

# **Einstufen-Synthese und Charakterisierung amphiphiler Sternpolymere als multifunktionale assoziative Verdicker**

## **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

Dipl.-Chem. **Christoph Herfurth**

geb. am 29. Mai 1983 in Leipzig

Potsdam, den 3. Juli 2012

Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:  
Namensnennung - Keine kommerzielle Nutzung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen  
3.0 Deutschland  
Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:  
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/de/>

Online veröffentlicht auf dem  
Publikationsserver der Universität Potsdam:  
URL <http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2012/6244/>  
URN [urn:nbn:de:kobv:517-opus-62446](http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus-62446)  
<http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus-62446>

# INHALTSVERZEICHNIS

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>I</b>   | <b>EINLEITUNG</b>   | <b>1</b>  |
| I.1        | Polymere Verdicker für Mikroemulsionen                                    | 1         |
| I.2        | Synthese assoziativer Telechele   | 3         |
| I.3        | Aufgabenstellung  | 4         |
| <b>II</b>  | <b>THEORETISCHER TEIL</b>   | <b>5</b>  |
| II.1.      | Sternpolymere als regelmäßig verzweigte Polymere                          | 5         |
| II.1.1     | Divergente Synthese von Sternpolymeren                                    | 6         |
| II.1.2     | Konvergente Synthese von Sternpolymeren                                   | 8         |
| II.1.3     | Zusammenfassung und Wahl der Methode für diese Arbeit                     | 10        |
| II.2       | Die RAFT-Methode zur Synthese von Sternpolymeren                          | 12        |
| II.2.1     | Der Kern als Z-Gruppe (Z-Gruppen-Ansatz)                                  | 14        |
| II.2.2     | Der Kern als R-Gruppe   | 15        |
| II.2.3     | Zusammenfassung und Wahl der Methode für die Arbeit                       | 18        |
| II.3       | Analytische Methoden zur Untersuchung der Polymere                        | 19        |
| II.3.1     | NMR-Spektroskopie   | 20        |
| II.3.2     | UV/Vis-Spektroskopie  | 21        |
| II.3.3     | Größenausschluss-Chromatographie (GPC)                                    | 23        |
| <b>III</b> | <b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>  | <b>27</b> |
| III.1      | Synthese der Kettenüberträger   | 27        |
| III.2      | Polymerisation von Oligo(ethylenglykol)methylether-acrylat                | 30        |
| III.3      | Polymerisation von <i>N,N</i> -Dimethylacrylamid                          | 37        |
| III.3.1    | Experimente zur Kinetik der Polymerisation                                | 37        |
| III.3.2    | Durchgeführte Polymerisationen von DMA und Charakterisierung der Polymere | 43        |
| III.3.3    | Verhalten der amphiphilen Stern-Polymere in wässriger Lösung              | 54        |
| III.3.4    | Verhalten von Polymer-modifizierten Mikroemulsionen                       | 57        |
| III.4      | Eintopf-Synthese von Block-Copolymeren                                    | 59        |
| III.4.1    | Einführung  | 59        |
| III.4.2    | Synthese von amphiphilen Block-Copolymeren                                | 60        |
| III.4.3    | Synthese von thermisch schaltbaren Block-Copolymeren                      | 64        |
| III.4.4    | Verhalten der thermisch schaltbaren Blockcopolymere in wässriger Lösung   | 68        |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>III.5 Zusammenfassung, Fazit und Ausblick .....</b>                                       | <b>69</b> |
| III.5.1 Zusammenfassung und Fazit .....  | 69        |
| III.5.2 Ausblick .....   | 71        |
| <br>   |           |
| <b>IV EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>   | <b>74</b> |
| <br>   |           |
| <b>IV.1 Verwendete Chemikalien .....</b>   | <b>74</b> |
| <br>   |           |
| <b>IV.2 Verwendete Messinstrumente.....</b>  | <b>75</b> |
| <br>   |           |
| <b>IV.3 Synthese der Kettenüberträger.....</b>   | <b>77</b> |
| IV.3.1 Allgemeine Vorgehensweise .....   | 77        |
| IV.3.2 1,4-Di(butylsulfanylthiocarbonylsulfanylmethyl)benzen (2C4-CTA) .....                 | 77        |
| IV.3.3 1,3,5-Tris(butylsulfanylthiocarbonylsulfanylmethyl)benzen (3C4-CTA).....              | 77        |
| IV.3.4 1,2,4,5-Tetrakis(butylsulfanylthiocarbonylsulfanylmethyl)benzen (4C4-CTA) .....       | 78        |
| IV.3.5 1,4-Di(dodecylsulfanylthiocarbonylsulfanylmethyl)benzen (2C12-CTA).....               | 78        |
| IV.3.6 1,3,5-Tris(dodecylsulfanylthiocarbonylsulfanylmethyl)benzen (3C12-CTA) .....          | 79        |
| IV.3.7 1,2,4,5-Tetrakis(dodecylsulfanylthiocarbonylsulfanylmethyl)benzen (4C12-CTA).....     | 79        |
| IV.3.8 1,4-Di(octadecylsulfanylthiocarbonylsulfanylmethyl)benzen (2C18-CTA) .....            | 80        |
| IV.3.9 1,3,5-Tris(octadecylsulfanylthiocarbonylsulfanylmethyl)benzen (3C18-CTA).....         | 80        |
| IV.3.10 1,2,4,5-Tetrakis(octadecylsulfanylthiocarbonylsulfanylmethyl)benzen (4C18-CTA) ..... | 80        |
| <br>   |           |
| <b>IV.4 RAFT-Polymerisation von Oligo(ethylenglykol)methylether-acrylat.....</b>             | <b>82</b> |
| <br>   |           |
| <b>IV.5 Polymerisation von <i>N,N</i>-Dimethylacrylamid.....</b>                             | <b>83</b> |
| <br>   |           |
| <b>IV.6 Kinetische Untersuchung der Polymerisation von DMA .....</b>                         | <b>83</b> |
| <br>   |           |
| <b>IV.7 Eintopf-Synthese von Block-Copolymeren .....</b>                                     | <b>84</b> |
| IV.7.1 Synthese von Poly( <i>N,N</i> -Dimethylacrylamid-block-Diethylacrylamid) .....        | 84        |
| IV.7.2 Synthese von Poly( <i>N,N</i> -Dimethylacrylamid-block-Ethylacrylat).....             | 85        |
| <br>   |           |
| <b>V LITERATURVERZEICHNIS.....</b>   | <b>86</b> |
| <br>   |           |
| <b>VI VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN UND VARIABLEN .....</b>                                    | <b>92</b> |
| <br>   |           |
| <b>VII VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN, SCHEMATA UND TABELLEN.....</b>                           | <b>93</b> |
| <br>   |           |
| <b>VII.1 Abbildungen .....</b>   | <b>93</b> |
| <br>   |           |
| <b>VII.2 Schemata.....</b>   | <b>95</b> |
| <br>   |           |
| <b>VII.3 Tabellen .....</b>  | <b>97</b> |

*Herrn Dr. Wolfgang Gebler gewidmet, der mich für die Polymerchemie begeisterte und meine ersten Schritte als Forscher begleitete.*

# Danksagung

Beim Anfertigen meiner Dissertation konnte ich auf die Hilfe und Unterstützung vieler Menschen bauen, denen ich hier meinen Dank aussprechen möchte.

