist also apparent.

Die bis jetzt beschriebenen Zusammenhänge gelten für den Idealfall einer perfekt monodispersen Probe. Jedoch liegen die meisten Proben polydispers und bei Mehrkomponenten-Systemen sogar multimodal vor. Damit lässt sich die Feld-

Autokorrelationsfunktion  $g_1(q, \tau)$  nicht mehr durch eine einzelne Exponentialfunktion anpassen (Formel 2.6). Zur Auswertung solcher Partikelgrößenverteilungen werden Inverse Laplace Transformationen (ILT) angewandt. Eine weit verbreitete ILT-Methode ist die von Provencher<sup>[24]</sup> entwickelte Contin-Methode. Die Contin-Methode nutzt eine Überlagerung von  $n$  exponentiellen Abklingfunktionen, die an die experimentelle Korrelationskurve angepasst werden (Formel 2.9). Dabei steht  $w_i(\Gamma_i)$  für eine Wichtungsfunktion der Abklingrate, die angibt mit welchem Anteil ein Partikel der Größenordnung  $i$  zur Intensität des gestreuten Lichts beiträgt.<sup>[25]</sup>

$$g_1(q, \tau) = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n w_i(\Gamma_i) e^{-\Gamma_i \tau} \quad (2.9)$$

Folglich liefert die Contin-Methode eine Verteilung der Partikel aufgelöst nach ihrer Häufigkeit und Größe. Weiterhin ist zu bedenken, dass die Beziehungen für sehr verdünnte Partikel-Lösungen gelten, in denen Wechselwirkungen zwischen den streuenden Partikeln weder die Probenstruktur noch die Partikelmobilität beeinflussen, d. h. lediglich Brownsche Molekularbewegung stattfindet.<sup>[23,26]</sup>

Zuletzt sei bemerkt, dass die Streuintensität entsprechend der Beziehung von Rayleigh (Formel 2.10) sehr stark mit der Größe ( $r^6$ ) der streuenden Partikel zunimmt. Zudem steigt  $I_S$  mit dem Brechungsindexinkrement zum Quadrat. Beide Faktoren sind bei der Interpretation der DLS-Daten von Proben, die Spezies mit unterschiedlichen Größen oder Spezies mit unterschiedlichen Brechungsindexinkrementen enthalten, zu berücksichtigen.

$$I_S \propto r^6, \left(\frac{dn}{dc}\right)^2, \lambda^{-4} \quad (2.10)$$

### 2.3 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie (engl. X-ray powder diffraction, XRPD) dient zur schnellen und zerstörungsfreien Charakterisierung von feinkörnigen mikrokristallinen Pulvern. Sie gilt als gängige Methode zur Untersuchung von teilkristallinen Polymeren und ermöglicht Aussagen über die Kristallinität sowie die Kristallstruktur.<sup>[27]</sup> Zudem gilt Pulverdiffraktometrie als Standardmethode zur Analyse der nanoskopischen Strukturen in Schichtsilikat-Polymer-Kompositen.<sup>[28]</sup> Dabei besticht die Methode durch eine bessere Statistik gegenüber bildgebenden Verfahren wie TEM, die nur Ausschnitte analysieren und einer aufwendigeren Probenpräparation unterliegen.<sup>[29]</sup>

Als Strahlungsquelle dienen meist Röntgenröhren mit  $\text{CuK}\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ). Das Messprinzip beruht darauf, dass die Proben Röntgen-Strahlung nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten streuen: Durch die periodische Anordnung der Atome in Kristalliten oder geordneten Bereiche mit diskreten Abständen im Pulver entstehen konstruktive Interferenzen der gestreuten Strahlung, die sog. Beugung. Konstruktive Interferenz tritt nur auf, wenn die Phasenverschiebung der Strahlung, die an benachbarten Ebenen gestreut wird, dem  $n$ -fachen der Wellenlänge der eingestrahlten Strahlung entspricht. Diese Beziehung gibt die Braggsche Gleichung wieder:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (2.11)$$

Dabei steht  $\theta$  für den Einfallswinkel- und Ausfallswinkel der Strahlung (sog. Beugungswinkel),  $d$  für den Netzebenenabstand,  $\lambda$  für die Wellenlänge und  $n$  für die Beugungsordnung.

Der Abstand der Beugungsebenen hängt außerdem mit dem Streuvektor  $q$  durch Kombination von Formel 2.11 und Formel 2.7 folgendermaßen zusammen:

$$q = \frac{2\pi}{d} \quad (2.12)$$

Das Beugungsdiagramm (sog. Diffraktogramm) ergibt sich durch Detektieren der Streustrahlung als Funktion des Winkels  $\theta$ . Für Winkel, die die Bragg-Bedingung erfüllen, treten intensive Peaks auf. Aus den Positionen der Peaks lassen sich nach Formel 2.11 die Abstände  $d$  der Ebenen der geordneten Strukturen berechnen.

Die Pulverdiffraktometrie setzt homogene Proben voraus, d. h. Proben deren Kristallite oder geordnete Ebenen statistisch orientiert vorliegen. Nur in diesem Fall gibt es für jede Netzebenenschar, die in der Probe auftritt, Kristallite oder geordnete Bereiche, die gerade so liegen, dass sie die Beugungsbedingung erfüllen.

Aussagen über den Grad der Ordnung und die Größe der geordneten Bereiche sind über die Peakintensität und die Halbwertsbreite zugänglich. Diese quantitative Analyse setzt allerdings vergleichbare Probenmengen mit gleicher Dichteverteilung, einen internen Standard und die erwähnte statistische Orientierung der Probenpartikel voraus.<sup>[29,30]</sup>

In Diffraktogrammen von teilkristallinen Polymeren tritt, neben den scharfen Beugungspeaks, als Untergrund ein diffuser Halo auf, der durch amorphe Anteile im Polymer entsteht und auf kurzreichweitige Ordnung, z. B. durch benachbarte Kettenglieder, zurückgeht.<sup>[27]</sup>

## 2.4 Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie (EM) ermöglicht als einzige Technik das direkte Abbilden von nanoskopischen Objekten und eröffnet damit detaillierte Einblicke in ihre Morphologie. Abhängig von der Art der Bilderzeugung unterscheidet man die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und die Rasterelektronenmikroskopie (SEM, engl. scanning electron microscopy). In beiden Verfahren dienen beschleunigte Elektronen als Strahlungsquelle.

Das Auflösungsvermögen  $d_a$  eines Mikroskops entspricht dem kritischen Abstand, bei dem sich zwei Gegenstände gerade noch getrennt voneinander abbilden lassen und ist laut der Gleichung von Abbé begrenzt durch die Wellenlänge  $\lambda$  der genutzten Strahlungsquelle:

$$d_a = \frac{0,61 \cdot \lambda}{n \cdot \sin(\alpha/2)} \quad \begin{array}{l} n = \text{Brechungsindex} \\ \alpha = \text{Öffnungswinkel} \end{array} \quad (2.13)$$

Die Elektronenmikroskopie ermöglicht wegen der kurzen Wellenlänge von Elektronen ein sehr hohes Auflösungsvermögen bis zu 0,1 nm. Damit ergibt sich ein um den Faktor 1000 besseres Auflösungsvermögen verglichen zur Lichtmikroskopie. Zum Fokussieren der Elektronenstrahlen werden elektromagnetische Linsen genutzt, die analog zu optischen Linsen wirken.

Mit größerer Beschleunigungsspannung wird die Wellenlänge der Elektronen kürzer. Daher erreicht die TEM mit 60-200 kV höhere Auflösungen als die SEM mit 0,5-30 kV. Bei der TEM werden die Elektronen detektiert, die die Probe durchdringen. Entsprechend erscheinen Regionen mit einer hohen Elektronendichte (Atommasse) dunkler, weil der Anteil an abgelenkten Elektronen größer ist. Aufgrund ihrer starken Wechselwirkung mit der Umgebung ist die Eindringtiefe von Elektronen sehr gering. Daher lassen sich nur Proben mit einer maximalen Dicke von 100 nm analysieren.

Im Gegensatz dazu ermöglicht die SEM direkte Abbilder der Oberfläche mit einer hohen Tiefenschärfe und einem Auflösungsvermögen bis zu 1 nm. Zur Bilderzeugung rastert der fokussierte Elektronenstrahl die Probenoberfläche zeilenförmig ab. Dabei misst ein Detektor Punkt für Punkt nach oben emittierte Sekundärelektronen und Rückstreuielektronen. Das Oberflächenbild entsteht dadurch, dass sich die Ausbeute der detektierten Elektronen lokal je nach Oberflächenstrukturierung unterscheidet.<sup>[31]</sup>

Eine elektrostatische Aufladung der Proben wird vermieden, indem die Proben vor der Messung mit einer dünnen, gut leitenden Schicht aus Kohlenstoff oder Metall (z. B. Au, Pt) bedampft werden.

Zu beachten ist, dass elektronenmikroskopische Bilder nur kleine Ausschnitte einer Probe widerspiegeln. Zudem sind aufgrund der intensiven Strahlung Defekte durch thermische Veränderungen in der Probe möglich.

Um Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit Luftmolekülen zu vermeiden, wird unter Hochvakuum gearbeitet. Daher ist die Untersuchung von flüssigen Proben nicht möglich. Eine Lösung bildet hier die Kryo-Elektronenmikroskopie, bei der das Verdampfen von Lösungsmittel durch Schockgefrieren der Probe unterbunden wird. Sowohl die Präparation als auch die Messung findet bei kryogenen Temperaturen statt.<sup>[26,32]</sup>

### **3 Synthese und Charakterisierung funktionalisierter Poly(2-oxazolin)e**

#### **– Die organische Matrix**

Die organische Komponente spielt eine wesentliche Rolle bei der Herstellung und für die Eigenschaften von bioinspirierten Kompositmaterialien. Um Rückschlüsse auf Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ziehen zu können, ist es wichtig, die Struktur der organischen Komponente zu kennen und gezielt einzustellen.

In natürlichen Kompositen wie Holz oder Knochen erfüllt die organische Komponente multiple Aufgaben und ist komplex aufgebaut.<sup>[4]</sup> So formt sie die Matrix, in der die steife Komponente – meist bestehend aus Nanopartikeln – eingebettet ist. Außerdem bildet sie durch ihre spezifischen funktionellen Gruppen das Bindeglied, sozusagen den Kleber, der alles zusammenhält. Die Natur nutzt dazu unter anderem Makromoleküle mit amphiphilen Eigenschaften wie Hemicellulose oder Proteoglykan.<sup>[33]</sup>

Dieses Kapitel greift diese Schlüsselprinzipien auf, um sie in einer synthetischen Polymerstruktur zu verwirklichen. Ziel sind Polymere, deren Aufbau im Gegensatz zu ihren natürlichen Vorbildern weniger komplex ist und die dennoch durch ein überlegtes Design die genannten Schlüsselprinzipien aufzeigen. Dazu wurde ein modularer Ansatz gewählt, der es erlaubt, die Polymerstruktur und die Art sowie den Grad der Funktionalisierung unabhängig voneinander einzustellen. Er beruht auf zwei Bausteinen:

- 1) Synthese von Präpolymeren mit definierten Strukturen (z. B. Länge, Anzahl Blöcke)
- 2) polymeranaloge Thiol-En-Modifizierung der Präpolymere

Dieses Vorgehen ermöglicht eine Vielfalt an Polymer-Strukturen zugeschnitten auf den Einsatz im Komposit. Entsprechend dieser Bausteine gliedert sich das Kapitel in zwei Unterkapitel. Beide Kapitel unterteilen sich je in einen theoretischen Teil, der die Hintergrundinformationen und die Motivation für die gewählte Polymerklasse der Poly(2-oxazolin)e und das Polymer-Design liefert. Im darauffolgenden Diskussionsteil werden die hergestellten Strukturen und deren molekulare Charakterisierung vorgestellt.



### 3.1 Synthese und Charakterisierung von Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin)-*block*-Poly(2-isopropyl-2-oxazolin)

#### 3.1.1 Theoretische Grundlagen und Motivation

Poly(2-oxazolin)e zählen zur Gruppe der synthetischen amidhaltigen Polymere. Aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeiten zu natürlichen Peptiden (Abbildung 3.1) werden sie als Pseudopeptide oder bioinspirierte Polymere angesehen.<sup>[34]</sup> Ihre Beliebtheit in der akademischen Forschung verdanken die Poly(2-oxazolin)e ihren vielfältig einstellbaren Eigenschaften verbunden mit einer wohldefinierten Polymerstruktur und Biokompatibilität, wodurch sie ein großes Anwendungspotential als Biomaterial besitzen.<sup>[35,36]</sup> Diese nachfolgend ausführlicher besprochenen Punkte bilden gleichzeitig die Motivation, diese Polymerklasse im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu nutzen.

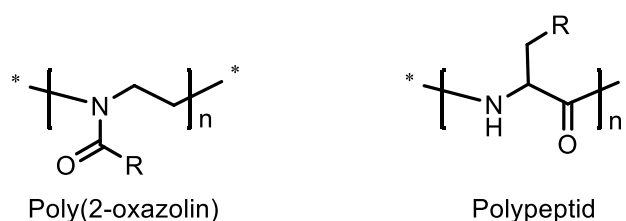


Abbildung 3.1: Vergleich der isomeren Strukturen.

Die thermischen, mechanischen, Lösungs- oder Oberflächeneigenschaften hängen von der Natur der Seitenkette R ab. Die R-Gruppe entspricht dem 2-Substituenten des Monomers, die sich leicht synthetisch variieren lässt.<sup>[37]</sup> Beispielsweise lassen sich die Eigenschaften von hydrophil zu hydrophob einstellen. Die Hydrophilie wird durch die Amid-Bindung am Polymerrückgrat bestimmt. Daher ist Poly(2-methyl-2-oxazolin) mit seiner kurzen Seitenkette sehr gut wasserlöslich. Mit zunehmender Länge der Alkyl-Seitenkette nimmt der Einfluss der hydrophoben Seitengruppe zu. Entsprechend sind Poly(2-oxazolin)e mit einer Ethyl- oder Propylseitenkette zwar wasserlöslich, phasenseparieren jedoch bei Temperaturerhöhung und zählen damit zu den thermoresponsiven Polymeren (siehe Kap. 4.1). Poly(2-oxazolin)e mit größeren Seitengruppen sind hydrophob und nicht mehr wasserlöslich. Kombiniert bilden die hydrophilen und hydrophoben Poly(2-oxazolin)e ideale Bausteine für die Herstellung amphiphiler Blockcopolymerer.<sup>[36]</sup> Der Zugang zu Blockstrukturen wie auch zu anderen wohldefinierten Strukturen sowie zu definierten Endgruppen ist durch die kontrollierte Natur der Polymerisation möglich.

Die Synthese der Poly(2-oxazolin)e (Abbildung 3.2) läuft über eine kationische ringöffnende Polymerisation (CROP). Treibende Kraft der Polymerisation ist die

Isomerisierung der cyclischen Iminoether-Gruppe zur thermodynamisch günstigeren Amid-Gruppe.<sup>[35]</sup> Die Polymerisation folgt dem klassischen Mechanismus der Kettenwachstumspolymerisation: über Initiierung, Wachstum und Terminierung. Die CROP besitzt unter geeigneten Bedingungen lebenden Charakter, bei denen ungewünschte Terminierungs- und Kettentransferreaktionen ausgeschlossen sind. Damit sind definierte Molmassen und enge Molmassenverteilungen sowie kontrollierte Polymerstrukturen (z. B. Blockstrukturen) zugänglich. Da nukleophile Verunreinigungen den lebenden Charakter der CROP stören, darf zum einen das Monomer keine nukleophilen Substituenten aufweisen; zum zweiten müssen alle Komponenten – Lösungsmittel, Initiator und Monomere – sorgfältig gereinigt, insbesondere trocken sein.<sup>[36]</sup>

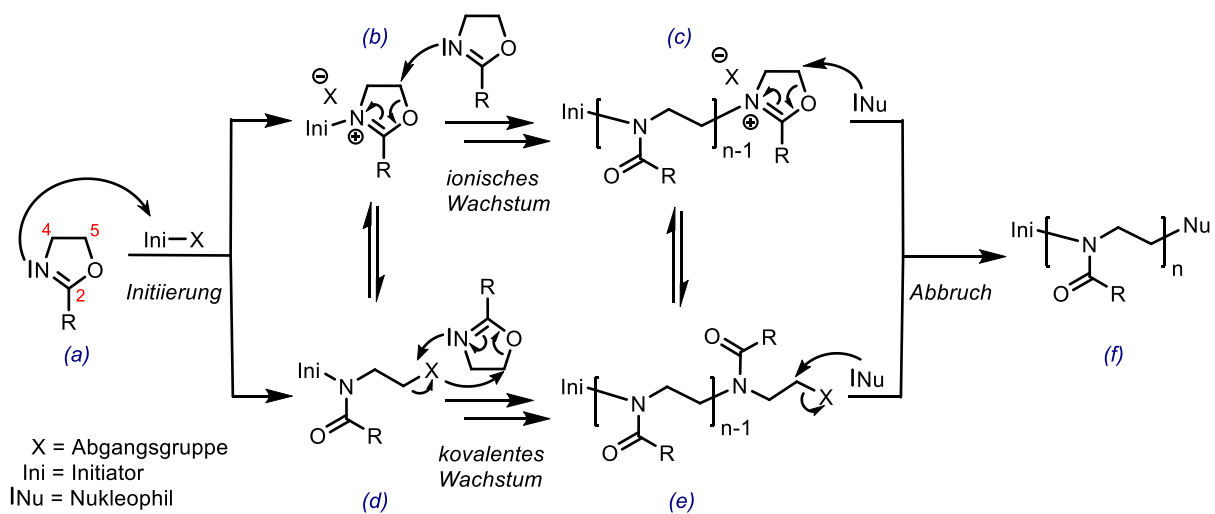


Abbildung 3.2: Mechanismus der kationischen ringöffnenden Polymerisation von 2-Oxazolin.

Im Initiierungsschritt greift der cyclische Iminoether (a) mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs nukleophil am elektrophilen Initiator an, woraufhin sich ein Oxazoliniumkation (b) ausbildet. Der am häufigsten genutzte Initiator ist p-Toluolsulfonsäuremethylester (Methyltosylat). Alternativ werden Trifluormethansulfonsäuremethylester (Methyltriflat), Alkylhalogenide, Oxazoliniumsalze oder Lewis-Säuren eingesetzt.<sup>[37]</sup> Für eine enge Molmassenverteilung muss die Initiierung schnell und quantitativ verlaufen.

Im darauf folgenden Wachstumsschritt greift das Monomer das Oxazoliniumkation (b) an. Unter Ringöffnung bildet sich das Polymerrückgrat aus und das gebildete lebende Kettenende besteht aus einem Oxazoliniumkation (c). Dabei ist zu beachten, dass die kationische Spezies sich in einem Gleichgewicht mit einer kovalenten Spezies befindet (d,e). Ob das Kettenwachstum einem kationischen oder einem kovalenten Mechanismus folgt, hängt von der Nucleophilie des Monomers, der Nucleophilie der Abgangsgruppe des Initiators, der Polarität des Lösungsmittels und der Temperatur ab.<sup>[38]</sup>

Im letzten Schritt wird die Polymerisation durch Zugabe eines Nucleophils abgebrochen. Stärkere Nucleophile wie Amine oder Carboxylate brechen die Polymerisation durch Angriff an der 5-Position des aktivierten Rings ab und das thermodynamisch favorisierte Produkt entsteht (*f*). Schwächere Nucleophile wie Wasser greifen kinetisch kontrolliert an der 2-Position an. Dadurch entsteht eine Endgruppe, die ein sekundäres Amin und eine Estergruppe enthält.<sup>[37,39]</sup>

Nachteilig bei der Polymerisation von 2-Oxazolinen ist die lange Polymerisationszeit von mehreren Tagen. Sie lässt sich auf die relativ geringe Nucleophilie dieser Monomere zurückführen. Einen Ausweg bieten Mikrowellensynthesen: Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur und des Monomergehalts sowie homogenes Erhitzen und Arbeiten unter Autoklavbedingungen sinkt die Reaktionszeit auf einige Minuten.<sup>[40]</sup>

Wie bereits erwähnt, ermöglicht die kontrollierte Synthese den Zugang zu Blockcopolymeren. Die Eigenschaften der Blockcopolymeren lassen sich durch eine geeignete Wahl der Monomere, der Blocklängen und Blockverhältnisse gezielt einstellen. Inspiriert von der organischen Komponente in natürlichen Kompositmaterialien soll das Polymer-Design zum einen eine Wechselwirkung mit den anorganischen Partikeln ermöglichen und zum zweiten eine organische Matrix ausbilden. Diese Anforderungen lassen sich durch eine Blockstruktur und die Wahl geeigneter Monomere erfüllen. Die Blockstruktur ermöglicht es, unterschiedliche Eigenschaften räumlich getrennt voneinander in einer Polymerkette zu vereinen. Somit schaffen die Blockcopolymeren eine Verbindung zwischen den Partikeln und ihrer Umgebung. Praktisch zeigte sich ein Block-Design bereits förderlich bei der Herstellung diverser Hybridmaterialien.<sup>[41-43]</sup>

Konkret setzt sich die Blockstruktur aus einem partikelaffinen „Kleblock“ und einem wasseraffinen stabilisierenden Block zusammen. Der „Kleblock“ besteht aus Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin) (PBOx). PBOx lässt sich über seine Doppelbindungen am Ende der Seitenketten polymeranalog modifizieren. Damit sind auf die anorganische Komponente abgestimmte Funktionalitäten zugänglich (siehe Kap. 3.2). Darüber hinaus lassen sich nicht-funktionalisierte Doppelbindungen vernetzen. Der zweite Block besteht aus Poly(2-isopropyl-2-oxazolin) (PiPOx). PiPOx ist bei Raumtemperatur wasserlöslich und wirkt daher stabilisierend in Lösung. Zusätzlich ist PiPOx thermoresponsiv (Kap. 4.1) und kristallisiert in Lösung unter Ausbildung hierarchischer Strukturen (Kap. 4.2). Diese Eigenschaften zusammen mit der Amphiphilie der Blockcopolymeren eröffnen den Weg zur Strukturausbildung mittels Selbstassemblierung.

### 3.1.2 Diskussion der synthetisierten Poly(2-oxazolin)e

Neben PBOx-PiPOx-Blockcopolymeren wurden PBOx-Homopolymere und ein PBOx-PEOx-Blockcopolymer (PEOx = Poly(2-ethyl-2-oxazolin)) als Präpolymere genutzt. Da die Synthesen der Homopolymere (**H1**, **H2**, **H3**) und des PBOx-PEOx-Blockcopolymeren (**P5**) bereits von Gress<sup>[44]</sup> behandelt wurden, sind die molekularen Charakteristika für diese Polymere ohne weitere Erläuterungen in Tabelle 3.1 aufgeführt. Die Synthesevorschriften aller Polymere finden sich in Kapitel 7.4.

Tabelle 3.1: Analytische Daten der synthetisierten Homo- und Copolymeren.

Bezeichnung	Polymer	$M_n$ (NMR) <sup>a</sup> [kg/mol]	$M_{n,app}$ (GPC) <sup>b</sup> [kg/mol]	$M_w/M_n$ <sup>b</sup>	$M_{n,app}$ (GPC) <sup>c</sup> [kg/mol]	$M_w/M_n$ <sup>c</sup>	$T_g$ <sup>d</sup> [°C]
<b>H1</b> <sup>e</sup>	PBOx <sub>69</sub> -OMe	8,6	9,4	1,09	n.b.	n.b.	16
<b>H2</b>	PBOx <sub>53</sub> -Pip	6,6	8,5	1,07	6,4	1,39	5
<b>H3</b>	PBOx <sub>242</sub> -Pip	30,2	17,1	1,15	14,4	1,41	10
<b>P5</b> <sup>g</sup>	PBOx <sub>25</sub> - <i>b</i> -PEOx <sub>137</sub> -Pip	16,8	12,9	1,22	n.b.	n.b.	n.b.

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) in CDCl<sub>3</sub>, Endgruppenanalyse über Methyl-Endgruppe. <sup>b</sup> GPC in NMP, RI-Detektor, Kalibrierung mit PS-Standards. <sup>c</sup> GPC in DMSO, RI-Detektor, Kalibrierung mit PMMA-Standards. <sup>d</sup> DSC bei 10 °C/min, 2. Heizkurve. <sup>e</sup> Synthese wurde von J. Brandt durchgeführt. <sup>f</sup> Synthese wurde von C. Diehl durchgeführt. <sup>g</sup> synthetisiert von A. Gress.

Alle Blockcopolymeren (Tabelle 3.2) wurden unter Inertgasbedingungen in einer Eintropfsynthese mit sequenzieller Monomerzugabe hergestellt. Für die gewünschte Kontrolle der Polymerisation ist es wichtig, durch sauberes und trockenes Arbeiten mögliche Verunreinigungen auszuschließen. Andernfalls besitzen die Polymere eine breite Molmassenverteilung mit ausgeprägtem Tailing zu kleinen Molmassen hin.<sup>[45]</sup> Durch Einstellen des Monomer-zu-Initiator-Verhältnisses wurden fünf Blockcopolymeren mit den angestrebten Blocklängen hergestellt.

Tabelle 3.2: Analytische Daten der synthetisierten Blockcopolymeren.

Bezeichnung	Polymer	$M_n$ (NMR) <sup>a</sup> [kg/mol]	$M_{n,app}$ (GPC) <sup>b</sup> [kg/mol]	$M_w/M_n$ <sup>b</sup>	$M_{n,app}$ (GPC) <sup>c</sup> [kg/mol]	$M_w/M_n$ <sup>c</sup>	$s$ <sup>d</sup> [S]	$T_g$ <sup>e</sup> [°C]
<b>P1</b> <sup>f</sup>	PBOx <sub>22</sub> - <i>b</i> -PiPOx <sub>112</sub> -OH	15,4	19,5	1,18	n.b.	n.b.	0,92	50
<b>P2</b>	PBOx <sub>12</sub> - <i>b</i> -PiPOx <sub>105</sub> -Pip	13,4	7,5	1,23	6,4	1,47	1,52	50
<b>P3</b>	PBOx <sub>11</sub> - <i>b</i> -PiPOx <sub>107</sub> -Pip	13,5	9,3	1,21	8,2	1,44	n.b.	52
<b>P4</b>	PBOx <sub>11</sub> - <i>b</i> -PiPOx <sub>93</sub> -Pip	11,9	8,9	1,20	7,6	1,43	n.b.	52
<b>T1</b>	O-(Et-PiPOx <sub>136</sub> - <i>b</i> -PBOx <sub>11</sub> -Pip) <sub>2</sub>	33,5	23,2	1,13	18,3	1,39	n.b.	63

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) in CDCl<sub>3</sub>, Endgruppenanalyse über Methyl-Endgruppe. <sup>b</sup> GPC in NMP, RI-Detektor, Kalibrierung mit PS-Standards. <sup>c</sup> GPC in DMSO, RI-Detektor, Kalibrierung mit PMMA-Standards. <sup>d</sup> AUZ Sedimentationsgeschwindigkeitsmessung P1 in 0,1 N NaNO<sub>3</sub>(aq) bzw. P2 in MeOH. <sup>e</sup> DSC bei 10 °C/min, 2. Heizkurve. <sup>f</sup> synthetisiert von N. ten Brummelhuis.

Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften der Blöcke resultieren Polymere mit amphiphilen Eigenschaften. Die Polymere bestehen aus einem kurzen PBOx-Block (um

10 mol%) und einem langen PiPOx-Block, der u. a. zum Stabilisieren des Polymers in wässrigen Lösungen dient. Ein vergleichbares Blockverhältnis bewährte sich bereits bei der Herstellung von Hybridpartikeln. Dadurch wurde ein ausreichender Bedeckungsgrad der Partikeloberfläche bei gleichzeitiger Stabilisierung der Partikel im Lösungsmittel gewährleistet.<sup>[46,47]</sup>

#### a) Diblockcopolymerere

Bei der Synthese der Diblockcopolymerere (Abbildung 3.3) wurde zuerst der PBOx-Block hergestellt. Die Initiierung des 2-(3-Butenyl)-2-oxazolins erfolgte mit Methyltriflat, da engere Molmassenverteilungen zugänglich sind als bei einer Initiierung mit Methyltosylat.<sup>[44]</sup> Die Polymerisation verlief in Acetonitril bei 70 °C für einen Tag. Der vollständige Umsatz wurde mittels GC-MS überprüft. Anschließend wurde als zweites Monomer 2-Isopropyl-2-oxazolin hinzugegeben. Da eine Aufkonzentrierung laut Gress zu einer breiteren Molmassenverteilung führt, wurde zusätzlich Acetonitril hinzugefügt um die Ausgangsmonomerkonzentration beizubehalten. Der Abbruch erfolgte nach vollständigem Umsatz mit Piperidin.<sup>[39]</sup>

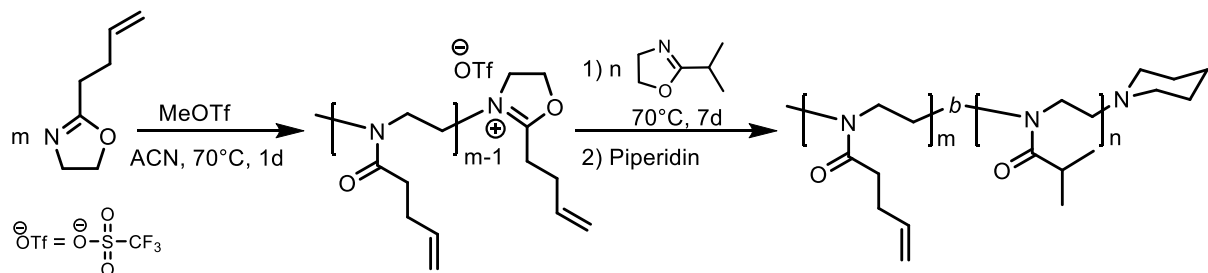


Abbildung 3.3: Synthese von PBOx-*b*-PiPOx über kationischer Ringöffnungspolymerisation.

In Abbildung 3.4 a ist exemplarisch das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von **P2** dargestellt, das die erwartete Polymerstruktur bestätigt. Mittels Endgruppenanalyse wurde die Anzahl der Wiederholeinheiten über das Integralflächenverhältnis der Peaks der Rückgratprotonen (Peak 1,2) und der Methylendgruppe (Peak 9) berechnet. Das Blockverhältnis ergibt sich z.B. aus dem Integralflächenverhältnis von Peak 5 (Vinylproton von PBOx) zu Peak 1,2 (Protonen des Polymerrückgrats). Die Werte sind in angemessener Übereinstimmung mit den theoretischen Werten, die sich aus den Monomer-zu-Initiator-Verhältnissen herleiten. Die größeren Abweichungen für **P3** und **P4** werden volumetrischen Ungenauigkeiten bei der Auftrennung der PBOx-Reaktionslösung in drei Ansätze zugerechnet; **P2**, **P3** und **P4** bestehen aus der gleichen PBOx-Block-Sequenz. Laut der GPC-Messungen in NMP besitzen die resultierenden Polymere zudem enge Molmassenverteilungen mit PDIs um 1,2. Damit sprechen die NMR- und GPC-Ergebnisse für einen kontrollierten Polymerisationsprozess.

Auffällig in den GPC-Elugrammen von **P2**, **P3** und **P4** in NMP ist eine Schulter bei einem Elutionsvolumen von 19 mL (Abbildung 3.4 b). Die Schulter kann entweder echt oder messtechnisch bedingt sein. Wäre die Schulter echt, hieße dies, dass die Polymere eine Nebenfraktion enthielten. Im Vergleich zur Hauptfraktion bestünde diese aus deutlich kürzeren Ketten, die sich auf einen vorzeitigen unkontrollierten Abbruch im Polymerisationsprozess zurückführen ließen. Die folgenden drei Argumente sprechen dafür, dass die Schultern nicht echt sind: Zum einen kann totes PBOx-Homopolymer der ersten Blocksequenz als Ursache ausgeschlossen werden. Die Elutionsmaxima der Schultern um 19 mL stimmen nicht mit dem Elutionsmaximum der Polymerisationsprobe der ersten Blocksequenz (entnommen nach vollständigem PBOx-Umsatz) bei 19,4 mL überein.<sup>[48]</sup> Weiterhin treten sowohl in den GPC-Elugrammen in DMSO als auch in komplementären AUZ-Messungen (Abbildung 3.9 b) keine Schultern auf. Dies spricht dafür, dass auch zu einem späteren Zeitpunkt bei der Polymerisation des zweiten Blockes kein unkontrollierter Abbruch ablief. Daher gehen die Schultern vermutlich auf apparative Ursachen zurück,<sup>[49]</sup> z. B. sind Wechselwirkungen der Blockcopolymeren mit dem Säulenmaterial (Polyesternetzwerk) denkbar.

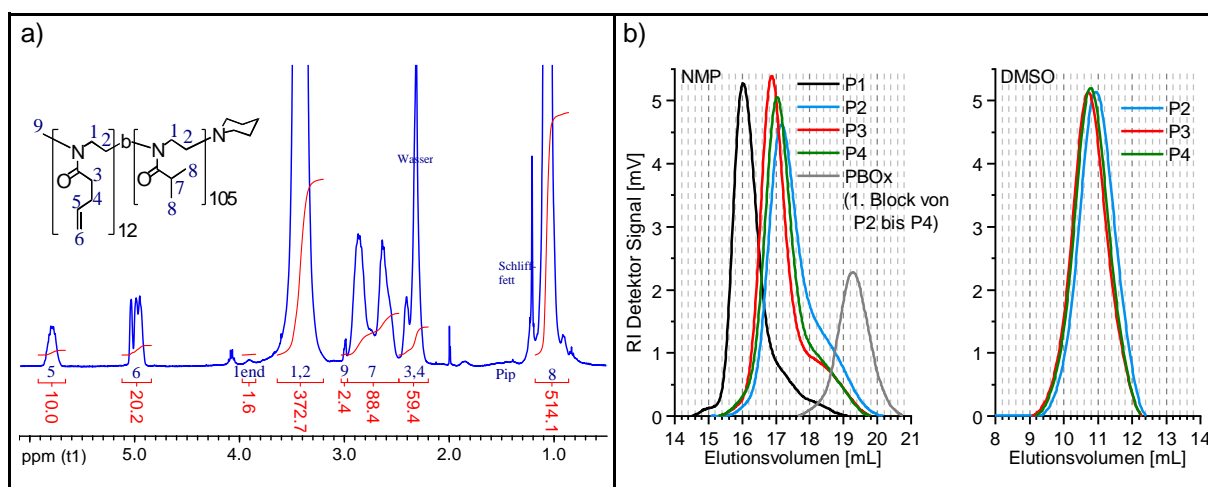


Abbildung 3.4: a) <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) von **P2** in CDCl<sub>3</sub>. b) GPC-Elugramme der Diblockcopolymeren. Vergleich unterschiedlicher Säulensysteme. NMP: 2 GRAM-Hauptsäulen (Polyesternetzwerk, 100 Å, 1000 Å); DMSO: 1 GRAL-Mischbettsäule (Polyvinylalkoholnetzwerk).

Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie wurde für alle Diblockcopolymeren je eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  ermittelt, die um 50 °C liegt. Theoretisch lassen sich für phasenseparierte Diblockcopolymeren zwei Glasübergangstemperaturen der einzelnen Blöcke erwarten. Das Auftreten nur einer  $T_g$  weist darauf hin, dass die Blöcke miteinander wechselwirken und homogen vermischt vorliegen.<sup>[50,51]</sup> Die Blockcopolymeren sind mit ihren

Glasübergangstemperaturen um 50 °C bei Raumtemperatur spröde. Reines PiPOx vergleichbarer Kettenlänge besitzt eine  $T_g$  von 68 °C.<sup>[19]</sup> Hingegen beträgt die  $T_g$  von reinem PBOx wegen der Butenyl-Seitenketten nur 11 °C.<sup>[44]</sup> Somit ergibt sich die kleinere  $T_g$  der Blockcopolymeren im Vergleich zu reinem PiPOx aufgrund des PBOx-Anteils.

#### b) Triblockcopolymer

Eine alternative Polymerstruktur wurde durch die Synthese eines Triblockcopolymeren (**T1**) gezeigt. Das Triblockcopolymer ist nicht literaturbeschrieben und besteht aus einem langen thermoresponsiven PiPOx-Mittelblock und zwei endständigen hydrophoben PBOx-Blöcken. Nach der Funktionalisierung (Kap. 3.2) sind zwei Klebeblöcke in einer Polymerkette verfügbar. Damit besitzt das Triblockcopolymer das Potential verbrückend zu wirken.

Die einfachste und am weitesten untersuchte Methode, um symmetrische Triblockcopolymeren herzustellen, verläuft über einen bifunktionalen Initiator. Dabei wird zuerst der Mittelblock hergestellt, der auf beiden Seiten aktive Enden trägt, die das zweite Monomer initiieren.<sup>[52]</sup> Für die Polymerisation von 2-Oxazolinen wurden bereits diverse bifunktionale Initiatoren mit Brom-,<sup>[53,54]</sup> Triflat-<sup>[55]</sup> oder Tosylat-Funktionalitäten<sup>[56]</sup> erfolgreich eingesetzt. In dieser Arbeit wurde Diethylenglykolditosylat aufgrund seiner guten Handhabbarkeit als bifunktionaler Initiator genutzt.<sup>[57]</sup>

Die Polymerisation von **T1** (Abbildung 3.5) erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie die Synthese der Diblockcopolymeren. Allerdings wurde zuerst der lange PiPOx-Block synthetisiert und darauf die kurzen PBOx-Blöcke aufpolymerisiert. Die lange Polymerisationsdauer von insgesamt 25 Tagen ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen typisch für die ROP von 2-Oxazolinen. Aufgrund der geringen Nucleophilie von 2-Oxazolinen ist ihre Polymerisationsgeschwindigkeit relativ langsam. Durch starke Temperaturerhöhung, wie sie unter Autoklav-Bedingungen z.B. in Mikrowellensynthesen möglich ist, lässt sich die Polymerisationsdauer auf Stunden bis Minuten verkürzen.<sup>[40,58]</sup> Dies wurde in ersten Mikrowellen-Versuchen mit dem bifunktionalen Initiator und iPOx bestätigt (siehe Kap. 7.4.4, 7.4.5). Allerdings war es nicht möglich, Blockcopolymeren mit engen Molmassenverteilungen herzustellen, da aufgrund der technischen Gegebenheiten der genutzten Mikrowelle nicht unter inerten Bedingungen gearbeitet werden konnte und daher Nebenreaktionen auftraten.

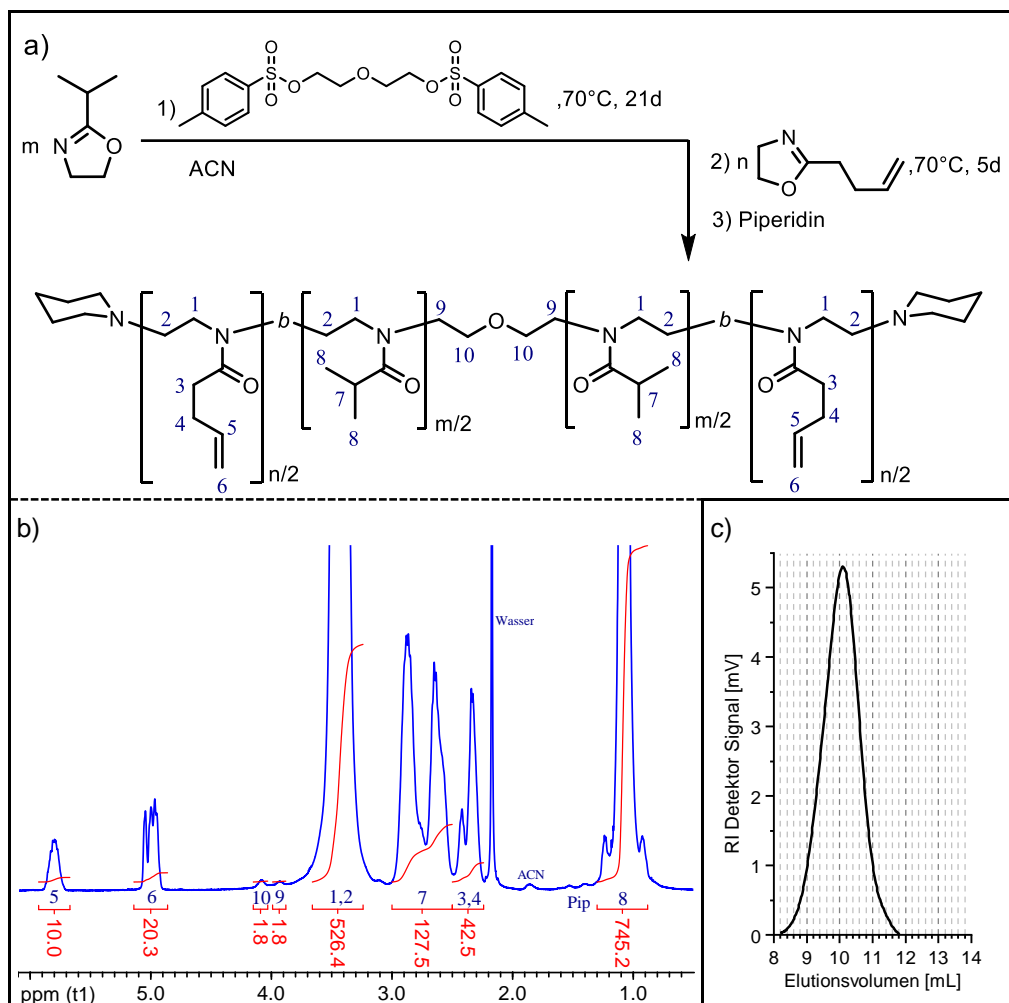


Abbildung 3.5: a) BAB-Triblockcopolymersynthese mit bifunktionellem Initiator. b)  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) von **T1** in  $\text{CDCl}_3$ . c) GPC-Eluogramm von **T1** in DMSO.

Die  $^1\text{H-NMR}$ - und GPC-Messungen zeigen im Einklang mit einem kontrollierten Prozess, dass die erhaltene Molmasse und das Blockverhältnis in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten sind und das Polymer eng verteilt ist (siehe Tabelle 3.2).

Die Glasübergangstemperatur von **T1** ist  $10\text{ }^\circ\text{C}$  höher als bei den Diblockcopolymeren. Das Blockverhältnis in allen Polymeren ist relativ ähnlich. Es scheidet daher als Grund für die höhere  $T_g$  aus. Darüber hinaus steigt die  $T_g$  generell, außer für hohe Molmassen, mit der Kettenlänge. Da **T1** mehr als doppelt so lang ist wie die Diblockcopolymeren, lässt sich damit die erhöhte  $T_g$  erklären. Das Auftreten einer einzelnen Glasübergangstemperatur für **T1** weist wie bei den Diblockcopolymeren auf eine homogene Mischung der Blöcke hin.

Zusammenfassend sind Blockcopolymeren mit engen Molmassenverteilungen, unterschiedlichen Blocklängen und Polymerstrukturen zugänglich. Diese Polymere dienen im nächsten Abschnitt als Präpolymere für die polymeranaloge Modifizierung.



### 3.2 Polymeranaloge Thiol-En-Modifizierung des Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin)s – Maßgeschneiderte Einführung funktioneller Gruppen

Für die Anwendung in der Komposit-Herstellung benötigen die in Kapitel 3.1 vorgestellten Präpolymere Funktionalitäten, die mit den anorganischen Partikeln wechselwirken können. Herkömmlich ist die Adhäsion zwischen Polymeren und anorganischen Materialien aufgrund der geringen Oberflächenenergie von Polymeren schwach. Nur durch spezifische Wechselwirkungen, wie dipolare Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Komplexbildung oder kovalente Bindungen, wie sie funktionelle Gruppen ermöglichen, lässt sich die Inkompatibilität der Komponenten überwinden und eine Durchmischung gewährleisten.<sup>[59]</sup>

In der Literatur finden sich drei unterschiedliche Strategien zur Einführung von Funktionalitäten in Poly(2-oxazolin)e: über die Endgruppen, über die Seitengruppe der Monomere oder polymeranalog.<sup>[37,60,61]</sup> Nachteil bei der Funktionalisierung über die Endgruppen ist, dass sich die Anzahl der Funktionalitäten auf zwei Einheiten pro Polymerkette beschränkt. Der Weg über funktionalisierte Monomere ist synthetisch anspruchsvoll und zeitintensiv, da die Polymerisation nur bestimmte Funktionalitäten toleriert und die Polymerisationsbedingungen auf diese abgestimmt werden müssen. So lassen sich Monomere mit nukleophilen Funktionalitäten wie Alkoholen, Aminen, Carbonsäuren oder Thiolen nur in ihrer geschützten Form polymerisieren.<sup>[36,60]</sup> Diese Hindernisse lassen sich durch eine polymeranaloge Funktionalisierung umgehen.<sup>[62]</sup> Dieser modulare Syntheseweg geht von Präpolymeren aus, deren Seitenketten mit niedermolekularen funktionalen Verbindungen verknüpfbar sind.

Generell soll die genutzte chemische Reaktion, die die Bausteine miteinander verbindet, effizient, vielseitig, selektiv und einfach sein, da andernfalls beispielsweise schlecht definierte Strukturen resultieren. Diese Kriterien sind in sogenannten „Klick“-Reaktionen erfüllt.<sup>[63,64]</sup> Inspiriert von Strategien zum molekularen Aufbau aus der Natur wurde das „Klick“-Konzept ursprünglich von Sharpless et al. als genügsame und gleichzeitig leistungsfähige Synthesestrategie zur Herstellung komplexer und hoch funktionaler niedermolekularer Verbindungen unter milden Bedingungen entwickelt.<sup>[65]</sup> Das zugrundeliegende Kernelement für die zuvor genannten Charakteristika einer „Klick“-Reaktion ist ihre große thermodynamische Triebkraft, die die Reaktion in Richtung des Produkts treibt. Herkömmliche Beispiele sind Reaktionen, bei denen sich Heteroatom-Kohlenstoff-Bindungen ausbilden. Sharpless et al. beschrieben vier Klassen solcher energetisch bevorzugter

Reaktionen: (I) Cycloadditionen ungesättigter Spezies (z. B. Huisgen-Additionen oder Diels-Alder-Transformationen), (II) nukleophile Ringöffnung gespannter heterocyclischer Elektrophile (z. B. Epoxide, Aziridine), (III) Carbonyl-Chemie des „Nicht-Aldol“-Typs (z. B. Amidbildung), (IV) Additionen an C-C-Mehrfachbindungen (z. B. Addition von Mercaptanen).<sup>[65]</sup> Um den Anforderungen der Polymerchemie zu genügen, wurde das „Klick“-Konzept durch Kriterien wie Äquimolarität, einfache Aufarbeitung im Großmaßstab und hohe Reaktionsgeschwindigkeiten erweitert.<sup>[64]</sup> Die Äquimolarität ist vor allem wichtig für Polymer-Polymer-Verknüpfungen, um nicht abtrennbare Nebenprodukte zu vermeiden. Eine einfache Aufarbeitung im Großmaßstab ist erforderlich wegen der grundverschiedenen Aufreinigungs-Möglichkeiten für Polymere gegenüber niedermolekularen Verbindungen; so sind klassische Strategien wie Destillation ungeeignet.<sup>[64]</sup>

Für die Seitenketten-Modifizierung von Poly(2-oxazolin)en wurden vor allem die Kupfer(I)-katalysierte Huisgen 1,3-dipolare Cycloaddition von Aziden an Alkine<sup>[66]</sup> (Klasse (I)) und die radikalische Addition von Mercaptanen an Vinyl-Gruppen (Thiol-En-Reaktion)<sup>[67]</sup> (Klasse (IV)) untersucht.<sup>[62]</sup> Um schnell, effizient und regioselektiv zu sein, benötigt die 1,3-dipolare Cycloaddition ein Übergangsmetall als Katalysator.<sup>[63]</sup> Hingegen kommt die Thiol-En-Modifizierung ohne jegliche Art von potentiell störenden Additiven aus, was eine Weiterverwendung der funktionalisierten Polymere für die Komposit-Herstellung erlaubt. Darüber hinaus ist eine Vielzahl an Thiolen mit unterschiedlichsten Funktionalitäten kommerziell erhältlich.<sup>[68]</sup> Die Modifizierung verläuft meist quantitativ, toleriert verschiedenste funktionelle Gruppen und liefert Polymere mit einer einheitlichen Grundstruktur.<sup>[67]</sup> Dies sind wesentliche Voraussetzungen, um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen untersuchen zu können. Damit eignet sich die Thiol-En-Modifizierung zum Aufbau einer Plattform von Poly(2-oxazolin)en mit Funktionalitäten, deren Art und Anzahl einstellbar ist. Die zuvor genannten Punkte motivieren deren Nutzung als Modifizierungs-Reaktion in dieser Arbeit.

Nach einem kurzen Exkurs in den Mechanismus der Thiol-En Reaktion in Kapitel 3.2.1 diskutiert Kapitel 3.2.2 die für diese Arbeit hergestellten Thiol-En-modifizierten Poly(2-oxazolin)e.

### 3.2.1 Theoretische Grundlagen zur Thiol-En-Modifizierung

Die hoch effiziente Addition von Thiolen an reaktive Kohlenstoff-Doppelbindungen, bekannt als Thiol-En-Reaktion, wurde erstmals im Jahre 1905 publiziert.<sup>[69]</sup> Seither entwickelte sich

diese Reaktion zu einem gängigen, einfachen und vielseitigen Werkzeug in der organischen Synthese-, Polymer- sowie Oberflächen-Chemie.<sup>[70,71]</sup> Die Attraktivität der Thiol-En-Reaktion lässt sich auf folgende Merkmale zurückführen:<sup>[72]</sup> Sie verläuft selbst unter Umgebungsbedingungen sehr schnell, toleriert bis zu einem gewissen Grad Luft und Feuchtigkeit und bildet unter geeigneten Bedingungen quantitativ und regioselektiv den Thioether. Zudem steht eine große Kombinationsmöglichkeit an Enen und Thiolen zur Verfügung. Dabei wird die Reaktivität von dem Substitutionsmuster und dem Reaktionsweg bestimmt. Abhängig von den eingesetzten Thiolen, Enen, Additiven und Lösungsmitteln verläuft die Reaktion über einen radikalischen oder einen basisch/nukleophil katalysierten Reaktionsweg. Für die polymeranaloge Modifizierung besitzt die radikalische Variante die größte Bedeutung.<sup>[73]</sup> Daher sei für die beiden letztgenannten Wege auf die Literatur verwiesen.<sup>[71,72]</sup>

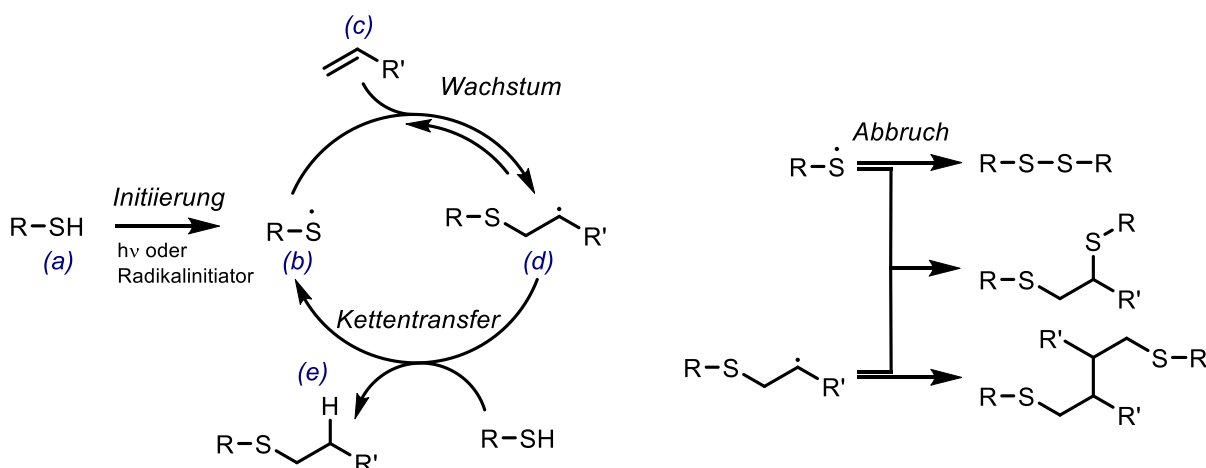


Abbildung 3.6: Mechanismus der radikalischen Addition des Thioles an die Doppelbindung.

Der radikalische Weg verläuft über einen Kettenprozess, der aus Initiierung, Wachstum und Kettentransfer besteht<sup>[68,71,74]</sup> (Abbildung 3.6). Bei der Initiierung wird das Thiol (a) durch einen thermischen Initiator, einen Photo-Initiator oder direkt durch z.B. UV- oder Sonnenlicht in das Thiyl-Radikal (b) umgewandelt. Die direkte Initiierung ist insbesondere vorteilhaft für polymeranaloge „Klick“-Modifizierungen, weil dabei Verunreinigungen vermieden werden, die auf den Initiator zurückzuführen sind. Nach der Initiierung erfolgt der Hauptprozess der Addition unter Bildung des Thioethers (e) in zwei Schritten. Zuerst addiert das Thiyl-Radikal im Wachstumsschritt reversibel an die Doppelbindung (c) und es bildet sich das thermodynamisch bevorzugte radikalische Intermediat (d) in Anti-Markownikow-Orientierung. Im zweiten Additionsschritt entsteht durch Kettentransfer eines Wasserstoffs zum Intermediat der Thioether (e) und ein neues Thiyl-Radikal. Idealerweise wird der Wasserstoff durch ein weiteres Thiol bereitgestellt. Alternativ kann der Kettentransfer über

Lösungsmittelmoleküle erfolgen, z.B. durch halogenierte oder aromatische Kohlenwasserstoffe; dies muss bei der Wahl des Lösungsmittels beachtet werden. Die Gleichgewichtsreaktion im ersten Schritt bildet die Grundlage für die hohe Regioselektivität der Thiol-En-Reaktion. Außerdem bestimmt die En-Struktur (*c*) auf welcher Seite das Gleichgewicht dieses Reaktionsschritts liegt. So sind endständige Doppelbindungen deutlich reaktiver als innenständige Doppelbindungen, wodurch ihre Reaktion deutlich weniger reversibel ist. Zudem lässt sich die Rückreaktion durch Temperaturenniedrigung verhindern oder durch Beschleunigung des Wasserstofftransfers, z. B. durch Einsetzen eines Thiols mit labiler S-H-Bindung in hoher Konzentration. Generell ist dieser Kettentransfer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Seine Geschwindigkeit hängt von der Stabilität des Thiyl-Radikals (*b*) ab und bestimmt daher die Lebenszeit des intermediären Radikals (*d*). So sind z. B. aromatische Thiole aufgrund der Resonanzstabilisierung des entstehenden Thiyl-Radikals bessere Kettenüberträger als aliphatische Thiole. Sowohl das Wachstum als auch der Kettentransfer verlaufen aufgrund ihres exothermen Charakters sehr schnell, womit sich der Additions-Zyklus einige hunderte bis tausende Male abspielen kann, bevor ein Abbruch durch Rekombination der Radikale stattfindet. Diese Nebenreaktion ist vernachlässigbar durch Arbeiten bei geringer Radikalkonzentration und einer kurzen Reaktionszeit.

Viele natürliche und synthetische Polymere weisen Doppelbindungen auf, an die Thiole addieren können. Ursprünglich wurde die Thiol-En-Reaktion für Photopolymerisationen oder zum Härten von Polymeren durch Vernetzen mit multifunktionalen Thiolen genutzt.<sup>[70]</sup> Darüber hinaus erfreut sich die Reaktion großer Beliebtheit zur Modifizierung verschiedenster Polymere wie Naturkautschuk,<sup>[75]</sup> Polyterpene,<sup>[76]</sup> Polybutadiene<sup>[77,78]</sup> oder Poly(2-oxazolin)e.<sup>[67]</sup> Unter diesen Beispielen zeigt nur Poly(2-(3-butenyl-2-oxazolin)) die zuvor beschriebenen „Klick“-Eigenschaften. Hingegen ist die Addition von Thiolen an das kommerziell erhältliche 1,2-Polybutadien zwar effizient, weist aber eine markante Nebenreaktion des radikalischen Intermediats (*d*) auf. Dabei greift das Radikal vor dem Wasserstofftransfer die Vinyl-Doppelbindung der benachbarten Wiederholeinheit unter Ringschluss an. Damit resultiert eine unregelmäßige Grundstruktur der Polymerketten; auch bei vollständigem Umsatz der Doppelbindungen ist der Funktionalisierungsgrad von 1,2-Polybutadien nicht quantitativ. Bei Poly(2-(3-butenyl-2-oxazolin)) tritt diese Nebenreaktion aufgrund der größeren Segmentlänge der Wiederholeinheit und der zusätzlichen Ethyl-Gruppe in der Seitenkette nicht auf (Abbildung 3.7).<sup>[67]</sup>

### 3.2.2 Diskussion der Thiol-En-Modifizierung

Dieses Kapitel stellt die modulare Einführung verschiedener Funktionalitäten in Poly(2-(3-butenyl-2-oxazolin)) mittels photoinduzierter Thiol-En-Modifizierung vor (Abbildung 3.7). Die Auswahl der genutzten Funktionalitäten beruht auf ihrer Fähigkeit Wechselwirkungen mit anorganischen Komponenten einzugehen.<sup>[59,79,80]</sup> Das Spektrum an zugänglichen Wechselwirkungen umfasst dabei kovalente, koordinative, elektrostatische und Wasserstoffbrückenbindungen.

Während die Thiol-En-Modifizierung von Poly(2-(3-butenyl-2-oxazolin)) Homopolymeren<sup>[67]</sup> und statistischen Poly(2-(3-butenyl-2-oxazolin)-*co*-Poly(2-isopropyl-2-oxazolin)) Polymeren<sup>[81]</sup> bereits detailliert untersucht wurde, diskutiert dieses Kapitel die Modifizierung der entsprechenden Blockstrukturen als Präpolymere.

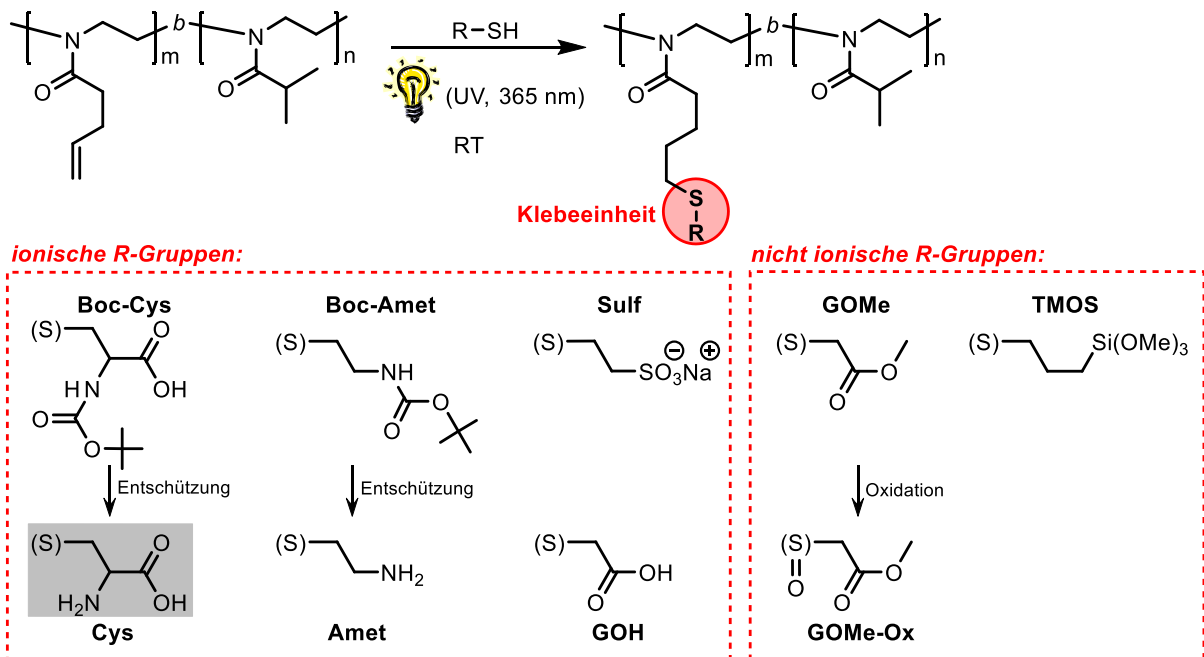


Abbildung 3.7: Modularer Zugang zu funktionalisierten Polymeren mittels polymeranaloger Thiol-en Modifizierung von PBOx mit in dieser Arbeit genutzten Funktionalitäten (Klebeeinheiten) und deren Abkürzungen.

Die hier erstellte Plattform teilweise neu eingeführter Funktionalitäten gliedert sich in ionische und nicht ionische Gruppen (Abbildung 3.7). In der folgenden Diskussion liegt das Hauptaugenmerk auf der Thiol-En-Funktionalisierung der Präpolymere aus Kapitel 3.1.2 mit Aminosäure-Funktionalitäten (Cys) und deren molekulare Charakterisierung, da diese zur Komposit-Herstellung genutzt wurden (Abschnitt a). Abschnitt b behandelt weitere ionische Gruppen. Abschließend zeigt Abschnitt c die Einführung von nicht-ionischen funktionellen Gruppen in PBOx-Homopolymere und eine polymeranaloge Oxidation des Thioethers. Darüber hinaus wurden PBOx-Homopolymere mit Boc-Cystein, 2-(*N*-Boc-Amino)-ethanthiol

(Boc = tert-Butyloxycarbonyl) bzw. Thioglykolsäure funktionalisiert. Die molekulare Charakteristika dieser Polymere finden sich in Kapitel 7.5.1.

Generell wurde für die Addition der Thiole an die Doppelbindungen ein geringer Überschuss des Thiols ( $[RSH]/[C=C] \approx 1,4-2$ ) zu einer Polymer-Lösung (0,6-5 Gew.-% bzgl. BOx-Anteil) in einem geeigneten Lösungsmittel gegeben. Die Erzeugung der Radikale erfolgte direkt durch Bestrahlen der Lösungen mit UV-Licht ohne Zugabe eines Photoinitiators. Anzumerken ist, dass die homolytische Spaltung der Schwefel-Wasserstoffbindung bei 254 nm stattfindet.<sup>[82]</sup> Die Glaswand der Reaktionskolben absorbiert allerdings kurzwellige UV-Strahlung mit  $\lambda < 300$  nm. Kinetische Untersuchungen von Cramer et al.<sup>[83]</sup> zeigten, dass die Thiol-En-Reaktion alternativ bei 365 nm stattfindet. Jedoch konnte der zugrundeliegende Mechanismus der Initiierung nicht aufgeklärt werden.

Alle Modifizierungen verliefen quantitativ innerhalb eines Tages bei Raumtemperatur, ausgenommen die Reaktionen mit Boc-Cystein. Die vollständige Funktionalisierung zeigte sich durch das Verschwinden der Vinyl-Signale in den <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren. Vernetzung durch Angriff der intermediären Kohlenstoff-Radikale an die Vinyl-Doppelbindungen konnte anhand von GPC- bzw. AUZ-Messungen ausgeschlossen werden, da sich die Molmassenverteilung durch die Reaktion nicht verbreiterte.

#### a) Einführung von Aminosäurefunktionalitäten

Aminosäurefunktionalitäten können aufgrund ihres ampholytischen Charakters abhängig vom pH-Wert ihre Ladung ändern. Daher eignen sie sich als Klebeeinheiten für Materialien mit positiven oder negativen Oberflächenladungen. Mit der natürlichen Aminosäure Cystein steht eine Verbindung zur Verfügung, die sich über Thiol-En Chemie polymeranalog umsetzen lässt. Als Produkt resultierten Biohybridpolymere, die die Eigenschaften ihrer synthetischen und biologischen Komponenten in einer Polymerkette vereinen und von daher interessant für die Materialwissenschaften sind. Die Thiol-En-Modifizierung mit Cystein wurde bereits an 1,2-Polybutadien<sup>[77,84,85]</sup> und statistischen PBOx-co-PiPOx Polymeren<sup>[15]</sup> beschrieben.

Diese Arbeit zeigt die Thiol-En-Modifizierung verschiedener Poly(2-oxazolin)-Blockcopolymere mit einem zweifachen Überschuss an Boc-Cystein bezogen auf die Doppelbindungen (Tabelle 3.3). Ergänzend beinhaltet die Tabelle die Thiol-En-Modifizierung des Homopolymers **H1**, die nicht weiter beschrieben wird. Boc-geschütztes Cystein wurde genutzt, um die Deprotonierung des Thiols durch die basische Amino-Gruppe zu

verhindern.<sup>[86]</sup> Der Funktionalisierungsgrad beträgt maximal 87 mol% und variiert mit eingesetztem Lösungsmittel und der Polymerkonzentration.

Tabelle 3.3: Synthese-Parameter und analytische Daten der Boc-Aminosäure-modifizierten Polymere.

Bezeichnung	Ausgangs-Polymer	LM	eq <sup>a</sup>	w(BOx) <sup>b</sup> [Gew.-%]	$f_{DB}$ <sup>c</sup>	$M_n$ (NMR) <sup>d</sup>	$M_{n,app}$ (GPC) <sup>e</sup>	$M_w/M_n$ <sup>e</sup>	$s$ <sup>g</sup>	$T_g$ <sup>i</sup>
					[mol%]	[kg/mol]	[kg/mol]		[S]	[°C]
<b>P1-Boc-Cys<sub>21</sub></b>	P1	MeOH	2	0,7	21	16,5	(22,9)	(1,09)	0,98	66
<b>P1-Boc-Cys<sub>41</sub></b>	P1-Boc-Cys <sub>21</sub> <sup>j</sup>	MeOH	2	0,6	41	17,4	(17,7)	(1,05)	1,06	58
<b>P1-Boc-Cys<sub>87</sub></b>	P1-Boc-Cys <sub>21</sub> <sup>j</sup>	MeOH	2	3	87	19,6	(15,3)	(1,06)	1,14	68
<b>P2-Boc-Cys<sub>87</sub></b>	P2	THF	2	4	87	15,7	(11,0)	(1,09)	1,68 <sup>h</sup>	65
<b>T1-Boc-Cys<sub>73</sub></b>	T1	THF	2	2,5	73	37,0	(25,5)/15,6 <sup>f</sup>	(1,12)/1,45 <sup>f</sup>	n.b.	68
<b>P5-Boc-Cys<sub>75</sub></b>	P5	THF	2	0,9	75	20,8	(13,5)	(1,07)	n.b.	n.b.
<b>H1-Boc-Cys<sub>37</sub></b>	H1	THF	0,5	5	37	14,3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
<b>H1-Boc-Cys<sub>95</sub></b>	H1	THF	2	5	95	23,2	n.b.	n.b.	n.b.	15

<sup>a</sup> Äquivalente des Thiols bezüglich Doppelbindungen. <sup>b</sup> Massenanteil BOx bezogen auf Lösungsmittel. <sup>c</sup> Grad der Modifizierung bezüglich Doppelbindungen berechnet aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. <sup>d</sup> <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) in CDCl<sub>3</sub>, Endgruppenanalyse über Methyl-Endgruppe Präpolymer. <sup>e</sup> GPC in NMP, RI-Detektor, Kalibrierung mit PS-Standards. <sup>f</sup> GPC in DMSO, RI-Detektor, Kalibrierung mit PMMA-Standards. <sup>g</sup> Sedimentationsgeschwindigkeitsmessung in 0,1 N NaNO<sub>3</sub>(aq) bzw. <sup>h</sup> in MeOH, c(Polymer)=1,5g/L. <sup>i</sup> DSC bei 10 °C/min, 2. Heizkurve. <sup>j</sup> Für die Thiol-En-Modifizierung von P1-Boc-Cys<sub>41</sub> bzw. P1-Boc-Cys<sub>87</sub> wurde P1-Boc-Cys<sub>21</sub> als Ausgangspolymere genutzt.

Die nachfolgende Entschützung liefert in allen Fällen quantitativ die freie Aminosäure-Funktionalität. Exemplarisch zeigt Abbildung 3.8 die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Präpolymers **P2** sowie des entsprechenden geschützten und entschützten Aminosäure-funktionalisierten Polymers. Der Funktionalisierungsgrad ergibt sich aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der geschützten Produkte durch das Integralflächenverhältnis der Vinylprotonen der unfunktionalisierten PBOx-Einheiten (Peak 5, 6) und den tert-Butyl-Protonen der Boc-Schutzgruppe (Peak 15). Die quantitative Entschützung wird deutlich am vollständigen Verschwinden von Peak 15.

Der Funktionalisierungsgrad der Doppelbindungen ist in allen Modifizierungsreaktionen unvollständig und zwar in unterschiedlichem Maße (Tabelle 3.3). Dafür lassen sich drei Faktoren diskutieren: die Polymerkonzentration, Aggregation des Polymers abhängig vom Lösungsmittel und die sperrige Struktur des Thiols.

Zum ersten handelt es sich bei der Thiol-En Reaktion um eine bimolekulare Reaktion. Somit steigt die Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhen der Konzentration der Komponenten, vorausgesetzt die Komponenten liegen gut gelöst vor.<sup>[44,85]</sup> Für die Synthese von **P1-Boc-Cys<sub>21</sub>** und **P1-Boc-Cys<sub>41</sub>** wurde eine Polymer-Konzentration von 0,7 Gew.-% bezogen auf die reaktiven 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin-Einheiten (BOx) eingesetzt. Daher ist der Funktionalisierungsgrad viel geringer als bei den restlichen Polymeren, bei denen die Konzentration bezüglich des BOx-Anteils um 3 Gew.-% lag.

Zum zweiten müssen die Doppelbindungen für eine quantitative Modifizierung frei zugänglich sein. Daher eignen sich Lösungsmittel, in denen die amphiphilen

Blockcopolymer-Ketten unimolekular gelöst sind oder sich Aggregate formen, deren hydrophobe PBOx-Blöcke als solvatisierende Anteile auf der Oberfläche vorliegen.<sup>[87]</sup> Die Funktionalisierungen der **P1**-Polymere wurde in Methanol durchgeführt. Dabei entstanden womöglich Aggregate mit abgeschirmten hydrophoben PBOx-Blöcken. Dies würde zu einer effektiv geringeren Konzentration an Doppelbindungen führen und somit zu einem kleineren Funktionalisierungsgrad.

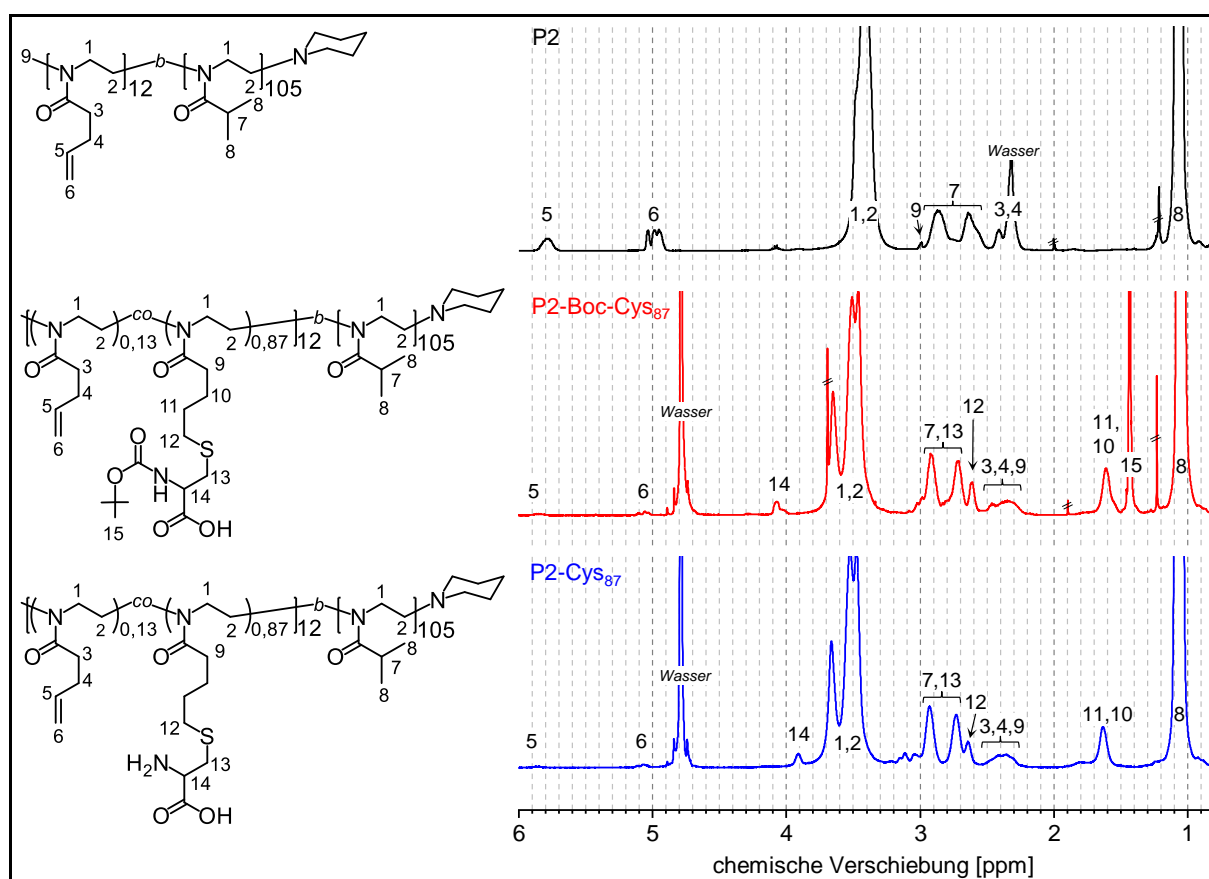


Abbildung 3.8: Exemplarische  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz) für die Thiol-en Modifizierung mit einer Boc-geschützten Aminosäure und Entschützung. **P2** wurde in  $\text{CDCl}_3$  vermessen, **P2-Boc-Cys<sub>87</sub>** und **P2-Cys<sub>87</sub>** wurden in  $\text{D}_2\text{O}$  vermessen.

Die beiden ersten Faktoren sind durch geeignete Reaktionsbedingungen steuerbar. Für die Funktionalisierung von **P2** wurden daher die gleichen Reaktionsbedingungen gewählt wie für die quantitativ verlaufenden Funktionalisierungen anderer Präpolymere mit linearen Thiolen in den folgenden Abschnitten b und c. Jedoch verläuft die Funktionalisierung von **P2** mit Boc-Cystein auch unter diesen Bedingungen nicht quantitativ. Die geringere Reaktivität des Boc-Cystein verglichen zu linearen Thiolen wird daher seiner Sperrigkeit zugerechnet. Verantwortlich dafür ist die Verzweigung in der  $\beta$ -Position zum Schwefel.<sup>[77,85]</sup>

Zur Überprüfung der Molmassenverteilungen wurden GPC-Messungen durchgeführt. Wie in Kapitel 2.1 erwähnt, ist die Untersuchung von Blockcopolymeren aufgrund der unterschiedlichen Lösungs- und Wechselwirkungseigenschaften der Blöcke nicht trivial. Im



Gegensatz zu ihren Präpolymeren eluierten die Boc-Aminosäure-funktionalisierten Blockcopolymere in der NMP-GPC nicht im GPC-Modus. Diese Schlussfolgerung macht sich an zwei Trends in den Elugrammen der **P1**-Reihe und für **P2-Boc-Cys<sub>87</sub>** fest (Abbildung 3.9 links, mitte): Zum einen eluieren die funktionalisierten Polymere mit steigendem Funktionalisierungsgrad bei größeren Elutionsvolumen. Theoretisch sollten sich die Verteilungen bedingt durch die steigende Molmasse zu kleineren Werten verschieben. Dies wäre davon abhängig, wie stark die Funktionalisierung des kurzen PBO<sub>x</sub>-Blocks, die nur 3 bis 14 mol% der gesamten Polymerkette betrifft, das hydrodynamische Volumen der Ketten ansteigen lässt. Zum zweiten sinkt die Signalintensität der Verteilungen entgegen der Erwartungen mit der Funktionalisierung. Die Intensität ist proportional zum Brechungsindexinkrement und zur eingewogenen Masse (Kap. 2.1, Formel 2.2). Abschätzungen ergaben, dass das Brechungsindexinkrement durch Einführen von schwefelhaltigen Funktionalitäten steigen sollte. Für alle Polymere wurde die gleiche Ausgangskonzentration von 1,5 g/L genutzt. Entsprechend müsste die Signalintensität im Vergleich zu den Präpolymeren gleichbleiben oder zunehmen, je nachdem wie stark das Brechungsindexinkrement bezogen auf die gesamte Polymerkette steigt. Folglich lässt sich die sinkende Intensität auf eine verringerte Polymerkonzentration, also eine verringerte Wiederfindung, bei der Detektion zurückführen.

Beide Trends zusammengenommen sprechen für Wechselwirkungen insbesondere der langkettigen Polymeranteile mit der Säule, die zu einem Absinken der Konzentration führen. Schlussendlich liefern die Elugramme der NMP-GPC kein vollständiges Bild über die gesamte Verteilung aller Polymerketten und sind somit nur bedingt aussagekräftig.

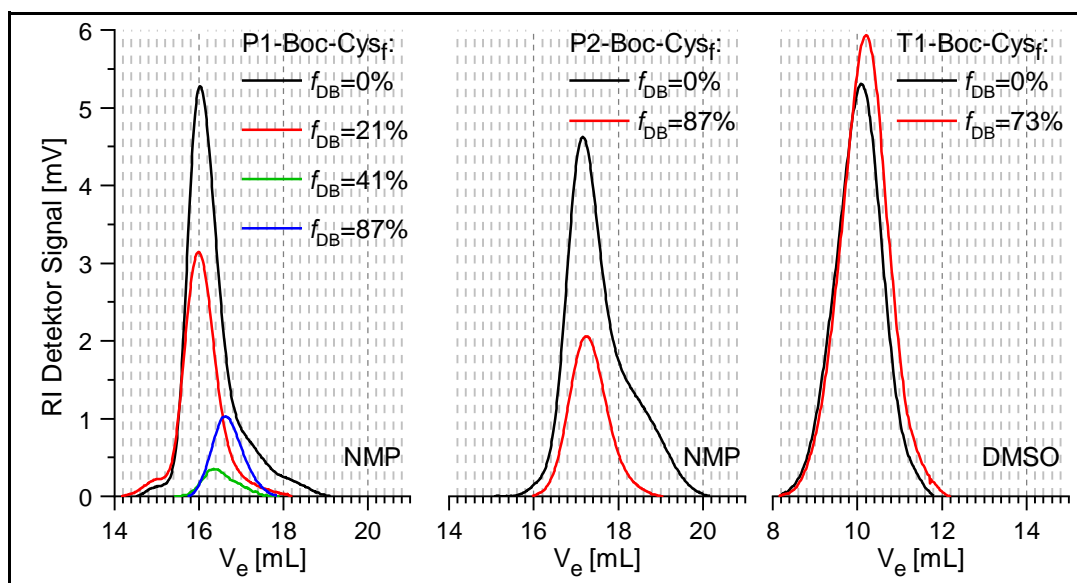


Abbildung 3.9: GPC-Elugramme der Boc-geschützten Aminosäure-funktionalisierten Blockcopolymere mit unterschiedlichen Funktionalisierungsgraden  $f_{DB}$ .

**T1-Boc-Cys<sub>73</sub>** wurde in DMSO vermessen (Abbildung 3.9 a, rechts). Das funktionalisierte Polymer zeigt eine höhere Intensität als sein Präpolymer. Die Verteilungen sind gleich eng bei gleichen Elutionsvolumen. Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass die Messung von **T1-Boc-Cys<sub>73</sub>** im GPC-Modus verlief. Allerdings ist die Auflösung der DMSO-GPC schlechter, da die Auftrennung lediglich über eine Mischbettsäule (breite Porengrößenverteilung) verläuft (zur Theorie siehe Kap. 2.1). Damit lässt sich auch die höhere Polydispersität von 1,4 erklären.

Als alternative Methode wurde analytische Ultrazentrifugation (AUZ) genutzt, um die Verteilungen der Polymere zu bestimmen. Die Sedimentationskoeffizienten-Verteilungen aller Boc-Cys-Polymere bleiben unbeeinflusst von der Funktionalisierung monomodal und eng (Abbildung 3.10, links, mitte). Daher lassen sich in Kombination mit den <sup>1</sup>H-NMR-Ergebnissen Vernetzungen aufgrund von Nebenreaktionen ausschließen. Außerdem verschiebt sich der Sedimentationskoeffizient in der **P1**-Reihe mit steigendem Funktionalisierungsgrad zu höheren Werten. Diese Beobachtung ist konsistent mit einem Anwachsen der Molmasse.

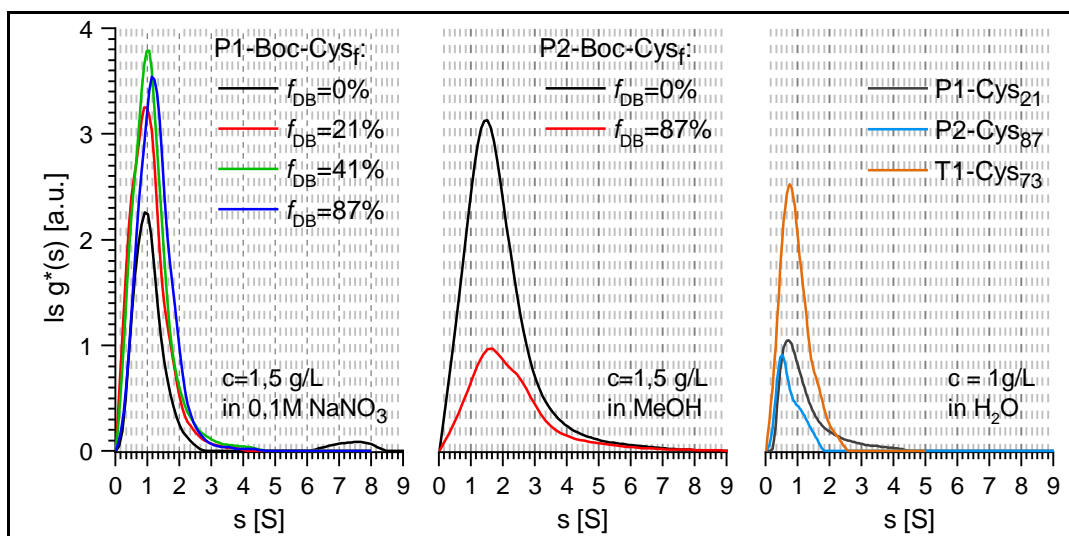


Abbildung 3.10: AUZ Sedimentationskoeffizienten-Verteilungen der Boc-geschützten Aminosäure-funktionalisierten Blockcopolymere (links, mitte) bzw. ausgewählter entschützter Polymere (rechts).

Die Glasübergangstemperaturen der Boc-Cys-funktionalisierten Diblockcopolymere betragen durchschnittlich 66 °C und sind 16 °C höher als die Glasübergangstemperaturen der Präpolymere. Verantwortlich dafür zeichnen die eingeführten steifen und sperrigen Funktionalitäten, die die Segmentbeweglichkeit herabsetzen. Für das funktionalisierte Triblockcopolymer **T1-Boc-Cys<sub>73</sub>** steigt die Glasübergangstemperatur nur um 5 °C, weil der

molare Anteil der Boc-Cys-Funktionalität aufgrund des langen PiPOx-Mittelblocks geringer ist als bei den Diblockcopolymeren.

Um die freien Aminosäure-Funktionalitäten in den Polymeren zu erhalten, wurden die Boc-Schutzgruppen durch saure Hydrolyse mit Trifluoressigsäure entfernt. Für die Reaktionsbedingungen sei auf Kapitel 7.5.2 verwiesen. Die analytischen Daten der entschützten Polymere sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Wie bereits gezeigt, beträgt der mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmte Grad der Entschätzung für alle Polymere 100 %, ausgenommen P5-Cys<sub>75</sub>. Die Integralflächenverhältnisse der Seitengruppen zum Polymerrückgrat in den entschützten Polymeren stimmen mit denen der geschützten Polymere überein. Dies spricht dafür, dass die Amid-Bindungen am Polymerrückgrat erhalten bleiben und die Boc-Schutzgruppen selektiv abgespalten werden.

Tabelle 3.4: Analytische Daten der entschützten Aminosäure-funktionalisierten Blockcopolymeren.

Bezeichnung	Grad der Entschätzung <sup>a</sup>	$M_n(\text{NMR})^b$	$f_{\text{DB}}^c$	$s^d$	$T_g^e$	pH(IP) <sup>f</sup>	$R_h^i$ pH=9	Anzahl Cys pro Kette <sup>j</sup>	Anteil PBOx pro Kette <sup>j</sup>
	[mol%]	[kg/mol]	[mol%]	[S]	[°C]		[nm]		[mol%]
<b>P1-Cys<sub>21</sub></b>	100	16,0	n.b.	0,71	69	4,3 <sup>g</sup>	6,7	5	16
<b>P1-Cys<sub>41</sub></b>	100	16,5	n.b.	n.b.	64	3,4	n.b.	9	16
<b>P1-Cys<sub>87</sub></b>	100	17,7	n.b.	n.b.	62	3,4	n.b.	19	16
<b>P2-Cys<sub>87</sub></b>	100	14,6	83	0,51	68	3,4	2,6	10	10
<b>T1-Cys<sub>73</sub></b>	99	35,5	n.b.	0,77	68	3,3 <sup>h</sup>	4,1	2x8	7
<b>P5-Cys<sub>75</sub></b>	90	19,2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	17	15
<b>H1-Cys<sub>37</sub></b>	99	11,8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	25	100
<b>H1-Cys<sub>95</sub></b>	99	16,6	94	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	65	100

<sup>a</sup> berechnet anhand  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) in  $\text{D}_2\text{O}$ . <sup>b</sup>  $^1\text{H-NMR}$  Endgruppenanalyse über Methyl-Endgruppe Präpolymer und Funktionalisierungs-Parameter der modifizierten Polymere  $f_{\text{DB}}$ . <sup>c</sup> Grad der Funktionalisierung bezüglich Doppelbindungen berechnet aus Elementaranalyse. <sup>d</sup> Sedimentationsgeschwindigkeitsmessung in bidest.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $c(\text{Polymer})=1\text{g/L}$ . <sup>e</sup> DSC bei  $10\text{ °C/min}$ , 2. Heizkurve. <sup>f</sup> berechnet aus Zetapotentialmessungen; Messungen bei  $U = 109\text{ V}$ ,  $c(\text{Polymer})=1\text{g/L}$ ; <sup>g</sup>  $c(\text{Polymer})=2\text{g/L}$ , <sup>h</sup> Messung bei  $U = 150\text{ V}$ . <sup>i</sup> DLS-Messung,  $c(\text{Polymer})=1\text{g/L}$ , Contin-Analyse liefert bimodale Verteilungen mit apparentem hydrodynamischen Radius der ersten Spezies entsprechend Tabelle;  $R_h^{\text{contin,app}}(2. \text{Spezies}) \approx 100\text{ nm}$ . <sup>j</sup> Bezogen auf Präpolymer, berechnet anhand  $^1\text{H-NMR}$ .

Über Elementaranalyse wurde exemplarisch der Funktionalisierungsgrad der Doppelbindungen für **P2-Cys<sub>87</sub>** mit 83 mol% ermittelt. Dieser Wert entspricht dem Funktionalisierungsgrad von **P2-Boc-Cys<sub>87</sub>**, der mittels  $^1\text{H-NMR}$  bestimmt wurde.

Aufgrund des Polyampholyt-Charakters der Aminosäure-funktionalisierten Polymere und daraus resultierenden Wechselwirkungen waren GPC-Messungen nicht möglich. Die Molmassenverteilungen ausgewählter Polymere wurden daher mittels AUZ untersucht. Die Verteilungen der Sedimentationskoeffizienten sind eng und monomodal (Abbildung 3.9c, rechts). Zudem steigt der Sedimentationskoeffizient in der Reihenfolge  $s(\text{P2-Cys}_{87}) < s(\text{P1-Cys}_{21}) < s(\text{T1-Cys}_{73})$  konsistent mit ansteigender Molmasse zu höheren Werten an.

Die entschützten Polymere besitzen ähnliche Glasübergangstemperaturen wie ihre geschützten Analoga. Durch Entfernen der tert-Butyloxycarbonyl-Gruppe sind die Seitenfunktionalitäten zwar weniger sperrig, jedoch sind intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken möglich, die die freie Beweglichkeit der Segmente einschränken können.

Über pH-abhängige Zetapotentialmessungen wurden die isoelektrischen Punkte (IP) der Aminosäure-funktionalisierten Polymere bestimmt. Die isoelektrischen Punkte befinden sich unabhängig vom Funktionalisierungsgrad und von der Blockstruktur im pH-Bereich von 3 bis 4, wobei die Abweichungen innerhalb der Messgenauigkeit des Zetapotentials liegen. Im Vergleich zum reinen Cystein, das einen IP von 5 aufweist,<sup>[88]</sup> sind die isoelektrischen Punkte der Polymere zu kleineren pH-Werten verschoben. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten bilden Nachbargruppeneffekte.<sup>[26,89]</sup> Im Gegensatz zu niedermolekularem Cystein besitzt jede Aminosäure-Gruppe durch ihre Einbindung in die Polymerstruktur unmittelbare Nachbarn und abhängig von der Konformation räumliche Nachbarn, die das Dissoziationsverhalten durch coulombsche oder andere Wechselwirkungen beeinflussen können.

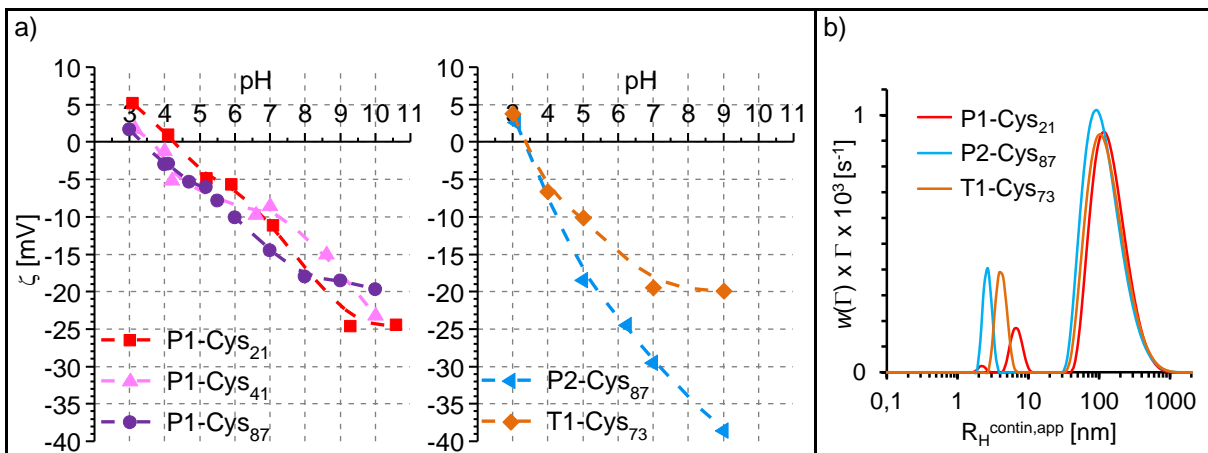


Abbildung 3.11: a) Zetapotential in Abhängigkeit vom pH-Wert ( $c(\text{Polymer}) = 1\text{g/L}$ ). Die gestrichelten Linien dienen als Hilfslinie für das Auge. b) DLS-Messung ausgewählter Polymer-Lösungen bei  $\text{pH}=9$ ; Streuintensitätsverteilung der apparenten hydrodynamischen Radien nach Contin-Analyse; Darstellung der Verteilungen in „equal-area representation“.<sup>[90]</sup>

Im basischen pH-Bereich sind alle Polymere negativ geladen; die Aminosäure-Gruppen liegen also als Carboxylate vor. Dieser Aspekt ist wichtig, um die Wechselwirkung der Polymere mit anorganischen Partikeln bei der Kompositherstellung zu erklären (siehe Kap. 5.3.2).