Zuerst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. André Laschewsky. Er übertrug mir das reizvolle Thema der Dissertation, betreute die Arbeit in vielen persönlichen Gesprächen, förderte die Präsentation der Ergebnisse und war immer ansprechbar, um Hinweise zum Gelingen der Arbeit und zu meinem weiteren persönlichen und beruflichen Weg zu geben.

Diese Arbeit ist Teil eines Kooperationsprojekts mit der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie/Molekulare Materialwissenschaften der TU Berlin. Ich danke Paula Malo de Molina dafür, dass sie meine neuesten Polymere immer mit Begeisterung begrüßte, ihnen die schönsten Ecken Englands und Frankreichs zeigte, ihr Verhalten in wässriger Lösung und Mikroemulsion mit Akribie verfolgte und mir die Ergebnisse in vielen Diskussionen und einigen erfolgreichen Veröffentlichungen näherbrachte. Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Michael Gradzielski, der unsere Arbeit in vielen Diskussionen bereicherte.

Die Kooperation des Fraunhofer Instituts für Angewandte Polymerforschung (IAP) mit der Universität Potsdam ermöglichte es mir, meine Arbeiten am Fraunhofer IAP durchzuführen. Ich möchte mich stellvertretend bei Herrn Prof. Dr. Hans-Peter Fink dafür bedanken, dass ich die Labore, Büros und Einrichtungen des IAP für meine Arbeit nutzen konnte. Meinen Kollegen im FB 4 danke ich für die freundliche und konstruktive Arbeitsatmosphäre. Große moralische und fachliche Unterstützung erfuhr ich besonders durch Verena, Jörg, Michael, Christoph, René und Anne. Katja danke ich für viele Einblicke in die Welt nach der Dissertation sowie ihr und Antje für die offene Tür. Robert Suminski danke ich für die Hilfe bei den Experimenten zur Kinetik im Rahmen seiner Bachelor-Arbeit. Meinen Mit-Doktoranden Anna, Laura, Anne, Jens, Daniel, Sandor, Frank, Jan, Martin, Jonas und Robert danke ich für die lehrreichen und unterhaltsamen monatlichen Seminare sowie das angenehme kollegiale Klima.

Herrn Dr. Helmut Schlaad danke ich für die Bereitschaft, meine Arbeit als Zweitgutachter zu lesen und zu bewerten, sowie für fruchtbare Diskussionen zur GPC der Polymere. Bei Prof. Dr. Rudolf Zentel und bei Prof. Dr. Felix Schacher bedanke ich mich für die Bereitschaft, meine Arbeit als externe Gutachter zu lesen und zu bewerten

Bei der Analytik der Verbindungen und Polymere waren mir das Fachwissen und die Maßarbeit einiger Kollegen eine große Hilfe. Ich bedanke mich bei Dr. Christoph Wieland und Steffi

Stegmann für unzählige gemessene GPC-Proben mit ausführlicher Auswertung und Diskussion der Ergebnisse. Ebenso bedanke ich mich bei Dr. Helmut Schlaad und Marlies Gräwert (MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung) für zusätzliche GPC-Messungen und weiterführende Diskussion der Ergebnisse. Dem Arbeitskreis Analytische Chemie der Universität Potsdam (Prof. Kleinpeter) danke ich für NMR-Messungen (Dr. M. Heydenreich, A. Krtitschka) und Brigitte Hannemann (AK Organische Chemie, Prof. Linker) danke ich für die Elementaranalysen.

Meine Familie und meine Freunde brachten viel Geduld und Verständnis dafür auf, dass manchmal die Arbeit auch in der Freizeit Priorität haben musste. Dafür und für alle Unterstützung bin ich sehr dankbar. Ganz besonders danke ich Ina, mit deren Hilfe auch eine Zwei-Promotionen-Beziehung funktioniert.

# PUBLIKATIONSLISTE

Einige Ergebnisse dieser Arbeit sind in Form von Fachartikeln oder Postern publiziert worden:

## Fachartikel

- [1] P. Malo de Molina, **Christoph Herfurth**, A. Laschewsky, M. Gradzielski: *Multi-Bridging Polymers: Synthesis and Behavior in Aqueous Solution*; Prog. Colloid Polym. Sci. **2011**, 138, 67-72
- [2] **Christoph Herfurth**, P. Malo de Molina, C. Wieland, S. Rogers, M. Gradzielski, A. Laschewsky: *One-Step RAFT Synthesis of Well-Defined Amphiphilic Star Polymers and their Self-Assembly in Aqueous Solution*; Polym. Chem. **2012**, 3, 1606-1617
- [3] A. Laschewsky, **Christoph Herfurth**, A. Miasnikova, C. Wieland, E. Wischerhoff, M. Gradzielski, P. Malo de Molina, J. Weiss: *Stars and blocks: Tailoring polymeric rheology modifiers for aqueous media by controlled free radical polymerization*; Polym. Mater. Sci. Eng. **2012**, 107, in press
- [4] P. Malo de Molina, **Christoph Herfurth**, L. Noirez, A. Laschewsky, M. Gradzielski: *Structure and Dynamics of Hydrophobically Modified Star Polymers-Microemulsion Mixtures*; in preparation
- [5] **Christoph Herfurth**, P. Malo de Molina, C. Wieland, M. Gradzielski, A. Laschewsky: *One-step RAFT Polymerization Approaches to Amphiphilic Star Polymers: The Polymerization of Oligo(ethyleneglycol) acrylate (OEGA)*; in preparation

## Poster (Auswahl)

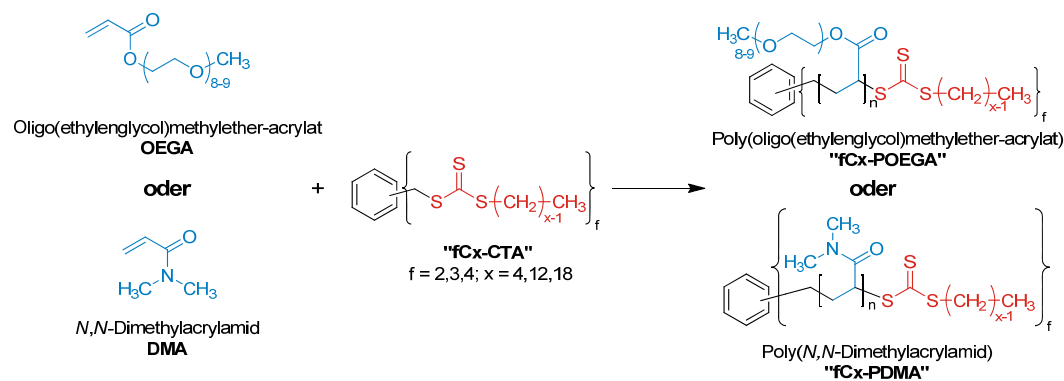
- (1) **Christoph Herfurth**, J. Kristen, K. Skrabania, C. Wieland, A. Laschewsky: *Synthesis and Characterisation of Amphiphilic Star Polymers*; 12<sup>th</sup> Dresden Polymer Discussion, 18.-21. April 2010, Meißen
- (2) A. Laschewsky, **Christoph Herfurth**, A. Miasnikova, C. Wieland: *Hydrogels Made of Polymeric Surfactants*; 57<sup>th</sup> SEPAWA Congress and 6<sup>th</sup> European Detergents Conference, 13.-15. Oktober 2010, Fulda; **1. Preis für das beste wissenschaftliche Poster** (mit Anna Miasnikova)
- (3) **Christoph Herfurth**, A. Laschewsky, K. Skrabania, C. Wieland, M. Gradzielski, P. Malo de Molina: *Synthesis and Characterisation of Amphiphilic Star Polymers*; POLYOR 2011, 06.-07. Juli 2011, Opole
- (4) **Christoph Herfurth**, P. Malo de Molina, C. Wieland, M. Gradzielski, A. Laschewsky: *Amphiphilic Star Polymers – One Step RAFT Synthesis and Properties in Aqueous Solution and Microemulsions*; 58<sup>th</sup> SEPAWA Congress and 7<sup>th</sup> European Detergents Conference, 12.-14. Oktober 2011, Fulda; **1. Preis für das beste wissenschaftliche Poster**
- (5) **Christoph Herfurth**, P. Malo de Molina, C. Wieland, M. Gradzielski, A. Laschewsky: *Liquid Soaps and Stars: An Everyday Combination?*; 4. Interdisziplinäres Doktorandensymposium der Potsdam Graduate School, 2. November 2011



# WISSENSCHAFTLICHE ZUSAMMENFASSUNG

Typische assoziative Verdicker für wässrige Systeme basieren auf linearen, doppelt hydrophob endmodifizierten Poly(ethylenglykolen) (PEGs). Diese Polymere aggregieren aufgrund ihrer Struktur in wässriger Lösung und bilden ein Netzwerk aus verbrückten Polymer-Mizellen. Dabei kann ein Polymer-Molekül maximal zwei Mizellen miteinander verbinden. Bisher ist unklar, wie die Anzahl der Endgruppen eines verzweigten, mehrfach hydrophob endmodifizierten hydrophilen Polymers die Struktur und Dynamik solcher Netzwerke beeinflusst. Die Synthese verzweigter Polymere auf PEG-Basis erfolgt mittels lebender ionischer Polymerisation und ist experimentell aufwändig. Das Einführen hydrophober Endgruppen erfordert zusätzliche Synthese-Schritte.

In dieser Arbeit wurden hydrophile Sternpolymere mit hydrophoben Endgruppen in einem Schritt hergestellt. Dazu wurde die Technik der radikalischen Polymerisation unter Kettenübertragung durch reversible Addition und anschließende Fragmentierung (*reversible addition-fragmentation chain transfer*, RAFT) genutzt. Die Synthese der Sternpolymere erfolgte von einem multifunktionalen Kern, der die R-Gruppe der RAFT-Kettenüberträger (*chain transfer agents*, CTAs) bildete. Die dazu benötigten CTAs wurden so konzipiert, dass mit ihrer Hilfe sowohl die Anzahl der Arme des Sternpolymers (von 2 bis 4), als auch die Länge der hydrophoben Endgruppe ( $C_4$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{18}$ ) variiert werden konnte. Der große Vorteil der RAFT-Polymerisation ist, dass sie viele polare Monomere für die Synthese der hydrophilen Arme des Sternpolymers toleriert. In dieser Arbeit wurden als Modell-Monomere Oligo(ethylenglykol)methylether-acrylat (OEGA) und *N,N*-Dimethylacrylamid (DMA) eingesetzt (siehe Schema 1). Beide Monomere bilden nicht-ionische hydrophile Polymere. Poly(OEGA) ist ein Kammpolymer, das auf PEG basiert. Poly(DMA) besitzt dagegen eine deutlich kompaktere Struktur.



**Schema 1.** Synthese der amphiphilen Sternpolymere mittels RAFT-Polymerisation von OEGA oder DMA.

Die erhaltenen amphiphilen Sternpolymere wurden umfassend molekular charakterisiert. Die Molmassen wurden mit verschiedenen GPC-Systemen bestimmt und der Grad der Endgruppenfunktionalisierung wurde mittels UV/Vis- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überprüft. Die Polymerisation von OEGA zeigt mit den CTAs einige Charakteristika der Polymerisation mit reversibler Deaktivierung (RDRP, auch „kontrollierte radikalische Polymerisation“), wird aber durch Kettenübertragung zum Monomer bzw. Polymer gestört. Diese Nebenreaktion ist auf die Struktur des Monomers als Oligoether zurückzuführen.