Außerdem sinken die Zetapotentiale für die **P1-Cys<sub>f</sub>**-Polymere und **T1-Cys<sub>73</sub>** unabhängig von der Anzahl der Cys-Einheiten pro Kette bzw. der Struktur mit zunehmendem pH-Wert in gleichem Maße. Bei  $\text{pH} 9$  weisen diese Polymere ein Zetapotential um  $-20\text{ mV}$  auf

(Abbildung 3.11 a). Hingegen weist **P2-Cys87** bei pH 9 mit -39 mV ein signifikant negativeres Zetapotential auf, obwohl es weniger Cys-Einheiten pro Kette als **P1-Cys87** und **T1-Cys73** besitzt (Tabelle 3.4). Das Zetapotential ist ein Maß für die effektive Ladung der Polymere.<sup>[91]</sup> Es werden also die Ladungen der Cys-Einheiten erfasst, die frei gelöst vorliegen. Demnach deuten die Beobachtungen darauf hin, dass in **P1-Cys21** und **T1-Cys73** Aggregate vorliegen, in denen die Cys-Einheiten teilweise abgeschirmt und damit nicht erfassbar sind. Unterstützt wird diese Erklärung durch DLS-Ergebnisse ausgewählter Lösungen (Abbildung 3.11 b). Alle drei Polymere weisen bimodale Intensitätsverteilungen auf. Interessant sind die unterschiedlichen mittleren apparenten hydrodynamischen Radien ( $R_h^{\text{contin,app}}$ ) für die erste Spezies der Polymere. So liegt der  $R_h^{\text{contin,app}}$  der ersten Spezies von **P2-Cys87** bei 2,6 nm – ein Wert der für isoliert vorliegende Ketten erwartet wird.<sup>[92]</sup> Hingegen sind die  $R_h^{\text{contin,app}}$  von **P1-Cys21** und **T1-Cys73** mit 6,7 nm bzw. 4,1 nm größer und deuten auf Mizellbildung und somit Abschirmung der Ladungen hin. Grund der Aggregation ist vermutlich das unterschiedliche hydrophil-hydrophobe Blockverhältnis für **P1-Cys21** bzw. die Triblockstruktur für **T1-Cys73**. Um diese Vermutung zu erhärten, wären weitere Messungen nötig. Allerdings ist das Aggregationsverhalten der Polymere in Lösung nicht Thema dieser Arbeit. Der interessierte Leser sei daher auf die Arbeiten von Obeid et al.<sup>[92]</sup> oder Hordyjewicz-Baran<sup>[93]</sup> verwiesen, die das Aggregationsverhalten von Poly(2-oxazolin)-Blockcopolymeren genauer untersuchten. Bei der zweiten Spezies um 100 nm handelt es sich wahrscheinlich um lose Aggregate, die stark hydratisiert vorliegen. Ihre Streuintensität liegt in der gleichen Größenordnung wie die Streuintensität der ersten Spezies, die zwei Größenordnungen kleiner ist. Aufgrund der Proportionalität der Streuintensität zur 6. Potenz des hydrodynamischen Radius, ist der molare Anteil der zweiten Spezies in der Lösung damit vernachlässigbar.<sup>[94]</sup>

## b) Einführung diverser ionischer Funktionalitäten

Weitere Funktionalitäten, die sich als Klebeeinheiten für mineralische oder metallische Oberflächen eignen, sind Carboxylate<sup>[41]</sup>, Sulfonate<sup>[42]</sup> und Amine.<sup>[95]</sup> Neben elektrostatischen Wechselwirkungen in ihrer ionischen Form können die Funktionalitäten durch Einstellen des pH-Werts in ihrer neutralen Form Wasserstoffbrücken-Bindungen mit polaren anorganischen Oberflächen ausbilden. Dabei decken Carbonsäuren den sauren Bereich und Amine den basischen Bereich ab. Zudem sind koordinative Bindungen möglich.<sup>[79]</sup>

Die in der Literatur beschriebene Art Carboxylat-Funktionalitäten mittels Thiol-En-Chemie in PBOx-Copolymere einzuführen, verläuft über 3-Mercaptopropionsäure.<sup>[16,44,81]</sup> In dieser Arbeit wird 2-Thioglykolsäure (GOH) genutzt. Außerdem wird zum ersten Mal die Thiol-En-Modifizierung von PBOx mit 2-(*N*-Boc-Amino)-ethanthiol (Boc-Amet) bzw. Natrium-2-Mercaptoethansulfonat (Sulf) gezeigt. Cesana et al. führten bereits einen direkten Weg zu Poly(2-oxazolin)en mit endständigen Amino-Funktionalitäten durch Polymerisation des Monomers 2-(*N*-Boc-5-aminopentyl)-2-oxazolin ein.<sup>[96]</sup>

Tabelle 3.5: Synthese-Parameter und analytische Daten der Thiol-En-modifizierten Polymere.

Bezeichnung	Modifizierungsagens	LM	w (BOx) <sup>c</sup> [Gew.-%]	$f_{DB}$ <sup>d</sup> [mol%]	$M_n$ (NMR) <sup>e</sup> [kg/mol]	$M_{n,app}$ (GPC) <sup>f</sup> [kg/mol]	$M_w/M_n$ <sup>f</sup>	$T_g$ <sup>h</sup> [°C]
	eq <sup>a</sup>							
P3-GOH <sub>100</sub>	1,4	THF, MeOH <sup>b</sup>	4	100	14,5	12,3	1,07	59
P3-Sulf <sub>100</sub>	2	TFA	1,6	100	15,3	6,8 <sup>g</sup>	1,59 <sup>g</sup>	69
P4-Boc-Amet <sub>100</sub>	2	THF	4	100	13,9	11,1	1,16	64
P4-Amet <sub>100</sub>	Entschützung zu 100 mol%				12,7	n.b.	n.b.	65
H2-Boc-Amet <sub>44</sub>	0,5	THF	5	44	10,7	n.b.	n.b.	16
H2-Amet <sub>44</sub>	Entschützung zu 98 mol%				8,5	n.b.	n.b.	-7
H2-Boc-Amet <sub>45</sub>	1,2	THF	5	45	10,9	n.b.	n.b.	10
H2-Amet <sub>45</sub>	Entschützung zu 98 mol%				8,5	n.b.	n.b.	-10

<sup>a</sup> Äquivalente des Thiols bezüglich Doppelbindungen. Für Thiol-Struktur siehe Abbildung 3.7. <sup>b</sup> THF und MeOH wurden im Verhältnis 1/1 (w/w) eingesetzt. <sup>c</sup> Massenanteil BOx bezogen auf Lösungsmittel. <sup>d</sup> Grad der Modifizierung bezüglich Doppelbindungen berechnet aus <sup>1</sup>H-NMR. <sup>e</sup> <sup>1</sup>H-NMR Endgruppenanalyse über Methyl-Endgruppe Präpolymer und Funktionalisierungs-Parameter der modifizierten Polymere. <sup>f</sup> GPC in NMP, RI-Detektor, Kalibrierung mit PS-Standards. <sup>g</sup> GPC in 0,1N NaNO<sub>3</sub>(aq), RI-Detektor, Kalibrierung mit PSSNa-Standards. <sup>h</sup> DSC bei 10 °C/min, 2. Heizkurve.

Die Thiol-En-Modifizierungen der Blockcopolymere verliefen unabhängig vom eingesetzten Thiol quantitativ, wie anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Abbildung 3.12) zu sehen ist. Die Amino-Gruppe wurde aufgrund ihrer basischen Eigenschaften geschützt eingeführt, da sie in ihrer freien Form das Thiol deprotonieren und somit die radikalische Reaktion verhindern kann.<sup>[97]</sup> Die anschließende Entschützung lieferte quantitativ das freie Amin, ersichtlich durch das Verschwinden des tert-Butoxy-Peaks bei 1,43 ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.

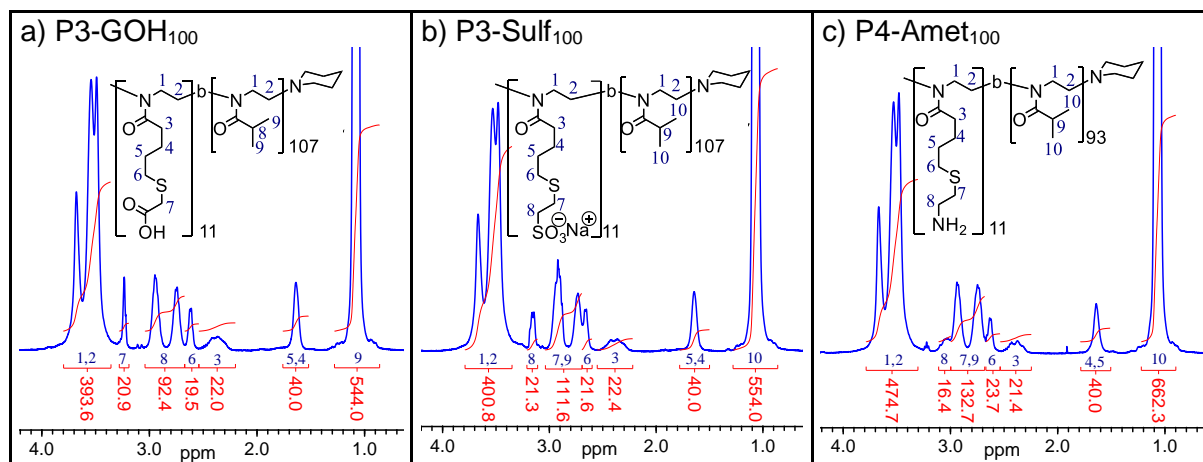


Abbildung 3.12: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (400 MHz) für die Thiol-En-Modifizierung mit verschiedenen ionischen Gruppen. Alle Proben wurden in D<sub>2</sub>O vermessen.

Die GPC-Elugramme deuten wie in Abschnitt a auf Wechselwirkungen mit der Säule hin und sind daher nicht aussagekräftig.

Die Glasübergangstemperaturen der funktionalisierten Polymere liegen zwischen 60 und 70 °C und weichen nur gering von der Glasübergangstemperatur der Präpolymere ab ( $T_g = 62$  °C). Aufgrund des kleinen Anteils des funktionalisierten PBOx-Blocks (max. 10 mol%) wird die Glasübergangstemperatur hauptsächlich durch den unveränderten PiPOx-Block bestimmt.

### c) Einführung nicht-ionischer Funktionalitäten

Während die gewünschte Klebewirkung der zuvor diskutierten ionischen Funktionalitäten auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruht, bieten Klebeeinheiten aus nicht ionischen Funktionalitäten alternative Verknüpfungsmöglichkeiten zwischen Polymeren und anorganischen Partikeln. Der folgende Abschnitt erweitert die Plattform der polymeranalog modifizierten Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin)-Homopolymere mit Trimethoxysilan (TMOS), und Sulfinylessigsäuremethylester (GOMe-Ox) um zwei Funktionalitäten, die kovalent bzw. koordinativ an anorganische Partikel binden können und deren Einführung in PBOx noch nicht literaturbeschrieben ist (Tabelle 3.6).

Tabelle 3.6: Synthese-Parameter und analytische Daten der Thiol-En-modifizierten Homopolymere bzw. zur Oxidation der Sulfid-Gruppe.

Bezeichnung	Modifizierungagens eq	LM	w (BOx) <sup>c</sup> [Gew.-%]	$f_{DB}$ <sup>e</sup> [mol%]	$M_n$ (NMR) <sup>g</sup> [kg/mol]	$M_{n,app}$ (GPC) <sup>h</sup> [kg/mol]	$M_w/M_n$ <sup>h</sup>	$T_g$ <sup>i</sup> [°C]
H2-TMOS <sub>100</sub>	2 <sup>a</sup>	THF	5	100	17,0	14,3	1,18	-88
H2-GOMe <sub>100</sub>	1,4 <sup>a</sup>	THF	4	100	12,3	15,0	1,07	-31
H2-GOMe <sub>100</sub> -Ox <sub>82</sub>	1,0 <sup>b</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2,5 <sup>d</sup>	82 <sup>f</sup>	13,0	12,8	1,12	-12

<sup>a</sup> Äquivalente des Thiols bezüglich Doppelbindungen. Für Thiol-Struktur siehe Abbildung 3.7. <sup>b</sup> Äquivalente mCPBA bezüglich Sulfid-Gruppen. <sup>c</sup> Massenanteil BOx bzw. <sup>d</sup> Polymer bezogen auf Lösungsmittel. <sup>e</sup> Grad der Modifizierung bezüglich Doppelbindungen bzw. <sup>f</sup> Schwefel berechnet aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz). <sup>g</sup> berechnet mit <sup>1</sup>H-NMR Endgruppenanalyse über Methyl-Endgruppe Präpolymer und Funktionalisierungs-Parameter  $f_{DB}$  der modifizierten Polymere. <sup>h</sup> GPC in NMP, RI-Detektor, Kalibrierung mit PS-Standards. <sup>i</sup> DSC bei 10 °C/min, 2. Heizkurve.

Alkoxysilan-Funktionalitäten sind weit verbreitet in der Herstellung von Nanokomposit-Materialien. Sie eignen sich zur chemischen Verknüpfung einer organischen Matrix mit anorganischen Bausteinen, wie Metalloxiden, Schichtsilikaten oder Siliziumdioxid.<sup>[79]</sup> Ihre Fähigkeit kovalente Bindungen mit Laponit-Nanopartikeln auszubilden, macht die Alkoxysilan-Funktionalitäten interessant für diese Arbeit. Sie binden an den Rändern der scheibenförmigen Laponit-Partikel durch Reaktion mit den dort befindlichen Silanol-Gruppen.<sup>[98,99]</sup> Beispielsweise stellten Shikinaka et al. homogene, flexible und transparente Nanokompositfilme mit einem hohen anorganischen Anteil von 57 Gew.-% aus einer

Dispersion von endgruppenmodifiziertem Triethoxysilan-Polyethylenglycol und Laponit her.<sup>[100]</sup>

Die polymeranaloge Einführung von Alkoxysilan-Funktionalitäten über die Thiol-En-Reaktion der Wiederholeinheiten wurde, soweit bekannt, nur an Polybutadien mithilfe thermischer Initiierung gezeigt.<sup>[101]</sup>

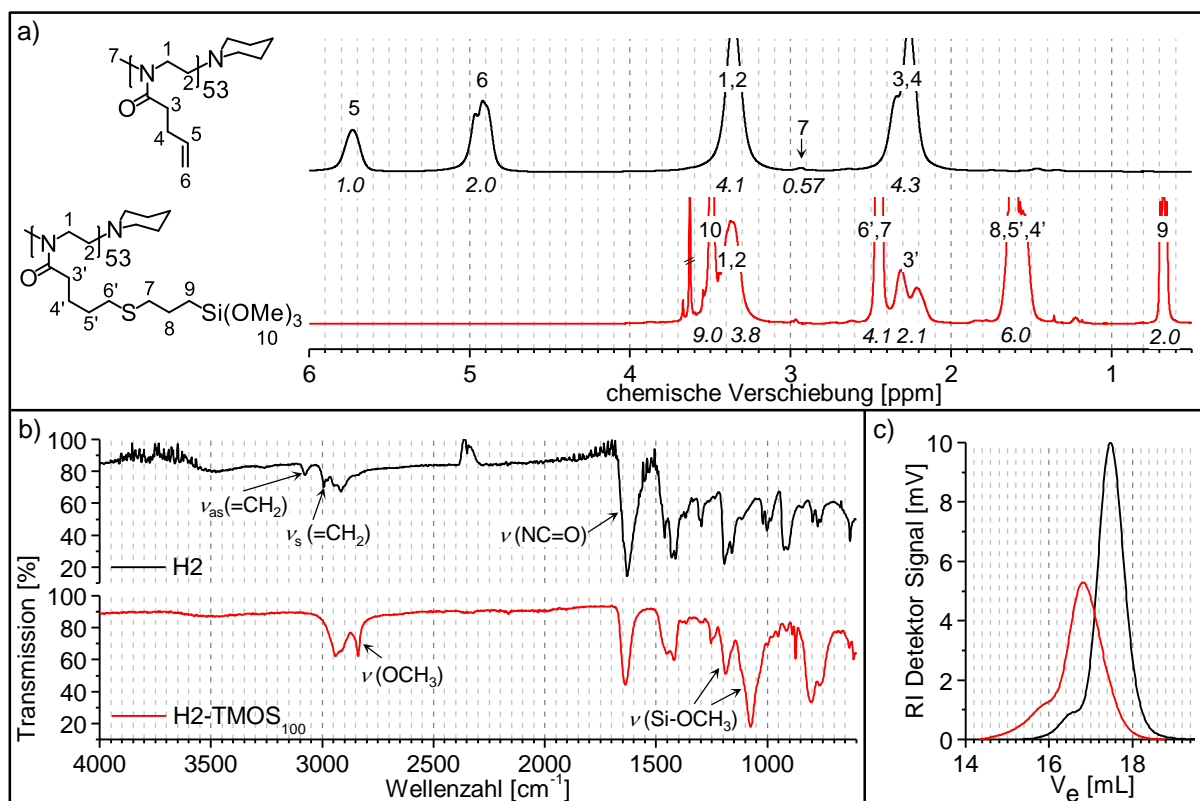


Abbildung 3.13: Vergleich des Präpolymers **H2** und des Thiol-En-modifizierten Polymers **H2-TMOS<sub>100</sub>**: a) <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (400 MHz) in CDCl<sub>3</sub>. b) ATR-IR-Spektren. c) GPC-Elugramme in NMP.

In der vorliegenden Arbeit wird die UV-Licht initiierte Thiol-En-Anbindung von (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan (TMOS) an die Vinyl-Seitengruppen des Präpolymers Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin) **H2** mittels <sup>1</sup>H-NMR-, IR- und GPC-Messungen demonstriert. Der Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **H2** und **H2-TMOS<sub>100</sub>** zeigt den vollständigen Umsatz der Doppelbindungen durch das Verschwinden der Vinyl-Peaks 5 und 6 (Abbildung 3.13 a). Zudem ist das Verhältnis der Integralflächen der neu eingeführten Methylengruppe (Peak 9) zu den Polymerrückgrat-Protonen (Peak 1,2) konsistent mit einem quantitativen Umsatz.

Alternativ bestätigen die IR-Messungen die quantitative Modifizierung durch Verschwinden der Banden der antisymmetrischen und symmetrischen C-H Streckschwingung der Vinylgruppen bei 3075 und 3000 cm<sup>-1</sup> (Abbildung 3.13 b). Zudem treten in **H2-TMOS<sub>100</sub>**



neue Banden für die C-H Streckschwingung der Methoxygruppen bei  $2840\text{ cm}^{-1}$  sowie für die Si-OCH<sub>3</sub> Streckschwingung bei  $1190\text{ cm}^{-1}$  und  $1075\text{ cm}^{-1}$  auf.<sup>[102]</sup>

Die GPC-Eluogramme in Abbildung 3.13 c zeigen, dass **H2-TMOS<sub>100</sub>** bei kleineren Elutionsvolumina als das Präpolymer eluiert. Damit weist **H2-TMOS<sub>100</sub>** ein größeres hydrodynamisches Volumen als **H2** auf, was stimmig mit einem Anwachsen der Molmasse ist. Weiterhin bleibt die Dispersität von der Funktionalisierung unbeeinflusst. Folglich lassen sich in Kombination mit den NMR- und IR-Ergebnissen Nebenreaktionen wie Vernetzung ausschließen und die Modifizierung erfüllt die zuvor beschriebenen „Klick“-Bedingungen.

Das starke Absinken der Glasübergangstemperatur nach der Funktionalisierung von  $5\text{ °C}$  auf  $-88\text{ °C}$  lässt sich auf die erhöhte Seitengruppenflexibilität der Trimethoxysilan-Gruppe zurückführen.

Ein erster Versuch zur Einführung der Trimethoxysilan-Gruppe in ein PBOx-PiPOx-Blockcopolymer war erfolgsversprechend. Das vollständige Verschwinden der Vinyl-Peaks im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum lässt einen quantitativen Umsatz vermuten. Aufgrund der Überlagerung diverser Peaks im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum war es jedoch nicht möglich, den Funktionalisierungsgrad zu berechnen (Abbildung 8.7).

Komplexbildende Funktionalitäten finden sich unter anderem in Biomaterialien mit widerstandsfähigen und selbstheilenden Eigenschaften.<sup>[103]</sup> Ein bemerkenswertes Beispiel sind die Fasern, mit denen Muscheln (sog. Muschelseide) am felsigen Untergrund haften und den extremen Umweltbedingungen in der Brandung standhalten. Die Härte und große Dehnbarkeit der Muschelseide entspringt einer „intelligenten“ Strukturierung, in der Chelatkomplexe ein Kernelement darstellen. Die Chelatkomplexe bestehen aus zweizähligen Catechol-Liganden, die koordinativ an Eisen(III)-Ionen binden. Dabei stammen die Catechol-Funktionalitäten aus 3,4-Dihydroxyphenylalanin (DOPA)-reichen Proteinen der Muschelseide.<sup>[104]</sup> Durch die Koordination von bis zu drei Catechol-Funktionalitäten an einem Eisen(III)-Ion bilden sich stabile Vernetzungspunkte.<sup>[105]</sup> In Summe ist die Stärke der koordinativen Bindungen vergleichbar mit denen einer kovalenten Bindung. Darüber hinaus brechen koordinative Bindungen reversibel, worin ihre selbstheilenden Eigenschaften begründet liegen.<sup>[105]</sup>

Inspiziert von dem Konzept der zweizähligen Chelatkomplexe in Muschelseide wurde für diese Arbeit ein Polymer synthetisiert, dessen Wiederholeinheit über eine  $\beta$ -Carbonyl-Sulfoxid-Funktionalität verfügt. Eine erste Studie zur Komplexierung weist darauf hin, dass  $\beta$ -Ketosulfoxide als zweizählige Liganden für diverse Metallionen wirken.<sup>[106]</sup> Zudem finden bereits die strukturell ähnlichen  $\beta$ -Dicarbonyl-Anwendung als chelatisierende Klebeeinheiten

für die Herstellung von Hybridmaterialien.<sup>[79]</sup> Für diese Arbeit wurde die  $\beta$ -Carbonyl-Sulfoxid-Funktionalität gewählt, weil Sulfoxide aufgrund ihrer starken Polarität sehr stabile Komplexbindungen mit einer Vielzahl von Metallionen bilden. Zudem komplexieren Sulfoxide sowohl über ihr Sauerstoff- als auch über ihr Schwefel-Atom.<sup>[107,108]</sup> Kombiniert mit der  $\beta$ -ständigen Carbonylgruppe ist damit eine große Variation an Komplexierungsmöglichkeiten denkbar.

Aufgrund des nukleophilen Charakters der Sulfinyl-Gruppe scheidet eine direkte Polymerisation ausgehend vom  $\beta$ -Carbonyl-Sulfoxid-funktionalisierten 2-Oxazolin-Monomer aus.<sup>[36]</sup> Zur Einführung der  $\beta$ -Carbonyl-Sulfoxid-Funktionalität in Form einer Sulfinylessigsäuremethylester-Seitenkette (GOMe-Ox) ist eine polymeranaloge Modifizierung in zwei Schritten erforderlich. Im ersten Schritt wird Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin) mit 2-Methylthioglykolat modifiziert. Im zweiten Schritt wird die Sulfid-Gruppe mit einem Äquivalent *meta*-Chlorperbenzoesäure zum Sulfoxid oxidiert (Abbildung 3.14).

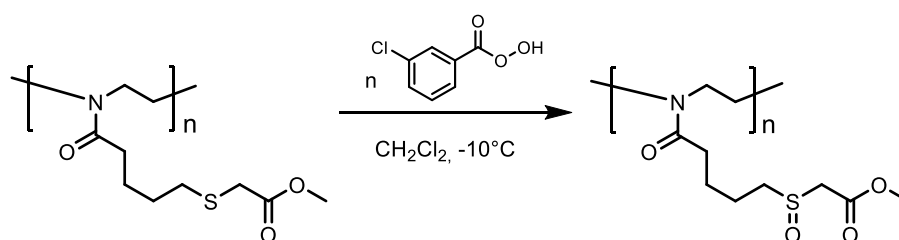


Abbildung 3.14: Oxidation der Sulfid-Gruppe in **H2-GOMe<sub>100</sub>** zum Sulfoxid **H2-GOMe<sub>100</sub>-Ox<sub>82</sub>**.

Die Thiol-En-Reaktion zu **H2-GOMe<sub>100</sub>** verläuft quantitativ, wie am Verschwinden der Vinyl-Protonen und den konsistenten Verhältnissen der Integralflächen zwischen dem Peak 1,2 des Polymerrückgrats sowie den Peaks 7 und 8 der Methylacetat-Gruppe im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum deutlich wird (Abbildung 3.15 a). IR-Messungen unterstützen dieses Ergebnis durch Verschwinden der Vinyl-Banden und Erscheinen einer neuen Bande bei 1725 cm<sup>-1</sup> für die Streckschwingung der Carbonylgruppe des Esters (Abbildung 3.15 b).

Durch die Oxidation von **H2-GOMe<sub>100</sub>** entsteht das Copolymer **H2-GOMe<sub>100</sub>-Ox<sub>82</sub>**, dessen Sulfid-Gruppen zu 82 mol% oxidiert als Sulfinyl-Gruppen vorliegen. Dabei errechnet sich der Oxidationsgrad der Sulfid-Gruppen aus dem Integralflächenverhältnis der Methylen-Peaks 12 und 6' des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums, die den oxidierten bzw. den nicht-oxidierten Wiederholeinheiten zugeordnet sind (Abbildung 3.15 a). Sulfoxide haben im Gegensatz zu den unpolaren Sulfiden einen stark dipolaren und hydrophilen Charakter. Dabei liegt die negative Ladung teilweise am Sauerstoff lokalisiert vor. Da der Schwefel im Sulfoxid durch sein freies Elektronenpaar eine tetraedrische Geometrie einnimmt, agiert der Schwefel als chirales Zentrum, wenn die gebundenen organischen Reste ungleich sind. Der chirale

Charakter des Sulfinyl-Schwefels in **H2-GOMe<sub>100</sub>-Ox<sub>82</sub>** erklärt möglicherweise die Aufspaltung der benachbarten Methylenprotonen in zwei Signale (Peak 13). Weiterhin sind alle Peaks, die der oxidierten Wiederholeinheit zugeordnet sind, aufgrund des stark dipolaren Charakters der Sulfinylgruppe tieffeldverschoben.

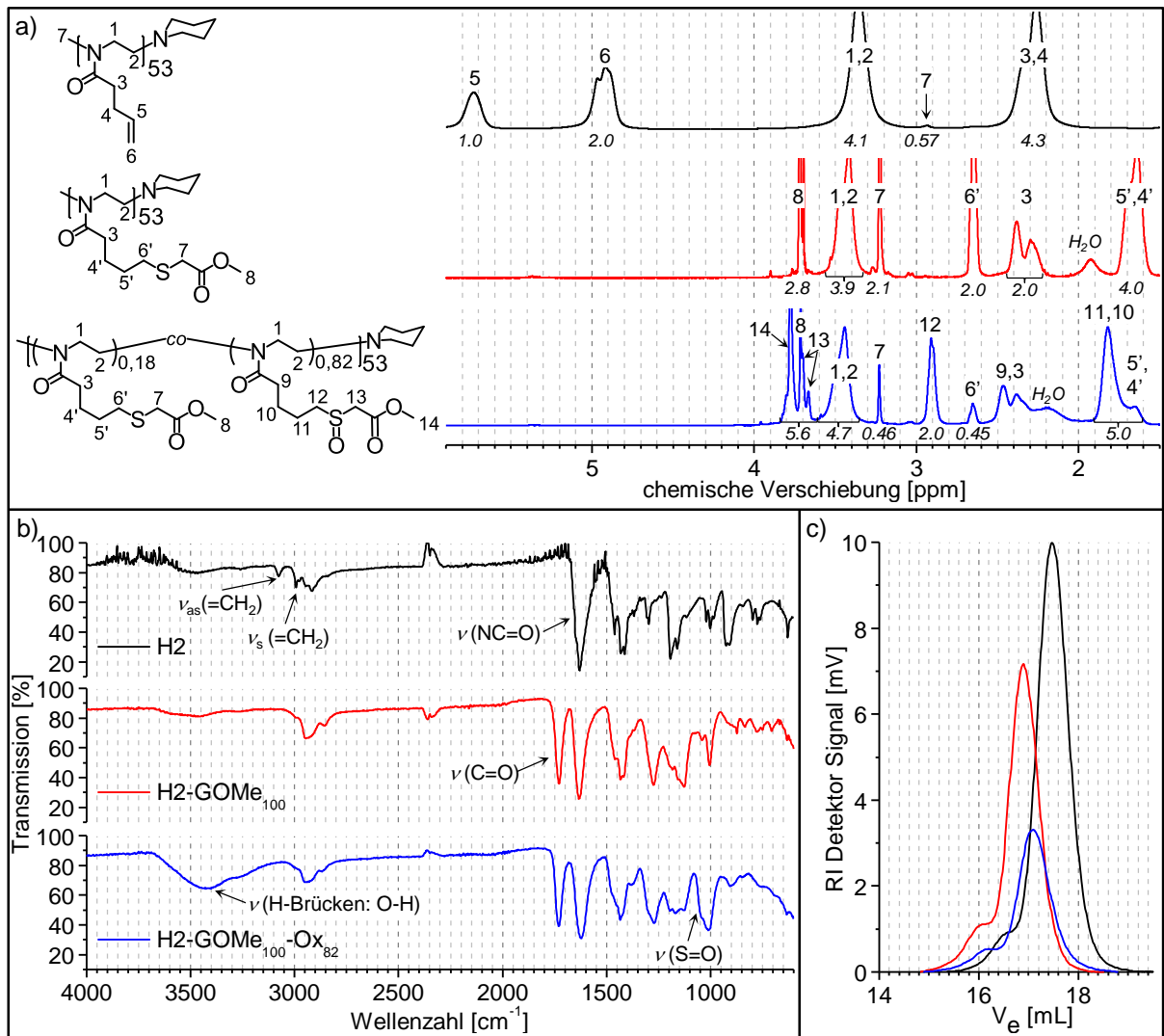


Abbildung 3.15: Vergleich des Präpolymers H2 mit seinen Modifikationen, dem Thiol-En-modifizierten Polymer H2-GOMe<sub>100</sub> und am Schwefel oxidierten Polymer H2-GOMe<sub>100</sub>-Ox<sub>82</sub>: a) ATR-IR-Spektren. b) <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (400 MHz) in CDCl<sub>3</sub>. c) GPC-Elugramme in NMP.

Weder das <sup>1</sup>H-NMR- noch das IR-Spektrum weisen auf eine Weiteroxidation zum Sulfon hin: Zum einen wäre der Schwefel im Sulfon nicht chiral, womit Peak 13 nicht aufspalten würde. Zum zweiten zeigt das IR-Spektrum die für Sulfoxide charakteristische Bande der S=O Streckschwingung bei 1010 cm<sup>-1</sup> (Abbildung 3.15 b). Hingegen fehlen die zwei charakteristischen Banden für Sulfone zwischen 1220-1295 cm<sup>-1</sup> und 1152-1125 cm<sup>-1</sup>, die der antisymmetrischen bzw. der symmetrischen S=O Streckschwingung zugehören.<sup>[102]</sup> Daher verläuft die Oxidation der Sulfid-Gruppen zu Sulfinyl-Gruppen selektiv.

Normalerweise tritt die S=O Streckschwingung zwischen 1070-1035  $\text{cm}^{-1}$  auf. In **H2-GOMe100-Ox82** ist diese Bande um 25  $\text{cm}^{-1}$  zu kleineren Frequenzen verschoben und weist daher auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken hin.<sup>[102]</sup> Dieser Schluss lässt sich stützen durch das Auftreten einer breiten Bande für die O-H-Streckschwingung um 3400  $\text{cm}^{-1}$ . In der Polymerstruktur kommen keine Hydroxygruppen vor, daher werden die Wasserstoffbrücken wahrscheinlich durch Wasser verursacht, dass bei der Gefriertrocknung des Polymers nicht entfernt wurde. Zudem zeigt auch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einen Wasserpeak.

Die GPC-Eluogramme aller Polymere (Abbildung 3.15 c) weisen eine niedrige Dispersität auf. Dies lässt darauf schließen, dass sich die Molmassenverteilung durch die zwei Modifizierungsreaktionen nicht geändert hat. Die kürzeren Retentionszeiten für **H2-GOMe100** verglichen zum Präpolymer weisen auf ein Anwachsen des hydrodynamischen Volumens und damit der Molmasse hin.

Im Vergleich zum Präpolymer weist das Thiol-En modifizierte **H2-GOMe100** aufgrund der längeren flexiblen hydrophoben Seitenkette mit  $-31\text{ °C}$  eine um  $36\text{ °C}$  verminderte Glasübergangstemperatur auf. Nach der Oxidation steigt die Glasübergangstemperatur für **H2-GOMe100-Ox82** aufgrund dipolarer Wechselwirkungen zwischen den eingeführten Sulfoxidgruppen um  $19\text{ °C}$  auf  $-12\text{ °C}$  an.

#### d) Zusammenfassung

Als Quintessenz eröffnen die gewählten Präpolymere einen mannigfaltigen Zugang zu unterschiedlich funktionalisierten Polymeren. Durch den modularen Ansatz aus kontrollierter Polymersynthese und anschließender Thiol-En-Funktionalisierung lassen sich die Längen des Klebblocks und des löslichen Blocks, die Blockstruktur sowie die Natur des Klebblocks systematisch verändern. Die untersuchten Thiol-en-Modifizierungen erfüllen die „Klick“-Bedingungen, ausgenommen die Reaktionen mit Boc-Cystein. Für alle Funktionalisierungen ändert sich die Chemie des Polymers nicht aber seine Grundstruktur, d.h. Degradierung oder Vernetzungsreaktionen sind ausgeschlossen. Durch die Kontrolle über die Art und die Anzahl der Funktionalitäten bei gleichbleibender Grundstruktur werden Struktureigenschaftsbeziehungen bezüglich der Funktionalität oder des Funktionalisierungsgrades zugänglich.

Entsprechend ihrer Funktionalität können die Polymere als Bausteine für unterschiedliche anorganische Komponenten in unterschiedlichen pH-Bereichen und mit unterschiedlichen Wechselwirkungsmechanismen dienen. In den Polymer-Strukturen finden sich wichtige Struktur motive natürlicher Vorbilder wieder, wie die Amid-Bindung bzw. diverse

Funktionalitäten (z. B. Carboxyl-, Aminosäure-Gruppen) bei gleichzeitiger Vereinfachung der Struktur.

## 4 Thermoresponsives Verhalten und Kristallisation der Poly(2-oxazolin)e

Die in dieser Arbeit hergestellten Blockcopolymere enthalten einen langen Poly(2-isopropyl-2-oxazolin)-Block. Poly(2-isopropyl-2-oxazolin) vereint die Eigenschaften von zwei seiner strukturellen Isomere in sich.<sup>[34]</sup> Es ist wasserlöslich und thermoresponsiv wie z. B. Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM). Zudem ist es kristallisierbar wie Polyleucin. Die folgende Diskussion legt ihr Augenmerk darauf, wie diese Eigenschaften durch den zweiten Block (PBOx) und seine Funktionalisierung beeinflusst werden. Kapitel 4.1 beleuchtet das thermoresponsive Verhalten in Abhängigkeit vom pH-Wert anhand von Trübungspunkt- und DLS-Messungen. Kapitel 4.2 blickt auf das Kristallisationsverhalten anhand von DSC- und SEM- und XRD-Messungen.

Beide Kapitel unterteilen sich je in einen theoretischen Teil, der wichtige Grundlagen zum thermoresponsiven bzw. Kristallisationsverhalten von Poly(2-isopropyl-2-oxazolin) behandelt und auf relevante Einflussparameter eingeht, die bereits literaturbeschrieben sind. Der anschließende Diskussionsteil fokussiert sich auf eine phänomenologische Betrachtung dieser Eigenschaften. Ziel ist es, die Eigenschaften der reinen Polymere zugänglich zu machen, um damit geeignete Experimentierfenster für die Komposit-Herstellung (Kap. 5) zu wählen. Außerdem ist es wichtig, die Eigenschaften der reinen Polymere zu kennen, um in einem Multiparametersystem, wie bei der Komposit-Herstellung, beurteilen zu können, welche Eigenschaften auf die reinen Komponenten zurückzuführen sind und welche durch das Zusammenführen der Komponenten neu entstehen.

Um die wesentlichen molekularen Charakteristika der Polymere nachfolgend präsent zu halten, sei auf die ausklappbare „Legende der wichtigsten Polymerstrukturen“ im Anhang (S.207) verwiesen.

## 4.1 Thermoresponsives Verhalten der Polymerlösungen

### 4.1.1 Theoretische Grundlagen zum thermoresponsiven Verhalten von Polymeren

#### a) Allgemeines zum thermoresponsiven Verhalten von Polymeren

Grundsätzlich basiert die Löslichkeit aller Polymere auf einem komplexen Zusammenspiel von Polymer-Lösungsmittel-, Polymer-Polymer- und Lösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungen. Die Wechselwirkungseigenschaften und damit die Kettenkonformation verändern sich durch äußere Parameter wie Temperatur, pH-Wert, Ionenstärke, Licht, elektrische oder magnetische Felder. Eine Größe, die das Lösungsverhalten beschreibt, ist die Lösungsmittelqualität: Sie sagt aus, ob ein Polymer thermodynamisch gut, im Theta-Zustand bzw. schlecht gelöst ist. In einem guten Lösungsmittel existiert eine Polymerkette in Form eines gequollenen ausgedehnten Knäuels, um maximale Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkung zu gewährleisten. Verringert sich die Lösungsmittelqualität durch z. B. Temperaturveränderungen, werden Polymer-Polymer-Wechselwirkungen energetisch vorteilhafter und die Knäuel-Größe nimmt ab. Sind Theta-Bedingungen erreicht, kompensieren sich die Wechselwirkungen und die Kette verhält sich wie ein ideales Gauß-Knäuel, dessen Wiederholeinheiten nicht miteinander wechselwirken. In einem schlechten Lösungsmittel schließlich verdichten sich die Wiederholeinheiten, da Polymer-Polymer- bzw. Lösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungen energetisch vorteilhaft sind. Dies führt zum individuellen Kollaps der Ketten und es entstehen relativ kompakte molekulare Kügelchen. Die Kügelchen sind metastabil und nur in sehr verdünnten Lösungen existent. Ansonsten assoziieren sie zu multimolekularen Aggregaten – sog. Mesokügelchen – um ihre Grenzflächenenergie zu verringern. Dies resultiert in einer mikroskopischen Phasenseparation. Die Mesokügelchen sind in Näherung monodispers und besitzen einen Radius um 50 - 200 nm. Abhängig von ihrer kolloidalen Stabilität verbleiben sie länger dispergiert oder assoziieren weiter und fallen aus (Makrophasenseparation).<sup>[109]</sup>

Die Löslichkeit aller Polymere hängt von der Temperatur ab. Bestimmte Polymere antworten auf geringe Temperaturänderungen mit großen Konformationsveränderungen (Knäuel-Kügelchen-Übergang), d.h. ihre Lösungseigenschaften ändern sich stark. Polymere mit solch einem scharfen Übergang werden als thermoresponsive Polymere bezeichnet.<sup>[110]</sup>

Der scharfe Übergang lässt sich in einem Phasendiagramm darstellen (Abbildung 4.1). Die Grenze, an der die Phasenseparation überwunden wird, nennt sich Binodale; das Polymer-Lösungsmittelgemisch geht von einem Zweiphasen- in ein Einphasensystem über. Die

Binodale beschreibt also den Temperaturverlauf, bei der die Knäuel-Kügelchen-Umwandlung im thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet. Der Bereich, in dem Polymer und Lösungsmittel thermodynamisch nicht mehr mischbar sind, unterteilt sich in eine metastabile und eine instabile Region, die durch die Spinodale voneinander getrennt sind. In der instabilen Region liegt die Polymerlösung immer vollständig phasensepariert in einer polymerreichen und eine polymerarmen Phase vor.

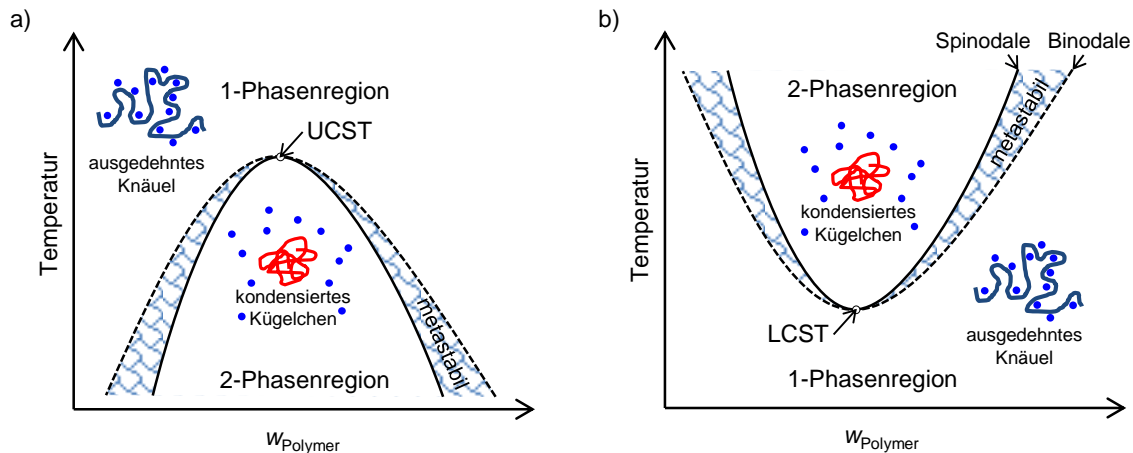


Abbildung 4.1: Idealierte Phasendiagramme von Polymer-Lösungen mit a) oberer kritischer Lösungstemperatur (UCST) und b) unterer kritischer Lösungstemperatur (LCST).

Thermoresponsive Polymere unterteilen sich in zwei Arten: Polymere mit einer oberen kritischen Lösungstemperatur (engl. upper critical solution temperature, UCST) liegen bei niedrigen Temperaturen phasensepariert vor und lösen sich durch Temperaturerhöhung (Abbildung 4.1 a). Im umgekehrten Fall der unteren kritischen Lösungstemperatur (engl. lower critical solution temperature, LCST) entmischt sich eine Polymerlösung spontan durch das Überschreiten einer bestimmten Temperatur (Abbildung 4.1 b). Im Temperaturbereich oberhalb der UCST und unterhalb der LCST liegt ein Polymer unabhängig von seiner Konzentration vollständig gelöst vor. Die UCST und die LCST sollte nicht mit der Phasenübergangstemperatur verwechselt werden. Die Phasenübergangstemperatur hängt für ein gegebenes Polymer von der Konzentration ab. Über den gesamten Konzentrationsbereich ermittelt ergeben die Phasenübergangstemperaturen die Binodale des Phasendiagramms, wenn der Übergang aus der entmischten Phase kommend stattfindet, bzw. die Spinodale, wenn der Übergang aus der Lösung kommend stattfindet.<sup>[109,111,112]</sup>

Alle nicht-ionischen wasserlöslichen Polymere scheinen LCST-Verhalten aufzuweisen. Jedoch lässt sich die LCST für Polymere, deren Phasenübergang oberhalb des Siedepunkts oder unterhalb des Gefrierpunkts stattfindet, nicht ohne weiteres ermitteln.<sup>[109]</sup> Wasserlösliche



LCST-Polymere bestehen aus amphiphilen Wiederholeinheiten. Durch den Phasenübergang verändern sie ihr Verhalten entropiegetrieben von hydrophil zu hydrophob. Im gelösten Zustand unterhalb der LCST sind die Polymere von einer geordneten Hydrathülle umgeben, was entropisch ungünstig ist. Hingegen steuern die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den hydrophilen Gruppen der Polymerketten und den Wassermolekülen einen Enthalpie-Gewinn zur freien Mischungsenergie bei, wodurch diese insgesamt negativ ist. Durch Übersteigen der kritischen Temperatur überwiegt der ungünstige Entropieanteil, damit wird die freie Mischungsenergie positiv. Gebundenes Wasser wird frei und die hydrophoben Regionen des Polymers lagern sich zusammen, um die Kontaktfläche zwischen Polymer und Wasser zu verringern, wodurch Phasenseparation stattfindet.<sup>[109,113]</sup> Dieses Phänomen ist als hydrophober Effekt bekannt und trägt wesentlich dazu bei, Überstrukturen von Amphiphilen wie Mizellen oder die Protein-Konformation in Wasser zu kontrollieren.<sup>[114]</sup>

Wasserlösliche Polymere mit LCST-Verhalten unterteilen sich in drei Typen: Typ I Polymere, wie das in dieser Arbeit genutzte Poly(2-isopropyl-2-oxazolin), zeigen das klassische Flory-Huggins-Entmischungsverhalten. Ihre LCST und kritische Entmischungskonzentration verschiebt sich z. B. mit steigenden Molmassen zu kleineren Werten. Für Typ II Polymere ist die LCST über weite Bereiche unabhängig von der Molmasse. Dazu zählt das unter den thermoresponsiven Polymeren am intensivsten untersuchte Poly(*N*-isopropylacrylamid). Typ III Polymere (z. B. Poly(methylvinylether)) zeigen für kleine Konzentrationen Typ I Verhalten und für große Konzentrationen Typ II Verhalten.<sup>[109,115]</sup>

Die einfachste und gängigste Methode um die Phasenübergangstemperatur zu bestimmen ist die Turbidimetrie. Dabei wird eine Polymerlösung mit einer definierten Konzentration einem Temperaturprogramm ausgesetzt und die Transmission des eingestrahnten Lichts kontinuierlich gemessen. Tritt der Phasenübergang ein, so trübt sich die Lösung durch die Ausbildung von Aggregaten aus kollabierten Polymer-Kügelchen, die das eingestrahlte Licht streuen.<sup>[113]</sup> Die Übergangstemperatur wird Trübungspunkttemperatur  $T_{CP}$  (CP: engl. cloud point) genannt. Die  $T_{CP}$  lässt sich durch eine Vielzahl von Parametern verändern, die den folgenden drei Kategorien zugehören: Chemische Strukturparameter, wie der Polymeraufbau, bestimmen das hydrophil-hydrophobe Verhältnis im Polymer. Physikalische Strukturparameter, wie die Konzentration, beeinflussen die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten. Zudem hängt die experimentell ermittelte  $T_{CP}$  von den Messbedingungen, wie der Heizrate, ab. Aufgrund dieser vielfältigen Abhängigkeiten lassen sich nur  $T_{CP}$ -Daten aus

unterschiedlichen Literaturquellen schlüssig miteinander vergleichen, bei denen der gleiche Parameter variiert wurde bei gleichzeitigem Konstanthalten der anderen Parameter und der Messbedingungen.<sup>[111]</sup>

Weiterhin ist für einen Vergleich von Trübungspunkttemperaturen aus unterschiedlichen Literaturquellen zu beachten, dass unterschiedliche Definitionen für die Position der  $T_{CP}$  auf der Transmissions-Temperatur-Kurve (der sog. Trübungskurve) gängig sind.<sup>[109,111]</sup> In dieser Arbeit gibt die  $T_{CP}$  die Temperatur wieder, die einem Abfall der Transmission auf 80 % entspricht.

Im Allgemeinen ist der Phasenübergang durch erneutes Abkühlen reversibel. Oft tritt jedoch eine Hysterese zwischen Heiz- und Kühlzyklus auf, die vielfach einer verzögerten Hydratation der kondensierten hydrophoben Aggregate aufgrund einer beschränkten Diffusion des Wassers in die Aggregate zugeschrieben wird.<sup>[109]</sup>

Die über den gesamten Konzentrationsbereich ermittelten Trübungspunkte liegen nicht exakt auf der Binodalen im Phasendiagramm. Der Unterschied rührt zum einen daher, dass die Trübungspunkte unter kinetischen Bedingungen ermittelt werden, die Binodale hingegen wird unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen erhaltenen. Zum zweiten detektiert die Turbidimetrie aufgrund messtechnischer Grenzen nur Polymeraggregate, die groß genug sind (d.h. in der Größenordnung der Lichtwellenlänge) und ausreichend dehydratisiert vorliegen (d.h. ausreichender Kontrast), um das eingestrahlte Licht zu streuen.<sup>[111]</sup>

Die Turbidimetrie liefert makroskopische Aussagen über das thermoresponsive Verhalten, d.h. sie gibt wieder, ab welcher Temperatur eine optische Trübung einsetzt. Um ein vollständiges Bild des thermoresponsiven Verhaltens zu erlangen, sind daher komplementäre Messmethoden nötig: So beleuchtet DLS das mikroskopische Verhalten und ermöglicht direkte Aussagen über die Größe der Polymerknäule und der sich bildenden Aggregate sowie den Start des Phasenübergangs. Mikro-DSC detektiert die Enthalpie des Phasenübergangs und ermöglicht, den Grad der Dehydratation abzuschätzen. Auf molekularer Ebene machen NMR-Untersuchungen lokale Strukturänderungen oder veränderte Beweglichkeiten aufgrund der Dehydratation zugänglich.<sup>[111]</sup>

#### b) Thermoresponsives Verhalten von Poly(2-isopropyl-2-oxazolin)

Poly(2-isopropyl-2-oxazolin) (PiPOx) ist das bekannteste und am intensivsten untersuchte thermoresponsive Poly(2-oxazolin).<sup>[116]</sup> Zu dieser Popularität trägt seine  $T_{CP}$  bei, die um 36 °C und somit im Bereich der menschlichen Körpertemperatur liegt.<sup>[117]</sup> Im Gegensatz zu

---

seinem strukturellen Isomer Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM) besitzt PiPOx tertiäre Amidbindungen (mit den N-Atomen im Polymerrückgrat), wodurch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen nicht möglich sind<sup>[34]</sup> und PiPOx verglichen zu PNIPAM nur eine minimale Hysterese aufweist.<sup>[116]</sup> Zudem hängt die  $T_{CP}$  von PiPOx maßgeblich von der Molmasse ab; die  $T_{CP}$  lässt sich also über diese und die Konzentration steuern.<sup>[118]</sup>

Weiterhin lässt sich die  $T_{CP}$  von PiPOx durch das hydrophil-hydrophobe Verhältnis der Polymerkette über einen weiten Temperaturbereich anpassen. Generell bewirkt das Einführen von hydrophoben Gruppen ein Absinken der  $T_{CP}$  und das Einführen von hydrophilen Gruppen ein Ansteigen der  $T_{CP}$ . Hoogenboom und Schlaad liefern in ihrem Übersichtsartikel einen Überblick der literaturbeschriebenen Strategien mit Schwerpunkt auf die Beziehung zwischen Struktur und den thermoresponsiven Eigenschaften.<sup>[116]</sup> Die Strategien umfassen das Einführen von Endgruppen unterschiedlicher Polarität,<sup>[92,119]</sup> präzises Einstellen der  $T_{CP}$  über Copolymerisation durch die Art und Anzahl des Comonomers<sup>[120]</sup> oder die polymeranaloge Einführung funktioneller Gruppen mit unterschiedlicher Hydrophilie und Funktionalisierungsgrad – dies erlaubt direkte Rückschlüsse zum Einfluss der Seitenkette auf die  $T_{CP}$ .<sup>[81]</sup> Bei Blockcopolymeren ermöglichen die thermoresponsiven Eigenschaften des PiPOx-Blocks eine temperaturschaltbare Amphiphilie der Blöcke; dies eröffnet den Weg zur Strukturausbildung mittels Selbstassemblierung. Die Länge, Struktur und Anordnung der einzelnen Blöcke beeinflussen dabei die Art der sich ausbildenden Aggregate.<sup>[56,121,122]</sup> So sind, abhängig vom Aufbau der Blockcopolymere, unterschiedliche Morphologien in Lösung möglich, wie z. B. kugelförmige Mizellen, wurmartige Mizellen oder Vesikel.<sup>[123]</sup>

Durch das thermoresponsive Verhalten lassen sich also Eigenschaften ändern, ohne die chemische Zusammensetzung ändern zu müssen. Veränderte Eigenschaften können Selbstassemblierungs-Prozesse auslösen. Dieses Vermögen zur Ausbildung von Überstrukturen motiviert u. a. die Nutzung von PiPOx-Blockcopolymeren in dieser Arbeit.

#### 4.1.2 Diskussion des thermoresponsiven Verhaltens von Poly(2-oxazolin)-Blockcopolymeren

Dieses Kapitel befasst sich mit dem Einfluss der Blockstruktur und der Funktionalisierung des kurzen PBOx-Blocks mit pH-sensitiven Gruppen auf das thermoresponsive Verhalten des langen PiPOx-Blocks anhand von Temperatur- und pH-abhängigen Trübungsmessungen.

Alle Messungen wurden mit einer Polymerkonzentration von 1 g/L durchgeführt. Um die Ladungsveränderungen der pH-sensitiven Gruppen zu berücksichtigen, wurden für jedes Polymer wässrige Lösungen zwischen pH 3 und pH 11 vermessen. Die einheitlichen Messbedingungen sind Grundlage für einen sinnvollen Vergleich des Trübungsverhaltens in Abhängigkeit des Polymeraufbaus (vgl. Kap. 4.1.1).

Ziel des Kapitels ist, die makroskopischen Trübungseigenschaften der Polymere offenzulegen. Phasenseparation ist Voraussetzung für die Kristallisation von PiPOx in Wasser, daher ist die Kenntnis der Trübungspunkttemperaturen u. a. wichtig, um geeignete Kristallisationsbedingungen für die Polymere zu wählen (Kap. 4.2). Mikroskopisch geht die Phasenseparation mit komplexen Selbstassemblierungsvorgängen einher. Ein Beleuchten dieser Vorgänge geht jedoch über die Fragestellung dieser Arbeit hinaus – daher sei zu diesem Thema auf Arbeiten von Obeid et al.<sup>[92]</sup> oder Zschoche et al.<sup>[56]</sup> verwiesen.

Die Diskussion erstreckt sich systematisch von einfachen hin zu komplexeren Polymerstrukturen: Ausgangspunkt bildet das Trübungsverhalten der neutralen Präpolymere (Abschnitt a). Abschnitt b betrachtet den Einfluss von sauren Boc-Aminosäure-Funktionalitäten auf die Trübung. Wie sich die entschützten, dann amphoteren Aminosäure-Funktionalitäten und ein veränderlicher Funktionalisierungsgrad auf die Trübungspunkttemperatur auswirken, behandelt Abschnitt c. Das Trübungsverhalten des Aminosäure-funktionalisierten Triblockcopolymers ist Inhalt des Abschnitts d. Abschließend betrachtet Abschnitt e das Trübungsverhalten von Polymeren mit alternativen ionischen Gruppen.

##### a) Hydrophob-*b*-thermoresponsive Präblockcopolymere

Die PBOx-*b*-PiPOx-Präpolymere sind bei Raumtemperatur amphiphil und nach thermisch induzierter Phasenseparation hydrophob. Untersucht wurden die zwei Diblockcopolymere P1 und P2 und das Triblockcopolymer T1, das aus einem langen PiPOx-Mittelblock und zwei kurzen endständigen PBOx-Blöcken besteht.

Für alle Polymere zeigt sich eine unerwartete pH-Abhängigkeit des Trübungsverhaltens mit unterschiedlicher Ausprägung (Abbildung 4.2 a-c). Die Übergangstemperatur verschiebt sich unabhängig von der Polymerstruktur mit sinkendem pH-Wert zu höheren Temperaturen. Damit sind die Polymere im Sauren am hydrophilsten, was auf eine geringe Anzahl an basischen Gruppen in den Polymerketten hindeutet. Zum einen ließe sich das Auftreten basischer Gruppen durch die saure Hydrolyse einiger Amidgruppen des Polymerrückgrats zu sekundären Amingruppen (Struktur wie in linearem Polyethylenimin) erklären. Diese Gruppen sind im Sauren positiv geladen und damit hydrophil. Zum zweiten stehen die basischen Endgruppen als Auslöser für dieses pH-abhängige Verhalten der Blockcopolymeren zur Diskussion.

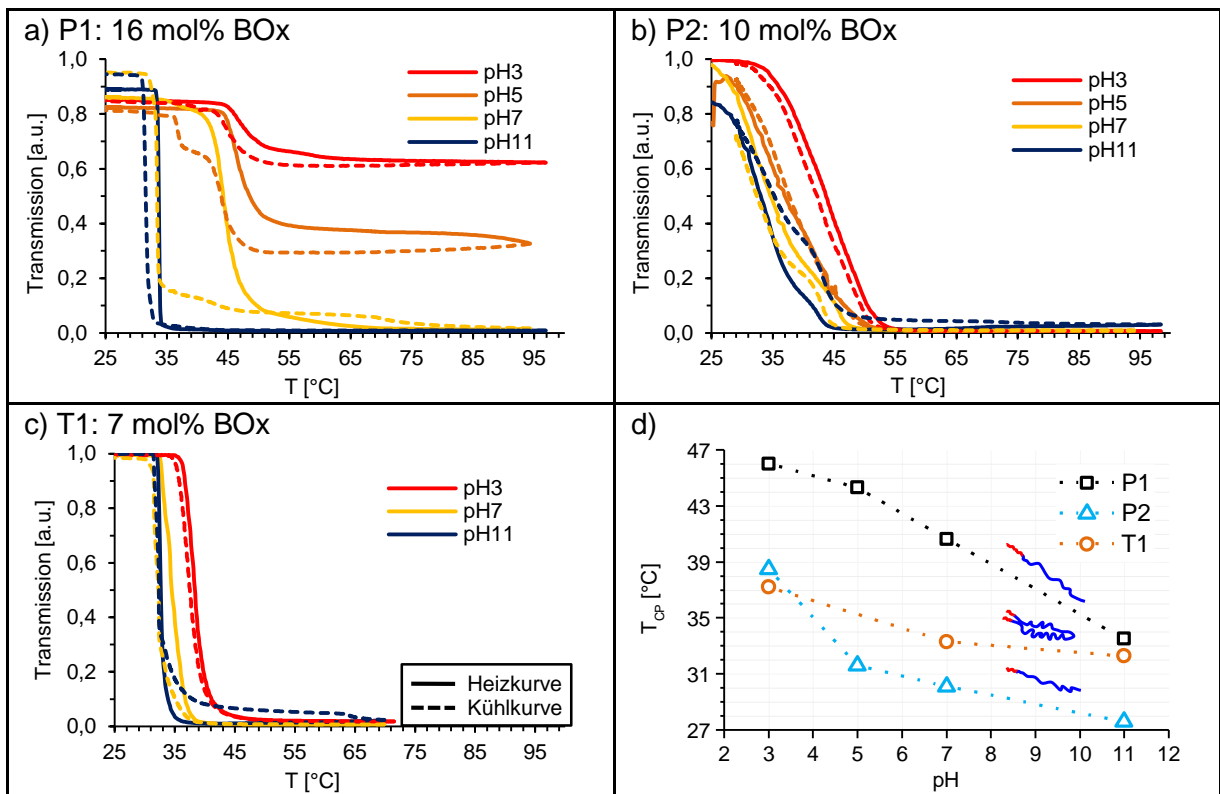


Abbildung 4.2: a-c) Trübungscurven der Präpolymere bei unterschiedlichen pH-Werten,  $c(\text{Polymer}) = 1 \text{ g/L}$ . Eine durchgezogene Linie repräsentiert die Heizkurve. Eine gestrichelte Linie repräsentiert die Kühlkurve. d) Vergleich der Übergangstemperaturen ( $T_{CP}$  = Temperatur bei 80 % Transmission) der Präpolymere in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Piktogramme stellen die Blockstrukturen dar. Die Strichlinien dienen als Orientierung für die Augen.

Um die Hydrolyse-Hypothese näher zu beleuchten, wurden die Homopolymere, aus denen die Blöcke bestehen, einzeln untersucht. Dabei weist das PiPOx-Homopolymer ein pH-unabhängiges Trübungsverhalten auf (Abbildung 4.3 a). Somit ist eine saure Hydrolyse des PiPOx-Blocks als Ursache ausgeschlossen. Ein zweites Experiment zeigt, dass PBOx-Homopolymer bei pH 2 über Nacht nicht hydrolysiert. Die Integralflächen des  $^1\text{H-NMR}$ -

Spektrums bleiben unverändert (Abbildung 4.3 b). Zudem lässt sich dieses Ergebnis durch eine Studie von Van Kuringen et al. stützen, nach der in Poly(2-ethyl-2-oxazolin) ein Hydrolysegrad von 1 % erst durch harschere Bedingungen auftritt (40 h bei pH 0,75 und erhöhter Temperatur).<sup>[124]</sup> Folglich liefern beide Experimente innerhalb der Messgenauigkeit keine Hinweise auf Hydrolyse, durch die basische Gruppen entstehen.

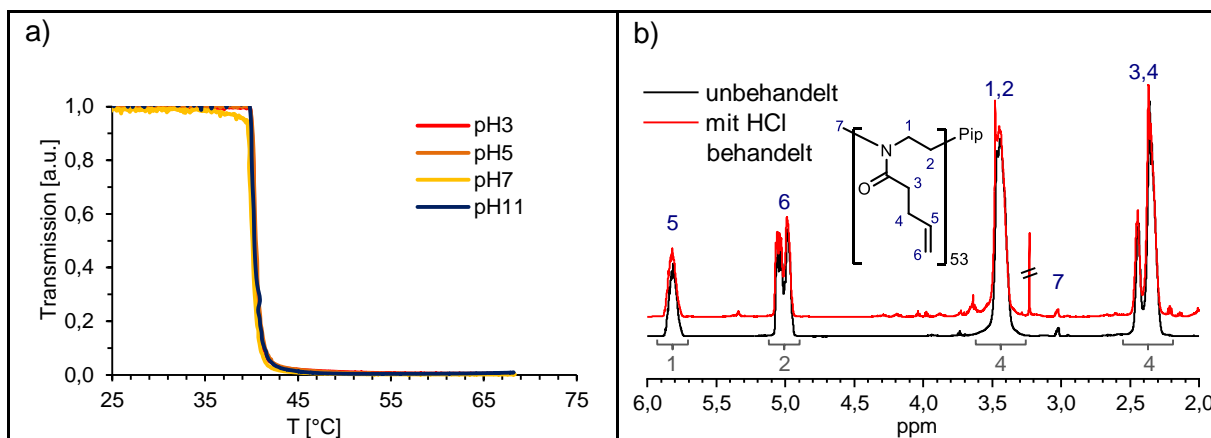


Abbildung 4.3: a) Einfluss des pH-Werts auf das Trübungsverhalten von PiPOx<sub>136</sub>-OH; gleiche Präparationsbedingungen wie für die Blockcopolymer; Tepper-Trübungsphotometer bei 1 °C/min,  $\lambda=633$  nm,  $c = 1$  g/L;  $T_{cp}=40$  °C. b) <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (400 MHz) zur Untersuchung der Hydrolyse der Seitengruppen in PBOx<sub>53</sub> unter sauren Bedingungen (0,01 mol/L HCl,  $c(\text{PBOx}_{53}) = 0,7$  g/L, pH 2, über Nacht geschüttelt, dialysiert in MeOH).

Allerdings enthalten P2 und T1 mit Piperidin basische Endgruppen, auf die sich die pH-abhängige  $T_{CP}$ -Verschiebung zurückführen lässt. Konsistent dazu zeigt Meyer in seiner Arbeit, dass auch PiPOx-Homopolymere mit einem Piperidin-Derivat als Endgruppe pH-abhängiges  $T_{CP}$ -Verhalten aufweisen.<sup>[125]</sup> Weiterhin verfügt Poly(2-n-propyl-2-oxazolin) mit Piperidin als Endgruppe über den gleichen Effekt.<sup>[126]</sup>

P1 besitzt mit Hydroxy-Gruppen keine basischen Endgruppen und verfügt dennoch über die ausgeprägteste Trübungsverschiebung. Zudem zeigt P1 als einziges Polymer eine abnehmende Trübungsausprägung mit sinkendem pH-Wert und eine ausgeprägte Hysterese (Abbildung 4.2 a). Dieses Verhalten ist reproduzierbar (Anhang, Abbildung 8.8 a). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von P1 in D<sub>2</sub>O (Anhang, Abbildung 8.8 b) weist einen kleinen Peak bei 2,75 ppm auf, der charakteristisch ist für die Methylenprotonen der basischen Ethylenimin-Einheiten in teilweise hydrolysiertem PiPOx.<sup>[127]</sup> Daher liegt P1 widersprüchlich zur vorhergehenden Argumentation offensichtlich im geringen Maße hydrolysiert vor. Der Grund dafür bleibt ungeklärt. Weiterhin ist mit der Annahme von einigen sekundären Amin-Gruppen im Polymerrückgrat eine plausible Interpretation der Trübungseigenschaften möglich, die nur für P1 auftreten. So geht die abnehmende Trübungsausprägung mit sinkendem pH-Wert vermutlich darauf zurück, dass durch die positiven Ammoniumgruppen im Sauren kleinere

Aggregate stabilisiert werden, die weniger streuen. Die Hysterese lässt sich mit der Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den sekundären Aminen der hydrolysierten Gruppen und den Amid-Gruppen des Polymerrückgrats erklären. Beim Abkühlen müssen sich die intermolekularen Wasserstoffbrücken erst lösen, wodurch sich das Aufklaren zu kleineren Temperaturen verschiebt.<sup>[128]</sup>

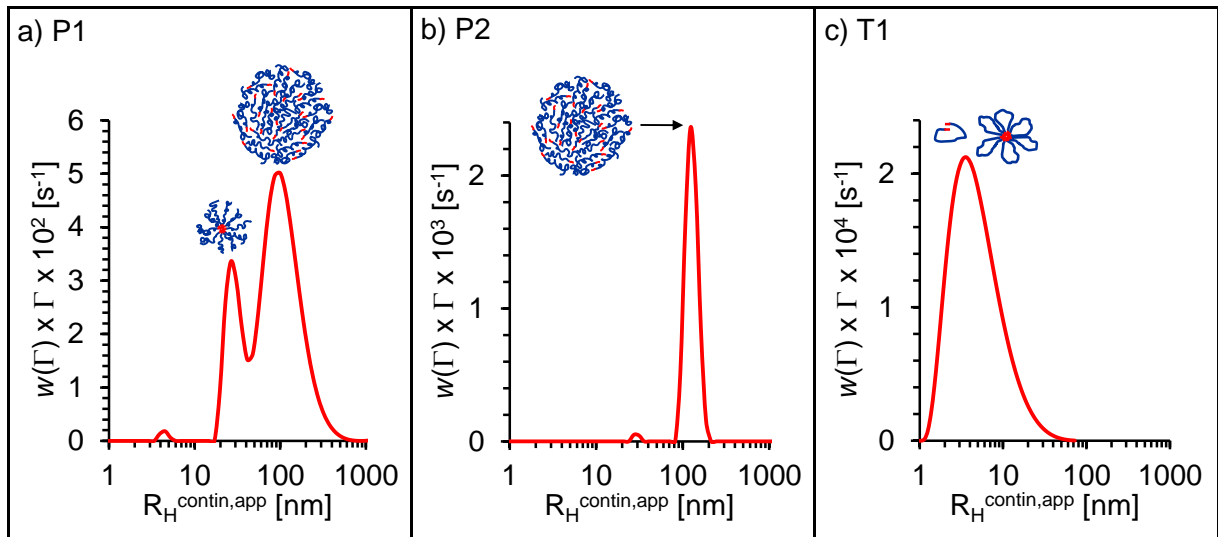


Abbildung 4.4: DLS-Messung der Präpolymere,  $c = 1 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} \approx 7$ . Streuintensitätsverteilung der apparenten hydrodynamischen Radien nach Contin-Analyse; Darstellung der Verteilungen in „equal-area representation“;<sup>[90]</sup> Piktogramme möglicher Aggregatstrukturen.

Abbildung 4.2 d stellt die Übergangstemperaturen  $T_{CP}$  der Polymere in Abhängigkeit vom pH-Wert dar. Im Vergleich der Diblockcopolymeren ist die  $T_{CP}$  von P1 über den gesamten pH-Bereich um rund  $8 \text{ }^\circ\text{C}$  höher als bei P2. Die PiPOX-Kettenlängen und -Konzentrationen der Lösungen von P1 und P2 unterscheiden sich nur gering und beeinflussen die  $T_{CP}$  nicht signifikant.<sup>[19]</sup> Folglich ist P1 effektiv hydrophiler als P2, obwohl der hydrophobe PBOx-Block-Anteil bezogen auf die gesamte Kette in P1 um 6 mol% größer ist als in P2. Diese Beobachtung widerspricht den Erwartungen, nach denen die  $T_{CP}$  mit wachsendem hydrophoben Anteil sinken sollte<sup>[129]</sup> und weist auf eine Abschirmung der PBOx-Blöcke in P1 hin. Erklären lässt sich dieses Phänomen durch Mizellbildung, bei der die hydrophoben PBOx-Blöcke abgeschirmt vom Wasser den Kern bilden. Komplementäre DLS-Messungen stützen diese Vermutung: So zeigt die Intensitätsverteilung von P1 (Abbildung 4.4 a) eine Mode mit einem mittleren apparenten hydrodynamischen Radius ( $R_{h,contin,app}$ ) von 28 nm – eine Größenordnung die mizellartigen Strukturen entspricht. Zudem weist die Sedimentationskoeffizientenverteilung der P1-Lösung, neben losen Polymerketten mit einem Sedimentationskoeffizienten um 1 S, stabile Aggregate bei 7,5 S auf, die durch die Zentrifugation nicht zerstört werden und ebenfalls auf Mizellbildung hindeuten (Kap. 3.2.2,

Abbildung 3.9 b). Hingegen findet sich für P2 lediglich eine Mode mit einem  $R_h^{\text{contin,app}}$  von 126 nm (Abbildung 4.4 b). Bei dieser Spezies handelt es sich wahrscheinlich um lose aggregierte Polymerketten, in denen die PBOx-Blöcke nicht abgeschirmt sind. Für eine lose Aggregation ohne definierte Ordnung sprechen drei Punkte: Erstens beträgt der Umfang der Spezies das Sechsfache der Konturlänge von P2 (42 nm) und zweitens ist die neutrale Lösung bei Raumtemperatur optisch klar (Abbildung 4.2 b); damit lassen sich mizellartigen und kompakte Strukturen ausschließen. Theoretisch treffen die vorgenannten Punkte auch auf Vesikel zu, allerdings scheint drittens das Vermögen zur Selbstassemblierung von P2 gering zu sein. Diese Schlussfolgerung macht sich fest an dem Schäumungsverhalten: Nach kurzem Schütteln schäumt sowohl die wässrige Lösung von P1 als auch von P2. Jedoch zerbricht der Schaum der P2-Lösung bereits in den ersten 20 Sekunden während der Schaum der P1-Lösung über mehrere Stunden erhalten bleibt, was auf eine größere Stabilisierung der Grenzfläche hindeutet. Diese Argumentation ist konsistent mit Ergebnissen von Obeid et al., nach denen die Ordnung und Stabilität von Assemblierungen an der Grenzfläche von hydrophob modifizierten Poly(2-isopropyl-2-oxazolin)en zunimmt, wenn sich der hydrophobe Anteil in der Polymerkette erhöht.<sup>[130]</sup>

Bei gleicher PiPOx-Massenkonzentration und ähnlichem hydrophoben Anteil sollten die  $T_{\text{CPS}}$  von T1 aufgrund der größeren Molmasse theoretisch niedriger als von P2 sein. Jedoch ist die  $T_{\text{CP}}$  von T1 im neutralen und basischen pH-Bereich höher verglichen zu P2. Dafür zeichnet ebenfalls eine Abschirmung der hydrophoben PBOx-Blöcke verantwortlich, wie die zwei folgenden Beobachtungen nahelegen. Laut DLS-Messung besitzt die T1-Lösung eine breite monomodale Intensitätsverteilung mit einem  $R_h^{\text{contin,app}}$  von 4 nm (Abbildung 4.4 c), was für das Zusammenlagern der endständigen PBOx-Blöcke hauptsächlich innerhalb einer Kette spricht. Die Breite der Verteilung deutet auf eine weitere Spezies zwischen 10-30 nm hin – eine Größenordnung in der die für Triblockcopolymeren typischen blütenartigen Mizellen auftreten.<sup>[92]</sup> Zudem bildet sich durch Schütteln der T1-Lösung ein stabiler Schaum aus, der auf stabile Assemblierungen hindeutet.<sup>[130]</sup> Hingegen ist die  $T_{\text{CP}}$  von T1 im Sauren 2 °C geringer als von P2 und entspricht dem theoretisch erwarteten Verhalten. Aufgrund der im Sauren positiv geladenen Piperidin-Endgruppen stoßen sich diese wahrscheinlich ab, wodurch ein Zusammenlagern und damit Abschirmen der hydrophoben Blöcke nicht mehr möglich ist. Dabei ist die größere Hydrophilie durch zwei positive Endgruppen pro Kette in T1 verglichen zu einer positiven Endgruppe in P2 vernachlässigbar, da der Einfluss von Endgruppen auf die  $T_{\text{CP}}$  stark mit steigender Molmasse abnimmt.<sup>[116]</sup>



## b) Boc-Aminosäure-funktionalisierte Blockcopolymere

Die Einführung der Boc-Aminosäure-Gruppen in den PBOx-Block führt zu doppelt responsiven Polymeren, deren amphiphile Eigenschaften sich sowohl über die Temperatur als auch den pH-Wert verändern lassen. Die pH-Sensitivität rührt vom Deprotonieren der Carboxylgruppen beim Ansteigen des pH-Werts her. Daher sind die Boc-Aminosäure-Seitengruppen des funktionalisierten PBOx-Blocks im Sauren ungeladen und eher hydrophob, im Basischen dagegen aufgrund der negativen Ladungen eher hydrophil. Exemplarisch werden die Trübungskurven von P2-Boc-Cys<sub>87</sub> und T1-Boc-Cys<sub>73</sub> diskutiert. Die Daten der P1-Boc-Cys<sub>f</sub>-Reihe befinden sich im Anhang zu Kap. 4.1. Im Sauren weisen beide Polymere die geringste Übergangstemperatur aufgrund des ungeladenen, hydrophoben Boc-Cys-PBOx-Blocks auf (Abbildung 4.5 a,b). Außerdem ist im Sauren bei Raumtemperatur die Transmission der P2-Boc-Cys<sub>87</sub>-Lösung im Gegensatz zur P2- und zur T1-Boc-Cys<sub>73</sub>-Lösung stark verringert, weil der größere hydrophobe Anteil in P2-Boc-Cys<sub>87</sub> die Löslichkeit einschränkt. Die bessere Löslichkeit des Triblockcopolymer liegt vermutlich in seiner Fähigkeit begründet, die hydrophoben Blöcke durch Zusammenlagern wie bei T1 vom Wasser abzuschirmen. Außerdem besitzt T1-Boc-Cys<sub>73</sub> im Gegensatz zu T1 bei pH 3 eine Hysterese, die für intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den neu eingeführten Carboxylgruppen des PBOx-Blocks und den Amidgruppen des Polymerrückgrats spricht. Bei höheren pH-Werten sind aufgrund der deprotonierten Carboxylatgruppen keine intermolekularen Wasserstoffbrücken möglich, entsprechend tritt keine Hysterese auf.

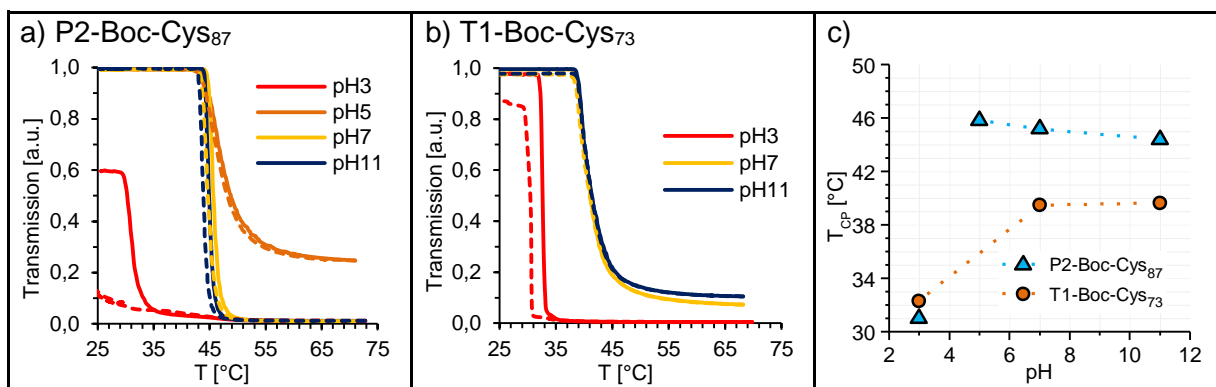


Abbildung 4.5: a,b) Trübungsverhalten von Boc-Aminosäure-funktionalisierten Polymeren in Abhängigkeit vom pH-Wert; c) (Polymer) = 1 g/L. Eine durchgezogene Linie repräsentiert die Heizkurve. Eine gestrichelte Linie repräsentiert die Kühlkurve. c) Übergangstemperaturen in Abhängigkeit vom pH-Wert. T<sub>CP</sub> von P2-Boc-Cys<sub>87</sub> bei pH 3 entspricht der Temperatur am Wendepunkt der Heizkurve. Die Strichlinien dienen als Orientierung für die Augen.

Im Gegensatz zu den Präpolymeren weisen die Boc-Aminosäure-funktionalisierten Polymere im neutralen und basischen pH-Bereich normales Flory Typ I Verhalten auf: Die

Übergangstemperaturen von P2-Boc-Cys<sub>87</sub> sind aufgrund seiner kleineren Molmasse bei ähnlichem hydrophilen Anteil verglichen zu T1-Boc-Cys<sub>73</sub> um 12 °C höher (Abbildung 4.5 c).

### c) Aminosäure-funktionalisierte Diblockcopolymer

Nach Entschützen ist der funktionalisierte PBOx-Block durch die nun freien Aminosäure-Gruppen amphoter. Im Vergleich zu den geschützten Polymeren besitzt der Block im Sauren positiv geladene Ammonium- und im Basischen wie zuvor negativ geladene Carboxylat-Gruppen (vgl. Kap. 3.2.2, Abbildung 3.11 a,b). Durch Temperaturerhöhung ändern die Blockcopolymer ihre Eigenschaften somit von doppelt hydrophil zu amphiphil.

Für alle Polymere, abgesehen von P1-Cys<sub>21</sub> und P2-Cys<sub>87</sub>, bleibt die Übergangstemperatur mit steigendem pH-Wert konstant (Abbildung 4.6). Damit ist das effektive hydrophil-hydrophobe Verhältnis innerhalb der jeweiligen Polymer-Lösung trotz der sich verändernden Ladungsverhältnisse bei allen pH-Werten ähnlich. Hingegen verändern sich bei allen Polymeren in unterschiedlichem Maße die Form der Trübungskurven (Schärfe des Übergangs, Hysterese, Wiederaufklaren) und die Trübungsausprägung mit steigendem pH-Wert (siehe Anhang Abbildung 8.9, Abbildung 8.11). Demnach scheint die Stabilisierung und Form der sich ausbildenden Aggregate sowie die Wechselwirkungen der Polymerketten eine Funktion des pH-Werts zu sein.

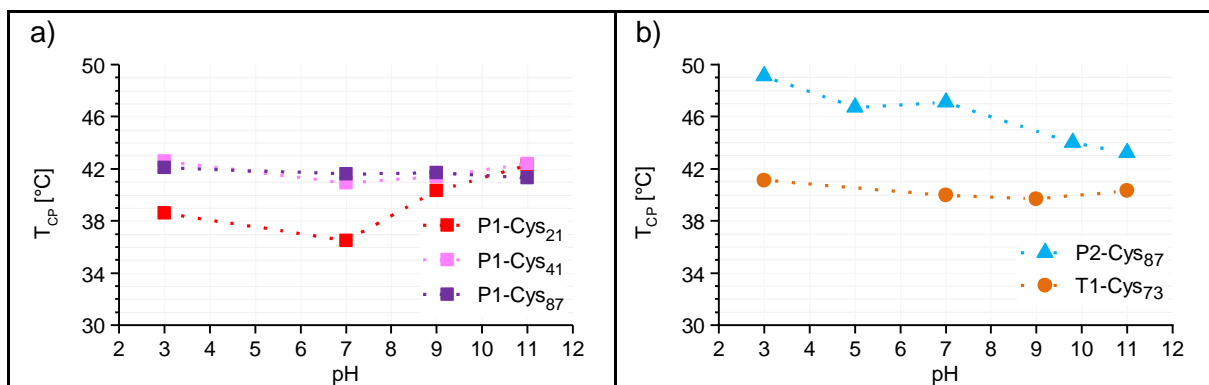


Abbildung 4.6: Übergangstemperaturen der Aminosäure-funktionalisierten Polymere in Abhängigkeit vom pH-Wert; c(Polymer) = 1 g/L: a) Verschiedene Funktionalisierungsgrade. b) Unterschiedliche Blockstruktur. Die Strichlinien dienen als Orientierung für die Augen.

Der Zusammenhang zwischen pH-Wert und dem Trübungsverhalten der Blockcopolymer ist nicht trivial, weil die zugrundeliegenden Lösungseigenschaften durch das Zusammenspiel vieler Parameter beeinflusst werden, insbesondere durch die komplexe Polymerstruktur. Die Übergangstemperatur ist bei konstanter PiPOx-Molmasse und -Konzentration ein Maß für das effektive hydrophil-hydrophobe Verhältnis der Blockcopolymer in Lösung. Es werden nur

die hydrophilen und hydrophoben Gruppen berücksichtigt, die für das Lösungsmittel „sichtbar“ sind. Demnach korreliert die Übergangstemperatur bei unimolekular gelösten Polymeren eher mit dem hydrophil-hydrophoben Verhältnis, das sich aus der Polymerstruktur ergibt. Für die untersuchten Blockcopolymere ist der Cys-PBOx-Block, insbesondere die Anzahl und Dichte der Ladungen, maßgebend für das hydrophil-hydrophobe Verhältnis im Polymer. Die Dissoziationskonstanten hängen in Polyampholyt vom Ionisationsgrad der sauren und basischen Gruppen ab, wobei Nachbargruppeneffekte die Ionisation beeinflussen.<sup>[89]</sup> Außerdem muss der pH-abhängige Einfluss der hydrolysierten Gruppen bzw. der Endgruppen, der bereits für die Präpolymere P1 bzw. P2 und T1 auftritt (siehe Abschnitt a), berücksichtigt werden. Zudem sollte eine mögliche Aggregation bei Raumtemperatur mit in Betracht gezogen werden, die durch Abschirmung die Übergangstemperatur beeinflusst und für das Präpolymer P1 bereits nachgewiesen wurde. Aufgrund der komplexen Zusammenhänge, insbesondere innerhalb der P1-Cys<sub>f</sub>-Reihe, ist aus den Trübungsmessungen keine schlüssige Interpretation der Hintergründe möglich, daher seien an dieser Stelle nur kurz die Trübungseigenschaften beschrieben.

Die Übergangstemperaturen der P1-Cys<sub>f</sub>-Polymere liegen unabhängig vom pH-Wert bei 42 °C (Abbildung 4.6 a). Abweichend weist P1-Cys<sub>21</sub> bei pH 3 und pH 7 geringere Übergangstemperaturen auf, ist somit in diesem Bereich effektiv hydrophober. Außerdem ist der Einfluss des steigenden Funktionalisierungsgrades auf die Übergangstemperaturen vernachlässigbar. In statistischen Copolymeren hingegen beeinflusst der Funktionalisierungsgrad die  $T_{CP}$  stark.<sup>[81]</sup> Für P2-Cys<sub>87</sub> sinkt die Übergangstemperatur mit steigendem pH-Wert um insgesamt 6 °C (Abbildung 4.6 b). Dieses Verhalten lässt sich auf den basischen Endgruppeneffekt des Piperidins zurückführen, der bereits im Präpolymer P2 auftritt. Verglichen dazu liegen die Übergangstemperaturen in T1-Cys<sub>73</sub> unabhängig vom pH-Wert um 40 °C. T1-Cys<sub>73</sub> zeigt somit kein Endgruppeneffekt, obwohl das Präpolymer T1 diesen aufweist. Wahrscheinlich zeichnet die Position der Endgruppen dafür verantwortlich: Für T1-Cys<sub>87</sub> befinden sich die Piperidin-Gruppen direkt an den endständigen Cys-PBOx-Blöcken des Triblockcopolymers, während in P2-Cys<sub>87</sub> Piperidin am langen PiPOx-Block gebunden ist, der die Endgruppe räumlich vom Cys-PBOx-Block trennt.

Den Zetapotentialmessungen zufolge befinden sich die isoelektrischen Punkte aller Polymere um pH 3 (Abbildung 3.11 a), d. h. die Cys-PBOx-Blöcke besitzen in diesem pH-Bereich die geringste Wasserlöslichkeit aufgrund einer „inneren Abschirmung“ der zwitterionischen Gruppen. Daher sollten die Übergangstemperaturen der Polymere bei pH 3 theoretisch ebenfalls geringer sein. Jedoch spiegelt sich der zwitterionische Charakter nicht in

einer entsprechenden pH-Abhängigkeit der Übergangstemperaturen wider, P1-Cys<sub>21</sub> ausgenommen. Erklären lässt sich das abweichende Verhalten folgendermaßen: Die Polymere tendieren durch ihre zwitterionischen Aminosäuregruppen vermutlich zur Aggregation, in deren Folge die wasserunlöslichen Cys-PBOx-Blöcke abgeschirmt vom Wasser vorliegen und die effektive Hydrophilie steigt, womit dann höhere Übergangstemperaturen resultieren. Aufschluss darüber könnten pH-abhängige DLS-Messungen bringen.

Im Vergleich der Polymere besitzt P2-Cys<sub>87</sub> die höchsten Übergangstemperaturen und ist damit effektiv am hydrophilsten. Die Übergangstemperaturen der P1-Cys<sub>f</sub>-Polymere (für P1-Cys<sub>21</sub> nur im Basischen) und T1-Cys<sub>73</sub> sind trotz unterschiedlicher Strukturen einander ähnlich. Konsistent dazu zeigt sich der Trend ebenfalls für die Zetapotentiale (Abbildung 3.11 a). So weist P2-Cys<sub>87</sub> für die vermessenen pH-Werte oberhalb des isoelektrischen Punktes die negativsten Zetapotentiale unter den Polymeren auf. Mithin besitzt P2-Cys<sub>87</sub> effektiv die größte Anzahl an negativen Ladungen, obwohl es absolut weniger Cys-Einheiten pro Polymerkette enthält als P1-Cys<sub>87</sub> bzw. T1-Cys<sub>73</sub>. Wie bereits bei der Diskussion der Zetapotentiale erwähnt, liegt P2-Cys<sub>87</sub> bei pH 9 laut DLS-Messungen verglichen zu P1-Cys<sub>21</sub> und T1-Cys<sub>73</sub> unimolekular gelöst vor (Abbildung 3.11 b). Daher sind im Gegensatz zu den anderen Polymeren bei diesem pH-Wert alle Ladungen für die Hydrophilie maßgebend und beeinflussen die Übergangstemperatur von P2-Cys<sub>87</sub>.

Abschließend ist zu bemerken, dass die Übergangstemperaturen lediglich einen konkreten Punkt der jeweiligen Trübungskurve abbilden. Oberhalb der Übergangstemperaturen unterscheiden sich die Trübungskurven der P1-Cys<sub>f</sub>-Reihe und von T1-Cys<sub>73</sub> abhängig vom pH-Wert bzw. dem Funktionalisierungsgrad signifikant voneinander (Abbildung 8.9 d-f, Abbildung 8.11 f im Anhang). Zum einen ist die Trübungsausprägung im Säuren und im Basischen vermindert, wobei sie für alle Polymere bei pH 3 am geringsten ist. Temperaturabhängige DLS-Messungen der basischen Lösungen von P1-Cys<sub>21</sub> und T1-Cys<sub>73</sub> legen nahe, dass die verminderte Trübungsausprägung auf kleinere Aggregatgrößen ( $R_h^{\text{contin,app}} \approx 300 \text{ nm}$  bei  $T = 77 \text{ °C}$ ) zurückgeht. Die Stabilisierung kleinerer Aggregate im Säuren bzw. Basischen erfolgt wahrscheinlich durch die positiven bzw. negativen Ladungen der Cys-PBOx-Blöcke. Hingegen besitzen die P2-Cys<sub>87</sub>-Lösungen für alle pH-Werte eine vollständige Trübungsausprägung, also größere Aggregate (für pH 10:  $R_h^{\text{contin,app}} \approx 900 \text{ nm}$  bei  $T = 77 \text{ °C}$ ). Der Cys-PBOx-Block in P2-Cys<sub>87</sub> ist nur halb so lang wie in den P1-Cys<sub>f</sub>-Polymeren und T1-Cys<sub>87</sub> besitzt zwei endständige Cys-PBOx-Blöcke vergleichbarer Länge zu P2-Cys<sub>87</sub>. Daher scheint neben den Ladungen auch die Blockstruktur eine Rolle für die Stabilisierung kleinerer Aggregate zu spielen. Zum zweiten klären die Lösungen von P1-

Cys<sub>87</sub> und T1-Cys<sub>73</sub> zwischen pH 3 und pH 9 bei höheren Temperaturen wieder auf. Zudem treten Hysteresen auf, die im neutralen pH-Bereich am ausgeprägtesten sind und vermutlich auf intermolekulare Wasserstoffbrücken der Carboxyl- bzw. Amin-Gruppen zurückgehen.

#### d) Aminosäure-funktionalisiertes Triblockcopolymer

Das ungewöhnliche Trübungsverhalten von T1-Cys<sub>73</sub> weist auf einen komplexen temperaturabhängigen Assemblierungsprozess hin. Ein ähnliches Phänomen wurde bereits für thermoresponsiv-hydrophile Poly(2-oxazolin)-<sup>[122]</sup> bzw. Polypeptoid-<sup>[131]</sup>Blockcopolymere beschrieben. Die Autoren führten das erneute Aufklaren nach der Trübung zurück auf Restrukturierung und Fragmentierung der zuvor gebildeten Aggregate zu kleineren mizellartigen Strukturen, die durch die hydrophilen Blöcke stabilisiert sind. Exemplarisch wird das Verhalten bei pH 8 näher beleuchtet, weil der Effekt hier am ausgeprägtesten ist. Die Polymerlösung klart nach einer ausgeprägten Trübung ( $T_{CP} = 40\text{ °C}$ ) ab einer Temperatur von  $47\text{ °C}$  bis  $55\text{ °C}$  wieder auf (Abbildung 4.7 a). Bei weiterer Temperaturerhöhung bleibt die Transmission konstant um 80 %. Dieses Verhalten lässt sich sowohl für unterschiedliche Proben gleicher Zusammensetzung als auch für mehrere Messzyklen innerhalb einer Lösung reproduzieren, wobei die  $T_{CP}$  und der Temperaturbereich des Aufklarens ähnlich sind (Anhang, Abbildung 8.12 a). Allerdings nimmt die Ausprägung des Effekts mit steigendem Messzyklus ab. Nach dem Ende der Messzyklen ist eine unlösliche Trübung in der Messküvette zu beobachten. Laut Diehl<sup>[19]</sup> ist kristallines PiPOx nach einer Temperzeit von 4 h nachweisbar. Das Trübungsexperiment lief über 6 h, was dafür spricht, dass die beginnende Kristallisation des PiPOx-Blocks dafür verantwortlich ist. Als Nebenaspekt sei angemerkt, dass das ungewöhnliche Trübungsverhalten nur für Lösungen auftritt, die nach dem Einstellen des pH-Werts mindestens 3 h geschüttelt wurden.

Wie bereits erwähnt, eröffnen Trübungsmessungen lediglich einen makroskopischen Blick in das Phasenübergangsverhalten. Bei konstanter Konzentration hängt die Transmission von der Größe und der Kompaktheit – also dem Kontrast – der Polymeraggregate ab.<sup>[132]</sup> Daher sind allein aus den Trübungsergebnissen keine Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Prozesse möglich. Ergänzend wurden deshalb temperaturabhängige DLS-Messungen durchgeführt, um Einblicke in die Größenveränderungen der Polymeraggregate zu erhalten. Zu beachten ist, dass die Heizrate mit  $0,075\text{ °C/min}$  wesentlich kleiner war als bei der Trübungsmessung (Heizrate =  $1\text{ °C/min}$ ). Außerdem wurde die Temperatur stufenweise und nicht linear erhöht (zu Messbedingungen siehe Kap. 7.2.2). Aus dem Anpassen der Korrelationskurven mittels Contin-Analyse ergeben sich bimodale Streuintensitäts-

verteilungen über den gesamten Temperaturbereich. Im Phasenübergangsbereich unterliegt das System einem schnellen dynamischen Wandel zwischen sich bildenden und sich auflösenden Polymeraggregaten. Daher variieren die erhaltenen Verteilungen – besonders für schnelle Relaxationszeiten – stark mit den Fit-Bedingungen und zeigen lediglich eine Momentaufnahme. Die Verteilungen bestehen aus je einer langsamen Mode als Hauptfraktion und einer schnellen Mode als Nebenfraktion. Der hydrodynamische Radius der langsamen Mode ändert sich stark mit der Temperatur (Abbildung 4.7 b). Hingegen bleibt der hydrodynamische Radius der schnellen Mode bis 70 °C zwischen 5 und 25 nm. Für die weitere Diskussion wird die schnelle Mode nicht weiter berücksichtigt, da ihre Größe zu klein und ihr Anteil zu gering ist (Abbildung 4.7 d), um relevant für den ungewöhnlichen Trübungseffekt zu sein.

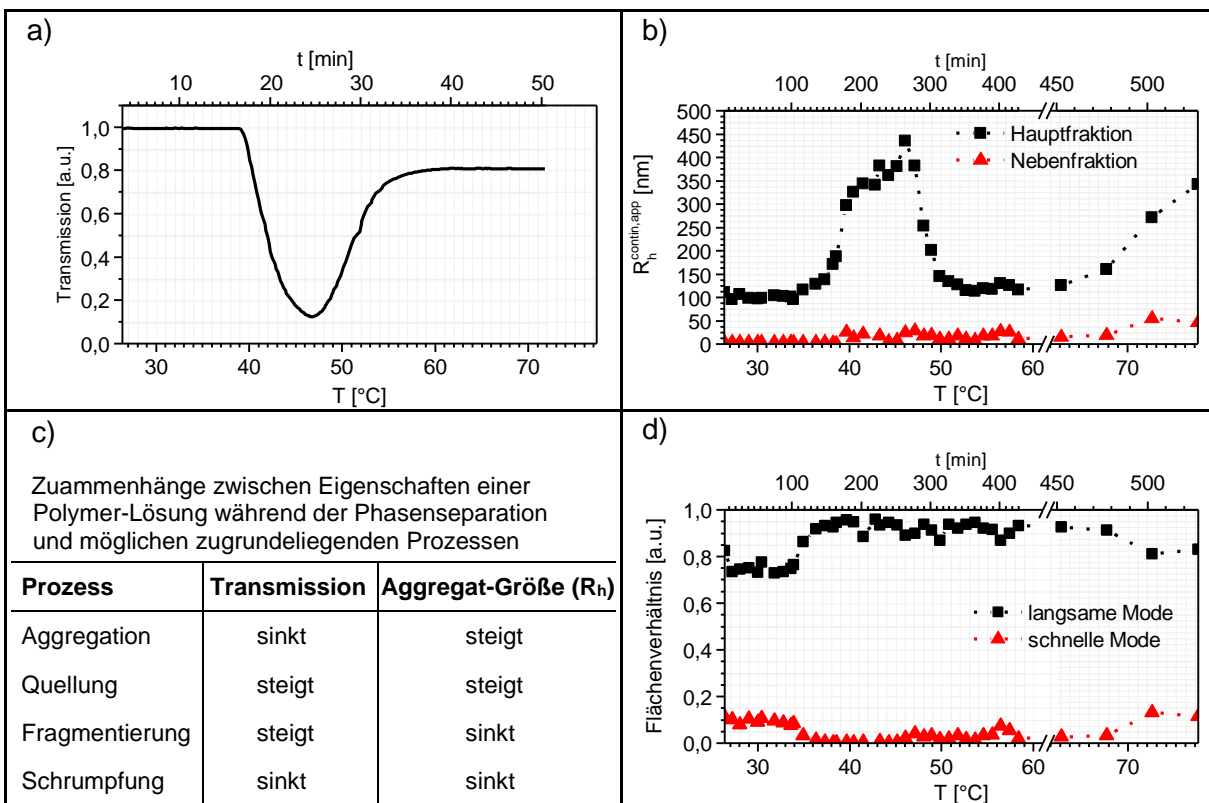


Abbildung 4.7: Phasenübergungsverhalten von T1-Cys<sub>73</sub>,  $c = 1 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 8$ : a) Trübungskurve in Abhängigkeit von der Temperatur. b) DLS-Messung zum Verhalten des hydrodynamischen Radius mit der Temperatur, Contin-Auswertung, Zuordnung Haupt- und Nebenfraktion entsprechend der Streuintensität. c) Tabelle nach Trinh et al.<sup>[122]</sup> gilt für verdünnte Polymer-Lösungen konstanter Konzentration, außer bei großen ( $R_h > 1 \mu\text{m}$ ) sehr kompakten Polymergebilden. Für Aggregation bzw. Fragmentierung wird von einem gleichbleibenden Brechungsindex (Kontrast) ausgegangen. Für Quellung bzw. Schrumpfung wird von einer sinkenden bzw. steigenden Differenz des Brechungsindex zwischen Polymergebilde und Lösungsmittel ausgegangen. d) DLS-Ergebnisse zu den Anteilen der Fraktionen an der Streuintensität.

Der apparente hydrodynamische Radius der Hauptfraktion wächst ab einer Temperatur von 34 °C bis 47 °C von 100 nm auf 450 nm an. Gleichzeitig steigt der Anteil dieser Fraktion an

der Streuintensität und der Anteil der Nebenfraktion an der Streuintensität sinkt (Abbildung 4.7 d). Dies ist ein Indiz dafür, dass der Anteil des Polymers in der Nebenfraktion abnimmt. Beide Beobachtungen weisen auf den beginnenden Phasenübergang hin, bei dem der thermoresponsive PiPOx-Block aufgrund seiner zunehmenden Hydrophobie aggregiert. Durch die höhere Empfindlichkeit der DLS-Messungen ist der Start des Phasenübergangs bereits bei einer niedrigeren Temperatur als bei den Trübungsmessungen detektierbar. Das Maximum des hydrodynamischen Radius bei 47 °C fällt zusammen mit dem Minimum der Transmission. Ab dieser Temperatur bis 54 °C sinkt  $R_h^{\text{contin,app}}$  auf ca. 120 nm, gleichzeitig steigt die Transmission der Trübungskurve an.

Im Allgemeinen gehen die zusammenspielenden Veränderungen der Transmission und des hydrodynamischen Radius laut Trinh et al.<sup>[122]</sup> auf vier Grundprozesse zurück (Abbildung 4.7, Tabelle c). Dabei ist zu bedenken, dass die Grundprozesse in der Realität teilweise gleichzeitig auftreten und die beobachteten Eigenschaften den dominierenden Prozess widerspiegeln. So geht beispielsweise die Aggregation von thermoresponsiven Polymeren aufgrund wachsender Hydrophobie und Dehydratation oft einher mit dem Schrumpfen der Aggregate.<sup>[122]</sup> Mithilfe dieser Einordnung lässt sich das ungewöhnliche Trübungsverhalten von T1-Cys<sub>73</sub> folgendermaßen interpretieren: Im ersten Schritt werden die PiPOx-Blöcke durch Temperaturerhöhung hydrophober und aggregieren – sichtbar an der Kombination aus sinkender Transmission und ansteigendem hydrodynamischen Radius. Ob die Aggregation mit der Dehydratation der Ketten einhergeht, lässt sich mithilfe der genutzten Messmethoden nicht sagen. Klarheit darüber könnten  $\mu$ -DSC-Messungen bringen.<sup>[133]</sup> Mit weiterer Temperaturerhöhung klart die Lösung im zweiten Schritt wieder auf und gleichzeitig sinkt der hydrodynamische Radius. Dies spricht für eine Fragmentierung. Vermutlich ordnen sich die Ketten um und die Aggregate brechen zu kleineren Aggregaten auf, die durch die negativen Ladungen und die hydrophilen Gruppen der Aminosäure-Funktionalitäten der PBOx-Blöcke stabilisiert sind. Der hydrodynamische Radius der Polymeraggregate ist mit 120 nm größer als die Konturlänge von T1-Cys<sub>73</sub>, die 106 nm beträgt. Damit ist ausgeschlossen, dass es sich bei den Aggregaten um sphärische Mizellen handelt. Aufschluss über die Morphologie der Aggregate könnten Kryo-TEM-Aufnahmen bringen.

Die Tatsache, dass das ungewöhnliche Trübungsverhalten weder im Präpolymer T1 noch im Boc-geschützten Polymer auftritt, legt nahe, dass die Aminosäure-Funktionalitäten für den Effekt verantwortlich sind.

Der erneute Anstieg des hydrodynamischen Radius ab 60 °C ist auf die Kristallisation der PiPOx-Blöcke zurückzuführen, die aufgrund der langen Messzeit bei erhöhten Temperaturen einsetzt.<sup>[19]</sup>

Zuletzt sei bemerkt, dass der Effekt mit steigender Konzentration abnimmt (Anhang Abbildung 8.12 b). Eine Lösung mit einem Polymergehalt von 5 g/L weist normales Trübungsverhalten mit vollständiger Trübungsausprägung auf. Aufgrund der höheren Konzentration liegen die Ketten enger beieinander, daher besteht eine größere intermolekulare Wechselwirkungswahrscheinlichkeit und der kooperative Effekt ist vermutlich erhöht.

#### e) Diblockcopolymer mit weiteren ionischen Funktionalitäten

Ergänzend wurde das Trübungsverhalten für Diblockcopolymer mit sauren Carboxyl- bzw. Sulfonsäure-Funktionalitäten sowie basischen Amin-Funktionalitäten als Polyelektrolytblock in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht (Abbildung 4.8).

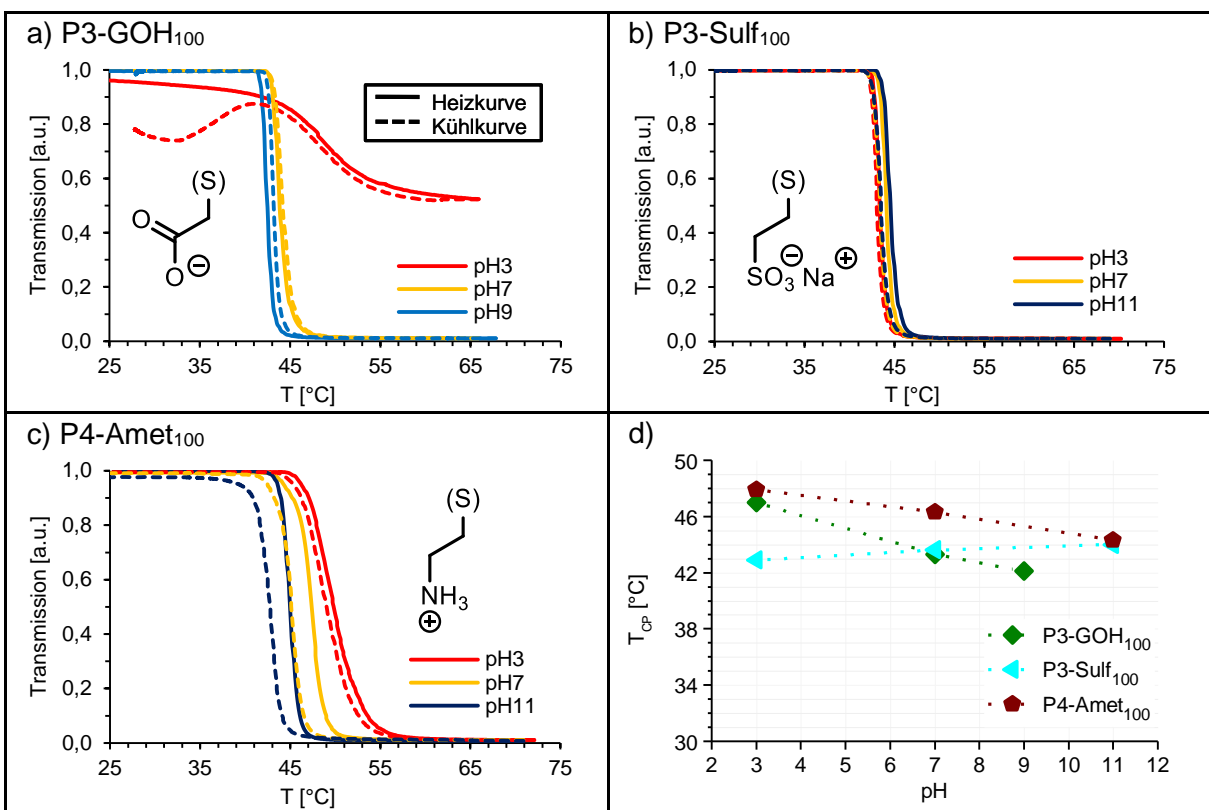


Abbildung 4.8: Trübungsverhalten weiterer Polymere mit einem kurzen Polyelektrolytblock bei unterschiedlichen pH-Werten, c(Polymer) = 1g/L. a,b) anionische Funktionalität. c) kationische Funktionalität. Eine durchgezogene Linie repräsentiert die Heizkurve. Eine gestrichelte Linie repräsentiert die Kühlkurve. d) Übergangstemperaturen in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Strichlinien dienen als Orientierung für die Augen.



P3-GOH<sub>100</sub> weist im neutralen und basischen Bereich scharfe Phasenübergänge mit einer konstanten Übergangstemperatur von 43 °C auf (Abbildung 4.8 a). Die konstante Übergangstemperatur legt nahe, dass die Carboxylgruppen bereits bei pH 7 vollständig deprotoniert vorliegen und somit bei höheren pH-Werten kein Anwachsen der Hydrophilie durch weitere Deprotonierung möglich ist.

Im Säuren ist die Übergangstemperatur von P3-GOH<sub>100</sub> zu höheren Temperaturen verschoben. Zudem verläuft der Phasenübergang über einen großen Temperaturbereich und die Trübungsausprägung ist unvollständig. Diese Beobachtungen lassen sich zurückführen auf ein Zusammenspiel der Carbonsäure-Gruppen und der Piperidin-Endgruppen. Im Säuren sind die Carbonsäure-Gruppen protoniert und damit hydrophober, womit die Übergangstemperatur theoretisch sinken sollte. Hingegen führen die im Säuren positiv geladenen Piperidin-Endgruppen zu einem Ansteigen der Übergangstemperatur, wie in Abbildung 8.13 im Anhang für das Präpolymer P3 zu sehen ist und in Abschnitt a diskutiert wurde. Die gestiegene Übergangstemperatur weist darauf hin, dass die Endgruppen-Effekte die Effekte der Carbonsäure-Gruppen des PBO<sub>x</sub>-Blocks dominieren. Zudem stabilisieren die positiven Endgruppen vermutlich die Oberfläche der sich ausbildenden Aggregate während der Phasenseparation. Damit sind kleinere Aggregate möglich, die weniger streuen und daher zu einer unvollständigen Trübungsausprägung führen.

Für das Sulfonsäure-funktionalisierte Polymer ist der Phasenübergang unabhängig vom pH-Wert sehr scharf (Abbildung 4.8 b). Die Übergangstemperatur bleibt unverändert mit steigendem pH-Wert und liegt um 44 °C. Folglich sind die Hydrophilie und damit die Anzahl der Ladungen von P3-Sulf<sub>100</sub> über den untersuchten pH-Bereich konstant. Dieses Verhalten geht zurück auf den stark sauren Charakter der Sulfonsäurefunktionalitäten. Endgruppen-Effekte durch die positiven Ladungen der Piperidin-Endgruppen spielen im Gegensatz zu P3-GOH<sub>100</sub> keine Rolle, wahrscheinlich weil der Polyelektrolyt-Block bereits bei pH 3 negativ geladen ist.

Für P4-Amet<sub>100</sub> steigt die Übergangstemperatur mit sinkendem pH um 4 °C, weil der Amin-funktionalisierte Block durch die sich bildenden positiv geladenen Ammoniumgruppen hydrophiler wird. Außerdem wächst die Ausprägung der Hysterese mit steigendem pH, weil sich intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Amin-Gruppen und den Amid-Gruppen des Polymerrückgrats ausbilden können.

## f) Fazit

Zusammenfassend ergeben sich die Trübungseigenschaften aus einem Zusammenspiel verschiedener Strukturparameter wie Blockverhältnisse, Polymerarchitektur sowie Art und Anzahl der Funktionalisierung und der sich daraus ergebenden hydrophoben oder pH-sensitiven Anteile und der Aggregationseigenschaften bei Raumtemperatur. Insgesamt variiert die Übergangstemperatur nur gering mit dem pH-Wert von maximal 12 °C bei den Präpolymeren bis 4 °C bei den funktionalisierten Polymeren. Die Herstellung der Komposite findet überwiegend im basischen Milieu statt (siehe Kap. 5.3). Daher sei darauf hingewiesen, dass die Übergangstemperaturen im Basischen unabhängig vom untersuchten Polymer relativ konstant bei 40 bis 44 °C liegen.

## 4.2 Kristallisationsstudien der Blockcopolymeren

### 4.2.1 Theoretische Grundlagen zur Polymerkristallisation

#### a) Allgemeines zur Kristallisation von Polymeren

Die Kristallisationsfähigkeit von Polymeren hängt von ihrem Kettenaufbau ab. Generell begünstigen lineare Ketten mit einem regelmäßigen Aufbau eine reguläre Packung der Ketten zu Kristalliten. Die Kristallisation ist ein Enthalpie getriebener Prozess, da durch den Übergang der Ketten in einen hochgeordneten Zustand die Entropie sinkt. Ein exothermer Kristallisationsverlauf wird durch eine ausreichende Wechselwirkung zwischen den Ketten gewährleistet. Bei linearen Ketten wird die Wechselwirkung durch die hohe Packungsdichte erreicht. Außerdem begünstigt starke intermolekulare Anziehung z. B. durch polare Gruppen einen exothermen Verlauf.<sup>[27]</sup>

Eine Vielzahl an experimentellen und theoretischen Arbeiten befasst sich mit dem Kristallisationsprozess, jedoch ist er bis heute aufgrund seiner Komplexität nur in Teilen verstanden.<sup>[134]</sup> Bei der Kristallisation handelt es sich um einen kinetisch kontrollierten Prozess, daher liegt die Kristallisationstemperatur unter der thermodynamisch kontrollierten Schmelztemperatur. Die bekannteste Theorie nach Hoffman und Lauritzen beschreibt die Polymerkristallisation als einen zweistufigen Prozess aus Nukleation und Kristallwachstum; zusammen bestimmen sie die Kristallisationsgeschwindigkeit. Zunächst entstehen sehr kleine, instabile Kristallite – die sog. Embryos – aus wenigen Ketten oder Kettensegmenten mit einem ungünstigen Oberflächen-Volumenverhältnis. Erst mit dem Überwinden eines kritischen Oberflächen-Volumenverhältnisses durch Anlagern weiterer Polymerketten entstehen stabile Keime. Andernfalls lösen sich die Embryos wieder auf. Die stabilen Keime leiten die Wachstumsphase ein, bei der sich meist durch Kettenfaltung weitere Ketten an der Oberfläche anlagern.<sup>[27]</sup>

Aus kinetischen Gründen kristallisieren Polymere zumeist nicht vollständig. Aufgrund von Verhakungen der Ketten treten insbesondere in konzentrierten Lösungen und Schmelzen neben kristallinen Bereichen ungeordnete amorphe Bereiche auf.<sup>[135]</sup> Die Polymere befinden sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht und werden daher als semikristallin bezeichnet.<sup>[112]</sup>

Häufig liegen die kristallinen Bereiche als Lamellen vor, in denen die Polymerketten parallel zueinander orientiert sind. Dabei nehmen die Ketten in den Lamellen zumeist eine all-

trans oder helikale Konformation ein. Die Lamellen sind üblicherweise 5 bis 20 nm dick und damit meist dünner als die Konturlänge der Polymere.<sup>[112]</sup> Entsprechend müssen sich die Polymerketten auf der Deckfläche der Lamellen zurückfalten. Die Kettenanteile, die die Falten bilden, sind ungeordnet und die Deckfläche ist somit amorph. Abbildung 4.9 zeigt die gängigsten Modelle, die die Rückfaltung der Polymerketten an der Deckfläche der Lamellen beschreiben. Aufgrund der höheren Ordnung wird das Modell der scharfen und der lockeren Faltung, bei der die Ketten sich in direkter Nachbarposition zurückfalten, für die Kristallisation aus verdünnter Lösung genutzt. Hingegen wird das Schaltbrettmodell für die Kristallisation aus der Schmelze oder konzentrierter Lösung herangezogen. Durch die geringere Kettenbeweglichkeit und die größere Verhakung sind die Ketten in ihrer Diffusion eingeschränkt. Daher wird davon ausgegangen, dass sich Segmente verschiedener Polymerketten, die bereits vor der Kristallisation benachbart zueinander sind, lamellar anordnen. Die resultierenden Polymerkristalle besitzen damit einen größeren amorphen Anteil und der Kristallisationsgrad ist immer geringer als für kristallisierte Polymere aus Lösung.<sup>[27]</sup>

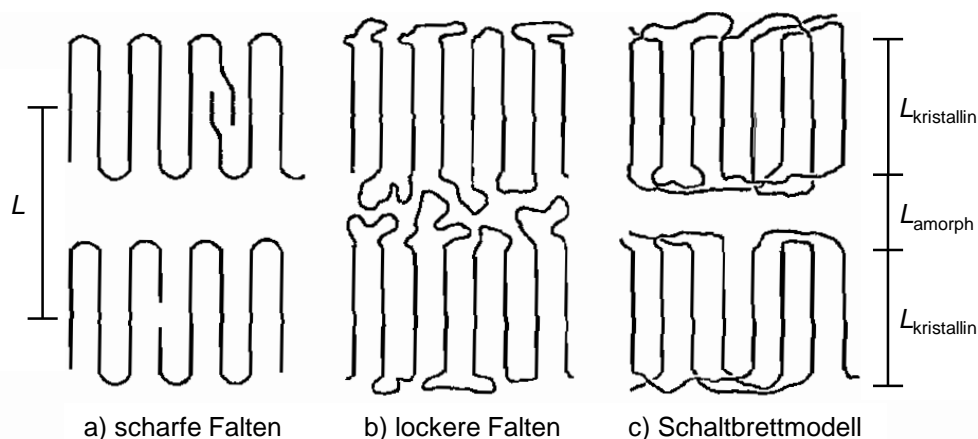


Abbildung 4.9: Modelle verschiedener Rückfaltungstypen in Polymerkristallen: a, b) einfacher Faltkristall mit benachbarte Rückfaltung der Ketten. c) Schaltbrettmodell mit unregelmäßiger Rückfaltung.  $L$  = Länge der röntgenographischen Langperiode entspricht der Lamellendicke.  $L_{\text{kristallin}}$  = Kristallitdicke  $L_{\text{amorph}}$  = Dicke des amorphen Zwischenbereichs. Copyright © 1969 Wiley. Adapted with permission from H.-G. Elias, Makromoleküle Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften. 6. Auflage, WILEY-VCH, 2001.<sup>[112]</sup>

Generell wächst die Lamellendicke  $L$ , mit sinkender Unterkühlung (Differenz zwischen Gleichgewichtskristallisationstemperatur und gewählter Kristallisationstemperatur). Dies deutet darauf hin, dass die Ketten unter Idealbedingungen voll gestreckt kristallisieren und die Faltung kinetische Ursachen hat.<sup>[112]</sup>

Durch Zusammenlagern der Lamellen können sich abhängig von den Kristallisationsbedingungen, wie Konzentration und Unterkühlung, verschiedenste

Überstrukturen, sog. Morphologien, bilden. Mögliche Überstrukturen umspannen kugelförmige bis faserige Gebilde, mit Größenordnungen vom Mikrometer- bis zum Millimeterbereich. Die Ausbildungstendenz und Art der Überstruktur hängt neben den Kristallisationsbedingungen von der Molmasse und der Molmassenverteilung ab.<sup>[112]</sup>

In der Schmelze findet Kristallwachstum in einem Temperaturbereich zwischen 10 °C unter der Schmelztemperatur  $T_m$  und 30 °C über der Glasübergangstemperatur  $T_g$  statt. Nahe  $T_m$  ist die Segmentbeweglichkeit der Ketten zu groß, um stabile Keime zu bilden. Hingegen wird die Schmelze mit Annäherung an  $T_g$  zu viskos und damit die Diffusion der Segmente zu langsam, um eine Anordnung der Ketten zu gewährleisten. In Lösung ist die Kristallisationstemperatur zu niedrigeren Temperaturen verschoben, weil die Ketten sich freier bewegen können und weniger verhakt sind.<sup>[27]</sup>

Die Kristallisation unterteilt sich in eine primäre und eine sekundäre Zeitspanne. Während der primären Kristallisation erstarrt die gesamte Probe und ist makroskopisch kristallin, jedoch liegen amorphe Bereiche vor. Diese kristallisieren während der sekundären Kristallisation langsam weiter. Dadurch verdicken sich z. B. die zuvor gebildeten Lamellen oder die Kristallgitter werden perfektioniert.<sup>[112]</sup>

Der Kristallisationsgrad und die Schmelztemperatur sind wichtige Kenngrößen für teilkristalline Polymere, die von vielfältigen Faktoren beeinflusst werden. Neben den Strukturparametern wie Symmetrie, Taktizität, Verzweigungen, intermolekulare Bindungen und Molmasse hängen sie von den Kristallisationsbedingungen wie Temperatur, Temperzeit, Abkühlgeschwindigkeit, Druck und Lösungsmittel ab.<sup>[27,135]</sup>

Die Kristallstruktur, also die Größe, Anzahl und Art der erhaltenen Kristallite und die Morphologie bestimmen die chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften der teilkristallinen Polymere.<sup>[136]</sup>

Zur Untersuchung der kristallinen Polymerstruktur werden im allgemeinen Röntgenstromethoden genutzt. Der Kristallisationsgrad lässt sich z. B. über die Schmelzenthalpie mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmen. Alternativ wird bei Dichte-Messungen der Dichteunterschied zwischen kristallinen und amorphen Polymeranteilen genutzt, um den Kristallisationsgrad zu ermitteln.<sup>[112]</sup>

#### b) Kristallisation von Poly(2-isopropyl-2-oxazolin)en

Die Kristallisationsfähigkeit von Poly(2-alkyl-2-oxazolin)en in Substanz (alkyl  $\geq C_3$ ) ist seit langem bekannt und wurde erstmals systematisch von Litt et al. untersucht.<sup>[137]</sup> Eine

umfassende Übersicht zur Kristallisation von Poly(2-oxazolin)en geben Oleszko-Torbus et al.<sup>[51]</sup>

Ihr symmetrischer Aufbau prädestiniert Poly(2-oxazolin)e kristalline Strukturen auszubilden. Dazu tragen zwei Faktoren bei. Erstens verbindet eine Amidbindung die Seitenkette mit dem Polymerrückgrat, wobei sich der Stickstoff im Polymerrückgrat befindet und zu einer gewissen Steifigkeit der Kette führt.<sup>[133]</sup> Zudem sind alle an der Amidgruppe gebundenen Gruppen coplanar. Zweitens besteht eine Wiederholeinheit im Polymerrückgrat aus drei Atomen. Dies erlaubt, dass die Seitenketten in der sterisch günstigsten Konformation, in der sie den größten Abstand zueinander aufweisen, abwechselnd auf beiden Seiten des Polymerrückgrats liegen.<sup>[137]</sup> Das Polymer ist damit hochsymmetrisch und gewährleistet ein einfaches Packen der Ketten zu Kristalliten. Die kristallinen Eigenschaften hängen von der Art der Seitenkette ab.<sup>[51]</sup>

Demirel et al. stellten zum ersten Mal die Kristallisation von Poly(2-isopropyl-2-oxazolin) (PiPOx) aus verdünnter Lösung durch Tempern oberhalb der Trübungspunkttemperatur fest.<sup>[138]</sup> Der entstehende Niederschlag ist auch nach Abkühlen auf Raumtemperatur stabil und kristallin mit einem Schmelzpunkt um 200 °C, wie mittels Röntgenbeugung und DSC nachgewiesen wurde. SEM-Untersuchungen zeigen, dass der Niederschlag aus monodispersen sphärischen Mikropartikeln mit einem Durchmesser von 1 bis 2 µm besteht, die aus Nanofasern aufgebaut sind (Abbildung 4.10 a, b).<sup>[139]</sup>

Durch Temperaturerhöhung dehydrieren die Polymerketten und es findet eine Flüssig-Flüssig-Phasenseparation statt. Die Ketten in der polymerreichen Phase gehen in eine regelmäßige all-trans-Konformation über wahrscheinlich getrieben durch nicht-spezifische unpolare Wechselwirkungen der Isopropylgruppen sowie dipolare Wechselwirkungen der Amid-Gruppen.<sup>[34,140,141]</sup> Alternativ diskutieren Özaltın et al. eine helikale Konformation der Polymerketten als Vorstufe zur Kristallisation.<sup>[142]</sup> Beide Varianten erlauben eine dichte Packung der Seitengruppen. Im Verlauf des Temperns ordnen sich die Amid-Gruppen der Polymerketten durch dipolare Wechselwirkungen gegenseitig an und die gerichtete Kristallisation entlang der Nanofaserachse führt zu Nanobändern (Abbildung 4.10 c-e). Laut AFM-Messungen entspricht die Höhe der gebildeten Nanobänder der Konturlänge einer ausgestreckten PiPOx-Kette, daher liegen die Ketten in den Nanobändern vermutlich voll gestreckt und nicht gefaltet vor.<sup>[138]</sup> Die Nanobänder lagern sich zu den bereits erwähnten Nanofasern zusammen, aus denen die hierarchisch aufgebauten Mikrokugeln bestehen.

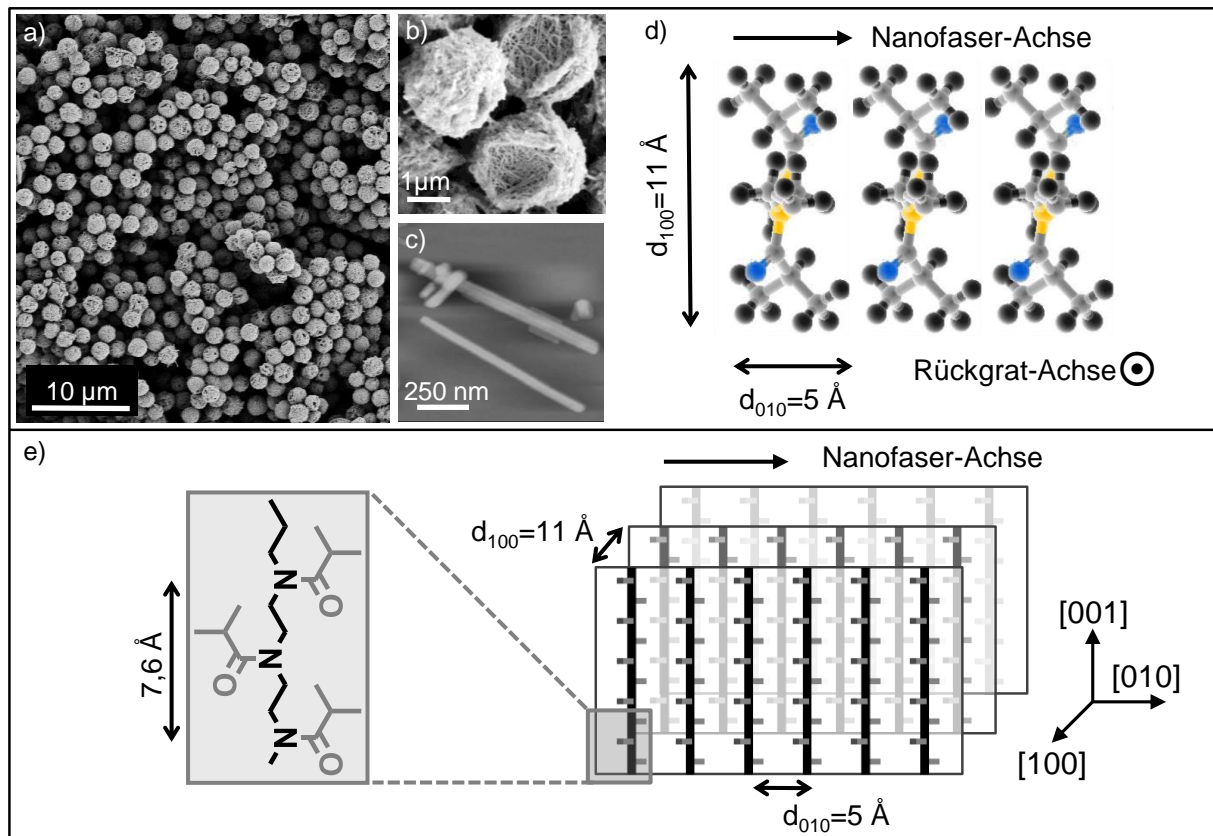


Abbildung 4.10: Kristallines Poly(2-isopropyl-2-oxazolin) hergestellt durch Tempern in wässriger Lösung oberhalb der Trübungspunkttemperatur: a,b) SEM-Bilder <sup>[19]</sup> c) AFM-Bild von Nanobändern und -fasern. d) vorgeschlagene Kristallstruktur eines Nanobandes, das Polymerrückgrat steht senkrecht zur Blattebene (gelb = N-Atom, blau = O-Atom, grau = C-Atom, schwarz = H-Atom). Copyright © 2007 Wiley. Adapted with permission from A. L. Demirel, M. Meyer, H. Schlaad, *Angewandte Chemie* **2007**, *46*, 8622.<sup>[138]</sup> e) Alternative Ansicht der vorgeschlagenen Kristallstruktur, wobei die Polymerrückgrate parallel zur Blattebene stehen. Die (100) Netzebenen senkrecht zur [100] Achse entsprechen den Nanobändern, deren alternierend senkrecht zur Blattebene ausgerichteten Isopropylgruppen miteinander wechselwirken.

Die Kristallisation von PiPOx-Homopolymer und die Bildung der hierarchischen Überstruktur in Wasser wurden ausführlich von Diehl et al. untersucht.<sup>[139]</sup> Sie stellten fest, dass sich der Kristallisationsprozess mit sinkender Temperatur verlangsamt, da sich die Polymerkonzentration in der polymerreichen Phase und damit die Übersättigung verringert. Zudem liegt eine langsamere Diffusion der Ketten bei verringerter Temperatur nahe. Außerdem wird die Morphologie der Mesokugeln sowohl durch die Temperatur als auch durch Konzentrationsunterschiede beeinflusst. Weiterhin ändert sich die Morphologie durch Additive wie Cosolventien oder Tenside, vermutlich aufgrund von veränderten Grenzflächeneigenschaften.<sup>[34,138]</sup>

Das thermoresponsive Verhalten, das zur Phasenseparation von PiPOx in wässriger Lösung führt, ist keine Voraussetzung für die Kristallisation. So kristallisiert PiPOx auch in organischen Lösungsmitteln durch Tempern. Allerdings ist die Kristallisationszeit länger, weil die lokale Dichte des Polymers aufgrund der fehlenden Phasenseparation geringer ist.<sup>[143]</sup>

Darüber hinaus beschränkt sich die Kristallisation aus wässriger Lösung nicht auf PiPOx-Homopolymere, sondern wurde auch für statistische Copolymere<sup>[19,34,144]</sup> bzw. Blockcopolymere mit einem zweiten hydrophilen,<sup>[145]</sup> hydrophoben oder Polyelektrolyt-Block berichtet.<sup>[95]</sup> Die Morphologie der kristallinen Aggregate hängt vom Comonomer ab und reicht von sphärischen Gebilden bis zu faserartigen Netzwerken.



#### 4.2.2 Diskussion der Kristallisationsstudien

Inwiefern die Blockstruktur und die Funktionalisierung das Kristallisationsverhalten beeinflusst, ist Inhalt dieses Kapitels. Dabei beschränkt sich die Diskussion auf die Aminosäure-funktionalisierten PBOx-PiPOx-Blockcopolymeren und deren Präpolymere, da diese zur Komposit-Herstellung mittels Strukturbildung über die organische Komponente in Kapitel 5.4 genutzt wurden. Die Kristallisation dieser Polymere wird hier erstmals beschrieben. Zuvor untersuchte Diehl lediglich die Kristallisation statistischer PBOx-PiPOx-Copolymere funktionalisiert mit Hydroxy- bzw. Carboxylgruppen.<sup>[19]</sup>

Für alle Kristallisationsexperimente wurden die Polymere mit 1 Gew.-% bezüglich des PiPOx-Anteils in D<sub>2</sub>O gelöst und bei 60 °C getempert (zu Versuchsbedingungen siehe Kapitel 7.6). Diese konstant gehaltenen Parameter entsprechen den bereits bewährten Kristallisationsbedingungen für das reine PiPOx<sup>[81,139]</sup> und ermöglichen eine vergleichende Betrachtung der Polymere.

Die Diskussion geht in Abschnitt a auf das zeitabhängige Kristallisationsverhalten anhand von DSC- und SEM-Messungen ein. Abschnitt b beleuchtet die kristallisierten Polymere aus Langzeit-Temperuntersuchungen und vergleicht die Kristallinität, Morphologie und kristalline Struktur anhand von DSC, SEM bzw. Röntgendiffraktogrammen.

##### a) Verfolgung der Kristallisation mit der Zeit

Der Kristallisationsverlauf mit der Zeit wurde für das Präpolymer P1 sowie die Aminosäure-funktionalisierten Polymere P1-Cys<sub>21</sub> und P2-Cys<sub>87</sub> verfolgt. Dazu wurden die Polymerstammlösungen der jeweiligen Polymere in Probengläschen aufgeteilt. Die Proben wurden für 0 bis 32 Tage bei 60 °C getempert und nach der Entnahme aus dem Trockenschrank direkt auf Raumtemperatur abgekühlt.

Abbildung 4.11 a zeigt exemplarisch die DSC-Kurven des ersten Heißzyklus der gefriergetrockneten P1-Cys<sub>21</sub>-Proben. Die Kurven weisen je einen breiten endothermen Schmelzpeak auf, der mit ansteigender Temperzeit wächst. Das Maximum der Schmelzpeaks liegt um 200 °C und ist ähnlich der Schmelztemperatur von kristallinem PiPOx vergleichbarer Kettenlänge, die bei 204 °C liegt (Abschnitt b, Tabelle 4.1).

Unabhängig vom untersuchten Polymer weisen alle Proben, wie auch in Wasser kristallisiertes reines PiPOx (Abschnitt b, Abbildung 4.14 a), breite Schmelzbereiche zwischen 160 °C und 210 °C auf (für P1, P2-Cys<sub>87</sub> siehe Anhang, Abbildung 8.14). Hingegen zeigt aus Masse bei 190 °C kristallisiertes PiPOx einen scharfen Peak mit engem

Schmelzbereich zwischen 203 und 205 °C.<sup>[143]</sup> Generell hängt die Breite des Schmelzbereichs von den Kristallisationsbedingungen ab und resultiert aus einer Verteilung unterschiedlicher Kristallitgrößen sowie Fehlstellen in der Kristallstruktur.<sup>[135]</sup> Dabei schmelzen kleine Kristallite oder Kristallite mit Fehlstellen bei geringeren Temperaturen.<sup>[27]</sup> Die breiten Schmelzbereiche der Polymere aus den lösungsvermittelten Kristallisationen sprechen somit für das Vorliegen von Kristalliten mit sehr unterschiedlichen Größen und Graden an Fehlstellen. Diese Ergebnisse lassen sich folgendermaßen begründen: Durch die niedrige Kristallisationstemperatur in einer lösungsvermittelten Kristallisation entstehen zum einen viele Keime; gleichzeitig ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Kettensegmente gering bzw. die vorhandenen Wassermoleküle beeinflussen das Kristallwachstum, wodurch kleine Kristallite mit Defekten resultieren.<sup>[27]</sup> Hingegen entstehen bei der isothermen Kristallisation in Masse durch die höhere Temperatur stabilere und größere Kristallite mit enger Größenverteilung. Zum zweiten ist für PiPOx ein Schmelz-Rekristallisations-Mechanismus beschrieben, bei dem die kleinen Kristallite mit Defekten teilweise aufschmelzen und zu größeren stabilen Kristalliten während des Erhitzens in der DSC rekristallisieren, die wiederum bei höheren Temperaturen schmelzen<sup>[146]</sup> und so zur Breite des Schmelzbereichs beitragen.

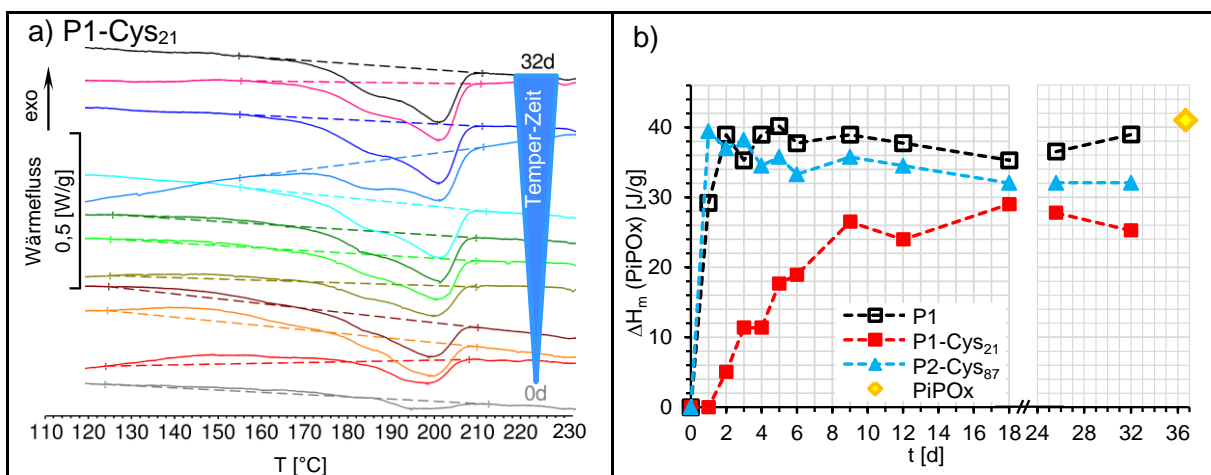


Abbildung 4.11: Verfolgung der Kristallisation mit steigender Temperzeit,  $c(\text{PiPOx}) = 1 \text{ Gew.-%}$ : a) Schmelzpeaks aus DSC-Messungen der gefriergetrockneten Proben von P1-Cys<sub>21</sub> nach Tempern bei 60 °C, 1. Heizkurve, Heizrate 10 °C/min. b) Zeitabhängigkeit der Schmelzenthalpie ermittelt aus den Integralfächen der Schmelzpeaks der DSC-Messungen. Die Schmelzenthalpien beziehen sich auf den Gewichtsanteil an PiPOx in der Einwaage. Die gestrichelten Linien dienen als Orientierungshilfe für das Auge.

Außerdem besitzen die Blindproben aller Polymere, die gelöst und ohne weitere thermische Behandlung untersucht wurden, zusätzlich je einen breiten exothermen Peak zwischen 130 °C und 170 °C (graue Kurven in Abbildung 4.11a, Anhang Abbildung 8.14). Dieser Peak tritt ebenfalls in reinem amorphen PiPOx auf<sup>[143]</sup> und wird daher der

Kalkkristallisation des PiPOx-Blocks<sup>[146]</sup> zugeordnet. Die Schmelzenthalpie entspricht in jedem Fall der Kristallisationsenthalpie; dies weist darauf hin, dass die Polymere vor der thermischen Behandlung amorph vorliegen.<sup>[143]</sup> Komplementäre SEM-Aufnahmen bestätigen diese Schlussfolgerung, da keine der Proben die charakteristische kristalline Faserstruktur aufweist (Anhang, Abbildung 8.16 a). Zudem zeigt das Röntgen-Diffraktogramm des thermisch nicht behandelten P2-Cys<sub>87</sub> keine kristallinen Beugungspeaks und bekräftigt das vorangegangene Ergebnis (Anhang, Abbildung 8.16 b).

Die zeitliche Entwicklung der Schmelzenthalpien der Polymere mit der Kristallisationszeit ist in Abbildung 4.11 b dargestellt. Bei Proben, die Kalkkristallisation aufweisen, errechnet sich die Schmelzenthalpie aus der Summe der Integralflächen des exothermen Kalkkristallisationspeaks und des endothermen Schmelzpeaks. Damit wird sichergestellt, dass sich die betrachteten Schmelzenthalpien lediglich auf den kristallinen Anteil beziehen, der sich während der lösungsvermittelten Kristallisation bildet; die Kristallite, die nachträglich durch eine Kalkkristallisation während des Heißprozesses bei der DSC-Messung entstehen, sind abgezogen. Wie im folgenden Abschnitt b anhand von XRD-Messungen zu sehen ist, kristallisiert ausschließlich der PiPOx-Block. Daher beziehen sich die Schmelzenthalpien auf den Massenanteil an PiPOx in der jeweiligen Probe.

Für Proben mit geringen Temperzeiten schwankt der Wert der Schmelzenthalpie je nach gewählter Integrationsgrenze links um 4 bis 10 J/g, da aus dem DSC-Kurvenverlauf schwer zu erkennen ist, ab welcher Temperatur die Kalkkristallisation bzw. das Schmelzen startet. Um eine konsistente Auswertung zu gewährleisten, wurden feste Grenzen gewählt; die erhaltenen Schmelzenthalpien sind somit apparent. Die Diskussion konzentriert sich daher auf die Trends, da diese unbeeinflusst von der Grenzsetzung sind.

Laut Abbildung 4.11 b kristallisiert P2-Cys<sub>87</sub> am schnellsten und erreicht seine maximale Schmelzenthalpie innerhalb eines Tages. P1 erreicht seine maximale Schmelzenthalpie innerhalb von zwei Tagen. Hingegen steigt die Schmelzenthalpie von P1-Cys<sub>21</sub> wesentlich langsamer und erreicht seinen Maximalwert innerhalb von zehn Tagen, wobei die Schmelzenthalpien die gesamte Zeit weit unter den Werten des Präpolymers P1 bleiben.

Im Allgemeinen hängt das Kristallisationsverhalten bei einer lösungsvermittelten Kristallisation neben der Polymerstruktur von der Wechselwirkung des Polymers mit dem Lösungsmittel und damit von der Makrokonformation einer Kette sowie dem Aggregationsverhalten der Ketten ab.<sup>[112]</sup> Aggregation führt zu räumlichen Beschränkungen und lokalen Konzentrationsunterschieden; dies wiederum beeinflusst die Übersättigung und damit die Kristallisationsgeschwindigkeit.<sup>[147]</sup>

Die unterschiedlichen Kristallisationszeiten der untersuchten Polymere stehen in Verbindung mit ihrem unterschiedlichen Aggregationsverhalten in Wasser, das auf das voneinander abweichende hydrophil-hydrophobe Blockverhältnis der Polymere zurückgeht: P2-Cys<sub>87</sub> ist bei Raumtemperatur doppelt hydrophil und liegt wie das PiPOx-Homopolymer<sup>[139]</sup> molekular gelöst vor. Oberhalb der Phasenübergangstemperatur wird PiPOx hydrophob und laut DLS-Messungen bilden sich mikrometergroße Aggregate. Beide Polymere kristallisieren vollständig innerhalb eines Tages. Daher scheint die Beweglichkeit und somit Kristallisation der PiPOx-Blöcke in P2-Cys<sub>87</sub> nicht durch die hydrophilen Cys-PBOx-Blöcke behindert zu sein. Hingegen sind das amphiphile Präpolymer P1 und sein funktionalisiertes Analogon P1-Cys<sub>21</sub> bei Raumtemperatur mizellartig aggregiert. Ihre Kristallisationen verlaufen langsamer als bei P2-Cys<sub>87</sub>, allerdings mit stark unterschiedlichen Kristallisationszeiten, die mit einem unterschiedlichen Assemblierungsverhalten oberhalb der Phasenübergangstemperatur zusammenhängen. In P1 liegen die hydrophoben PBOx-Blöcke abgeschirmt vom Wasser vor. Vermutlich erlaubt die Zusammenlagerung der PBOx-Blöcke sowie die Separation von den inkompatiblen PiPOx-Blöcken beim Phasenübergang eine lokale Aufkonzentrierung und Vorausrichtung der PiPOx-Blöcke, was das Anordnen der PiPOx-Blöcke im Kristallgitter fördert. Für eine lokale Aufkonzentrierung spricht, dass sich die Polymerketten während der Kristallisation vorwiegend an der Luft-Wasser-Grenzfläche befinden, ersichtlich durch einen kristallinen Film an der Grenzfläche, wie bei den nachfolgenden SEM-Ergebnissen zu sehen ist (Abbildung 4.13). Die langsamere Kristallisationszeit verglichen zum PiPOx-Homopolymer lässt sich zurückführen auf die eingeschränkte Beweglichkeit der PiPOx-Blöcke aufgrund ihrer Verknüpfung mit den PBOx-Blöcken.

Die Cys-PBOx-Blöcke in P1-Cys<sub>21</sub> besitzen aufgrund des geringen Funktionalisierungsgrades sowohl hydrophile als auch hydrophobe Eigenschaften. Daher besteht wahrscheinlich ein Wettbewerb zwischen den Wechselwirkungen der Cys-PBOx-Blöcke mit Wasser und mit den PiPOx-Blöcken oberhalb der Phasenübergangstemperatur, der eine klare Separation der Cys-PBOx-Blöcke von den PiPOx-Blöcken verhindert. Aufgrund dieses ungünstigen Verhaltens stören die Cys-PBOx-Blöcke das Anordnen der PiPOx-Blöcke im Kristallgitter, wodurch das Polymer wesentlich langsamer als P1 kristallisiert und sich weniger kristallines Material bildet.

SEM-Untersuchungen machen die Entwicklung der Morphologie mit wachsender Kristallisationszeit sichtbar (Abbildung 4.12). Dazu wurden ausschnittsweise luftgetrocknete Proben untersucht, die zwischen 1 und 12 Tagen getempert wurden.

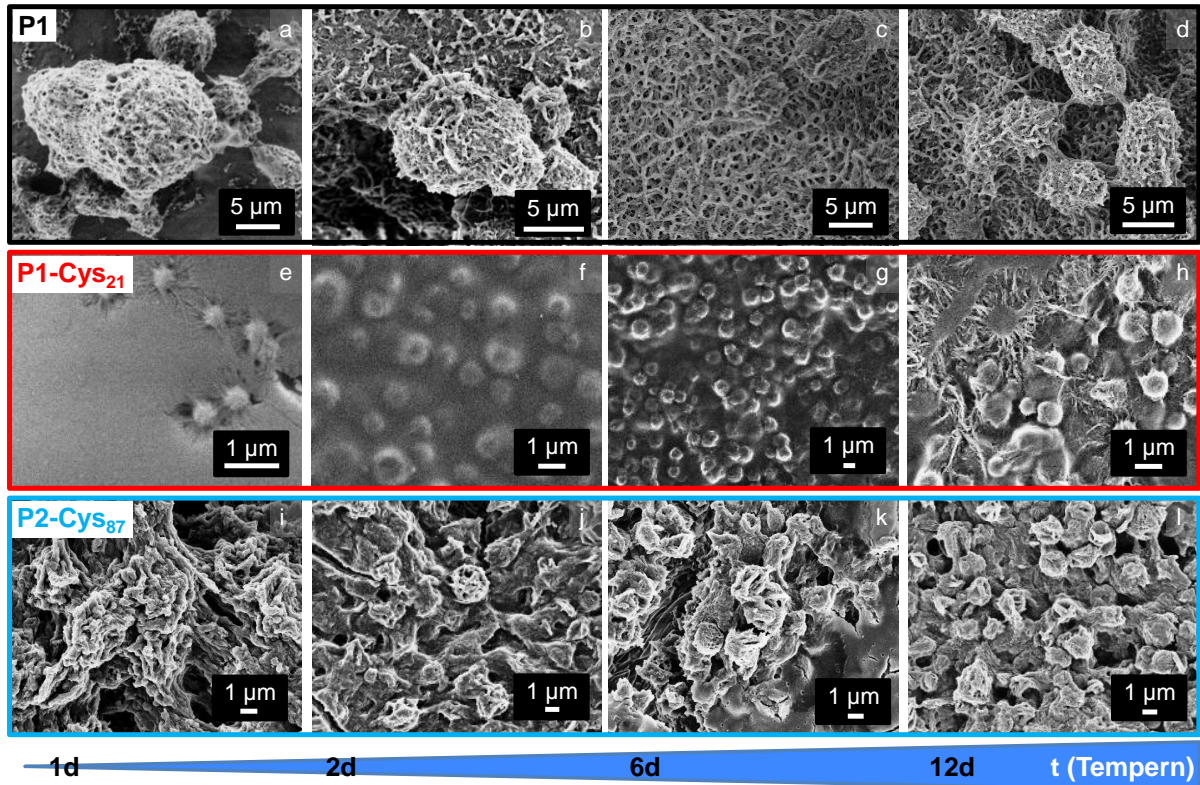


Abbildung 4.12: SEM-Bilder der luftgetrockneten Polymere getempert bei 60 °C für steigende Temperzeiten.

Wie bei kristallinem PiPOx-Homopolymer bestehen die Morphologien der kristallisierten Blockcopolymeren aus sphärischen Gebilden, die hierarchisch aus Nanofasern aufgebaut sind. Jedoch sind die Überstrukturen uneinheitlicher und weniger definiert als beim kristallinen PiPOx. Zudem unterscheiden sich die Morphologien untereinander abhängig vom nicht kristallisierbaren Block. Offensichtlich beeinflusst das unterschiedliche Aggregationsverhalten während der Phasenseparation und die damit resultierende unterschiedliche Einschränkung in der räumlichen Beweglichkeit der Blöcke neben der Kristallisationszeit auch die resultierenden Morphologien.<sup>[147]</sup>

Des Weiteren ändern sich die Morphologien der kristallinen Blockcopolymeren wesentlich mit der Temperzeit. Semikristalline Polymere sind kinetisch gehemmte Systeme im Nicht-Gleichgewichtszustand.<sup>[136]</sup> Durch Tempern in der Nähe der Kristallisationstemperatur sind Polymerketten in der Lage sich umzuordnen hin zu einem thermodynamisch stabileren Zustand; dies kann einhergehen mit signifikanten morphologischen Veränderungen.<sup>[112,135]</sup> In Lösung ist das Bestreben die Grenzflächenenergie zu minimieren eine weitere Triebkraft,

die die Morphologie beeinflusst. Diehl et al.<sup>[139]</sup> führten darauf die Ausbildung der sphärischen Gestalt bei kristallinem PiPOx zurück.

Für P1 wächst mit steigender Temperzeit die Länge und Dicke der kristallinen Nanofasern sowie die Ausprägung der Fasernetzwerkstruktur (Abbildung 4.12 a-d). Die DSC-Ergebnisse weisen darauf hin, dass sich P1 bis Tag 2 in der primären Kristallisation befindet, da die Schmelzenthalpien steil ansteigen und somit signifikante Mengen an amorphem Material kristallisiert werden. Ab Tag 2 bleiben die Schmelzenthalpien auf einem ähnlichen Niveau; dies deutet auf den Start der sekundären Kristallisation hin. In den Übersichtsaufnahmen sind plättchenartige Strukturen mit zweidimensionalen Ausdehnungen von mehreren hundert Mikrometern zu erkennen, die aus einem Fasernetzwerk bestehen (Anhang Abbildung 8.18 b-d). Aus dem Fasernetzwerk heraus scheinen sich sphärische Strukturen zu bilden. Mit der Temperzeit nimmt ihre Anzahl zu, sie werden definierter und einheitlicher in ihrer Größe (5  $\mu\text{m}$  Durchmesser). Zudem wächst der Verknüpfungsgrad der sphärischen Strukturen durch Nanofasern untereinander.

Hingegen zeigt sich für P1-Cys<sub>21</sub> nach einem Tag Tempern eine glatte überwiegend konturlose Struktur (Abbildung 4.12 e), die dem Aussehen des amorphen Polymers entspricht (Anhang, Abbildung 8.16 a). Bei den vereinzelt sichtbaren sphärischen Gebilden, handelt es sich vermutlich um nichtkristalline Vorstufen. Dafür spricht, dass die Probe laut den DSC-Ergebnissen amorph ist. Zudem tritt in der Lösung kein unlöslicher Niederschlag auf, der auf kristallines Material hindeuten würde. Mit fortschreitender Temperzeit entstehen sphärische Strukturen einheitlicher Größe (Durchmesser 0,5 bis 1  $\mu\text{m}$ ). Die Proben weisen verglichen zu den anderen Polymeren glatte Oberflächen und konturlose Bereiche auf, deren Ausprägung mit der Zeit sinkt (Abbildung 4.12 f-h). Die glatten Oberflächen werden durch den vorhandenen amorphen Polymeranteil hervorgerufen, der die Partikel bedeckt. Nach 12 Tagen ist der charakteristische Aufbau der sphärischen Gebilde aus Nanofasern ersichtlich. Folglich gehen die morphologischen Veränderungen in P1-Cys<sub>21</sub> auf die primäre Kristallisation und damit die Abnahme des amorphen Anteils zurück. Zudem ist daran die langsamere Kristallisation von P1-Cys<sub>21</sub> verglichen zu den anderen Polymeren sichtbar.

Bei P2-Cys<sub>87</sub> ändert sich die Morphologie signifikant von Tag 1 zu Tag 2. Dabei wandeln sich 10  $\mu\text{m}$  große, zerklüftete, aus Nanofasern bestehende Strukturen zu unregelmäßigen, kleineren und kompakteren, teilweise sphärischen Gebilden mit Durchmessern von 1 bis 2  $\mu\text{m}$  um, die über Nanofasern miteinander verwachsen sind (für Übersichts-SEM-Bilder siehe Abbildung 8.18 im Anhang). Mit fortschreitender Temperzeit treten lediglich kleinere morphologische Veränderungen auf, bei denen die Strukturen regelmäßiger und definierter



werden. Den DSC-Ergebnissen zufolge ist die primäre Kristallisation bereits nach einem Tag abgeschlossen, da die Schmelzenthalpie bereits an Tag 1 ihren höchsten Wert erreicht hat. Danach bleibt die Schmelzenthalpie auf einem ähnlichen Niveau; somit liegt der größte Teil des amorphen Materials kristallisiert vor. Daher wird der morphologische Wandel wie bei P1 der sekundären Kristallisation zugeschrieben.

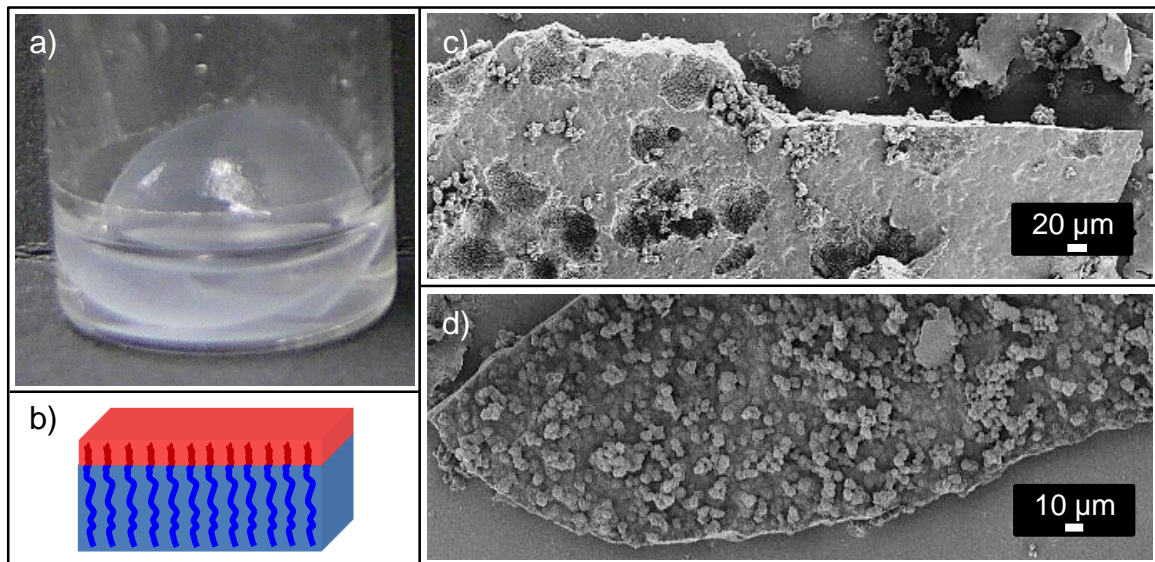


Abbildung 4.13: Kristallisation von P1 an der Luft-Wasser-Grenzfläche: a) Kristalliner Film auf der Wasseroberfläche nach Tempern. b) Vermutliche Anordnung der Polymerketten an der Luft-Wassergrenzfläche vor dem Tempern. Die hydrophoben Butenyl-Seitengruppen der PBOx-Blöcke ragen in die Luft (rot). c, d) SEM Aufnahmen des kristallinen Films: c) zur Luft gerichtete Oberseite, d) zum Wasser gerichtete Unterseite.

Ergänzend sei erwähnt, dass sich beim Tempern der P1-Lösungen transluzente Filme an der Wasser-Luft-Grenzfläche ausbilden (Abbildung 4.13 a), deren Dicke mit steigender Temperzeit wächst. In den anderen Polymer-Lösungen bilden sich hingegen farblose Niederschläge aus. Wie bereits beschrieben, sind die Filme laut DSC und XRD kristallin. Die Kristallisation an der Oberfläche weist darauf hin, dass die hydrophoben Butenyl-Seitengruppen der PBOx-Blöcke bevorzugt zur Oberfläche hin orientiert sind (Abbildung 4.13 b). Diese Annahme unterstützend zeigten Rettler et al., dass die Oberflächenenergie für Poly(2-alkyl-2-oxazolin)e (alkyl  $\geq$  C<sub>3</sub>) in Lösung aufgrund der Ausrichtung der hydrophoben Seitengruppen zur Oberfläche verringert ist.<sup>[148]</sup> Außerdem offenbaren die SEM-Aufnahmen, dass sich die beiden Oberflächen der Filme in ihrer Morphologie unterscheiden (Abbildung 4.13 c, d).

## b) Langzeit-Temper-Experiment: Kristallisationsgrad, Kristallstruktur und Morphologie

Zur vergleichenden Betrachtung der kristallinen Eigenschaften wurden alle Polymere der P1-Reihe, P2-Cys<sub>87</sub> und das Triblockcopolymer T1-Cys<sub>73</sub> für 32 Tage getempert. Alle Polymere sind laut den DSC-, XRD- und SEM-Ergebnissen kristallin (Abbildung 4.14). Außerdem ist davon auszugehen, dass die Polymere aufgrund der langen Temperzeit für die gegebenen Bedingungen ihre maximale Kristallinität besitzen. So zeigte sich bereits in den zeitabhängigen DSC-Messungen in Abschnitt a, dass die Schmelzenthalpien für das am langsamsten kristallisierende Polymer P1-Cys<sub>21</sub> bereits nach 18 Tagen ein Plateau erreicht.

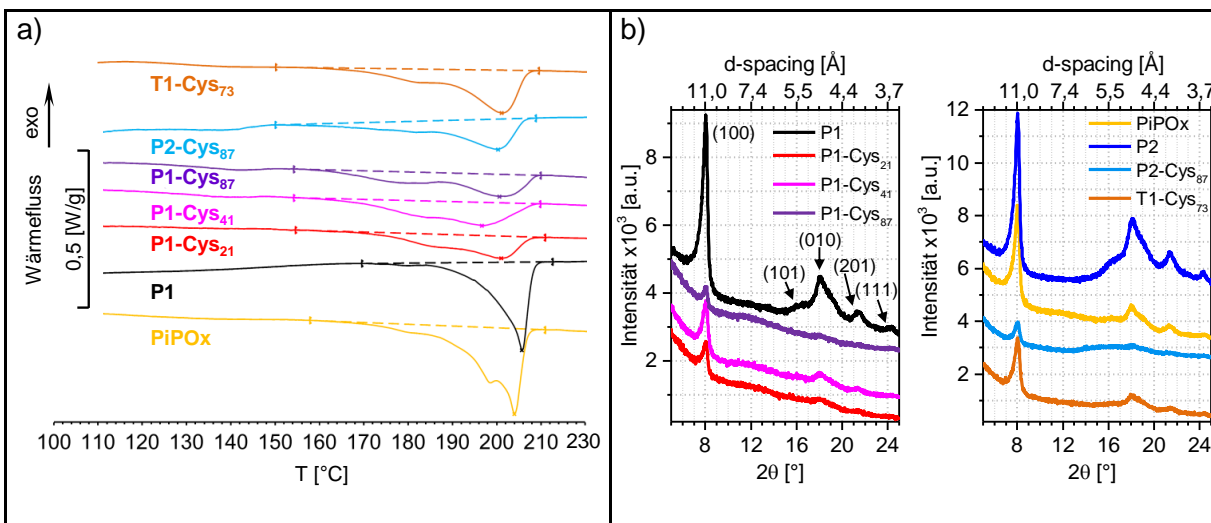


Abbildung 4.14: Langzeit-Temper-Experiment der Polymere für 32 Tage: a) Schmelzpeaks aus DSC-Messungen, 1. Heizkurve, Heizrate 10 °C/min. b) Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Daten in der y-Achse sind verschoben, um Überlappung zu vermeiden. Die unterschiedlichen Peakintensitäten der Polymere rühren daher, dass uneinheitliche Probemengen vermessen wurden. Für eine vergrößerte Ansicht des Winkel-Bereichs von 12° bis 25° siehe Anhang Abbildung 8.17.

Die DSC-Heizkurven aller Polymere weisen breite endotherme Schmelzpeaks zwischen 160 °C bis 210 °C mit Schmelzmaxima um 200 °C auf (Abbildung 4.14 a). Die Breite der Schmelzpeaks deutet auf unterschiedliche Kristallitgrößen und Fehlstellen in den Kristallen hin.

Der Kristallisationsgrad  $x_c$  eines Polymers ergibt sich aus dem Verhältnis seiner Schmelzenthalpie  $\Delta H_m(\text{PiPOx})$  zur Referenz-Schmelzenthalpie eines kristallinen PiPOx-Homopolymers  $\Delta H_{m,0}(\text{PiPOx})$  (Formel 4.1).

$$x_c = \frac{\Delta H_m(\text{PiPOx})}{\Delta H_{m,0}(\text{PiPOx})} \cdot 100\% \quad (4.1)$$



Die PiPOx-Referenz wurde für 36 Tage getempert, um eine hohe Kristallinität zu gewährleisten und ihr Kristallisationsgrad wurde auf 100% festgelegt. Die Schmelzenthalpie  $\Delta H_m(\text{PiPOx})$  bezieht sich auf den jeweiligen PiPOx-Massenanteil im Blockcopolymer, da ausschließlich der PiPOx-Block kristallisiert, wie die nachfolgenden XRD-Ergebnisse zeigen. Die erhaltenen Kristallisationsgrade sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Dabei ist zu beachten, dass es sich um relative Werte handelt, weil der wirkliche Kristallisationsgrad der PiPOx-Referenz unbekannt ist.

Tabelle 4.1: Analytische Daten der Polymer-Proben aus dem Langzeit-Temper-Experiment.

<b>Polymer</b>	<b>T<sub>m</sub></b>	<b><math>\Delta H_m(\text{PiPOx})</math></b>	<b><math>x_c(32d)</math></b>	<b>XRD</b>
	[°C]	[J/g]	[%]	kristallin
PiPOx <sup>a</sup>	204	41	100	✓
P1	208	39	95	✓
P1-Cys <sub>21</sub>	201	25	61	✓
P1-Cys <sub>41</sub>	196	33	80	✓
P1-Cys <sub>87</sub>	200	32	78	✓
P2 <sup>b</sup>	n.b.	n.b.	n.b.	✓
P2-Cys <sub>87</sub>	200	32	78	✓
T1-Cys <sub>73</sub>	201	37	90	✓

<sup>a</sup> n=136, 36d17h getempert. <sup>b</sup> 2d17h getempert. ✓: heißt „ja“

Insgesamt besitzen die Blockcopolymere kleinere Kristallisationsgrade als das PiPOx-Homopolymer. Dies weist auf den Einfluss des zweiten Blocks hin. Die Werte unterscheiden sich abhängig vom hydrophil-hydrophoben Blockverhältnis und der Molmasse.

Das Präblockcopolymer P1 besitzt mit 95% den höchsten Kristallisationsgrad - ein Indiz dafür, dass die bereits beschriebene Blockseparation und damit einhergehende dirigierende Wirkung der hydrophoben PBOx-Blöcke förderlich auf die lokale Aufkonzentrierung und Anordnung der PiPOx-Blöcke im Kristallgitter wirken.

Die funktionalisierten Diblockcopolymere der P1-Reihe – bis auf P1-Cys<sub>21</sub> – und P2-Cys<sub>87</sub> besitzen Kristallisationsgrade um 79%. Der kleinere Kristallisationsgrad verglichen zu P1 spricht dafür, dass die hydrophilen Cys-PBOx-Blöcke die Kristallisation der PiPOx-Blöcke stärker beeinflussen. Durch ihre Hydrophilie sollten sich die Cys-PBOx-Blöcke bevorzugt an der Grenzfläche zwischen Wasser und der phasenseparierten polymerreichen Phase befinden. Darüber hinaus sind vereinzelt Cys-PBOx-Blöcke durch Wechselwirkung mit den PiPOx-Blöcken oder mit intermolekularem Wasser in der polymerreichen Phase denkbar, die die lokale Konzentration von PiPOx verringern oder die dichte Packung zu Kristalliten stören.

Der mit 61% kleinste Kristallisationsgrad von P1-Cys<sub>21</sub> lässt sich zurückführen auf eine unvollständige Blockseparation aufgrund des geringen Funktionalisierungsgrades von P1-Cys<sub>21</sub>, wie bereits bei den zeitabhängigen DSC-Messungen beschrieben wurde. Durch

Wechselwirkung der Cys-PBOx-Blöcke mit den PiPOx-Blöcken ist eine gleichmäßige Packung der PiPOx-Blöcke zu einem Kristallgitter gestört.

T1-Cys<sub>73</sub> besitzt den höchsten Kristallisationsgrad unter den funktionalisierten Polymeren. Verantwortlich dafür zeichnet eine schnellere Kristallisationsgeschwindigkeit aufgrund der 2,4-fach höheren Molmasse gegenüber den restlichen Polymeren. Gestützt wird diese Erklärung durch Untersuchungen von Diehl, nach denen in einer Mischung aus zwei PiPOx-Homopolymeren mit unterschiedlichen Molmassen das höhermolekulare Polymer schneller kristallisiert, da dessen Konzentration in der polymerreichen Phase oberhalb der Trübungstemperatur höher ist.<sup>[19]</sup>

Komplementäre XRD-Messungen bestätigen qualitativ die Kristallinität der Polymere. Zudem liefern die Röntgen-Pulver-Diffraktogramme einen nanoskopischen Einblick in die Kristallstruktur (Abbildung 4.14 b): Unabhängig von der Architektur, vom Blockverhältnis und vom Funktionalisierungsgrad weisen alle Polymere die gleichen Beugungspeaks mit den gleichen Beugungswinkeln wie das kristalline PiPOx-Homopolymer auf. Folglich beeinflussen der neu eingeführte Block und die Funktionalitäten die nanoskopische Kristallstruktur nicht. Zum ersten spricht das Fehlen von neuen Beugungspeaks in den Diffraktogrammen der Blockcopolymeren dafür, dass ausschließlich der PiPOx-Block kristallisiert. Zum zweiten liegt der charakteristische (100) Beugungspeak für alle Polymere beim gleichen Beugungswinkel von  $2\theta = 8^\circ$ . Damit besitzen die parallel zueinander angeordneten Nanobänder (Abbildung 4.10 e), aus denen die Nanofasern aufgebaut sind, entsprechend der Bragg'schen Gleichung (siehe Kap. 2.3, Formel 2.11) einen Abstand von 11 Å. Damit ist der Abstand ebenfalls unbeeinflusst vom zweiten Block. Zum Vergleich ist der Abstand der Nanobänder bei kristallisierten Poly(2-oxazolin)en mit längeren Seitenketten aufgrund der größeren Raumforderung der Seitenketten größer und der (100) Beugungspeak ist entsprechend zu kleineren Werten verschoben.<sup>[137,149]</sup>

Auf den SEM-Bildern aller Polymere sind nach 32 Tagen Tempern verglichen zu kleineren Temperzeiten einheitliche Morphologien sichtbar, die sich je nach hydrophil-hydrophobem Verhältnis der Blöcke in der Größe, Ausprägung und Kompaktheit der sphärischen Überstrukturen unterscheiden (Abbildung 4.15). Die sphärischen Überstrukturen bestehen aus kristallinen Nanofasern und sind je nach Polymer in unterschiedlichem Maße ineinander verwachsen.

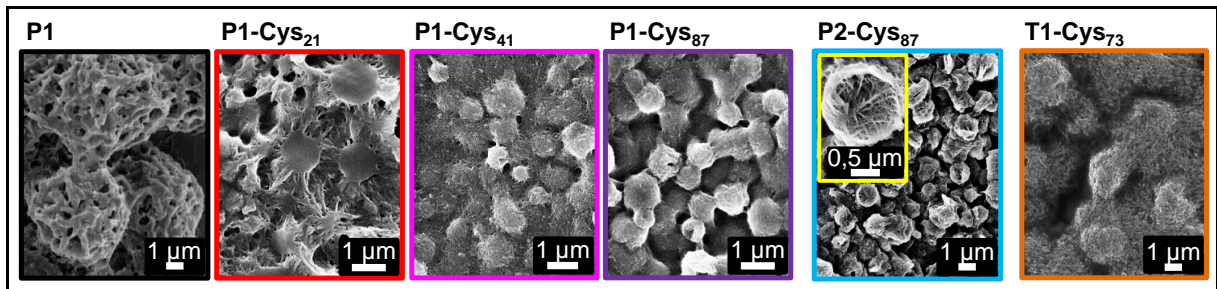


Abbildung 4.15: SEM-Bilder der kristallinen Polymer-Morphologien aus dem Langzeit-Temper-Experiment für 32 Tage (P1 wurde 70 Tage getempert).

Die Größe der sphärischen Gebilde korreliert mit dem hydrophoben Anteil im Polymer. So ist P1 aufgrund seines PBOx-Blocks und der thermoresponsiven Eigenschaften des PiPOx-Blocks bei der Kristallisation doppelt hydrophob und weist mit 5-10 µm Durchmesser die größten sphärischen Gebilde auf. Analog zu den Morphologien bei kleineren Temperzeiten gehen die sphärischen Gebilde aus einem Fasernetzwerk hervor. Darauf folgt T1-Cys<sub>73</sub> mit Größen der sphärischen Gebilde von 3-4 µm (für Übersichts-SEM-Bild siehe Anhang Abbildung 8.19). T1-Cys<sub>73</sub> ist hydrophober als die anderen Aminosäure-funktionalisierten Polymere, da sein PiPOx-Block 2,5 fach länger ist als die PiPOx-Blöcke der anderen Polymere bei ähnlicher Kettenlänge der hydrophilen Cys-PBOx-Blöcke in den Polymeren. Die sphärischen Überstrukturen von P2-Cys<sub>87</sub> sind mit 1-2 µm genauso groß wie die kristallinen Partikel des PiPOx-Homopolymers, das unter gleichen Bedingungen kristallisiert wurde.<sup>[19]</sup> Jedoch ist die Kugelform bei P2-Cys<sub>87</sub> undefinierter und zerklüfteter, vermutlich beeinflusst durch die hydrophilen Cys-PBOx-Blöcke an der Grenzfläche. Im Inneren bestehen die sphärischen Gebilde, wie bei kristallinem PiPOx, aus einem Nanofasernetzwerk. Die funktionalisierten Polymere der P1-Cys<sub>f</sub>-Reihe besitzen die kleinsten sphärischen Gebilde mit Durchmessern von 0,5-1 µm. Dabei beeinflusst der Funktionalisierungsgrad f(Cys) die sphärische Morphologie nicht merklich. Für P1-Cys<sub>21</sub> sind lediglich mehr amorph anmutende Bereiche sichtbar (für Übersichts-SEM-Bild siehe Anhang Abbildung 8.19). Diese Beobachtung ist konsistent zu den DSC-Ergebnissen, nach denen P1-Cys<sub>21</sub> den geringsten Kristallisationsgrad aufweist.

Als Nebenaspekt sei erwähnt, dass die kristalline Morphologie von geschütztem P1-Boc-Cys<sub>21</sub> der kristallinen Morphologie seines Präblockcopolymer P1 in Größe und Form der sphärischen Gebilde gleicht (Abbildung 8.20). Bei beiden Polymeren ist der zweite Block hydrophob. Nach der Entschützung sind die Funktionalitäten hydrophil und die sphärischen Gebilde der kristallisierten Polymere P1-Cys<sub>f</sub> sind wesentlich kleiner – ein Indiz dafür, dass durch die hydrophilen Gruppen im Block kleinere Aggregate stabilisiert werden können.

Außerdem scheinen die Blockeigenschaften die Oberflächenbeschaffenheit der Morphologien zu beeinflussen. Kristallines P1 mit seinem hydrophoben PBO<sub>x</sub>-Block besitzt eine ausgeprägte poröse Oberfläche. Die anderen Polymere, bei denen der 2. Block durch die Aminosäure-Funktionalisierung hydrophil ist, besitzen kompakte Oberflächen.

c) Fazit

Zusammenfassend kristallisieren alle Blockcopolymere und bilden hierarchische Überstrukturen aus. Damit erfüllen die Polymere die Grundvoraussetzung, um für die Komposit-Herstellung mittels polymervermittelter Strukturbildung genutzt zu werden. Die Kristallisation erfolgt ausschließlich durch den PiPO<sub>x</sub>-Block. Der zweite Block beeinflusst abhängig vom hydrophil-hydrophoben Blockverhältnis und damit einhergehend vom Aggregationsverhalten in Wasser sowohl die Kristallisationszeit, den Kristallisationsgrad als auch die Morphologie. Jedoch besitzt der zweite Block keinen Einfluss auf die nanoskopische Kristallstruktur.

## 5 Bioinspirierte Kompositmaterialien

In der Natur findet sich eine Fülle an strukturgebenden Kompositmaterialien mit bemerkenswerten mechanischen Eigenschaften. Biomaterialien wie Knochen, Muschelschalen oder Zahnschmelz zeichnen sich dadurch aus, dass sie sowohl steif und fest als auch zäh sind. Sie vereinen somit die gegensätzlichen Eigenschaften ihrer Komponenten in sich. Bei solchen Mineral-Polymer-Kompositen werden die Eigenschaften dadurch kombiniert, dass steife aber spröde, geordnete anorganische Partikel über eine zähe aber nachgiebige organische Phase miteinander verbunden sind.<sup>[4,150-152]</sup> Die organische Phase besteht zumeist aus Polymeren mit amphiphilen Eigenschaften und wirkt als eine Art Kleber, der definierte Grenzflächen zwischen den anorganischen Komponenten schafft.<sup>[33,153,154]</sup>

Aufgrund ihres Aufbaus ordnet man diese Biomaterialien den Nanokompositen zu. Ausschlaggebend dafür ist, dass ihre strukturellen Komponenten wenigstens in einer ihrer Dimensionen in der Größenordnung von 1 bis 100 Nanometern vorliegen.<sup>[79,155]</sup> Diese Nanostrukturierung wirkt sich unter anderem vorteilhaft auf die Festigkeit der anorganischen Partikel aus. Im Vergleich zu herkömmlichen Mineralien, deren Festigkeit durch Fehlstellen in der Struktur bestimmt wird, erreichen Mineralpartikel mit Nanometer-Dimensionen ihre theoretische Festigkeit aus den Bindungskräften des Kristallgitters. Fehlstellen besitzen in diesen Dimensionen einen vernachlässigbaren Einfluss.<sup>[156]</sup>

Nicht zuletzt spielt die hierarchische Strukturierung dieser Biomaterialien auf mehreren Ebenen eine entscheidende Rolle für ihre mechanischen Eigenschaften. So trägt sie dazu bei, die Verformungsenergie von Stößen auf die verschiedenen Ebenen zu verteilen, dadurch die lokale Belastung zu minimieren und die Bruchfortpflanzung zu erschweren.<sup>[150,157-159]</sup>

Ausgehend von diesen Aufbauprinzipien stellt dieser Abschnitt zwei Grundkonzepte für die Herstellung bioinspirierter Kompositmaterialien vor. Darin sollen sich folgende Schlüsselprinzipien des Aufbaus natürlicher Komposite widerspiegeln:

- a) Kombination anorganischer und organischer Komponenten
- b) Verkleben anorganischer Partikel mithilfe von Polymeren
- c) Hierarchische Strukturierung des Kompositmaterials

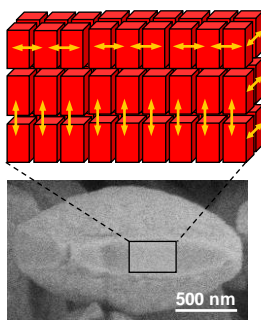
Für die Herstellung der Kompositmaterialien wurden zwei verschiedene Herangehensweisen gewählt, die sich in der Art der hierarchischen Strukturbildung unterscheiden.

In der ersten Herangehensweise, nachfolgend **Konzept 1** genannt, erfolgt die Strukturbildung durch die anorganische Komponente auf zwei hierarchischen Ebenen

(Abbildung 5.1). Mesokristalle bilden dabei die erste hierarchische Ebene, da sie aus einer Überstruktur angeordneter Nanopartikel bestehen (zur Definition von Mesokristallen siehe Kap. 8.5). Zum Aufbau der zweiten hierarchischen Ebene sollen die Mesokristalle in einer wässrigen Polymerlösung ausgerichtet werden. Mit Verdampfen des Lösungsmittels soll deren Ordnung „eingefroren“ werden und das Kompositmaterial entstehen. Das Modellsystem in dieser Arbeit setzt sich zusammen aus Kupferoxalat-Mesokristallen und funktionalisierten Poly(2-oxazolin)en (siehe Kap. 3.2). Die Wahl von Kupferoxalat-Mesokristallen als strukturgebende Komponente liegt in ihrer guten Zugänglichkeit begründet. Im Gegensatz zu anderen Mesokristallen wie Calciumcarbonat<sup>[160]</sup> oder Zinkoxid<sup>[161]</sup> lässt sich Kupferoxalat in relativ kurzer Zeit im Gramm-Maßstab in hohen Ausbeuten synthetisieren<sup>[162,163]</sup> (siehe Kap. 7.7).

### 1. Hierarchische Ebene

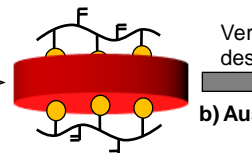
nm



Mesokristall (CuC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

+ amphiphiles Polymer

a) Wechselwirkung



● = funktionelle Gruppe, z.B. NH<sub>2</sub> oder COOH

F = Doppelbindung

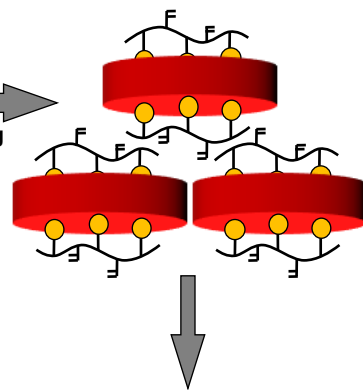
■ = Mesokristall

Verdampfen des LMs

b) Ausrichtung

### 2. Hierarchische Ebene

µm



mm

**Komposit**

Abbildung 5.1: Herstellungskonzept für anorganisch strukturierte Kompositmaterialien (**Konzept 1**).

In der zweiten Herangehensweise (**Konzept 2**) erfolgt die Strukturbildung über die organische Komponente (Abbildung 5.2). Dabei wird ausgenutzt, dass Poly(2-isopropyl-2-oxazolin) während des Kristallisationsprozesses in wässriger Lösung hierarchische Strukturen durch Selbstorganisation ausbildet<sup>[164]</sup> (siehe Kap. 4.2). Diese Strukturen bestehen aus Nanofasern, die zu Mikrometer-großen kugelförmigen Partikeln aggregieren können.<sup>[138]</sup> Als Modellsystem dienen Laponit-Nanopartikel und funktionalisierte PBOx-block-PiPOx Polymere (siehe Kap. 3.2). Im Gegensatz zu Mesokristallen besitzen Laponit-Nanopartikel keine Unterstruktur.

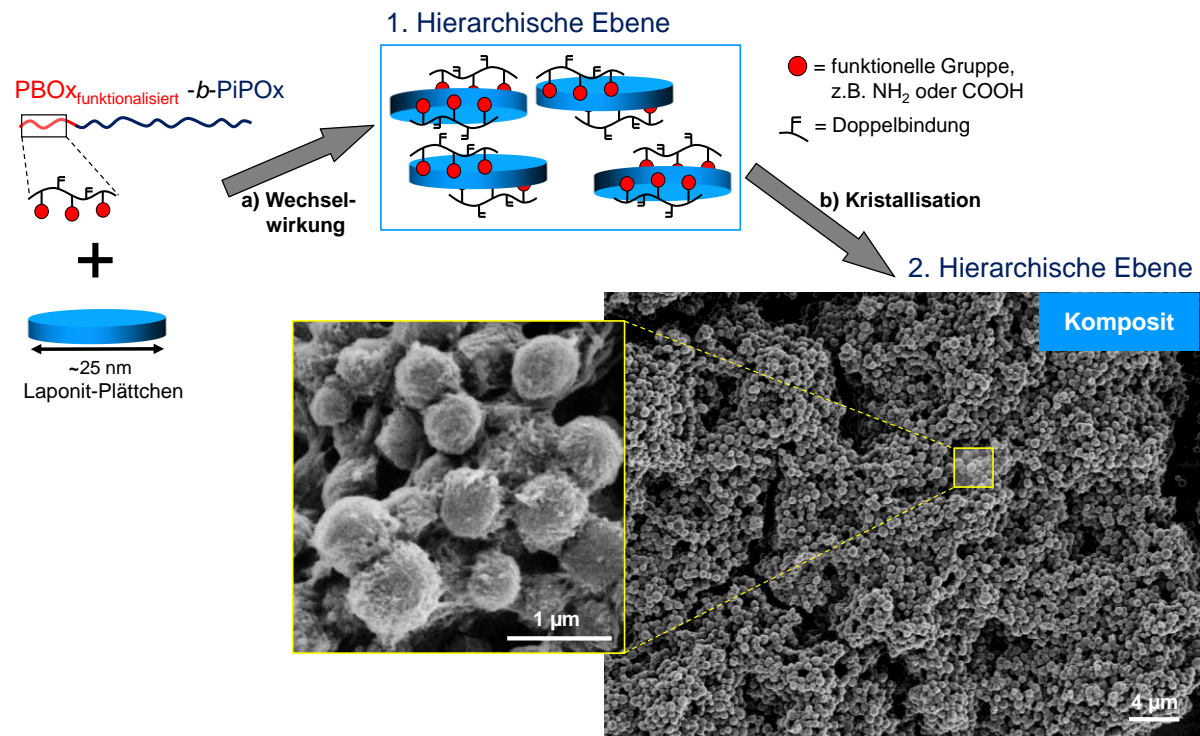


Abbildung 5.2: Herstellungskonzept für organisch strukturierte Kompositmaterialien (**Konzept 2**).

Laponit ist ein synthetisches Schichtsilikat der empirischen Formel  $\text{Na}^{+0.7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-0.7}$ , das industriell vielseitig eingesetzt wird.<sup>[165,166]</sup> Wie das natürliche Tonmineral Hektorit weist Laponit eine Dreischichtstruktur auf. Diese setzt sich zusammen aus zwei Siliziumoxid Tetraederschichten und einer zwischengelagerten Schicht aus Magnesiumoxid-Oktaedern (Abbildung 5.3 rechts). Eine detaillierte Beschreibung der Laponit-Struktur geben u.a. Ruzicka und Zaccarelli.<sup>[167]</sup> Laponit lässt sich in Wasser dispergieren. Bei ausreichender Verdünnung liegen scheibenförmige Laponit-Nanokristalle einheitlicher Größe vor.<sup>[168]</sup> Diese Nanokristalle besitzen negativ geladene Kristalloberflächen während ihre Kanten positiv geladen sind<sup>[169]</sup> (Abbildung 5.3 links). Aufgrund ihrer Ladung und ihrer kleinen Abmessungen (Dicke  $\cong 1$  nm, Durchmesser  $\cong 25$  nm) eignen sich die Laponit-Nanokristalle als Modell-Partikel für das zuvor beschriebene Konzept: die Oberflächenladungen gestatten Wechselwirkung mit den funktionalisierten PBOx-Blöcken über elektrostatische Wechselwirkungen.



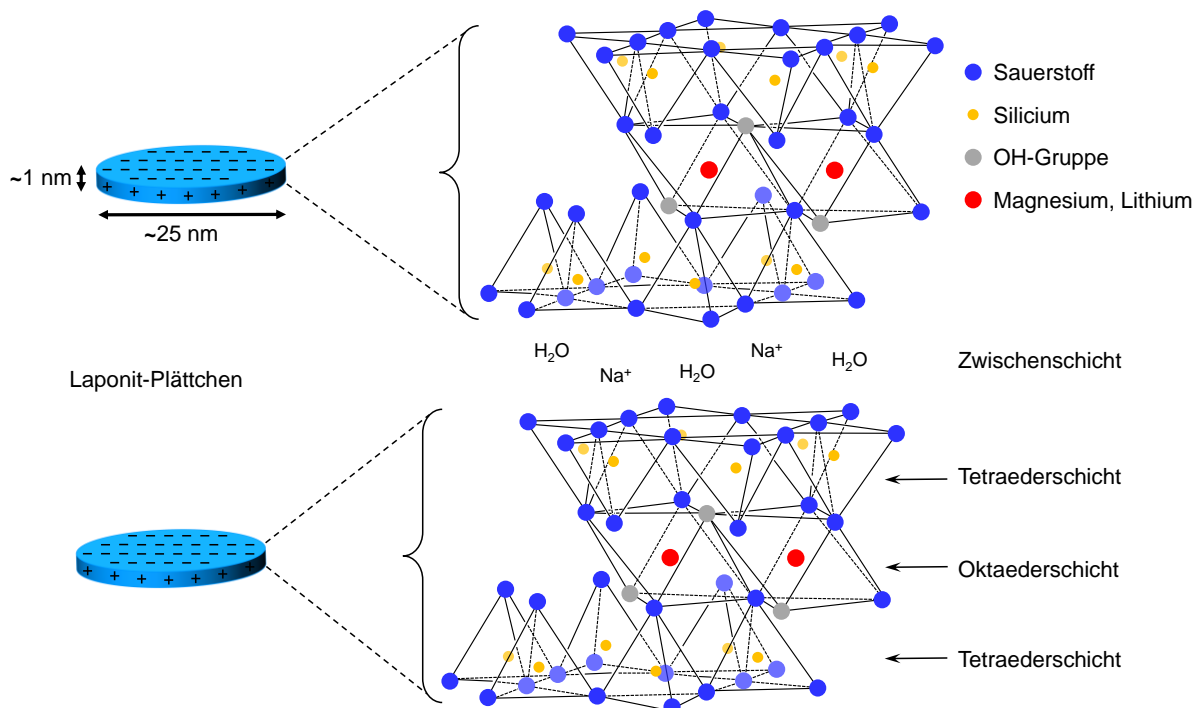


Abbildung 5.3: Schematische Struktur von Laponit-Nanokristallen (links) und kristallographische Struktur von Laponit (rechts). Copyright © 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved. Partially adapted with permission from N. Vigier et al., *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2008, 72, 780.<sup>[170]</sup>

Die folgenden Kapitel zeigen, inwiefern sich die vorgeschlagenen Konzepte umsetzen lassen und beleuchten die Struktur-Prozess-Eigenschaftsbeziehungen dahinter. Nach einer Diskussion der Klebewirkung einiger funktionalisierter Polymere auf Kupferoxalat im Kapitel 5.1, beschäftigt sich Kapitel 5.2 mit der praktischen Umsetzung von **Konzept 1**. Kapitel 5.3 beschreibt die Wechselwirkung von funktionalisierten Poly-(2-oxazolin)-Blockcopolymeren mit Laponit-Nanokristallen und das thermoresponsive Verhalten der Dispersionen. Auf dieser Grundlage geht schließlich Kapitel 5.4 auf die Umsetzung von **Konzept 2** ein.

## 5.1 Wechselwirkung der Kupferoxalat-Partikel mit den Klebeeinheiten der Polymermatrix

In natürlichen Kompositmaterialien spielt die Anbindung der organischen Komponente an die anorganischen Partikel eine wichtige Rolle. Dabei reichen die möglichen Bindungen von nicht-kovalenten schwachen Van-der-Waals-Kräften und Wasserstoffbrückenbindungen über elektrostatische Wechselwirkungen und koordinative Bindungen hin zu starken kovalenten Bindungen.<sup>[33,171]</sup>

Zur Umsetzung von Konzept 1 wurden Kupferoxalat-Mesokristalle als anorganische strukturgebende Komponente genutzt. Laut Jongen et al. besitzen die Kristallite, aus denen



die Mesokristalle bestehen, zwei leicht negativ geladene hydrophile Oberflächen ( $\alpha$ -Flächen) und vier neutrale hydrophobe Flächen ( $\varepsilon$ -Flächen) (Abbildung 5.4).<sup>[162]</sup> Die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen sind oktaedrisch durch die Sauerstoff-Atome der zweizähligen Oxalat-Liganden koordiniert.<sup>[172]</sup> Dementsprechend wurden amino-funktionalisierte Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin)e als organische Komponente gewählt, die mittels elektrostatischer Wechselwirkungen über ihre positiv geladenen Seitengruppen an den negativ geladenen  $\alpha$ -Flächen adsorbieren sollten. Bei den Klebeeinheiten handelt es sich um Aminogruppen aus 2-Aminoethanthiol bzw. Cystein gebunden an PBOx. Da die Funktionalitäten über N-, O- und S-Atome als potentielle Liganden verfügen, besteht außerdem die Möglichkeit einer koordinativen Bindung der organischen Komponente an die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen. Dabei lässt sich nicht unterscheiden, welche Bindungsart tatsächlich im Komposit vorhanden ist.<sup>[173-175]</sup>

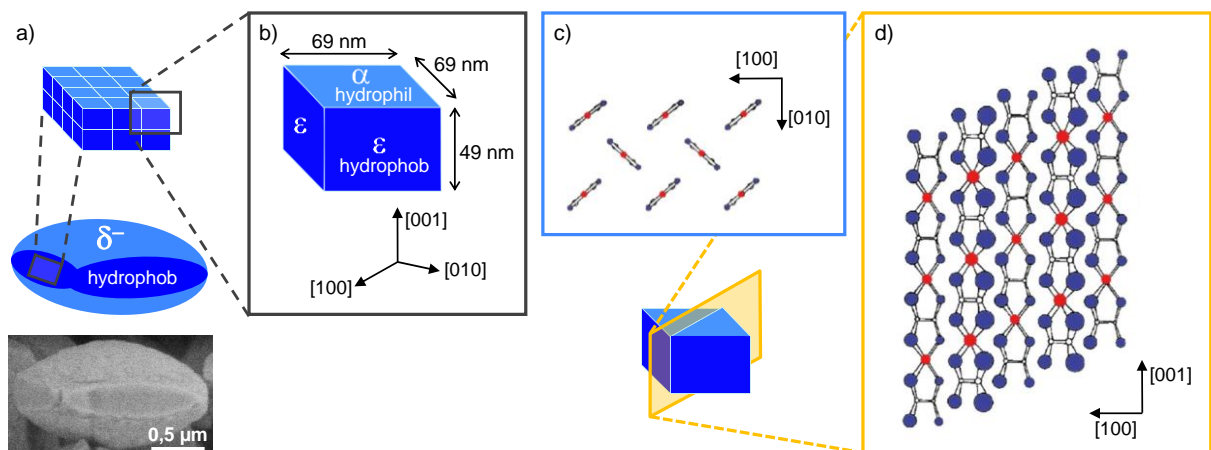


Abbildung 5.4: Aufbau von Kupfer(II)oxalat Mesokristallen über mehrere Größenordnungen: a) Kissenförmige Morphologie des  $\mu\text{m}$ -großen Mesokristalls aufgebaut aus Nanokristalliten. Zwei Oberflächen sind leicht negativ geladenen ( $\delta^-$ ). b) Dimensionen und Oberflächeneigenschaften eines Nanokristallits. c) Kristall-Struktur der  $\alpha$ -Flächen; Sicht entlang der [001] Achse. d) Anordnung der Nanobänder in den  $\varepsilon$ -Flächen; Sicht entlang der [010] Achse (rot =  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion, blau = O-Atom, weiß = C-Atom). c,d) Copyright © 1984 Wiley. Adapted with permission from H. Fichtner-Schmittler, Crystal Research and Technology 1984, 19, 1225.<sup>[172]</sup>

Zum Herstellen der Komposite wurden zwei verschiedene Präparationsverfahren genutzt. Dabei wurde untersucht, wie viel der eingesetzten Homo- und Blockcopolymeren (Tabelle 5.1) sich in den Kompositen wiederfinden lässt. Beide Präparationsverfahren beinhalteten das Suspendieren von Kupferoxalat in angesäuerten Polymerlösungen und das Entfernen von nicht adsorbiertem Polymer durch dreimaliges Waschen mit Wasser und Zentrifugieren. Dabei diente das Ansäuern dazu, die Aminogruppen der Seitenfunktionalitäten in ihren positiv geladenen Zustand zu überführen. Das für **W-C1**, **W-C2** eingesetzte Präparationsverfahren enthielt einen weiteren Zwischenschritt vor dem Waschprozess. Darin

wurde das Lösungsmittel abgedampft und die entstandenen Kompositfilme vor dem Waschprozess pulverisiert.