Bei allen untersuchten Polymerisationen von DMA mit den multifunktionalen CTAs steigt die Molmasse linear mit dem Umsatz. Die erhaltenen Polymere zeigen durchweg monomodale und enge Molmassenverteilungen ( $PDI \leq 1,2$ ). Die Molmassen lassen sich in einem weiten Bereich von 25 kg/mol bis 150 kg/mol einstellen und die Endgruppen der Polymere bleiben zu 90 % erhalten. Während die Polymerisation von DMA sowohl mit den di- als auch den trifunktionalen CTAs innerhalb von 3 h zu quantitativen Umsätzen verläuft, wird der quantitative Umsatz des Monomers bei der Polymerisation mit tetrafunktionalen CTAs erst nach 4 h erreicht. Diese Verzögerung ist auf eine Retardierung in der Anfangsphase der Polymerisation zurückzuführen, die sich aus der besonderen Struktur der tetrafunktionalen CTAs erklärt.

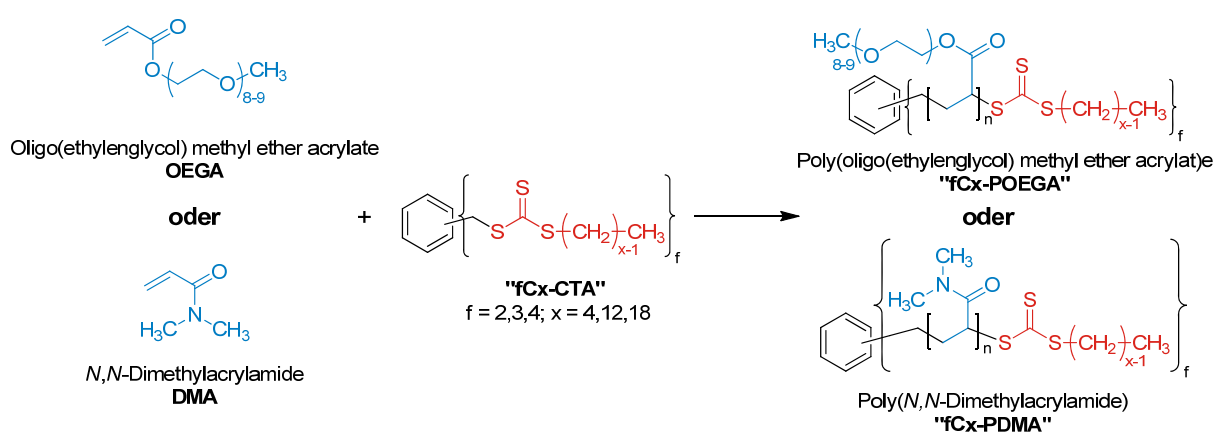
Auf dem System zur Polymerisation von DMA aufbauend ließen sich Gradienten-Block-Copolymere in Eintopfreaktionen herstellen. Dazu wurde nach Erreichen des quantitativen Umsatzes von DMA ein zweites Monomer zur Reaktionsmischung gegeben. Mit Ethylacrylat (EtA) wurden so lineare amphiphile symmetrische Triblock-Copolymere erhalten. Dabei wurde die Länge des hydrophoben Blocks durch unterschiedliche Mengen an EtA variiert. Mit *N,N*-Diethylacrylamid (DEA) wurden lineare symmetrische Triblock-Copolymere sowie 3-Arm Stern-Diblock-Copolymere hergestellt, die über einen thermisch schaltbaren zweiten Block verfügen. Bei diesen Polymeren lässt sich die Länge des hydrophoben Teils *in situ* durch Veränderung der Temperatur variieren.

Das Verhalten der amphiphilen Sternpolymere in wässriger Lösung und in Mikroemulsion wurde im Rahmen einer Kooperation an der TU Berlin mit Hilfe von Kleinwinkel-Neutronenstreuung (SANS), dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Rheologie untersucht. Die Polymere wirken durch Assoziation der hydrophoben Endgruppen als effektive Verdicker sowohl allein in wässriger Lösung als auch in Mikroemulsion. Die Struktur des gebildeten Netzwerks hängt dabei von der Konzentration des Polymers in der Lösung und der Länge der Endgruppe (Hydrophobie) ab. Die dynamischen Eigenschaften der Lösungen werden außerdem durch die Anzahl der Arme der Polymere bestimmt.

## SCIENTIFIC ABSTRACT

Typically, associative thickeners for aqueous system consist of linear, hydrophobically  $\alpha,\omega$ -end-capped poly(ethylene glycols) (PEGs). Owing to their structure, these polymers aggregate in aqueous solution, forming a network of bridged micelles. Thus, one polymer molecule can link not more than two micelles. Until now it is unclear whether the structure and dynamics of such networks are influenced by the number of end groups of a branched multiply hydrophobically end-capped hydrophilic polymers. Branched PEG-based polymers are synthesized using the laborious and limited techniques of living ionic polymerization. Introducing hydrophobic end groups demands a multiple-step process.

This work presents the one-step synthesis of hydrophilic star polymers with hydrophobic end groups, using reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. This radical polymerization method is easy to use and tolerates a large number of polar monomers for the synthesis of the hydrophilic arms of the star polymers. The arms of the polymer were grown from a multifunctional core that formed the R-group of the chain transfer agents (CTAs). The CTAs were tailored to be able to vary the number of arms of the star polymers from 2 to 4 and to vary the length (and therefore the hydrophobicity) of the end groups ( $C_4$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{18}$ ). Two different polar monomers were used as model monomers: Oligo(ethylene glycol)methyl ether acrylate (OEGA) and *N,N*-Dimethylacrylamide (DMA) (see Scheme 1). Both monomers yield non-ionic hydrophilic polymers. While poly(OEGA) is a comb polymer based on PEG, poly(DMA) exhibits a more compact structure.



**Scheme 1.** Synthesis of amphiphilic star polymers via RAFT polymerization of OEGA or DMA.

The amphiphilic star polymers were characterized extensively. The molar masses were determined using GPC in various solvents and the degree of end functionalisation was monitored using  $^1\text{H}$  NMR and UV/Vis spectroscopy. The polymerization of OEGA shows some of the

expected characteristics of reversible deactivation radical polymerization (RDRP). However, chain transfer to monomer and polymer is a prominent side reaction, limiting the use of this monomer for the fabrication of well-defined material. This reaction can be attributed to the structure of the monomer being an oligoether.

For all examined polymerizations of DMA with the multifunctional CTAs the molar mass increased linearly with conversion. The molar mass distributions were monomodal and narrow ( $PDI \leq 1.2$ ). Expected values were reached for molar masses from 25 to 150 kg/mol and the end group functionality was about 90 % in all cases. While the polymerization of DMA using di- and trifunctional CTAs proceeded to quantitative conversion within 3 h, an initial retardation period of about 60 min was observed for the polymerization using tetrafunctional CTAs. This retardation was attributed to the peculiar molecular structure of these CTAs.