Der Polymergehalt in den Kompositen (Tabelle 5.1) wurde gravimetrisch ( $w_g$ ) und elementaranalytisch ( $w_e$ ) nach folgenden Formeln bestimmt:

$$w_g = \left( 1 - \frac{m_{\text{Einwaage Kupferoxalat}}}{m_{\text{Komposit}}} \right) \cdot 100\% \quad (5.1)$$

$$w_e = \left( \frac{w_e(\text{C-CuOxalat}) - w_e(\text{C-Komposit})}{w_e(\text{C-CuOxalat}) - w_e(\text{C-Polymer})} \right) \cdot 100\% \quad (5.2)$$

Dabei ist  $w_e(\text{C-Stoff})$  in Formel 5.2 der elementaranalytisch ermittelte Kohlenstoffgehalt im untersuchten Stoff. Diese Berechnungsverfahren setzen voraus, dass während der Präparation keine Substanz verloren geht (für  $w_g$ ) bzw. dass sich die chemische Zusammensetzung der einzelnen Komponenten nicht ändert (für  $w_e$  und  $w_g$ ). Die Wiederfindung liegt bei fast allen Proben (außer **W-C5**) über 90 Gew.-%. Aufgrund des gewählten Präparationsverfahrens ist ein kleiner Substanzverlust unvermeidlich.

Die Werte in Tabelle 5.1 zeigen, dass der Polymergehalt in den Proben von mehreren Faktoren abhängt. Generell bestehen die Proben nur zu einem geringen Anteil aus Polymer. Wie in natürlichen Kompositen<sup>[151]</sup> stellt der anorganische Teil somit die Hauptkomponente dar. Dieser Befund lässt sich u. a. damit erklären, dass die  $\mu\text{m}$ -großen Kupferoxalat-Mesokristalle eine im Vergleich zu Nanokristallen kleinere spezifische Oberfläche von  $1,54 \text{ m}^2/\text{g}$  besitzen.<sup>[162]</sup> Somit ist ihre Bedeckungskapazität viel geringer als die von Nanokristallen.

Tabelle 5.1: Polymergehalte in Kupferoxalat-Kompositen.

Probe	Polymer		Polymergehalt im Komposit		Wiederfindung Material <sup>e</sup> [Gew.-%]	
	Bezeichnung	$f_P$ <sup>a</sup> [mol%]	$w_0$ <sup>b</sup> [Gew.-%]	$w_g$ <sup>c</sup> [Gew.-%]		$w_e$ <sup>d</sup> [Gew.-%]
<b>W-C1</b> <sup>f</sup>	H1-Cys <sub>95</sub>	95	24	8	14	95
<b>W-C2</b> <sup>f</sup>	H2-Amet <sub>45</sub>	45	24	10	11	97
<b>W-C3</b>	H1-Cys <sub>95</sub>	95	50	2	4	92
<b>W-C4</b>	H2-Amet <sub>45</sub>	45	50	(17) <sup>g</sup>	(19) <sup>g</sup>	91
<b>W-C5</b>	P2-Cys <sub>87</sub>	9	50	- <sup>h</sup>	0	85
<b>W-C6</b>	P5-Cys <sub>75</sub>	11	50	0	0	96

<sup>a</sup> Funktionalisierungsgrad bezüglich Polymer. <sup>b</sup> in der Ausgangsmischung. <sup>c</sup> gravimetrisch bestimmt; nach Formel 5.1. <sup>d</sup> elementaranalytisch bestimmt; nach Formel 5.2. <sup>e</sup> gravimetrisch bestimmt; Material = Material aus Waschlösung + Material aus Rückstand. <sup>f</sup> Untersuchung zuvor hergestellter, getrockneter Kompositfilme. Für W-C1 wurde Komposit K2, für W-C2 wurde Komposit K7 genutzt. (siehe Kap. 7.8.1, 7.9.1). <sup>g</sup> herausgewaschenes, gefriergetrocknetes Polymer ist bläulich gefärbt. <sup>h</sup> nicht diskutiert, da zu großer Substanzverlust bei Präparation.

Zunächst sollen die Proben diskutiert werden, in denen Cystein-funktionalisierte Polymere verwendet wurden (**W-C1**, **W-C3**, **W-C5**, **W-C6**). Zum einen beeinflusst das gewählte Präparationsverfahren den Polymergehalt beträchtlich. Dies zeigt sich deutlich beim Vergleich der Proben **W-C1** und **W-C3**, bei denen **H1-Cys95** als organische Komponente dient. Obwohl der Ausgangsgehalt an Polymer bei **W-C1** mit 24 Gew.-% halb so groß ist wie bei **W-C3**, weist **W-C1** nach der Waschprozedur mit 14 Gew.-% einen um mehr als dreifach höheren Polymergehalt auf. Offensichtlich ermöglicht das Verfahren, in dem das Lösungsmittel zwischenzeitlich entfernt wird, dass eine größere Menge vom Polymer **H1-Cys95** im Komposit verbleibt. Eine mögliche Ursache dafür lässt sich im Adsorptionsprozess selbst finden. Dabei handelt es sich um einen dynamischen Gleichgewichtsprozess, in dem Adsorption und Desorption miteinander konkurrieren.<sup>[176]</sup> Beim Verdampfen des Lösungsmittels erhöht sich die Polymerkonzentration und damit die Wahrscheinlichkeit, dass die Klebeeinheiten an der Kupferoxalat-Oberfläche binden.

Ein weiterer Faktor stellt der Funktionalisierungsgrad  $f_P$  der Polymere dar. So ist in den Proben **W-C5** und **W-C6** im Vergleich zu **W-C3** nach dem Waschprozess elementaranalytisch kein Polymer nachweisbar. Für **W-C5** und **W-C6** wurden Blockcopolymere mit einem Funktionalisierungsgrad von 9 mol% bzw. 11 mol% eingesetzt, wohingegen das Homopolymer aus **W-C3** einen Funktionalisierungsgrad von 95 mol% besitzt. Ein hoher Funktionalisierungsgrad begünstigt somit offensichtlich die Adsorption, da mehr Funktionalitäten verfügbar sind, die kumulativ mit der Kupferoxalat-Oberfläche wechselwirken können. Möglicherweise beeinflusst der Aufbau der Blockcopolymere das Adsorptionsverhalten zusätzlich negativ. Sie bestehen aus zwei wasserlöslichen Blöcken unterschiedlicher chemischer Natur, einem kurzkettigen Polyelektrolyt-Block mit Amino-Einheiten und einem längerkettigen Block aus PiPOx in **P2-Cys87** bzw. PEOx in **P5-Cys75**. Die Polymere wechselwirken über ihren kurzkettigen Polyelektrolyt-Block mit der Partikeloberfläche, während der längerkettige nichtbindende Block sich in das Lösungsmittel erstreckt und somit die Oberfläche für weitere Polymerketten blockiert.<sup>[46]</sup> Diese Vorstellung beruht darauf, dass die Partikeloberfläche zu einem hohen Grad durch die Polyelektrolyt-Blöcke bedeckt ist und entsprechend die langen Blöcke in enger Nachbarschaft ins Wasser ragen. Eine obere Abschätzung für eine monolagige Bedeckung der Partikeloberfläche, die sich aus der spezifischen Oberfläche des Kupferoxalats ( $1,54 \text{ m}^2/\text{g}$ ) bezogen auf die Fläche, die ein Kleblock entsprechend seiner Konturlänge zum Quadrat maximal einnimmt, unterstützt diese Annahme: Daraus ergibt sich, dass für eine vollständige

Monolagenbedeckung der Partikeloberfläche weniger als 4 Gew.-% des eingesetzten Polymers ausreichen.

Die gravimetrisch bestimmten Polymergehalte  $w_g$  zeigen die zuvor beschriebenen Tendenzen ebenfalls. Für **W-C5** wurde der Polymergehalt nicht berechnet, da aufgrund eines zu niedrigen Wiederfindungsgrads von 85% die Voraussetzung zur Anwendung der Formel 5.1 nicht gegeben ist.

Die Proben **W-C2** und **W-C4**, für die amino-funktionalisiertes PBOx als organische Komponente genutzt wurde, weisen eine andere Abhängigkeit als **W-C1** und **W-C3** auf. In diesem Fall findet sich der größere Polymeranteil in der Probe **W-C4**, die ohne den Zwischenschritt präpariert wurde. Zudem ist der Rückstand (gefriergetrocknetes Polymer) aus der Waschlösung von **W-C4** leicht bläulich gefärbt. Die Blaufärbung weist darauf hin, dass  $\text{Cu}^{2+}$  teilweise aus Kupferoxalat herausgewaschen wurde. Somit sind die berechneten Polymergehalte für **W-C4** nicht aussagekräftig. Wie schon erwähnt, können die Seitenfunktionalitäten über ihre Heteroatome als mehrzählige Chelatliganden wirken. Mit H2-Amet<sub>45</sub> als Polymerliganden bilden sich dann zweifach positiv geladene Komplexe (Abbildung 5.5), die aufgrund ihrer Ladung wasserlöslich sind. Generell bilden Polymerliganden mit Metallionen stabilere Komplexe aus als ihre niedermolekularen Analoga.<sup>[177,178]</sup> Über die größere Stabilität lässt sich auch begründen, dass Oxalat-Liganden teilweise durch Polymerliganden verdrängt und so  $\text{Cu}^{2+}$  aus der festen Phase in die wässrige Phase überführt wurde. Mit H1-Cys<sub>95</sub> hingegen bilden sich aufgrund der negativ geladenen Carboxylat-Gruppen bevorzugt neutrale Komplexe aus<sup>[179]</sup> (Abbildung 5.5). Daher sind die gebildeten Komplexe schwerlöslich und  $\text{Cu}^{2+}$  verbleibt in der festen Phase.

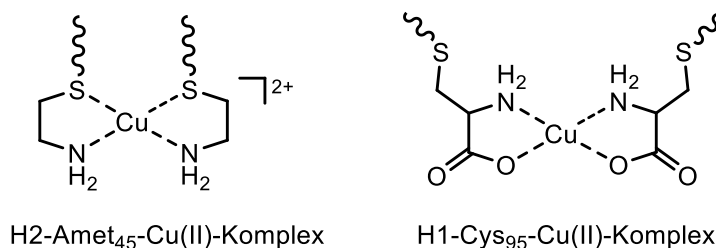


Abbildung 5.5: Mögliche Strukturen bei Komplexbildung von  $\text{Cu}^{2+}$  durch die Seitenfunktionalitäten der Polymere.

Für **W-C4** bleibt, wie bei den anderen Proben, ein hellbläulicher Feststoff ( $\text{CuC}_2\text{O}_4$ ) nach der Präparation erhalten. Das spricht dafür, dass die Kupferoxalat-Mesokristalle nicht zerstört, sondern nur  $\text{Cu}^{2+}$  aus der Grenzschicht herausgelöst wurde. Diese Vermutung erhärtet sich durch ein Vergleichsexperiment, bei dem Kupferoxalat in einer Poly(ethylenimin)-Lösung (PEI) suspendiert wurde. PEI ist dafür bekannt mit  $\text{Cu}^{2+}$  über seine Aminogruppen sehr

stabile Chelatkomplexe zu bilden.<sup>[180]</sup> Das hellblaue Kupferoxalat-Pulver löste sich komplett auf und es bildete sich eine intensiv dunkelblau gefärbte Lösung (Färbung wie beim Tetramminkupfer(II)-Komplex.<sup>[178]</sup>) Im SEM fanden sich keine Kupferoxalat-Partikel mehr (Anhang, Abbildung 8.23 a). Mit H2-Amet<sub>45</sub> bzw. H1-Cys<sub>95</sub> bleibt die charakteristische kissenförmige Struktur der Mesokristalle hingegen erhalten (siehe Kap. 5.2.2, Abbildung 5.6).

Um einen definierten Polymergehalt im Komposit sicherzustellen, wurden demzufolge die Kupferoxalat-Komposite (Kap 5.2.1) durch Suspendieren des Kupferoxalats in einer Polymer-Lösung und anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels hergestellt.

## 5.2 Strukturbildung über die anorganische Komponente

Strukturgebende Bausteine eingebettet in eine Matrix stellen ein grundlegendes Aufbauprinzip dar, das sich allgegenwärtig in der Natur findet, insbesondere in der extrazellulären Matrix eines Organismus. Dieses Prinzip tritt auch in vielen synthetischen Kompositen auf, allerdings bei weitem nicht so komplex.<sup>[79,181]</sup>

Auf der Suche nach effizienten Hochleistungsmaterialien sind Komposite in den letzten Jahren in den Fokus der Materialwissenschaften gerückt. Als Leichtbaumaterialien besitzen sie z. B. eine größere spezifische Festigkeit (Festigkeits-Gewichtsverhältnis) als Metalle. Außerdem weisen sie eine größere Zähigkeit als keramische Materialien auf.<sup>[182]</sup> Dennoch bleiben die synthetischen Komposite mit ihren einfachen Nano- und Mikrostrukturen noch weit hinter den physikalischen und chemischen Eigenschaften natürlicher Materialien zurück. Den Schlüssel zu deren exzellenten Eigenschaften bildet ihre mehrere Größenordnungen überspannende ausgefeilte hierarchische Strukturierung, die sich im Laufe der Evolution entwickelt hat. Sie beruht auf komplizierten Selbstorganisationsprozessen, deren Mechanismen größtenteils noch nicht verstanden sind.<sup>[4,9,103,150]</sup>

Die bioinspirierten Ansätze verfolgen daher alternative Wege hin zu hierarchisch strukturierten Kompositen. In der Literatur finden sich mannigfaltige Beispiele bioinspirierter Komposite, die mithilfe unterschiedlichster Ansätze hergestellt wurden.<sup>[6,9,13]</sup>

Im Bereich der Komposite, die über die anorganische Komponente strukturiert sind, werden meist Materialien mit einfachen schichtartigen Strukturen beschrieben.<sup>[183-185]</sup> Der Aspekt der Hierarchie wird nur in sehr wenigen Beispielen berücksichtigt. Diese beruhen ausschließlich auf „bottom-up“-Ansätzen. Einen theoretischen Ansatz zu Perlmutter-inspirierten hierarchischen Strukturen durch Selbstorganisation von Blockcopolymeren und polymerbeschichteten Nanopartikeln eingebettet zwischen parallelen Plättchen stellen Xu et

al. vor.<sup>[186]</sup> Praktisch beschreiben z. B. Oaki und Imai ein Verfahren hin zu einer hierarchischen Strukturbildung über mehrere Größenordnungen durch einen polymervermittelten Kristallisationsprozess. Allerdings lässt sich dabei die erhaltene Strukturierung nicht aus Vorhersagen verstehen.<sup>[187,188]</sup> Des Weiteren gibt es zwei ähnliche Ansätze für kontrolliert strukturierte Komposite, in denen die Polymerphase – als Hauptkomponente – durch anorganische Partikel hierarchisch verstärkt ist. Bei Libanori et al. bilden Laponit-Nano- und Aluminiumoxid-Mikroplättchen die verstärkenden Elemente.<sup>[189]</sup> Erb et al. nutzen mit superparamagnetischen Nanopartikeln beschichtete Mikroplättchen. Dies macht eine gezielte lokale Orientierung der Partikel durch magnetische Felder möglich.<sup>[182]</sup>

Die folgenden Unterkapitel beschäftigen sich ausgehend von **Konzept 1** mit einem alternativen „bottom-up“-Ansatz zur Herstellung eines Komposits mit zwei hierarchischen Ebenen, in dem Mesokristalle – als Hauptkomponente und Verstärkung – die Grundeinheiten und strukturbestimmenden Elemente bilden.

### 5.2.1 Wahl der Komponenten und Versuchsbedingungen für das Kupferoxalat-Polymer-System

Analog zum anorganischen Teil mineralischer Komposite der Natur<sup>[2]</sup> stellen die als Verstärkung wirkenden Kupferoxalat-Partikel in den hergestellten Kompositen die Hauptkomponente.

Ähnlich einem von Walther et al. vorgestellten Konzept<sup>[185]</sup> bilden in dem hier beschriebenen Ansatz polymerbeschichtete Partikel (sog. anorganisch-organische Hybrid-Partikel) die Grundbausteine. Damit vereinen bereits diese Grundbausteine die Vorteile ihrer weichen und harten Komponenten in sich,<sup>[185]</sup> im Gegensatz z. B. zur sequenziellen Substratschichtung („layer-by-layer“), bei der die organischen und anorganischen Komponenten nacheinander aufgetragen werden.<sup>[190]</sup>

Als organische Komponente dienen entweder Aminosäure- bzw. Amino-funktionalisierte PBOx-Homopolymere oder ein Aminosäure-funktionalisierte PBOx-PEOx-Blockcopolymer (P5-Cys<sub>75</sub>). PEOx kristallisiert im Gegensatz zu PiPOx erst nach langwierigem Erwärmen über 70 °C.<sup>[191]</sup> Mit PEOx als zweitem wasserlöslichen, nicht mit CuC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wechselwirkendem Block kann somit der Einfluss einer Kristallisation auf die Strukturbildung während des Herstellungsprozesses ausgeschlossen werden.

Die Herstellungsvorschriften der nachfolgend diskutierten Komposite finden sich in Kapitel 7.9.1 und Kapitel 7.9.2.

### 5.2.2 Kompositherstellung ohne Anwendung äußerer Kräfte

In den ersten Versuchsreihen wurden die Kupferoxalat-Komposite **K1-K8** (Tabelle 5.2) durch einfaches Mischen einer Mesokristall-Suspension mit einer Lösung von Polyelektrolyt-Homopolymer und Verdampfen des Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur in nur einem Tag erhalten. Als organische Komponente kamen dabei Homopolymere zum Einsatz, weil sie im Gegensatz zu den Blockcopolymeren Glasübergänge unterhalb der Raumtemperatur besitzen (vgl. Kap. 3.2). Sie weisen somit, wie natürliche Matrix-Polymere,<sup>[33]</sup> weiche Eigenschaften auf.

Tabelle 5.2: Kupferoxalat-Polymer-Kompositfilme; hergestellt ohne äußere Krafteinwirkung.

Komposit	Polymer	Massenverhältnis <sup>a</sup>	Filmdicke <sup>b</sup>	homogen	freistehend	Orientierung
		[w/w]	[ $\mu\text{m}$ ]			
<b>K1</b>	H1-Cys <sub>95</sub>	1,3:1	784	✓	✓	✗
<b>K2</b>	H1-Cys <sub>95</sub>	1:3,1	827	✓	✓	✗
<b>K3</b>	H1-Cys <sub>95</sub>	1:12	870	✓	✓	✗
<b>K4</b>	H1-Cys <sub>37</sub>	1,3:1	788	✓	✓	✗
<b>K5</b>	H1-Cys <sub>37</sub>	1:3,1	827	✓	✓	✗
<b>K6</b>	H1-Cys <sub>37</sub>	1:12	870	✓	✓	✗
<b>K7</b>	H2-Amet <sub>45</sub>	1:3,1	833	✓	✓	✗
<b>K8</b>	H2-Amet <sub>44</sub>	1:3,1	832	✓	✓	✗
<b>K9</b>	P5-Cys <sub>75</sub>	1:11,2	866	✓	✓	kurzreichweitig

<sup>a</sup> Verhältnis Polymer zu Kupferoxalat. <sup>b</sup> berechnet: siehe Kap. 7.9.2 b. ✓: heißt „ja“. ✗: heißt „nein“.

Dieses einstufige Verfahren ermöglicht durch Einbetten der Partikel in ein Polymer die Herstellung freistehender, stabiler Filme mit Durchmessern von 1 cm und Dicken von ca. 800  $\mu\text{m}$  (Abbildung 5.6 a). Somit bieten polymerbeschichtete Partikel als Grundbausteine einen einfachen Zugang zu Kompositen mit großen Schichtdicken. Dadurch hebt sich diese Herangehensweise von aufwendigen sequenziellen Verfahren wie Substratschichtung<sup>[190]</sup> oder anderen Multischicht-Techniken<sup>[183,184]</sup> ab. Außerdem ergeben sich eine Vielzahl an Variationsmöglichkeiten bzgl. Funktionalität, Funktionalisierungsgrad und Anteil des Polymers im Komposit.<sup>[185]</sup>

In den erzeugten Kompositen sind die Kupferoxalat-Partikel durchgehend makroskopisch homogen verteilt. Dabei beeinflusst weder ein steigender Kupferoxalat-Anteil (**K1-K3** bzw. **K4-K6**) noch der Funktionalisierungsgrad an Cystein von  $f_P = 95 \text{ mol\%}$  (**K1-K3**) bzw. von  $f_P = 37 \text{ mol\%}$  (**K4-K6**) noch die Art der funktionellen Gruppe (vgl. **K2**, **K5** mit **K7**, **K8**) dieses Verhalten. In einer vergrößerten Ansicht von **K8** (siehe Anhang, Abbildung 8.23b) lässt sich die Polymer-Matrix, in der die Mesokristalle eingebettet sind, deutlich erkennen. Die Filme sind weder pulvrig wie reines Kupferoxalat noch dehnbar wie die eingesetzten



Polymere und lassen sich nur mit Kraftaufwand spalten. Sie zeigen somit typische Kompositeigenschaften.<sup>[79,192]</sup>

SEM-Aufnahmen der Bruchflächen ausgewählter Proben (Abbildung 5.6 b-e) zeigen ebenfalls eine homogene Verteilung der Partikel auf mikroskopischer Ebene. Jedoch weist kein Komposit eine bevorzugte Orientierung der Partikel auf.

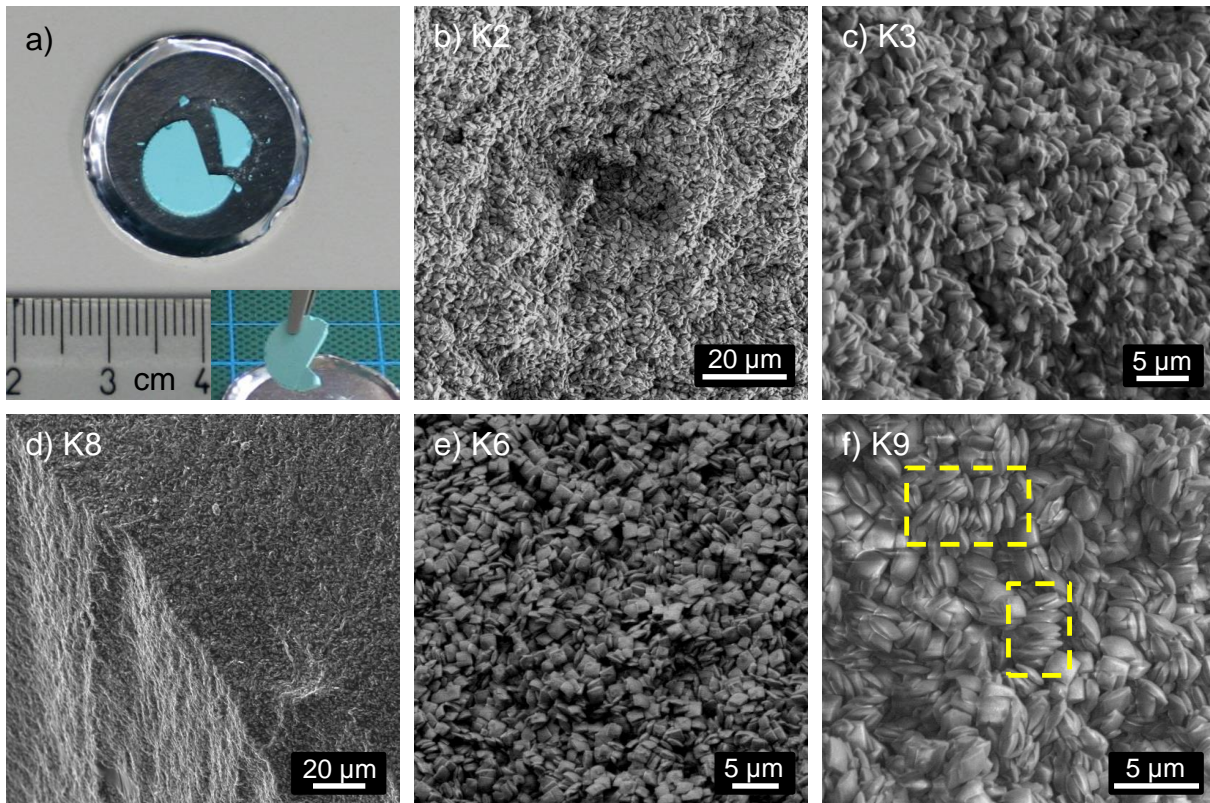


Abbildung 5.6: a) Aussehen eines typischen freistehenden Kupferoxalat-Polymer-Kompositfilms. b) bis f) Die SEM-Bilder der Querschnittsflächen der Kompositfilme **K2**, **K3**, **K8**, **K6** und **K9** zeigen eine homogene Verteilung der Kupferoxalat-Partikel in der Polymer-Matrix. In Komposit **K9** (f) sind die Partikel kurzreichweitig orientiert (gelbe Kästchen).

Im Komposit **K9** (Tabelle 5.2) dient das Aminosäure-funktionalisierte PBO<sub>x</sub>-PEO<sub>x</sub>-Blockcopolymer P5-Cys<sub>75</sub> als organische Matrix. Analog zu den anderen Kompositen lassen sich freistehende, stabile Filme erzeugen, in denen Kupferoxalat homogen verteilt vorliegt. Darüber hinaus offenbaren die SEM-Untersuchungen eine kurzreichweitige Orientierung auf der mikroskopischen Ebene (Abbildung 5.6 f) und zeigen, dass sich einige Kupferoxalat-Partikel stapelförmig angeordnet haben. Der Einfluss der Blockcopolymer auf die Ausrichtung bleibt dabei spekulativ. Allerdings tritt dieses Phänomen nicht bei den Kompositen auf, in denen Homopolymere die organische Matrix bilden.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Polymere alleine offenbar nicht in der Lage sind, die Kupferoxalat-Mesokristalle durch Selbstorganisationsprozesse langreichweitig auszurichten



und anzuordnen. Dies liegt vermutlich daran, dass die Polymerketten um zwei Größenordnungen kleiner sind als die Mesokristalle (Abbildung 5.7). Zudem besitzen die Mesokristalle im Gegensatz zu Nanopartikeln eine kleine spezifische Oberfläche. Die Menge an adsorbierbaren Polymeren auf der Kupferoxalat-Mesokristalloberfläche ist damit wesentlich geringer als bei Nanopartikeln. Somit stehen wesentlich weniger Polymerketten zur Verfügung, die eine Organisation fördern können. Bei Partikeln mit Nanometer-Abmessungen, wie sie als verstärkende Komponenten in natürlichen<sup>[4,150]</sup> und bioinspirierten<sup>[184,185]</sup> Kompositen vorkommen, spielen diese Probleme aufgrund der geringen Abmessungen der Partikel keine Rolle.

Das beschriebene Verfahren eignet sich folglich aufgrund der gegebenen Systemparameter nicht zur Herstellung von Kompositen mit organisierten Kupferoxalat-Mesokristallen.

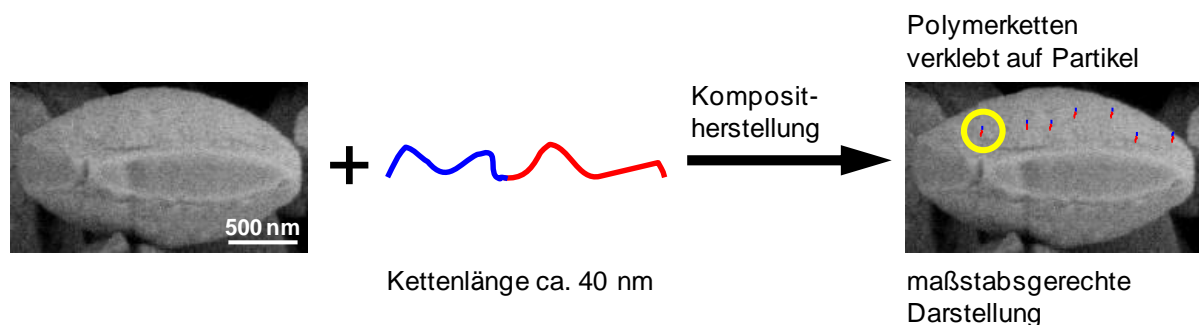


Abbildung 5.7: Maßstabgetreue Darstellung der gestreckten Polymerketten adsorbiert auf einem Kupferoxalat-Mesokristall (Größenverhältnis Partikel:Polymerkette = 50:1).

### 5.2.3 Kompositherstellung mithilfe äußerer Kraftfelder

Orientierung entsteht nicht, wie in der Natur,<sup>[4]</sup> allein durch Selbstanordnungsprozesse, sondern lässt sich auch über äußere Kräfte bewirken.

Der erste Abschnitt diskutiert den Einfluss mechanischer Kraftfelder auf die Ausrichtung der Kupferoxalat-Partikel, wie sie durch Scherung oder Zentrifugation erzeugt werden. Der zweite Abschnitt beschäftigt sich mit dem Einfluss elektrische Felder auf die Strukturbildung.

#### a) Strukturbildung über Scherung bzw. Zentrifugalfeld

Für alle folgenden Experimente kam das Blockcopolymer P5-Cys<sub>75</sub> als organische Matrix zum Einsatz, da in Verbindung mit Kupferoxalat eine kurzreichweitige Orientierung der Kupferoxalat-Partikel auftrat (siehe **K9**).

*Scherung* ist eine gängige Methode zur Ausrichtung form-anisotroper Partikel in Kompositen.<sup>[192-194]</sup> Die Herstellung des im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Kupferoxalat-

Komposits ähnelt dem zuvor beschriebenen Verfahren ohne äußere Krafteinwirkung. Vor dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde darüber hinaus ein Scherfeld mittels Rotation aufgebaut (zur genauen Herstellung siehe Kap. 7.9.2 a). Das erhaltene Komposit **K-S** (Tabelle 5.3) ist zwar freistehend, die Kupferoxalat-Partikel liegen aber nicht homogen verteilt vor. Auf der Oberfläche hebt sich mit dem bloßen Auge erkennbar eine Polymerphase ab. Außerdem weist **K-S** wiederum keine bevorzugte Ausrichtung seiner Kupferoxalat-Partikel auf. Das genutzte Scherexperiment eignet sich aus diesen zwei Gründen nicht, um im gegebenen System Ausrichtung zu erreichen. Ein Scherexperiment durch laterale Scherung einer Suspension zwischen zwei planaren Gläsern führte ebenfalls nicht zum Erfolg. Alternative Scherverfahren, wie durch Extrusion oder durch Zugexperimente einer viskosen Mischung der Komponenten waren nicht möglich, weil diese Routen große Materialmengen voraussetzen, die mit dem verwendeten System nicht zugänglich sind.

Tabelle 5.3: Kupferoxalat-Polymer-Kompositfilme die mithilfe äußere Krafteinwirkung hergestellt wurden. Bei Kompositherstellung genutzte Kräfte: Scherung (K-S), Zentrifugalfeld (K-C).

Komposit	Polymer	Massenverhältnis <sup>a</sup>	Filmdicke <sup>b</sup>	Suspensionsmittel	homogen	freistehend	Orientierung
		[w/w]	[ $\mu\text{m}$ ]				
<b>K-S</b>	P5-Cys <sub>75</sub>	1:3	808	H <sub>2</sub> O	✗	✓	✗
<b>K-C1</b>	P5-Cys <sub>75</sub>	1:11,2	1025	H <sub>2</sub> O	✓	✓	✗
<b>K-C2</b>	P5-Cys <sub>75</sub>	1:10,5	1041	H <sub>2</sub> O (CHBr <sub>3</sub> <sup>c</sup> )	✓	✓	kurzreichweitig
<b>K-C3</b>	P5-Cys <sub>75</sub>	1:3,1	490	CHBr <sub>3</sub> (CHBr <sub>3</sub> <sup>c</sup> )	✓	✗ <sup>d</sup>	✗

<sup>a</sup> Verhältnis Polymer zu Kupferoxalat. <sup>b</sup> berechnet: siehe Kap. 7.9.2 b). <sup>c</sup> Suspension wurde auf 2 mL CHBr<sub>3</sub> aufgeschichtet. <sup>d</sup> Film ist brüchig. ✓: heißt „ja“. ✗: heißt „nein“.

Eine alternative Methode zur mechanischen Ausrichtung von Partikeln ist die *Zentrifugation*. Chen et al. nutzten Zentrifugation z. B. zur Herstellung Perlmutter-inspirierter Komposite mit einer geordneten Nanostruktur.<sup>[195]</sup> Ziel ist die Orientierung der Partikel im Feld der einwirkenden Zentrifugalkraft  $F_c$  und den entgegengesetzt wirkenden Reibungs- und Auftriebskräften ( $F_r$ ,  $F_a$ ). In dieser Arbeit wurde das Zentrifugalfeld mithilfe einer Ultrazentrifuge erzeugt (zur Durchführung siehe Kap. 7.9.2 b).

Kupferoxalat-Mesokristalle besitzen mit  $\rho = 3 \text{ g/ml}$ <sup>[196]</sup> eine dreimal größere Dichte als Wasser. Somit sedimentieren sie suspendiert in einer wässrigen Polymer-Lösung, wie bei **K-C1** (Tabelle 5.3), bereits durch die Schwerkraft schnell und daher unkontrolliert. Folglich ist **K-C1** zwar homogen, freistehend und fest, zeigt jedoch abermals keine Ausrichtung seiner Partikel (vgl. Kap. 5.2.2).

Zur Verlangsamung der Sedimentation diente für **K-C2** (Tabelle 5.3) Bromoform ( $\rho = 2,89 \text{ g/ml}$ ) als schweres Sedimentationsmittel. Darauf wurde eine wässrige Kupferoxalat-Polymer Suspension geschichtet (Abbildung 5.8 a). Wasser diente als Suspensionsmittel, um eine gute Wechselwirkung zwischen den Klebeblöcken und den

Partikeln zu gewährleisten. Wider Erwarten bildete sich der Kompositfilm nicht auf dem Boden des Gefäßes sondern an der Grenzfläche aus (Abbildung 5.8 a). Ein weiterer Zentrifugationsgang bei höherer Drehzahl überführte den Film ebenfalls nicht in die Bromoform-Phase. Zwei Erklärungen dafür sind denkbar: Zum einen könnten die Polymerbeschichteten Partikel hydratisiert und damit zu hydrophil sein, um in die hydrophobe Bromoform-Phase überzutreten. Zum zweiten könnte die mittlere Dichte der Partikel aufgrund der Hydratschicht verringert und damit die Partikel zu leicht sein um in die Bromoformphase überzugehen.

Das resultierende Komposit ist wiederum makroskopisch homogen, freistehend und fest. Trotz des geringen Sedimentationsweges weisen einige elektronenmikroskopisch untersuchte Bereiche der Bruchfläche eine bevorzugte Ausrichtung vieler Partikel entlang ihrer  $\alpha$ -Flächen auf (Abbildung 5.8 c). Andere Bereiche weisen keine Orientierung auf (Abbildung 5.8 b). Daher ergibt sich für dieses Komposit nur eine kurzreichweitige Ausrichtung, wenn auch ausgeprägter als für **K9**.

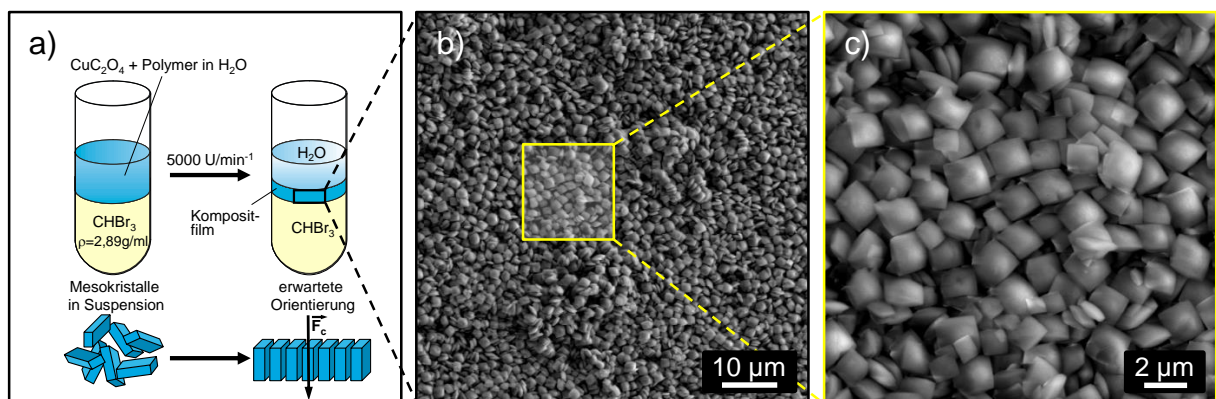


Abbildung 5.8: Ausrichtung im Zentrifugalfeld: a) Versuchsprinzip für **K-C2**. Die SEM-Bilder der Bruchflächen von **K-C2** b) und c) belegen eine homogene Verteilung und kurzreichweitige Orientierung der Kupferoxalat-Partikel im Komposit.

Um den Sedimentationsweg zu verlängern, wurde Komposit **K-C3** komplett in Bromoform hergestellt. Dazu wurde das Polymer in Bromoform gelöst und die Partikel darin suspendiert. Wie bei **K-C2** wurde die Suspension auf Bromoform aufgeschichtet und dem Zentrifugalfeld ausgesetzt. Diesmal bildete sich der Kompositfilm auf dem Boden aus. Verglichen mit den anderen Kompositfilmen ist dieser, trotz eines höheren Polymeranteils in der Suspension als bei **K-C1** und **K-C2** (Tabelle 5.3), sehr brüchig, daher nicht freistehend und seine Partikel sind regellos verteilt. Die hydrophobe Umgebung verhinderte wahrscheinlich eine ausreichende Wechselwirkung der Klebeblöcke mit den Partikeln. Daher bildete sich keine Polymer-Beschichtung um die Partikel, die diese miteinander verklebt und dadurch das

Komposit stabilisiert. Zentrifugation eignet sich somit ebenfalls nicht zur Ausrichtung der Kupferoxalat-Partikel.

Es zeigte sich, dass die genutzten mechanischen Kraftfelder nicht in der Lage sind, organisierte Strukturen in den Kompositen zu erzeugen. Die kissenförmigen Kupferoxalat-Mesokristalle besitzen, mit einer Kantenlänge von ca. 2  $\mu\text{m}$  und einer Höhe von ca. 1  $\mu\text{m}$ , ein Aspektverhältnis von 2 (Verhältnis Länge : Dicke; Abbildung 5.7). Offenbar ist Formanisotropie der Partikel zu gering, um eine mechanische Orientierung zu ermöglichen. Diverse Literaturstellen stützen diese Vermutung: Partikel, die erfolgreich durch mechanische Kräfte ausgerichtet wurden, besitzen Aspektverhältnisse, die mindestens eine Größenordnung größer sind.<sup>[100,183,185,192]</sup> Folglich lässt sich eine langreichweitige Ausrichtung der Kupferoxalat-Partikel aufgrund ihrer Form mit den beschriebenen Verfahren nicht herbeiführen. Als Ausweg sollten stäbchenförmige Kupferoxalat-Mesokristalle mit einem größeren Aspektverhältnis nach einer Vorschrift von Jongen et al. hergestellt werden.<sup>[162]</sup> Allerdings misslang die Synthese, weil sich das Polymer (Hydroxypropylmethylcellulose), das zur Habitusbeeinflussung diente, entgegen der Vorschrift nicht lösen ließ. Daher wurde diese Route der Strukturbildung mithilfe mechanischer Felder nicht weiter verfolgt.

#### b) Strukturbildung mithilfe eines elektrischen Feldes

Partikel lassen sich im elektrischen Feld ausrichten, wenn sie anisotrop polarisierbar sind und somit ein Dipolmoment besitzen.<sup>[197]</sup> Damit bietet diese Eigenschaft einen alternativen Zugang zur Organisation. Die geringe Formanisotropie der Kupferoxalat-Mesokristalle spielt hier keine Rolle. Lumsdon et al. gelang z.B. die zweidimensionale Anordnung sphärischer also formisotroper Polymer-Latex-Mikropartikel in einem elektrischen Wechselfeld.<sup>[198]</sup>

Tabelle 5.4: Versuche zur Orientierung der Kupferoxalat-Mesokristalle im elektrischen Feld.

Probe	Polymer	Massenverhältnis [w/w]	Spannungs- generator <sup>a</sup>	Wartezeit <sup>c</sup> [min]	Bedingungen für das E-Feld					Orientierung	
					R	U	E	t	Stromfluss	Oberfläche	Querschnitt
					[ $\Omega$ ]	[V]	[kV/mm]	[min]			
K-E1	-	0:1	A	1	50	400	0,8	15	-	✓	-
K-E2	-	0:1	A	1	50	500	1,0	10	ja <sup>d</sup>	teilweise	-
K-E(Blind)	-	0:1	-	-	-	-	-	-	-	x	-
K-E3	H1-Cy <sub>95</sub>	1:10	B	1	-	400	0,8	10	ja <sup>e</sup>	x	-
K-E4	H1-Cy <sub>95</sub>	1:10	B	10	-	20	0,04	20	-	teilweise	x
K-E5	P2-Cy <sub>87</sub>	1:10	B	10	-	400	0,8	10	-	teilweise	x
K-E6 <sup>f</sup>	-	0:1	-	-	-	-	-	-	-	teilweise	-

<sup>a</sup> Verhältnis Polymer zu Kupferoxalat. <sup>b</sup> Zur Beschreibung der verwendeten Spannungsgeneratoren siehe Kap. 7.2.3.

<sup>c</sup> Wartezeit vor dem Anlegen des elektrischen Feldes. <sup>d</sup> Spannungsdurchschlag und damit Stromfluss nach  $t = 8$  min.

<sup>e</sup> Stromfluss ab  $t = 0$  min. <sup>f</sup> Suspensions-Tropfen außerhalb des E-Feldes betrachtet. ✓: heißt „ja“. x: heißt „nein“.

Die Versuche (Tabelle 5.4) wurden im Mikro-Maßstab durchgeführt, um geeignete Versuchsparameter zu ermitteln. Zur Ausrichtung der Kupferoxalat-Partikel dienten Mikro-

Fusionskammern. Eine Abbildung einer Mikro-Fusionskammer und die genaue Versuchsbeschreibung finden sich in Kapitel 7.9.2 c.

In Versuchsreihe A (**K-E1**, **K-E2**, Tabelle 5.4) wurde eine wässrige Kupferoxalat-Suspension ohne Polymer-Zusatz verwendet, um möglichst wenige Einflussparameter zu betrachten. Die genutzte Mikro-Fusionskammer bestand aus zwei planparallelen Platinelektroden im Abstand von 500  $\mu\text{m}$  (Abbildung 5.9 a) und einem Vorwiderstand von 50  $\Omega$  (Schaltbild siehe Abbildung 5.10 a). Nach dem Einbringen der Suspension zwischen die Elektroden wurde für **K-E1** ein elektrisches Gleichspannungsfeld der Stärke 0,8 kV/mm ( $U = 400 \text{ V}$ ) angelegt und das Suspensionsmittel verdunstet. Die SEM-Bilder zeigen langreichweitig, bevorzugt entlang ihrer  $\alpha$ -Flächen orientierte Partikel (Abbildung 5.9 a, b). Bei geringerer Auflösung offenbart sich eine gleichmäßige Oberflächenstruktur, und damit Ausrichtung über die gesamte Breite der Probe (siehe Abbildung 8.24 a im Anhang).

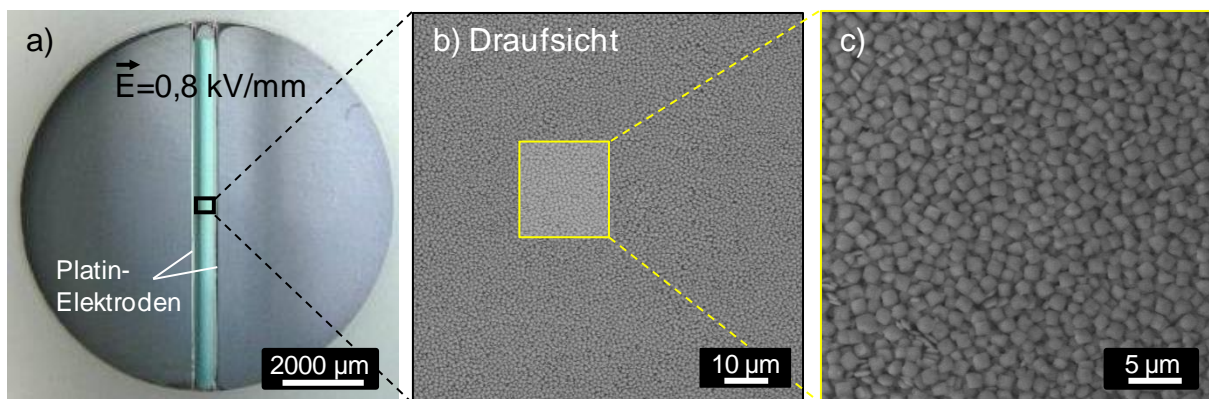


Abbildung 5.9: Orientierung der Kupferoxalat-Mesokristalle in einem externen elektrischen Feld. Bilder in Draufsicht: a) zeigt den Versuchsaufbau; der Abstand der Elektroden voneinander beträgt 500  $\mu\text{m}$ . In den SEM-Bildern von **K-E1** b) und c) weisen die Kupferoxalat-Mesokristalle eine langreichweitige Orientierung entlang der Oberfläche auf.

Induzierte Dipolmomente  $\vec{\mu}_{\text{induziert}}$  wachsen mit zunehmender Feldstärke  $\vec{E}$  (Formel 5.3).

Damit ergibt sich für das Drehmoment  $\vec{M}$  nach Formel 5.4 eine Proportionalität zur zweiten Potenz der elektrischen Feldstärke. Je größer das Drehmoment ist, also je höher die elektrische Feldstärke ist, desto stärker strebt ein Partikel danach sich im elektrischen Feld auszurichten.

$$\vec{\mu}_{\text{induziert}} = \alpha \cdot \vec{E} \quad \alpha = \text{Polarisierbarkeit} \quad (5.3)$$

$$\vec{M} = \vec{\mu}_{\text{induziert}} \times \vec{E} \quad (5.4)$$



Mit dem Ziel einer effektiveren Ausrichtung wurde für **K-E2** daher eine höhere Spannung von 500 V ( $E = 1,0 \text{ kV/mm}$ ) gewählt. Mit dieser Spannung wurde jedoch die Durchschlagfestigkeit der Probe überschritten: Nach 8 min bei stabilem elektrischem Feld trat ein Spannungsdurchschlag auf. Der Spannungsdurchschlag ist auf eine verringerte Durchschlagfestigkeit zurückführbar, die durch die Verdunstung des Suspensionsmittels entsteht. So besitzt das Suspensionsmittel destilliertes Wasser eine Durchschlagfestigkeit von 65 kV/mm; Luft hingegen besitzt eine Durchschlagfestigkeit von 1 kV/mm.<sup>[199]</sup> Der mit dem Spannungsdurchschlag einhergehende Stromfluss störte die Ausrichtung der Partikel. **K-E2** wies daher eine geringere Ordnung als **K-E1** auf (Abbildung 5.11 a, Abbildung 8.24 b im Anhang).

Die These, dass sich die Partikel aufgrund des angelegten elektrischen Feldes orientiert haben, wurde in dem Vergleichsexperiment **K-E(Blind)** (Tabelle 5.4) bekräftigt. Ohne elektrisches Feld unter sonst gleichen Bedingungen weist der Film durchgängig regellos verteilte Partikel auf (Abbildung 5.11 b, Abbildung 8.24 c im Anhang). Das elektrische Feld bewirkt somit die Orientierung. Allerdings kann diese Aussage nur für die untersuchten Oberflächen getroffen werden. Die Orientierung der Partikel entlang der Querschnittsfläche konnte für Versuchsaufbau A nicht untersucht werden, da die Trägergläser fest in die Mikro-Fusionskammern eingelassen waren (Abbildung 5.10 a).

Für Versuchsaufbau B (Abbildung 5.10 b) wurde daher eine Mikro-Fusionskammer mit austauschbarem Trägergläsern ausgestattet. Darüber hinaus musste der Vorwiderstand ausgebaut werden, weil er defekt war. Erste Tests ohne Probe zeigten, dass die Kammer trotz Umbau funktionierte und ein stabiles elektrisches Feld erzeugte.

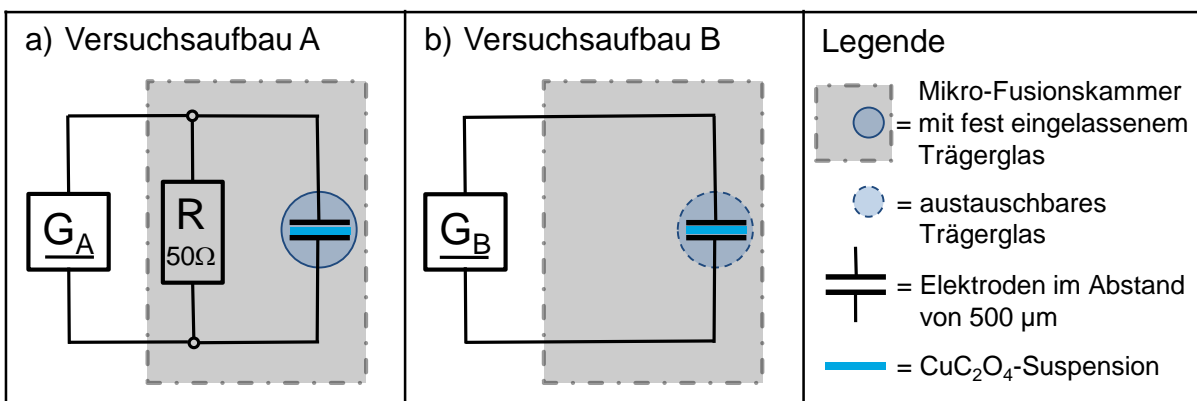


Abbildung 5.10: Schaltbilder für a) Proben **K-E1** und **K-E2**, b) Proben **K-E3** bis **K-E5**.

Ermutigt durch das positive Resultat von **K-E1** wurde bei Versuchsreihe B als weiterer Parameter ein Polymer in der Suspension eingeführt. Ferner wurden für **K-E3** die gleichen Bedingungen wie für **K-E1** gewählt. Jedoch bildete sich kein stabiles elektrisches Feld aus,

und es kam zu einem Kurzschlussstrom. Dadurch konnten sich die Partikel nicht orientieren. Der Stromfluss wurde vermutlich durch ein Zusammenspiel verschiedener Versuchsbedingungen verursacht. Das in der Suspension verwendete Polymer enthält ionische Seitengruppen. Daher wird der Widerstand der Probe aus **K-E3** vermutlich geringer sein als bei **K-E1**. Zusätzlich dazu fehlte bei Versuchsaufbau B ein Vorwiderstand, über den Spannung abfallen konnte. Zum Stromfluss kam es höchstwahrscheinlich, weil damit die Leitfähigkeit der Lösung zu hoch und die Summe der Widerstände zu klein war. Um die Mobilität möglicher Ladungsträger – und damit die Leitfähigkeit der Probe – zu verringern, wurde für **K-E4** das elektrische Feld erst nach 10 minütiger Wartezeit angelegt. Dadurch konnte ein Teil des Suspensionsmittels bereits im Vorfeld verdunsten. Außerdem wurde die Spannung auf 20 V verringert, um die Stärke eines möglichen Stromflusses klein zu halten. Unter diesen Bedingungen zeigte sich ein stabiles elektrisches Feld. Auf der Oberfläche des gebildeten Films finden sich ausgedehnte Regionen regelmäßig entlang ihrer  $\alpha$ -Flächen orientierter Partikel (Abbildung 5.11 c). Der Querschnitt weist dagegen keinerlei Vorzugsorientierung auf (Abbildung 5.11 d). Das erzeugte elektrische Feld ist mit einer Stärke von 0,04 kV/mm zwanzigmal schwächer als bei **K-E1**. Entsprechend Formel 5.4 sind die damit zugänglichen Drehmomente viel kleiner; offensichtlich zu klein, um die Partikel in Gänze regelmäßig zu orientieren. Dafür spricht zusätzlich, dass die Orientierung auf der Oberfläche geringer ausgeprägt ist als bei **K-E1** (Abbildung 8.24 d im Anhang).

Für **K-E5** wurde die gleiche Feldstärke wie für **K-E1** genutzt. Als organische Komponente diente ein Polymer mit einer geringeren Anzahl ionischer Seitengruppen. Das führte zwar zu einem stabilen elektrischen Feld. Allerdings blieben die Partikel im Querschnitt auch hier regellos orientiert (Abbildung 5.11 d). Versuchsaufbau B eignet sich daher nicht, um die Kupferoxalat-Filme durchgängig zu strukturieren.

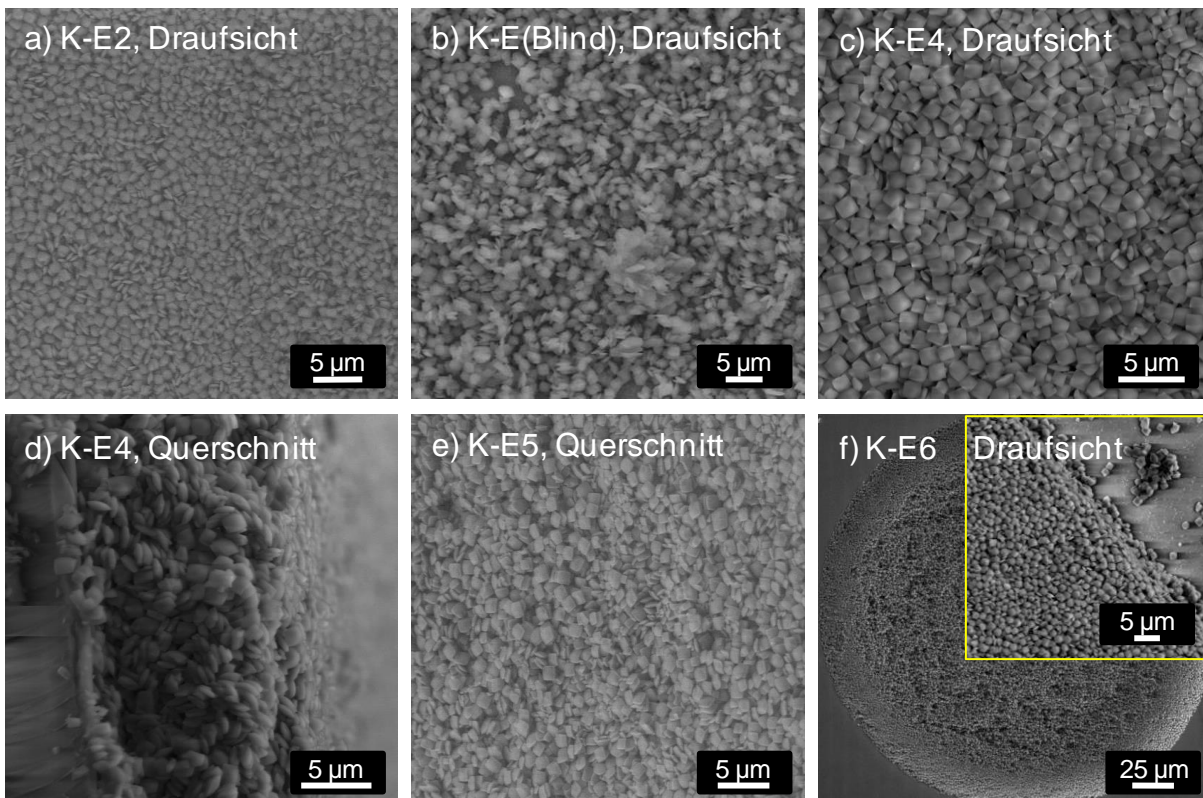


Abbildung 5.11: SEM-Bilder der Experimente zur Ausrichtung der Kupferoxalat-Mesokristalle in einem externen elektrischen Feld unter verschiedenen Bedingungen entsprechend Tabelle 5.4.

Mehr noch stellt sich die Frage, ob die oberflächliche Orientierung der Partikel tatsächlich allein auf die elektrischen Felder zurückzuführen ist. Ein Zufallsfund deutet an, dass – entgegen den Ergebnissen von **K-E(Blind)** – Oberflächenphänomene durchaus eine Rolle für die Ausrichtung spielen können. Im äußeren Ring eines Kupferoxalat-Films (**K-E6**) – geformt aus einem Suspensionstropfen außerhalb des elektrischen Feldes – besitzen die Oberflächenpartikel die gleiche Vorzugsausrichtung wie im elektrischen Feld (Abbildung 5.11 f). Die spezielle Form eines Tropfens mag für diese Ausrichtung zusätzlich förderlich sein. Durch die widersprüchlichen Ergebnisse ist abschließend keine eindeutige Aussage über den Ursprung der Orientierung möglich. Da Orientierung bei Versuchsreihe B exklusiv auf der Oberfläche auftritt, scheint sie einem Zusammenspiel der elektrischen und der Oberflächenkräfte zu entspringen.<sup>[197]</sup>

Das Potential der Methode (eines elektrischen Feldes als dirigierende Kraft zur Organisation von Kupferoxalat-Mesokristallen) lässt sich im Rahmen dieser Arbeit nicht endgültig bewerten. Dazu wären weitere Experimente erforderlich. Diese müssten klären, ob sich die Partikel quantitativ unter den Bedingungen von Versuchsaufbau A organisieren lassen oder ob die Ausrichtung ausschließlich an der Oberfläche auftritt.



---

Insgesamt ließ sich trotz der unterschiedlichen Ansätze im Kupferoxalat-Poly(2-oxazolin)-Modellsystem auch mithilfe äußerer Kraftfelder keine hierarchische Strukturbildung über die anorganische Komponente entsprechend des **Konzepts 1** erreichen. Die Experimente zeigen, dass die Komponenten zu viele Eigenschaften in sich vereinen, die miteinander kombiniert einer effektiven Strukturbildung entgegenstehen:

- Die Kupferoxalat-Mesokristalle sind 2 Größenordnungen größer als die Polymere.
- Die Kupferoxalat-Mesokristalle sind mit ihren Mikrometer-Abmessungen per se sehr groß.
- Die Kupferoxalat-Mesokristalle besitzen nur ein kleines Aspektverhältnis von etwa 2.

Um **Konzept 1** dennoch umsetzen zu können, müssten die Systemparameter, wie die Partikelgröße, das Aspektverhältnis bzw. die Größenverhältnisse durch alternative Partikel-Polymer-Kombinationen angepasst werden. Aufgrund der hier erzielten Ergebnisse sollten sich für Folgestudien am ehesten kleinere Mesokristalle mit größerem Aspektverhältnis eignen. Allerdings stehen bislang nur wenige Mesokristalle mit diesen Eigenschaften zur Verfügung, die sich in ausreichenden Mengen herstellen lassen.<sup>[200-202]</sup> Daher setzen neue Studien zur Umsetzung von **Konzept 1** zunächst eine zeitintensive Materialentwicklung voraus. Wegen des großen Zeitaufwandes stellt die Materialentwicklung ein eigenständiges Projekt dar. Aufgrund dessen wurde **Konzept 1** im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

### 5.3 Poly(2-oxazolin) beschichtete Laponit-Hybridpartikel – Wechselwirkung und thermoresponsives Verhalten der Dispersionen

Strukturierung lässt sich nicht ausschließlich über die anorganische Komponente in ein System einführen. Vielen natürlichen Kompositen organischen Ursprungs, wie den Chitin-Panzern von Gliederfüßern, Horn aus Keratin, Holz aus Zellulose, Hemizellulose und Lignin sowie menschlichen Sehnen aus Kollagen wohnt ebenfalls eine hierarchische Struktur inne. Die organische Komponente wirkt in all diesen Fällen strukturbildend.<sup>[4,103,150]</sup>

Indes finden sich in der Literatur wenige Syntheseansätze für bioinspirierte anorganisch-organische Komposite, deren Struktur ausschließlich von der organischen Matrix herrührt. Die Mehrheit der literaturbeschriebenen synthetischen Ansätze nutzt Selbstassemblierung der organischen Komponente in der flüssigen Phase zur hierarchischen Strukturbildung. Hartgerink et al. z. B. beschreiben die rein organische Strukturbildung von selbstassemblierten Peptid-Amphiphil-Nanofasern zu Bündeln in Wasser, die zwei Hierarchieebenen umspannt, und deren anschließende Mineralisation zum Komposit.<sup>[203]</sup> Ein weites Feld beschäftigt sich mit Selbstorganisation über flüssigkristalline Polymerphasen.<sup>[204]</sup> So gelang es Tritschler et al. strukturierte Hybridmaterialien herzustellen, deren Hierarchie aus einem Zusammenspiel der sich anordnenden organischen und anorganischen Komponente entspringt. Als organische Komponente dienten Thiocholesterol modifizierte statistische Copolymere aus Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin) dazu, lyotrope chiral nematische Phasen auszubilden. Als anorganische Komponente fungierten entweder Laponit,<sup>[15]</sup> Vanadiumpentoxid<sup>[16]</sup> oder Goldnanostäbchen.<sup>[17]</sup> Rudolph et al. untersuchten erste Ansätze hin zu kristallinen Hybridfasern. Die Strukturbildung erfolgte dabei über einen dreistufigen Prozess, der die Selbstassemblierung von zylindrischen Mizellen aus amphiphilen Polyoxazolin-basierten Triblockcopolymeren, die Anlagerung von Metall-Nanokugeln und die anschließende gerichtete Kristallisation umfasst.<sup>[95]</sup>

Ergänzend dazu bietet **Konzept 2** (Kapitel 5, Abbildung 5.2) erstmalig einen Ansatz, der darauf zielt, die Hierarchie in einem organisch-anorganischen Hybrid-Material (Nanokomposit) durch die Ausbildung von Hybrid-Partikeln und anschließender Kristallisation der organischen Komponente einzuführen. Damit benötigen die anorganischen Partikel selbst – im Gegensatz zu **Konzept 1** – keine Unterstruktur mehr.

### 5.3.1 Wahl der Komponenten und Versuchsbedingungen

Als strukturgebende Komponente dient in **Konzept 2** Poly(2-isopropyl-2-oxazolin) (PiPOx). Wie bereits in Kapitel 4.2 beschrieben, bildet sich die hierarchische Struktur bei der Kristallisation des PiPOx in Lösung aus.<sup>[19,34,138,164]</sup> Die Kristallisation in Wasser setzt eine Phasenseparation der Polymerlösung voraus, die unter anderem von der Temperatur, der Konzentration<sup>[139]</sup> und – im Falle von Blockcopolymeren – von den Funktionalitäten des nicht kristallisierbaren Blocks abhängt. Die thermoresponsiven Eigenschaften und Kristallisationsbedingungen der reinen Polymer-Lösungen wurden bereits in Kapitel 4 diskutiert.

Neben dem kristallisierbaren PiPOx-Block bildet in **Konzept 2** ein zweiter sog. „Klebeblock“ aus Aminosäure-funktionalisiertem Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin) (Cys-PBOx) das Bindeglied zwischen der organischen und der anorganischen Komponente. Durch die gewählte Blockarchitektur lassen sich die zwei Funktionen („Klebeblock“ und kristallisierbarer Block) räumlich getrennt voneinander in einer Polymerkette vereinen.

Als anorganische Komponente kommen Laponit-Nanoplättchen zum Einsatz. Dieses synthetische Schichtsilikat ist vielfach untersucht und findet bereits breite akademische sowie industrielle Anwendung.<sup>[166-168,205-207]</sup> In der Forschung z. B. als verstärkende Komponente in einfach strukturierten Polymernanokompositen eingesetzt, verbessert es unter anderem deren mechanische Eigenschaften.<sup>[183,208]</sup> Großtechnisch findet es z. B. Anwendung in der Automobil- oder Verpackungsindustrie.<sup>[166]</sup> Im Gegensatz zu seinen natürlichen Verwandten lassen sich chemische Unreinheiten, die das System beeinflussen könnten, ausschließen.<sup>[166,209]</sup> Darüber hinaus sind Laponit-Nanoplättchen aufgrund ihrer Dimensionen<sup>[210]</sup> und engen Größenverteilung<sup>[169]</sup> für die dynamische Lichtstreuung (DLS) zugänglich. Laponit-Dispersionen in Wasser besitzen einen basischen pH-Wert um pH 9. Unterhalb dieses pH-Wertes ist die Dispersion nicht stabil und die Nanoplättchen lösen sich auf.<sup>[168]</sup>

Abgestimmt auf dieses Verhalten wurden für den PBOx-Block („Klebeblock“) Aminosäure-Funktionalitäten als „Klebe-Einheiten“ gewählt. Im basischen Milieu – wie der Laponit-Dispersion – liegen deren Carboxylgruppen negativ geladen vor (Kap. 3.2.2, Abbildung 3.11 a). Somit kann dieser polyanionische Block an den positiv geladenen Seitenrändern der Laponit-Plättchen adsorbieren. Polykationische Blöcke eignen sich hingegen nicht als „Klebeblöcke“, weil sie die negativen Laponit-Flächen durch ihre Adsorption neutralisieren. Damit destabilisiert sich die Dispersion; die Partikel agglomerieren und fallen aus. Negrete-Herrera et al. beobachteten ein solches Verhalten beispielsweise für

eine wässrige Laponit-Dispersion, die durch die Wechselwirkung mit einem kationischen Initiator destabilisiert wurde.<sup>[208]</sup> Für ein in dieser Arbeit genutztes Polymer-Laponit-System bestätigte sich dieses Verhalten: Die Wechselwirkung der im sauren Milieu positiv geladenen Aminosäure-Gruppen des Klebeblocks von P1-Cys<sub>21</sub> mit Laponit führten zu einer sofortigen Trübung und somit Destabilisierung der Dispersion.

Analog zu **Konzept 1** bilden in **Konzept 2** organisch-anorganische Hybrid-Partikel aufgrund ihrer bereits erwähnten Vorzüge<sup>[185]</sup> (Kap. 5.2.1) die Grundbausteine des Komposits (Herstellung siehe Kap. 7.8.2).

Tabelle 5.5: Untersuchte Polymer-Laponit-Hybridssysteme.

Polymer		c(Laponit) [g/L]	Massenverhältnis <sup>a</sup> [w/w]	Untersuchungsmethode			
Bezeichnung	c [g/L]			bei RT		temperaturabhängig	
				AUZ	Zetapotential	DLS	Trübung
P1-Cys <sub>21</sub>	1	-	1:0	✓	✓	✓	✓
	1	0,1	1:0,1		✓	✓	✓
	1	0,5	1:0,5		✓	✓	✓
	1	1	1:1	✓	✓	✓	✓
	1	2	1:2	✓		✓	✓
	12,7 <sup>b</sup>	12,7	1:1				✓
P2-Cys <sub>87</sub>	1	-	1:0	✓	✓	✓	✓
	1	0,1	1:0,1		✓		
	1	0,5	1:0,5		✓	✓	✓
	1	1	1:1	✓	✓	✓	✓
	1	2	1:2	✓	✓	✓	✓
	12,3 <sup>b</sup>	12,3	1:1				✓
T1-Cys <sub>73</sub>	1	-	1:0	✓		✓	✓
	1	0,5	1:0,5				✓
	1	1	1:1	✓			✓
	1	2	1:2	✓			✓
	11,5 <sup>b</sup>	11,5	1:1				✓
Laponit	-	1	0:1	✓	✓	✓	✓

<sup>a</sup> Verhältnis Polymer zu Laponit. <sup>b</sup> 10 g/L bzgl. PiPOx-Anteil im Polymer. ✓: bedeutet „Messung durchgeführt“.

Untersucht wurden Polymer-Laponit-Dispersionen unterschiedlicher Zusammensetzungen (Tabelle 5.5). Die eingesetzten Polymere unterschieden sich hinsichtlich ihrer Blocklängen, ihres Funktionalisierungsgrades und ihrer Blockarchitektur. Mit dem Ziel eines möglichst großen anorganischen Anteils im Komposit fokussierten sich die Experimente darauf, wie sich die Eigenschaften der Dispersionen mit zunehmender Laponit-Konzentration bei konstanter Polymer-Konzentration (1 g/L) veränderten. Inwiefern die zugesetzten Laponit-Nanoplättchen das thermoresponsive Verhalten und somit die Phasenseparation der Polymere beeinflussen, wurde mittels temperaturabhängiger Trübungskurven- und dynamischer Lichtstreuungsmessungen untersucht (Kap. 5.3.3). Daraus ergaben sich gleichzeitig die Kristallisationsbedingungen für die Poly(2-oxazolin)-Laponit-Hybrid-Systeme als Voraussetzung für die Kompositherstellung (Kap. 5.3.5).

Neben der Phasenseparation setzt **Konzept 2** für die Strukturbildung – wie in natürlichen Kompositen<sup>[33]</sup> – eine gute Bindung zwischen den Komponenten voraus. Die Bindung der Polymere an die Laponit-Partikel wurde mithilfe analytischer Ultrazentrifugation (AUZ) und Zetapotentialmessungen im folgenden Kapitel untersucht.

### 5.3.2 Bindung der Polymere an die Laponit-Partikel

#### a) Analytische Ultrazentrifugation – Anteil an gebundenem Polymer und Verbrückung

Abhängig von ihrer Größe, Masse und Dichte sedimentieren freie Polymere und polymerbeschichtete Laponit-Partikel unterschiedlich schnell. Der Sedimentationskoeffizient  $s$  verhält sich proportional zu diesen Parametern.<sup>[211]</sup> Dem entsprechend unterscheiden sich die Spezies in ihren Sedimentationskoeffizienten. Die Sedimentationskoeffizienten und deren apparente integrale Verteilungen  $|s-G^*(s)|$  sind über AUZ Sedimentationsgeschwindigkeitsexperimente zugänglich.

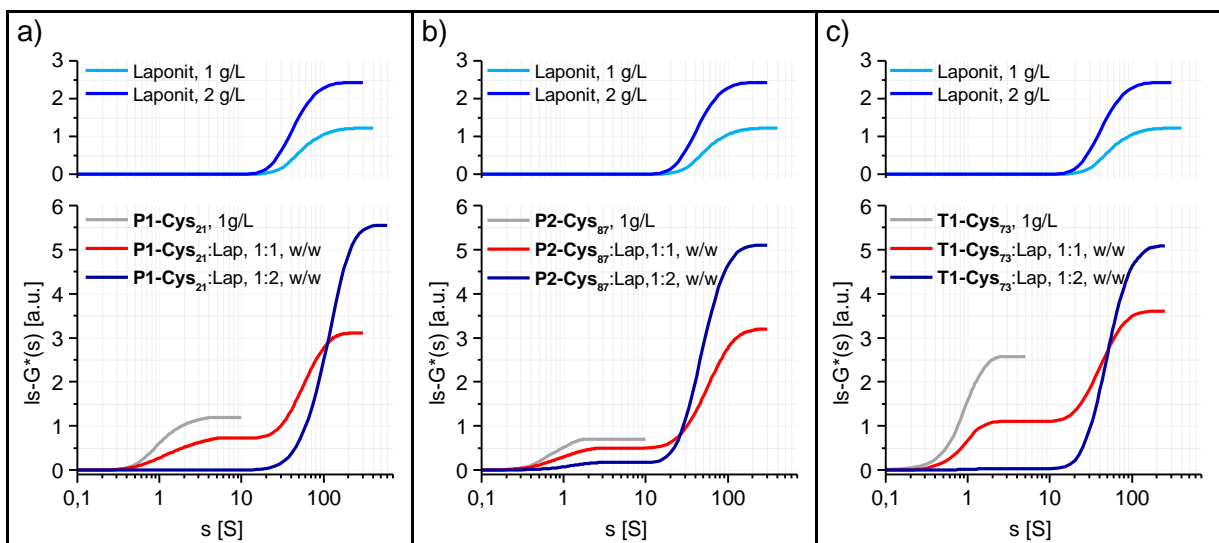


Abbildung 5.12: Apparente nicht diffusionskorrigierte integrale Verteilung  $|s-G^*(s)|$  der Sedimentationskoeffizienten  $s$  ermittelt aus AUZ Sedimentationsgeschwindigkeitsexperimenten für verschiedene Aminosäure-funktionalisierte Polymer-Laponit-Mischungen in Reinstwasser mit  $c(\text{Polymer}) = 1 \text{ g/L}$ : a) P1-Cys<sub>21</sub>-Laponit-Dispersion; b) P2-Cys<sub>87</sub>-Laponit-Dispersion; c) T1-Cys<sub>73</sub>-Laponit-Dispersion.

Untersucht wurden die Dispersionen mit großem Laponit-Anteil (Tabelle 5.5). Die Wendepunkte der Graphen (Abbildung 5.12) entsprechen den am häufigsten auftretenden Sedimentationskoeffizienten der jeweiligen Spezies. Die vergleichende Betrachtung der reinen Polymerlösungen und der reinen Laponit-Dispersionen mit den Mischungen ergibt folgende Zuordnung der Spezies in den Mischungen: Die ungebundenen Polymerketten

sedimentieren bei niedrigen Sedimentationskoeffizienten um 1 S. Die Polymer-Laponit-Hybridpartikel sedimentieren, wie das reine Laponit, um 40 S. Die integrale Verteilung der Sedimentationskoeffizienten  $Is-G^*(s)$  steht im direkten Zusammenhang mit der Konzentration der jeweiligen Spezies. Allerdings spiegelt die Verteilung der Spezies – genauer das Verhältnis der Stufenhöhen (Abbildung 5.12) – nicht die wirklichen Konzentrationsverhältnisse der Spezies untereinander wider. Die Umrechnung in eine Konzentrationseinheit bedürfte der Kenntnis der unterschiedlichen Brechungsindexinkremente jeder Spezies.<sup>[211]</sup> Allerdings ist das Brechungsindexinkrement der Polymer-Laponit-Hybridpartikel nicht zugänglich. Somit lässt sich der Anteil an gebundenem Polymer nur indirekt aus dem Anteil an freiem Polymer bestimmen: Die Konzentrationen der reinen Polymerlösungen dienen daher als Referenz. Sie betragen jeweils 1 g/L. Nach Normierung der Stufenhöhen der reinen Polymerlösungen auf jeweils 100% ergeben sich aus den Verhältnissen der Stufenhöhen die Anteile an freiem Polymer in den Dispersionen (Tabelle 5.6).

Tabelle 5.6: Ermittelte Anteil an freiem und an Laponit (Lap) gebundenem Polymer (Poly) laut AUZ.

Polymer				Mischungen		
Name	Struktur	$f_P$ (Cys) <sup>a</sup> [mol%]	Anzahl Cys-Klebeeinheiten pro Kette	Poly <sup>c</sup> : Lap [w/w]	$c$ (freies Polymer) [μmol/L]	$c$ (gebundenes Polymer) [μmol/L]
P1-Cys <sub>21</sub>	(Cys-PBO <sub>x0,21-co-PBO<sub>x0,79</sub>)<sub>22</sub>- b-PiPO<sub>x112</sub></sub>	3,5	4,6	1:0	62 <sup>d</sup>	-
				1:1	38	24
				1:2	0	62
P2-Cys <sub>87</sub>	(Cys-PBO <sub>x0,87-co-PBO<sub>x0,13</sub>)<sub>12</sub>- b-PiPO<sub>x105</sub></sub>	8,9	10	1:0	68 <sup>d</sup>	-
				1:1	49	19
				1:2	18	50
T1-Cys <sub>73</sub>	O-(Et-PiPO <sub>x136-b-</sub> (Cys-PBO <sub>x0,73-co-PBO<sub>x0,27</sub>)<sub>11</sub>)<sub>2</sub></sub>	5,4	16 <sup>b</sup>	1:0	28 <sup>d</sup>	-
				1:1	12	16
				1:2	0	28

<sup>a</sup> Funktionalisierungsgrad an Cys bzgl. Polymer. <sup>b</sup> zwei Cys-PBO<sub>x</sub>-Blöcke pro Kette, daher 8 Cys-Klebeeinheiten pro PBO<sub>x</sub>-Block. <sup>c</sup> Massenkonzentration Polymer jeweils: c = 1 g/L. <sup>d</sup> reines Polymer; c = 1 g/L; pH-Wert nicht eingestellt.

Qualitativ zeigen die Verteilungen in Abbildung 5.12, dass die drei untersuchten Polymersysteme an die Laponit-Partikel binden, da ihre freien Konzentrationen durch das zugesetzte Laponit sinken. Dies spiegelt sich in den sinkenden Stufenhöhen wider. Die 1:2 Mischungen von P1-Cys<sub>21</sub> und T1-Cys<sub>73</sub> weisen im Vergleich zu P2-Cys<sub>87</sub> keine Stufe zwischen 1 S und 10 S auf, d. h. in diesen Dispersionen bindet das Polymer quantitativ an Laponit (Abbildung 5.12 a, c **blaue** Kurve). Dieses Verhalten wird später näher betrachtet.

Darüber hinaus erhöht sich der Bindungsgrad in den 1:2 Mischungen der beiden Diblockcopolymer-Systeme P1-Cys<sub>21</sub> und P2-Cys<sub>87</sub> im Vergleich zu den 1:1 Mischungen. Ein erhöhter Bindungsgrad bedeutet in diesem Zusammenhang, dass sich die Konzentration an

gebundenem Polymer (d. h. Polymer das, die Laponit-Oberfläche belegt) bezogen auf die eingesetzte Laponit-Konzentration steigert (Tabelle 5.6).

Ursächlich für den erhöhten Bindungsgrad in den 1:2 Mischungen könnten z. B. Bindungsstellen des Laponits mit unterschiedlicher Güte sein. Verdoppelt sich die Laponit-Konzentration, würden damit mehr Bindungsstellen mit besserer Güte zur Verfügung stehen, an denen die Polymere binden könnten. Eine höhere Anzahl an Laponit-Partikeln böte daher mehr einfache Adsorptionsmöglichkeiten. Weiterhin könnte eine thermodynamische Triebkraft maßgeblich sein: Aufgrund der verdoppelten Laponit-Konzentration erhöht sich die potentielle Adsorptionsfläche. Daher ständen länger einfache Adsorptionsmöglichkeiten zur Verfügung.

Hingegen erhöht sich der Bindungsgrad im T1-Cys<sub>73</sub>-System nicht. Wahrscheinlich hängt das abweichende Verhalten mit der veränderten Polymer-Architektur (zwei Klebeblöcke pro Polymerkette) zusammen. Sie lässt abweichende Hybridstrukturen vermuten. Dieser Aspekt wird an anderer Stelle näher betrachtet.

Aufgrund der geringen Datenlage lassen sich die zuvor erwähnten Phänomene nicht abschließend klären. Insgesamt ist dieses spezielle Verhalten von geringer Relevanz für den Fokus der AUZ-Untersuchungen, die Bindung der Polymere am Laponit zu belegen. Daher wurden die Ursachen dafür nicht weiter untersucht.

Bei der vergleichenden Betrachtung der Polymersysteme (Tabelle 5.6) fällt auf, dass die Konzentration der an Laponit gebundenen Polymerketten in folgender Reihenfolge sinkt:

$$c(\text{gebundenes Polymer}): \quad \text{P1-Cys}_{21} > \text{P2-Cys}_{87} > \text{T1-Cys}_{73}$$

In dieser Reihe steigt der Anteil an Aminosäure-Klebeeinheiten (Cys) pro Kette in umgekehrter Weise (Tabelle 5.6):

$$\text{Anzahl Cys pro Polymerkette: } \text{P1-Cys}_{21} < \text{P2-Cys}_{87} < \text{T1-Cys}_{73}$$

Daraus lässt sich schließen, dass die Anzahl der am Laponit gebundenen Ketten durch die Anzahl der Cys-Klebeeinheiten pro Kette bestimmt wird. Angenommen jeweils eine Bindungsstelle im Laponit wechselwirkt mit einer Cys-Klebeeinheit, bedeutet das herunter gebrochen auf ein Laponit-Partikel mit einer begrenzten Anzahl verfügbarer Bindungsstellen: Je höher die Anzahl der Cys-Klebeeinheiten pro Polymerkette ist, desto weniger Ketten werden insgesamt benötigt, um die Bindungsstellen eines Laponit-Partikels zu sättigen.

Alle Polymere wurden mit einer konstanten Massenkonzentration von 1 g/L eingesetzt. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Molmassen unterschieden sich die eingesetzten Stoffmengenkonzentrationen der Polymere, also die Anzahl der verfügbaren Ketten. Der

gravierendste Effekt daraus ergab sich für das T1-Cys<sub>73</sub>-System. Aufgrund seiner nur halb so großen Ausgangsstoffmengen-Konzentration von 28 µmol/L, verglichen zu den beiden anderen Polymersystemen (siehe 1:0 Mischungen in Tabelle 5.6), war die Konzentration an verfügbarem Polymer im T1-Cys<sub>73</sub>-System viel geringer. Prinzipiell resultiert die Konzentration an freiem Polymer daher aus den gewählten Stoffmengenkonzentrationen kombiniert mit der Bindungstendenz der jeweiligen Polymere am Laponit. Dieses Ergebnis spielt eine wesentliche Rolle im später diskutierten thermoresponsiven Verhalten der Systeme.

Aus der Diskussion ergibt sich als Quintessenz, dass die Anzahl der Cys-Klebeeinheiten pro Kette negativ mit der molaren Konzentration (Anzahl) an gebundenen Polymerketten, die zur Sättigung der Laponit-Bindungsstellen führen, korreliert. Anders beschrieben sinkt die Anzahl an gebundenen Ketten, die zur Sättigung der Laponit-Bindungsstellen benötigt werden mit steigender Anzahl an Cys-Klebeeinheiten pro Kette.

Ob die Polymere verbrückend wirken und sich daraus resultierend Agglomerate bilden, lässt sich aus dem Vergleich der Sedimentationskoeffizienten in Tabelle 5.7 schließen. Verbrückung bedeutet in diesem Kontext, dass eine Polymerkette an mehreren Laponit-Partikeln gleichzeitig bindet.

Die Hybrid-Partikel der beiden Diblockcopolymer-Systeme P1-Cys<sub>21</sub> und P2-Cys<sub>87</sub> gleichen in ihren Sedimentationskoeffizienten den entsprechenden reinen Laponit-Dispersionen, mit Ausnahme der 1:2-Mischung von P1-Cys<sub>21</sub> (Tabelle 5.7). Wobei die Sedimentationskoeffizienten der reinen Laponit-Dispersionen konzentrationsabhängig sind und mit steigender Konzentration sinken.<sup>[168,211]</sup> Darin liegen die unterschiedlichen Sedimentationskoeffizienten der reinen 1 g/L und 2 g/L Laponit-Dispersion begründet.

Tabelle 5.7: Sedimentationskoeffizienten der häufigsten Hybrid-Spezies in den Polymer-Laponit-Mischungen; c(Polymer) = 1g/L.

		Sedimentationskoeffizient $s_{WP}^b$ [S]			
		Laponit	P1-Cys <sub>21</sub> :Lap	P2-Cys <sub>87</sub> :Lap	T1-Cys <sub>73</sub> :Lap
c(Laponit) [g/L]	1	40	42	39	29
	2	34	81	34	38

<sup>b</sup> $s_{WP}$  heißt Sedimentationskoeffizient am Wendepunkt;  $s_{WP}$  entspricht dem Sedimentationskoeffizienten der am häufigsten auftretenden Spezies.

Die unveränderten Sedimentationskoeffizienten sprechen dafür, dass die Hybrid-Hauptspezies beider Systeme unverbrückt vorliegen. Folglich wechselwirkt der Klebblock einer Polymerkette selektiv mit einem einzelnen Laponit-Partikel. Hingegen zeigt die Hybrid-Hauptspezies des 1:2 P1-Cys<sub>21</sub>-Laponit-Systems einen mehr als doppelt so großen



Sedimentationskoeffizienten (Tabelle 5.7) verglichen mit der reinen Laponit-Dispersion – ein möglicher Hinweis auf Agglomerate.

Die Tendenz zur Verbrückung wird wahrscheinlich durch mehrere Parameter, wie z. B. den Polymeraufbau oder die Konzentrationsverhältnisse von Polymer zu Laponit, beeinflusst. Um möglichen Ursachen für das zuvor beschriebene Verhalten auf den Grund zu gehen, lohnt es sich zunächst einen genaueren Blick auf den Aufbau der Klebeblöcke und deren Funktionalisierungsgrad zu werfen. Der Klebeblock von P1-Cys<sub>21</sub> ist ca. doppelt so lang wie der von P2-Cys<sub>87</sub> (Konturlänge 8 nm vs. 4 nm). Weiterhin weist in P1-Cys<sub>21</sub> nur rund jede fünfte Wiederholeinheit des Blockes eine Klebefunktionalität auf. Hingegen ist bei P2-Cys<sub>87</sub> nahezu jede Einheit des Klebeblocks funktionalisiert (Tabelle 5.6). Somit besteht P1-Cys<sub>21</sub> aus einem doppelt so langen Klebeblock mit halb so vielen Klebefunktionalitäten wie P2-Cys<sub>87</sub>. Wechselwirkt ein Klebeblock bereits mit einem Laponit-Partikel, so ist die sterische Hinderung bei P1-Cys<sub>21</sub> geringer für die Wechselwirkung mit einem zweiten Laponit-Partikel der Dicke 1 nm aufgrund der doppelten Länge des Klebeblocks verglichen zu P2-Cys<sub>87</sub>. Der Schluss liegt nahe, dass der kürzere Klebeblock von P2-Cys<sub>87</sub> bereits durch die Wechselwirkung mit einem Laponit-Partikel sterisch blockiert wird. Das gebundene Partikel ist im Verhältnis zur kleinen Blocklänge von P2-Cys<sub>87</sub> zu raumfordernd und hindert ein weiteres Partikel daran, mit den potentiell freien Klebeeinheiten des Klebeblocks zu wechselwirken.

Als zweiter Aspekt kommen die Konzentrationsverhältnisse ins Spiel. In den 1:1-Mischungen (Polymer : Laponit) beider Systeme liegt ungebundenes Polymer vor (Tabelle 5.6). Daher lässt sich für diese Mischungen annehmen, dass die Bindungsstellen im Laponit auf einen Überschuss an Cys-Klebeeinheiten treffen und daher abgesättigt vorliegen. In der 1:2 Mischung bindet P1-Cys<sub>21</sub> quantitativ am Laponit und der Sedimentationskoeffizient ist verschoben. Vermutlich liegt daher ein Überangebot an Laponit-Partikeln vor. Im Streben nach Sättigung ihrer Bindungsstellen wechselwirken die Laponit-Partikel auch mit den freien Klebeeinheiten der Polymerketten, die aufgrund eines bereits gebundenen Laponit-Partikels sterisch schwerer zugänglich sind. Im Ergebnis binden mehrere Laponit-Partikel an einen Klebeblock. Es kommt zur Verbrückung. Die Klebeeinheiten stehen also durch die Verdopplung der Laponit-Konzentration einem Überangebot an freien Bindungsstellen im Laponit gegenüber. Erst dieser Mangel an verfügbaren Klebeeinheiten forciert die Verbrückung.<sup>[212]</sup>

Die These, dass der Polymeraufbau einen Einfluss auf die Verbrückung und somit das Agglomerationsverhalten hat, bekräftigt sich im Vergleich mit einem ähnlichen Poly(2-

oxazolin) basierten Polymersystem.<sup>[15]</sup> Tritschler et al. verwandten für das Verkleben von Laponit-Partikeln statistische Copolymere mit der gleichen Cys-Klebefunktionalität. In diesem Polymersystem verteilen sich die Klebeeinheiten ( $f_p = 28 \text{ mol\%}$ ) über die gesamte Polymerkette ( $n = 120$ ). Die Sedimentationskoeffizienten der Copolymer-Laponit-Mischungen von Tritschler et al. sind im Vergleich zu den hier untersuchten Blockcopolymer-Laponit-Mischungen bereits für die 1:1-Mischung zu höheren Sedimentationskoeffizienten (ca.  $61 \text{ S}$ )<sup>[15]</sup> verschoben. Dabei ist die Verschiebung umso ausgeprägter, je höher der Laponit-Anteil ist. Die Polymerketten verbrücken folglich die Laponit-Partikel, d. h. Agglomeration tritt auf. Überdies scheint das Verhältnis der Cys-Klebeeinheiten zu den Laponit-Bindungsstellen in diesem Copolymer-System keinen entscheidenden Faktor hin zur Verbrückung, wie bei den Blockcopolymer-Systemen, zu spielen. Tritschler et al. beobachteten gleichzeitig Verbrückung und ungebundene Polymerketten. Dafür mag die geringere sterische Hinderung verantwortlich zeichnen. Die Klebeeinheiten sind durch ihre Verteilung über die gesamte Polymerkette (Konturlänge ca.  $43 \text{ nm}$ ) viel leichter zugänglich für mehrere Partikel. Ein bereits gebundenes Partikel „blockiert“ nicht den Zugang zu entfernten freien Klebeeinheiten.

Im Triblockcopolymer-System T1-Cys<sub>73</sub> spielt zusätzlich die veränderte Polymerarchitektur mit zwei Klebeblöcken pro Polymerkette eine Rolle. Die einzelnen Klebeblöcke von T1-Cys<sub>73</sub> ähneln in ihrer Länge und ihrem Funktionalisierungsgrad dem Klebeblock von P2-Cys<sub>87</sub> (Tabelle 5.6). Wie bei P2-Cys<sub>87</sub> konzentrieren sich viele Cys-Klebeeinheiten auf eine kurze Blocklänge. Dies spricht, wie zuvor diskutiert, für eine selektive Wechselwirkung eines Klebeblocks mit einem einzelnen Laponit-Partikel. Darüber hinaus erschien die Verbrückung mehrerer Laponit-Partikel aufgrund der zwei endständigen Klebeblöcke pro Polymerkette wahrscheinlich. Wider Erwarten verschieben sich die Sedimentationskoeffizienten der häufigsten Hybridspezies nicht zu höheren Werten, womit Verbrückung ausgeschlossen scheint. Für die 1:1 Mischung sinken die Werte sogar (Tabelle 5.7). Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass beide Klebeblöcke mit dem gleichen Laponit-Partikel wechselwirken. Die entstehenden Strukturen lassen sich, bildlich beschrieben, als blütenartige Hybrid-Partikel vorstellen (Abbildung 5.13). Vermutlich ist auch dieser Aufbau mit seinen größeren Ausdehnungen für den verringerten Sedimentationskoeffizienten in der 1:1 Mischung verantwortlich.

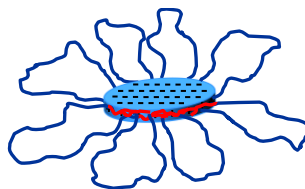


Abbildung 5.13: Vermutete Struktur der T1-Cys<sub>73</sub>-Laponit Hybrid-Partikel.

Unter dem gewählten Konzentrationsregime mit einer verdünnten Polymerkonzentration von 1g/L scheint es sterisch aufgrund der räumlichen Nähe wahrscheinlich, dass der zweite Klebeblock am gleichen Laponit-Partikel bindet, da der erste Block bereits an ihm verankert ist. Dafür spricht weiterhin, dass Vernetzung in reinen BAB-Triblockcopolymer-Lösungen ebenfalls erst ab einer kritischen Konzentration auftreten.<sup>[213]</sup> Ist diese Konzentration unterschritten, liegen die Ketten als blütenartige Mizellen vor. Analog lässt sich für das Triblockcopolymer-Hybrid-System eine kritische Verbrückungskonzentration schlussfolgern, die sowohl von der Laponit- als auch von der Polymer-Konzentration abhängt.

Zusammengefasst hängt die Verbrückung der Hybrid-Partikel von folgenden Faktoren ab:

- Grad der sterischen Hinderung
- Verhältnis Bindungsstellen Laponit : Cys-Klebeeinheiten

Um eine Verbrückung zu verhindern, erscheinen solche Blockcopolymere am besten geeignet, in denen sich eine große Dichte an Klebeeinheiten auf einem kurzen Klebeblock konzentriert. Außerdem sollten die Cys-Klebeeinheiten im Überschuss zu den Laponit-Klebestellen eingesetzt werden.

Die negative Korrelation der Anzahl der Klebeeinheiten pro Kette mit der Anzahl an gebundenen Polymerketten spricht darüber hinaus dafür, dass ein Laponit-Partikel tatsächlich spezifisch mit den Carboxylat-Gruppen des Klebeblocks wechselwirkt und nicht mit dem PiPOx-Block. Im letzteren Szenario müsste Verbrückung in jedem Fall auftreten. Dies ist ein weiteres Indiz für die spezifische Wechselwirkung des Klebeblocks. Weiterhin waren die untersuchten Dispersionen alle optisch klar: ein Hinweis auf stabile Dispersionen. Daher scheint zusätzlich eine ortsspezifische Wechselwirkung der Klebeblöcke mit den positiven Rändern der Laponit-Partikel wahrscheinlich. Eine Wechselwirkung mit den negativen Flächen würde vermutlich zu einer Verringerung der elektrostatischen Stabilisierung der Partikel führen. Wie in der Einleitung von Kap. 5.3 erwähnt, würde diese Destabilisierung im Ausfallen der Partikel münden.<sup>[208]</sup> Um den zuvor dargestellten Überlegungen ein festeres

Fundament zu geben, wurde die Art der Stabilisierung näher mithilfe von Zetapotentialmessungen studiert.

#### b) Zetapotential – Einblick in die elektrostatische Wechselwirkung und Art der Stabilisierung

Aufgrund ihrer Ladung sind die Polymer-Laponit-Dispersionen zugänglich für Zetapotentialmessungen. Das Zetapotential ist ein Maß für die effektive Oberflächenladung von Partikeln. Es hängt neben der Oberflächenladung der Partikel von den Eigenschaften und der Zusammensetzung des umgebenden Mediums ab. Beeinflussende Parameter sind unter anderem der pH-Wert oder adsorbierte Schichten.<sup>[91]</sup> Daher bieten die Messungen einen näheren Einblick in die elektrostatischen Wechselwirkungen der Laponit-Partikel mit den Polymeren. Die Zetapotential-Bestimmung ist eine Mittelwertmethode. Die diskutierten Zetapotentiale sind daher die Mittelwerte der Zetapotential-Verteilungen.

Abbildung 5.14 zeigt die Zetapotentiale der Polymer-Laponit-Systeme P1-Cys<sub>21</sub> und P2-Cys<sub>87</sub> mit ansteigender Laponit-Konzentration im Vergleich zu entsprechenden reinen Laponit-Dispersionen. Außerdem sind die pH-Werte der Polymer-Laponit Dispersionen dargestellt.

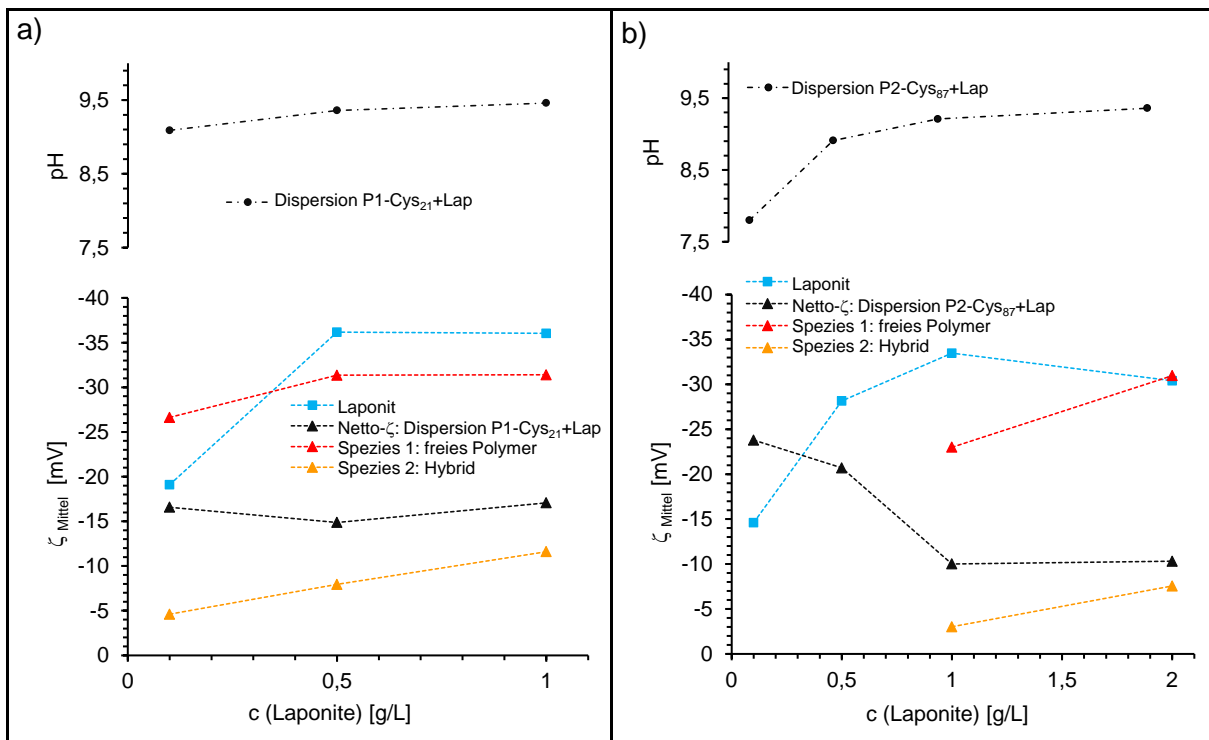


Abbildung 5.14: Zetapotentialmittelwerte und pH-Werte in Abhängigkeit von der Laponit-Konzentration,  $c(\text{Polymer}) = 1 \text{ g/L}$ : a) P1-Cys<sub>21</sub>-Laponit-Dispersionen; gemessen bei  $U = 109 \text{ V}$ ; pH-Werte der reinen Polymer-Lösungen auf pH 9 vor der Zugabe zu den Laponit-Dispersion eingestellt. b) P2-Cys<sub>87</sub>-Laponit-Dispersionen; gemessen bei  $U = 150 \text{ V}$ ; pH-Werte der reinen Polymer-Lösungen nicht eingestellt. Die gestrichelten Linien dienen lediglich als Hilfslinien für das Auge.

An sich ist das Zetapotential über weite Konzentrationsbereiche nicht konzentrationsabhängig.<sup>[91]</sup> Das steigende Zetapotential der reinen Laponit-Dispersionen (blaue Kurven) lässt sich auf die Abhängigkeit des pH-Wertes von der Laponit-Konzentration zurückführen: Thompson et al.<sup>[168]</sup> stellte fest, dass mit steigender Laponit-Konzentration der pH-Wert steigt. Eine pH-Wert-Erhöhung resultiert ihrerseits in einem steigenden Zetapotential.<sup>[210]</sup>

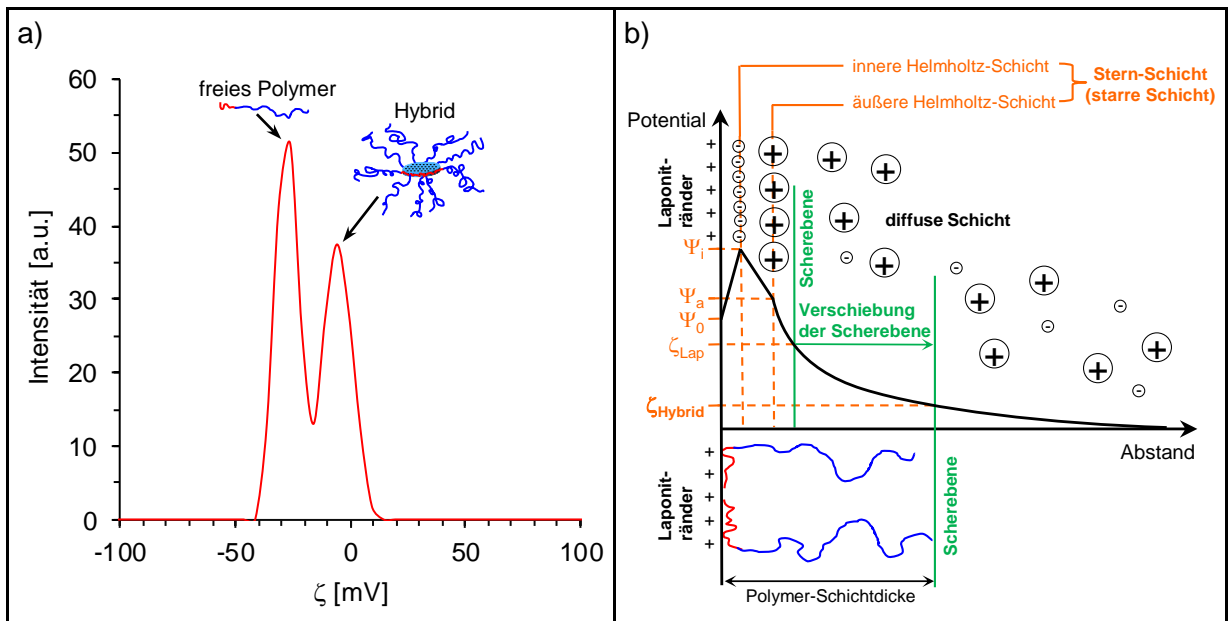


Abbildung 5.15: a) bimodale Verteilung des Zetapotentials der 1:0,1 P1-Cys<sub>21</sub>-Laponit Dispersion. b) Stern-Modell der elektrischen Doppelschicht; Erklärungsmodell zur Verringerung des Zetapotentials aufgrund sterischer Stabilisierung durch Polymere. Angelehnt an Müller et al.<sup>[91]</sup> Wie in der Kurve dargestellt, ist das Netto-Zetapotential von Laponit negativ. Zur besseren Veranschaulichung wurden im Schema nur die positiven Ränder dargestellt.

Konsistent zu den AUZ-Ergebnissen weisen die Polymer-Laponit-Mischungen bimodale Verteilungen auf, wie exemplarisch für die 1:0,1 Mischung des P1-Cys<sub>21</sub>-Laponit-Systems in Abbildung 5.15 a dargestellt. Damit sind für die Mischungen neben dem Netto-Zetapotential (Abbildung 5.14, schwarze Kurve), das dem Mittelwert über die gesamte Verteilung (Mittelwert aller in der Dispersion vorhandenen Spezies) entspricht, zusätzlich die Zetamittel der einzelnen Moden zugänglich. Die Zetamittelwerte der beiden Moden lassen sich folgenden Spezies zuordnen: In beiden Systemen steht die rote Kurve in Abbildung 5.14 für die Spezies der ungebundenen Polymerketten, da ihre Werte den Zetapotentialen der reinen Polymere bei ähnlichen pH-Werten entsprechen ( $\zeta(\text{P1-Cys}_{21})$  bei pH 9,3) = -25 mV;  $\zeta(\text{P2-Cys}_{87})$  bei pH 9) = -38 mV). Die Schwankungen lassen sich mit der Umgebungsabhängigkeit des Zetapotentials begründen.<sup>[91]</sup> Die gelben Kurven spiegeln entsprechend die Zetapotentiale der Hybrid-Spezies wider. Dabei fällt ein gravierender Sprung der Zetapotentiale der Hybrid-

Spezies gegenüber den Zetapotentialen der reinen Laponit-Partikel zu kleineren Werten ins Auge. Zum einen deutet diese Verringerung auf eine Wechselwirkung der Polymere mit den Laponit-Partikeln hin. Zum anderen steht sie für die sterische Stabilisierung der Partikel durch die adsorbierten Polymerketten.<sup>[91]</sup>

Das aufgrund sterischer Stabilisierung verringerte Zetapotential der Hybrid-Partikel lässt sich wie folgt erklären: Das Zetapotential leitet sich von der elektrophoretischen Mobilität geladener Partikel in elektrischen Feldern ab. Ohne äußeres Feld wird die Oberflächenladung der Partikel (Nernstpotential  $\Psi_0$ ) durch die sie umgebende elektrische Doppelschicht kompensiert. Diese Doppelschicht besteht aus einer direkt der Partikeloberfläche angrenzenden starren, fest fixierten (Sternschicht) und einer diffusen, frei beweglichen Schicht entgegengesetzt geladener Ionen<sup>[91]</sup> (Abbildung 5.15 b). Im elektrischen Feld werden die Partikel in Bewegung versetzt. Die damit einhergehende Reibung verursacht das fast vollständige Abstreifen der Gegenionen der diffusen elektrischen Doppelschicht. Das Zetapotential ( $\zeta_{\text{Lap}}$ ) ist definiert als die Potentialdifferenz an dieser Scherebene. Adsorbieren die Polymerketten spezifisch mit ihren Klebeblöcken an den Laponit-Partikeln, so lässt sich gestützt durch die AUZ-Ergebnisse annehmen, dass sie mit ihren langen wasserlöslichen PiPOx-Blöcken in die diffuse Doppelschicht ragen. Sie verhindern damit die Abscherung des Bereichs, den sie bedecken, und verschieben die Scherebene somit weiter von der Partikeloberfläche weg. Da das Potential mit zunehmendem Abstand von der Partikeloberfläche exponentiell abfällt, ist das entsprechende Zetapotential ( $\zeta_{\text{Hybrid}}$ ) geringer<sup>[91]</sup> (Abbildung 5.15 b). Die Oberflächenladungen der Partikel bleiben davon unbeeinflusst. Demnach lässt sich das Auftreten sowohl sterisch als auch elektrostatisch stabilisierter Laponit-Polymer-Hybrid-Partikel schlussfolgern.

Zusätzliche Schlüsse ergeben sich aus den Netto-Zetapotential-Mittelwerten über alle Spezies (Abbildung 5.14, schwarze Kurven). Sie nähern sich mit zunehmender Laponit-Konzentration den Zetapotential-Mittelwerten der Hybrid-Partikel (gelb) an. Dieses Verhalten bestärkt als weiteres Indiz die gewählte Zuordnung der Moden: Das Netto-Zetapotential ändert sich abhängig von den Integral-Flächen unter den Moden. Die Integral-Flächen stehen für die Streuintensitäten der jeweiligen Spezies.<sup>[91]</sup> Die Polymere streuen aufgrund ihrer größeren Knäuel-Durchmesser und höheren Brechungsindexinkremente<sup>[92]</sup> stärker als die Laponit-Plättchen.<sup>[214]</sup> Beim P1-Cys<sub>21</sub>-Laponit-System schrumpft die Integral-Fläche der Polymer-Spezies mit zunehmender Laponit-Konzentration, zugleich nimmt die Integral-Fläche der Hybrid-Spezies zu (Daten nicht gezeigt). Die Konzentration an Polymer beträgt in allen Proben 1g/L. Qualitativ zeigt sich daher die sinkende Anzahl an freien Polymerketten

und die Zunahme der Hybrid-Spezies. Zudem bestätigen diese Ergebnisse die Resultate der AUZ-Messungen, die die gleichen Trends aufweisen. Für das P2-Cys<sub>87</sub>-Laponit-System sind die beiden Spezies bei kleinen Laponit-Konzentrationen nicht aufgelöst. Wahrscheinlich überlagert die Polymer-Spezies aufgrund ihrer größeren Streuintensität die Hybrid-Spezies in diesen Proben komplett. Bei hohen Laponit-Konzentrationen verhält sich das P2-Cys<sub>87</sub>-Laponit-System analog zu dem P1-Cys<sub>21</sub>-Laponit-System.

Zusammenfassend decken sich die die AUZ- und die Zetapotential-Ergebnisse. Sie zeigen zum einen, dass die Mischungen zwei Spezies enthalten (ungebundene Polymerketten und Hybridpartikel). Zum anderen lassen sie Schlüsse von der Polymerarchitektur und -funktionalisierung auf die Art der Wechselwirkung und Stabilisierung zu:

1. blockspezifische und ortsspezifische (lokalisierte) Wechselwirkung zwischen den negativen Aminosäurefunktionalitäten der Klebeblöcke und den positiven Laponit-Rändern
2. selektive Bindung einer Polymerkette an ein Laponit-Partikel durch die Konzentrierung der Klebeeinheiten auf einen kurzen Block
3. elektrosterisch stabilisierte Hybridpartikel: sterisch über ihre langen mit Wasser wechselwirkenden PiPOx-Blöcke, elektrostatisch über ihre negativ geladenen Laponit-Flächen

Eine Wechselwirkung zwischen den Polymeren und den Laponit-Partikeln ist somit als grundlegende Voraussetzung für die Entwicklung von bioinspirierten Kompositmaterialien gegeben. Nun sollen in dieser Arbeit durchgeführte temperaturabhängige Trübungskurven- und DLS-Messungen einen Einblick in das thermoresponsive Verhalten der Mischungen geben. Dabei liefern die Trübungskurven-Messungen eine Übersicht über das makroskopische Phasenübergangsverhalten. Untersucht wurden wiederum Mischungen der drei Polymer-Systeme P1-Cys<sub>21</sub>, P2-Cys<sub>87</sub> bzw. T1-Cys<sub>73</sub> mit ansteigender Laponit-Konzentration (Tabelle 5.5).

### 5.3.3 Thermoresponsives Verhalten der Polymer-Laponit-Dispersionen

#### a) Trübungspunktmessungen – Einblick in den makroskopischen Phasenübergang

Innerhalb der einzelnen Systeme weisen die Trübungskurven zwei augenscheinliche Trends auf (Abbildung 5.16 a-c): Zum einen sinkt der Trübungsgrad (Formel 5.5) und zum anderen steigt die Trübungspunkttemperatur  $T_{CP}$  mit zunehmender Laponit-Konzentration.

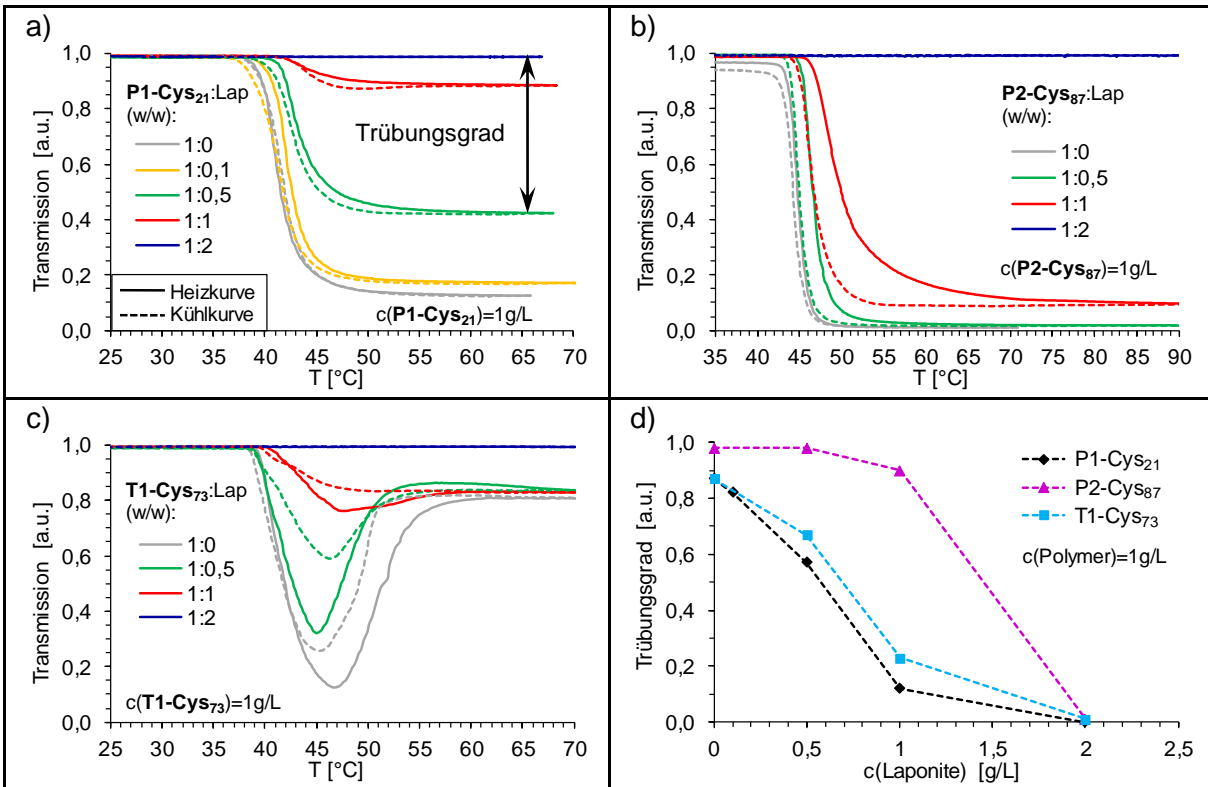


Abbildung 5.16: Thermoresponsives Verhalten der Laponit-Polymer-Mischungen in Abhängigkeit vom steigenden Laponit-Anteil: Trübungskurven (Heizrata = 1 °C/min) von a) P1-Cys<sub>21</sub>-Laponit-Mischungen, pH(1:0)=9,0; b) P2-Cys<sub>87</sub>-Laponit-Mischungen, pH(1:0)=9,7; c) T1-Cys<sub>73</sub>-Laponit-Mischungen; pH(1:0)=9,0. Eine durchgezogene Linie repräsentiert die Heizkurve. Eine gestrichelte Linie repräsentiert die Kühlkurve. Reine Laponit-Dispersionen weisen über den gesamten Temperaturbereich eine konstante Transmission um 100% auf (Daten im Anhang). d) Trübung in Abhängigkeit von der Laponit-Konzentration. Die gestrichelten Linien dienen als Hilfslinien für das Auge.

Ein Vergleichsexperiment mit reinen Laponit-Dispersionen wies keinerlei Trübungen auf (siehe Anhang, Abbildung 8.25). Unabhängig von der eingesetzten Laponit-Konzentration blieben die Dispersionen über den gesamten Temperaturbereich (25-70 °C) klar. Die Effekte auf das Trübungsverhalten entspringen demnach aus den Mischungen. Dies bildet einen indirekten Hinweis auf die Wechselwirkung der Komponenten und wird im Folgenden näher erläutert.



Der Trübungsgrad ergibt sich durch die Abschwächung des eingestrahlt Lichts aufgrund von Streuung. Er hängt für verdünnte Lösungen von der Anzahl, der Größe und der Dichte der dispergierten Teilchen ab<sup>[132,215,216]</sup> und errechnet sich in dieser Arbeit wie folgt (siehe zudem Abbildung 5.16 a):

$$\text{Trübungsgrad} = \text{max. Transmission} - \text{min. Transmission} \quad (5.5)$$

Laut den AUZ-Ergebnissen nimmt die Konzentration an freiem Polymer signifikant mit steigender Laponit-Konzentration ab (Tabelle 5.6). Ein Trübungsexperiment mit reinen Polymerlösungen zeigt, dass der Trübungsgrad mit sinkender Polymerkonzentration sinkt (siehe Anhang, Abbildung 8.12 b). Folglich spricht der sinkende Trübungsgrad mit steigender Laponit-Konzentration für eine Korrelation zwischen Trübungsgrad und Konzentration an freiem Polymer. Wie bereits erwähnt, erklärt sich die sinkende Anzahl an freien Polymerketten durch die wachsende Anzahl an gebundenen Polymerketten aufgrund der zunehmenden Laponit-Konzentration. Auf die von außen veränderten Versuchsparameter zurückgeführt, besteht eine Korrelation zwischen dem sinkenden Trübungsgrad und der wachsenden Laponit-Konzentration. Dieser Effekt steht mithin indirekt für die Wechselwirkung der Polymere mit den Laponit-Partikeln.

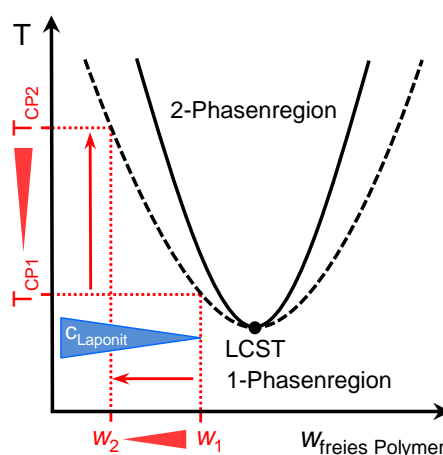


Abbildung 5.17: Schematisches Phasendiagramm einer Polymerlösung mit unterer kritischer Entmischungstemperatur (LCST): Der ungebundene Polymeranteil ( $w_{\text{freies Polymer}}$ ), der mit steigender Laponit-Konzentration sinkt, verschiebt die Trübungspunkt-Temperatur  $T_{\text{CP}}$  zu höheren Werten.

Weiterhin weist die Erhöhung der Trübungspunkt-Temperatur  $T_{\text{CP}}$  mit steigender Laponit-Konzentration ebenfalls auf eine Wechselwirkung des Polymers mit Laponit hin. Phänomenologisch sind die PiPOx-Blöcke zur Klasse thermoresponsiver LCST-Polymere mit Flory Typ I Verhalten<sup>[118]</sup> zugeordnet, d. h. sie weisen „klassisches“ Flory-Huggins-Mischungsverhalten auf (zur Klassifizierung siehe Meeussen et al.<sup>[115]</sup>). Daher hängt die

Trübungspunkt-Temperatur  $T_{CP}$  ihrer wässrigen Lösungen von ihrer Konzentration ab. Dies verdeutlicht sich beim Blick auf das Phasendiagramm (Abbildung 5.17): Die Trübungspunkt-Temperatur  $T_{CP}$  steigt unterhalb einer charakteristischen Konzentration (LCST; verdünntes Konzentrationsregime), verursacht durch eine sinkende Polymer-Konzentration, an. Die steigende Trübungspunkt-Temperatur  $T_{CP}$  zeigt also konsistent zu den AUZ-Ergebnissen, dass die Konzentration an freiem Polymer mit steigender Laponit-Konzentration sinkt. Daraus lässt sich indirekt eine Wechselwirkung des Polymers mit Laponit schlussfolgern. Die Laponit-Konzentration korreliert demnach auch mit der Trübungspunkt-Temperatur.

Die bisherige Diskussion legt nahe, dass der Trübungsgrad maßgeblich durch die Konzentration an freiem Polymer bestimmt wird (positive Korrelation). In der vergleichenden Betrachtung der Polymer-Laponit-Systeme (Abbildung 5.16 d) zeigt sich ein sinkender Trübungsgrad bei konstanter Laponit-Konzentration in der Reihenfolge:

Trübungsgrad:  $P2-Cys_{87} > T1-Cys_{73} > P1-Cys_{21}$

Dieser Trend gilt für die Mischungen aller Systeme bis einschließlich einer Konzentration von 1g/L Laponit. Die 2g/L Mischungen weisen unabhängig vom Polymersystem keinerlei Trübung auf (Abbildung 5.16 d). Abermals scheint die unterschiedliche Konzentration an freiem Polymer für diese Effekte verantwortlich zu sein. Wie in der Diskussion der AUZ-Ergebnisse bereits dargelegt, wird sie durch zwei Einflussfaktoren bestimmt: Zum einen korreliert sie mit der Anzahl der Cys-Klebeeinheiten pro Polymer-Kette und zum anderen ist sie abhängig von der Ausgangsstoffmengen-Konzentration. Laut AUZ sinkt die Konzentration an freiem Polymer bei konstanter Laponit-Konzentrationen in folgender Reihenfolge (Tabelle 5.6):

c(freies Polymer):  $P2-Cys_{87} > P1-Cys_{21} > T1-Cys_{73}$

Konsistent zu diesen AUZ-Ergebnissen weist das P2-Cys<sub>87</sub>-System im Vergleich der Mischungen mit konstanter Laponit-Konzentration den höchsten Trübungsgrad auf. Das P1-Cys<sub>21</sub>-System besitzt eine ähnliche Ausgangsstoffmengen-Konzentration an Polymer. Daher bestimmt sich sein kleinerer Trübungsgrad gegenüber dem P2-Cys<sub>87</sub>-System durch die geringere Anzahl an Cys-Klebeeinheiten pro Polymerkette, woraus eine kleinere Konzentration an freiem Polymer resultiert. Hingegen ist der Trübungsgrad vom T1-Cys<sub>73</sub>-System viel geringer, trotz seiner größeren Anzahl an Klebeeinheiten. Dieser Effekt ergibt sich aus der nur halb so großen Ausgangsstoffmengen-Konzentration verglichen mit dem

P2-Cys<sub>87</sub>-System (Tabelle 5.6). Die Folgerung der freien Polymerkonzentration als ausschlaggebenden Faktor für den Trübungsgrad bestärkt sich weiterhin im Verhalten der 1:2 Mischungen. So zeigen sie keine Trübung, d.h. die Mischungen weisen keine Makrophasenseparation auf. Laut AUZ-Analyse bindet im P1-Cys<sub>21</sub>- und T1-Cys<sub>73</sub>-System das Polymer quantitativ am Laponit. Dies bestärkt die These, dass die freie Polymerkonzentration für die Trübung und somit die makroskopische Phasenseparation verantwortlich ist. Im P2-Cys<sub>87</sub>-System liegt noch eine kleine Menge an freiem Polymer vor. Vermutlich ist diese Konzentration jedoch im untersuchten Temperaturbereich für eine Phasenseparation zu gering. Ein Anhaltspunkt dafür ergibt sich beim Blick auf das Phasendiagramm (Abbildung 5.17).

Weiterhin fällt auf, dass die Trübungsgrade des P2-Cys<sub>87</sub>-Systems zum einen signifikant höher als die Trübungsgrade der beiden anderen Systeme sind. Zum anderen sinkt sein Trübungsgrad zwischen der 1:0 und der 1:1 Mischung nur marginal. Dieses Verhalten hängt mit den unterschiedlichen Aggregat-Größen zusammen, die sich oberhalb der Phasenübergangstemperatur ausbilden. DLS-Untersuchungen im folgenden Abschnitt erläutern dieses Phänomen näher.

Als Nebenaspekt sei an dieser Stelle kurz auf die abweichende Form der Trübungskurven des T1-Cys<sub>73</sub>-Systems (Abbildung 5.16 c) im Vergleich zu den anderen beiden Systemen hingewiesen. Das erneute Aufklaren bei hohen Temperaturen entspringt dem Verhalten der reinen T1-Cys<sub>73</sub>-Lösung. Mögliche Hintergründe dazu wurden bereits in Kapitel 4.1.2 d diskutiert. Augenscheinlich relativiert sich dieses Verhalten mit zunehmender Laponit-Konzentration, gleicht sich also dem herkömmlichen Verhalten an. Dies deutet darauf hin, dass die beiden Cys-Klebeblöcke eine tragende Rolle für diesen Effekt spielen. Mit steigender Laponit-Konzentration wechselwirken mehr Cys-Klebeblöcke mit dem Laponit. Die damit einhergehende sinkende Konzentration an freien Cys-Klebeblöcken reicht wahrscheinlich nicht mehr aus, den Effekt zu verursachen. Allerdings bieten die Trübungsmessungen nur die makroskopische Sicht. Ob diese Vermutung sich im Mikroskopischen bestätigt, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht näher betrachtet.

Die Trübungsmessungen geben die makroskopische Sicht auf das Phasenverhalten der Polymer-Laponit-Gemische bei Temperaturerhöhung wieder. Wie bereits erwähnt, spielt für die Ausprägung des Trübungsgrades neben der Anzahl der Teilchen (der Konzentration) die Teilchengröße eine Rolle. In den bis hierhin diskutierten Methoden wurde der Einfluss der Teilchengröße, messtechnisch bedingt, nicht mit betrachtet. Diesen Zusammenhang greifen

ergänzende DLS-Messungen auf und zielen darauf ab, genauere Einblicke in das mikroskopische Verhalten der Mischungen zu erhalten und damit mehr Licht in die ungeklärten Effekte zu bringen.

#### b) Dynamische Lichtstreuung – Einblick in den mikroskopischen Phasenübergang

Bei den untersuchten Proben handelt es sich um Mehrkomponenten-Systeme (Ausgangskomponenten: Polymer, Laponit). Daher wurden die erhaltenen DLS-Korrelationskurven einer Contin-Analyse unterzogen – einem Fit für multimodale Systeme. Die Contin-Methode liefert eine Verteilung der Partikel aufgelöst nach ihrer Häufigkeit und Größe (zur DLS-Theorie siehe Kap. 2.2). Sofern sich die in den Mischungen enthaltenen Spezies in ihrer Größe um einen Faktor von mindestens zwei unterscheiden, lassen sich die einzelnen Spezies in der Verteilung auflösen.<sup>[23,217]</sup>

Generell ist die temperaturabhängige DLS-Auswertung von Polymeren sehr anspruchsvoll, da keine Gleichgewichtssituation untersucht wird. Das System befindet sich im dynamischen Wandel sich bildender und auflösender Polymeraggregate unterschiedlicher Zusammensetzung und Größe mit sich ändernden Wechselwirkungspräferenzen. Die erhaltenen Verteilungen bilden daher Momentaufnahmen. Besonders ausgeprägte Schwankungen und damit komplizierte Fit-Bedingungen ergaben sich im Phasenseparationsbereich aufgrund der kurzlebigen temperaturbedingten Veränderungen. Die Einflussfaktoren sind in dieser Arbeit u. a. gegeben durch den Aufbau der Polymere, die Laponit-Partikel und deren Wechselwirkung mit den Aminosäure-funktionalisierten PBOx-Klebeblöcken sowie deren Konzentrationsverhältnisse.

Die folgende Diskussion richtet ihr Augenmerk auf die temperaturabhängige Entwicklung der Hauptmoden sowie der mittleren hydrodynamischen Radien und sich daraus ergebender Trends. Eine typische Verteilung besteht bei Raumtemperatur aus zwei Hauptmoden. Zusätzlich zu den Hauptmoden treten weitere Moden mit kleiner Intensität auf, die stark in ihrem hydrodynamischen Radius und ihrer Intensität schwanken. Sie lassen sich am wahrscheinlichsten dem Rauschen oder molekular gelösten Polymeren zuordnen. Da sie nicht relevant für die Haupttrends sind, wurden sie nicht näher betrachtet. Oberhalb des Phasenübergangs geht die multimodale Verteilung in eine monomodale Verteilung über. Beispielhaft zeigt Abbildung 5.18 die Verteilung der 1:0,1 Mischung von P1-Cys<sub>21</sub> und Laponit bei 25 °C und 60 °C.

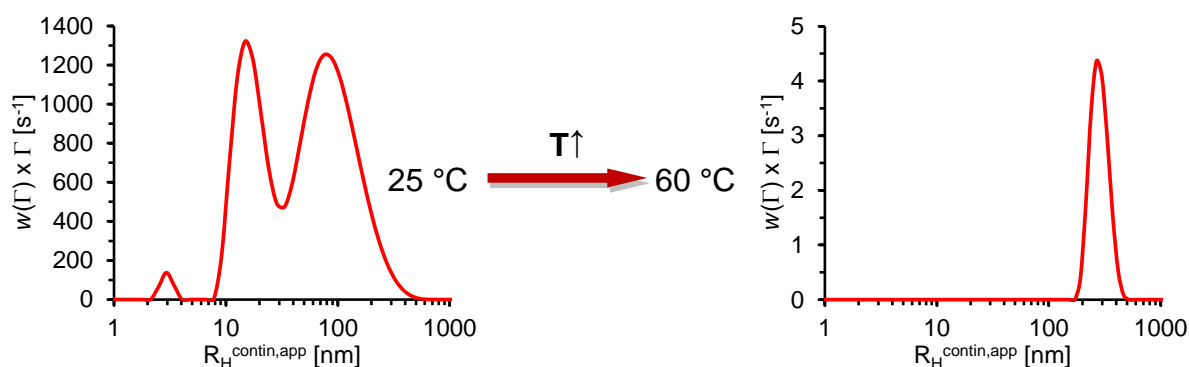


Abbildung 5.18: Umwandlung der multimodalen Streuintensitätsverteilung von P1-Cys<sub>21</sub> + Laponit 1:0,1 durch Temperaturerhöhung in eine monomodale Verteilung. Darstellung der Verteilungen in „equal-area representation“.<sup>[90]</sup>

Allen Berechnungen liegt die Stokes-Einstein-Beziehung zugrunde (Kap. 2.2, Formel 2.8); diese basiert auf dem Modell der harten Kugel. Laponit ist jedoch plättchenförmig. Der ermittelte Radius gibt daher den Radius eines sphärischen Partikels mit gleicher mittlerer Diffusionsgeschwindigkeit wieder.<sup>[23]</sup> Somit stellen die erhaltenen hydrodynamischen Radien lediglich apparente Werte dar. Die Diskussion konzentriert sich daher auf die sichtbaren Trends und nicht auf Absolutwerte.

Untersucht wurden wiederum Polymermischungen von P1-Cys<sub>21</sub> bzw. P2-Cys<sub>87</sub> mit zunehmender Laponit-Konzentration. Zum Vergleich ist in Abbildung 5.19 a die temperaturabhängige Entwicklung des mittleren apparenten hydrodynamischen Radius ( $R_{h, \text{contin, app}}$ ) von reinem Laponit dargestellt. Wie zuvor die Trübungsmessungen zeigen auch die DLS-Messungen keine Veränderungen. Die Größe der Laponit-Partikel bleibt über den gesamten Temperaturbereich konstant. Zusätzlich legt die Messung nahe, dass die Laponit-Partikel mit ihrem  $R_{h, \text{contin, app}}$  um 15 nm einzeln dispergiert vorliegen.<sup>[168,169]</sup>

Innerhalb der Systeme der Polymer-Laponit Mischungen zeigen sich zwei Tendenzen: Zum einen findet sich für die Mischungen bis einschließlich 1:1 eine dreistufige Veränderung der  $R_{h, \text{contin, app}}$  mit der Temperatur. Bei Raumtemperatur existieren zwei Hauptmoden. Diese gehen in einen Umschlagsbereich mit schlagartigem Anwachsen des  $R_{h, \text{contin, app}}$  über und enden in einer monomodalen Verteilung (Abbildung 5.19 c, d, e, h, i). Zum anderen weisen die 1:2 Mischungen eine Hauptmode auf, deren  $R_{h, \text{contin, app}}$  über den gesamten Temperaturbereich unverändert bleibt (Abbildung 5.19 f, j).

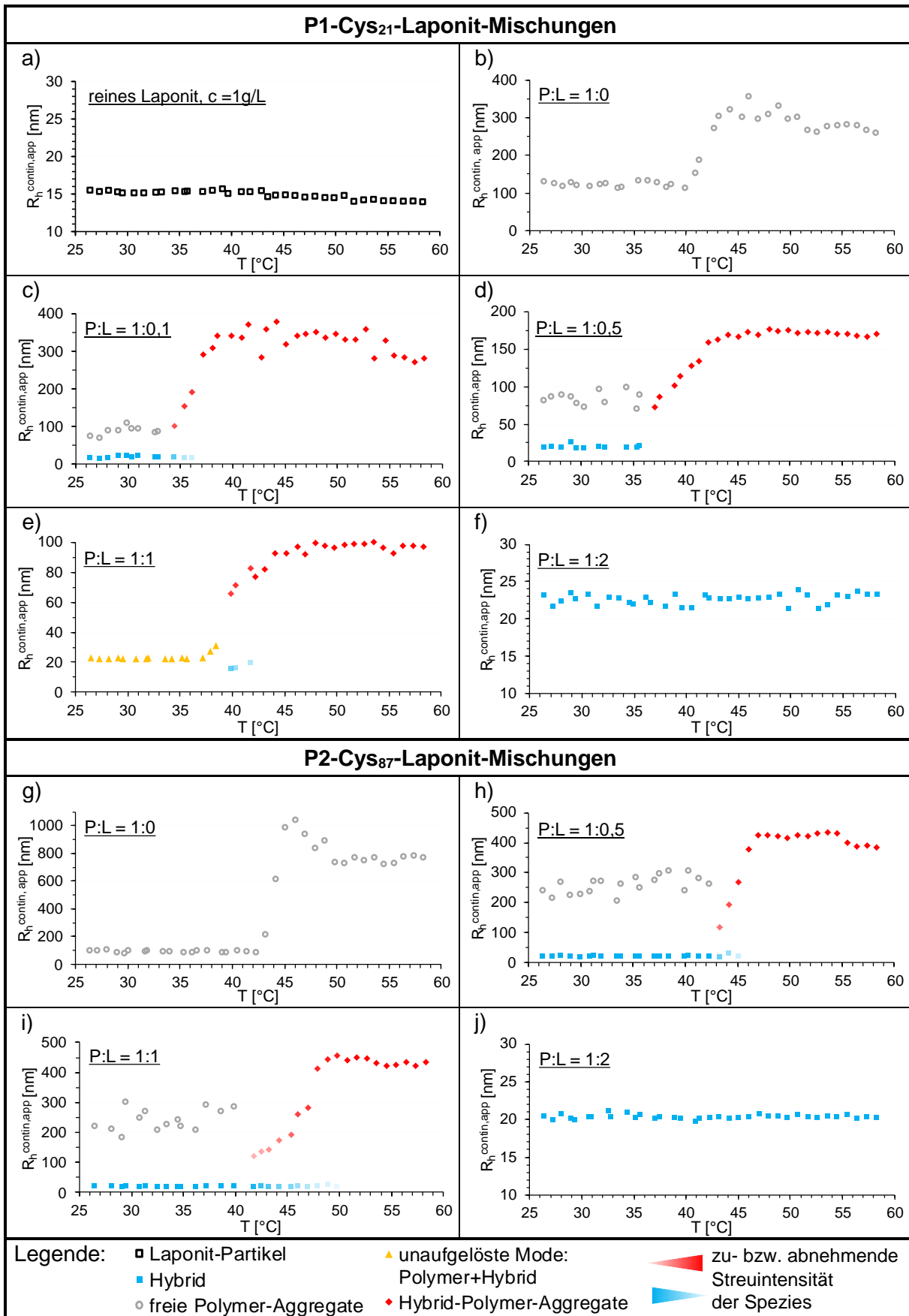


Abbildung 5.19: Die Entwicklung des mittleren apparenten hydrodynamischen Radius  $R_h^{\text{cont,app}}$  in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Polymer-Laponit-Mischungen in Wasser mit steigender Laponit-Konzentration. Die Polymer-Konzentration beträgt in jeder Mischung 1 g/L. Der pH-Wert der reinen Polymer-Lösungen (b, g) wurde auf pH 9,7 eingestellt.

Die zwei Moden unterhalb des Umschlagsbereichs (Abbildung 5.19 c, d, h, i) lassen sich in Analogie zu den AUZ- und Zetapotential-Messungen folgenden Spezies zuordnen: Für alle Mischungen tritt mit einem  $R_h^{\text{contin,app}}$  um die 20 nm eine Spezies auf, die am wahrscheinlichsten dem gebildeten Hybrid entspricht. Dafür spricht erstens, dass ihr Radius bis zum Umschlagsbereich konstant bleibt, und zweitens, dass er sich in der gleichen Größenordnung wie der Radius des reinen Laponits (15 nm) befindet. Die zweite Spezies um 150 nm steht für das freie Polymer, das lose aggregiert vorliegt. Diese Schlussfolgerung ergibt sich im Vergleich mit den DLS-Ergebnissen der reinen Polymere. Diese weisen ebenfalls Aggregate um 100 nm auf (Abbildung 5.19 b, g). Molekular gelöste Ketten zeigen einen hydrodynamischen Radius um die 3 nm<sup>[92]</sup> (zur Diskussion der reinen Polymersysteme siehe Kap. 3.2.2, Abbildung 3.11 b).

Für das 1:1-System der P1-Cys<sub>21</sub>-Laponit-Mischung findet sich unterhalb des Übergangsbereichs lediglich eine Hauptmode. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den AUZ- und Zetapotential-Ergebnissen, bei denen sich zwei Spezies nachweisen ließen. Vermutlich lassen sich die beiden Spezies nicht auflösen, weil der Anteil an ungebundenem Polymer zu gering ist.

Im Übergangsbereich um 40 °C treten einige Besonderheiten auf. Erstens verschwindet die Mode um 150 nm, die den freien Polymeren entspricht, sprunghaft. Anstatt ihrer tritt eine neue Mode mit kleinerem, schnell wachsendem Radius zutage. Zudem wächst die Intensität dieser Mode kontinuierlich an. Zweitens nimmt die Amplitude der Hybrid-Mode, d.h. deren Intensität, mit steigender Temperatur stetig ab, bis sie schließlich verschwindet. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Hybrid-Partikel sukzessive in eine sich neu bildende Spezies von Hybrid-Polymer-Mischaggregaten eingebaut werden, bis sie aufgebraucht sind. Diese Überlegungen führen zu dem Schluss, dass im Übergangsbereich die Hybrid-Partikel (■) beginnen mit den Polymerketten der Polymeraggregate (○) zu wechselwirken. Offenbar lösen sich die im ersten Bereich vorhandenen Polymer-Aggregate dadurch auf. Die Polymerketten assoziieren mit den Hybrid-Partikeln zu neuen Hybrid-Polymer-Mischaggregaten (◆), deren Größe und Moden-Intensität stetig wächst. Die Abnahme bzw. -zunahme der Modenintensität wurde in den Diagrammen mithilfe des Farbübergangs verdeutlicht. Der Schlüssel zu diesem Verhalten sind die thermoresponsiven PiPOx-Blöcke, die durch die Temperaturerhöhung hydrophober werden und zunächst intramolekular kollabieren (Mikrophasenseparation), um schließlich intermolekular zu assoziieren (Makrophasenseparation).<sup>[109]</sup> Wie bei den Trübungskurven verschiebt sich der Übergangsbereich mit steigender Laponit-Konzentration zu höheren Temperaturen. Dazu sei bemerkt, dass sich aus mikroskopischer Sicht

temperaturbedingte Effekte bereits bei kleineren Temperaturen zeigen. So sind die Umschlagbereiche um ca. 5 °C zu kleineren Temperaturen verglichen zu den Trübungskurven verschoben.

Oberhalb des Übergangsbereichs (um 40 °C für das P1-Cys<sub>21</sub>-System bzw. um 50 °C für das P2-Cys<sub>87</sub>-System) geht die neu hervorgetretene Mode in ein Plateau mit konstantem Radius und konstanter Intensität über. Für alle Temperaturen findet sich eine monomodale Verteilung, d. h. es existiert nur noch eine Spezies, die den Mischaggregaten aus Hybrid-Partikeln und Polymer zugeordnet wird. Die Hybrid-Partikel liegen in diesem Bereich vermutlich quantitativ eingebaut in den Mischaggregaten vor. Die Größe dieser Mischaggregate nimmt mit zunehmender Laponit-Konzentration ab. In den 1:2 Mischungen sind sie schließlich verschwunden. Abermals lässt sich dieses Verhalten auf die abnehmende Konzentration an freiem Polymer zurückführen. Für eine detaillierte Diskussion sei auf den übernächsten Abschnitt verwiesen.

Die 1:2-Mischungen beider Polymer-Laponit-Systeme weisen über den gesamten Temperaturbereich eine Mode mit einem konstanten mittleren apparenten hydrodynamischen Radius um 20 nm auf. Dieser kleine Radius erklärt aus mikroskopischer Sicht, warum die entsprechenden Trübungskurven keine Trübung zeigen – die Spezies streut zu schwach. Die Mode steht wahrscheinlich für die gebildeten Hybrid-Partikel. Dafür spricht, dass ihr  $R_h^{app}$  genauso groß ist (Abbildung 5.19 f,j), wie der  $R_h^{app}$  der Hybrid-Partikel-Spezies in den zuvor diskutierten Mischungen (Abbildung 5.19 c,d,h,i). Sich mit dieser Hypothese deckend zeigten die AUZ-Ergebnisse, dass in der 1:2 Mischung des P1-Cys<sub>21</sub>-Systems die Polymerketten quantitativ an den Laponit-Partikeln binden. Gleichzeitig scheint sich die aus den AUZ-Ergebnissen gefolgerte Verbrückung nicht auf die apparenten hydrodynamischen Radien auszuwirken. Vermutlich verändert sich mit der Verbrückung die Größe nicht maßgeblich, gegensätzlich zur Masse, dem entscheidenden Parameter für die AUZ-Ergebnisse. Darüber hinaus wiesen die AUZ-Messungen für das P2-Cys<sub>87</sub>-System freies Polymer nach, welches sich in den DLS-Messungen nicht detektieren ließ. Mutmaßlich war die freie Konzentration des Polymers für die DLS-Detektion zu gering oder die Mode ließ sich nicht auflösen aufgrund einer zu ähnlichen Größe der Polymer-Spezies zur Hybrid-Partikel-Spezies.<sup>[23]</sup> Am wesentlichsten heben sich die 1:2 Mischungen in ihrem von der Temperatur unabhängigen Verhalten von den restlichen Mischungen ab. Sie zeigen somit keinen Phasenübergang. Daraus lässt sich folgern, dass die im P1-Cys<sub>21</sub>-System an den Laponit-Partikeln quantitativ fixierten Ketten lediglich fähig sind, lokal auf den Partikeln zu kollabieren (Mikrophasenseparation), jedoch nicht intermolekular zu aggregieren. Auch die im P2-Cys<sub>87</sub>-



System vorhandene Konzentration an freiem Polymer scheint wahrscheinlich zu gering zu sein, um eine intermolekulare Aggregation zu bewirken – mithin ein Indiz für die zentrale Rolle der freien Polymerketten als Voraussetzung für Makrophasenseparation: Mit steigender Laponit-Konzentration wird ein wachsendes Konzentrationsgefälle innerhalb der Dispersionen aufgebaut. So konzentrieren sich die Polymerketten zwar lokal auf den Laponit-Partikeln, mit denen sie wechselwirken. Damit verringert sich allerdings die zugängliche Konzentration an freien Polymerketten in der restlichen Lösung und eine intermolekulare Wechselwirkung wird damit immer unwahrscheinlicher. Auch die einzelnen Hybrid-Partikel „sehen“ sich aufgrund ihres großen Abstands zueinander nicht. Daher können ihre PiPOx-Blöcke während der Temperaturerhöhung nicht intermolekular wechselwirken. Nimmt man an, dass die PiPOx-Blöcke der 1:2 Mischungen aufgrund der Temperaturerhöhung lokal auf den Partikeln kollabieren, so sind die Hybrid-Partikel nicht mehr sterisch stabilisiert. Dennoch bleibt ihr apparenter hydrodynamischer Radius laut der DLS-Ergebnisse bei hohen Temperaturen unverändert; sie agglomerieren nicht. Daher liegt eine elektrostatische Stabilisierung der Hybrid-Partikel über die negativ geladenen Laponit-Flächen oberhalb der Kollaps-Temperatur nahe.

Bei der Diskussion sollte im Auge behalten werden, dass Änderungen des hydrodynamischen Radius bei einem lokalen Kollaps außerhalb des Auflösungsvermögens des genutzten DLS-Messgeräts liegen und daher die obigen Überlegungen hypothetisch bleiben. Alternativ ist nicht auszuschließen, dass aufgrund der Hydrophilie-Erhöhung durch das zugesetzte Laponit der Kollaps zu weitaus höheren Temperaturen verschoben wird. Licht in diese Hypothesen könnten Streumessungen mit einer höheren Auflösung bringen.

Der Einfluss der Laponit-Konzentration auf die Teilchengröße verdeutlicht sich in der vergleichenden Betrachtung der mittleren apparenten hydrodynamischen Radien bei 25 °C bzw. bei 60 °C (Abbildung 5.20). Die hydrodynamischen Radien der Hybrid-Spezies beider Polymer-Systeme bei 25°C (blaue Graphen) bleiben unabhängig von der steigenden Laponit-Konzentration konstant. Hingegen wirkt sich eine steigende Laponit-Konzentration gravierend auf die mittleren apparenten hydrodynamischen Radien der bei 60° C existenten Hybrid-Polymer-Aggregate (rote Graphen) aus. Mit wachsendem Laponit-Anteil nimmt der Radius des P1-Cys<sub>21</sub>-Systems kontinuierlich ab. Im P2-Cys<sub>87</sub>-System verringert sich der Radius erst bei einer Konzentrationserhöhung von 1 g/L auf 2 g/L Laponit. Bei einem Anteil von 2 g/L Laponit gleichen die Radien der Spezies bei 60 °C den Radien der reinen Hybrid-Partikel bei Raumtemperatur. Dies spricht für die ausschließliche Existenz von Hybrid-Partikeln bei hohen Laponit-Konzentrationen, wie bereits zuvor diskutiert.

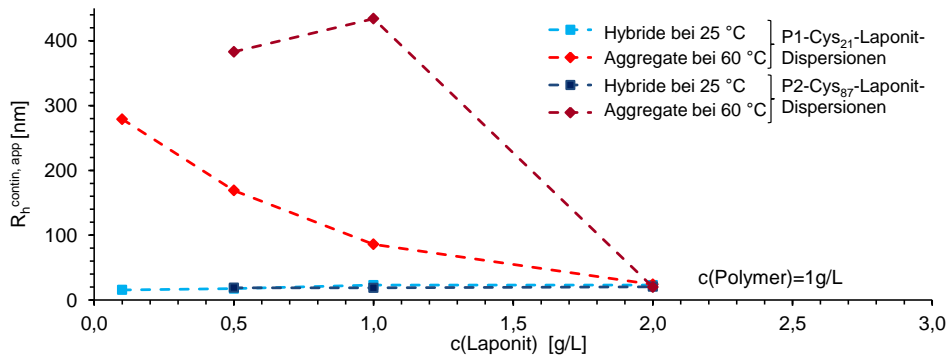


Abbildung 5.20: Größe der mittleren apparenten hydrodynamische Radien  $R_h^{\text{contin, app}}$  in Abhängigkeit von der Laponit-Konzentration: (■) Hybrid-Partikel unterhalb der Phasenseparationstemperatur; (◆) Hybrid-Polymer-Aggregate oberhalb der Phasenseparationstemperatur.

Aus den AUZ-Ergebnissen ließ sich eine negative Korrelation zwischen der Laponit-Konzentration und der Konzentration an ungebundenem Polymer schlussfolgern. Kombiniert damit zeigen die DLS-Ergebnisse eine positive Korrelation zwischen der Radiengröße der Aggregate bei 60 °C und der sinkenden Konzentration an ungebundenem Polymer mit steigender Laponit-Konzentration. Entsprechend bilden sich immer kleinere Polymer-Hybrid-Aggregate aus. Dieser Zusammenhang zeigt sich zusätzlich im Vergleich der Systeme. Die Aggregate des P2-Cys<sub>87</sub>-Systems sind größer als die Aggregate des P1-Cys<sub>21</sub>-Systems. Aufgrund der höheren Anzahl von Cys-Einheiten pro Kette in P2-Cys<sub>21</sub> stehen mehr freie Polymerketten für die Ausbildung größerer Aggregate zur Verfügung, da entsprechend der AUZ-Diskussion weniger Polymerketten pro Laponit-Partikel binden. Zusätzlich erscheint es möglich, dass die Aggregate mit zunehmender Laponit-Konzentration durch die negativ geladenen Laponit-Flächen elektrostatisch stabilisiert werden. Dazu müssten sich die Laponit-Partikel in einer Art äußeren Hülle um das hydrophobe Aggregat-Innere aus kollabiertem PiPOx anordnen. Licht in diese Hypothese könnten Kryo-TEM-Untersuchungen bringen.<sup>[98]</sup>

Weiterhin deckt sich für beide Polymer-Systeme abhängig von der Laponit-Konzentration der aus den Trübungsmessungen ermittelte Verlauf des Trübungsgrades (Abbildung 5.16 d) mit dem aus den DLS-Messungen ermittelten Verlauf der Aggregat-Größen bei 60 °C. Mit steigender Laponit-Konzentration werden die Aggregate kleiner. Kleinere Aggregate streuen weniger stark ( $I_s \propto R_h^6$ ),<sup>[23]</sup> entsprechend sinkt der Trübungsgrad. Der Zusammenhang zwischen der Aggregat-Größe und dem Trübungsgrad erklärt aus mikroskopischer Sicht den nur marginal sinkenden Trübungsgrad im P2-Cys<sub>87</sub>-System bei einer Konzentrations-Erhöhung des Laponits von 0,5 g/L auf 1g/L. Laut den DLS-Ergebnissen bleiben die entsprechenden Aggregate ähnlich groß. Die Aggregate streuen daher ähnlich intensiv. Darin zeigt sich, dass der Trübungsgrad von der Partikelgröße sowie der Partikelkonzentration

bestimmt wird. Zudem legt dieses Ergebnis nahe, dass eine „kritische Aggregationskonzentration“ an freien Polymerketten zunächst unterschritten sein muss, damit die Aggregatgröße abnimmt. Demnach liegt die „kritische Aggregationskonzentration“ des P2-Cys<sub>87</sub>-Systems oberhalb von 1 g/L Laponit, also unterhalb einer freien Polymerkonzentration von 49  $\mu\text{mol/L}$ . Dies ist gleichbedeutend damit, dass die Aggregate durch die steigende Konzentration an freiem Polymer nur bis auf eine „kritische Aggregatgröße“ wachsen. Ist dieser Wert erreicht, so ändert sich die Größe trotz zunehmender Konzentration an freiem Polymer nicht mehr. Erklären lässt sich dieses Verhalten z.B. damit, dass die Anhaftungswahrscheinlichkeit weiterer Ketten mit der Größe der Aggregate sinkt.<sup>[122,216]</sup>

Insgesamt ergänzen die DLS-Ergebnisse die Trübungsergebnisse aus mikroskopischer Sicht. Die Auftragung des hydrodynamischen Radius der Aggregate bei 60 °C gegen die Laponit-Konzentration verdeutlicht zudem anhand der sinkenden Radien die Verschiebung von der Makrophasenseparation hin zur Mikrophasenseparation, verursacht durch die zunehmende Laponit-Konzentration.

#### *5.3.4 Modell der elektrosterisch stabilisierten Nanohybrid-Partikel und des temperaturabhängigen Verhalten der Polymer-Laponit-Dispersionen*

Als Quintessenz ergibt sich ein idealisiertes Bild (Abbildung 5.21), das die komplementären Ergebnisse aller Messmethoden vereint. Die Messergebnisse weisen unabhängig voneinander nach, dass die gewählten Komponenten die beiden Voraussetzungen für eine Strukturbildung mittels Kristallisation erfüllen.

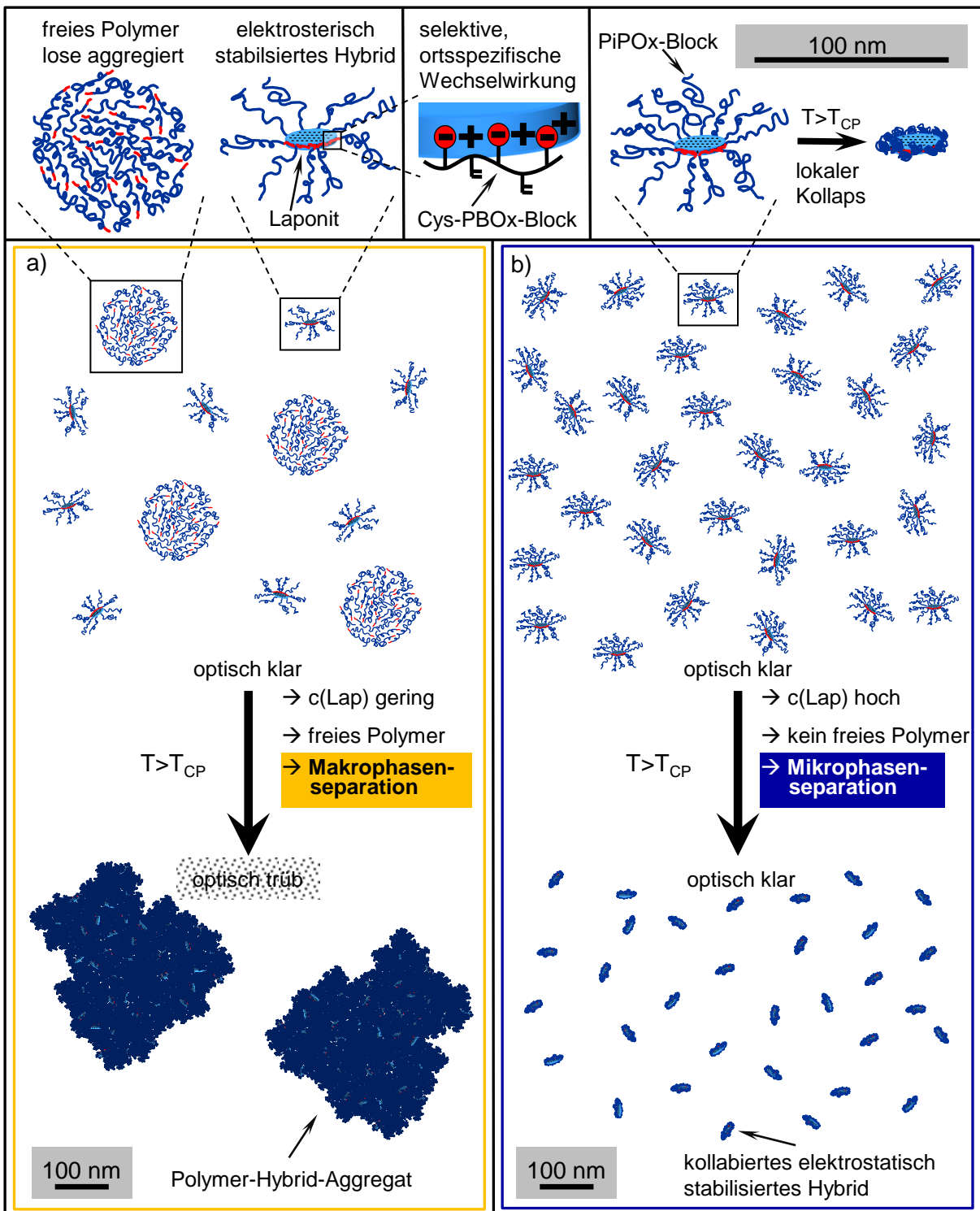


Abbildung 5.21: Schema der Wechselwirkungen und des temperaturabhängigen Verhaltens der Polymer-Laponit-Mischungen in Abhängigkeit von der Laponit-Konzentration: a) Bei geringer Laponit-Konzentration enthält das System neben den Polymer-Laponit-Hybrid-Partikeln ungebundene Polymerketten (vermutlich in Form von losen Polymeraggregaten). Auf eine gebundene Polymerkette kommen ca. 4,3 freie Polymerketten. Aufgrund der freien Polymerkonzentration sind intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den PiPOx-Blöcken der Polymerketten möglich und es kommt zur makroskopischen Phasenseparation. Mittels Trübungs- und DLS-Messungen nachweisbare Polymer-Hybrid-Aggregate entstehen. b) Bei hoher Laponit-Konzentration sind alle Polymerketten an den Laponit-Partikeln gebunden. Die lokale Polymerkonzentration ist dadurch viel geringer. Lediglich intramolekulare Wechselwirkungen der PiPOx-Blöcke sind während der Temperaturerhöhung möglich. Das führt zu einem lokalen Kollaps der PiPOx-Blöcke auf den Partikeln. Die Mischung liegt mikrophasensepariert vor.

Erstens zeigen sowohl die AUZ-, die Zeta- als auch die Trübungs- und die DLS-Ergebnisse, dass die anorganischen Laponit-Partikel mit den Cys-PBO<sub>x</sub>-*b*-PiPO<sub>x</sub>-Blockcopolymeren wechselwirken. Bei Raumtemperatur liegen **elektrosterisch stabilisierte Nanohybrid-Partikel** vor. Als zweite Spezies ließ sich **freies Polymer** nachweisen. Die Konzentration an freiem Polymer korreliert negativ mit der Laponit-Konzentration und positiv mit der Anzahl an Cys-Einheiten pro Polymerkette. Die **Wechselwirkung** zwischen den Partikeln und den Polymeren ist:

- **elektrostatischer Natur**
- **blockspezifisch** mit den Carboxylat-Gruppen des Cys-PBO<sub>x</sub>-Blocks
- **ortsspezifisch** mit den positiven Rändern der Laponit-Partikel
- **selektiv**, d.h. keine Verbrückung für kurze Klebeblöcke mit hoher Cys-Einheiten-Dichte

Zweitens zeigen die temperaturabhängigen Trübungs- und DLS-Messungen, dass bestimmte Polymer-Laponit-Mischungen makroskopisch phasenseparieren. Für eine **makroskopische Phasenseparation** ist frei vorliegendes Polymer ausschlaggebend. Mit sinkender Konzentration an freiem Polymer geht die Makrophasenseparation in eine Mikrophasenseparation über. Die Konzentration an freiem Polymer ist bestimmt durch:

- **Ausgangsstoffmengenkonzentration** an Polymer
- Positive Korrelation mit dem **Anteil an Cys-Einheiten pro Kette**
- Negative Korrelation mit der **Laponit-Konzentration**

Die Untersuchungen bis hierhin zeigten, dass die Polymere zusammen mit den Laponit-Partikeln **Hybride** ausbilden. Darüber hinaus bilden sich bei Mischungsverhältnissen bis 1:1 makroskopische Hybrid-Polymer-Aggregate oberhalb der Phasenübergangstemperatur aus. Damit sind die beiden Voraussetzungen für die Herstellung makroskopisch strukturierter Kompositmaterialien durch Kristallisation der PiPO<sub>x</sub>-Blöcke gegeben. Die 1:2 Mischungen erfüllen nur die erste Voraussetzung. Nach bisherigem Kenntnisstand setzt Kristallisation in wässrigen Systemen jedoch eine Phasenseparation voraus.<sup>[138,140,141,164]</sup> Daher werden die 1:2 Mischungen im Folgenden nicht weiter betrachtet.

### 5.3.5 Einfluss der Konzentration auf das thermoresponsive Verhalten der Dispersionen

Eine weitere wesentliche Rolle für eine optimale Kristallisation spielt die Polymerkonzentration. Aufgrund der begrenzten Menge an verfügbarem Polymer wurden alle bisherigen Versuche zur Wechselwirkung und zur Phasenseparation mit einer Polymerkonzentration von 1 g/L durchgeführt. Diehl et al. zeigten in ihrer mechanistischen Studie<sup>[19,139]</sup>, dass sich eine höhere PiPOx-Konzentration von 10 g/L optimal für die Kristallisation eignet.

Davon ausgehend wurden weitere Trübungskurven-Messungen der 1:1 Mischungen der drei Polymer-Laponit-Systeme mit einer Konzentration von 10 g/L durchgeführt. Dabei zeigte sich für das P2-Cys<sub>87</sub>- und das T1-Cys<sub>73</sub>-System eine deutlich stärker ausgeprägte Trübung mit einem zugleich schärferen Übergang (Abbildung 5.22 b) gegenüber den 1 g/L Mischungen (Abbildung 5.22 a).

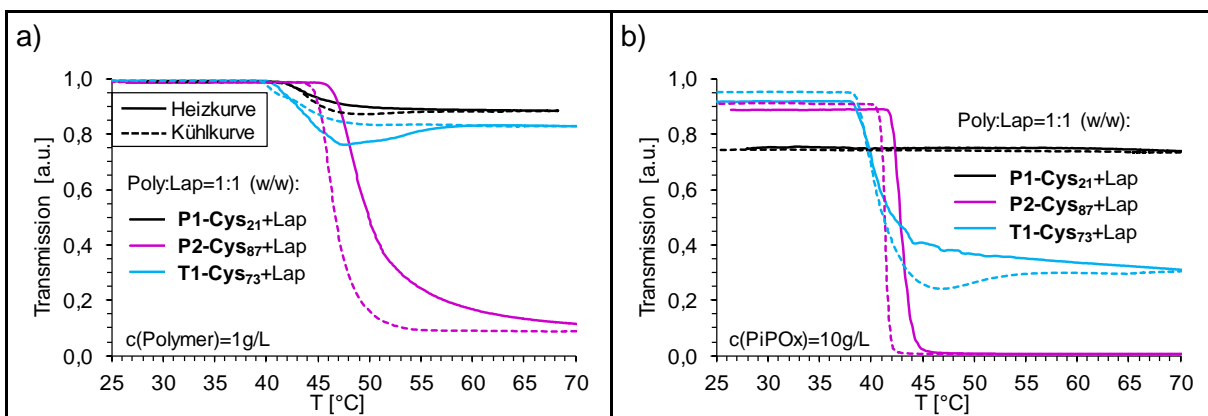


Abbildung 5.22: Unterschiedliches Trübungsverhalten der 1:1 Polymer-Laponit-Dispersionen durch Erhöhung der Polymerkonzentration: a)  $c(\text{Polymer}) = 1 \text{ g/L}$ . b)  $c(\text{PiPOx}) = 10 \text{ g/L}$ . Eine durchgezogene Linie repräsentiert die Heizkurve. Eine gestrichelte Linie repräsentiert die Kühlkurve.

In Analogie zu den zuvor beschriebenen Trübungsergebnissen zeichnet dafür wahrscheinlich die höhere Konzentration an freiem Polymer verantwortlich. Der höhere Polymeranteil führt naturgemäß zu einer höheren Streuung und damit zu einem größeren Verlust des transmittierten Lichts. Bei der P1-Cys<sub>21</sub>-Laponit-Dispersion hingegen bildete sich durch die Konzentrationserhöhung ein leicht trübe und viskose Dispersion aus (schwarze Kurve, Abbildung 5.22 b), deren Transmission unabhängig von der Temperatur war. Bereits die AUZ-Ergebnisse der 1:2 P1-Cys<sub>21</sub>-Laponit-Mischung der Konzentration 1 g/L wiesen auf Agglomerat-Bildung aufgrund von Verbrückung hin. Daher erscheint es möglich, dass die Laponit-Partikel mit den Polymerketten aufgrund der erhöhten Konzentration bereits beim Zusammenmischen verbrücken und schwach agglomerieren. Dadurch ließen sich die

bereits bei Raumtemperatur verringerte Transmission und das temperaturunabhängige Verhalten erklären.

Weiterhin verringert sich mit der Konzentrationserhöhung der Trübungspunkt  $T_{CP}$  des P2-Cys<sub>87</sub> und des T1-Cys<sub>73</sub>-Systems um jeweils 6 °C. Wie bereits erwähnt, weist der thermoresponsive PiPOx-Block ein Flory-Typ I Verhalten auf. Damit verschiebt sich sein Phasenübergang – im Phasendiagramm wird der verdünnte Konzentrationsbereich links der LCST betrachtet – mit steigender Polymerkonzentration zu kleineren Temperaturen (Abbildung 5.17).

Schlussendlich ergeben sich damit die Rahmenbedingungen für die Kristallisationsexperimente: Mit dem Ziel eines möglichst großen anorganischen Anteils in den Kompositen wurden 1:1 Mischungen mit einer PiPOx-Konzentration von 10 g/L für die folgenden Untersuchungen in Kap. 5.4 gewählt. Laut Diehl et al.<sup>[19,139]</sup> verringert eine nahe beim Trübungspunkt liegende Temper-Temperatur die Kristallisationsgeschwindigkeit wesentlich. Sie argumentieren aus thermodynamischer Sicht, dass sich mit einer geringen Temperatur die Konzentration in der Polymer-reichen Phase verringert. Dies bedinge eine geringere Übersättigung und damit eine geringere Keimbildungsgeschwindigkeit. Zudem vermuten sie aufgrund der verringerten Temperatur aus kinetischer Sicht langsamer diffundierende Polymerketten. Entsprechend wird die Temper-Temperatur zur Herstellung der Komposite mit 60 °C ca. 20 °C höher angesetzt als die ermittelte Trübungspunkttemperatur.

## 5.4 Strukturbildung über die organische Komponente

Dieses Kapitel zeigt, dass eine polymervermittelte Strukturbildung im Komposit entsprechend Konzept 2 möglich ist und dass unter bestimmten Bedingungen quasihierarchische Strukturen entstehen.

Die sich ausbildenden Komposit-Strukturen unterliegen verschiedenen beeinflussenden Parametern. Abbildung 5.23 ordnet die betrachteten Parameter den Kategorien Struktur, Prozessbedingungen bzw. Eigenschaften zu. Damit steht nachfolgend eine klare Systematik zur Verfügung, innerhalb der die unterschiedlichen Effekte der Parameter im Sinne der Struktur-Prozess-Eigenschaftsbeziehungen auf die hergestellten Kompositstrukturen diskutiert werden.

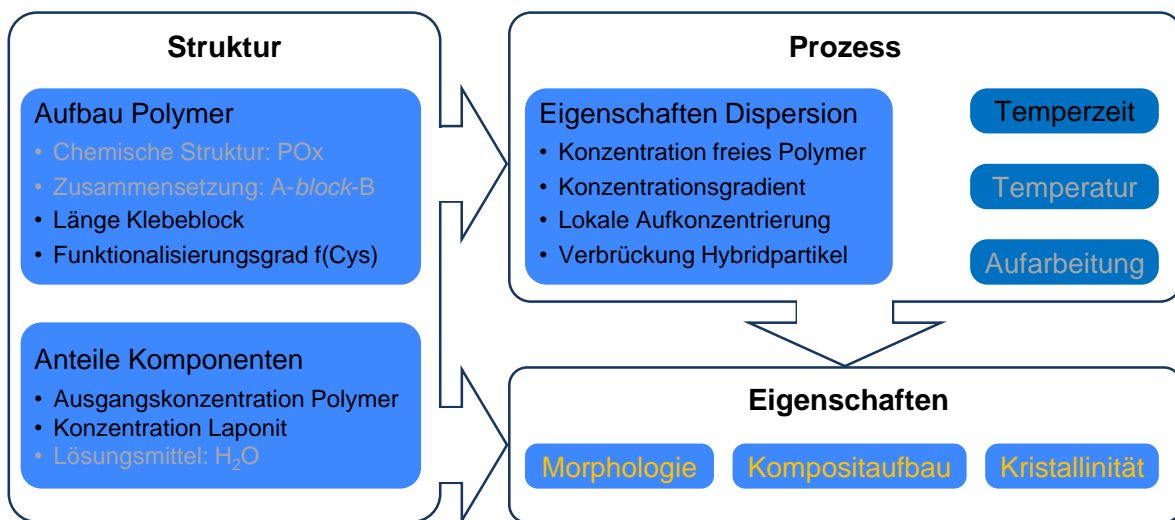


Abbildung 5.23: Zuordnung der zu diskutierenden Parameter innerhalb der Struktur-Prozess-Eigenschaftsbeziehung. Die Eigenschaften der entstehenden Kompositstrukturen werden sowohl durch die Struktur als auch durch die Prozessbedingungen beeinflusst. Die in grau gehaltenen Parameter werden für alle zu diskutierenden Versuchsreihen konstant gehalten.

Um aussagekräftige Verknüpfungen zwischen Struktur, Prozessbedingungen und Eigenschaften interpretieren zu können, ist es notwendig, den Parametersatz einzugrenzen. Dazu werden die schwarz gekennzeichneten Struktur- bzw. Prozess-Parameter innerhalb verschiedener Versuchsreihen (Kap. 5.4.1 – 5.4.3) systematisch variiert. Der Zusammenhang zwischen den Struktur-Parametern – „Ausgangskonzentration an Polymer“ ausgenommen – und dem Prozess-Parameter „Eigenschaften Dispersion“ wurde bereits in Kapitel 5.3 behandelt. Dort zeigte sich, welchen Einfluss der Anteil an Laponit und der Aufbau der Polymere – mit ihren unterschiedlichen Kleblocklängen und Funktionalisierungsgraden – auf die sich ausbildenden Hybridpartikel und den Anteil an freiem Polymer im System hat. Im Folgenden dient die Variation des Anteils an freiem Polymer als Richtschnur, entlang der



sich die Diskussion durch die Kapitel 5.4.1 – 5.4.3 bewegt und deren Messergebnisse systematisch miteinander verbindet. Dabei erstreckt sich die Diskussion der Kompositeigenschaften vom einfachen System ohne freies Polymer (Kap 5.4.1) über ein System mit freiem Polymer (Kap. 5.4.2) zum komplexen System, in dem der freie Polymeranteil variiert (Kap. 5.4.3).

Abschließend präsentiert Kapitel 5.4.4 ein Modell des Kompositaufbaus aus den zusammengeführten Teilergebnissen. Außerdem wird ein mögliches Bild zum Prozess der Strukturbildung vorgestellt.

Für die folgenden Versuchsreihen wurden alle Dispersionen mittels Exfoliation der Laponit-Partikel und anschließender Adsorption des Polymers hergestellt (zur Durchführung siehe Kap. 7.10). Dieses Verfahren ist gängig bei der Herstellung von Nanokompositen aus wasserlöslichen Polymeren und Schichtsilikaten.<sup>[205]</sup>

#### 5.4.1 Strukturbildung ohne freies Polymer

Die erste Versuchsreihe behandelt die Strukturbildung ausgehend von P1-Cys<sub>f</sub>-Laponit-Dispersionen mit gleicher Temperzeit und unterschiedlichem Funktionalisierungsgrad f (Tabelle 5.8).

Tabelle 5.8: Untersuchungen der Strukturbildung in Komposit-Pulvern hergestellt aus P1-Cys<sub>f</sub> mit steigendem Funktionalisierungsgrad und Laponit; Untersuchung gefriergetrockneter Proben.

P1-Cys <sub>f</sub> -Polymere + Laponit im Massenverhältnis 1:1, c(PiPOx) = 1 Gew.-%, getempert für 139h							
Komposit	Polymer	Überstruktur	Polymer			Laponit	
		makroskopisch visuell	Kristallinität XRD <sup>a</sup>	DSC	Überstruktur SEM	Überstruktur SEM XRD <sup>b</sup>	
<b>K-K1</b>	P1-Cys <sub>21</sub>	Pulver	?	×	×	×	Schulter
<b>K-K2</b>	P1-Cys <sub>41</sub>	Schichtstruktur	?	✓	×	schichtartig	✓
<b>K-K3</b>	P1-Cys <sub>87</sub>	Schichtstruktur	?	✓	×	schichtartig	✓
<b>Laponit</b>	-	Schichtstruktur	-	-	-	×	×

<sup>a</sup> Schulter vermutlich durch (100) Beugungspeak des kristallinen PiPOx bei  $2\theta = 8^\circ$  verursacht; vermutlich überlagert mit (002) Beugungspeak 2. Ordnung der geschichteten Laponit-Partikel bei  $2\theta = 6,2^\circ$ . <sup>b</sup> (001) Beugungspeak der geschichteten Laponit-Partikel bei  $2\theta = 3,1^\circ$ ; Schichtabstand:  $d_{001} = 28 \text{ \AA}$ . ✓: heißt „ja“. ×: heißt „nein“.

Die Trübungskurven dieser Dispersionen zeigen eine konstante Transmission über den gesamten Temperaturbereich (siehe Anhang, Abbildung 8.26 b). Gemäß Kapitel 5.3 spricht dies für einen vernachlässigbaren Anteil an freiem Polymer in den Dispersionen. Damit lässt sich annehmen, dass freies Polymer keinen nennenswerten Einfluss auf die sich ausbildenden Strukturen hat. Darüber hinaus weisen die Dispersionen bereits bei Raumtemperatur verminderte Transmissionswerte ( $\leq 80\%$ ) auf. Abschätzungen ergeben, dass die

Hybridpartikel – halb ausgestreckte Polymerketten angenommen – bei den gewählten Konzentrationsverhältnissen stark überlappen. Die Abschätzungen beruhen auf geometrischen Parametern und stellen das Volumen, das die Summe aller Hybridpartikel einnimmt, dem verfügbaren Volumen der Lösung gegenüber. Die verminderte Transmission wird daher auf Agglomeratbildung durch Überlappung zurückgeführt. Weiterhin kommt eine Agglomeratbildung durch Verbrückung mehrerer Laponit-Partikel über den Klebblock einer Polymerkette, wie bereits in Kap. 5.3 erwähnt, in Frage.

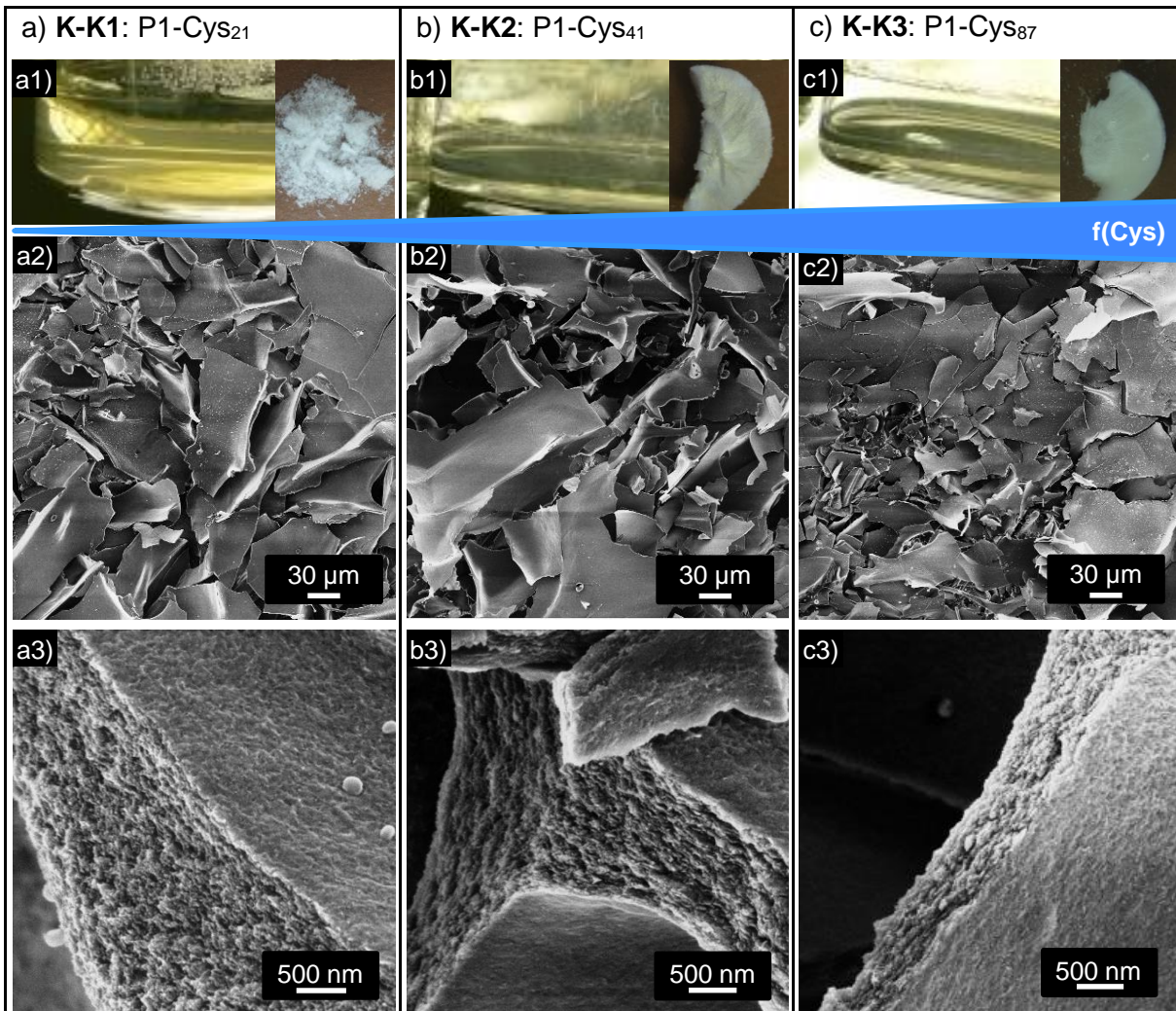


Abbildung 5.24: Hergestellte Komposit-Strukturen aus P1-Cys<sub>f</sub> unterschiedlicher Funktionalisierungsgrade f(Cys) und Laponit durch Tempern der Dispersionen: a1)-c1) Fotos der getemperten Dispersionen bzw. der gefriergetrockneten Pulver. a2)-c2) SEM-Aufnahmen der gefriergetrockneten Proben. a3)-c3) Bruchflächen.

Die nach dem Tempern erhaltenen Dispersionen sind transluzent und leicht viskos. Nach dem Gefriertrocknen ergibt sich makroskopisch für **K-K1** ein glänzendes Pulver. **K-K2** und **K-K3** bestehen aus blättchenartig aufgebauten Überstrukturen (Abbildung 5.24 a1 – c1). Mikroskopisch zeigen die SEM-Bilder unabhängig vom Funktionalisierungsgrad des

Polymers zerklüftete blättchenartige Strukturen mit zweidimensionalen Ausdehnungen bis zu 100  $\mu\text{m}$  und Dicken um 1  $\mu\text{m}$  (Abbildung 5.24 a2 – c2). Die vergrößerten Bruchflächen offenbaren für alle Proben eine homogene Verteilung der Laponit-Partikel. Darüber hinaus sind **K-K2** und **K-K3** schichtartig aufgebaut (Abbildung 5.24 a3 – c3). Auch das Polymer scheint homogen in den Strukturen verteilt zu sein, da keine Bereiche mit separaten Polymerphasen zu erkennen sind. Dieser Befund ist repräsentativ für alle betrachteten Bruchflächen.

Die SEM-Untersuchungen geben eine Übersicht der mikroskopischen Struktur. Einblicke in den nanoskopischen Aufbau gewähren Röntgen-Pulver-Diffraktogramme (XRD). Die Diffraktogramme von **K-K2** und **K-K3** weisen einen Peak bei  $3,1^\circ$  auf (Abbildung 5.25 a). Ein Peak in diesem Beugungswinkelbereich ist charakteristisch für einen schichtartigen Aufbau in Polymer-Schichtsilikat-Nanokompositen.<sup>[29]</sup> Der Peak entsteht durch Beugung an deren (001) Ebenen. Die Komposite enthalten also geordnete Domänen. Quantitative Auswertungen der XRD-Messungen, d. h. Aussagen zum Grad der Ordnung oder zur Größe der geordneten Bereiche, sind zum einen aufgrund der anisotropen Natur der hergestellten Komposite nicht möglich (vgl. Kap. 2.3). Zum zweiten konnte gezeigt werden, dass die Peak-Intensität mit zunehmender Probenmenge steigt (Anhang, Abbildung 8.27 c). Das verwendete Präparationsverfahren gewährleistet allerdings keine reproduzierbare Probenmenge und –verteilung auf dem Träger.

**K-K1** weist lediglich eine Schulter auf. Eine Peakverbreiterung und Intensitätsabnahme deutet auf eine größere Unordnung hin.<sup>[30]</sup> Daher lässt die Schulter darauf schließen, dass die Laponit-Partikel in diesem Komposit ungeordneter vorliegen. Dieser Schluss ist konsistent mit den SEM-Bildern.

Mithilfe der Bragg'schen Gleichung (Formel 5.6) lässt sich aus dem Beugungswinkel  $\theta$  des (001) Peaks der basale Abstand  $d$  (das sog.  $d$ -spacing: Abstand zwischen zwei benachbarten Schichten) berechnen. Dabei steht  $\lambda$  für die Wellenlänge des Röntgenstrahls und  $n$  für die Beugungsordnung:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (5.6)$$

Für **K-K2** und **K-K3** beträgt der basale Abstand 28 Å. Verglichen damit ist der basale Abstand  $d$  eines reinen durch Scherung orientierten Laponit-Films mit 12 - 14 Å<sup>[218]</sup> nur halb so groß. In ihm sind die Zwischenschichten mit  $\text{Na}^+$ -Ionen und Wassermolekülen besetzt

(Abbildung 5.3). Folglich steht der vergrößerte Schichtabstand in den Kompositen für interkaliertes Polymer zwischen den Laponit-Partikeln (Abbildung 5.25 c).

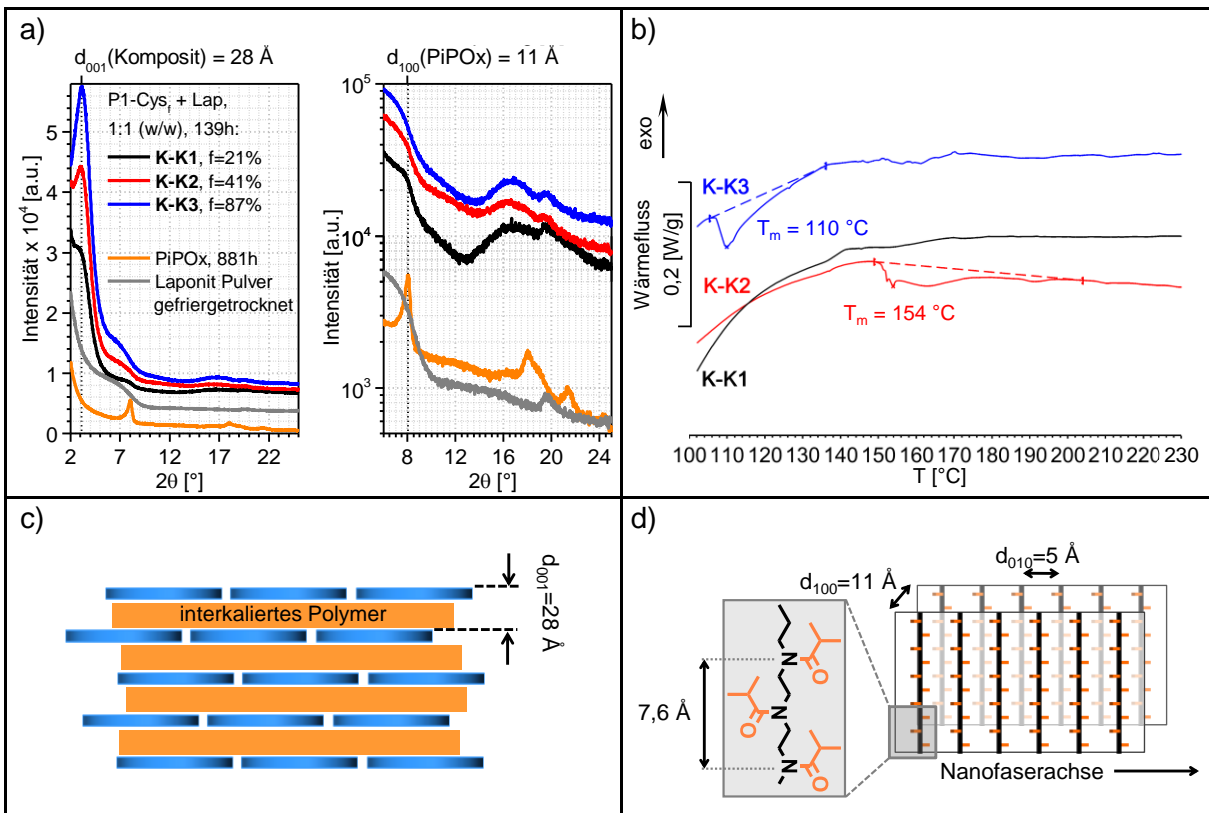


Abbildung 5.25: Vergleich der Eigenschaften von Kompositstrukturen, deren Dispersionen einen vernachlässigbaren Anteil an freiem Polymer besitzen: a) Einblick in die Kompositstruktur mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie. b) Untersuchung des Kristallisationsgrades mittels DSC. c) Vorgeschlagene schichtartige Struktur der Komposite. d) Vorgeschlagene Struktur des kristallinen PiPOx nach Demirel.<sup>[138]</sup> Die Seitengruppen stehen senkrecht alternierend zur Blattfläche.

Darüber hinaus weisen die Diffraktogramme eine Schulter auf, die bei  $2\theta = 8^\circ$  steil abfällt. Typischerweise treten für interkalierte geschichtete Nanokomposite in diesem Bereich Beugungspeaks höherer Ordnung auf.<sup>[207]</sup> Aus der Braggschen Gleichung ergibt sich, dass diese Peaks für die untersuchten Komposite zwischen  $4^\circ$  und  $8^\circ$  liegen müssten. Die Schulter entsteht vermutlich durch eine Überlagerung dieser Beugungspeaks und dem (100) Peak von kristallinem PiPOx. Indiz dafür ist der übereinstimmende Winkel, bei dem der steile Abfall und der (100) Peak in kristallinem PiPOx auftritt (Abbildung 5.25 a, d).

Der zweite für kristallines PiPOx charakteristische Peak (010), der um  $2\theta = 18^\circ$  auftritt, fehlt in den Kompositen. Allerdings tritt im gleichen Bereich ( $12^\circ - 22^\circ$ ) ein breiter Buckel auf. Zwei Erklärungen sind dafür denkbar. Zum einen erscheint ein gehindertes Kristallwachstum der (010) Flächen, die durch Anordnung der Isopropyl-Seitengruppen entstehen – in Abbildung 5.25 d Flächen senkrecht zur Blattebene – durch räumliche

Einschränkungen möglich: Entsprechend des postulierten Wachstums von PiPOx-Kristallen<sup>[138]</sup> entstehen zunächst 2D-Nanobänder durch Anordnung der gestreckten Ketten entlang ihrer Dipole. Die Hauptwachstumsrichtung verläuft also entlang der Nanofaserachse. Der (100) Peak erscheint daher zuerst. Die Bänder fusionieren zu Nanofasern, was zum Auftreten des (010) Peaks im Verlauf der Kristallisation führt.<sup>[139]</sup> Würden räumliche Einschränkungen diese Fusion stören (nähere Erläuterung dazu im folgenden Abschnitt), so entstünden imperfekte Kristalle. Die geordneten Bereiche wären also klein, was zu einem unscharfen Beugungsmuster, also Peakverbreiterung, führen würde. Der breite Buckel bildet somit ein Indiz für lediglich kurzreichweitige Anordnungen in den (010) Flächen. Zum zweiten besitzen die Proben vielleicht aufgrund der anisotropen Natur der Mikroblättchen eine Vorzugsrichtung. Dadurch könnten Teile der (010) Ebenen nicht die Bragg-Bedingung erfüllen, d.h. sie wären nicht parallel zur Oberfläche ausgerichtet und somit nicht detektierbar. Daher deuten die Diffraktogramme zwar auf kristallines PiPOx in den Kompositen hin, genauere Aussagen ermöglichen jedoch erst DSC-Messungen.

Tatsächlich weisen die DSC-Messungen auf kristallisiertes PiPOx in bestimmten Kompositen hin (Abbildung 5.25 b). So besitzen die Heizkurven von **K-K2** und **K-K3** Schmelzpeaks, die zu kleineren Temperaturen gegenüber reinem kristallinem PiPOx verschoben sind (vgl. Kap. 4.1.2, Abbildung 4.14 a). Für **K-K3** ist zusätzlich der gesamte Schmelzbereich verschoben und liegt zwischen 105 °C und 132 °C. Dieses Verhalten findet sich auch bei anderen Polymer-Schichtsilikat-Nanokompositen.<sup>[207]</sup> Die verringerten Schmelztemperaturen deuten auf die Ausbildung von Nanokristallen oder imperfekten Kristallgittern hin. Polymernanokristalle bilden sich typischerweise bei räumlichen Einschränkungen aus.<sup>[219]</sup> Im betrachteten System wird die räumliche Einschränkung vermutlich durch die Bindung der Polymerketten an die Laponit-Partikel hervorgerufen. Dies lässt sich durch eine Modellbetrachtung stützen. Unter der Annahme, dass die Anzahl der an Laponit gebundenen Ketten konzentrationsunabhängig ist, lässt sich anhand der AUZ-Ergebnisse der 1:1 Mischung die Anzahl an gebundenen Polymerketten durch Kenntnis des Verhältnisses der Konzentration an gebundenem Polymer zur Laponit-Konzentration berechnen. Damit ergibt sich folgendes Bild: Ein Laponit-Partikel mit einem Umfang von 78 nm bindet überschlagsmäßig 28 Polymerketten. Damit besitzen die gebundenen Ketten einen gegenseitigen Abstand von ca. 2,8 nm. Jedoch kann sich ein Kristallgitter erst ausbilden, wenn der Kettenabstand im Bereich von 1 nm liegt (Abbildung 5.25 d). Folglich ist eine Kristallisation in der Nähe der Laponit-Partikel ausgeschlossen. Die entsprechenden

Kettenanteile bleiben amorph. Abbildung 5.33 a in Kapitel 5.4.4 bietet ein mögliches Bild der Nanokristallit-Ausbildung im Dispersionszustand an.

Neben dem Schmelzpeak weisen die Proben einen zweiten ausgeprägten endothermen Peak um 80 °C auf (Anhang, Abbildung 8.28 a). Dieser Peak tritt auch in reinem Laponit auf und lässt sich auf die Verdampfung von Wasser zurückführen.<sup>[220-222]</sup> Die Peakflächen sind unterschiedlich groß. Dementsprechend ist der Gehalt an Wasser in den Proben verschieden. Aussagen über den Kristallisationsgrad des PiPOx in den Kompositen sind aufgrund des Wassergehalts nicht möglich. Eine Berechnung setzt voraus, dass die Masse an PiPOx in den Kompositen bekannt ist, doch diese Masse ist durch den unbekanntem Wassergehalt nicht zugänglich.

Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Komposit-Strukturen weist **K-K1** keinen Schmelzpeak auf. Im Vergleich zu den höher funktionalisierten Polymeren liegt P1-Cys<sub>21</sub> im Komposit damit komplett amorph vor. Kap. 4.2.2 zeigte, dass bereits die Kristallisation der reinen P1-Cys<sub>21</sub>-Lösung deutlich langsamer verlief und ein geringerer Kristallisationsgrad resultierte als für die höher funktionalisierten P1-Cys<sub>r</sub>-Polymere (siehe Abbildung 4.11, Tabelle 4.1). Wie zuvor anhand der XRD- und SEM-Messungen gezeigt, besitzt **K-K1** zudem keine Schichtstruktur. Diese Teilergebnisse sind kombiniert ein erstes Indiz dafür, dass die Kristallisation eine Rolle bei der Strukturbildung spielt.