Owing to the well-controlled features of the polymerization of DMA using the multifunctional CTAs, this system was used to obtain tapered block copolymers in a one-pot process. These structures were achieved by adding a second monomer to the reaction mixture after the quantitative conversion of DMA. Using ethyl acrylate (EtA), linear amphiphilic symmetrical triblock copolymers were synthesized. The length of the hydrophobic block was tailored by the addition of varying amounts of EtA. With *N,N*-Diethylacrylamide as a second monomer, linear symmetric triblock copolymers as well as 3-arm star diblock copolymers were obtained that contain a thermosensitive block. Altering the temperature of aqueous solutions of these polymers varies the length of the hydrophobic block *in situ*.

At the TU Berlin, the behavior of the polymers was studied in aqueous solution as well as in microemulsion. The solutions were characterized by small angle neutron scattering (SANS), dynamic light scattering (DLS) and rheology. The end groups of the polymers aggregate, making the polymers efficient thickeners both in aqueous solution and in microemulsion. The structure of the formed network depends on the concentration of the polymer in solution and on the length of the end group. The dynamic properties of the solutions are governed additionally by the number of arms.

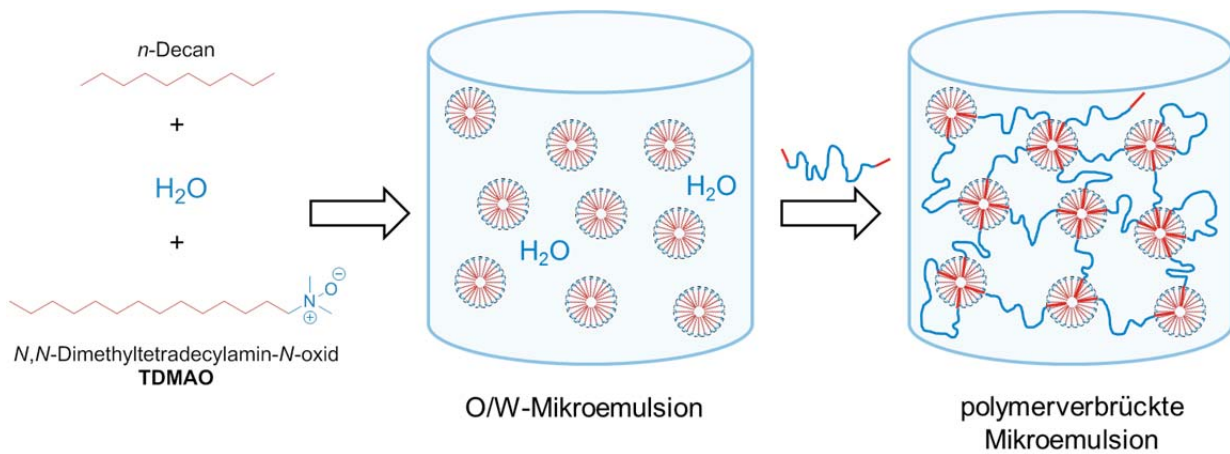
# I EINLEITUNG

## I.1 Polymere Verdicker für Mikroemulsionen

Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabile, isotrope Mischungen aus Öl, Wasser und einem Tensid, die eine geringe Viskosität aufweisen. Um die Stabilität zu gewährleisten, wird oft zusätzlich ein Co-Tensid eingesetzt.<sup>1-4</sup> Es existieren sowohl Mikroemulsionen von Öl in Wasser (O/W), von Wasser in Öl (W/O) als auch bikontinuierliche Mikroemulsionen. Die emulgierte Phase befindet sich dabei in kleinen Tröpfchen, gequollene Mizellen genannt, die von einer Grenzschicht aus amphiphilen Tensid-Molekülen umgeben sind. Die Größe der gequollenen Mizellen liegt typischerweise zwischen 10 nm und 200 nm und damit weit unterhalb der kleinsten Wellenlänge des sichtbaren Spektrums ( $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ ). Daher erscheinen Mikroemulsionen dem menschlichen Auge transparent.

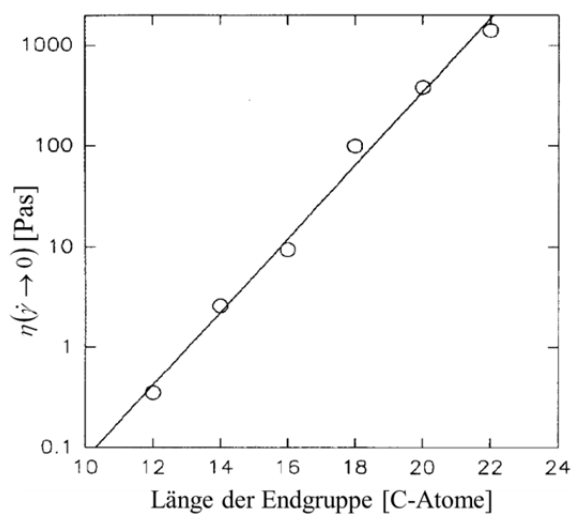
Mikroemulsionen finden weitverbreitete Anwendung. Eine große Rolle spielen Mikroemulsionen bei der tertiären Förderung von Erdöl, wobei ihre geringe Viskosität hilft, Öl aus festen Erdölschichten zu mobilisieren.<sup>5</sup> Die Mizellen der Mikroemulsionen eignen sich auch als Nano-Reaktoren für chemische Reaktionen<sup>6</sup> wie z.B. radikalische Polymerisationen.<sup>7</sup> Die Vorteile liegen zum einen darin, dass die Reaktanden (im Fall einer Polymerisation also die Monomere) in den Mizellen lokal hoch konzentriert vorliegen und entsprechend schnell miteinander reagieren. Das System kann so eingestellt werden, dass pro Mizelle nur ein aktives Radikal existiert, so dass Abbruchreaktionen mit anderen Radikalen weitgehend unterdrückt werden.<sup>8</sup> Zum anderen bleibt die Viskosität der Mischung auch mit zunehmendem Polymer-Anteil konstant niedrig, so dass die entstehende Reaktionswärme effektiv abtransportiert werden kann.<sup>9</sup>

In Reinigungs- und Kosmetikprodukten werden Mikroemulsionen eingesetzt, um z.B. pflegende Öle makroskopisch homogen in eine wässrige Phase zu bringen. Gerade bei kosmetischen Produkten ist die geringe Viskosität der Mikroemulsion jedoch eher unerwünscht. Zum einen lässt sich eine höher viskose Flüssigkeit leichter applizieren, zum anderen wirken dickere Flüssigkeiten wertiger. Daher beinhalten Formulierungen für Flüssigseifen oder Shampoos Polymere, die aufgrund ihrer Struktur Mizellen verbinden und so die Viskosität des Systems erhöhen (siehe Schema I.1).