Gesicherte Aussagen zur räumlichen Verteilung des kristallinen PiPOx in den Kompositen lassen sich mit keiner der verwendeten Methoden treffen. Entsprechend der SEM-Bilder scheint kristallines PiPOx auf den Oberflächen der Mikro-Blättchen oder interkaliert in den Nanoschichten möglich. Angenommen, das interkalierte Polymer ist kristallin, so weist folgende Überlegung auf eine parallele Ausrichtung der Polymerketten zur Laponit-Partikel-Oberfläche hin: Wenn die 10 Å Partikel-Dicke von Laponit berücksichtigt wird, ergibt sich ein effektiver basaler Abstand von 18 Å, in dem das Polymer interkalieren kann. Eine Ausrichtung der Ketten senkrecht zu den Laponit-Oberflächen ( $d_{001}(\text{Lap}) \perp d_{100}(\text{PiPOx})$ ) scheint unwahrscheinlich, da nur maximal drei Periodenlängen à 6,4 Å<sup>[137]</sup> einer Kette in all-trans Konformation im Zwischenraum Platz hätten. Bei paralleler Ausrichtung liegt die (100) Ebene des Polymerkristallgitters parallel zur (001) Ebene des Laponits ( $d_{001}(\text{Lap}) \parallel d_{100}(\text{PiPOx})$ ), Abbildung 5.25 c, d). Die (100) Ebene entspricht Nanobändern, die durch Anordnung der gestreckten Polymerketten entlang ihrer Dipolmomente entstehen. Im Zwischenraum fänden maximal zwei parallel zueinander ausgerichtete Nanobänder mit einer ungefähren Dicke von ca. 20 Å Platz.



Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass eine lamellare Strukturbildung mit den gewählten Komponenten zugänglich ist. Allerdings ist eine offene Frage, ob die Strukturbildung tatsächlich polymervermittelt vonstattengeht. Alternativ ist eine Strukturbildung verursacht durch die anisotrope Form der Laponit-Partikel bzw. prozessbedingt durch orientierend wirkende Kräfte während der Gefriertrocknung<sup>[223]</sup> denkbar. Laponit-Partikel sind dafür bekannt, dass sie dank ihrer Form diskotisch nematische Phasen ausbilden.<sup>[224,225]</sup> Ein Blick in die Literatur zeigt, dass die lamellare Struktur in Laponit-Polymer-Nanokompositen herkömmlich durch äußere Stimuli, meist Scherkräfte, induziert wird.<sup>[15,183]</sup> Damit kommt den Prozessbedingungen, insbesondere der Art der Aufarbeitung, bei der Herstellung dieser Strukturen eine tragende Rolle zu.

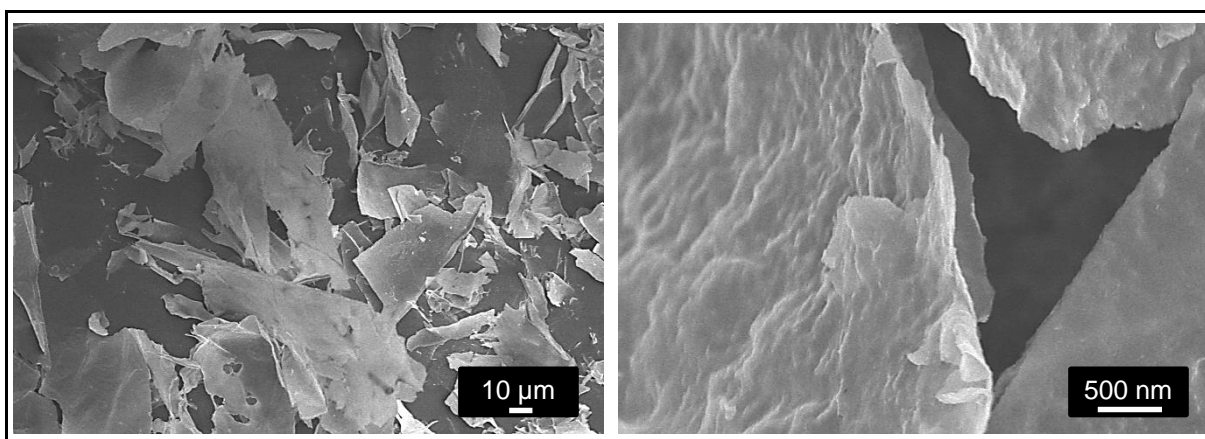


Abbildung 5.26: SEM-Aufnahmen einer gefriergetrockneten 1 Gew.-%igen Laponit-Dispersion. Blindprobe zum Einfluss der Gefriertrocknung auf die Strukturausbildung.

Um den möglichen Effekt der Gefriertrocknung und der anisotropen Struktur der Laponit-Partikel auf den Grund zu gehen, wurde ein Blindexperiment durchgeführt. Dazu wurde reines Laponit dispergiert und gefriergetrocknet. Makroskopisch bildet sich wiederum eine Schichtstruktur analog zu **K-K2** und **K-K3** aus. Die SEM-Aufnahmen zeigen zwar filigrane blättchenartige Strukturen, die jedoch keinen schichtartigen Aufbau aufweisen (Abbildung 5.26). Lewis und Kuroda fanden analoge Strukturen nach dem Gefriertrocknen einer Laponit-Dispersion.<sup>[226]</sup> Auch im XRD findet sich kein Beugungspeak, der charakteristisch für eine Schichtstruktur wäre (Abbildung 5.25 a). Folglich entsteht die geschichtete Struktur nur im Beisein des Polymers. Damit liegt die treibende Kraft der Strukturbildung in der Polymervermittlung. Genauer wird ein zweistufiger Strukturbildungsprozess vermutet: Zunächst findet eine Vororganisation in der Dispersion durch Verknüpfung der Hybridpartikel statt. Während des Entfernens des Lösungsmittels bildet sich nachgehend der schichtartige Aufbau aus. Aufgrund der ähnlichen Morphologien des reinen Laponits und der

Komposite darf nicht außer Acht gelassen werden, dass die Gefriertrocknung das Ausbilden der blättchenartigen Mikro-Strukturen vermutlich unterstützt. Über die Art der Verknüpfung, die zur Strukturbildung führt, lässt sich noch keine Aussage machen. Mögliche Erklärungen werden in Kapitel 5.4.4 gegeben.

Als Nebenaspekt sei an dieser Stelle kurz erwähnt, dass das PiPOx entgegen der Erwartungen in den vorliegenden Polymer-Laponit-Systemen (Tabelle 5.8) ohne Makrophasenseparation kristallisiert. Herkömmlich kristallisiert PiPOx in Wasser nur nach Makrophasenseparation und der damit einhergehenden Aufkonzentrierung.<sup>[139]</sup> Drei Aspekte tragen vermutlich zur Kristallisation ohne Makrophasenseparation bei: die hohe Ausgangskonzentration von 10 g/L PiPOx kombiniert mit der lokalen Aufkonzentrierung, die dadurch entsteht, dass die Polymerketten an den Laponit-Partikeln binden. Zudem wirkt die Oberflächen-Ladung der Laponit-Partikel womöglich stabilisierend auf die Hybridpartikel und hält diese in der Dispersion. Dennoch ist Kristallisation möglich, da sich die Ketten aufgrund der hohen Konzentration gegenseitig durchdringen. Damit ist Makrophasenseparation entgegen der in Kapitel 5.3 aufgestellten Voraussetzung nicht zwingend für Kristallisation in den Laponit-Polymer-Systemen notwendig, sondern eine Begleiterscheinung, die lediglich auftritt, wenn freies Polymer vorhanden ist, wie das folgende Kapitel zeigt.

Zusammengefasst zeigt die Versuchsreihe ohne freies Polymer die Ausbildung von Kompositen, nachfolgend Typ A genannt, mit folgenden Eigenschaften (zum besseren Nachvollziehen beschreiben die Kommentare in den Klammern auf welchen Beobachtungen die Ergebnisse beruhen):

- homogen verteilte Komponenten (SEM)
- geschichtete Struktur mit interkaliertem Polymer (SEM, XRD)
- Ausbildung von PiPOx-Nanokristalliten (DSC: Komposite vs. reines kristallines Polymer)
- polymervermittelte Strukturbildung (SEM, XRD: Komposite vs. gefriergetrocknetes Lap.)
- Gefriertrocknung fördert Ausbildung der endgültigen blättchenartigen Morphologie (SEM: Komposite vs. gefriergetrocknetes Lap.)



### 5.4.2 Strukturbildung mit freiem Polymer

Mit P2-Cys<sub>87</sub> als organische Matrix in der zweiten Versuchsreihe erhöht sich die Komplexität des betrachteten Systems, da die Dispersionen neben den Hybridpartikeln zusätzlich ungebundenes Polymer enthalten (vgl. Kapitel 5.3). Nachgehend wird der Einfluss des ungebundenen Polymers auf die Eigenschaften der Komposite diskutiert. Dazu wurden Dispersionen gleicher Zusammensetzung und unterschiedlicher Temperzeit hergestellt (Tabelle 5.9).

Tabelle 5.9: Kristallisationsvermittelte Herstellung von Polymer-Laponit Komposit-Strukturen durch Tempern für variable Zeiten.

P2-Cys <sub>87</sub> + Laponit im Massenverhältnis 1:1, T(Tempern) = 60 °C							
Komposit	Bedingungen		Polymer			Laponit	
	Temperzeit [h]	c (PiPOx) [Gew.-%]	Kristallinität		Überstruktur	Schichtartige Überstruktur	
			XRD <sup>a</sup>	DSC	SEM	SEM	XRD <sup>b</sup>
K-K4 <sup>c</sup>	125	1	✓	✓	✓	nicht sichtbar	✓
K-K5 <sup>d</sup>	139	0,5	✓	n.b.	✓	nicht sichtbar	Schulter
K-K6 <sup>d</sup>	139	1	✓	✓	✓	✓	✓
K-K7 <sup>c</sup>	162	1	✓	✓	✓ (tw. separiert)	nicht sichtbar	✓

<sup>a</sup> Schulter durch (100) Beugungspeak des kristallinen PiPOx bei  $2\theta = 8^\circ$ . <sup>b</sup> (001) Beugungspeak der geschichteten Laponit-Partikel bei  $2\theta = 3,3^\circ$ ;  $d_{001} = 27 \text{ \AA}$ . <sup>c</sup> Gefriertrocknung an Vakuumlinie. <sup>d</sup> Gefriertrocknung im Gefriertrockner. ✓: heißt „ja“.

Die getemperten Dispersionen sind farblos und trüb. Die Trübung ist auf die Makrophasenseparation des freien Polymers im System zurückzuführen. Das makroskopische Aussehen der gefriergetrockneten Proben unterscheidet sich: **K-K4** ist farblos matt, während **K-K6** aus glänzenden Blättchen besteht. **K-K7** weist überdies eine schichtartige freistehende Blättchen-Struktur auf (Einschub Abbildung 5.27 a1-c1). Die SEM-Bilder spiegeln die Morphologien auf mikroskopischer Ebene wider. So ist **K-K4** porös netzwerkartig aufgebaut (Abbildung 5.27 a). **K-K6** und **K-K7** bestehen, wie die Proben der ersten Versuchsreihe, aus Blättchen mit ausgeprägten  $\mu\text{m}$ -Ausdehnungen in zwei Dimensionen (Abbildung 5.27 b1, c1). Die Bruchfläche in **K-K6** ist schichtartig aufgebaut (Abbildung 5.27 b3).

Die Diffraktogramme (Abbildung 5.28 a) aller Proben weisen den charakteristischen (001) Peak bei  $3,3^\circ$  auf. Sie sind also unabhängig von ihrer Mikro-Morphologie nanoskopisch schichtartig aufgebaut. Erneut deutet ein vergrößerter Schichtabstand von  $27 \text{ \AA}$  auf interkaliertes Polymer hin. Der Schichtabstand bleibt bei steigender Temperzeit unverändert. Er gleicht den Schichtabständen der Kompositstrukturen der ersten Versuchsreihe. Demnach beeinflusst der Anteil an freiem Polymer anscheinend nicht den Schichtabstand. Außerdem zeigt sich für alle Proben der scharfe Abfall bei  $8^\circ$ , der auf kristallines PiPOx hinweist.

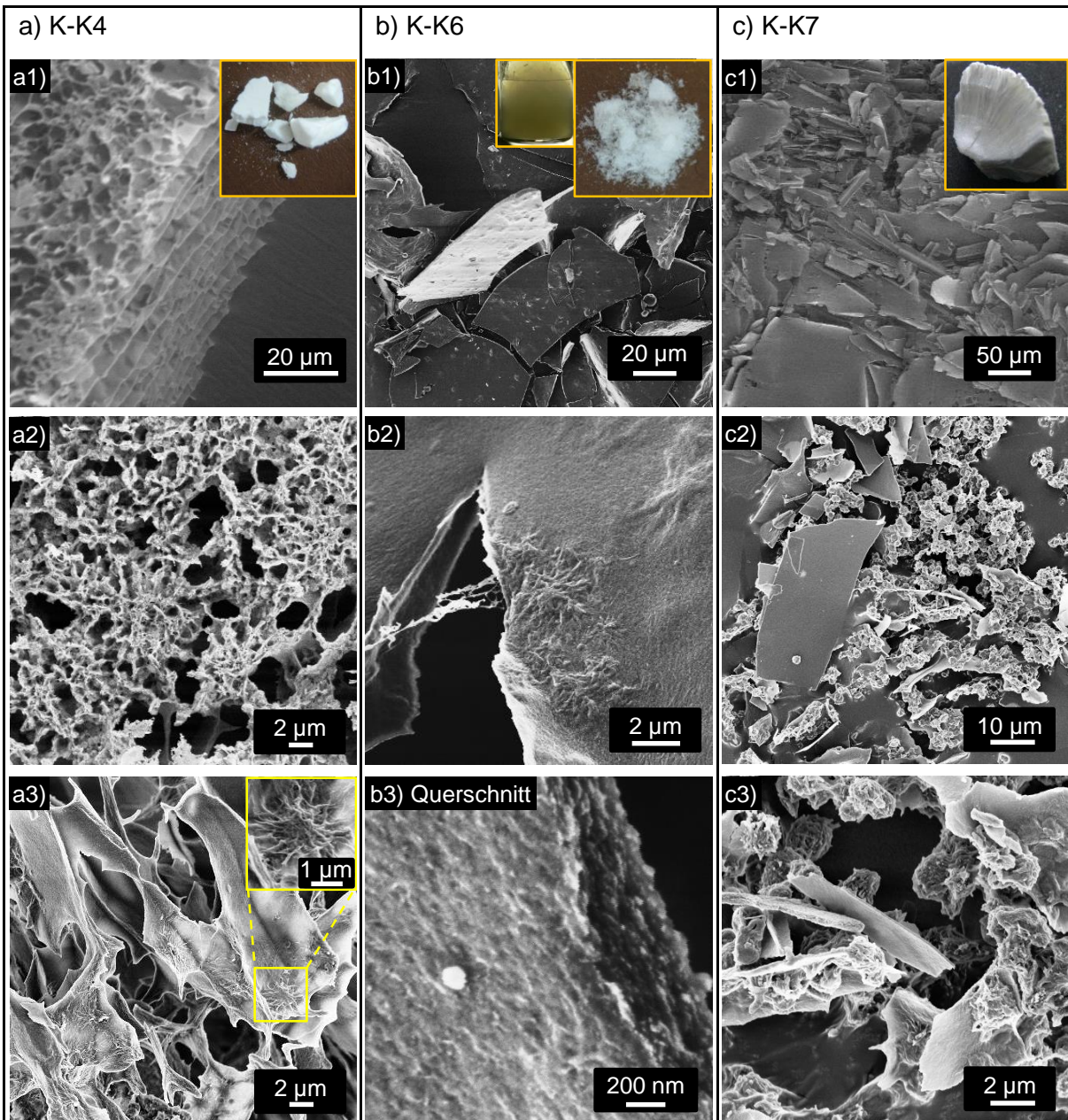


Abbildung 5.27: SEM-Bilder zum Einfluss des freien Polymers auf die Morphologie von P2-Cys<sub>87</sub>-Laponit-Kompositen gleicher Zusammensetzung und unterschiedlicher Temperzeiten: a) 125 h, b) 139 h, c) 162 h. Einschübe: Fotos der Komposite. Kleiner Einschub in b1): Foto der trüben Dispersion nach dem Tempern.

Die Schmelzpeaks der DSC-Kurven zeigen, dass sich in allen Kompositstrukturen kristallines Polymer befindet (Abbildung 5.28 b). Auch für diese Proben tritt ein zweiter endothermer Peak um 80 °C auf (Anhang, Abbildung 8.28 b), der die Bestimmung des Kristallisationsgrades von PiPOx verhindert. Verglichen zur ersten Versuchsreihe ist der Schmelzbereich nicht zu kleineren Temperaturen verschoben, sondern stimmt, wie auch der Schmelzpeak bei 198 °C, mit dem Schmelzbereich des reinen kristallinen Polymers überein (Abbildung 5.28 b). Dieser Aspekt wird dem freien Polymer zugerechnet. Wie später dargelegt, besitzen die freien Polymerketten verglichen mit den an Laponit gebundenen

Ketten keine eingeschränkte Beweglichkeit. Damit können für das freie Polymer ähnliche Kristallisationsbedingungen wie in reinen Polymerlösungen angenommen werden.

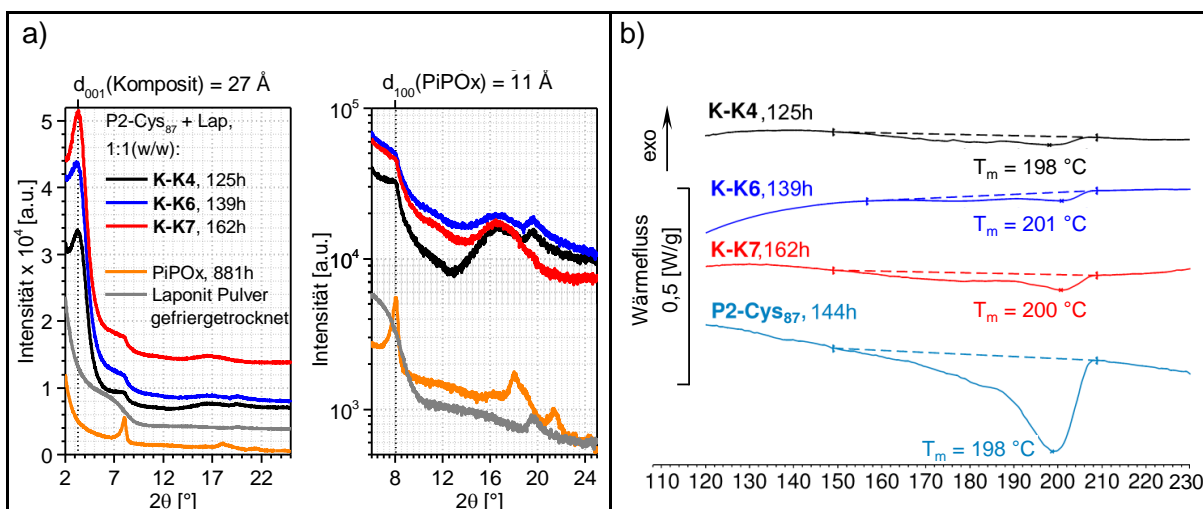


Abbildung 5.28: Einfluss des freien Polymers und der Temperzeit auf die Kompositstruktur: a) Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Daten in der y-Achse sind verschoben, um Überlappung zu vermeiden. b) Schmelzpeaks aus DSC-Messungen, 1. Heizkurve, Heizrate 10 °C/min.

Im direkten Vergleich von **K-K6** mit den Proben der ersten Versuchsreihe, die die gleiche Temperzeit aufweisen, zeigt sich neben den bereits bekannten Motiven im Kompositaufbau – lamellar strukturierte Mikroblättchen mit interkaliertem Polymer – als neues Motiv Fasern, die sich in einem Zentrum zusammenballen. Diese werden im Folgenden als Netzwerkpunkte bezeichnet. Ihre Ausdehnung beträgt ca. 2 µm und ihre Größenverteilung ist relativ einheitlich (Abbildung 5.27 b2). Sie erheben sich aus den Blättchenoberflächen. Ein Riss eines Blättchens in Abbildung 5.27 b2 weist darauf hin, dass die Fasern der Netzwerkpunkte mit den Blättchen verwachsen sind. Die Netzwerkpunkte gleichen in ihrem faserartigen Aufbau und ihrer Ausdehnung den sphärischen Strukturen des reinen kristallinen P2-Cys<sub>87</sub> (Kap. 4.2, Abbildung 4.12). Weiterhin finden sich die Netzwerkpunkte nur in den Komposit-Proben, deren Dispersionen freies Polymer enthalten. Zudem deuten die zuvor diskutierten DSC-Messungen an, dass sich aufgrund des freien Polymers Kristallite mit weniger Fehlstellen oder größeren Dimensionen ausbilden. Diese drei Aspekte legen nahe, dass die Netzwerkpunkte durch die Kristallisation des freien Polymers entstehen. Das freie Polymer liegt, wie in reinen PiPOx-Lösungen<sup>[140,141]</sup>, während der Kristallisation wahrscheinlich aufkonzentriert in phasenseparierten Tröpfchen vor. Dies wird gestützt durch die auftretende Trübung, die lediglich für Dispersionen mit freiem Polymer – als Indikator für eine Makrophasenseparation – auftritt.

Die Netzwerkpunkte finden sich auch in den Kompositen **K-K4** und **K-K7** (Abbildung 5.27 a1, a2). Trotz der kleineren Temperzeit gleichen die Netzwerkpunkte von **K-K4** denen



von **K-K6**. In **K-K7** hingegen sind die Netzwerkpunkte kompakter und teilweise separiert von den Blättchen. Im Aussehen ähnelt sie dem reinen kristallinen P2-Cys<sub>87</sub> am meisten. Die separierten Netzwerkpunkte treten lediglich in **K-K7** auf. Für höhere Temperzeiten finden sich wiederum homogene Proben, in denen die Netzwerkpunkte verwachsen mit der restlichen Struktur vorliegen (Abbildung 5.30 a). Daher werden die Funde für **K-K7** als Ausnahme gewertet und nicht weiter betrachtet.

Eine Interpretation des markanten Morphologiewandels zwischen **K-K4** und **K-K6** ist aufgrund der geringen Datenlage nicht möglich. Aus nur zwei Messpunkten lässt sich nicht ableiten, ob der Effekt signifikant ist. Zudem lässt sich nicht abwägen, durch welchen Parameter der Effekt hervorgerufen wird. In Frage kommende Parameter sind z. B. die Temperzeit oder die genaue Art der Aufarbeitung mittels Gefriertrocknung, die für beide Proben leicht unterschiedlich war (siehe Tabelle 5.9). Für stichhaltige Aussagen bedarf es einer größeren Anzahl an Messpunkten zu unterschiedlichen Temperzeiten, die unter reproduzierbaren Bedingungen gewonnen werden. Der Punkt der Reproduzierbarkeit ist besonders im Hinblick auf die Gefriertrocknung zu beachten, um auszuschließen, dass die gewonnenen Morphologien auf Effekte der Gefriertrocknung beruhen. So ist literaturbekannt, dass Gefriertrocknung durch mannigfaltige Parameter beeinflusst wird. Bereits unterschiedliche Einfriergeschwindigkeiten können zu unterschiedlichen Morphologien führen.<sup>[223,227]</sup> Durch das Trocken kann es zum Kollaps von Strukturen kommen.<sup>[228]</sup>

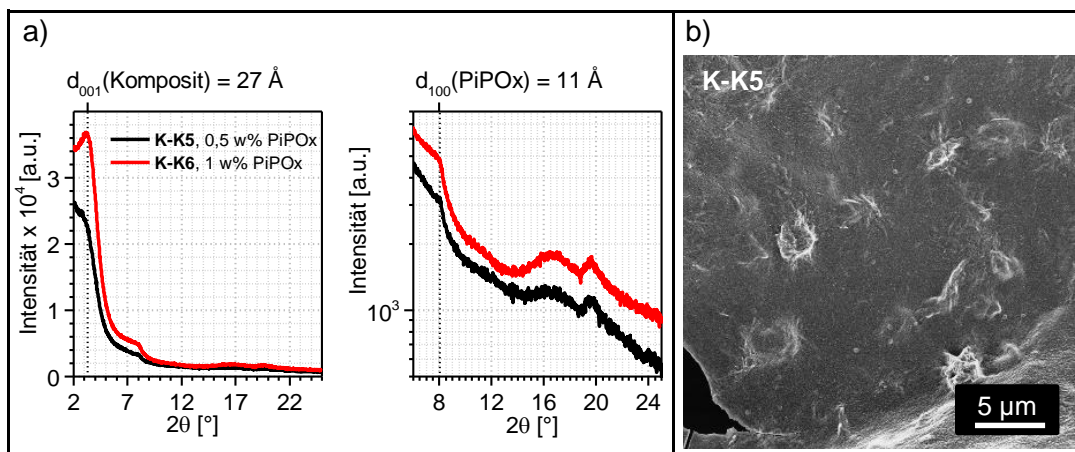


Abbildung 5.29: Einfluss der Konzentration auf die Strukturbildung: a) Difraktogramme von Kompositen mit gleicher Temperzeit und unterschiedlicher PiPOx-Konzentration. b) SEM-Aufnahme gefriergetrockneter Probe.

Als weiterer Strukturparameter scheint die Gesamtkonzentration (Polymer + Laponit) die Ausbildung des schichtartigen Aufbaus zu beeinflussen. Für **K-K5** wurde die Gesamtkonzentration halbiert. Das Difraktogramm weist lediglich eine Schulter im Bereich

des (001) Beugungspeaks auf. Überdies findet sich in den SEM-Bildern kein schichtartiger Aufbau (Abbildung 5.29). Anscheinend muss eine bestimmte Konzentration überschritten werden, oberhalb der Strukturbildung möglich ist. Diese Interpretation lässt sich zudem durch mathematische Abschätzungen stützen, in denen das summierte Hybridpartikelvolumen aller Hybridpartikel dem verfügbaren Gesamtvolumen der Lösung gegenübergestellt wird. Danach überlappen sich die Hybridpartikel – halb ausgestreckte Polymerketten angenommen – nicht mehr. Ohne eine Überlappung scheint eine polymervermittelte Strukturbildung unwahrscheinlich, da sich die Hybridpartikel nicht mehr „sehen“ und daher sich nicht gegenseitig beeinflussen können. Eine Vororganisation in der Dispersion durch Überlappung wäre damit ausgeschlossen. Als zusätzliche Erklärungsmöglichkeit käme eine Beeinflussung verursacht durch die Laponit-Konzentration in Frage. So bilden Laponit-Dispersionen erst ab einer kritischen Konzentration von 2 Gew.-% nematische Phasen aus.<sup>[224]</sup> Allerdings bedarf es weiterer Messungen, um zu überprüfen, ob dieses erste Ergebnis signifikant ist.

Als Quintessenz ergibt sich für die Versuchsreihe mit konstantem Anteil an freiem Polymer:

- Ausbildung von schichtartig aufgebauten Nanokompositen mit interkaliertem Polymer aus Hybridpartikeln. Der Aufbau ist vergleichbar zu Komposittyp A ohne freies Polymer (SEM, XRD)
- als neues Motiv treten  $\mu\text{m}$ -Netzwerkpunkte auf, welche in die Kompositstruktur eingebaut sind (Komposittyp B = Komposittyp A mit eingebauten Netzwerkpunkten)
- Netzwerkpunkte rühren vom freien Polymer her (SEM, DSC: Komposittyp A vs. Komposittyp B vs. reines kristallines Polymer)
- Indiz für kritische Konzentration der Überlappung als Voraussetzung für polymervermittelte Schichtstrukturbildung (XRD, SEM)

### 5.4.3 Strukturbildung mit freiem Polymer – Einfluss des Laponit-Anteils

Kapitel 5.3 stellte bereits dar, dass steigende Laponit-Konzentrationen den Anteil an freiem Polymer verringern. Inwiefern die Laponit-Konzentration die Komposit-Morphologie beeinflusst, wurde in Langzeit-Temperexperimenten untersucht (Tabelle 5.10). Die lange und für alle Proben gleiche Temperzeit sollte dabei eine ausgeprägte Kristallisation und Vergleichbarkeit gewährleisten.

Tabelle 5.10: Einfluss des Laponit-Gehalts auf die Strukturbildung, Tempern bei 60 °C.

P2-Cys <sub>87</sub> + Laponit, c(PiPOx) = 1 Gew.-%, Temperzeit = 768 Stunden				
Komposit	Massenverhältnis Polymer : Laponit [w/w]	Überstruktur		
		Kristallines Polymer		Laponit
		SEM	TEM	TEM
<b>K-K9</b>	1:1	✓	✓	✗
<b>K-K10</b>	1:0,5	✓	✓	✗
<b>K-K11</b>	1:0,33	✓	n.b.	n.b.
<b>K-K12</b>	1:0,25	✓	n.b.	n.b.
<b>K-K13</b>	1:0	✓	✓	-

✓: heißt „ja“. ✗: heißt „nein“.

Makroskopisch zeigen sich phasenseparierte Dispersionen mit zunehmender Körnigkeit. Wie bei den zeitabhängigen Temperexperimenten offenbaren die SEM-Bilder der luftgetrockneten Proben wiederum die Netzwerkpunkte. Dabei wächst ihre Anzahl mit abnehmender Laponit-Konzentration bei gleichbleibendem Durchmesser um 1 µm und relativ enger Größenverteilung. Zudem verdichten sich die Netzwerkpunkte zu sphärischen Gebilden. Die Morphologie nähert sich damit der des reinen kristallinen Polymers an (Abbildung 5.30). Die Beobachtungen lassen sich auf die steigende Konzentration an freiem Polymer zurückführen. Wie bereits ausgeführt, phasensepariert das freie Polymer mit Temperaturerhöhung in polymerreiche Tröpfchen. Die Kristallisation findet innerhalb dieser Tröpfchen statt. Damit ist die räumliche Einschränkung viel geringer als für Polymerketten, die an die Laponit-Partikel gebunden sind. Je mehr freies Polymer aufgrund der sinkenden Laponit-Konzentration vorhanden ist, desto komplexere kristalline Polymormorphologien sind zugänglich.

Die im Vergleich zum reinen kristallinen Polymer (Probe **K-K13** in Abbildung 5.30) anders beschaffenen Oberflächen der Kompositstrukturen deuten darauf hin, dass die Netzwerkpunkte von einer Hybrid-Partikelschicht bedeckt sind. Bei den gegebenen Konzentrationsverhältnissen ist im Dispersionszustand eine gegenseitige Überlappung der an den Laponit-Partikeln gebundenen und der freien Polymerketten wahrscheinlich. Vom

thermodynamischen Gesichtspunkt aus liegt nahe, dass sich während der Phasenseparation, getrieben durch das veränderte Lösungsverhalten der PiPOx-Blöcke, eine gewisse Anzahl an Hybridpartikel an die Grenzflächen der sich bildenden polymerreichen Tropfen anlagern.

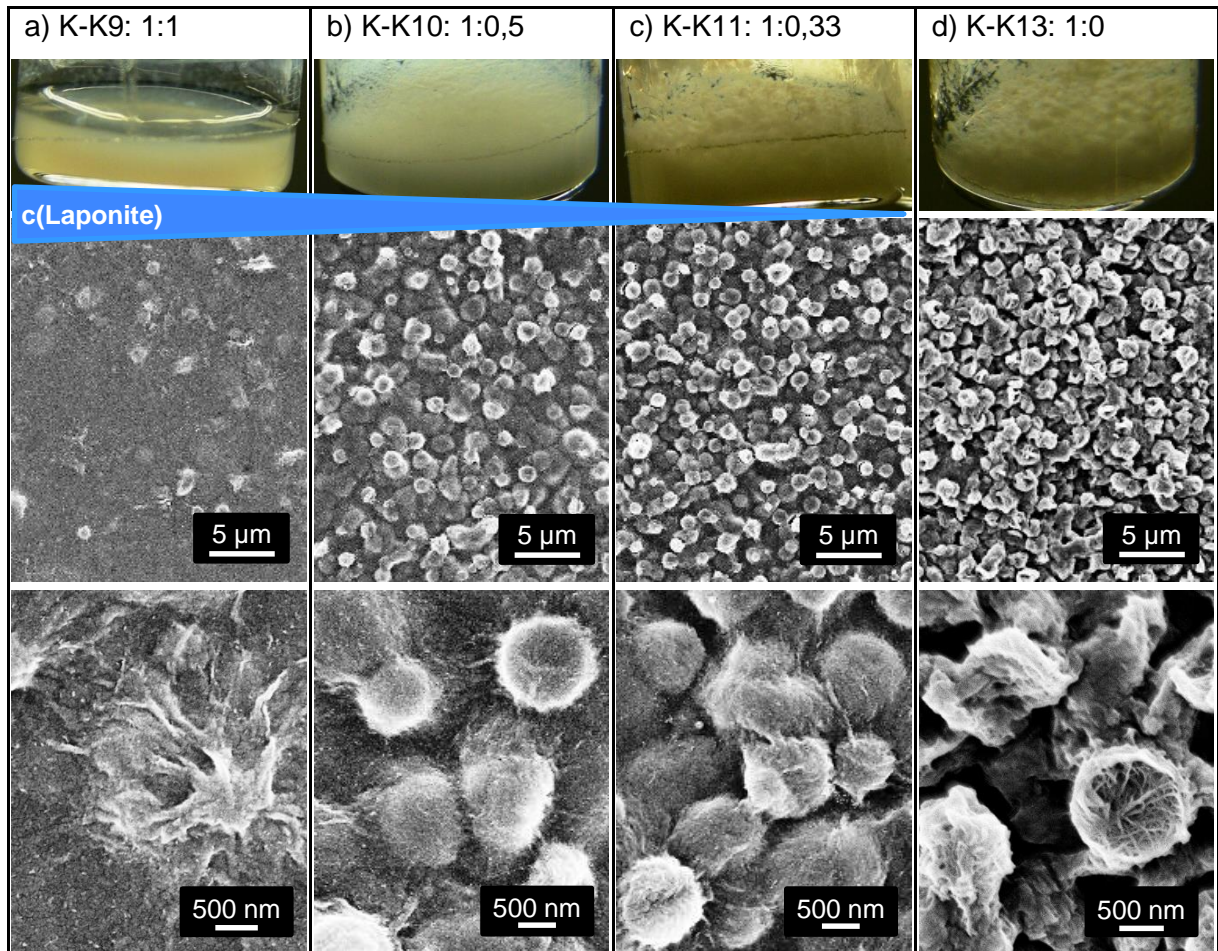


Abbildung 5.30: Einfluss der Laponit-Konzentration auf die Morphologie der Composite bei konstanter Temperatur: Fotos der getemperten Dispersionen (oben) und SEM-Aufnahmen der luftgetrockneten Dispersionen (mitte, unten).

Nach den bisherigen Ergebnissen scheinen die Grundlagen der Strukturbildung in den Dispersionen gelegt zu werden. Diesen Punkt greifen ergänzende TEM-Messungen auf. Sie beleuchten die Situation der Dispersionen vor dem Gefriertrocknen. Dazu wurden die getemperten Dispersionen stark verdünnt und luftgetrocknet. Dabei kann nicht ausgeschlossen werden, dass Anordnungsprozesse während der Präparation durch das Verdunsten des Wassers ablaufen. Die Methode der Wahl, um diesen möglichen Effekt zu verhindern, wären Kryo-TEM Messungen. Mangels Verfügbarkeit fokussiert sich die folgende Diskussion auf die morphologischen Eigenschaften der Proben.

Wiederum sind deutlich die Netzwerkpunkte zu erkennen – als sphärische Gebilde mit vom Zentrum herausragenden Polymer-Fasern (Abbildung 5.31 a, b). Die Morphologien der Netzwerkpunkte der Komposit-Dispersionen **K-K9** und **K-K10** gleichen denen des reinen



kristallinen Polymers **K-K13** (Abbildung 5.31 c). Daher kann auch für die mikrometergroßen Netzwerkpunkte ein hierarchischer Aufbau aus kristallinen Nanofasern angenommen werden.<sup>[164]</sup> In Analogie zu den SEM-Bildern wird die Struktur der Netzwerkpunkte deutlich kompakter und sphärischer mit abnehmender Laponit-Konzentration, erkennbar am zunehmenden Kontrast (**K-K9** vs. **K-K10**). Die grau melierten Bereiche in der Peripherie der Netzwerkpunkte treten im reinen kristallinen Polymer **K-K13** nicht auf. Zudem sind in den vergrößerten Ansichten dunkle „Striche“ mit Längen um 25 nm erkennbar (rote Markierungen), die auch in einer reinen Laponit-Dispersion auftreten (Abbildung 5.31 d). Daher lassen sich diese Merkmale den Laponit-Partikeln zuordnen. Anzumerken ist, dass nur die Laponit-Partikel deutlich zu sehen sind, deren Kanten parallel zum Elektronenstrahl ausgerichtet sind. Aufgrund ihrer geringen Dicke ist der Beugungscontrast für parallel zur Oberfläche ausgerichteter Laponit-Partikel zu gering.<sup>[229]</sup>

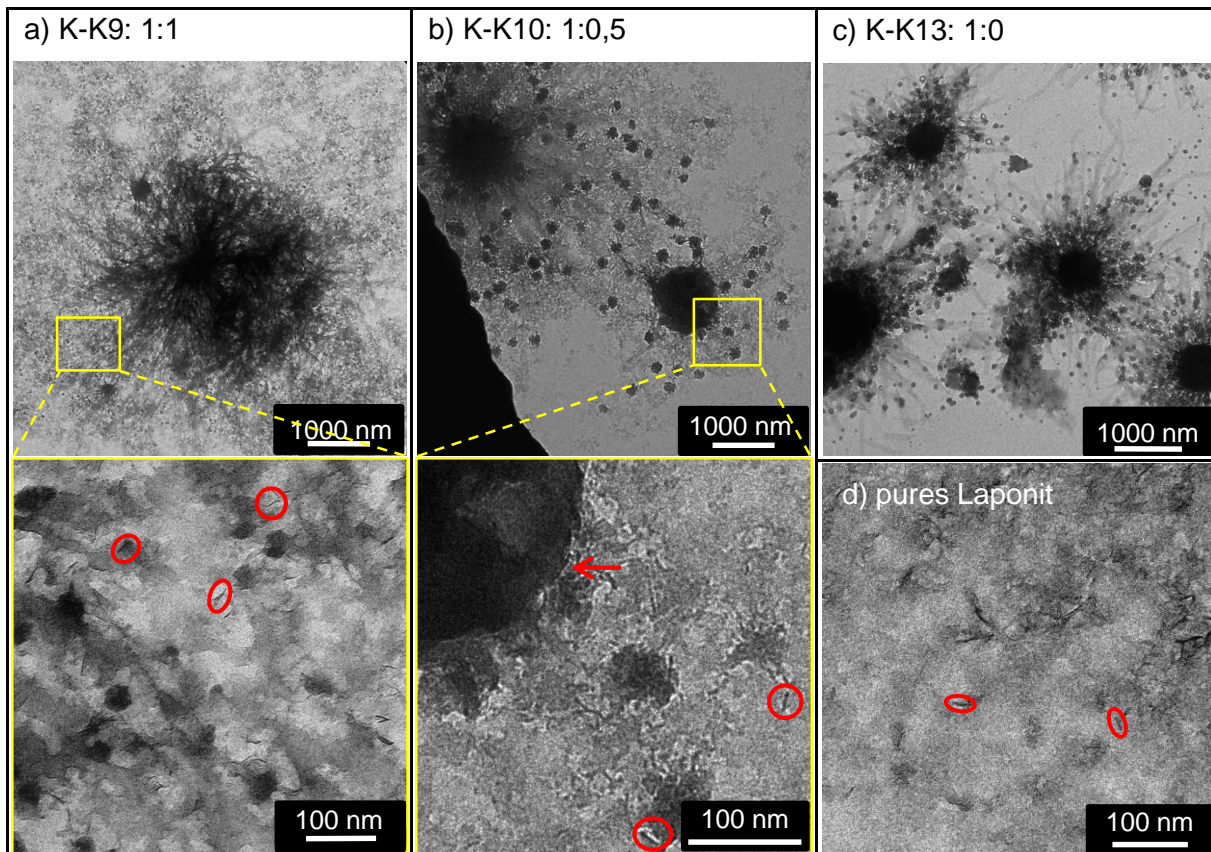


Abbildung 5.31: TEM-Untersuchungen luftgetrockneter, stark verdünnter Dispersionen (a-c: 0,003 Gew.-% bzgl. PiPOx; d: 0,005 Gew.-% bzgl. Laponit).

Darüber hinaus zeigt Abbildung 5.31 b, dass sich Hybridpartikel an der Grenzfläche der Netzwerkpunkte befinden (roter Pfeil). Weitere Aufnahmen weisen Hybridpartikel angeordnet an den Grenzflächen einer Polymerfaser auf (Anhang, Abbildung 8.30). Für eine Interpretation möglicher Hintergründe wären Untersuchungen der Dispersionen direkt



während des Prozesses nötig. So könnten Kryo-TEM Aufnahmen von phasenseparierten, nicht getemperten Dispersionen bzw. eine zeitliche Verfolgung des Tempens genauere Schlüsse über die lokale Anordnung der Hybridpartikel während des Kristallisationsprozesses bringen.

In den TEM-Aufnahmen sind die Laponit-Partikel im Gegensatz zu den gefriergetrockneten Proben regellos verteilt. Dies ist auf die starke Verdünnung und die Probenpräparation zurückzuführen. Dabei wird ein Dispersionstropfen auf ein Metallgitter aufgebracht und trocken gelassen, wodurch die konzentrationsbedingten räumlichen Begrenzungen wegfallen. Damit ist die Tendenz zum Aufspreiten der Partikel während des Trocknungsprozesses höher. Dieser Fund ist ein zweites Indiz dafür, dass sich die endgültigen Schichtstrukturen erst ab bestimmten Konzentrationen im Trocknungsprozess ausbilden. Damit spielt die Konzentration wahrscheinlich an zwei Punkten eine Rolle für eine selbstorganisierte Schichtstrukturausbildung: Zum einen im Dispersionszustand als Voraussetzung für die gegenseitige Verknüpfung der Hybrid-Partikel und somit Vororganisation, zum zweiten beim Entfernen des Dispersionsmittels, wobei sich die schichtartigen Strukturen ausbilden.

Zusammengefasst entstehen für die Versuchsreihen mit variabler Konzentration an freiem Polymer Morphologien vom Komposittyp B. Die Konzentration an freiem Polymer steigt mit sinkender Laponit-Konzentration (vgl. Kap. 5.3). Dies wirkt eigenschaftsbestimmend:

- Anzahl der Netzwerkpunkte steigt mit steigender Konzentration an freiem Polymer (SEM)
- Morphologie der Netzwerkpunkte nähert sich der des reinen kristallinen Polymers an (SEM, TEM)
- Netzwerkpunkte sind hierarchisch aufgebaut (SEM, TEM: Aussehen reines kristallines Polymer vs. Netzwerkpunkte)
- Indiz für Schichtstrukturausbildung erst im Trocknungsprozess, kritische Konzentration vorausgesetzt (TEM vs. SEM Komposite vs. SEM gefriergetrocknetes Laponit)

#### 5.4.4 Quasihierarchischer Kompositaufbau und

##### *Modell zur polymervermittelten Strukturbildung*

Die kombinierten Messergebnisse aus SEM, XRD, DSC und TEM und der Vergleich der Systeme mit reinem Laponit bzw. reinem kristallinen PiPOx, die dem gleichen

Herstellungsprozess unterlagen, bringen zum einen Licht in den Aufbau der Komposite. Zum anderen lässt sich aus ihnen ein Erklärungsansatz für den Ablauf der Strukturbildung herleiten.

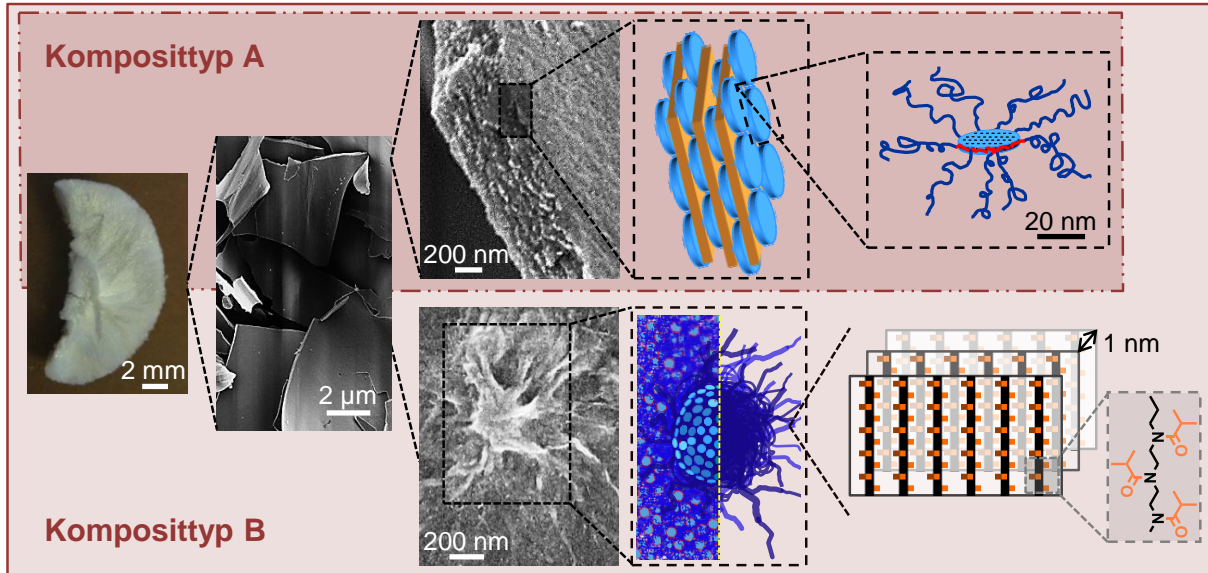


Abbildung 5.32: Quasihierarchische Struktur über mehrere Größenordnungen. oben: Aufbau der Schichtstruktur. unten: Aufbau der hierarchischen Netzwerkpunkte; die Laponit-Partikel sind nicht maßstabsgetreu dargestellt, sondern für bessere Sichtbarkeit um den Faktor 2 vergrößert.

Die Komposite besitzen eine Struktur, die sich **über mehrere Größenordnungen** erstreckt (Abbildung 5.32). Die Struktur lässt sich in zwei Typen unterteilen. Dabei teilen alle Komposite den Aufbau des **Typs A**:

- Mikroblättchen, die **nanoskopisch schichtartig** aufgebaut sind und **interkaliertes Polymer** enthalten (XRD, SEM)
- **Hybridpartikel** bilden die Grundbausteine

Der **Komposittyp B** ist **quasihierarchisch** strukturiert. Er beinhaltet Typ A und entsteht, wenn neben den Hybridpartikeln als weiterer Grundbaustein freies Polymer im System vorhanden ist:

- **freies Polymer** zeichnet für die **kristallinen hierarchisch** aufgebauten **µm-Netzwerkpunkte** verantwortlich (SEM, TEM, DSC)

Der Begriff „quasihierarchisch“ meint dabei, dass die Struktur motive auf den unterschiedlichen Größenordnungen im Vergleich zu hierarchisch strukturierten Materialien<sup>[157]</sup> nur teilweise voneinander abhängen. So entspringt der hierarchische Aufbau der Netzwerkpunkte allein dem freien Polymer; allerdings wird ihre Morphologie und Anzahl durch den Laponit-Anteil und die Polymerstruktur mittelbar beeinflusst.

Die Schichtstrukturausbildung verläuft **polymervermittelt**, da mit Laponit allein unter den gewählten Bedingungen keine lamellaren Strukturen zugänglich sind (SEM, XRD). Damit lässt sich eine gegenseitige Verknüpfung der Hybridpartikel durch Überlappung annehmen. Diese Annahme lässt sich durch theoretische Berechnungen stützen. Weiterhin gibt es ein erstes experimentelles Indiz, dass sich die Schichtstrukturen nur ab einer kritischen Konzentration ausbilden. Erst ab dieser Konzentration tritt Überlappung und damit Verhakelung der Ketten auf.

Zwei Arten der Kopplung lassen sich in den Kompositstrukturen annehmen:

- **primäre Kopplung** zwischen organischer und anorganischer Komponente; Polymerketten wechselwirken über ihre Klebeblöcke mit Laponit-Partikeln und bilden Hybrid-Partikel als Grundbausteine (siehe Kapitel 5.3)
- **sekundäre Kopplung** der Hybrid-Partikel untereinander bzw. der Hybridpartikel mit den Netzwerkpunkten über gemeinsam genutzte Polymerketten in Verknüpfungsbereichen (z.B. Nanokristallite)

Einen Erklärungsansatz für den Ablauf der Strukturbildung und zum Einfluss des freien Polymers gibt das idealisierte Bild in Abbildung 5.33. Danach wird ein zweistufiger Prozess angenommen:

1. Stufe: - **Vororganisation** der Hybridpartikel in der Dispersion durch Verknüpfung der Hybridpartikel über Verhakelung der Ketten, bzw. nach dem Tempern über Nanokristallite (sog. kristalline Domänen)
  - Aufgrund der **räumlichen Einschränkungen** der an den Hybridpartikeln gebundenen Ketten bleibt der überwiegende Anteil der Kettensegmente amorph
  - freies Polymer befindet sich phasensepariert in Tröpfchen und bildet durch Tempern kristalline Netzwerkpunkte
  - Vororganisation durch Verknüpfung schafft die Voraussetzung für die Anordnung im nächsten Schritt
2. Stufe: - Ausbildung der Schichtstruktur während der Entfernung des Dispersionsmittels
  - Form der Laponit-Partikel wirkt förderlich auf Schichtstrukturausbildung
  - Indiz für kritische Dispersionskonzentration als Voraussetzung für Schichtstrukturausbildung

Zusammenfassend lässt sich **Konzept 2** erfolgreich umsetzen. Es eröffnet einen Weg zu **selbstorganisierten, quasihierarchischen Nanokompositstrukturen** mit einem anorganischen Anteil von 50 Gew.-%. Die Selbstorganisation findet **polymervermittelt** statt. Mithin wirkt die organische Komponente strukturbildend.

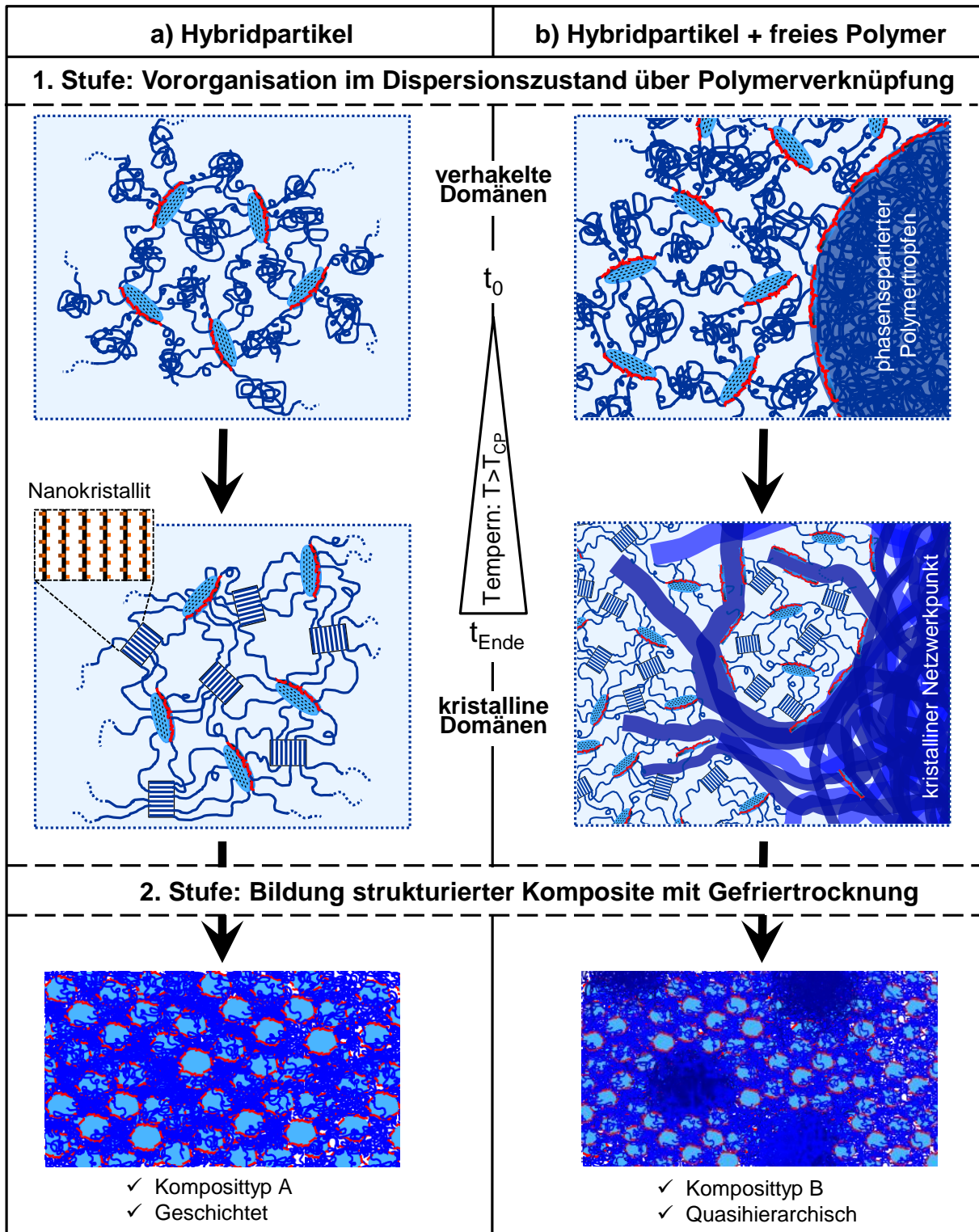


Abbildung 5.33: Modell für einen zweistufigen polymervermittelten Strukturbildungsprozess. Die Hybridpartikel sind aufgrund der gegenseitigen Verknüpfung in ihrer Beweglichkeit räumlich eingeschränkt, daher besitzen sie eine definierte Vororientierung. Während des Temperns kristallisieren die PiPOx-Ketten. Durch die Entfernung des Lösungsmittels, kritische Konzentration vorausgesetzt, resultieren daraus die Strukturen, deren Oberflächenaufbau dargestellt ist. Zum Ablauf: a) Im System befinden sich ausschließlich überlappende Hybridpartikel. Aufgrund der räumlichen Einschränkungen ist die Kristallisation gehindert und es entstehen bevorzugt 2D-Nanokristallite, große Kettenteile bleiben amorph. b) Das System besteht aus Hybridpartikeln und freiem Polymer. Das freie Polymer liegt oberhalb von  $T_{CP}$  phasensepariert in aufkonzentrierten Tropfen vor. Aus Stabilitätsgründen lagern sich Hybridpartikel an die Grenzflächen der Tropfen und bilden somit die Verknüpfung zu den in Dispersion befindlichen Hybridpartikeln. Zur besseren Sichtbarkeit sind die Nanokristallite und Hybridpartikel in Bezug auf die kristallinen Netzwerkpunkte um den Faktor 2 vergrößert dargestellt.

## 6 Fazit und Ausblick

Die herausragenden mechanischen Eigenschaften natürlicher anorganisch-organischer Kompositmaterialien wie Knochen oder Muschelschalen entspringen ihrer hierarchischen Struktur, die von der nano- bis hinauf zur makroskopischen Ebene reicht, und einer kontrollierten Verbindung entlang der Grenzflächen der anorganischen und organischen Komponenten.

Ausgehend von diesen Schlüsselprinzipien des biologischen Materialdesigns untersuchte diese Arbeit zwei Konzepte zur Strukturbildung in bioinspirierten Kompositen, die auf dem Verkleben von Nano- oder Mesokristallen mit funktionalisierten Poly(2-oxazolin)-Blockcopolymeren beruhen. Die Hauptaufgabe bestand darin offenzulegen, inwiefern selbstorganisierte hierarchische Strukturen durch diese Konzepte zugänglich sind. Dafür wurde eingehend untersucht, welche Rolle die einzelnen Komponenten, die Prozessbedingungen und ihr Zusammenwirken für die Strukturbildung spielen. Im Ergebnis resultierten neue Erkenntnisse zu Struktur-Prozess-Eigenschafts-Beziehungen. Diese Erkenntnisse machten geeignete Polymer-Partikel-Kombinationen sowie Herstellungsbedingungen zugänglich, unter denen sich selbstorganisierte Nanokompositstrukturen mit zum Teil hierarchischen Motiven polymervermittelt bildeten.

Die durchgeführten Untersuchungen lassen sich in drei Themengebiete unterteilen, deren Hauptergebnisse nachfolgend zusammengefasst werden: (a) Synthese und Charakterisierung funktionalisierter Poly(2-oxazolin)e, (b) thermoresponsives und Kristallisationsverhalten ausgewählter Poly(2-oxazolin)-Blockcopolymerer, (c) bioinspirierte Kompositherstellung und -charakterisierung.

### (a) Synthese und Charakterisierung funktionalisierter Poly(2-oxazolin)e

Über einen modularen Ansatz aus Polymersynthese und polymeranaloger Thiol-En-Funktionalisierung wurde erfolgreich eine Plattform an Poly(2-oxazolin)en mit unterschiedlichen Funktionalitäten (z. B. COOH, NH<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>Na, Si(OMe)<sub>3</sub>) erstellt. Im ersten Schritt lieferte die sequenzielle kationische ringöffnende Polymerisation vier Diblockcopolymerer und ein Triblockcopolymer aus einem bzw. zwei kurzen endständigen Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin)-Blöcken (PBOx) und einem langen Poly(2-isopropyl-2-oxazolin)-Block (PiPOx). Übereinstimmend mit einem kontrollierten Prozess besaßen die Polymere enge Molmassenverteilungen ( $M_w/M_n \leq 1,2$ ) und vorherbestimmbare Molmassen

zwischen 12 und 33 kg/mol. Das Blockdesign stellt räumlich getrennte Eigenschaften bereit, die zugleich in einer Polymerkette verknüpft sind. So wirkt der lange hydrophile PiPOx-Block bei Raumtemperatur in wässriger Lösung stabilisierend. Zudem ist PiPOx thermoresponsiv und bildet oberhalb der Phasenübergangstemperatur selbstassemblierte, kristalline, hierarchische Überstrukturen aus – eine Eigenschaft, die wichtig ist für die Strukturbildung in Kompositen. Der kurze PBOx-Block wurde im zweiten Schritt polymeranalog funktionalisiert und dient als Klebeblock, der über die funktionellen Gruppen mit anorganischen Partikeln spezifisch wechselwirkt. Die polymeranaloge Einführung diverser funktioneller Gruppen erfolgte unter milden Bedingungen durch radikalische Thiol-Funktionalisierung an den Vinyl-Seitengruppen des PBOx. Alle Reaktionen verliefen quantitativ und wiesen „Klick“-Charakter auf, ausgenommen die Reaktionen mit Bocgeschütztem Cystein (Aminosäure-Funktionalität), was sich auf die Sperrigkeit des Moleküls zurückführen ließ. Zudem wurden Nebenreaktionen ausgeschlossen, wodurch eine unveränderte Grundstruktur bei gleichzeitiger Kontrolle über die Art und Anzahl der eingeführten Funktionalitäten gewährleistet war. Abhängig von der eingeführten Funktionalität sind elektrostatische, kovalente, koordinative oder Bindungen über Wasserstoffbrücken an die anorganischen Partikel zugänglich.

Damit stellt der modulare Ansatz ein effizientes und vielseitiges Werkzeug dar, um die Längen des Klebeblocks und des löslichen Blocks, die Blockstruktur sowie die Funktionalisierung des Klebeblocks systematisch zu verändern, daraus Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abzuleiten und ferner die organische Komponente für die anorganische Komponente maßzuschneidern.

#### (b) Thermoresponsives und Kristallisationsverhalten ausgewählter Poly(2-oxazolin)-Blockcopolymerer

Verschiedene analytische Untersuchungen wie Turbidimetrie, DLS, DSC, SEM oder XRD machten den reversiblen Phasenübergang bzw. die Kristallisation in Abhängigkeit vom eingeführten Klebeblock, d. h. dem PBOx-Block mit ausgewählten Funktionalitäten, zugänglich.

Die Blockcopolymerer wiesen ein komplexes temperatur- und pH-abhängiges Trübungsverhalten auf, das auf ein Zusammenwirken verschiedener Parameter zurückgeht, insbesondere auf die komplexe Polymerstruktur. Generell korrelierte die Phasenübergangstemperatur  $T_{CP}$  mit dem effektiven hydrophil-hydrophoben Verhältnis der Polymerer. Dieses Verhältnis wurde beeinflusst durch das Blockverhältnis, die Art und Anzahl

der pH-sensitiven geladenen Gruppen im Klebeblock, die Endgruppen sowie Abschirmung durch Aggregation bei Raumtemperatur. Für die amphoteren Aminosäure-funktionalisierten Blockcopolymer lagen die Phasenübergangstemperaturen um 40 °C, unterschieden sich also nur gering untereinander und mit dem pH-Wert. Hingegen war die Trübungsausprägung im Sauren und Basischen vermindert. Komplementäre DLS-Untersuchungen wiesen auf verkleinerte Aggregatgrößen oberhalb der  $T_{CP}$  hin, die sich mit der Stabilisierung durch die geladenen Klebeblöcke erklären ließen. Darüber hinaus zeigte das Aminosäure-funktionalisierte Triblockcopolymer ein ungewöhnliches Trübungs-Wiederaufklarungsverhalten, das um pH 8 am ausgeprägtesten war. Turbidimetrie- und DLS-Untersuchungen legten einen zweistufigen Prozess aus Aggregation und anschließender Fragmentierung nahe.

Die Kristallisation von PiPOx aus wässriger Lösung findet erst durch Aufkonzentrierung oberhalb der  $T_{CP}$  statt. Mit der Kenntnis, dass sich die Übergangstemperaturen der relevanten Blockcopolymer kaum voneinander unterschieden, wurden alle Kristallisationsexperimente bei der gleichen Temperatur von 60 °C durchgeführt. Sowohl die unfunktionalisierten Blockcopolymer als auch die Aminosäure-funktionalisierten Blockcopolymer kristallisierten aus wässriger Lösung oberhalb der Phasenübergangstemperatur. Dabei bildeten sich sphärische Morphologien, die aus Nanofasern bestanden, folglich hierarchisch aufgebaut waren. Laut den XRD-Ergebnissen fand die Kristallisation ausschließlich durch den PiPOx-Block statt. Der Klebeblock veränderte die nanoskopische Kristallstruktur nicht. DSC- und SEM-Messungen ergaben, dass der Klebeblock jedoch die Kristallisationszeit, den Kristallisationsgrad sowie die Morphologie beeinflusste. Der Einfluss ging einher mit einem veränderten Aggregationsverhalten in Wasser, das wiederum vom hydrophil-hydrophoben Blockverhältnis sowie vom Funktionalisierungsgrad abhing. Beispielsweise verlief der Kristallisationsprozess bei günstigem Aggregationsverhalten, das eine Anordnung der PiPOx-Blöcke zum Kristallgitter kaum behinderte, mit 1 bis 2 Tagen ähnlich schnell wie beim PiPOx-Homopolymer. Der Kristallisationsgrad ist aufgrund des Klebeblocks verringert. Außerdem sind die sphärischen Mikropartikel-Morphologien unregelmäßiger als beim kristallinen PiPOx-Homopolymer. Die Größe der Mikropartikel korreliert mit dem hydrophoben Anteil im phasenseparierten Blockcopolymer.

### (c) Bioinspirierte Kompositherstellung und –charakterisierung

Detaillierte Untersuchungen machten das Potential zweier Konzepte zur Herstellung bioinspirierter selbstorganisierter hierarchischer anorganisch-organischer Kompositstrukturen



sichtbar. Die Konzepte unterschieden sich in den genutzten anorganischen Partikeln sowie der Art der Strukturbildung.

Konzept 1 strebte die Bildung einer hierarchischen Struktur auf zwei Ebenen über die anorganische Komponente an. Als anorganische Komponente dienten mikrometergroße Kupferoxalat-Mesokristalle, deren innere Nanostrukturierung die erste Ebene bildete. Durch Verkleben der Mesokristalle mit Aminosäure- bzw. Amino-funktionalisierten Poly-(2-oxazolin)en und gegenseitiger Anordnung der Mesokristalle mithilfe des Polymers in wässriger Umgebung sollte sich die zweite Ebene ausbilden. Gravimetrische und elementaranalytische Experimente zeigten die Wechselwirkung der Poly(2-oxazolin)e mit den Mesokristallen. Zwar ermöglichte Konzept 1 homogene freistehende stabile Kompositfilme, die einen anorganischen Anteil von bis zu 92 Gew.-% besaßen. Jedoch vereinte die Partikel-Polymer-Kombination ungünstige Eigenschaften in sich, deren Zusammenwirken einer gegenseitigen Ausrichtung der Partikel und damit einer effektiven Strukturbildung entgegenstand. So überragten die Mikrometer-Abmessungen der Kupferoxalat-Mesokristalle die Nanometer-Dimensionen der Polymere um zwei Größenordnungen, wodurch keine Selbstorganisation der Partikel mithilfe der Polymere stattfand. Zudem besaßen die kissenförmigen Mesokristalle ein sehr kleines Aspektverhältnis von zwei, also eine fast isotrope Form. Daher verliefen Experimente zur gegenseitigen Ausrichtung der Mesokristalle durch externe mechanische oder elektrische Kraftfelder ebenfalls erfolglos. Im Ergebnis eignet sich das Kupferoxalat-Poly(2-oxazolin)-Modellsystem nicht zur Herstellung hierarchischer Kompositstrukturen entsprechend Konzept 1.

In Konzept 2 erfolgte die Strukturbildung über die organische Komponente durch polymervermittelte Selbstorganisation mittels Aminosäure-funktionalisierter Poly-(2-oxazolin)-Blockcopolymere (Cys-PBOx-*b*-PiPOx). Als anorganische Komponente dienten scheibenförmige Laponit-Nanopartikel, die verglichen zu Mesokristallen einfach strukturiert sind. Komplementäre analytische Methoden zeigten sowohl eine kontrollierte Wechselwirkung zwischen den Komponenten in wässriger Umgebung, als auch die kontrollierte Strukturbildung selbstorganisierter Nanokomposite, deren Struktur sich über mehrere Größenordnungen erstreckt. Die Wechselwirkung zwischen den Laponit-Partikeln und den Polymerketten ist elektrostatischer Natur. Laut den AUZ- und Zetapotential-Ergebnissen wechselwirken die Polymere blockspezifisch über die negativen Carboxylat-Gruppen ihrer Aminosäure-funktionalisierten Klebeblöcke sowie ortsspezifisch mit den positiven Laponit-Rändern. Zudem binden die Klebeblöcke selektiv an einem Laponit-Partikel. Damit bilden sich Polymer-Laponit-Nanohybrid-Partikel, die als Grundbausteine für

die Kompositherstellung dienen. Die Hybrid-Partikel sind bei Raumtemperatur elektrosterisch stabilisiert – sterisch durch ihre langen mit Wasser wechselwirkenden PiPOx-Blöcke und elektrostatisch über die negativ geladenen Laponit-Flächen. Neben den Hybridpartikeln ließ sich als zweite Spezies freies Polymer nachweisen. Die Konzentration an freiem Polymer sank mit sinkender Laponit-Konzentration bzw. mit steigender Anzahl der Aminosäure-Gruppen pro Polymerkette. Die Anwesenheit von freiem Polymer war ausschlaggebend für die Art der Phasenseparation sowie die Art der Komposit-Struktur. So fand den Trübungs- und DLS-Ergebnissen zufolge Makrophasenseparation nur statt, wenn freies Polymer vorhanden war – oberhalb der  $T_{CP}$  bildeten sich makroskopische Polymer-Hybrid-Aggregate. Befanden sich hingegen Hybrid-Partikel als einzige Spezies in der Dispersion, trat lediglich Mikrophasenseparation auf. Entsprechend bildeten sich durch Tempern der Dispersionen zwei unterschiedliche Komposit-Typen, deren Strukturen durch kombinierte SEM-, XRD-, DSC- und TEM-Untersuchungen offengelegt wurden.

Typ A besteht aus Mikroblättchen, die nanoskopisch schichtartig aufgebaut sind und interkaliertes Polymer enthalten – Hybridpartikel dienen als Grundbaustein. Typ B enthält zudem freies Polymer als zweiten Grundbaustein und ist quasihierarchisch aufgebaut. Zum einen weist Typ B die Struktur motive von Typ A auf und besteht zusätzlich aus hierarchisch aufgebauten sphärischen Strukturen (sog.  $\mu\text{m}$ -Netzwerkpunkte). Die Netzwerkpunkte gehen auf die Kristallisation von phasensepariertem freiem Polymer zurück. Überdies entwarf die Arbeit einen Erklärungsansatz für den polymervermittelten Bildungsprozess der Komposit-Strukturen. Danach erfolgt die Strukturbildung in zwei Stufen.

Die erste Stufe umfasst die Vororganisation durch gegenseitiges Verknüpfen der Hybridpartikel im dispergierten Zustand. Die Verknüpfung entsteht durch Domänen aus PiPOx-Nanokristalliten, die sich durch Tempern oberhalb der  $T_{CP}$  bilden. Bei Vorhandensein von freien Polymerketten bilden sich zusätzlich kristalline  $\mu\text{m}$ -Netzwerkpunkte, die mit den Hybridpartikeln über die kristallinen Domänen verknüpft sind. In der zweiten Stufe entsteht die Schichtstruktur mit dem Entfernen des Dispersionsmittels. Dabei fördert die eingeschränkte Bewegungsfreiheit der verknüpften Hybridpartikel ihr gegenseitiges Ausrichten und kontrolliertes Anordnen. Im Ergebnis ließ sich Konzept 2 und damit die Strukturbildung über die organische Komponente erfolgreich umsetzen. Das Laponit-Poly(2-oxazolin)-Modellsystem eröffnete den Weg zu selbstorganisierten geschichteten quasihierarchischen Nanokompositstrukturen mit einem anorganischen Anteil von 50 Gew.-%.

Als Ausblick eröffnet das maßgeschneiderte Design der funktionalisierten Poly-(2-oxazolin)e ein großes Potential für die Herstellung von vielfältigen, definierten und in wässriger Lösung stabilisierten kolloidalen Hybridpartikeln. Neben der Anwendung für bioinspirierte Materialien sind z. B. durch Koordination an geeignete Metallionen katalytische Anwendungen oder Materialien mit selbstheilenden Eigenschaften denkbar. So zeigten erste Voruntersuchungen mittels Raman-Spektroskopie die erfolgreiche Komplexbildung von  $\beta$ -Carbonyl-Sulfoxid-funktionalisiertem PBOx an Eisen(III)-Ionen (Kap. 8.9).

Überdies sind für ein vertiefendes Verstehen des thermoresponsiven Verhaltens der Polymere auf der mikroskopischen Ebene und der damit einhergehenden temperaturabhängigen Selbstassemblierungsvorgänge weitere Untersuchungen sinnvoll. Beispielsweise lassen sich die zugrundeliegenden Prozesse des Trübungs-Wiederaufklarungsverhaltens des Triblockcopolymer T1-Cys<sub>73</sub> durch temperaturabhängige  $\mu$ -DSC-, NMR- und Fluoreszenz-Messungen untersuchen. Dadurch soll geklärt werden, ob die Dehydratationstemperatur der Polymerketten mit deren Aggregationstemperatur zusammenfällt bzw. wie die Aggregation verläuft. Kryo-TEM-Messungen können Einblick in die Morphologie der Aggregate geben.

Als interessanter Ausgangspunkt für weitere Experimente dient der vorgeschlagene Ablauf des polymervermittelten Komposit-Bildungsprozesses in Konzept 2. So ist zu klären, welche Rolle der Kristallisation in der Vororganisation (erste Stufe) für die Bildung der selbstorganisierten geschichteten Strukturen zukommt. Dazu eignet sich ein Vergleichsexperiment, das ohne Tempern der Hybridpartikel-Dispersion auskommt. Weiterhin lohnen sich Kryo-TEM-Untersuchungen, um morphologische Veränderungen während des Bildungsprozesses zu verfolgen. Darüber hinaus ist für eine technische Nutzung von selbstorganisierten Nanokompositen wichtig, geordnete Strukturen im großen Maßstab herzustellen. Um den Ordnungsgrad zu erweitern, bietet es sich an, zusätzliche äußere Kraftfelder (z. B. Scherung) während des Bildungsprozesses einzusetzen.

Insgesamt untersuchte diese Arbeit zwei Konzepte zur Herstellung bioinspirierter anorganisch-organischer Komposite. Die Ergebnisse legen Struktur-Prozess-Eigenschafts-Beziehungen offen und liefern neue Einsichten zu einer geeigneten Kombination an Komponenten und Herstellungsbedingungen, die eine kontrollierte selbstorganisierte Strukturbildung mithilfe funktionalisierter Poly(2-oxazolin)-Blockcopolymerer erlauben.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Verwendete Chemikalien und Lösemittel

Alle Chemikalien und Lösungsmittel wurden, wenn nicht anders beschrieben, verwendet wie geliefert. Alle Lösungsmittel hatten p.a. (pro analysis) Qualität. Nachfolgend werden die verwendeten Chemikalien sortiert nach Zulieferer aufgelistet:

#### Acros Organics:

2-(*N*-Boc-Amino)-ethanthiol, Natriumoxalat (99,5%), 2-Aminoethanthiol Hydrochlorid (98%), Trifluoressigsäure (TFA, 99,5%), 2-Thioglykolsäure (98%), Calciumhydrid (93%), Piperidin (99%)

#### Aldrich:

2-Aminoethanthiol Hydrochlorid (98%), Methyltriflat ( $\geq 98\%$ ), *N,N*-Dimethylformamid ( $\geq 99,8\%$ ), *m*-Chlorperbenzoesäure, Diethylglykolditosylat, Deuteriumoxid (D<sub>2</sub>O, 99,9 Atom % D), 1,4-Dibrombuten (99%), 4-Pentensäure ( $\geq 98\%$ ), (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan, *N,N*-Dimethylformamid-d7 (99,5 Atom % deuteriert), Polybutadien (62 mol% 1,2-Addition), 2-Chlorethylenaminhydrochlorid (99%)

#### AlfaAesar:

Methylthioglykolat (98%), Natriumoxalat ( $\geq 99,5\%$ ), (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan (95%)

#### Biosolve:

Acetonitril (LC/MS), Piperidin (LC/MS)

#### Fluka:

Kupfernitrattrihydrat (99-104%), Guanidinhydrochlorid, Natrium-2-mercaptoethansulfonat

#### IRIS Biotech:

Boc-L-Cystein, 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimid Hydrochlorid (EDAC), Dichlormethan ( $\geq 99\%$ )

#### J.T. Baker:

Ethanol, Methanol, Tetrahydrofuran (THF,  $\geq 99\%$ , 0,025% BHT)

#### Merck:

Boc-L-Cystein, 4-Pentensäure, *N*-Hydroxysuccinimid, Methanol ( $\geq 99,5\%$ ), Salzsäure (1 mol/L), Natronlauge (1 mol/L)

#### Riedel-deHaën:

Benzol

BYK Additives ehemals Rockwood Additives:

Laponit® RD

Roth:L-Cystein Hydrochlorid, Trifluoressigsäure (TFA,  $\geq 99,9\%$ ), *N,N*-Dimethylformamid-d7 (99,5 Atom % deuteriert), Natriumhydrogencarbonat ( $\geq 99\%$ )Sigma-Aldrich:Acetonitril (CHROMASOLV®), Benzol ( $\geq 99,7\%$ ), 1,4-Dioxan, Benzylalkohol (99,8%), Natriumhydroxid ( $\geq 98\%$ ), Kaliumhydroxid (98%), Methanol (über Molsieb, 99,8%), DiethyletherVWR:

Dichlormethan, Ethanol (NORMAPUR)

Reinstwasser:Integra UV plus Reinstwassersystem, 0,055  $\mu\text{S/cm}$  Mischbettionenaustauscher

## 7.2 Instrumentelle Analytik und verwendete Geräte

### 7.2.1 Polymersynthese und -analytik

**Mikrowellen unterstützte Polymerisationen** wurden mit einer Synthos 3000 Mikrowelle und den dazugehörigen Rotoren 16HF100 und 8SXQ80 der Firma Anton Paar durchgeführt. Die Polymerisationen wurden unter Inertgas-Bedingungen mithilfe des Zubehörs zur Gasbeschickung der Reaktoren durchgeführt.

**$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR** Spektren wurden mit einem Bruker DPX 400 Spektrometer bei einer Frequenz von 400 MHz ( $^1\text{H}$ ) bzw. 100 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) vermessen. Die Auswertung der FIDs erfolgte mit dem Programm MestRe-C 4.5.6.0 der Firma MestReC nach einer standardisierten Methode.<sup>[230]</sup> Als Referenz für die chemische Verschiebung diente das Signal der nicht deuterierten Lösungsmittelspuren ( $^1\text{H}$ :  $\delta(\text{CHCl}_3) = 7,26$  ppm,  $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 4,97$  ppm,  $\delta(\text{DMF}) = 8,019$  ppm) bzw. des Lösungsmittels ( $^{13}\text{C}$ :  $\delta(\text{CDCl}_3) = 77,00$  ppm).

**Gelpermeationschromatographie** (GPC) wurde mit verschiedenen Eluenten und entsprechenden Säulen durchgeführt. Zur Probenpräparation wurden Lösungen mit einer Konzentration von  $\sim 1,5$  g/L hergestellt und durch  $0,45$   $\mu\text{m}$  Spritzenfilter filtriert. Ein Probevolumen von  $100$   $\mu\text{l}$  wurde injiziert. Wenn nicht anders beschrieben, wurden die Messungen mit einer Flussrate von  $1$  mL/min durchgeführt. Die Detektion erfolgte mittels

Brechungsindex-Detektoren (Shodex RI-71). Alle verwendeten Säulen und Polymerstandards stammten von der Firma PSS Polymer Standards Service GmbH.

- a) GPC mit NMP (*N*-Methyl-2-Pyrrolidon mit 0,05 mol/L LiBr und Benzoesäuremethylester als internem Standard) als Eluenten wurde bei 70 °C und einer Flussrate von 0,8 mL/min durchgeführt. Der verwendete Säulensatz war aus einer 8×50 mm Vorsäule und zwei 8×300 mm GRAM Hauptsäulen (100 Å, 1000 Å) aufgebaut. Die stationäre Phase bestand aus kugelförmigen Polyesterpartikeln ohne reaktive funktionelle Gruppen mit einem Durchmesser von 7 µm. Zur Kalibrierung wurden PS-Standards verwendet.
- b) GPC mit DMSO (Dimethylsulfoxid mit 0,5 g/L LiBr und BHT als internem Standard) als Eluenten wurde bei 70 °C durchgeführt. Der verwendete Säulensatz setzte sich aus einer 7,5×50 mm Vorsäule und einer 7,5×300 mm GRAL-linear Hauptsäule mit Mischbett zusammen. Als stationäre Phase diente hochvernetzter Polyvinylalkohol mit einer Partikelgröße von 10 µm und unterschiedlichen Porengrößen. Zur Kalibrierung wurden PMMA-Standards verwendet.
- c) Wässrig anionische GPC mit 0,1 N NaNO<sub>3</sub>-Lösung in Reinstwasser (NaNO<sub>3</sub>-Salzpeak als interner Standard) als Eluenten wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Der verwendete Säulensatz war aus einer 8×50 mm Vorsäule und einer 8×300 mm MCX Hauptsäule aufgebaut. Die stationäre Phase bestand aus einem sulfonierten Styrol-Divinylbenzol-Copolymer-Netzwerk mit einer Partikelgröße von 10 µm. Zur Kalibrierung wurden PSSNa-Standards verwendet.
- d) GPC mit THF (Tetrahydrofuran mit Toluol als internem Standard) als Eluenten wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Der verwendete Säulensatz war aus einer 8×50 mm Vorsäule und drei 8×300 mm SDV Hauptsäulen, bestehend aus einem modifizierten Styrol-Divinylbenzol-Copolymer-Netzwerk mit einer Partikelgröße von 5 µm aufgebaut. Zur Kalibrierung wurden PS-Standards verwendet.
- e) GPC mit DMF (*N,N*-Dimethylformamid mit 0,1% LiBr) als Eluenten wurde bei 50 °C durchgeführt. Dazu wurde ein Satz PolarGel Säulen (Vorsäule: Guard 7,5×50 mm, Mischbett-Hauptsäule: PolarGel L 7,5×300 mm, Partikelgröße: 8 µm) der Firma Polymer Laboratory verwendet. Die Kalibrierung erfolgte mit PS-Standards.

**Elementaranalysen** (EA) wurden mit einem VarioMICRO der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt. Die Proben wurden auf ihr Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalt untersucht.

**Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung** (GC-MS) wurde mit einem Agilent 6890N Gas Chromatograph gekoppelt mit einem Agilent 5975 inert Mass Selective

Detector der Firma Agilent Technologies durchgeführt. Die zu untersuchenden Polymerisationsproben wurde vor der Analyse mit Acetonitril auf 1 Gew.-% verdünnt.

**ATR-FT-IR Spektren** wurden mithilfe eines Scimitar FTS1000 FT-IR Spektrometers der Firma Varian ausgestattet mit Golden Gate Single Reflection Diamond ATR Zubehör der Firma Specac gemessen.

**Dynamische Differenzkalorimetrie** (englisch: dynamic scanning calorimetry, DSC) wurde unter Stickstoffatmosphäre mit einem DSC1 STAR<sup>e</sup>-System und dazugehöriger Software (STAR<sup>e</sup> 9.30) der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Sämtliche Proben wurden je in einen Aluminium-Tiegel mit gelochtem Deckel eingewogen. Wenn nicht anders beschrieben, wurde mit einer Heiz- und Kühlrate von 10 °C/min gearbeitet. Die Kammer wurde von einem permanenten Stickstofffluss durchströmt. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes  $T_m$  und der Schmelzenthalpie  $\Delta H_m$  wurde die erste Heizkurve herangezogen. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  wurde mithilfe der zweiten Heizkurve bestimmt.

### 7.2.2 Untersuchung der Polymer- und Kompositeigenschaften

Das **Zetapotential** von Polymer-Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert bzw. der Konzentration an zugesetztem Laponit und reinen Laponit-Lösungen wurde mit einem Zetasizer Nano-ZS der Firma Malvern Instruments bestimmt. Es wurden Polymer-Lösungen der Konzentrationen 1 g/L und 10 g/L untersucht. Zuerst wurden die Polymere in Reinstwasser gelöst. Anschließend wurde der pH-Wert eingestellt. Für jeden pH-Wert wurden mindestens drei Messungen durchgeführt.

**pH-Messungen** wurden mit einem inoLab pH-Leitfähigkeitsmessgerät der Firma WTW durchgeführt.

**Trübungskurvenmessungen** wurden, wenn nicht anders beschrieben, mithilfe eines T70+ UV/VIS-Spektrometers der Firma PG Instruments Ltd. gekoppelt mit einem PTC-2 Peltier System der Firma Tianjin Automatic Science Instrument, einer 8fach-Relaiskarte der Firma Conrad zur Temperaturkontrolle und einem DATA Logger mit Temperatur-Messfühlern der Firma B+B Thermo-Technik durchgeführt. Die Messungen wurden bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 660$  nm und mit einer Heizrate von 1 °C/min durchgeführt. Dazu wurden Polymer-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen in Reinstwasser hergestellt. Danach wurde der pH-Wert der Lösungen mit Salzsäure bzw. Natronlauge ( $c(\text{HCl})$  bzw.  $c(\text{NaOH})$ : 0,1 mol/L; 0,05 mol/L; 0,01 mol/L) unter Rühren eingestellt, die Lösungen über Nacht geschüttelt und anschließend vermessen. Außerdem wurden Trübungskurven von Polymer-

Laponit-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen untersucht (siehe Kap. 7.8.2). Mithilfe eines automatischen Küvettenwechslers konnten vier Proben in einem Messdurchlauf untersucht werden. Vor jedem Durchlauf wurde das Spektrometer mithilfe einer mit Reinstwasser gefüllten Quarzküvette auf 100% Transmission kalibriert. Als Trübungspunkt-Temperatur  $T_{CP}$  (CP: „cloud point“) wurde die Temperatur gewählt, bei der die Transmission 80% betrug.

**Dynamische Lichtstreuung (DLS)** wurde mit einem ALV-7004 Multiple Tau Digital Correlator, ausgestattet mit einem CGS-3 Kompakt Goniometer System, einem 22 mW He-Ne Laser mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 632,8$  nm und einem Paar Avalanche-Photodioden, die im Pseudo-Kreuzkorrelationsbetrieb bedient wurden, durchgeführt. Die zu vermessenden Lösungen wurden in Reinstwasser hergestellt und durch  $0,45 \mu\text{m}$  Spritzenfilter filtriert. Die Temperatur während einer Messung wurde mithilfe eines Thermostats kontrolliert. Die Messungen wurden bei einem festen Winkel von  $90^\circ$  durchgeführt und der mittlere hydrodynamische Radius  $R_h$  wurde mittels Contin Analyse ermittelt. Für die temperaturabhängigen Messungen wurde die Temperatur schrittweise um  $1^\circ\text{C}$  erhöht und die Proben vor jeder Messung 8 min äquilibriert. Ab einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  wurde die Temperatur in  $5^\circ\text{C}$  Schritten erhöht und vor jeder Messung die Probe für 20 min äquilibriert. Bei jeder Temperatur erfolgten, wenn nicht anders beschrieben, 5 Messungen à 30 s bzw. 120 s (P2-Cys<sub>87</sub>, T1-Cys<sub>73</sub>). Die Contin Analyse wurde mithilfe des Programms AfterALV von Dullware durchgeführt und lieferte die über die 5 Messungen gemittelten Verteilungen der hydrodynamischen Radien. Im AfterALV Programm werden die Messdaten einer Messreihe zuerst gemittelt, um das Signal-zu-Rausch Verhältnis zu verbessern. Die gemittelten  $g_2(\tau)$  versus  $\tau$  Daten werden danach mit der Contin-Methode angepasst.<sup>[25]</sup>

**Analytische Ultrazentrifugation (AUZ)** wurde mit einer Optima XLI Ultrazentrifuge (Beckman Coulter, Palo Alto, CA) bei  $25^\circ\text{C}$  und 60000 U/min durchgeführt. Zur Detektion diente eine Rayleigh Interferenz Optik. Die Messungen erfolgen bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 675$  nm. Die Auswertung der Sedimentationsgeschwindigkeitsexperimente zur Bestimmung der Sedimentationskoeffizientenverteilung erfolgte mithilfe des Programms SEDFIT (P. Schuck, Version 13.0b Beta 2012).<sup>[231]</sup>

**Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)** wurde mit einem EM 912 Omega Mikroskop der Firma Zeiss bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV durchgeführt. Zur Probenpräparation wurde ein Tropfen einer wässrigen Dispersion auf ein mit Kohlenstoff bedampftes Kupfergitter (TEM-Grid) aufgebracht. Das Lösungsmittel wurde über Nacht



abgedampft. Die genutzten Dispersionen wurden vorher von 1 Gew.-% auf 0,03 Gew.-% bzw. 0,003 Gew.-% bzgl. des PiPOx-Anteils mit Wasser verdünnt.

**Rasterelektronenmikroskopie** (englisch: scanning electron microscopy, SEM) wurde zum einen mit einem Gemini 1550 Mikroskop der Firma Leo bei 3kV durchgeführt. Zur Probenpräparation wurden pulvrige Proben auf einen mit Kohlenstoff beschichteten Probenhalter aufgebracht. Im Fall von wässrigen Dispersionen wurde zuerst ein Trägergläschen auf die Kohlenstoffschicht aufgebracht. Das Gläschen wurde mit einem Tropfen der Dispersion beschichtet. Das Lösungsmittel wurde über Nacht abgedampft. Vor der Messung wurden alle Proben mit einer Au-Pd-Legierung durch Sputtern beschichtet. Zum anderen wurde für alle Proben, die Kupferoxalat als anorganische Komponente enthielten, ein **Feldemissions-Umweltrasterelektronenmikroskop** (FE-ESEM) Quanta 600 FEG der Firma Fei genutzt. Die Probenpräparation wurde wie zuvor beschrieben durchgeführt. Auf das Sputtern wurde verzichtet.

**Röntgen-Pulverdiffraktometrie** (XRPD) wurde an einem D8 Advance Diffraktometer der Firma Bruker AXS (CuK $\alpha$  Strahlung 0,154 nm, 40kV) bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Messungen erfolgten im  $2\theta$  Bereich von  $2^\circ - 25^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0,02^\circ$  und einer Zählzeit von 3 s/Schritt. Um die Hintergrundstreuung zu verringern, wurden Silicium-Träger genutzt. Außerdem wurde bei der Vermessung der Kompositpulver darauf geachtet, vergleichbare Mengen zu nutzen.

**Raman-Spektroskopie** erfolgte mit einem Spektrometer der Firma WITec (Ulm, Deutschland). Ein linear polarisierter Laser-Strahl (Nd:YAG Laser,  $\lambda = 532$  nm) wurde dazu über ein Konfokal-Raman-Mikroskop (CRM300, WITec, Ulm, Deutschland) ausgestattet mit einem Piezo-Scanner (P-500, Physik Instrumente, Karlsruhe, Deutschland) auf einen Mikrometergroßen Punkt der Probe fokussiert. Die Spektren wurden durch einen luftgekühlten CCD Detektor (DU401-BV, Andor, Belfast, UK) hinter einem Gitterspektrograph (600 g/mm, UHTS 300, WITec, Ulm, Germany) erhalten. Für Setup und Datenauswertung wurde ScanCtrlSpectroscopyPlus Software (Version 2.02, WITec) genutzt. Bei jeder Probe wurden Spektren dreier verschiedener Punkte vermessen und diese anschließend gemittelt.

### 7.2.3 Herstellung und Strukturbildung der Komposite

**Zentrifugationsexperimente** wurden mit einer Optima Class S Ultrazentrifuge der Firma Beckman durchgeführt.

Für Experimente im **elektrischen Feld** wurden Mikro-Fusionskammern der Firma Eppendorf mit einem Elektrodenabstand von 500  $\mu\text{m}$  genutzt. Das elektrische Feld wurde mit einem Gleichspannungsnetzgerät DC Power Supply HCB 3,5-3500 der Firma F.u.G. Elektronik (Spannungsgenerator A) mit einer Ausgangsspannung von  $0 \dots \pm 3,5 \text{ kV}$  und einer Ausgangsstromstärke von  $0 \dots \pm 1 \text{ mA}$  erzeugt. Außerdem wurde ein Gleichspannungsnetzgerät (stabilisierendes Netzgerät) von Dipl. Ing. L. Fischer (Spannungsgenerator B) mit einer Ausgangsspannung bis 450 V und einer Ausgangsstromstärke bis 0,4 A verwendet.

## 7.3 Monomersynthese

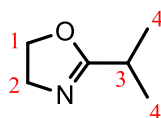
### 7.3.1 Synthese von 2-Isopropyl-2-oxazolin (iPOx)

Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von Witte und Seeliger<sup>[232]</sup> und wurde von C. Valverde Serrano durchgeführt.