**Schema I.1.** Beispiel einer Mikroemulsion von n-Decan in Wasser mit TDMAO als Tensid und Mechanismus der Verbrückung mit  $\alpha,\omega$ -hydrophob endmodifizierten hydrophilen Polymeren.

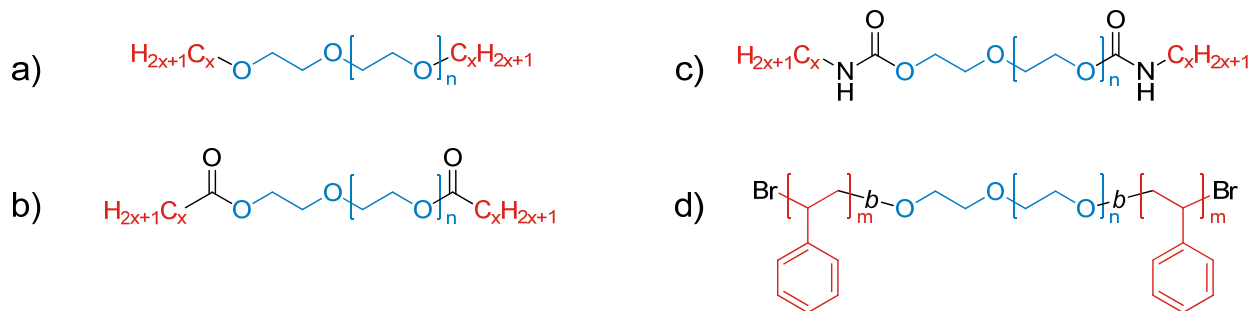
Typische polymere Verdicker sind lineare hydrophile Polymere, die an beiden Enden hydrophobe Endgruppen oder kurze hydrophobe Blockpolymere tragen.<sup>10-17</sup> Die hydrophoben Endgruppen dieser Polymere assoziieren in wässriger Lösung, so dass sich ein Netzwerk aus miteinander verknüpften Mizellen bildet.<sup>10,11,13-15,18-28</sup> Daher werden sie auch als assoziative Telechele bezeichnet. Neben der Molmasse des hydrophilen Polymers bestimmt die Länge der hydrophoben Endgruppen die dynamischen Eigenschaften des Netzwerks und damit die Viskosität der Lösung maßgeblich (vgl. Abbildung I.1). In einer Mikroemulsion werden die hydrophoben Reste so in die Mizellen eingebaut, dass ein Polymer-Molekül maximal zwei Mizellen miteinander vernetzen kann (siehe Schema I.1).<sup>12-16,24,29-33</sup> Daneben ist es auch denkbar, dass sich beide Endgruppen eines Polymer-Moleküls in dieselbe Mizelle einlagern (*loop*) oder dass eine Endgruppe frei in der Lösung vorliegt (*dangling end*).



**Abbildung I.1.** Effekt der Länge der Endgruppe von assoziativen Telechelern auf die Viskosität  $\eta$  bei Scherrate  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  ihrer 2 Gew.-%igen wässrigen Lösung. Reprinted with permission from Annable et al., *J. Rheol.* **1993**, 37, 695.<sup>10</sup> Copyright 1993, The Society of Rheology.

## I.2 Synthese assoziativer Telechele

Als hydrophiles Polymer hat sich Poly(ethylenglykol) (PEG) etabliert, an das lange  $n$ -Alkyl-Reste als Ether, Ester oder Urethan gebunden werden (siehe Abbildung I.2). Das PEG wird in einer ionischen ringöffnenden Polymerisation aus Ethylenoxid hergestellt und in einem zweiten Schritt mit hydrophoben Resten funktionalisiert. Ein derartiges industrielles Produkt wird z.B. unter dem Namen REWOPAL® 6000 (ein PEG- $\alpha,\omega$ -distearylester) als assoziativer Verdicker für Shampoos eingesetzt.



**Abbildung I.2.** Ausgewählte Strukturen typischer assoziativer Telechele auf PEG-Basis. **a)** PEG- $\alpha,\omega$ -di- $n$ -alkylether; **b)** PEG- $\alpha,\omega$ -di- $n$ -alkylester; **c)** PEG- $\alpha,\omega$ -di- $n$ -alkylurethan ("HEUR"); **d)** BAB-Triblock-Copolymer mit PEG-Mittelblock.

Klassische lineare assoziative Verdicker verbinden also maximal zwei Mizellen. Dagegen sollten verzweigte hydrophile Polymere mit mehr als zwei hydrophoben Endgruppen auch mehr als zwei Mizellen verbinden können. Daraus ergäbe sich dann eventuell ein vergleichbar starker Verdickungseffekt bei geringerer Polymerkonzentration. Bisher gibt es allerdings wenige Untersuchungen zum Verhalten verzweigter amphiphiler Polymere in Lösung bzw. Mikroemulsion.<sup>13,14,34,35</sup> Weiterhin ist unklar, ob und inwieweit die Anzahl der Verzweigungen die Struktur und das dynamische Verhalten der Mikroemulsionen beeinflusst.

Darüberhinaus ist die Synthese solcher Verdicker auf klassischer PEG-Basis aufwendig. PEG wird durch lebende ionische Polymerisation von gasförmigem Ethylenoxid hergestellt, die hohen experimentellen und apparativen Aufwand erfordert. Sollen die Polymere hydrophobe Endgruppen tragen, werden mehrere Syntheseschritte notwendig. Im Gegensatz dazu ist die radikalische Polymerisation robust, tolerant gegenüber vielen funktionalen Monomeren und praktisch einfach umzusetzen. Die radikalische Polymerisation mit reversibler Deaktivierung (*reversible deactivation radical polymerization*, RDRP) vereinigt die Vorteile einer radikalischen Polymerisation mit der Kontrolle über Architektur, Molmasse und Endgruppen eines Polymers, wie sie die lebende ionische Polymerisation ermöglicht.