In einem 500 mL Dreihalskolben wurden 42,2 g (0,16 mol; 0,05 eq) Cadmiumacetat Dihydrat als Katalysator in 283 mL (217,9 g; 3,15 mol) Isobutyronitril suspendiert. Anschließend wurde die Suspension auf 130 °C erhitzt und innerhalb 1 h unter Rühren 202 mL (204,4 g; 3,34 mol; 1,06 eq) 2-Aminoethanol zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 48 h unter Rückfluss erhitzt und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Als Produkt wurden 267,6 g (2,36 mol) einer klaren farblosen Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 75%

### Analytische Daten

NMR-Auswertung:



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm] = 3.96 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>2;1</sub> = 9.6 Hz, 2-H), 3.55 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>1;2</sub> = 9.6 Hz, 1-H), 2.30 (sept, 1H, <sup>3</sup>J<sub>3;4</sub> = 7.2 Hz, 3-H), 0.94 (d, 2x3H, <sup>3</sup>J<sub>4;3</sub> = 7.2 Hz, 4-H)

Siedepunkt:

Gemessener Wert:  $k_p = 50 \text{ °C}$  bei 40 mbar

Literaturwert<sup>[233]</sup>:  $k_p = 136 \text{ °C}$  bei 1013 mbar

### 7.3.2 Synthese von 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin (BOx)

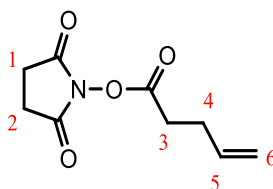
Die Synthese wurde nach einer Vorschrift von Gress et al. durchgeführt.<sup>[67]</sup>

#### a) Synthese von *N*-Succinimidyl-4-pentensäureester

In einem 1 L Einhalskolben mit Magnetrührstäbchen wurden 29,69 g (0,2580 mol; 1,6 eq) *N*-Hydroxysuccinimid und 36,71 g (0,1915 mol) 1-(3-Dimethylpropyl)-3-ethylcarbodiimid Hydrochlorid (EDAC) in 550 mL Dichlormethan gelöst. Es wurden 16,36 mL (16,05 g, 0,1603 mol) 4-Pentensäure zugegeben und die Lösung anschließend für 16 h gerührt. Dichlormethan wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene Rückstand in einer Mischung aus 300 mL Diethylether und 100 mL VE-Wasser aufgenommen. Nach Trennen der Phasen wurde die wässrige Phase dreimal mit insgesamt 700 mL Diethylether gewaschen. Um ausgefallenen Feststoff zu entfernen, wurden die vereinigten organischen Phasen zweimal mit 200 mL VE-Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden 29,24 g (0,148 mol) einer klaren gelblichen, öligen Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 92,8%

#### Analytische Daten

NMR-Auswertung:



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm] = 5.82 (m, 1H, 5-H), 5.08 (dd, 2H, 6-H), 2.80 (s, 2x2H, 1-H, 2-H), 2.68 (t, 2H, 3-H), 2.46 (m, 2H, 4-H)

#### b) Synthese von *N*-(2-Chlorethyl)-4-pentenamid

In einem 2 L Einhalskolben mit Magnetrührstäbchen wurden 234,43 g (0,2967 mol) 2-Chlorethylaminhydrochlorid in einer Lösung aus 11,82 g (0,2955 mol) Natriumhydroxid in 300 mL VE-Wasser gelöst. Danach wurden eine Lösung aus 29,0 g (0,1471 mol) *N*-Succinimidyl-4-pentensäureester in 200 mL Dichlormethan und anschließend 500 mL Dichlormethan unter starkem Rühren mithilfe eines Tropftrichters innerhalb von 30 min in den Kolben überführt. Um eine gute Durchmischung des entstandenen Zweiphasensystems zu gewährleisten, wurde es für 18 h stark gerührt. Anschließend wurden die Phasen voneinander getrennt. Die wässrige Phase wurde einmal mit 50 mL Dichlormethan und die vereinigten

organischen Phasen dreimal mit je 200 mL VE-Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels wurden 18,59 g (0,1150 mol) einer klaren gelblichen, öligen Substanz erhalten. Ausbeute: 78,2%

### Analytische Daten

NMR-Auswertung:



**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

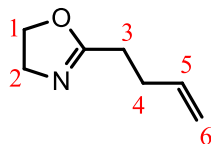
$\delta$  [ppm] = 6.25 (s, 1H, NH), 5.79 (m, 1H, 5-H), 5.01 (dd, 2H, 6-H), 3.56 (m, 2x2H, 1-H, 2-H), 2.40-2.20 (m, 2x2H, 3-H, 4-H)

### c) Synthese von 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin

In einem ausgeheizten 250 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Schliffhahn und Magnetührstäbchen wurde eine Lösung aus 18,50 g *N*-(2-Chlorethyl)-4-pentenamid in 57 ml trockenem Methanol unter Argon-Gegenstrom vorgelegt. Danach wurde eine mit Argon gespülte Lösung aus 6,65 g (0,1185 mol) Kaliumhydroxid in 57 mL trockenem Methanol mithilfe einer Spritze unter Argon-Gegenstrom und Rühren langsam in den Kolben überführt. Die entstandene trübe Lösung wurde unter Argon-Atmosphäre für 16 h bei 70 °C Ölbadtemperatur gerührt. Beim Erwärmen ausgefallene Festsubstanz wurde durch Filtration abgetrennt. Anschließend wurde Methanol am Rotationsverdampfer entfernt und die Rohsubstanz durch fraktionierte Destillation gereinigt. Als Produkt wurden 6,81 g (0,0544 mol) einer klaren farblosen Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 47,6%

### Analytische Daten

NMR-Auswertung:



**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

$\delta$  [ppm] = 5.80 (m, 1H, 5-H), 4.99 (dd, 2H, 6-H), 4.17 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 9.4 Hz, 1-H), 3.77 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>2,1</sub> = 9.4 Hz, 2-H), 2.33 (s, 2x2H, 3-H, 4-H)

Siedepunkt:

Gemessener Wert:  $k_p$  = 65 °C bei 20 mbar

Literaturwert<sup>[44]</sup>:  $k_p$  = 67 °C bei 20 mbar

## 7.4 Polymersynthese

Alle Polymersynthesen wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Glasapparaturen wurden zuvor unter vermindertem Druck ausgeheizt. Die für die Polymersynthesen benötigten Reagenzien wurden über Nacht unter Argon-Atmosphäre über Calciumhydrid getrocknet und anschließend unter vermindertem Druck umkondensiert.

Dialysen wurden mithilfe von Spectra/Por® 6 Membranen aus regenerierter Cellulose durchgeführt (MWCO: 1000 Dalton).

### 7.4.1 Synthese von Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin)

Im Folgenden wird die generelle Vorgehensweise zur Synthese der Homopolymere beschrieben: Unter Argon-Atmosphäre wurden Acetonitril, 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin (BOx) (39 bzw. 20 Gew.-%) und Methyltriflat (entsprechend der gewünschten Kettenlänge) zusammengeführt. Die Reaktionslösung wurde für drei bis fünf Tage bei 70 °C gerührt. Der Abbruch der Polymerisation erfolgte durch Zugabe von mit Argon gespültem Methanol bzw. Piperidin (3 eq bzgl. Initiator) und anschließendem Rühren bei 70 °C für weitere 5 bis 16 h. Das Rohprodukt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels in Methanol aufgenommen und für drei bis fünf Tage gegen Methanol dialysiert. Nach Gefriertrocknen aus Benzol erhielt man einen farblosen Feststoff.

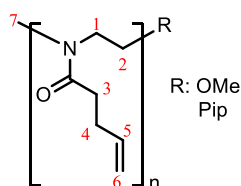
Tabelle 7.1: Reaktionsbedingungen und analytische Daten für Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin).

Name	Polymer	Reaktionsbedingungen			Ergebnisse				
		Anteil (BOx) [Gew.-%]	<i>n</i> (I) [mmol]	<i>n</i> (M)/ <i>n</i> (I)	Ausbeute [%]	<i>M<sub>n</sub></i> (NMR) <sup>b</sup> [kg/mol]	<i>M<sub>n,app</sub></i> (GPC) <sup>c</sup> [kg/mol]	<i>M<sub>w</sub></i> / <i>M<sub>n</sub></i> <sup>c</sup>	<i>T<sub>g</sub></i> <sup>e</sup> [°C]
H1 <sup>a</sup>	PBOx <sub>69</sub> -OMe	39	2,0	50	66,2	8,6	9,4	1,09	16
H2	PBOx <sub>53</sub> -Pip	20	1,5	79	75,1	6,6	8,5/6,4 <sup>d</sup>	1,07/1,39 <sup>d</sup>	5
H3	PBOx <sub>242</sub> -Pip	20	0,2	186	78,6	30,2	17,1/14,4 <sup>d</sup>	1,15/1,41 <sup>d</sup>	10

<sup>a</sup> Synthese wurde von J. Brandt durchgeführt. <sup>b</sup> <sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>, Endgruppenanalyse über Methyl-Endgruppe. <sup>c</sup> GPC in NMP, RI-Detektor, Kalibrierung mit PS-Standards. <sup>d</sup> GPC in DMSO, RI-Detektor, Kalibrierung mit PMMA-Standards. <sup>e</sup> DSC bei 10 °C/min, 2. Heizkurve.

### Analytische Daten

NMR-Auswertung:



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm] = 5.89-5.57 (m, 1H, 5-H), 5.09-4.78 (m, 2H, 6-H), 3.71 (m, 3H, OMe), 3.60-3.12 (m, 2x2H, 1-H, 2-H), 2.94 (m, 3H, 7-H), 2.54-2.06 (m, 2x2H, 3-H, 4-H), 1.60-1.24 (m, 3x2H, Pip)

### 7.4.2 Synthese von Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin)-block-poly(2-isopropyl-2-oxazolin)

Im Folgenden wird die generelle Vorgehensweise zur Synthese der Blockcopolymere beschrieben.

Zur Darstellung des ersten Polymerblocks wurde zu einer 20 Gew.-% Lösung 2-(3-Butenyl)-2-oxazolin in Acetonitril eine der gewünschten Kettenlänge entsprechende Menge an Methyltriflat unter Schutzgas zugegeben. Die Lösung wurde einen Tag bei 70 °C gerührt.

Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde 2-Isopropyl-2-oxazolin (iPOx) unter Schutzgas zugeführt und die Lösung wurde mit Acetonitril auf eine Monomerkonzentration von 20 Gew.-% verdünnt. Die Lösung wurde bei 70 °C für mehrere Tage bis zum vollständigen Umsatz des Monomers gerührt, wobei die Umsetzung mittels GC-MS verfolgt wurde. Der Abbruch der Polymerisation erfolgte durch Zugabe von 3 eq Natriumhydroxid bzw. Piperidin bezogen auf die eingesetzte Initiator-Stoffmenge und anschließendem Rühren bei 70 °C für weitere 18 h.

Zu erwähnen ist, dass der PBOx-Block von P2, P3 und P4 aus dem gleichen Reaktionsansatz stammt. Dieser wurde für die Polymerisation der PiPOx-Blöcke in drei Ansätze aufgeteilt.

Zur Reinigung des Rohprodukts wurde Acetonitril unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Methanol aufgenommen. Die Lösung wurde für eine Woche gegen Methanol dialysiert. Nach Gefriertrocknen aus Benzol wurde ein farbloser pulveriger Feststoff erhalten.

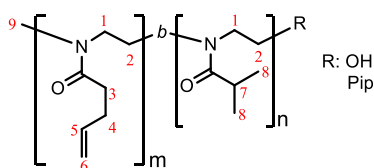
Tabelle 7.2: Reaktionsbedingungen für Poly(2-oxazolin)-Blockcopolymere.

Bezeichnung	Polymer	Anteil (Monomer)	$n(\mathbf{I})$	$\frac{n(\mathbf{M})}{n(\mathbf{I})}$	$\frac{n(\mathbf{M})}{n(\mathbf{Makrol})}$	Ausbeute
		[Gew.-%]	[mmol]			
<b>P1</b> <sup>a</sup>	PBO <sub>x22</sub> - <i>b</i> -PiPO <sub>x112</sub> -OH	20	0,7	28	136	100
<b>P2</b>	PBO <sub>x12</sub> - <i>b</i> -PiPO <sub>x105</sub> -Pip	20	0,7	14	114	55,5
<b>P3</b>	PBO <sub>x11</sub> - <i>b</i> -PiPO <sub>x107</sub> -Pip	20	0,7	14	82	87,0
<b>P4</b>	PBO <sub>x11</sub> - <i>b</i> -PiPO <sub>x93</sub> -Pip	20	0,7	14	72	80,2

<sup>a</sup>Synthese wurde von N. ten Brummelhuis durchgeführt.

### Analytische Daten

NMR-Auswertung:



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm] = 5.94-5.68 (m, 1H, 5-H), 5.14-4.86 (m, 2H, 6-H), 3.66-3.22 (m, 2x2H, 1-H, 2-H), 3.02 (m, 3H, 9-H), 2.99-2.51 (m, 1H, 7-H), 2.51-2.23 (m, 2x2H, 3-H, 4-H), 1.30-0.88 (m, 2x3H, 8-H)

### 7.4.3 Synthese von Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin)-block-poly(2-ethyl-2-oxazolin)

Die Synthese des Blockcopolymer wurde von A. Gress durchgeführt. Zur Durchführung der Polymerisation siehe <sup>[44]</sup>.

Tabelle 7.3: Analytische Daten für PBO<sub>x</sub>-b-PEO<sub>x</sub>.

Bezeichnung	Polymer	$M_n$ (NMR) <sup>a</sup>	$M_{n,app}$ (GPC) <sup>b</sup>	$M_w/M_n$ <sup>b</sup>
		[kg/mol]	[kg/mol]	
<b>P5</b>	PBO <sub>x25</sub> -b-PEO <sub>x137</sub> -Pip	16,8	12,9	1,22

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) in CDCl<sub>3</sub>, Endgruppenanalyse über Methyl-Endgruppe. <sup>b</sup> GPC in NMP, RI-Detektor, Kalibrierung mit PS-Standards.

### 7.4.4 Synthese von Poly(2-isopropyl-2-oxazolin) mithilfe des bifunktionalen Initiators

#### *E*-1,2-Dibrom-2-buten

#### a) konventionelle Synthese

Die Synthese erfolgt analog Kapitel 7.4.1. Die Reaktionslösung wurde für 10 (**HB1**) bzw. 17 (**HB2**) Tage bei 60 °C gerührt. Während der Reaktionszeit wurden Proben für die GC-MS und GPC-Analyse entnommen. Der Abbruch der Reaktion erfolgt mit 3 eq Piperidin bzw. Reinstwasser bezogen auf den Initiator und rühren für weitere 24 h bei 60 °C. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt mittels Dialyse gegen Methanol für eine Woche gereinigt. Nach Gefriertrocknen aus 1,4-Dioxan erhielt man einen farblosen pulvrigen Feststoff als Produkt.

Tabelle 7.4: Reaktionsbedingungen und analytische Daten für PiPOx polymerisiert mit *E*-1,2-Dibrom-2-buten.

Bezeichnung	Polymer	Reaktionsbedingungen			Ergebnisse				
		Anteil (Monomer)	$n(I)$	$\frac{n(M)}{n(I)}$	Ausbeute	$M_n$ (NMR) <sup>a</sup>	$M_{n,app}$ (GPC) <sup>b</sup>	$M_w/M_n$ <sup>b</sup>	$T_g$ <sup>c</sup>
		[Gew.-%]	[mmol]		[%]	[kg/mol]	[kg/mol]		[°C]
<b>HB1</b>	PiPO <sub>x86</sub> -Pip	20	0,57	64	44,9	9,7	10,2	1,20	n.b.
<b>HB2</b>	PiPO <sub>x254</sub> -OH	20	0,16	230	39,6	28,7	16,1	1,08	64

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>, Endgruppenanalyse über Butenyl-Gruppe. <sup>b</sup> GPC in NMP, RI-Detektor, Kalibrierung mit PS-Standards. <sup>c</sup> DSC bei 10 °C/min, 2. Heizkurve.

#### b) Mikrowellensynthese

Im Folgenden wird die generelle Vorgehensweise beschrieben.

Zunächst wurde eine Initiator-Stammlösung der Konzentration 56,7 g/L in Acetonitril unter Argon hergestellt. Die für die Mikrowellensynthese verwendeten Teflon- bzw. Quarzgefäße und Rührfische wurden vor Benutzung bei 55 °C bzw. 110 °C im Trockenschrank gelagert und anschließend mit Septen verschlossen unter Argon-Strom ausgeheizt. Acetonitril, iPOx und die Initiator-Lösung wurden anschließend der Reihenfolge nach mittels ausgeheizter

Spritzen unter Argon-Gegenstrom in das Reaktionsgefäß überführt. In ein Referenzgefäß wurden 13 mL Acetonitril gegeben. Nach erneutem Spülen mit Argon wurde je ein Reaktionsgefäß und das Referenzgefäß in die Mikrowelle gestellt. Das Referenzgefäß enthielt den Temperaturfühler. Die einzelnen Lösungen wurden unter Rühren verschiedenen Reaktionsbedingungen ausgesetzt (siehe folgende Tabelle). Dabei wurde die Temperatur mithilfe des Temperaturfühlers kontrolliert. Zusätzlich wurde die Temperatur in jedem Gefäß über einen IR-Sensor verfolgt.

Nach der Mikrowellenbestrahlung wurden die Polymerisationen durch Zugabe von Reinstwasser terminiert. Die Reinigung der bernsteinfarbenen klaren Rohprodukte erfolgte nach Entfernen des Acetonitril durch Dialyse gegen VE-Wasser und anschließendem Gefriertrocknen. Als Produkt wurden farblose Feststoffe mit leicht gelblichem Strich erhalten.

Tabelle 7.5: Reaktionsbedingungen für Mikrowellensynthese von PiPOx mit E-1,2-Dibrom-2-buten.

		Reaktionsbedingungen								
Bezeichnung	Polymer	Anteil (Monomer) [Gew.-%]	$n(\text{I})$ [mmol]	$\frac{n(\text{M})}{n(\text{I})}$	Mikrowellenbedingungen					
					$t^a$ [min]	$P^a$ [W]	$T^a$ [°C]	$T_{\text{Ref}}(\text{Sensor})^b$ [°C]	$T_{\text{Ref}}(\text{IR})^c$ [°C]	$T_{\text{Probe}}(\text{IR})^c$ [°C]
<b>HB3</b>	PiPOx <sub>75</sub> -OH	30	1,30	196	30	600	140	142	127	218
<b>HB4</b>	PiPOx <sub>67</sub> -OH	30	1,31	192	15	1200	140	143	131	205
<b>HB5</b>	PiPOx <sub>60</sub> -OH	30	1,30	196	15	1200	160	163	148	213
<b>HB6</b>	PiPOx <sub>69</sub> -OH	30	1,30	196	15	1200	140	143	131	213
<b>HB7</b>	PiPOx <sub>26</sub> -OH	30	0,05	270	30 <sup>d</sup>	600 <sup>d</sup>	140 <sup>d</sup>	148 <sup>d</sup>	130 <sup>d,f</sup>	103 <sup>d</sup>
					30 <sup>e</sup>	900 <sup>e</sup>	140 <sup>e</sup>	148 <sup>e</sup>	131 <sup>e,f</sup>	106 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> eingestellte Werte an der Mikrowelle; Fühlertemperatur wurde auf eingestellte Temperatur geregelt. <sup>b</sup> gemessene Fühlertemperatur der Referenzlösung. <sup>c</sup> gemessene IR-Temperatur der Referenz (Acetonitril) bzw. der Probe. <sup>d</sup> erster Durchlauf. <sup>e</sup> zweiter Durchlauf. <sup>f</sup> Referenz war in diesem Fall Lösung von **HB8** (siehe Kap. 7.4.5)

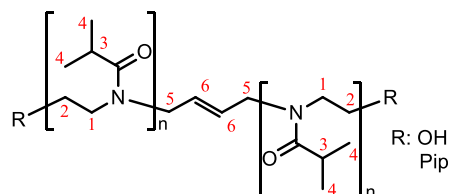
Tabelle 7.6: Analytische Daten für PiPOx-Mikrowellensynthese mit E-1,2-Dibrom-2-buten.

Ergebnisse					
Bezeichnung	Polymer	Ausbeute [%]	$M_n(\text{NMR})^a$	$M_{n,\text{app}}(\text{GPC})^b$	$M_w/M_n^b$
			[kg/mol]	[kg/mol]	
<b>HB3</b>	PiPOx <sub>75</sub> -OH	35,5	8,5	5,6	1,32
<b>HB4</b>	PiPOx <sub>67</sub> -OH	59,5	7,5	8,7	1,40
<b>HB5</b>	PiPOx <sub>60</sub> -OH	32,8	6,8	4,6	1,22
<b>HB6</b>	PiPOx <sub>69</sub> -OH	46,2	7,8	5,5	1,10
<b>HB7</b>	PiPOx <sub>26</sub> -OH	0,7	2,9	3,6	1,16

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) in CDCl<sub>3</sub>, Endgruppenanalyse über Butenyl-Gruppe. <sup>b</sup> GPC in NMP, RI-Detektor, Kalibrierung mit PS-Standards.

## Analytische Daten

NMR-Auswertung:



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  [ppm] = 5.61-5.30 (m, 2x1H, 6-H), 4.05-3.87 (m, 2x2H, 5-H), 3.80-3.10 (m, 4x2H, 1-H, 2-H), 3.10-2.46 (m, 2x1H, 3-H), 1.40-0.90 (m, 4x3H, 4-H)



### 7.4.5 Mikrowellensynthese von Poly(2-isopropyl-2-oxazolin) mithilfe des bifunktionellen Initiators Diethylenglykolditosylat

Zuerst wurde der Initiator Diethylenglykolditosylat zur Reinigung zweimal aus Ethanol umkristallisiert und unter Vakuum getrocknet. Danach wurde eine Stammlösung des Initiators ( $c = 67,9 \text{ g/L}$ ) in trockenem Acetonitril hergestellt. Die übrigen Syntheseschritte erfolgten wie im Kapitel 7.4.4 b) beschrieben. Als Referenzlösung wurde **HB8** verwendet. Nach dem ersten Mikrowellendurchlauf wurden Polymerisationsproben für die GC-MS und die GPC entnommen. Nach dem zweiten Mikrowellendurchlauf wurden die Polymerisationen mit Reinstwasser terminiert. Nach Entfernen des Acetonitrils unter vermindertem Druck wurden die Proben mittels Dialyse gegen VE-Wasser gereinigt. Als Produkt wurden farblose pulvrige Feststoffe mit leicht gelblichem Strich erhalten.

Tabelle 7.7: Reaktionsbedingungen für Mikrowellensynthese von PiPOx mit Diethylenglykolditosylat.

Bezeichnung	Polymer	Anteil (Monomer) [Gew.-%]	Reaktionsbedingungen							
			$n(\text{I})$ [mmol]	$n(\text{M})$ $n(\text{I})$		Mikrowellenbedingungen				
				$t^a$ [min]	$P^a$ [W]	$T^a$ [°C]	$T_{\text{Ref}}(\text{Sensor})^b$ [°C]	$T_{\text{Ref}}(\text{IR})^c$ [°C]	$T_{\text{Probe}}(\text{IR})^c$ [°C]	
<b>HB8</b>	PiPOx <sub>40</sub> -OH	17,2	1,30	273	30 <sup>d</sup> 30 <sup>e</sup>	600 <sup>d</sup> 900 <sup>e</sup>	140 <sup>d</sup> 140 <sup>e</sup>	148 <sup>d</sup> 148 <sup>e</sup>	130 <sup>d</sup> 131 <sup>e</sup>	130 <sup>d</sup> 131 <sup>e</sup>
<b>HB9</b>	PiPOx <sub>42</sub> -OH	30	1,31	273	30 <sup>d</sup> 30 <sup>e</sup>	600 <sup>d</sup> 900 <sup>e</sup>	140 <sup>d</sup> 140 <sup>e</sup>	148 <sup>d</sup> 148 <sup>e</sup>	130 <sup>d</sup> 131 <sup>e</sup>	112 <sup>d</sup> 100 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> eingestellte Werte an der Mikrowelle; Fühlertemperatur wurde auf eingestellte Temperatur geregelt. <sup>b</sup> gemessene Fühlertemperatur der Referenzlösung. <sup>c</sup> gemessene IR-Temperatur der Referenzlösung **HB8**. <sup>d</sup> erster Durchlauf. <sup>e</sup> zweiter Durchlauf.

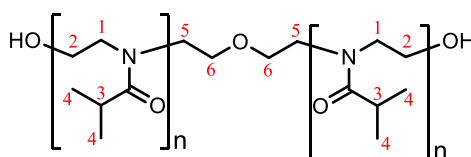
Tabelle 7.8: Analytische Daten für PiPOx-Mikrowellensynthese mit Diethylenglykolditosylat.

Ergebnisse					
Bezeichnung	Polymer	Ausbeute [%]	$M_n(\text{NMR})^a$ [kg/mol]	$M_{n,\text{app}}(\text{GPC})^b$ [kg/mol]	$M_w/M_n^b$
<b>HB8</b>	PiPOx <sub>40</sub> -OH	2,0	4,5	7,2	1,20
<b>HB9</b>	PiPOx <sub>42</sub> -OH	38,5	4,7	4,8	1,14

<sup>a</sup> <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) in CDCl<sub>3</sub>, Endgruppenanalyse über Butenyl-Gruppe. <sup>b</sup> GPC in NMP, RI-Detektor, Kalibrierung mit PS-Standards.

### Analytische Daten

NMR-Auswertung:



<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

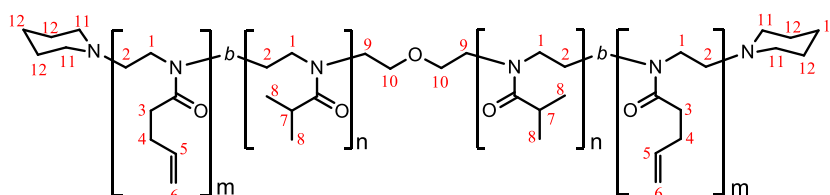
$\delta$  [ppm] = 4.17-4.03 (m, 2x2H, 6-H), 3.74-3.20 (m, 4x2H, 1-H, 2-H), 3.04-2.54 (m, 2x1H, 3-H), 2,78 (m, 2x2H, 5-H), 1.20-0.88 (m, 4x3H, 4-H)

#### 7.4.6 Synthese eines BAB-Triblockcopolymers mit Diethylenglykolditosylat als bifunktionalem Initiator (T1)

Diethylenglykolditosylat wurde vor der Verwendung zunächst zweimal aus Ethanol umkristallisiert und unter Vakuum getrocknet. Für eine bessere Handhabbarkeit wurde eine Stammlösung des Initiators in trockenem Acetonitril unter Argon-Atmosphäre hergestellt ( $c = 67,9 \text{ g/L}$ ). Zur Darstellung des ersten Polymerblocks wurden nacheinander 18 mL Acetonitril, 5,26 mL iPOx (25 Gew.-%; 5 g; 44,19 mmol; 90 mol% bzgl. Polymer) und 1 mL der Initiator-Lösung ( $n(\text{M})/n(\text{I}) = 270$ ) über Spritzen unter Argon-Gegenstrom in den Schlenkkolben überführt. Die Lösung wurde bei einer Ölbadtemperatur von  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  für 21 Tage gerührt. Dabei wurde die Umsetzung des iPOx durch Entnahme von Polymerisationsproben unter Argon-Gegenstrom mittels GC-MS und GPC verfolgt. Nach Abkühlen der Polymerisationslösung auf Raumtemperatur wurden zum Start des zweiten Polymerblocks 585,9 mg PBOx (4,68 mmol; 10 mol% bzgl. Polymer) und 2,4 mL Acetonitril in den Kolben überführt. Daraufhin wurde die Lösung wieder auf  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  Ölbadtemperatur gebracht und für 5 Tage bei dieser Temperatur gerührt. Durch Zugabe von 3 eq (bzgl. Initiator-Stoffmenge) mit Argon gespültem Piperidin und anschließendem Rühren für weitere 15 h bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde die Polymerisation abgebrochen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt durch einwöchige Dialyse gegen Methanol gereinigt. Nach Gefriertrocknung aus Benzol wurden 4,76 g eines farblosen pulvrigen Feststoffs erhalten. Ausbeute: 85,2%.

#### Analytische Daten

##### NMR-Auswertung:



##### $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$  [ppm] = 5.93-5.67 (m, 1H, 5-H), 5.14-4.86 (m, 2H, 6-H), 4.15-4.03 (m, 2x2H, 10-H), 3.99-3.88 (m, 2x2H, 9-H), 3.66-3.24 (m, 4x2H, 1-H, 2-H), 3.00-2.50 (m, 2x1H, 7-H), 2.50-2.24 (m, 4x2H, 3-H, 4-H), 1.30-0.88 (m, 4x3H, 8-H)

Tabelle 7.9: GPC-Auswertung für T1.

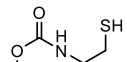
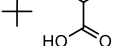




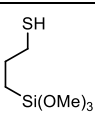
Lösungsmittel	Standard	$M_{n,app}$ [kg/mol]	$M_p$ [kg/mol]	$M_w/M_n$
NMP	PS	23,3	22,5	1,13
DMSO	PMMA	18,3	20,8	1,39
DMF	PS	20,7	25,1	1,44

## 7.5 Polymermodifizierung

### 7.5.1 Thiol-En-Modifizierung mittels Photoaddition

Die Modifizierung der Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin)-Einheiten erfolgte durch Bestrahlung mit UV-Licht (UV-Lampe TQ 150, Heraeus, 150W). Dabei wurden die Reaktionslösungen mit UV-Licht einer Wellenlänge  $\lambda > 290$  nm (Borsilicatglas) bzw.  $\lambda > 320$  nm (Kalk-Natron-Glas) bestrahlt, da die verwendeten Glasgefäße UV-Strahlung kleinerer Wellenlängen absorbieren.<sup>[234]</sup>

Tabelle 7.10: Reaktionsbedingungen und analytische Daten für Thiol-En-Modifizierung der Homopolymere.

Bezeichnung	Ausgangs-polymer	Modifizierungsgagens			LM	w(BOx) <sup>b</sup> [Gew.-%]	Ausbeute [Gew.-%]	$f_{DB}$ <sup>c</sup> [mol%]	$T_g$ <sup>c</sup> [°C]
		Name	Struktur	eq <sup>a</sup>					
H1-Boc-Cys <sub>37</sub>	H1	Boc-L-Cystein		0,5	THF	5	90,4	37	n.b.
H1-Boc-Cys <sub>95</sub>	H1	Boc-L-Cystein		2	THF	5	96,1	95	15
H2-Boc-Amet <sub>44</sub>	H2	2-(N-Boc-Amino)-ethanthiol		0,5	THF	5	93,6	44	16
H2-Boc-Amet <sub>45</sub>	H2	2-(N-Boc-Amino)-ethanthiol		1,2	THF	5	99,9	45	10
H2-GOH <sub>100</sub>	H2	2-Thioglykolsäure		1,4	THF, MeOH <sup>d</sup>	4	90,0	100	-2
H2-GOMe <sub>100</sub>	H2	2-Methylthioglykolat		1,4	THF	4	86,8	100	-31
H2-TMOS <sub>100</sub>	H2	(3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan		2	THF	5	100	100	-88

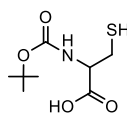


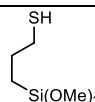
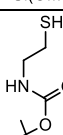
<sup>a</sup> Äquivalente des Thiols bezüglich Doppelbindungen. <sup>b</sup> Massenanteil BOx bezogen auf Lösungsmittel. <sup>c</sup> DSC bei 10 °C/min, 2. Heizkurve. <sup>d</sup> Grad der Modifizierung bezüglich Doppelbindungen berechnet aus <sup>1</sup>H-NMR. <sup>d</sup> THF und MeOH wurden im Verhältnis 1/1 (w/w) eingesetzt.

Zunächst wurde eine 0,4 bis 5 Gew.-% Lösung (bzgl. des BOx-Anteils;  $w(\text{BOx})$ ) des Polymers in einem geeigneten Lösungsmittel hergestellt. THF wurde vor der Verwendung destilliert um den Stabilisator (BHT) zu entfernen. Danach wurden der Polymer-Lösung 0,5 bis 2 Äquivalente des Thiols in Bezug auf die Doppelbindungen zugesetzt und bis zum vollständigen Lösen geschüttelt. Bei sehr konzentrierten Polymer-Lösungen wurde zunächst eine Lösung des Thiols in reinem Lösungsmittel hergestellt. Diese Lösung wurde anschließend der Polymer-Lösung zugefügt und bis zur vollständigen Durchmischung geschüttelt. Zum Entfernen von Sauerstoff wurde die Lösung 5 bis 10 min mit Argon gespült. Die Photoaddition erfolgte schließlich durch Bestrahlung der Lösung mit UV-Licht für 24 h. Im Anschluss wurde im Fall von THF das Lösungsmittel zuerst entfernt und das Rohprodukt

in VE-Wasser bzw. Methanol aufgenommen. **H2-GOH<sub>100</sub>** und **P3-GOH<sub>100</sub>** wurden danach mit 1 M Natronlauge auf pH 10 eingestellt. Im Fall von Trifluoressigsäure (TFA) wurde die Lösung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung auf pH = 8 eingestellt und zwei Spatelspitzen Guanidin-Hydrochlorid dazugegeben.

Abschließend wurde das Rohprodukt bzw. die Reaktionslösung entsprechend der Löslichkeit für 5 Tage gegen Methanol bzw. VE-Wasser dialysiert, um das nicht umgesetzte Thiol zu entfernen. Nach Gefriertrocknung aus VE-Wasser, 1,4-Dioxan bzw. Benzol wurde das Produkt als klebriger (Homopolymere) oder pulveriger Feststoff (Copolymere) erhalten.

Tabelle 7.11: Reaktionsbedingungen und analytische Daten für Thiol-En-Modifizierung der Copolymere.

Bezeichnung	Ausgangs-polymer	Modifizierungsmagens		LM	w (BOx) <sup>b</sup> [Gew.-%]	Ausbeute [Gew.-%]	f <sub>DB</sub> <sup>c</sup> [mol%]	
		Name	Struktur					
<b>P1-Boc-Cys<sub>21</sub></b>	P1	Boc-L-Cystein		2	MeOH	0,7	87,5	21
<b>P1-Boc-Cys<sub>41</sub></b>	P1-Boc-Cys <sub>21</sub>	Boc-L-Cystein		2	MeOH	0,6	85,3	41
<b>P1-Boc-Cys<sub>87</sub></b>	P1-Boc-Cys <sub>21</sub>	Boc-L-Cystein		2	MeOH	3	85,8	87
<b>P2-Boc-Cys<sub>87</sub></b>	P2	Boc-L-Cystein		2	THF	4	82,2	87
<b>T1-Boc-Cys<sub>73</sub></b>	T1	Boc-L-Cystein		2	THF	2,5	94,3	73
<b>P5-Boc-Cys<sub>75</sub></b>	P5	Boc-L-Cystein	siehe oben	2	THF	0,9	100	75
<b>P3-GOH<sub>100</sub></b>	P3	2-Thioglykolsäure		1,4	THF, MeOH <sup>d</sup>	4	91,7	100
<b>P3-Sulf<sub>100</sub></b>	P3	Natrium-2-Mercaptoethansulfonat		2	TFA	1,6	93,7	100
<b>P4-TMOS<sub>100</sub></b>	P4	(3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan		2	THF	4	90,5	100
<b>P4-Boc-Amet<sub>100</sub></b>	P4	2-(N-Boc-Amino)-ethanthiol		2	THF	4	95,0	100

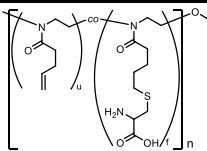
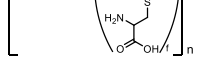
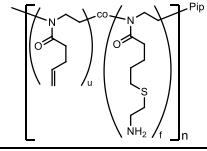
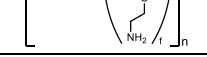
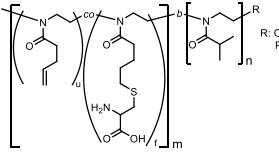
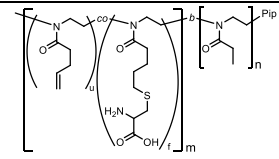
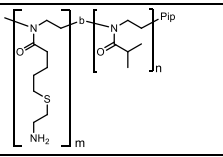
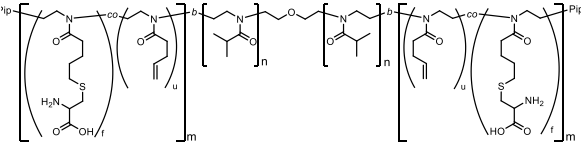
<sup>a</sup> Äquivalente des Thiols bezüglich Doppelbindungen. <sup>b</sup> Massenanteil BOx bezogen auf Lösungsmittel. <sup>c</sup> Grad der Modifizierung bezüglich Doppelbindungen berechnet aus <sup>1</sup>H-NMR. <sup>d</sup> THF und MeOH wurden im Verhältnis 1/1 (w/w) eingesetzt.

### 7.5.2 Abspaltung der Boc-Schutzgruppe von mit Boc-Cystein und 2-(N-Boc-Amino)-ethanthiol funktionalisierten Polymeren

Die Boc-Schutzgruppe wurde mithilfe von TFA abgespalten. Dazu wurde TFA in einem 58-fachen Überschuss bezogen auf die Stoffmenge von Boc eingesetzt. Das Polymer wurde zunächst in einer Mischung aus 20 Vol.-% TFA und 80 Vol.-% Dichlormethan gelöst und für 1 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach dieser Zeit wurde die Lösung unter Rühren mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung auf pH = 8 eingestellt. Anschließend wurde Dichlormethan am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mit zwei

Spatelspitzen Guanidin-Hydrochlorid versetzt und für 5 bis 10 Tage gegen VE-Wasser dialysiert oder ultrafiltriert (Millipore, regenerierte Cellulose, MWCO = 1000 g/mol). Abschließend wurde das entschützte Polymer aus Wasser gefriergetrocknet.

Tabelle 7.12: Analytische Daten der entschützten Polymere.

Bezeichnung	Ausgangspolymer	Struktur	Grad der	$f_{DB}^b$	$T_g^c$
			Entschützung <sup>a</sup>		
			[%]	[mol%]	[°C]
<b>H1-Cys95</b>	H1-Boc-Cys95		99	95	n.b.
<b>H1-Cys37</b>	H1-Boc-Cys37		99	n.b.	n.b.
<b>H2-Amet45</b>	H2-Boc-Amet45		98	41	-10
<b>H2-Amet44</b>	H2-Boc-Amet44		98	n.b.	-7
<b>P1-Cys21</b>	P1-Boc-Cys21		100	n.b.	69
<b>P1-Cys41</b>	P1-Boc-Cys41		100	n.b.	64
<b>P1-Cys87</b>	P1-Boc-Cys87		100	n.b.	62
<b>P2-Cys87</b>	P2-Boc-Cys87		100	83	68
<b>P5-Cys75</b>	P5-Boc-Cys75		90	65	n.b.
<b>P4-Amet100</b>	P4-Boc-Amet100		100	n.b.	65
<b>T1-Cys73</b>	T1-Boc-Cys73		99	n.b.	68

<sup>a</sup> berechnet aus <sup>1</sup>H-NMR. <sup>b</sup> berechnet über Elementaranalyse. <sup>c</sup> DSC bei 10 °C/min, 2. Heizkurve.

### 7.5.3 Polymeranaloge Oxidation des Thioethers in **H2-GOMe**<sub>100</sub> zum Sulfoxid

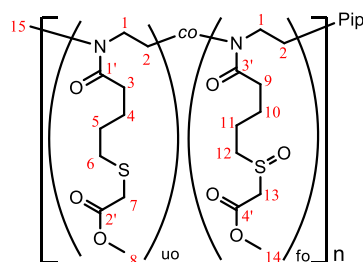
#### **H2-GOMe**<sub>100</sub>-Ox<sub>82</sub>

Eine Lösung aus 505 mg **H2-GOMe**<sub>100</sub> (2,18 mmol, 3,6 Gew.-%) in 10 ml Dichlormethan wurde in einen 50 mL Einhalskolben mit Rückflusskühler, Thermometer und Stopfen überführt. Mithilfe einer Kältemischung aus drei Teilen Eis und einem Teil Natriumchlorid wurde die Lösung unter Rühren auf -10 °C gekühlt. Nach Erreichen der Temperatur wurde langsam eine eiskalte Lösung aus 377 mg *meta*-Chlorperbenzoesäure in 5 mL Dichlormethan unter Rühren zugegeben. Dabei stieg die Temperatur kurzzeitig auf -3 °C. Die Reaktionslösung

wurde für 24 h weitergerührt. Während dieser Zeit stieg die Temperatur auf 20 °C an. Schließlich wurde das Rohprodukt nach Entfernen des DCMs am Rotationsverdampfer durch Dialyse gegen Methanol und anschließend Ethanol für 10 Tage gereinigt. Nach Gefriertrocknen aus VE-Wasser wurden 280 mg einer klaren, leicht gelblichen, hochviskosen Substanz erhalten. Ausbeute: 52,0%

### Analytische Daten

NMR-Auswertung:



**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**

$\delta$  [ppm] = 3.85-3.62 (m, 2x3H, 2H, 14-H, 8-H, 13-H), 3.62-3.29 (m, 2x2H, 1-H, 2-H), 3.23 (s, 2H, 7-H), 3.08-3.00 (m, 3H, 15-H), 3.98-2.82 (m, 2H, 12-H), 2.71-2.59 (m, 2H, 6-H), 2.58-2.28 (m, 2x2H, 9-H, 3-H), 1.92-1.56 (m, 4x2H, 11-H, 10-H, 5-H, 4-H), 1.37-1.21 (m, 3x2H, 17-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (100,6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

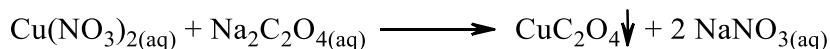
$\delta$  [ppm] = 172.9 (1'-C, 3'-C), 170.9 (2'-C), 165.9 (4'-C), 55.7 (13-C), 52.9 (14-C), 52.4 (12-C), 52.3 (8-C), 45.4 (1-C, 2-C), 33.4 (7-C), 32.2 (9-C, 3-C), 29.6 (6-C), 28.5 (5-C), 24.2 (11-C), 22.3 (10-C, 4-C)

## 7.6 Kristallisationsexperimente von modifizierten PBOx-*block*-PiPOx-Polymeren

Zunächst wurden 1 Gew.-% (bezogen auf den iPOx-Anteil) Stamm-Lösungen der Polymere in D<sub>2</sub>O hergestellt. Die Lösungen wurden über Nacht geschüttelt und anschließend über 0,45 µm PVDF Spritzenfilter filtriert. Danach wurden die Stamm-Lösungen gleichmäßig auf Schraubdeckelgläser mit Dichtung aufgeteilt und fest verschlossen. Die Proben wurden bei 60 °C in den Trockenschrank gestellt und für verschiedene Zeiten getempert. Nach Entnahme der Proben aus dem Trockenschrank und Abkühlen wurde das D<sub>2</sub>O durch Gefriertrocknen der Proben entfernt. Für die SEM-Untersuchungen wurden zuvor jeweils 1 Tropfen einer Dispersion auf einen SEM-Träger gebracht und an der Luft eingetrocknet. Abschließend erfolgten Analysen mittels SEM, DSC und XRD.

## 7.7 Mesokristallsynthese

Die Kupferoxalat-Mesokristalle wurden in einer Fällungsreaktion nach den Vorschriften von Jongen und Romann synthetisiert.<sup>[162,163]</sup>



Zunächst wurde Reinstwasser für 24 h mit Stickstoff gespült. Damit wurden jeweils 500 mL einer Lösung aus Kupfer(II)-nitrat Trihydrat ( $4 \cdot 10^{-2}$  mol/L, 4,83 g, 0,02 mol; Lösung **A**), einer Lösung aus Natriumoxalat ( $4 \cdot 10^{-2}$  mol/L, 2,68 g, 0,02 mol; Lösung **B**), einer Lösung aus Kupfer(II)-nitrat Trihydrat ( $4,44 \cdot 10^{-4}$  mol/L, 0,059 g,  $2,22 \cdot 10^{-4}$  mol; Lösung **C**) und einer Lösung aus Natriumoxalat ( $4,44 \cdot 10^{-4}$  mol/L, 0,030 g,  $2,22 \cdot 10^{-4}$  mol; Lösung **D**) hergestellt. Die pH-Werte der Lösungen wurden mit Natronlauge und Salpetersäure auf pH = 5 eingestellt. Um Verunreinigungen zu entfernen, wurden die Lösungen über 0,2 µm Membranen (Supor<sup>®</sup> 200) mithilfe eines Bottle-Top-Aufsatzes unter vermindertem Druck filtriert. In diesem Schritt wurden die beiden Lösungen **C** und **D** zusammengeführt, um eine gesättigte Kupferoxalat-Lösung ( $2,22 \cdot 10^{-4}$  mol/L, Lösung **E**) zu erhalten.

Lösung **E** wurde nachfolgend in einen 3 L Schlenkkolben mit Rührfisch und Septum überführt. Die Lösungen **A** und **B** wurden in je einen 1 L Zweihalskolben mit Schliffhähnen, Rührfischen und Septen überführt. Zum Entfernen des Sauerstoffs wurden die Lösungen 6× entgast. Dies geschah durch abwechselndes Anlegen von Vakuum und Belüften mit Stickstoff unter kräftigem Rühren.

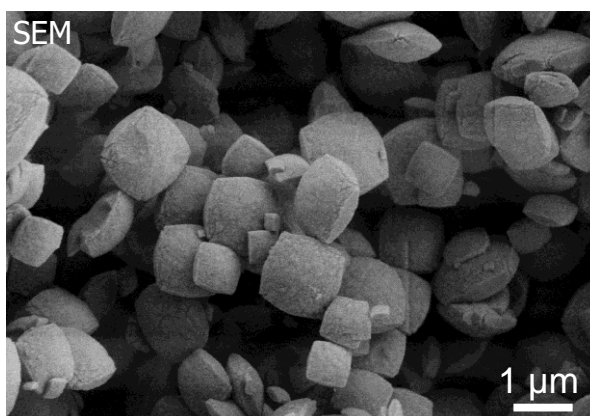


Abbildung 7.1: synthetisierte Kupferoxalat-Mesokristalle

Die Lösungen **A** und **B** wurden über zwei Schläuche gleichzeitig zur gesättigten Kupferoxalat-Lösung **E** mithilfe einer Schlauchpumpe (Ismarec<sup>®</sup>) unter kräftigem Rühren zutropft (Tropfgeschwindigkeit 4,2 mL/min). Zuvor wurden die verwendeten Schläuche und Kanülen mit Stickstoff gespült. Die Kanülen wurden so ausgerichtet, dass die Lösungen **A** und **B** als Mischung in die Lösung **E** tropften. Während des Zutropfens wurde die Lösung

bläulich trüb. Nachdem das Zutropfen beendet war, wurde die Mischung in ein 40 °C warmes Wasserbad gestellt und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde der ausgefallene Feststoff über eine 0,2 µm Membran mithilfe eines Bottle-Top-Aufsatzes unter vermindertem Druck von der Lösung abgetrennt. Der Feststoff wurde bei 80 °C für 14 h im Trockenschrank getrocknet. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte durch Waschen mit insgesamt 300 mL Ethanol im Bottle-Top-Aufsatz. Danach wurde der Feststoff erneut bei 80 °C im Trockenschrank über Nacht getrocknet. Als Produkt wurden 2,9 g eines hellblauen Pulvers erhalten. Ausbeute: 94,9%

## 7.8 Wechselwirkung der Polymere mit den anorganischen Partikeln

### 7.8.1 Untersuchungen zur Adsorption von Polymeren an Kupferoxalat

Es wurden Lösungen verschiedener Polymere der Konzentration 50 g/L in HCl-saurem Reinstwasser (pH = 2) hergestellt. In diesen Polymer-Lösungen wurde Kupferoxalat im Massenverhältnis 1:1 suspendiert. Die Suspensionen wurden für 15 min mit Ultraschall behandelt und anschließend über Nacht geschüttelt. Im Gegensatz dazu wurden die Probe für **W-C1** und **W-C2** entsprechend Kap. 7.9.1 hergestellt. Zum Homogenisieren wurden **W-C1** und **W-C2** im Mörser zerkleinert, in je 1 mL Reinstwasser suspendiert und für 10 min geschüttelt. Danach wurden alle Suspensionen für 5 min bei 10000 U/min zentrifugiert. Die überstehenden klaren Lösungen wurden mithilfe einer Pipette abgetrennt und separat gesammelt. Die Rückstände wurden dreimal mit je 1 mL Reinstwasser gewaschen. Dazu wurde der Feststoff in Wasser aufgenommen und für 10 min geschüttelt, anschließend zentrifugiert und die überstehende Lösung abgetrennt. Die Überstände der jeweiligen Probe wurden vereinigt und gefriergetrocknet. Die Feststoffe wurden separat gefriergetrocknet. Um den Anteil des Polymers im Feststoff zu bestimmen, wurden gravimetrische Untersuchungen und Elementaranalysen durchgeführt.

Tabelle 7.13: Bedingungen und Ergebnisse der Adsorptionsexperimente der Polymere an Kupferoxalat.

Probe	Polymer		$m(\text{Kupferoxalat})$	Massen- verhältnis <sup>a</sup>	Wiederfindung		Summe
	Bezeichnung	$m$			$m(\text{Material aus Waschlösung})$	$m(\text{Material aus Rückstand})$	
		[mg]	[mg]	[w/w]	[mg]	[mg]	[Gew.-%]
W-C1 <sup>b</sup>	H1-Cys <sub>95</sub> (K2)	3,1	9,8	1:3,1	1,6	10,6	95
W-C2 <sup>b</sup>	H2-Amet <sub>45</sub> (K7)	8,9	27,1	1:3,1	4,7	30,1	97
W-C3	H1-Cys <sub>95</sub>	11,5	11,5	1:1	9,5	11,7	92
W-C4	H2-Amet <sub>45</sub>	15,4	15,4	1:1	9,4 <sup>c</sup>	18,5	91
W-C5	P2-Cys <sub>87</sub>	7,1	7,1	1:1	5,3	6,7	85
W-C6	P5-Cys <sub>75</sub>	8,0	8,0	1:1	7,4	8,0	96

<sup>a</sup> Verhältnis Polymer zu Kupferoxalat. <sup>b</sup> zuvor hergestellte, getrocknete Kompositfilme (siehe Kap. 7.9.1). <sup>c</sup> hellblau gefärbtes Pulver.



### 7.8.2 Untersuchungen zur Laponit-Polymer Wechselwirkung

Die Wechselwirkung zwischen Polymer und Laponit wurde in Lösungen verschiedener Polymer-Konzentrationen und variierender Massenverhältnisse von Polymer zu Laponit untersucht. Die Polymer-Lösungen und Laponit-Dispersionen wurden separat in Reinstwasser hergestellt und über Nacht geschüttelt. Danach wurden die Polymer-Lösungen unter kräftigem Rühren langsam den Laponit-Dispersionen zugetropft. Die Mischungen wurden über Nacht geschüttelt. Die Mischungen mit Konzentrationen größer als 10 g/L an Laponit bzw. Polymer wurden zuvor für 30 min mit Ultraschall behandelt.

Anschließend wurden die Proben mittels Trübungskurvenmessungen und DLS-Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Außerdem erfolgten AUZ-Analysen und Messungen des Zetapotentials.

Tabelle 7.14: Versuchsbedingungen für Laponit-Polymer Wechselwirkung.

Probe	Polymer		$c(\text{Laponit})$ [g/L]	pH(Mischung)	Massenverhältnis <sup>a</sup> [w/w]
	Bezeichnung	$c$ [g/L]			
W-L1 <sup>d</sup>		1	-	9,0 <sup>d</sup>	1:0
W-L2		1	0,1	9,1 <sup>d</sup>	1:0,1
W-L3		1	0,5	9,4 <sup>d</sup>	1:0,5
W-L4	P1-Cys <sub>21</sub>	1	1	9,5 <sup>d</sup>	1:1
W-L5		1	2	9,8 <sup>d</sup>	1:2
W-L6		1,3 <sup>b</sup>	1,3	9,3	1:1
W-L7		12,6 <sup>c</sup>	12,6	9,1	1:1
W-L8		1,3 <sup>b</sup>	1,3	9,3	1:1
W-L9	P1-Cys <sub>41</sub>	13 <sup>c</sup>	13	9,1	1:1
W-L10		1,4 <sup>b</sup>	1,4	9,2	1:1
W-L11	P2-Cys <sub>87</sub>	14 <sup>c</sup>	14	9,1	1:1
W-L12 <sup>d</sup>		1	-	9,8 <sup>d</sup>	1:0
W-L13		1	0,5	8,9	1:0,5
W-L14		1	1	9,2	1:1
W-L15		1	2	9,4	1:2
W-L16		1,2 <sup>b</sup>	1,2	9,2	1:1
W-L17		12,3 <sup>c</sup>	12,3	9,2	1:1
W-L18 <sup>d</sup>		1	-	9,0 <sup>d</sup>	1:0
W-L19		1	0,5	8,2	1:0,5
W-L20	T1-Cys <sub>73</sub>	1	1	9,0	1:1
W-L21		1	2	9,6	1:2
W-L22		11,5 <sup>c</sup>	11,5	9,3	1:1
W-L23	-	-	1	9,6	0:1

<sup>a</sup> Verhältnis Polymer zu Laponit. <sup>b</sup> 1 g/L bzgl. PiPOx-Anteil im Polymer. <sup>c</sup> 10 g/L bzgl. PiPOx-Anteil im Polymer. <sup>d</sup> pH-Wert reiner Polymer-Lösung eingestellt mit NaOH<sub>(aq)</sub>, ausgenommen AUZ, dort Polymer-Lösungen ohne eingestellten pH-Wert vermessen.

## 7.9 Kompositherstellung nach Konzept 1 – Kupferoxalat als anorganischer Teil

### 7.9.1 Strukturbildung über den anorganischen Teil ohne Anwendung äußerer Kräfte

Zunächst wurden Lösungen verschiedener Polymere der Konzentration 100 g/L in HCl-saurem Reinstwasser (pH = 2) hergestellt. Des Weiteren wurden Suspensionen von Kupferoxalat der gleichen Konzentration in VE-Wasser hergestellt. Die Lösungen und Suspensionen wurden für 30 min bis 1 h geschüttelt und danach entsprechend den in der Tabelle angegebenen Massenverhältnissen zusammengeführt. Die Mischungen wurden daraufhin für 1 bis 24 h geschüttelt. Danach wurden sie in Teflon-Zylinder mit Metallfassungen überführt (siehe Abbildung 7.2) und in den Trockenschrank bei 45 °C gestellt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurden türkisblaue Filme erhalten.

Tabelle 7.15: Herstellungsbedingungen und Ergebnisse für Kupferoxalat-Poly(2-oxazolin)-Komposite.

Komposit	Polymer		$m(\text{Kupferoxalat})$	Massenverhältnis <sup>a</sup>	Volumenverhältnis <sup>a</sup>	Filmdicke <sup>b</sup>
	Bezeichnung	$m(\text{Polymer})$				
		[mg]	[mg]	[w/w]	[v/v]	[ $\mu\text{m}$ ]
<b>K1</b>	H1-Cys <sub>95</sub>	54	42	1,3:1	3,4:1	784
<b>K2</b>	H1-Cys <sub>95</sub>	34	105	1:3,1	1:1,2	827
<b>K3</b>	H1-Cys <sub>95</sub>	14	168	1:12	1:4,7	870
<b>K4</b>	H1-Cys <sub>37</sub>	54	43	1,3:1	3,4:1	788
<b>K5</b>	H1-Cys <sub>37</sub>	34	105	1:3,1	1:1,2	827
<b>K6</b>	H1-Cys <sub>37</sub>	14	168	1:12	1:4,7	870
<b>K7</b>	H2-Amet <sub>45</sub>	34	105	1:3,1	1:1,2	833
<b>K8</b>	H2-Amet <sub>44</sub>	34	106	1:3,1	1:1,2	832
<b>K9</b>	P5-Cys <sub>75</sub>	15	168	1:11,2	1:4,6	866 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Verhältnis Polymer zu Kupferoxalat;  $\rho(\text{Polymer}) \approx 1,135 \text{ g/mL}$ ;  $\rho(\text{Kupferoxalat}) = 3,0 \text{ g/mL}$ . <sup>b</sup> berechnet:  $d = \frac{V(\text{Polymer}) + V(\text{Kupferoxalat})}{\pi \cdot r^2}$ ; r ist Radius des Zylinderhohlraums. <sup>c</sup>  $\rho(\text{Polymer}) \approx 1,23 \text{ g/mL}$

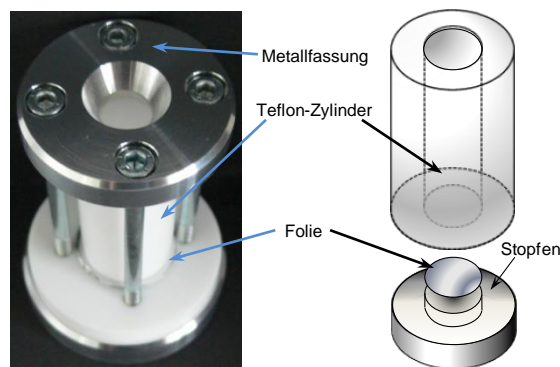


Abbildung 7.2: Genutzte Teflon-Zylinder zur Herstellung der Komposit-Filme; Radius(Zylinderhohlraum):  $r = 0,5 \text{ cm}$ .

### 7.9.2 Strukturbildung über den anorganischen Teil mithilfe äußerer Kräfte

#### a) Strukturbildung mittels Scherung (**K-S**)

35 mg **P5-Cys<sub>75</sub>** wurden in 0,68 mL HCl-saurem Reinstwasser (pH = 2) gelöst. Zu dieser Lösung wurden 105 mg Kupferoxalat gegeben (Massenverhältnis Polymer:CuC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ist 1:3). Die Suspension wurde für 40 min kräftig geschüttelt und anschließend in einen Teflon-Zylinder mit Teflon beschichteter Alufolie und Stopfen überführt. Zum Scheren der Suspension wurde ein Stempel in den Zylinder eingeführt und unter Druckausübung mehrere Umdrehungen in eine Richtung gedreht (siehe Abbildung 7.3). Danach wurde der Zylinder bei 45 °C in den Trockenschrank gestellt. Nachdem das Wasser verdampft war, wurde ein bläulicher Film erhalten, dessen Unter- und Oberseite sich unterschieden. Die berechnete Filmdicke beträgt 808 µm.

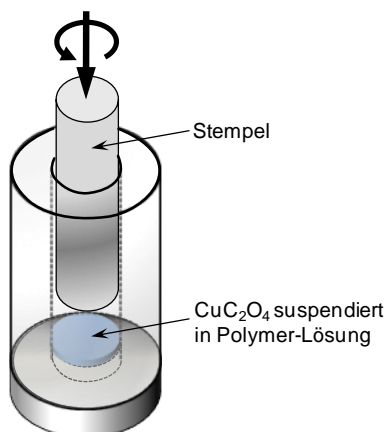


Abbildung 7.3: Aufbau des Experiments zur Scherung eines Kompositfilms.

#### b) Strukturbildung über Zentrifugalkraft

Zunächst wurden verschiedene konzentrierte Polymer-Lösungen in HCl-saurem Reinstwasser (pH = 2) bzw. in Bromoform (**K-C3**) hergestellt. Diese wurden für 1 bis 3 h geschüttelt. Anschließend wurde Kupferoxalat zugegeben und die Suspensionen über Nacht geschüttelt. Die Suspensionen wurden danach in Zentrifugen-Röhrchen überführt. Dabei wurden die Suspensionen für **K-C2** und **K-C3** auf je 2 mL Bromoform aufgeschichtet. Die Proben wurden entsprechend den in der Tabelle angegebenen Bedingungen zentrifugiert. Bei **K-C1** und **K-C3** lagerte sich nach dem ersten Zentrifugationslauf ein Film auf dem Boden ab. Bei **K-C2** bildete sich ein Komposit-Film an der Phasengrenze zwischen Wasser und Bromoform aus. Zum Entfernen des Lösungsmittels wurde **K-C1** in den Trockenschrank bei 45 °C gestellt. Bei **K-C2** und **K-C3** wurden die Lösungsmittel mittels Pipette entfernt und die Filme unter vermindertem Druck getrocknet.

Tabelle 7.16: Herstellungsbedingungen und Ergebnisse für Komposite mithilfe von Zentrifugation.

Komposit	Polymer		$m(\text{Kupferoxalat})$		Massen- verhältnis <sup>a</sup>	Volumen- verhältnis <sup>a</sup>	Film- dicke <sup>b</sup>	Zentrifugations- bedingungen	
	Bezeichnung	$m$	$c$	$m$				$c$	$\nu$ <sup>c</sup>
		[mg]	[g/L]	[mg]	[w/w]	[v/v]	[ $\mu\text{m}$ ]	[U/min]	[min]
K-C1	P5-Cys75	30	50	335	1:11,2	1:4,6	1025	3000	10
K-C2	P5-Cys75	32	32	336	1:10,5	1:4,3	1041	5000 <sup>d</sup>	15 <sup>d</sup>
K-C3	P5-Cys75	35	30	110	1:3,1	1:1,3	490	20000 <sup>e</sup>	131 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Verhältnis Polymer zu Laponit;  $\rho(\text{Polymer}) \approx 1,23 \text{ g/mL}$ ;  $\rho(\text{Kupferoxalat}) = 3,0 \text{ g/mL}$ . <sup>b</sup> berechnet:  
 $d = \frac{V(\text{Polymer}) + V(\text{Kupferoxalat})}{\pi \cdot r^2}$ . <sup>c</sup> Rotationsgeschwindigkeit der Zentrifuge. <sup>d</sup> erster Durchlauf. <sup>e</sup> zweiter Durchlauf.

### c) Strukturbildung mithilfe des elektrischen Feldes

Kupferoxalat wurde in wässrigen Polymer-Lösungen bzw. in Reinstwasser suspendiert. Die Suspensionen wurden zuerst für 30 min mit Ultraschall behandelt und anschließend über Nacht geschüttelt. Danach wurden jeweils 5  $\mu\text{L}$  bzw. 3  $\mu\text{L}$  (**K-E6**) der Suspension zwischen den beiden Elektroden einer Mikro-Fusionskammer aufgebracht (siehe Abbildung 7.4). Nach einer Wartezeit von 1 bis 10 min wurde eine Spannung entsprechend den in der Tabelle beschriebenen Bedingungen angelegt. Nachdem das Lösungsmittel verdampft war, wurde das Spannungsnetzgerät abgeschaltet und die entstandenen Filme mittels SEM untersucht. Bei Probe **K-E3** baute sich die Spannung erst nach 5 min auf, davor siedete das Lösungsmittel und ein Stromfluss war zu beobachten. **K-E(Blind)** diente als Blindprobe, daher wurde dieser Film ohne das Anlegen eines elektrischen Feldes hergestellt.

Tabelle 7.17: Herstellungsbedingungen zur Anordnung von Partikeln mithilfe eines elektrischen Feldes.

Probe	Polymer		Kupferoxalat		Massenverhältnis <sup>a</sup>	Wartezeit <sup>b</sup>	Bedingungen für das E-Feld		
	Bezeichnung	$m$	$m$	$c$			$U$	$t$	$R$
		[mg]	[mg]	[g/L]	[w/w]	[min]	[V]	[min]	[ $\Omega$ ]
K-E1	-	-	10	100	0:1	1	400	15	50
K-E2	-	-	10	100	0:1	1	500	10	50
K-E(Blind)	-	-	10	100	0:1	-	-	-	-
K-E3	H1-Cys95	1	12	100	1:10	1	400	10	-
K-E4	H1-Cys95	1	12	100	1:10	10	20	20	-
K-E5	P2-Cys87	1	12	100	1:10	10	400	10	-
K-E6	-	-	13	202	0:1	4	10	30	-

<sup>a</sup> Verhältnis Polymer zu Kupferoxalat. <sup>b</sup> Wartezeit vor dem Anlegen des elektrischen Feldes.

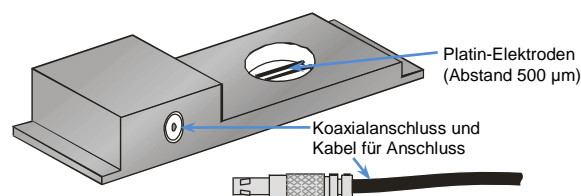


Abbildung 7.4: Mikro-Fusionskammer von Eppendorf®.<sup>[235]</sup> Adapted with permission from Eppendorf®. All rights reserved, including graphics and images. Copyright © 2013 by Eppendorf AG, Hamburg, Germany.

## 7.10 Kompositherstellung nach Konzept 2 – Strukturbildung über den organischen Teil durch Kristallisation mit Laponit als anorganischem Teil

Zur Strukturbildung der Komposite durch Kristallisation des organischen Anteils wurden zunächst 2 Gew.-%ige Polymer-Lösungen bezogen auf den PiPOx-Anteil in Reinstwasser bzw. D<sub>2</sub>O hergestellt. Außerdem wurden Dispersionen von Laponit in Reinstwasser bzw. D<sub>2</sub>O hergestellt. Die Lösungen wurden separat voneinander 2 bis 6 h geschüttelt. Danach wurden die Polymer-Lösungen langsam unter Rühren zu den entsprechenden Laponit-Dispersionen zutropft (Verdünnung der Polymer-Lösungen auf 1 Gew.-% bzgl. PiPOx). Die Gemische wurden für 30 min mit Ultraschall behandelt und anschließend über Nacht geschüttelt. Die Kristallisation erfolgte durch Tempern der Mischungen bei 60 °C über variierende Zeiträume. Anschließend wurden die Proben gefrier- bzw. luftgetrocknet und mit SEM, XRD, DSC oder TEM untersucht.

Tabelle 7.18: Herstellungsbedingungen für Laponit-Poly(2-oxazolin)-Kompositstrukturen mithilfe Kristallisation.

Probe	Polymer		c(Laponit) [g/L]	Massenverhältnis <sup>b</sup> [w/w]	pH(Mischung)	Temperaturzeit
	Bezeichnung	c <sup>a</sup>				
		[Gew.-%]				
K-K1 <sup>d</sup>	P1-Cys <sub>21</sub>	1	12,6	1:1	9,1	139h
K-K2 <sup>d</sup>	P1-Cys <sub>41</sub>	1	13,0	1:1	9,1	139h
K-K3 <sup>d</sup>	P1-Cys <sub>87</sub>	1	14,0	1:1	9,1	139h
K-K4 <sup>c,e</sup>		1	14,0	1:1	-	125h
K-K5 <sup>c,d</sup>		0,5	6,2	1:1	-	139h
K-K6 <sup>c,d</sup>	P2-Cys <sub>87</sub>	1	12,3	1:1	-	139h
K-K7 <sup>e</sup>		1	12,3	1:1	9,2	162h
K-K8 <sup>e</sup>		1	12,6	1:1	9,2	162h
K-K9 <sup>c,f</sup>		1	13,7	1:1	9,0 <sup>h</sup>	768h
K-K10 <sup>c,f</sup>		1	6,8 <sup>g</sup>	2:1	9,0 <sup>h</sup>	768h
K-K11 <sup>c,f</sup>	P2-Cys <sub>87</sub>	1	4,6 <sup>g</sup>	3:1	9,0 <sup>h</sup>	768h
K-K12 <sup>c,f</sup>		1	3,4 <sup>g</sup>	4:1	9,0 <sup>h</sup>	768h
K-K13 <sup>c,f</sup>		1	-	1:0	9,0 <sup>h</sup>	768h

<sup>a</sup> Konzentration bezogen auf PiPOx-Anteil. <sup>b</sup> Verhältnis Polymer zu Laponit. <sup>c</sup> Kristallisation in D<sub>2</sub>O.

<sup>d</sup> Gefriertrocknung im Gefriertrockner. <sup>e</sup> Gefriertrocknung an der Vakuumlinie. <sup>f</sup> luftgetrocknet.

<sup>g</sup> pH(Laponit-Dispersion) = 9,8. <sup>h</sup> pH-Wert reiner Polymer-Lösung; eingestellt mit NaOH<sub>(aq)</sub>.

## 8 Anhang

### 8.1 Anhang zu Kapitel 3.1

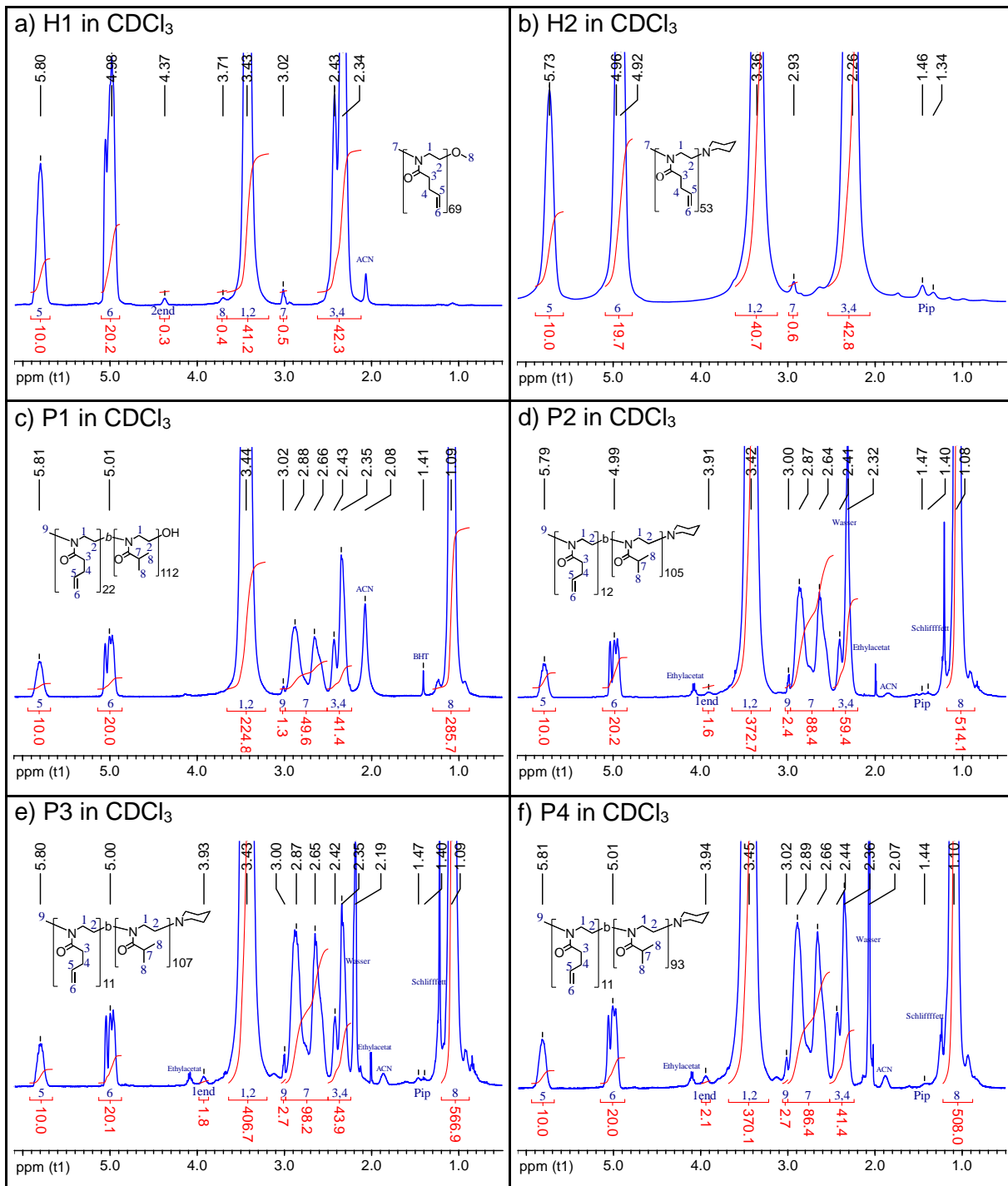
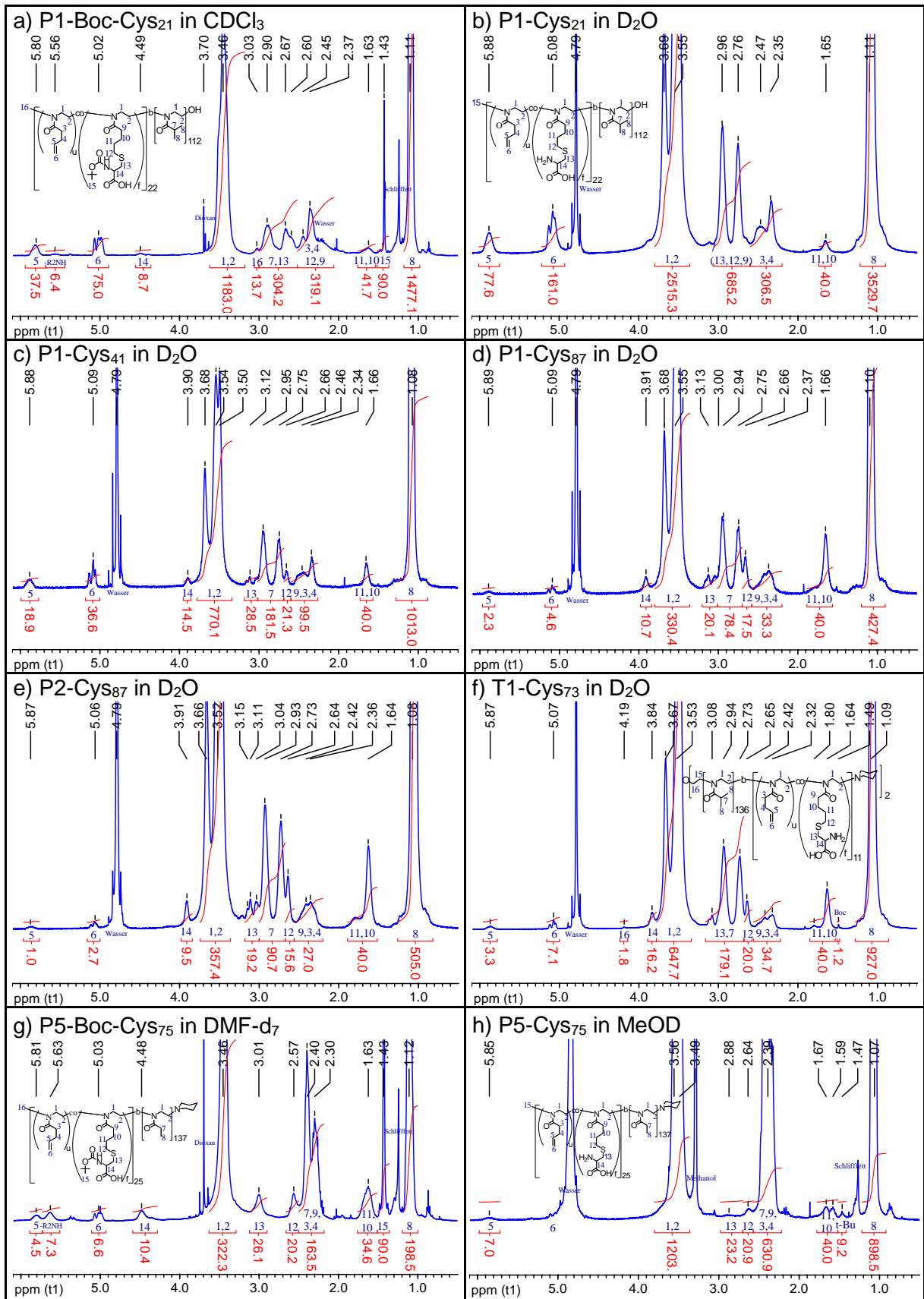


Abbildung 8.1: <sup>1</sup>H-NMR Spektren (400 MHz) der Präpolymere.

## 8.2 Anhang zu Kapitel 3.2

Abbildung 8.2: <sup>1</sup>H-NMR Spektren (400 MHz) von Aminosäure-funktionalisierten Präpolymeren.

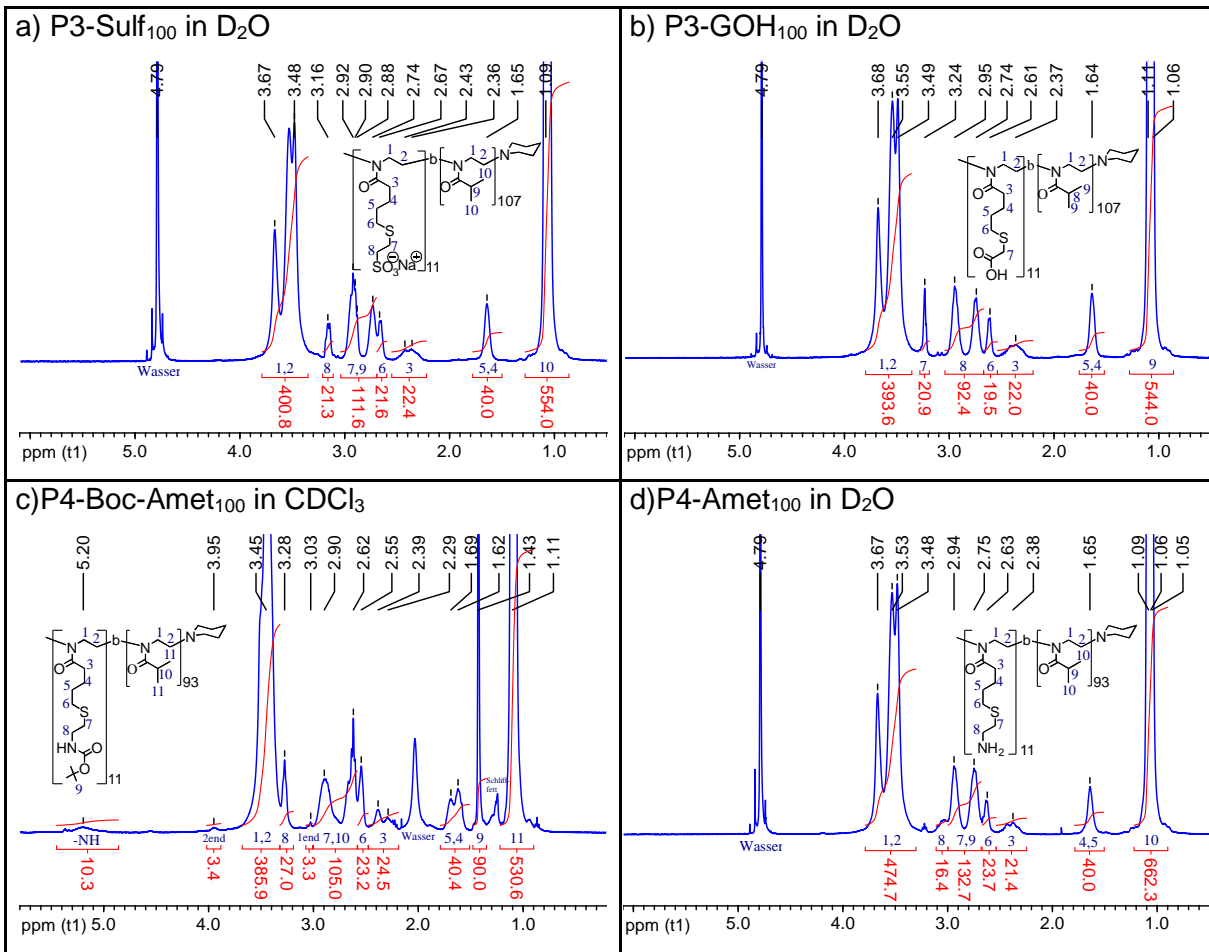


Abbildung 8.3: <sup>1</sup>H-NMR Spektren (400 MHz) Thiol-En-modifizierter Diblockcopolymerer mit diversen Funktionalitäten.

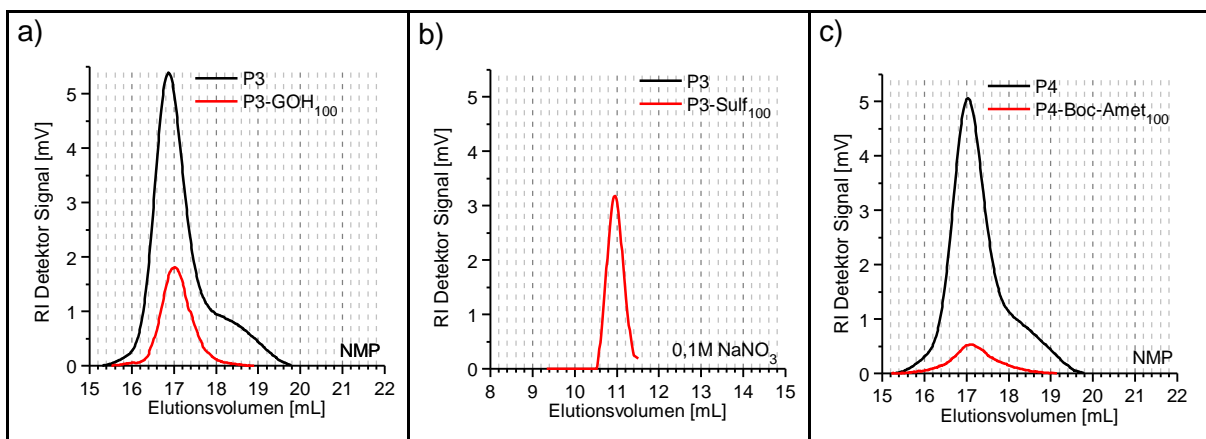


Abbildung 8.4: GPC-Eluogramme Thiol-en modifizierter Diblockcopolymerer mit ionischen Funktionalitäten.



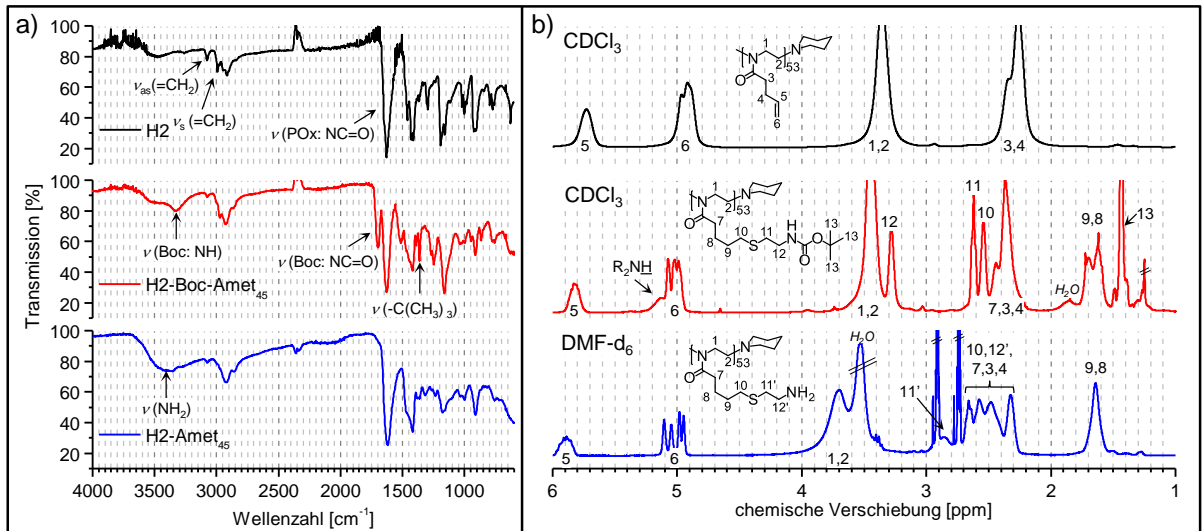


Abbildung 8.5: Funktionalisierung eines PBOx-Homopolymers mit 2-(N-Boc-Amino)-ethanthiol und Entschützung: a) IR-Spektren. b) <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (400 MHz).

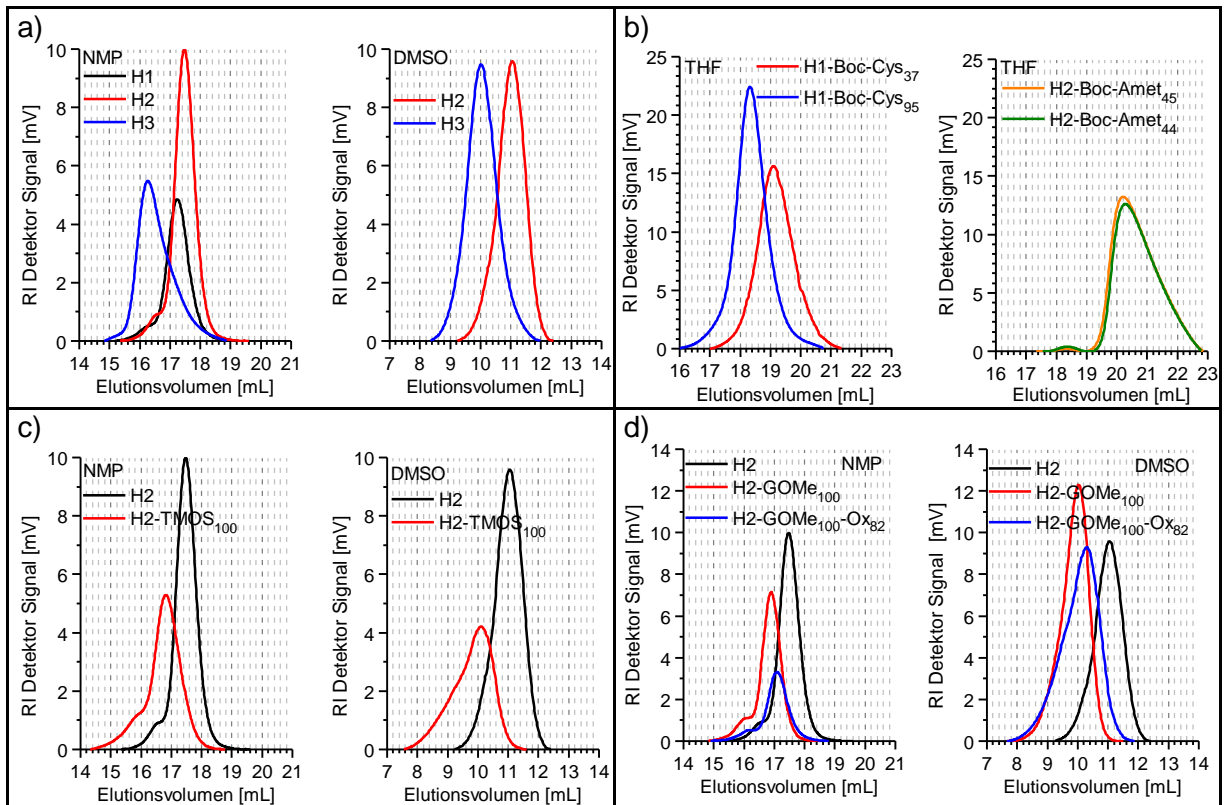


Abbildung 8.6: GPC-Elugramme diverser PBOx-Homopräpolymere und Thiol-En-modifizierter Polymere. a,c,d) Vergleich unterschiedlicher Elutionsmittel und Säulen.

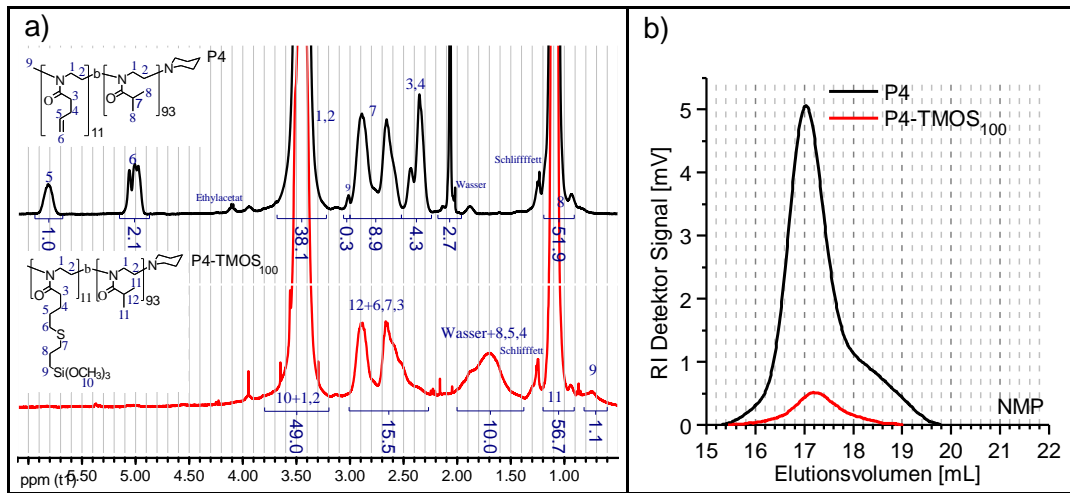


Abbildung 8.7: Vergleich PBOx-*b*-PiPOx-Präpolymer mit Trimethoxysilan modifiziertem Polymer: a)  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) in  $\text{CDCl}_3$ . b) GPC Elugramme in NMP, PS-Standard.

## 8.3 Anhang zu Kapitel 4.1

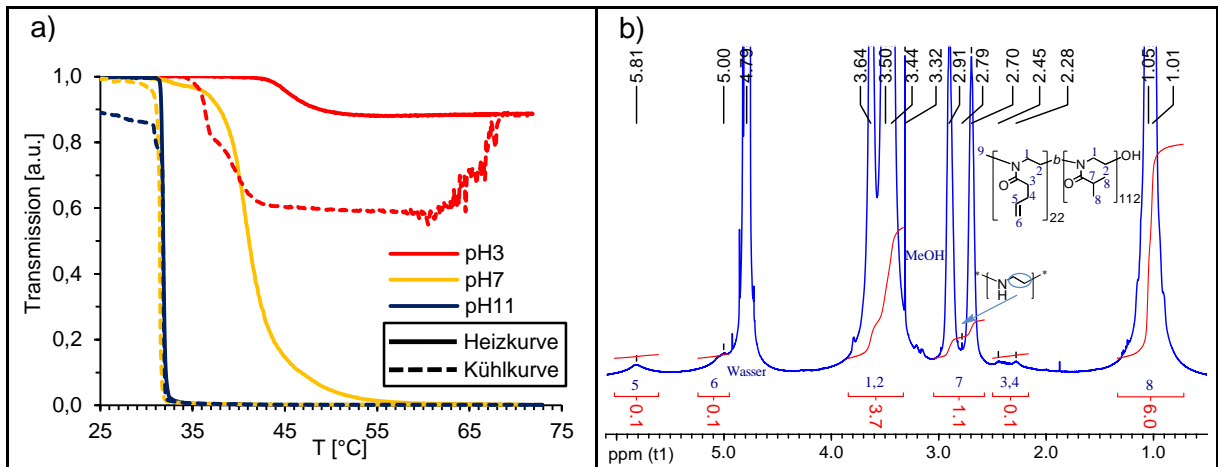


Abbildung 8.8: a) reproduzierbares Trübungsverhalten von P1 in Abhängigkeit vom pH-Wert gemessen mit Tepper-Trübungsphotometer bei 1 °C/min,  $\lambda=633$  nm,  $c(\text{P1})=1$  g/L. b) <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) von P1 in D<sub>2</sub>O,  $c(\text{P1})=2,8$  g/L.

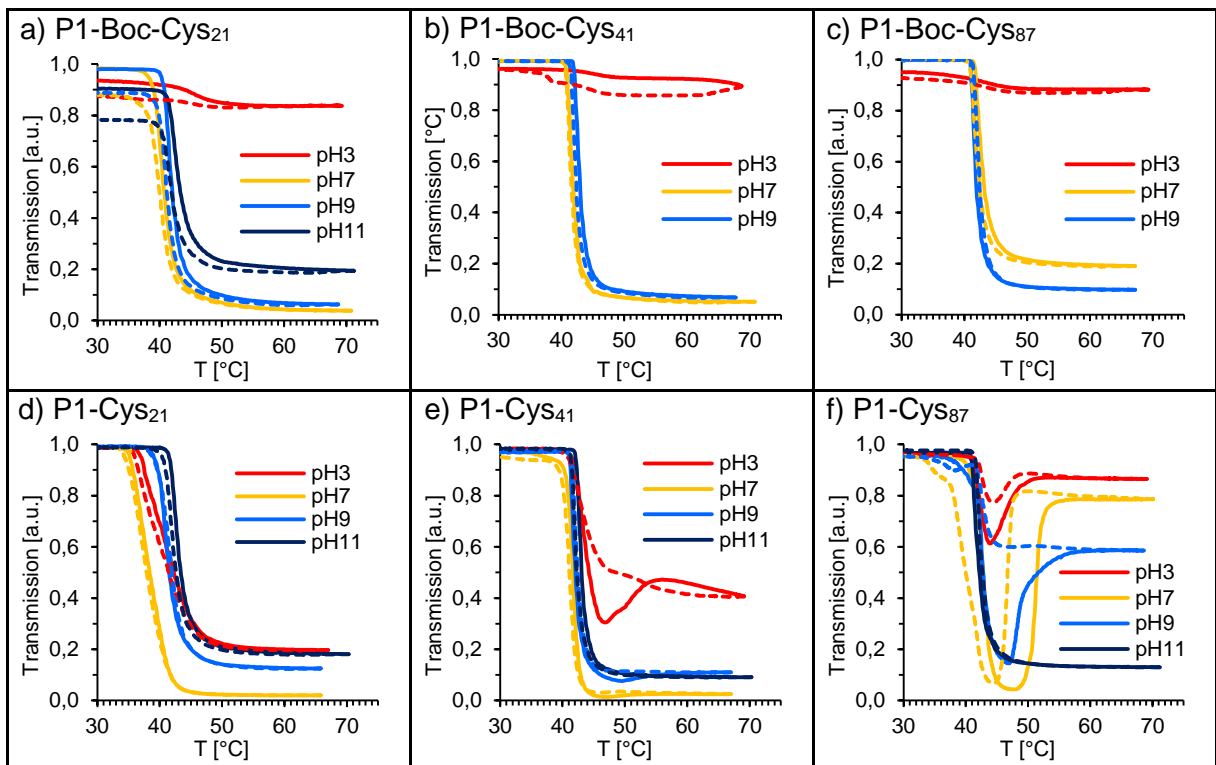


Abbildung 8.9: Trübungskurven von Aminosäure-funktionalisiertem **P1** mit unterschiedlichen Funktionalisierungsgraden, bei unterschiedlichen pH-Werten,  $c(\text{Polymer}) = 1$  g/L: a-c) geschützt. Bei pH 3 trüben sich die Lösungen über den gesamten Temperaturbereich nur sehr schwach. Dieses Verhalten tritt bereits im Präpolymer P1 auf und geht vermutlich auf einige Ammonium-Gruppen im Polymerrückgrat von P1 zurück, die durch Hydrolyse entstanden sind (Kap. 4.1.2 a). d-f) entschützt. Eine durchgezogene Linie repräsentiert die Heizkurve. Eine gestrichelte Linie repräsentiert die Kühlkurve.

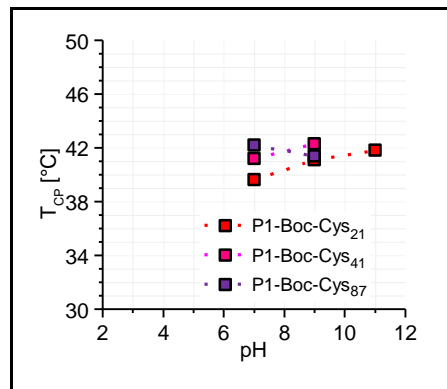


Abbildung 8.10: Vergleich der Übergangstemperaturen für Boc-Aminosäure-funktionalisiertes **P1** unterschiedlicher Funktionalisierungsgrade in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Strichlinien dienen als Orientierung für die Augen.

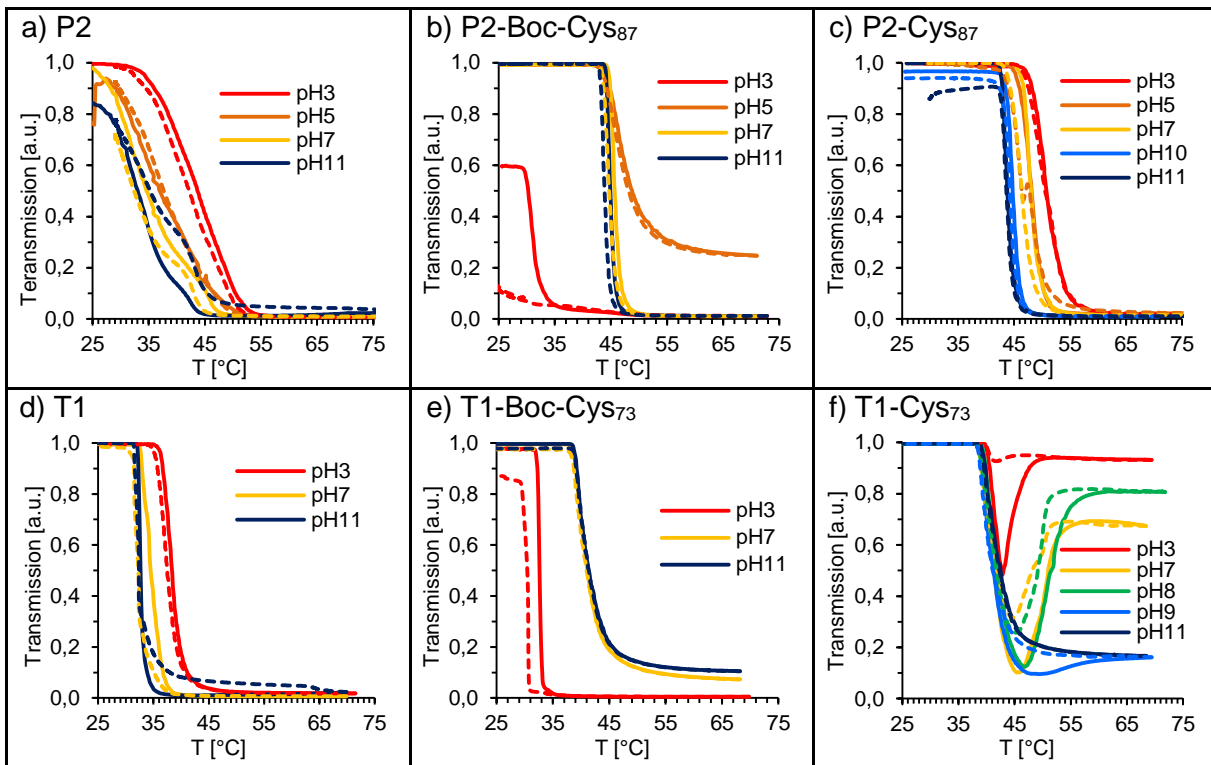


Abbildung 8.11: Trübungskurven von **P1** bzw. **T1** bei unterschiedlichen pH-Werten,  $c(\text{Polymer}) = 1 \text{ g/L}$ : a,d) Präpolymer. b,e) Boc-Aminosäure-funktionalisiert. c,f) Aminosäure-funktionalisiert. Eine durchgezogene Linie repräsentiert die Heizkurve. Eine gestrichelte Linie repräsentiert die Kühlkurve.

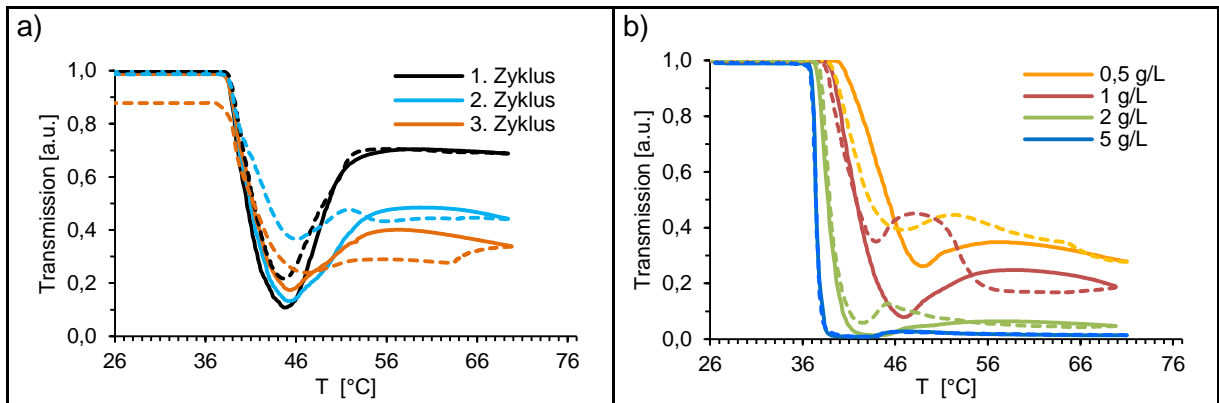


Abbildung 8.12: Phasenübergangsverhalten von T1-Cys<sub>73</sub>: a) Trübungsverhalten während dreier Messzyklen,  $c = 1 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 8$ . b) Konzentrationsabhängigkeit,  $\text{pH} = 7$ , Vor der Messung wurde das Polymer gelöst und für 2 h geschüttelt. Danach wurde der  $\text{pH}$ -Wert eingestellt und für weitere 30 min geschüttelt, danach erfolgte die Messung. Eine durchgezogene Linie repräsentiert die Heizkurve. Eine gestrichelte Linie repräsentiert die Kühlkurve.

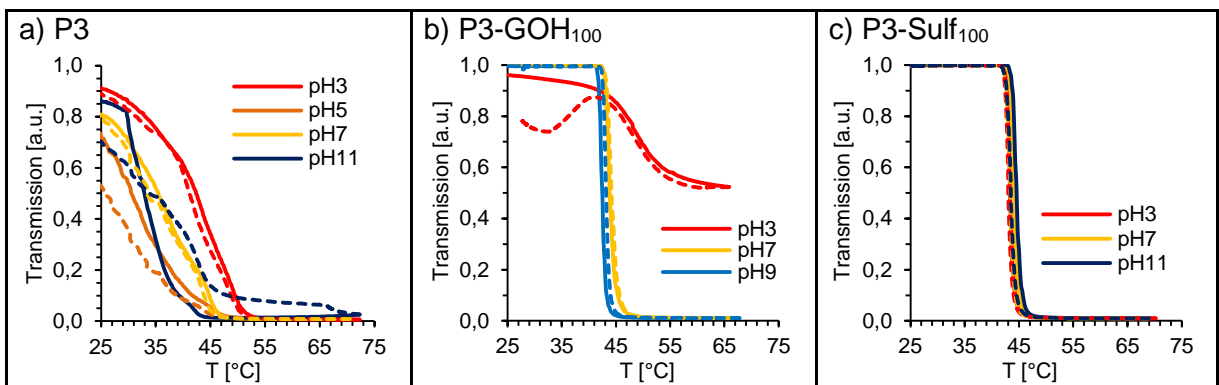


Abbildung 8.13: Trübungskurven von **P3** bei unterschiedlichen  $\text{pH}$ -Werten,  $c(\text{Polymer}) = 1 \text{ g/L}$ : a) Präpolymer. b,c) saure Funktionalitäten. Eine durchgezogene Linie repräsentiert die Heizkurve. Eine gestrichelte Linie repräsentiert die Kühlkurve.

## 8.4 Anhang zu Kapitel 4.2

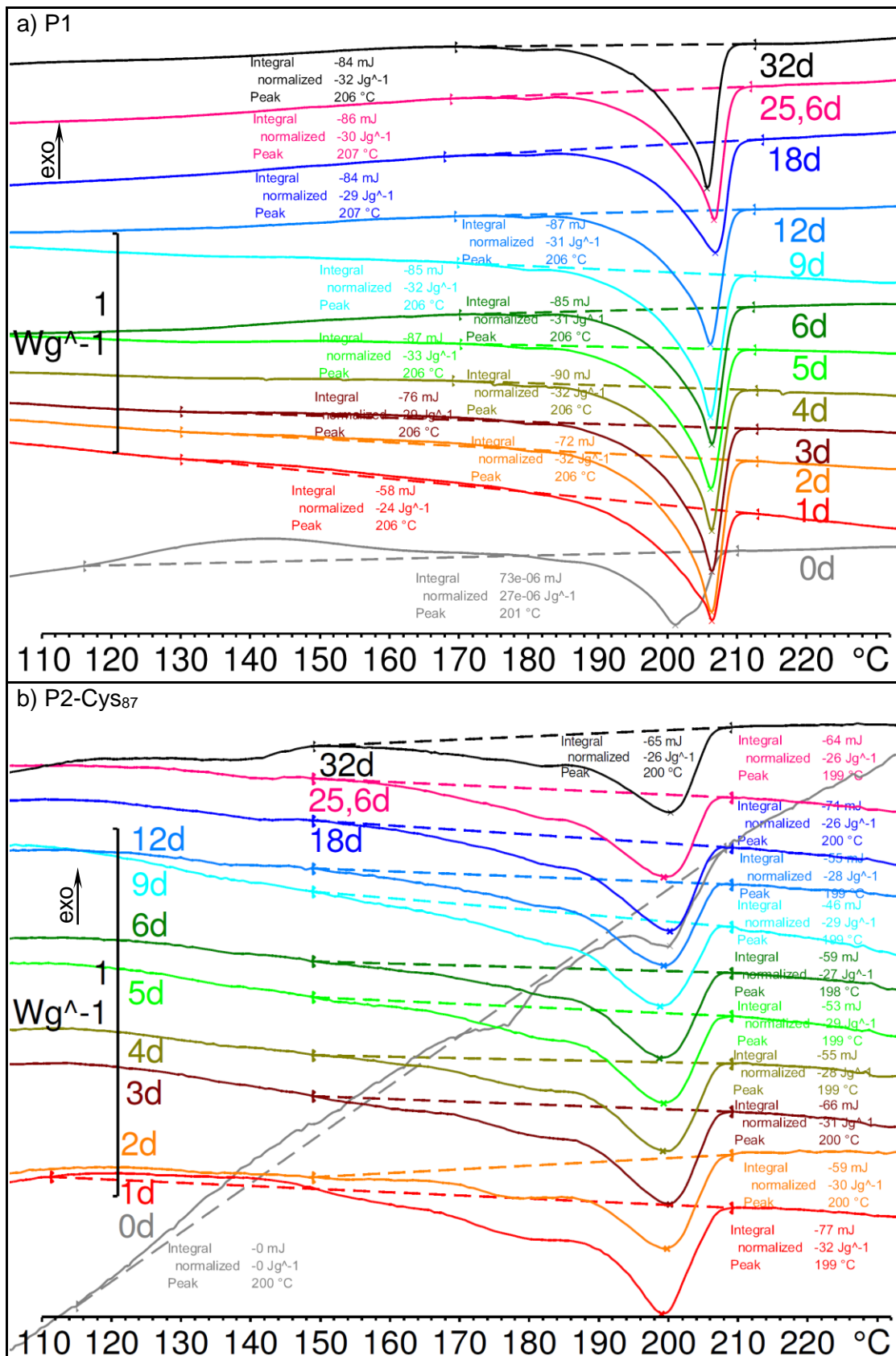


Abbildung 8.14: Schmelzpeaks aus DSC-Messungen gefriergetrockneter Proben nach Tempern in wässriger Lösung bei  $60^{\circ}\text{C}$  für unterschiedliche Zeiten, 1. Heizkurve, Heizrate  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

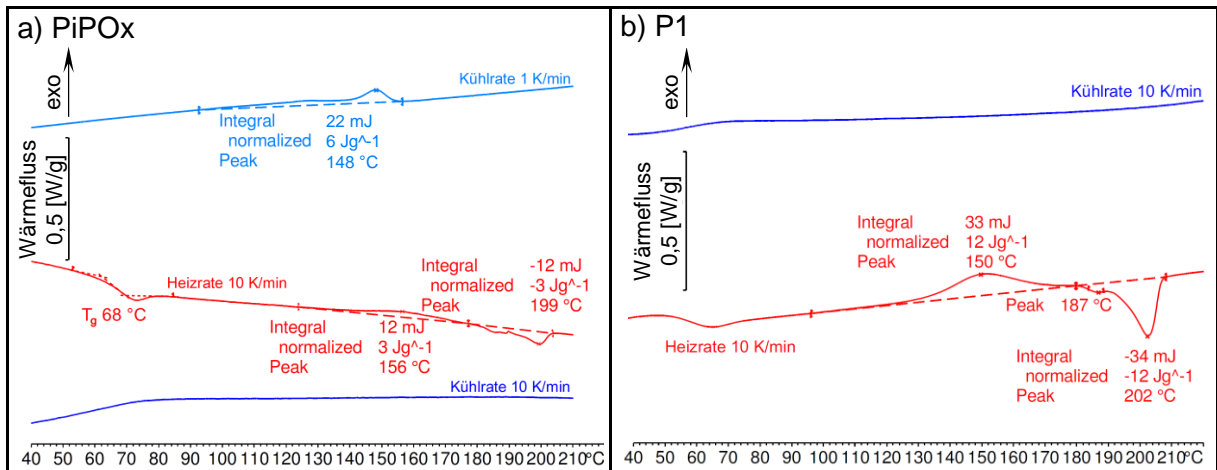


Abbildung 8.15: DSC-Kurven: a) Keine Kristallisation von PiPOx bei einer Kühlrate von 10 °C/min (blau). PiPOx Kaltkristallisation einer amorphen Probe (rot) bei einer Heizrate von 10 °C/min. Kristallisation bei einer Kühlrate von 1 °C/min (hellblau). b) P1 für 0 d getempert: Kaltkristallisation im 2. Heizzyklus bei 10 °C/min (rot). Keine Kristallisation von P1 bei einer Kühlrate von 10 °C/min (blau).

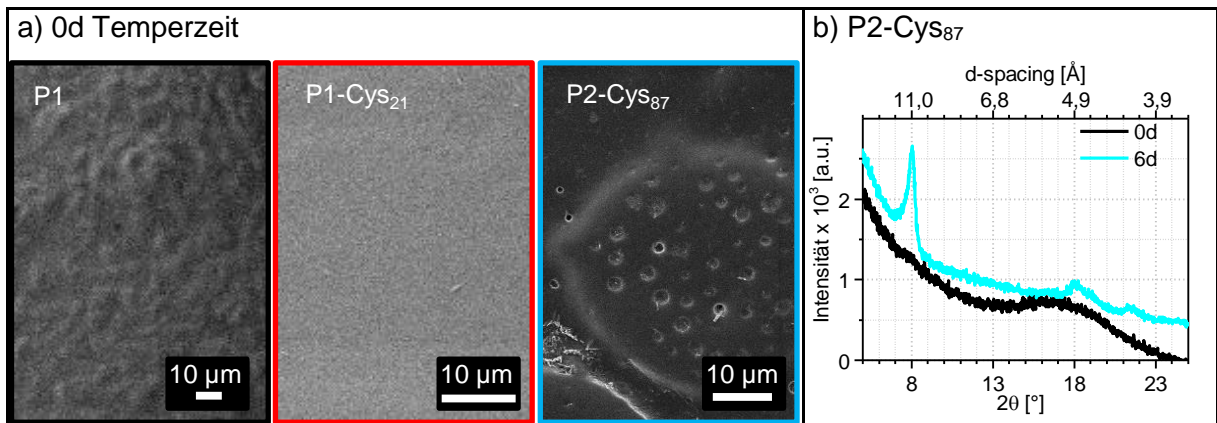


Abbildung 8.16: Blindproben zu den Temper-Experimenten weisen auf amorphes Polymer nach 0 d tempern hin. Die Herstellung der Lösungen erfolgte analog zu den getemperten Polymerlösungen; jedoch wurden die Proben direkt ohne zu Tempern luftgetrocknet: a) In den SEM-Aufnahmen zeigen sich keine kristallinen Strukturen. b) Das Röntgen-Diffraktogramm weist lediglich breite Banden auf und spricht dafür, dass P2-Cys<sub>87</sub> amorph vorliegt.

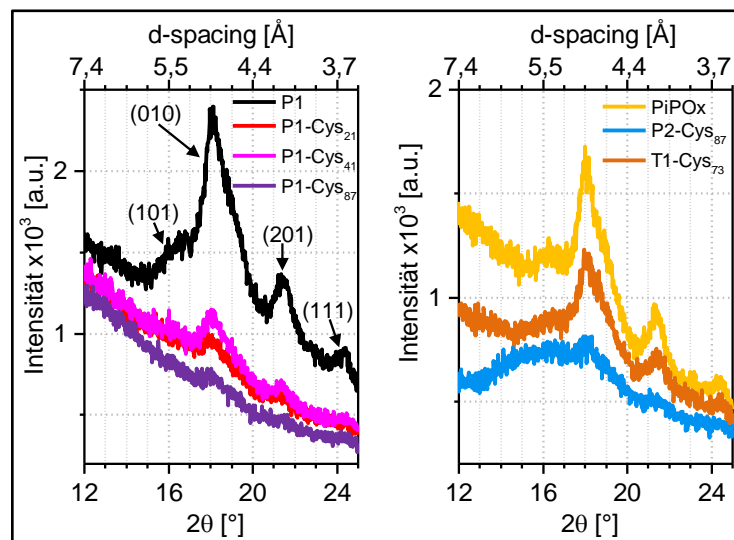


Abbildung 8.17: Röntgen-Pulverdiffraktometrie der Polymere: Vergrößerte Ansicht zu Abbildung 4.14 b.



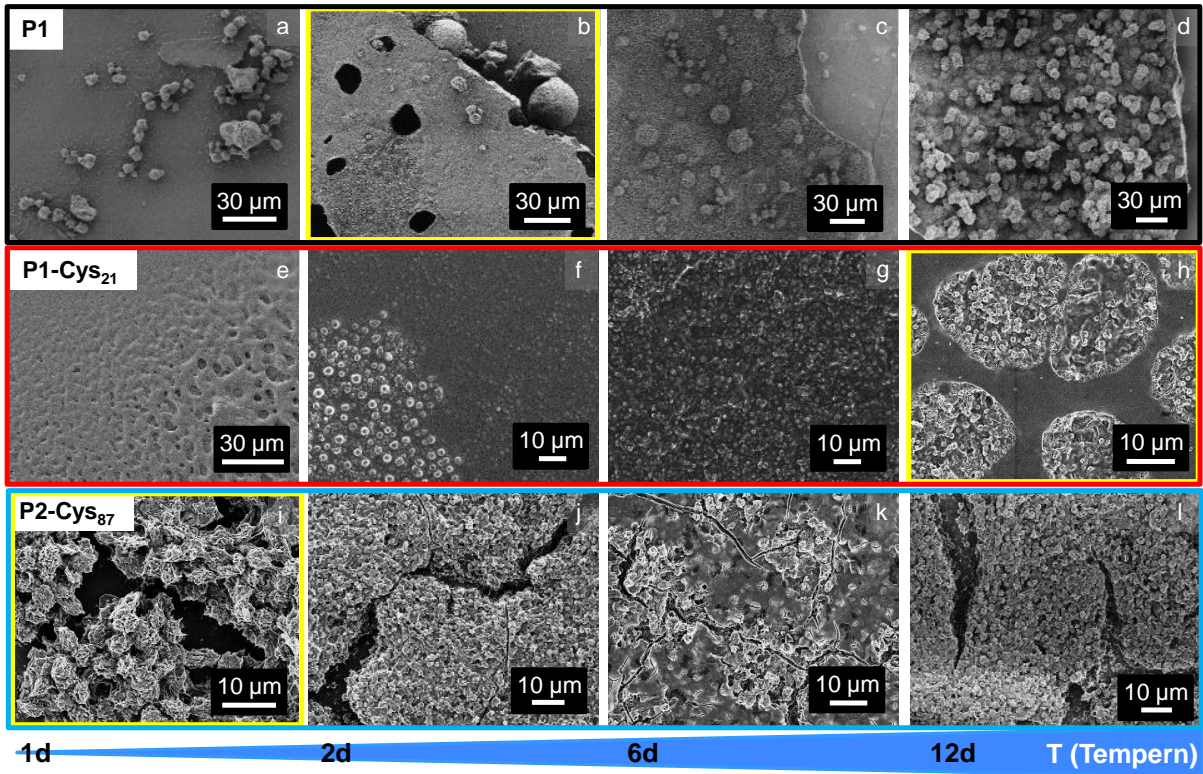


Abbildung 8.18: Übersichts-SEM-Bilder der luftgetrockneten Polymere getempert bei 60 °C für steigende Temperzeiten. Die gelben Rahmen markieren die Proben und Zeiten mit den höchsten Schmelzenthalpien, die für das Ende der primären Kristallisation stehen.

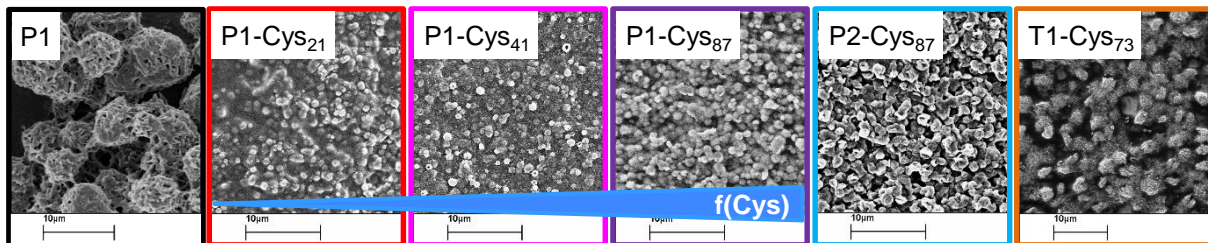


Abbildung 8.19: Übersichts-SEM-Bilder der luftgetrockneten Polymere aus Langzeit-Temper-Experiment, getempert für 32 Tage (P1 für 70 Tage) bei 60 °C. Die Länge der Maßstabsleisten entspricht 10 μm.

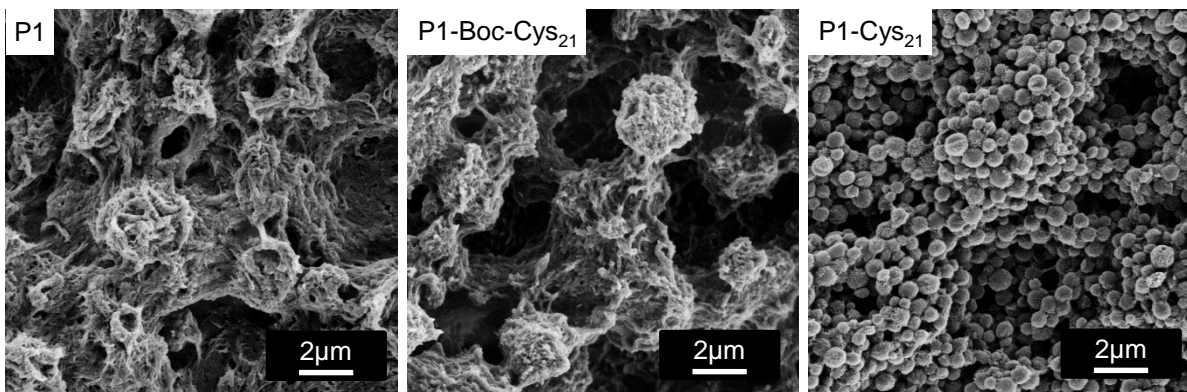


Abbildung 8.20: Vergleich der kristallinen Morphologien im Präblockcopolymer, im Boc-geschützten und im entschützten Blockcopolymer. Temperzeit: 5d19h.



## 8.5 Anhang zu Kapitel 5

### Mesokristalle – Definition und kleiner Überblick

Das Wort Mesokristall steht für „mesoskopisch strukturierter Kristall“. Dabei handelt es sich um Überstrukturen, die aus angeordneten Nanopartikeln aufgebaut sind. Im Gegensatz zur klassischen Kristallisation wachsen Mesokristalle nicht durch Anlagerung von z.B. Ionen an die primären Keime (Abbildung 8.21 a), sondern durch die Zusammenlagerung von anisotropen Nanokristalliten (Abbildung 8.21 c). Die Mesokristallbildung erfolgt damit über einen nichtklassischen Kristallisationsweg.<sup>[236]</sup>

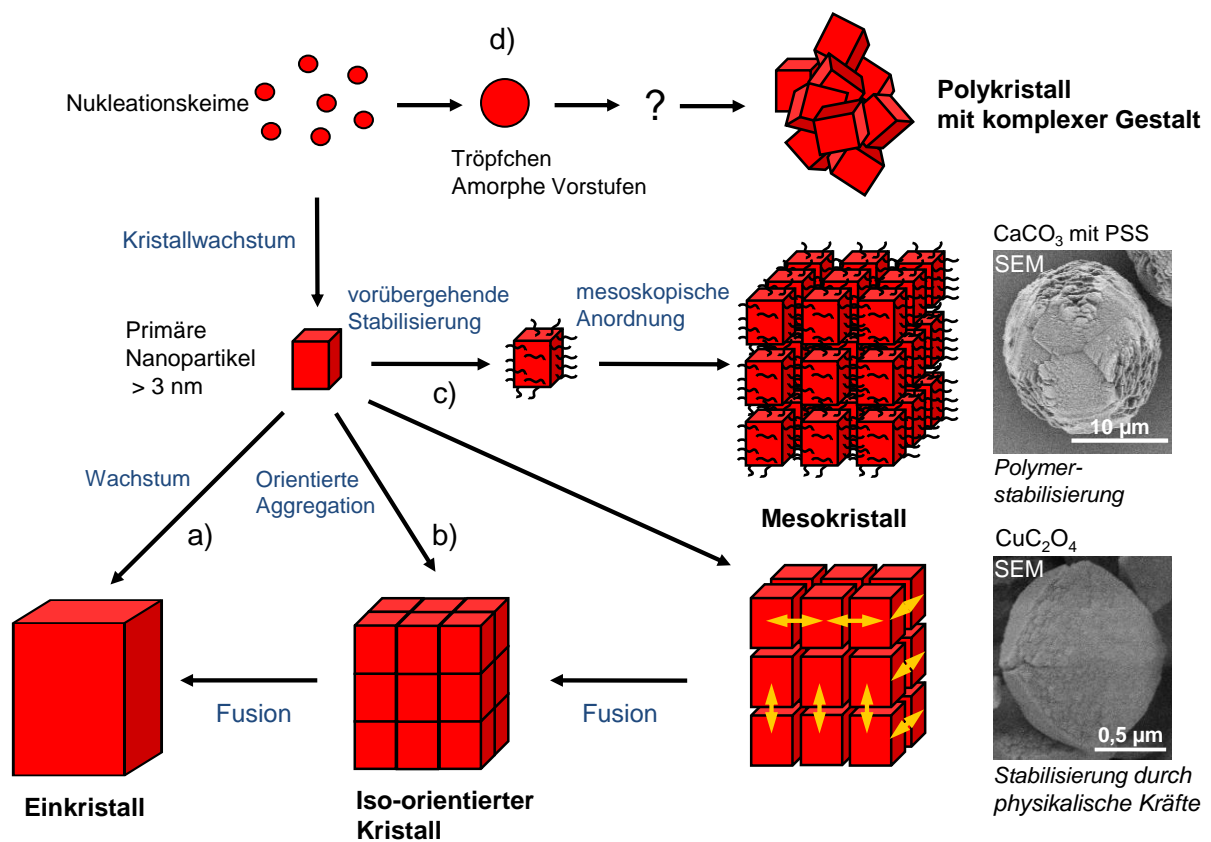


Abbildung 8.21: Übersicht möglicher Kristallisationswege: a) Klassische Kristallisation; Schichtweises Wachstum durch Anlagerung von Ionen, Atomen oder Molekülen. b-d) Nichtklassische Kristallisation: b) orientierte Aggregation primärer Nanopartikel. c) Mesokristallbildung durch Selbstassemblierung stabilisierter primärer Nanopartikel, Stabilisierung z. B. bedeckt durch organische Additive oder durch physikalische Kräfte und Beispiele für hergestellte Mesokristalle. d) Kristallisation über flüssige Tröpfchen oder amorphe Vorstufen. Copyright © (2005) Wiley. Partially adapted with permission from S. Wohrhab, N. Pinna, M. Antonietti, H. Cölfen, Chemistry 2005, 11, 2903.<sup>[237]</sup>

Die Unterschiede zwischen klassischer und nichtklassischer Kristallisation wurden ausführlich von Cölfen und Antonietti beschrieben.<sup>[200,236]</sup>

Die Mesokristall-Theorie spielt eine große Rolle in der Biomineralisation und erklärt die Bildung komplexer biologischer Kompositstrukturen mit hierarchischem Aufbau. Typische Beispiele für Mesokristalle in Biomineralien sind Muscheln, die Stacheln des Seeigels oder Eierschalen.<sup>[238,239]</sup> Mesokristalle können eine beliebige Form einnehmen, ohne ihre einkristallinen Eigenschaften zu verlieren. Zum Beispiel beugen Seeigelstacheln Röntgenstrahlung wie Einkristalle und verhalten sich optisch wie Einkristalle, gleichzeitig brechen sie wie amorphe Materialien und weisen weiche Kanten wie diese auf.<sup>[240]</sup> Oft ist das Auffinden von mesokristallinen Strukturen erschwert, da bei ungenügender Stabilisierung der Nanokristallite eine Fusion zu Einkristallen stattfindet. Daher ist die Charakterisierung von Mesokristallen oft anspruchsvoll. Die gängigste Methode, um die Mesokristallbildung zu verfolgen, ist eine zeitabhängige Analyse unterschiedlicher Wachstumsstadien mittels TEM.<sup>[241]</sup>

Aktuell sind sieben unterschiedliche Mechanismen bekannt, über die sich Mesokristalle bilden<sup>[242]</sup> (Abbildung 8.22).

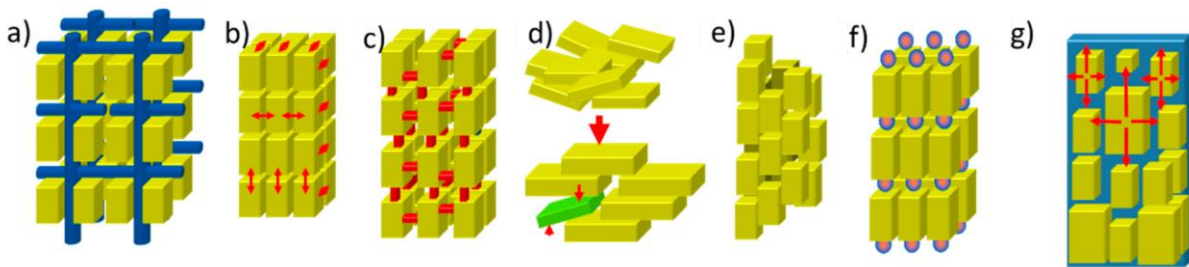


Abbildung 8.22: Mögliche Bildungswege für Mesokristalle: a) Anordnung durch eine organische Matrix. b) Anordnung durch physikalische Kräfte. c) Kristalline Brücken, epitaktisches Wachstum und sekundäre Keimbildung. d) Anordnung durch räumliche Beschränkungen. e) Anordnung durch orientierte Anlagerung. f) Anordnung durch phasenselektive Moleküle. g) Topotaktische (epitaktische) Festphasenumwandlung. Copyright © (2017) MDPI. Used with permission from E. V. Sturm, H. Cölfen, Crystals 2017, 7, 207.<sup>[242]</sup>

Aufgrund ihrer Struktur besitzen Mesokristalle diverse vorteilhafte Eigenschaften. In Biomineralien kommen z. B. ihre verbesserten mechanischen Eigenschaften zum Tragen, die ihrem hierarchischen organisch-anorganischen Kompositaufbau entspringen. Außerdem besitzen sie eine hohe Porosität, die in katalytischen Anwendungen z. B. genutzt werden kann.<sup>[241]</sup>

## 8.6 Anhang zu Kapitel 5.2

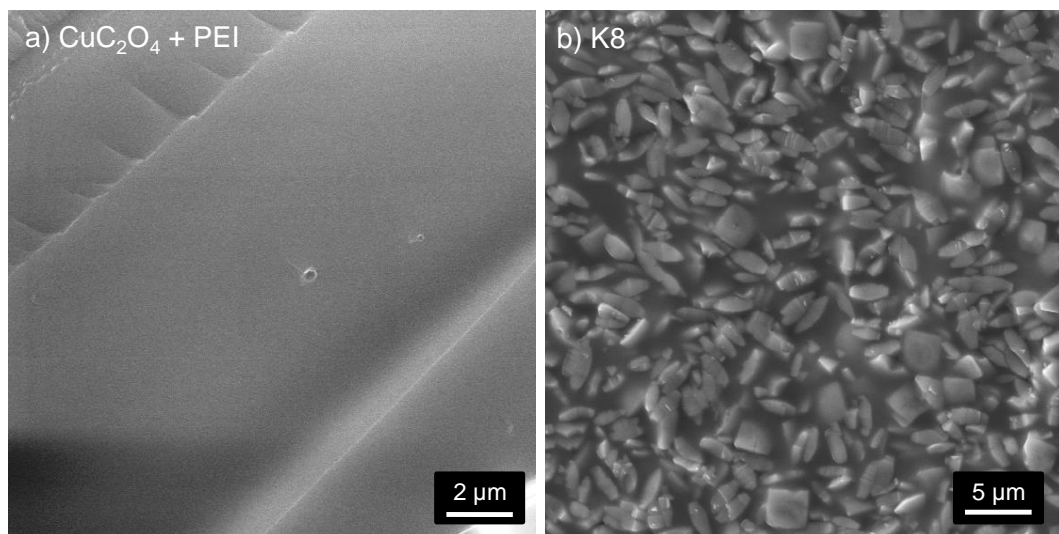


Abbildung 8.23: a) SEM getrockneter PEI-Kupferoxalat-Suspension. b) Vergrößerte SEM-Ansicht der Querschnittsfläche des Polymer-Kupferoxalat-Komposit **K8**. Die Kupferoxalat-Partikel sind eingebettet in die organische Matrix.

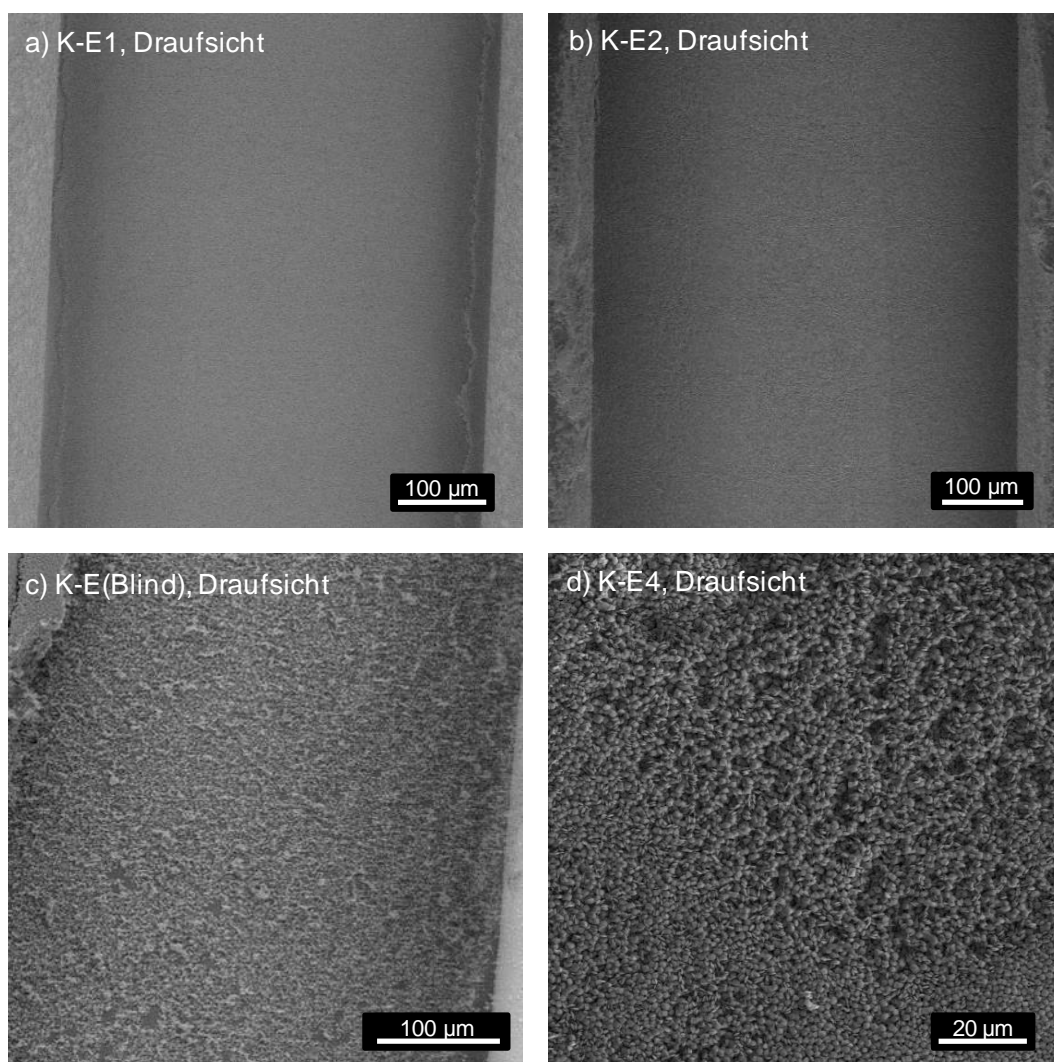


Abbildung 8.24: SEM-Übersichtsaufnahmen ausgewählter Kupferoxalat-Filme; hergestellt im elektrischen Feld.

## 8.7 Anhang zu Kapitel 5.3

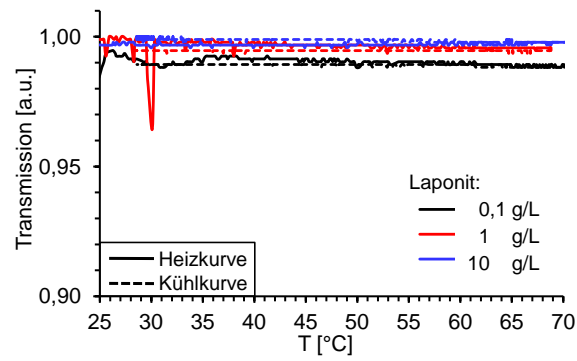


Abbildung 8.25: Trübungsverhalten der reinen Laponit-Dispersionen unterschiedlicher Konzentrationen.

## 8.8 Anhang zu Kapitel 5.4

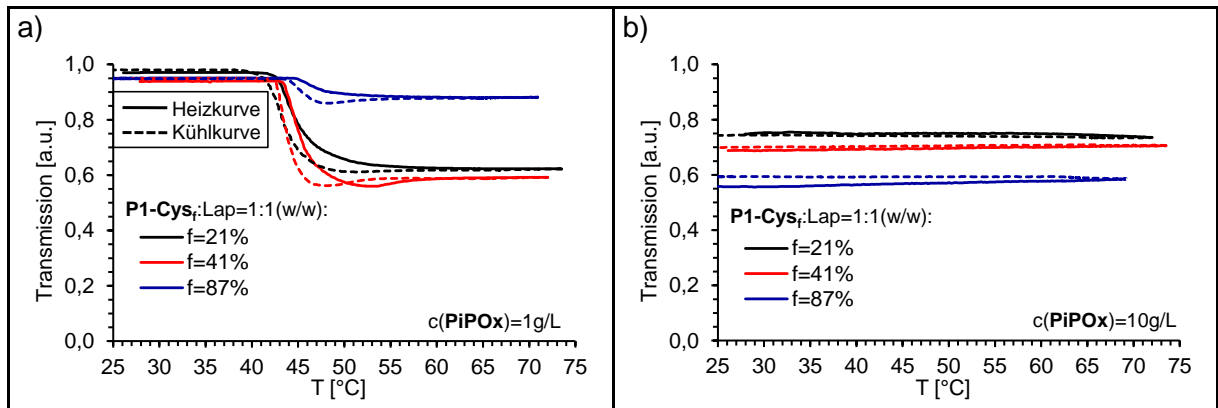


Abbildung 8.26: Einfluss einer Konzentrationserhöhung auf das Trübungsverhalten in P1-Cys<sub>f</sub>-Laponit Dispersionen.

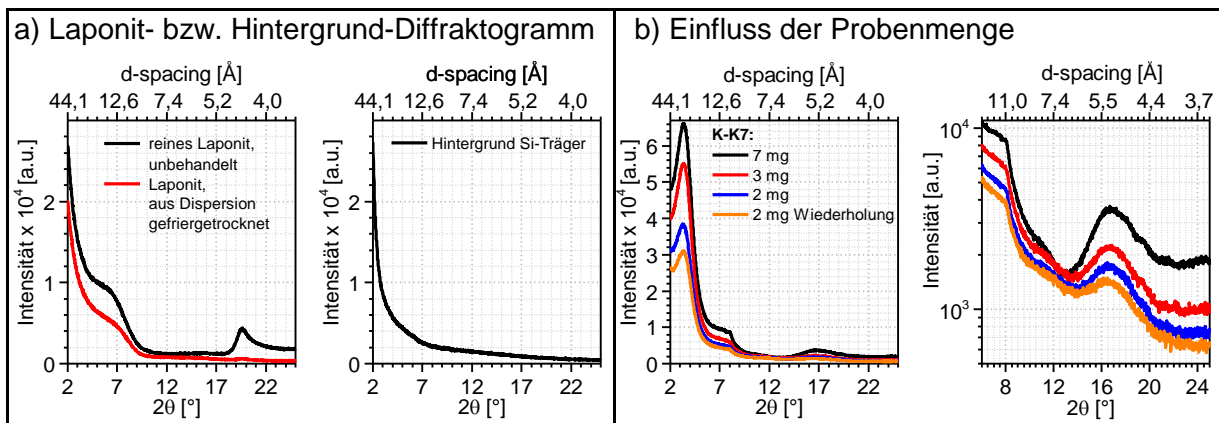


Abbildung 8.27: XRD-Messungen: a) Diffraktogramm von reinem Laponit bzw. des Si-Trägers. b) Einfluss der Probenmenge.

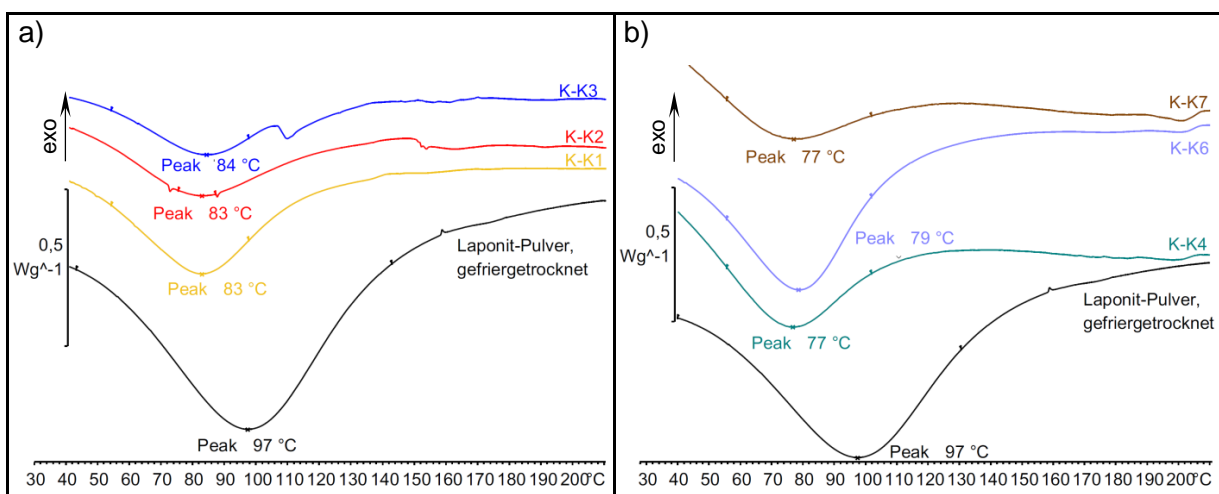


Abbildung 8.28: DSC-Kurven unterschiedlicher Polymer-Laponit Komposite im Vergleich zum reinen Laponit.



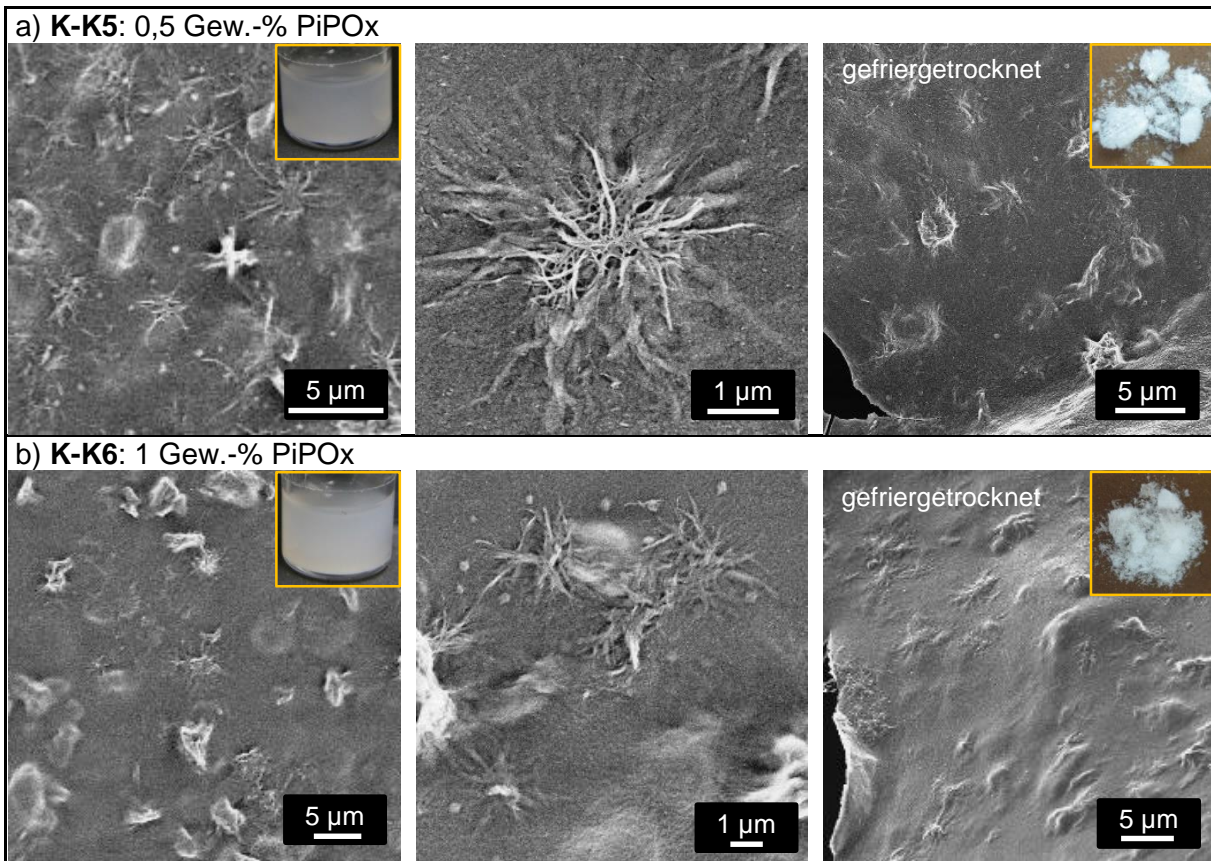


Abbildung 8.29: SEM-Aufnahmen zum Einfluss unterschiedlicher Polymer-Laponit-Konzentrationen in der Dispersion auf die Kompositmorphologie. Wenn nicht anders gekennzeichnet, handelt es sich um luftgetrocknete Proben. Kleine Einschübe: Fotos der trüben Dispersion nach dem Tempern (links) bzw. der gefriergetrockneten Pulver (rechts).

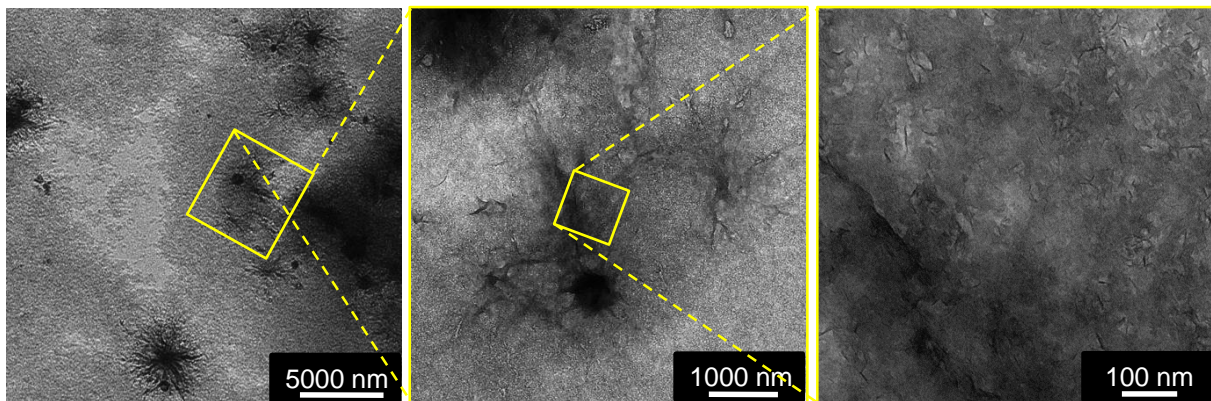


Abbildung 8.30: TEM Übersichtsaufnahmen der Netzwerkpunkte von K-K9. Die Dispersion wurde auf 0,03 Gew.-% bzgl. PiPOx verdünnt.

## 8.9 Komplexierung von $\beta$ -Carbonyl-Sulfoxid-Funktionalitäten mit Eisen(III)

Erste Raman-Ergebnisse deuten darauf hin, dass **H2-GOMe<sub>100</sub>-Ox<sub>82</sub>** über seine Sulfinylgruppe mit Eisen(III)-Ionen Komplexe ausbildet. Für die Untersuchung wurde das Polymer mit einer Dispersion von FeCl<sub>3</sub> in Chloroform vermischt und nach Verdunsten des Lösungsmittels Raman-Spektren der Probe aufgenommen. Im Spektrum des reinen Polymers zeigen sich vier Banden, die sich der Sulfinylgruppe und ihren Nachbaratomen zuordnen lassen (Abbildung 8.31 a): Streckschwingung von S=O bei 1033 cm<sup>-1</sup>, Streckschwingung von C-S bei 666 cm<sup>-1</sup>, Spreizschwingung von C-S=O bei 365 cm<sup>-1</sup> und Spreizschwingung von C-S-C bei 261 cm<sup>-1</sup>.<sup>[243,244]</sup> Durch Zugabe von Eisen(III)-Chlorid verringert sich die Intensität dieser Banden deutlich. Weiterhin erscheint bei 333 cm<sup>-1</sup> eine neue Bande (Abbildung 8.31 b). Diese Beobachtungen sind Indizien für eine Wechselwirkung der Sulfinyl-Gruppen mit den Eisen(III)-Ionen. Calligaris zeigt in seinem Übersichtsartikel zur Koordination von Übergangsmetallen an Sulfoxiden, dass eine Komplexierung sowohl am Schwefel als auch am Sauerstoff möglich ist.<sup>[107]</sup> Zudem wirken die  $\beta$ -Carbonyl-Sulfoxid-Funktionalitäten in **GOMe<sub>100</sub>-Ox<sub>82</sub>** aufgrund des Chelat-Effekts<sup>[245]</sup> vermutlich als zweizählige Liganden. Entsprechend stellt der Einschub in Abbildung 8.31 b zwei denkbare Komplexstrukturen dar. Für den experimentellen Nachweis der Chelat-Strukturen bedarf es allerdings zusätzlicher Messungen.

Weitere Raman-Ergebnisse von Proben aus Methylthioglycolat-modifiziertem Polybutadien und Eisen(III)-Chlorid weisen ebenfalls eine neue Bande bei 333 cm<sup>-1</sup> auf, die weder im reinen Polymer noch im reinen Eisen(III)-Chlorid auftritt (Abbildung 8.31 e). Folglich erscheint die Bande bei 333 cm<sup>-1</sup> ebenfalls, wenn keine Sulfinyl-Gruppen vorhanden sind, sondern lediglich Sulfid-Gruppen. Dies spricht dafür, dass diese Bande in **H2-GOMe<sub>100</sub>-Ox<sub>82</sub>** durch die Komplexbildung der nicht oxidierten Sulfid-Gruppen mit den Fe(III)-Ionen hervorgerufen wird. Wahrscheinlich handelt es sich bei der Bande um die Fe-S-Streckschwingung.<sup>[246]</sup>

Damit sind drei Varianten für die Chelatisierung der Eisen(III)-Ionen im **H2-GOMe<sub>100</sub>-Ox<sub>82</sub>**-Copolymer bezogen auf die beiden Seitengruppen denkbar. Im Allgemeinen ist die Bandenzuordnung von Metall-Sulfoxid- bzw. Metall-Carbonyl-Komplexen schwierig, weil im relevanten Wellenzahlenbereich von 500-265 cm<sup>-1</sup> diverse Schwingungen koppeln bzw. sich Banden von unkoordinierten Liganden und koordinierten Liganden überlagern.<sup>[246-248]</sup> Aufgrund dessen und der Komplexität des untersuchten Systems weisen die vorhandenen Daten auf Komplexbildung hin. Damit ist das angestrebte Ziel erreicht, die prinzipielle

Eignung des Polymers zur Koordination an Fe(III) darzustellen. Für eine genaue Strukturaufklärung sind komplementäre Messmethoden wie Röntgenbeugung erforderlich. Weiterhin lässt sich in schwingungsspektroskopischen Messungen die Zuordnung der Banden durch Einsetzen von Fe-Isotopen vereinfachen. Die Isotopenverschiebung ermöglicht es leichter zu erkennen, welche Banden durch die Koordination entstehen.<sup>[246]</sup>

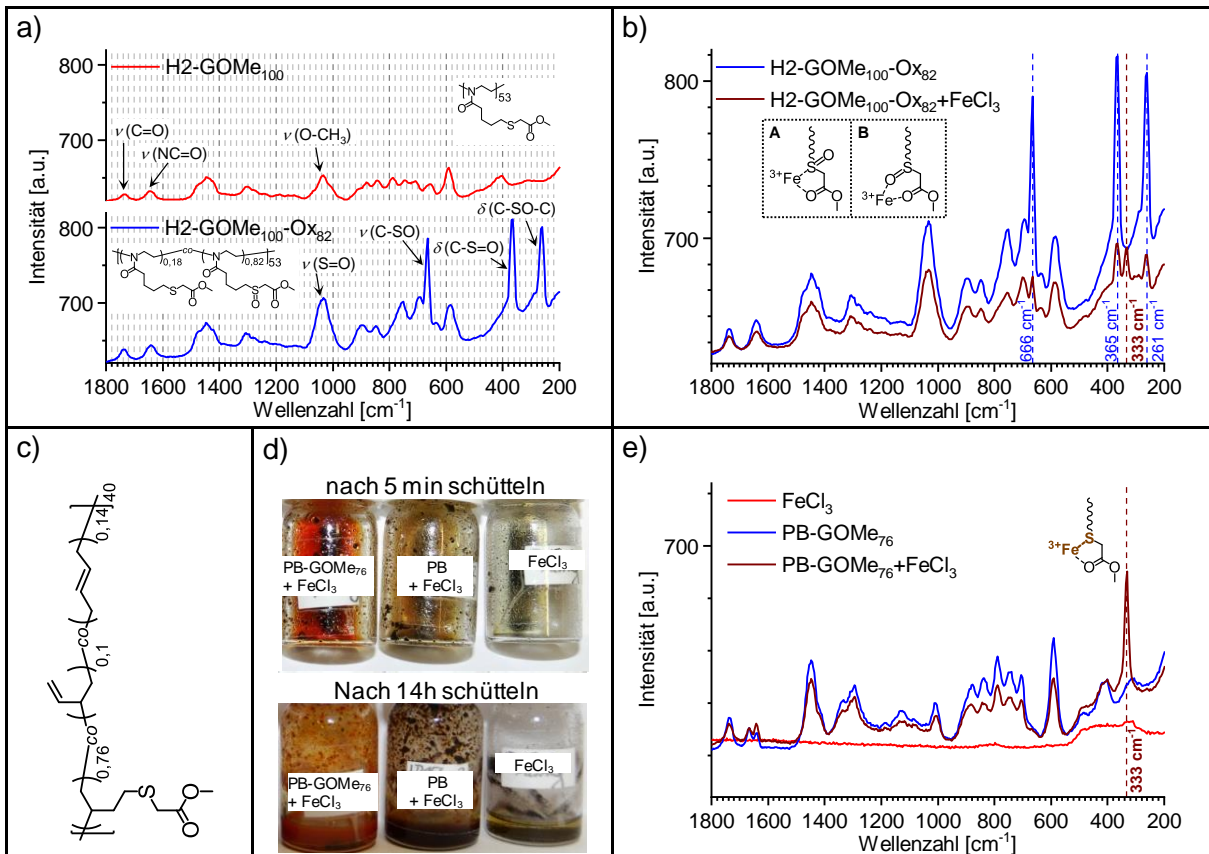


Abbildung 8.31: a) Raman-Spektren der reinen Polymere (PBOx funktionalisiert mit Methylthioglycolat (H2-GOME<sub>100</sub>) bzw. am Schwefel oxidiert (H2-GOME<sub>100</sub>-Ox<sub>82</sub>). Komplexierungsexperimente: b) Raman-Spektren; Einschub: denkbare Chelat-Komplexstrukturen. c) Struktur von Methylthioglycolat (GOME) modifiziertem Polybutadien. d) Proben in Chloroform nach unterschiedlichen Schüttelzeiten, c(Polymer) = 100 g/L, Polymer bzgl. Funktionalisierungseinheiten : FeCl<sub>3</sub> = 3:1. e) Vergleich Raman-Spektren reines Polymer, reines FeCl<sub>3</sub> zu getrockneter PB-GOME<sub>76</sub>+FeCl<sub>3</sub>-Mischung nach 14 h Schütteln; Einschub: vorgeschlagene Struktur der Komplexbildung.



### 8.10 Übersicht der wichtigsten Polymerstrukturen

#### Legende der wichtigsten Polymerstrukturen

Funktionalität wichtige Strukturen

**Boc-Cys** CC(C(=O)O)N(C)C(=O)OC(C)(C)C

**Cys** CC(C(=O)O)N(C)C(=O)O

**Amet** CCN

**P1-Cys<sub>21</sub>**

Präpolymer  
H = Homo  
P = Diblock  
T = Triblock

Funktionalisierungsgrad f  
bzgl. Doppelbindungen in mol%  
f = F · 100%

Erklärung der Polymer-ID

**Block A** **Block B**

**PBOx = Poly(2-(3-butenyl)-2-oxazolin)**  
Modifizierungseinheit  
Polymeranaloge Thiol-en Modifizierung  
Art und Grad der Funktionalisierung einstellbar

**PiPOx = Poly(2-isopropyl-2-oxazolin)**  
Organische Matrix-Einheit  
Wasserlöslich bei RT  
Thermoresponsiv  
Kristallisierbar

**Cys-PBOx**  
Klebeeinheit  
Bindeglied zwischen organischer und anorganischer Komponente

Name und Funktion der Einheiten im Polymer

Polymer-ID	Block A			Block B	Gesamt	Anteil iPOx [mol%]	Piktogramm
	m	BOx	Cys-BOx	iPOx			
		m-U	m-F	n			
P1		22	0		134	84	
P1-Cys <sub>21</sub>	22	17	5	112			
P1-Cys <sub>41</sub>		13	9				
P1-Cys <sub>87</sub>		3	19				
P2	12	12	0	105	117	90	
P2-Cys <sub>87</sub>		2	10				
T1	2x11	2x11	0	272	294	93	
T1-Cys <sub>73</sub>		2x3	2x8				

Wiederholeinheiten in den wichtigsten Polymeren

**Präpolymer: P1**

**Diblockcopolymer: P2-Cys<sub>87</sub>**

**Triblockcopolymer: T1-Cys<sub>73</sub>**

Beispiele



## 9 Literatur

- [1] P. Fratzl, *Journal of The Royal Society Interface* **2007**, *4*, 637.
- [2] G. M. Luz, J. F. Mano, *Composites Science and Technology* **2010**, *70*, 1777.
- [3] P. Ke, X.-N. Jiao, X.-H. Ge, W.-M. Xiao, B. Yu, *RSC Advances* **2014**, *4*, 39704.
- [4] M. A. Meyers, P.-Y. Chen, A. Y.-M. Lin, Y. Seki, *Progress in Materials Science* **2008**, *53*, 1.
- [5] Z. Liu, M. A. Meyers, Z. Zhang, R. O. Ritchie, *Progress in Materials Science* **2017**, *88*, 467.
- [6] A. R. Studart, R. Libanori, P. W. R. Beaumont, C. H. Zweben, *6.4 Bioinspired Composite Materials: Processing Strategies Across Length Scales*. Elsevier, Oxford, **2018**.
- [7] M. Eder, S. Amini, P. Fratzl, *Science* **2018**, *362*, 543.
- [8] J. F. V. Vincent, *Journal of Materials Research* **2008**, *23*, 3140.
- [9] U. G. K. Wegst, H. Bai, E. Saiz, A. P. Tomsia, R. O. Ritchie, *Nature Materials* **2014**, *14*, 23.
- [10] I. W. Hamley, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 1692.
- [11] G. M. Whitesides, *Small* **2005**, *1*, 172.
- [12] J. Aizenberg, P. Fratzl, *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 4398.
- [13] U. Tritzschler, H. Cölfen, *Bioinspiration & Biomimetics* **2016**, *11*, 035002.
- [14] I. Corni, T. J. Harvey, J. A. Wharton, K. R. Stokes, F. C. Walsh, R. J. K. Wood, *Bioinspiration & Biomimetics* **2012**, *7*, 031001.
- [15] U. Tritzschler, I. Zlotnikov, P. Zaslansky, B. Aichmayer, P. Fratzl, H. Schlaad, H. Cölfen, *Langmuir* **2013**, *29*, 11093.
- [16] U. Tritzschler, I. Zlotnikov, P. Zaslansky, P. Fratzl, H. Schlaad, H. Cölfen, *ACS Nano* **2014**, *8*, 5089.
- [17] U. Tritzschler, I. Zlotnikov, P. Keckeis, H. Schlaad, H. Cölfen, *Langmuir* **2014**, *30*, 13781.
- [18] H. Schlaad, R. Hoogenboom, *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, 1599.
- [19] C. Diehl, Dissertation, Universität Potsdam, **2009**.
- [20] S. Mori, H. Barth, *Size Exclusion Chromatography*. Springer Berlin Heidelberg, **1999**.
- [21] D. Held, GPC/SEC Troubleshooting PSS Compendium Volume 1. *Separation Science* **2018**.
- [22] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. Springer Berlin Heidelberg, **2014**.
- [23] W. Schärtl, *Light scattering from polymer solutions and nanoparticle dispersions* Springer Verlag, **2007**.
- [24] S. W. Provencher, *Computer Physics Communications* **1982**, *27*, 229.
- [25] R. Fokkink, Some information about the use of the After-ALV program. *Wageningen University & Research, Physical Chemistry and Soft Matter* **2014**.

- [26] J. Koetz, S. Kosmella, *Polyelectrolytes and Nanoparticles*. Springer Berlin Heidelberg, **2007**.
- [27] J. M. G. Cowie, V. Arrighi, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. 3rd edition, CRC Press, **2008**.
- [28] R. A. Vaia, W. Liu, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2002**, *40*, 1590.
- [29] B. Chen, J. R. G. Evans, H. C. Greenwell, P. Boulet, P. V. Coveney, A. A. Bowden, A. Whiting, *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 568.
- [30] R. A. Vaia, E. P. Giannelis, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8000.
- [31] G. H. Michler, *Electron Microscopy of Polymers*. Springer Berlin Heidelberg, **2008**.
- [32] K. Welter, *Chemie in unserer Zeit* **2017**, *51*, 366.
- [33] P. Fratzl, I. Burgert, H. S. Gupta, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 5575.
- [34] H. Schlaad, C. Diehl, A. Gress, M. Meyer, A. L. Demirel, Y. Nur, A. Bertin, *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, *31*, 511.
- [35] K. Aoi, M. Okada, *Progress in Polymer Science* **1996**, *21*, 151.
- [36] B. Verbraeken, K. Lava, R. Hoogenboom, The Chemistry of Poly(2-oxazoline)s. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley, **2018**.
- [37] M. Glassner, M. Vergaelen, R. Hoogenboom, *Polymer International* **2018**, *67*, 32.
- [38] A. Dworak, B. Trzebicka, W. Walach, 2-oxazolines, Polymerisation. In *Polymeric materials encyclopedia*, J. C. Salamone, Ed. CRC Press, **1996**.
- [39] O. Nuyken, G. Maier, A. Groß, H. Fischer, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1996**, *197*, 83.
- [40] K. P. Luef, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, F. Wiesbrock, *Advances in Polymer Science* **2016**, *274*, 183.
- [41] M. Sedláč, M. Antonietti, H. Cölfen, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, *199*, 247.
- [42] M. Sedláč, H. Cölfen, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2001**, *202*, 587.
- [43] H. Fischer, *Materials Science and Engineering C* **2003**, *23*, 763.
- [44] A. Gress, Dissertation, Universität Potsdam, **2008**.
- [45] M. Meyer, H. Schlaad, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3967.
- [46] H. Cölfen, Habilitation, Universität Potsdam, **2000**.
- [47] M. Zorn, M. N. Tahir, B. Bergmann, W. Tremel, C. Grigoriadis, G. Floudas, R. Zentel, *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, *31*, 1101.
- [48] J. Falkenhagen, H. Much, W. Stauf, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3687.
- [49] T. Hofe, *LaborPraxis* **2005**, *03*, 56.
- [50] F. Pooch, M. Sliepen, K. J. Svedström, A. Korpi, F. M. Winnik, H. Tenhu, *Polymer Chemistry* **2018**, *9*, 1848.
- [51] N. Oleszko-Torbus, A. Utrata-Wesołek, M. Bochenek, D. Lipowska-Kur, A. Dworak, W. Walach, *Polymer Chemistry* **2020**, *11*, 15.

- 
- [52] C. Tsitsilianis, Multisegmental Block/Graft Copolymers. In *Macromolecular Engineering*, K. Matyjaszewski, et al. Eds. Wiley, **2011**.
- [53] S. Kobayashi, H. Uyama, Y. Narita, J. Ishiyama, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3232.
- [54] J. C. Rueda, M. Asmad, V. Ruiz, H. Komber, S. Zschoche, B. Voit, *Designed Monomers and Polymers* **2015**, *18*, 761.
- [55] A. X. Swamikannu, G.-H. Hsiue, M. H. Litt, M. Balasubramanian, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1986**, *24*, 1455.
- [56] S. Zschoche, J. C. Rueda, M. Binner, H. Komber, A. Janke, D. Appelhans, B. Voit, *European Polymer Journal* **2017**, *88*, 623.
- [57] R. Hoogenboom, M. W. Fijten, G. Kickelbick, U. S. Schubert, *Beilstein J Org Chem* **2010**, *6*, 773.
- [58] F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, C. H. Abeln, U. S. Schubert, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 1895.
- [59] S. Förster, M. Antonietti, *Advanced Materials* **1998**, *10*, 195.
- [60] B. Guillerme, S. Monge, V. Lapinte, J.-J. Robin, *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, *33*, 1600.
- [61] E. Rossegger, V. Schenk, F. Wiesbrock, *Polymers* **2013**, *5*, 956.
- [62] K. Lava, B. Verbraeken, R. Hoogenboom, *European Polymer Journal* **2015**, *65*, 98.
- [63] J.-F. Lutz, H. Schlaad, *Polymer* **2008**, *49*, 817.
- [64] C. Barner-Kowollik, F. E. Du Prez, P. Espeel, C. J. Hawker, T. Junkers, H. Schlaad, W. Van Camp, *Angewandte Chemie* **2011**, *50*, 60.
- [65] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2004.
- [66] R. Luxenhofer, R. Jordan, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3509.
- [67] A. Gress, A. Völkel, H. Schlaad, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7928.
- [68] C. E. Hoyle, C. N. Bowman, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 1540.
- [69] T. Posner, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1905**, *38*, 646.
- [70] C. E. Hoyle, T. Y. Lee, T. Roper, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 5301.
- [71] N. ten Brummelhuis, H. Schlaad, Radical Thiol-X Click Chemistry. In *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, **2012**.
- [72] A. B. Lowe, *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 17.
- [73] A. B. Lowe, *Polymer Chemistry* **2014**, *5*, 4820.
- [74] K. Griesbaum, *Angewandte Chemie* **1970**, *82*, 276.
- [75] B. Holmberg, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1932**, *65*, 1349.
- [76] A. Matic, H. Schlaad, *Polymer International* **2018**, *67*, 500.
- [77] J. Justynska, Z. Hordyjewicz, H. Schlaad, *Polymer* **2005**, *46*, 12057.

- [78] R. L. A. David, J. A. Kornfield, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1151.
- [79] G. Kickelbick, Introduction to Hybrid Materials. In *Hybrid Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2007**.
- [80] A. Picker, L. Nicoleau, A. Nonat, C. Labbez, H. Cölfen, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 1135.
- [81] C. Diehl, H. Schlaad, *Macromolecular bioscience* **2009**, *9*, 157.
- [82] N. B. Cramer, J. P. Scott, C. N. Bowman, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5361.
- [83] N. B. Cramer, S. K. Reddy, M. Cole, C. Hoyle, C. N. Bowman, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 5817.
- [84] Y. Geng, D. E. Discher, J. Justynska, H. Schlaad, *Angewandte Chemie* **2006**, *45*, 7578.
- [85] N. ten Brummelhuis, C. Diehl, H. Schlaad, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9946.
- [86] R. E. Benesch, R. Benesch, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 5877.
- [87] J. Justynska, H. Schlaad, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 1478.
- [88] Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, *Aminosäuren* **2021**, <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-01-02084>
- [89] S. E. Kudaibergenov, *Polyampholytes: Synthesis, Characterization and Application*. Springer US, Boston, MA, **2002**.
- [90] P. Štěpánek, Data analysis in dynamic light scattering. In *Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications*, W. Brown ed., Oxford Science Publications, **1993**.
- [91] R. H. Müller, R. Nitzsche, B.-R. Paulke, *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, **1996**.
- [92] R. Obeid, E. Maltseva, A. F. Thünemann, F. Tanaka, F. M. Winnik, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2204.
- [93] Z. Hordyjewicz-Baran, Universität Potsdam, **2008**.
- [94] O. Casse, A. Shkilnyy, J. Linders, C. Mayer, D. Häussinger, A. Völkel, A. F. Thünemann, R. Dimova, H. Cölfen, W. Meier, H. Schlaad, A. Taubert, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4772.
- [95] T. Rudolph, M. v. d. Lühe, M. Hartlieb, S. Norsic, U. S. Schubert, C. Boisson, F. D'Agosto, F. H. Schacher, *ACS Nano* **2015**, *9*, 10085.
- [96] S. Cesana, J. Auernheimer, R. Jordan, H. Kessler, O. Nuyken, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, *207*, 183.
- [97] A. J. D. Magenau, J. W. Chan, C. E. Hoyle, R. F. Storey, *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 831.
- [98] N. Negrete-Herrera, J.-M. Letoffe, J.-L. Putaux, L. David, E. Bourgeat-Lami, *Langmuir* **2004**, *20*, 1564.
- [99] L. M. Daniel, R. L. Frost, H. Y. Zhu, *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *321*, 302.
- [100] K. Shikinaka, K. Aizawa, N. Fujii, Y. Osada, M. Tokita, J. Watanabe, K. Shigehara, *Langmuir* **2010**, *26*, 12493.
- [101] F. Schapman, J. P. Couvrecelle, C. Bunel, *Polymer* **1998**, *39*, 4955.
- [102] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fately, J. G. Grasselli, *The Handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules*. Academic Press, Boston, **1991**.

- [103] P.-Y. Chen, J. McKittrick, M. A. Meyers, *Progress in Materials Science* **2012**, *57*, 1492.
- [104] M. J. Harrington, A. Masic, N. Holten-Andersen, J. H. Waite, P. Fratzl, *Science* **2010**, *328*, 216.
- [105] N. Holten-Andersen, M. J. Harrington, H. Birkedal, B. P. Lee, P. B. Messersmith, K. Y. C. Lee, J. H. Waite, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2011**, *108*, 2651.
- [106] E. Boschmann, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1973**, *35*, 1025.
- [107] M. Calligaris, *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 351.
- [108] J. A. Davies, H. J. EmelÄ©us, A. G. Sharpe, The Coordination Chemistry of Sulfoxides with Transition Metals. In *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Academic Press, **1981**; Vol. 24.
- [109] V. Aseyev, H. Tenhu, F. Winnik, *Advances in Polymer Science* **2011**, *242*, 29.
- [110] A. S. Hoffman, *Artificial Organs* **1995**, *19*, 458.
- [111] Q. Zhang, C. Weber, U. S. Schubert, R. Hoogenboom, *Materials Horizons* **2017**, *4*, 109.
- [112] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*. 6. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2001**.
- [113] C. Weber, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Progress in Polymer Science* **2012**, *37*, 686.
- [114] W. Blokzijl, J. B. F. N. Engberts, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, *32*, 1545.
- [115] F. Meeussen, E. Nies, H. Berghmans, S. Verbrugghe, E. Goethals, F. Du Prez, *Polymer* **2000**, *41*, 8597.
- [116] R. Hoogenboom, H. Schlaad, *Polymer Chemistry* **2017**, *8*, 24.
- [117] H. Uyama, S. Kobayashi, *Chemistry Letters* **1992**, *21*, 1643.
- [118] J. Zhao, R. Hoogenboom, G. Van Assche, B. Van Mele, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6853.
- [119] S. Huber, N. Hutter, R. Jordan, *Colloid and Polymer Science* **2008**, *286*, 1653.
- [120] J.-S. Park, K. Kataoka, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3599.
- [121] M. Hruby, S. K. Filippov, J. Panek, M. Novakova, H. Mackova, J. Kucka, D. Vetvicka, K. Ulbrich, *Macromolecular Bioscience* **2010**, *10*, 916.
- [122] L. T. T. Trinh, H. M. L. Lambermont-Thijs, U. S. Schubert, R. Hoogenboom, A.-L. Kjöniksen, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4337.
- [123] S. Förster, T. Plantenberg, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 688.
- [124] H. P. C. V. Kuringen, J. Lenoir, E. Adriaens, J. Bender, B. G. D. Geest, R. Hoogenboom, *Macromolecular Bioscience* **2012**, *12*, 1114.
- [125] M. Meyer, Dissertation, Universität Potsdam, **2006**.
- [126] M. A. Boerman, H. L. Van der Laan, J. C. M. E. Bender, R. Hoogenboom, J. A. Jansen, S. C. Leeuwenburgh, J. C. M. Van Hest, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2016**, *54*, 1573.
- [127] N. Toncheva-Moncheva, E. Veleva-Kostadinova, C. Tsvetanov, D. Momekova, S. Rangelov, *Polymer* **2017**, *111*, 156.
- [128] H. M. L. Lambermont-Thijs, F. S. van der Woerd, A. Baumgaertel, L. Bonami, F. E. Du Prez, U. S. Schubert, R. Hoogenboom, *Macromolecules* **2010**, *43*, 927.

- [129] S. Huber, R. Jordan, *Colloid and Polymer Science* **2007**, 286, 395.
- [130] R. Obeid, J.-Y. Park, R. C. Advincula, F. M. Winnik, *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, 340, 142.
- [131] A. Bogomolova, C. Secker, J. Koetz, H. Schlaad, *Colloid and Polymer Science* **2017**, 1.
- [132] M. D. Lechner, *Journal of the Serbian Chemical Society* **2005**, 70, 361.
- [133] R. Obeid, F. Tanaka, F. M. Winnik, *Macromolecules* **2009**, 42, 5818.
- [134] X. Tang, W. Chen, L. Li, *Macromolecules* **2019**, 52, 3575.
- [135] M. Dröscher, *Chemie in unserer Zeit* **1976**, 10, 106.
- [136] L. Mandelkern, *Biophysical Chemistry* **2004**, 112, 109.
- [137] M. Litt, F. Rahl, L. G. Roldan, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* **1969**, 7, 463.
- [138] A. L. Demirel, M. Meyer, H. Schlaad, *Angewandte Chemie* **2007**, 46, 8622.
- [139] C. Diehl, P. Černoch, I. Zenke, H. Runge, R. Pitschke, J. Hartmann, B. Tiersch, H. Schlaad, *Soft Matter* **2010**, 6, 3784.
- [140] Y. Katsumoto, A. Tsuchiizu, X. Qiu, F. M. Winnik, *Macromolecules* **2012**, 45, 3531.
- [141] S. Sun, P. Wu, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, 17, 32232.
- [142] T. Özaltın, V. Aviyente, C. Atılgan, L. Demirel, *European Polymer Journal* **2016**, 88, 594.
- [143] N. Oleszko, A. Utrata-Wesolek, W. Walach, M. Libera, A. Hercog, U. Szeluga, M. Domanski, B. Trzebiecka, A. Dworak, *Macromolecules* **2015**, 48, 1852.
- [144] C. Diehl, H. Schlaad, *Chemistry – A European Journal* **2009**, 15, 11469.
- [145] C. Legros, M.-C. De Pauw-Gillet, K. C. Tam, D. Taton, S. Lecommandoux, *Soft Matter* **2015**, 11, 3354.
- [146] A. L. Demirel, P. Tatar Güner, B. Verbraeken, H. Schlaad, U. S. Schubert, R. Hoogenboom, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2016**, 54, 721.
- [147] A. J. Müller, M. L. Arnal, A. T. Lorenzo, Crystallization in Nano-Confined Polymeric Systems. In *Handbook of Polymer Crystallization*, **2013**.
- [148] E. F. J. Rettler, J. M. Kranenburg, H. M. L. Lambermont-Thijs, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2010**, 211, 2443.
- [149] C. Diehl, I. Dambowsky, R. Hoogenboom, H. Schlaad, *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, 32, 1753.
- [150] P. Fratzl, R. Weinkamer, *Progress in Materials Science* **2007**, 52, 1263.
- [151] H. D. Espinosa, J. E. Rim, F. Barthelat, M. J. Buehler, *Progress in Materials Science* **2009**, 54, 1059.
- [152] B. Aichmayer, P. Fratzl, *Physik Journal* **2010**, 9, 33.
- [153] B. L. Smith, T. E. Schaffer, M. Viani, J. B. Thompson, N. A. Frederick, J. Kindt, A. Belcher, G. D. Stucky, D. E. Morse, P. K. Hansma, *Nature* **1999**, 399, 761.
- [154] G. E. Fantner, T. Hassenkam, J. H. Kindt, J. C. Weaver, H. Birkedal, L. Pechenik, J. A. Cutroni, G. A. Cidade, G. D. Stucky, D. E. Morse, P. K. Hansma, *Nature materials* **2005**, 4, 612.



- 
- [155] W. J. Work, K. Horie, M. Hess, R. F. T. Stepto, *Pure and Applied Chemistry* **2004**, *76*, 1985.
- [156] H. Gao, B. Ji, I. L. Jager, E. Arzt, P. Fratzl, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2003**, *100*, 5597.
- [157] R. Lakes, *Nature* **1993**, *361*, 511.
- [158] J. Aizenberg, J. C. Weaver, M. S. Thanawala, V. C. Sundar, D. E. Morse, P. Fratzl, *Science* **2005**, *309*, 275.
- [159] J. D. Currey, *Science* **2005**, *309*, 253.
- [160] T. Wang, H. Cölfen, M. Antonietti, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 3246.
- [161] J. Buha, I. Djerdj, M. Niederberger, *Crystal Growth & Design* **2006**, *7*, 113.
- [162] N. Jongen, *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, *226*, 189.
- [163] J. Romann, V. Chevallier, A. Merlen, J.-C. Valmalette, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 5068.
- [164] M. Meyer, M. Antonietti, H. Schlaad, *Soft Matter* **2007**, *3*, 430.
- [165] H. Z. Cummins, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2007**, *353*, 3891.
- [166] BYK-Chemie GmbH, *Technical Information B-RI 21 Laponite® Performance Additives* **2014**, <https://www.byk.com/en/support/additives/downloads/technical-brochures.html>
- [167] B. Ruzicka, E. Zaccarelli, *Soft Matter* **2011**, *7*, 1268.
- [168] D. W. Thompson, J. T. Butterworth, *Journal of Colloid and Interface Science* **1992**, *151*, 236.
- [169] S. L. Tawari, D. L. Koch, C. Cohen, *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, *240*, 54.
- [170] N. Vigier, A. Decarreau, R. Millot, J. Carignan, S. Petit, C. France-Lanord, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2008**, *72*, 780.
- [171] H. A. Currie, S. V. Patwardhan, C. C. Perry, P. Roach, N. J. Shirtcliffe, Natural and Artificial Hybrid Biomaterials. In *Hybrid Materials*, G. Kickelbick ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [172] H. Fichtner-Schmittler, *Crystal Research and Technology* **1984**, *19*, 1225.
- [173] E. A. Bekturov, L. A. Bimendina, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **1997**, *37*, 501.
- [174] K. E. Geckeler, K. Volchek, *Environmental Science & Technology* **1996**, *30*, 725.
- [175] B. L. Rivas, E. D. Pereira, I. Moreno-Villoslada, *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 173.
- [176] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*. Dritte, korrigierte Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2001**.
- [177] M. Kaneko, E. Tsuchida, *Journal of Polymer Science, Part D: Macromolecular Reviews* **1981**, *16*, 397.
- [178] L. Beyer, J. Angulo Cornejo, *Koordinationschemie*. Vieweg+Teubner Verlag, **2012**.
- [179] L. H. Gade, *Koordinationschemie*. Wiley-VCH, **1998**.
- [180] B. Rivas, K. Geckeler, *Advances in Polymer Science* **1992**, *102*, 171.
- [181] M. A. Meyers, J. McKittrick, P.-Y. Chen, *Science* **2013**, *339*, 773.

- [182] R. M. Erb, R. Libanori, N. Rothfuchs, A. Studart, *Science* **2012**, *335*, 199.
- [183] A. Dundigalla, S. Lin-Gibson, V. Ferreira, M. M. Malwitz, G. Schmidt, *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, *26*, 143.
- [184] L. J. Bonderer, A. R. Studart, L. J. Gauckler, *Science* **2008**, *319*, 1069.
- [185] A. Walther, I. Bjurhager, J. M. Malho, J. Pere, J. Ruokolainen, L. A. Berglund, O. Ikkala, *Nano Letters* **2010**, *10*, 2742.
- [186] G.-K. Xu, W. Lu, X.-Q. Feng, S.-W. Yu, *Soft Matter* **2011**, *7*, 4828.
- [187] Y. Oaki, H. Imai, *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 1407.
- [188] Y. Oaki, H. Imai, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 6571.
- [189] R. Libanori, F. H. L. Münch, D. M. Montenegro, A. Studart, *Composites Science and Technology* **2012**, *72*, 435.
- [190] P. Podsiadlo, A. K. Kaushik, E. M. Arruda, A. M. Waas, B. S. Shim, J. Xu, H. Nandivada, B. G. Pumplín, J. Lahann, A. Ramamoorthy, N. A. Kotov, *Science* **2007**, *318*, 80.
- [191] P. T. Güner, A. Mikó, F. F. Schweinberger, A. L. Demirel, *Polymer Chemistry* **2012**, *3*, 322.
- [192] J. Móczó, B. Pukánszky, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2008**, *14*, 535.
- [193] G. Schmidt, M. M. Malwitz, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2003**, *8*, 103.
- [194] M. M. Malwitz, A. Dundigalla, V. Ferreira, P. D. Butler, M. C. Henk, G. Schmidt, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 2977.
- [195] R. Chen, C.-a. Wang, Y. Huang, H. Le, *Materials Science and Engineering C* **2008**, *28*, 218.
- [196] L. C. Soare, P. Bowen, J. Lemaitre, H. Hofmann, *J Phys Chem B* **2006**, *110*, 17763.
- [197] M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst, L. M. Liz-Marzán, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3591.
- [198] S. O. Lumsdon, E. W. Kaler, O. D. Velev, *Langmuir* **2004**, *20*, 2108.
- [199] D. R. Lide, ed., *"Dielectric Strength of insulating materials"*, in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 86th Edition (CDROM Version 2006), Taylor and Francis, Boca Raton, FL, **2006**.
- [200] H. Cölfen, M. Antonietti, *Mesocrystals and Nonclassical Crystallization*. Wiley-VCH, **2008**.
- [201] R. Q. Song, H. Cölfen, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 1301.
- [202] Y. Oaki, H. Imai, Recent advances in mesocrystals and their related structures. In *Nanoscience: Volume 1: Nanostructures through Chemistry*, P. O'Brien ed., The Royal Society of Chemistry, **2013**; Vol. 1.
- [203] J. D. Hartgerink, E. Beniash, S. I. Stupp, *Science* **2001**, *294*, 1684.
- [204] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 44.
- [205] M. Alexandre, P. Dubois, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2000**, *28*, 1.
- [206] S. Sinha Ray, M. Okamoto, *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 1539.
- [207] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides, *Progress in Polymer Science* **2008**, *33*, 1119.
- [208] N. Negrete-Herrera, J.-L. Putaux, L. David, E. Bourgeat-Lami, *Macromolecules* **2006**, *39*, 9177.

- 
- [209] T. Aubry, F. Bossard, M. Moan, *Langmuir* **2001**, *18*, 155.
- [210] N. Pawar, H. B. Bohidar, *Advances in Colloid and Interface Science* **2011**, *167*, 12.
- [211] W. Mächtle, L. Börger, *Analytical Ultracentrifugation of Polymers and Nanoparticles*. Springer Verlag, **2006**.
- [212] P. F. Luckham, S. Rossi, *Advances in Colloid and Interface Science* **1999**, *82*, 43.
- [213] C. Chassenieux, T. Nicolai, L. Benyahia, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2011**, *16*, 18.
- [214] S. Bhatia, J. Barker, A. Mourchid, *Langmuir* **2003**, *19*, 532.
- [215] Römpp Online Version 4.0, Thieme Verlag, *Trübungsmessung* **2019**, <http://www.roempp.com>
- [216] H. Jonassen, A.-L. Kjønksen, *Physical Review E* **2011**, *84*, 022401.
- [217] S. W. Provencher, *Computer Physics Communications* **1982**, *27*, 213.
- [218] T. N. Blanton, D. Majumdar, S. M. Melpolder, *Advances in X-ray Analysis* **2000**, *42*, 562.
- [219] N. Metatla, S. Palato, B. Commarieu, J. P. Claverie, A. Soldera, *Soft Matter* **2012**, *8*, 347.
- [220] S. Yariv, D. Ovadyahu, A. Nasser, U. Shuali, N. Lahav, *Thermochimica Acta* **1992**, *207*, 103.
- [221] J. R. Prado, S. Vyazovkin, *Thermochimica Acta* **2011**, *524*, 197.
- [222] C. G. Flores-Hernández, A. Colin-Cruz, C. Velasco-Santos, V. M. Castaño, A. Almendarez-Camarillo, I. Olivas-Armendariz, A. L. Martínez-Hernández, *Journal of Polymers and the Environment* **2017**.
- [223] F. Patat, J. Hartmann, *Angewandte Chemie* **1957**, *69*, 197.
- [224] J.-C. P. Gabriel, C. Sanchez, P. Davidson, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 11139.
- [225] B. J. Lemaire, P. Panine, J. C. P. Gabriel, P. Davidson, *Europhys. Lett.* **2002**, *59*, 55.
- [226] R. M. Lewis, H. Kuroda, *Solid State Ionics* **1989**, *32*, 373.
- [227] K. R. Miller, C. S. Prescott, T. L. Jacobs, N. L. Lassignal, *Journal of Ultrastructure Research* **1983**, *123*.
- [228] J. Kistler, E. Kellenberger, *Journal of Ultrastructure Research* **1977**, *59*, 70.
- [229] N. Negrete-Herrera, J.-L. Putaux, L. David, F. D. Haas, E. Bourgeat-Lami, *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28*, 1567.
- [230] I. Dambowsky, Diplomarbeit, Universität Potsdam, **2008**.
- [231] P. Schuck, *Biophysical Journal* **2000**, *78*, 1606.
- [232] H. Witte, W. Seeliger, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1974**, 996.
- [233] W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Thier, H. Hellmann, *Angewandte Chemie* **1966**, *78*, 913.
- [234] B. H. W. S. De Jong, R. G. C. Beerkens, P. A. van Nijnatten, Glass. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [235] Eppendorf®, *Eppendorf Multipipet Manual* **2012**, <http://www.eppendorf.de>

- [236] H. Cölfen, M. Antonietti, *Angewandte Chemie* **2005**, *44*, 5576.
- [237] S. Wohlrab, N. Pinna, M. Antonietti, H. Cölfen, *Chemistry* **2005**, *11*, 2903.
- [238] Y. Oaki, A. Kotachi, T. Miura, H. Imai, *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 1633.
- [239] L. Bergström, E. V. Sturm, G. Salazar-Alvarez, H. Cölfen, *Accounts of Chemical Research* **2015**, *48*, 1391.
- [240] G. Donnay, D. L. Pawson, *Science* **1969**, *166*, 1147.
- [241] M. Jehannin, A. Rao, H. Cölfen, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 10120.
- [242] E. V. Sturm, H. Cölfen, *Crystals* **2017**, *7*, 207.
- [243] W. D. Horrocks, F. A. Cotton, *Spectrochimica Acta* **1961**, *17*, 134.
- [244] M. T. Forel, M. Tranquille, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1970**, *26*, 1023.
- [245] G. Schwarzenbach, *Helvetica Chimica Acta* **1952**, *35*, 2344.
- [246] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 4th ed., Wiley, **1986**.
- [247] B. F. G. Johnson, R. A. Walton, *Spectrochimica Acta* **1966**, *22*, 1853.
- [248] M. Sandstrom, I. Persson, S. Ahrland, *Acta Chem Scand Ser A* **1978**, *32*, 607.

## Danksagung

Zuerst möchte ich meinem Betreuer Prof. Dr. Helmut Schlaad danken für sein Vertrauen, den Raum und die Zeit, die er mir gab, meinen Weg zu gehen und außerdem für die wertvollen Hinweise, die mich im Entstehungsprozess der Dissertation vieles lehrten und Neues entdecken ließen.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), die mir die Chance gab, am Schwerpunktprogramm 1420 “Biomimetic Materials Research: Functionality by Hierarchical Structuring of Materials” teilzunehmen sowie für die finanzielle Unterstützung. Zudem sei der Universität Potsdam für die finanzielle Unterstützung gedankt. Prof. Dr. Markus Antonietti danke ich dafür, dass er es mir ermöglichte in der Kolloidchemie-Abteilung des Max-Planck-Instituts für Kolloid- und Grenzflächenforschung meine praktischen Arbeiten auszuführen.

Meinem Mentor Prof. Dr. André Laschewsky danke ich für seine unermüdliche Gesprächsbereitschaft und das Teilen seines mannigfaltigen Wissens einschließlich philosophischer Exkurse sowie unentbehrlicher Hinweise im Schreibprozess.

Prof. Dr. Helmut Cölfen danke ich für die Vorschläge zu den anorganischen Partikeln und für wertvolle Gespräche über die Kompositherstellung. Dafür danke ich ebenfalls meinen Kooperationspartnern Dr. Barbara Aichmayer und Dr. Igor Zlotnikov.

Viele Menschen trugen dazu bei, aus dieser Arbeit das zu machen, was sie jetzt ist. Die tatkräftige Unterstützung, sei es im Labor bei diversen analytischen Messungen oder durch die Diskussion der Messergebnisse, war sehr hilfreich und ließ mich stetig hinzulernen, danke dafür:

Jessica Brandt (DSC, Synthese PBOx), Dr. Niels ten Brummelhuis, Dr. Anna Bogomolova, Dr. Peter Černoch und Remco Fokkink (DLS, DLS-Software), Dr. Christina Diehl (Synthese PiPOx, stat. Copolymere), Dr. Nico Fricke, Dr. Benjamin Klasczyk und Dr. Rumiana Dimova (Mikrofusionskammer), Dr. Peter Frübing und Werner Wirges (E-Feld, Spannungsgenerator), Marlies Gräwert (GPC), Prof. Dr. Matthew J. Harrington (Raman), Dr. Christoph Herfurth, Verena Jentzen, Jürgen Keden (DSC-Software), Olaf Niemeyer (NMR), Sylvia Pirok (Elementaranalyse), Carmen Remde und Heidemarie Zastrow (Zetapotentialmessungen),

Regina Rothe (ZnO), Heike Runge und Rona Pitschke (SEM), Irina Shekova (DSC), Dr. Clara Valverde-Serrano (Synthese iPOx), Dr. habil. Klaus Tauer (Zetapotential), Antje Völkel (AUZ), Dr. Christoph Wieland (GPC), Prof. Dr. Jiayin Yuan (TEM), Ingrid Zenke (XRD), Dr. Igor Zlotnikov (ESEM, SAXS)

Mein besonderer Dank aus vollem Herzen geht an Dr. Sarah M. Brosnan, Dan Brosnan, Dr. Irma Bürger, Falk Dambowsky, Dr. Peggy Heunemann, Claudia Kurtz, Dr. Michael Päch, Dr. Christiane Stage, Knut Steenwerth, Tan Ajahn Leif Sudhammo, Dr. Charlotte Vacogne, Dr. Esther Wanschura und Josephine Wartenberg für die vielen Gespräche und Gedankenanstöße, die mich ermutigten und für wertvolle Hinweise im Schreib- sowie Lernprozess.

Meinen ehemaligen und aktuellen Kollegen in all den Arbeitsgruppen, die mich aufnahmen, danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und den hilfreichen Austausch, der immer wieder neue Ideen und Blickwinkel hervorbrachte:

Dr. Niels ten Brummelhuis, Jessica Brandt, Dr. Peter Černoch, Dr. Christina Diehl, Dr. Florian Hermes, Dr. Kai-Steffen Krannig, Dr. Joshua Robinson, Dr. Clara Valverde-Serrano, Prof. Dr. Jiayin Yuan, Dr. Christine Lausser, Dr. Andreas Picker, Dr. Andreas Verch  
Dr. Felix Berendt, Dr. Anna Bogomolova, Dr. Sarah M. Brosnan, Dr. Tapas Debsharma, Dr. Afroditi Doriti, Dr. Shuangyan Hu, Scott Kilbride, Nils Lüdecke, Dr. Aleksandar Matic, Dr. Sebastian Noack, Sascha Prentzel, Dr. Christian Secker, Dr. Charlotte Vacogne

Für die kreativen Hinweise sowie die Cover-Gestaltung danke ich Johanna von Scheven. Für die technische Unterstützung danke ich Knut Steenwerth.

Ein großes liebes Dankeschön gilt meinen Freunden. Eure Begleitung, Zuversicht, Liebe, Freude und Unterstützung ließen meinen Weg bis hier hin zu einer wunderschönen und tiefen Entdeckungsreise werden.

Ein liebevolles Dankeschön aus tiefem Herzen kommt meinen Eltern zu. Mit Eurer Liebe und Geduld, Eurem Vertrauen und Einsatz habt Ihr das alles erst ermöglicht.

In der nun hinter mir liegenden bunten Zeit lernte ich vor allem eins:

Eine Dis ist eine Dis ist eine Dis☺