### **I.3 Aufgabenstellung**

Das Ziel dieser Arbeit war es, eine einfache und zuverlässige Methode zu entwickeln, um verzweigte hydrophile Polymere herzustellen und dabei eine definierte Zahl hydrophober Gruppen an den Enden der hydrophilen Polymere einzuführen. Dazu sollte die radikalische Polymerisation genutzt werden, da sie eine Vielzahl polarer Monomere toleriert. Wichtig ist dabei, dass die Geometrie der Polymere sowie die Anzahl der Endgruppen genau bekannt sind. Nur dann können aus ermittelten Daten zum Verhalten der Polymere in wässriger Lösung und Mikroemulsion Schlüsse auf Struktur-Eigenschaftsbeziehungen gezogen werden. Daher sollten im Rahmen dieser Arbeit Polymere nicht nur synthetisiert, sondern auch möglichst umfassend molekular charakterisiert werden.



## II THEORETISCHER TEIL

### II.1 Sternpolymere als regelmäßig verzweigte Polymere

Die Familie der verzweigten Polymere hat eine lange Geschichte und entsprechend viele verschiedene Mitglieder (siehe Abbildung II.1).<sup>36-45</sup> Hier sollen nur die vorgestellt werden, die aufgrund ihrer Struktur als multifunktionale polymere Verdicker in Frage kommen. Das Kriterium für die Auswahl ist dabei, dass die Anzahl und Position der Endgruppen kontrolliert werden können.

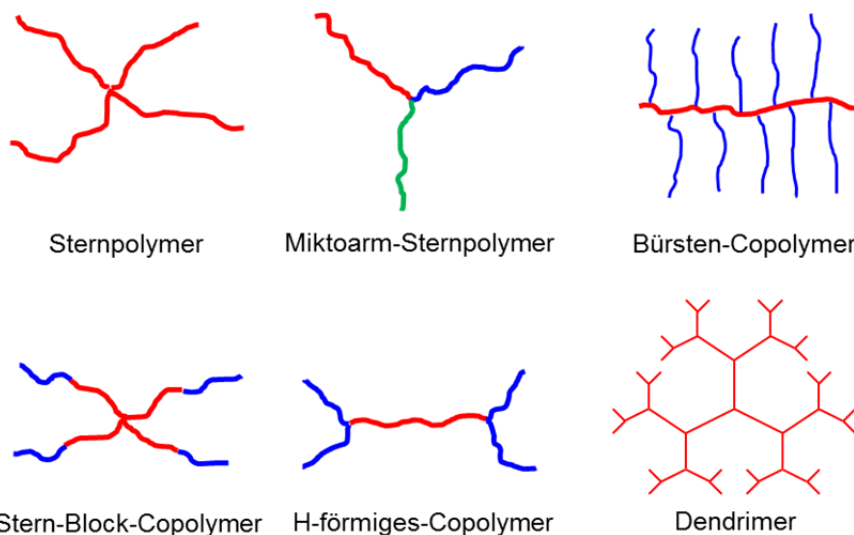
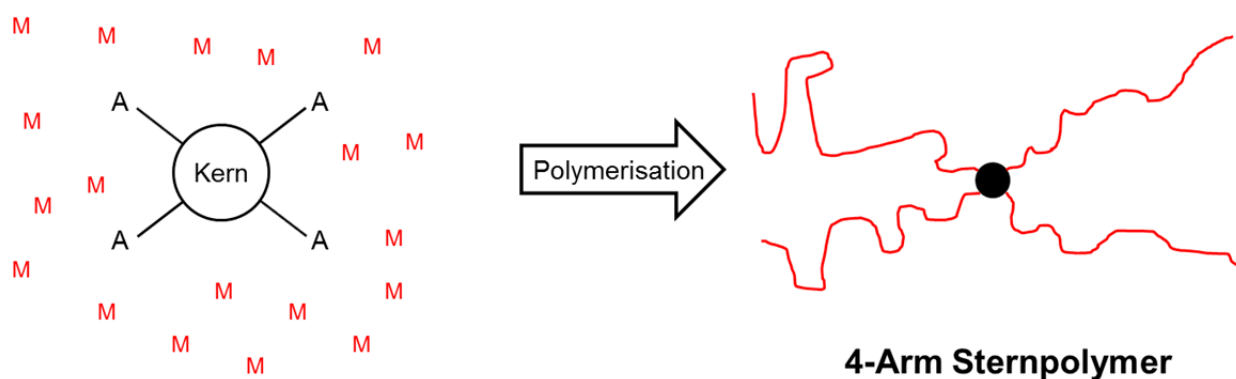


Abbildung II.1. Auswahl verzweigter Polymerstrukturen

Wenn alle Verzweigungen eines Polymer-Moleküls in einem Kern liegen, spricht man von Sternpolymeren.<sup>46-51</sup> Dabei können die Arme des Sternpolymers aus Homo- oder Copolymeren bestehen. Wenn die Verzweigungen eines Polymer-Moleküls an einer Hauptkette liegen, so bezeichnet man dieses Polymer als Kamm- oder Bürstenpolymer. Ein Dendrimer verzweigt sich von innen nach außen immer mehr, wobei der Grad der Verzweigung konstant bleibt und die Anzahl der Endgruppen exponentiell steigt.<sup>52</sup> Dendrimere sind ein Sonderfall der Polymere, da sich dank ihres schrittweisen Aufbaus im Idealfall sowohl die Molmasse als auch die Anzahl der Endgruppen exakt definieren lassen. Um einen hohen Grad an Definition zu erreichen, müssen allerdings aufwendige Synthese- und Reinigungsprotokolle eingehalten werden. Die Ausbeute an perfekten Dendrimer-Molekülen sinkt mit jedem Schritt.

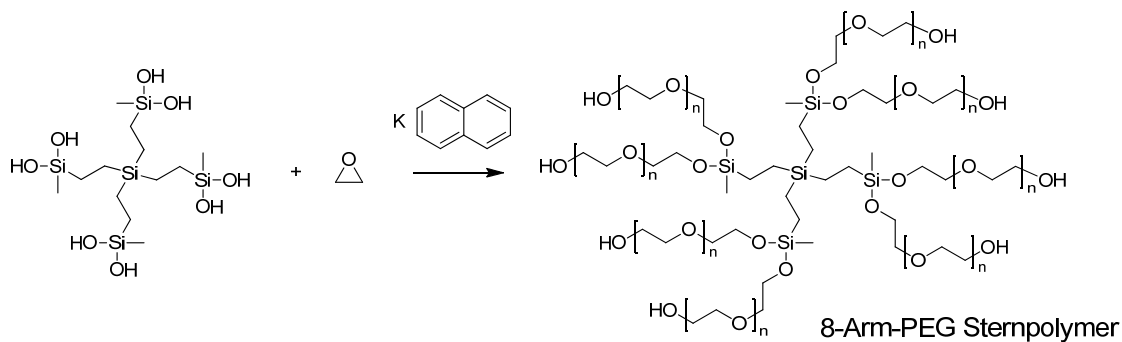
Von allen vorgestellten Polymer-Architekturen ergeben Sternpolymere den besten Kompromiss aus guter Kontrolle über die Anzahl der Endgruppen und überschaubarem synthetischen Aufwand. Generell sind zwei Wege zu Sternpolymeren bekannt: die divergente Synthese vom Kern aus (*core first*, siehe Schema II.1) und die konvergente Synthese, wobei zunächst die Arme hergestellt und in einem zweiten Schritt mit oder zu einem Kern verbunden werden (*arm first*, siehe Schema II.3). Für möglichst gut definierte Sternpolymere kommen als Polymerisationsmethoden vor allem „lebende“ Polymerisationstechniken in Frage, speziell die der ionischen oder ringöffnenden Polymerisation, bzw. der radikalischen Polymerisation mit reversibler Deaktivierung (*reversible deactivation radical polymerization*, RDRP). Diese Techniken erlauben es, die Architektur des Polymers vorzugeben und definiert Endgruppen einzuführen.<sup>48,53</sup>

### II.1.1 Divergente Synthese von Sternpolymeren



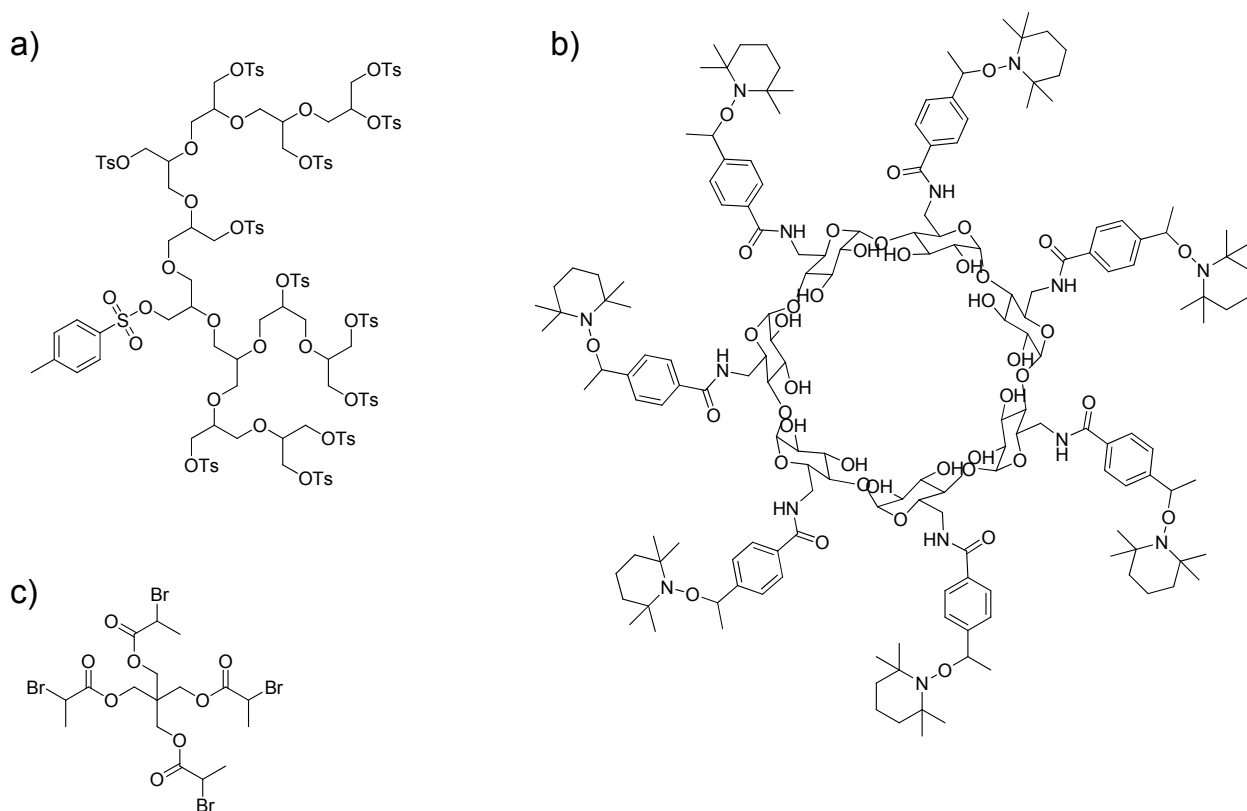
**Schema II.1.** Divergente („*core first*“) Synthese von Sternpolymeren. A = initiiierende Einheit; M = Monomer.

Bei der divergenten Synthese von Sternpolymeren wird zunächst ein Kern mit mehreren Initiator-Gruppen synthetisiert. Je nach angewandeter Polymerisationsmethode sind das z.B. deprotonierte Hydroxid-Gruppen für eine anionische Polymerisation<sup>53,54</sup> (Schema II.2), z.B. Tosylat-<sup>55</sup> bzw. Triflat-Gruppen<sup>56</sup> oder Bromide<sup>57</sup> für eine kationische Polymerisation, Halogenide für die ATRP<sup>58,59</sup> (siehe Abbildung II.2) oder Thiocarbonyl-Gruppen für die RAFT-Polymerisation<sup>40</sup> (siehe II.2). Durch die Anzahl der funktionellen Gruppen ist die Anzahl der Arme des zukünftigen Sternpolymers vorherbestimmt. Als multifunktionale Kerne dienen z.B. Pentaerythrit-Derivate,<sup>55,56,60</sup> Cyclodextrine,<sup>61,62</sup> polyhedrale oligomere Silsesquioxane (POSS)<sup>63</sup> oder Dendrimere.<sup>54,59,64,65</sup>



**Schema II.2.** Divergente Synthese eines 8-Arm-PEG Sternpolymers mittels lebender anionischer Polymerisation.<sup>54</sup>

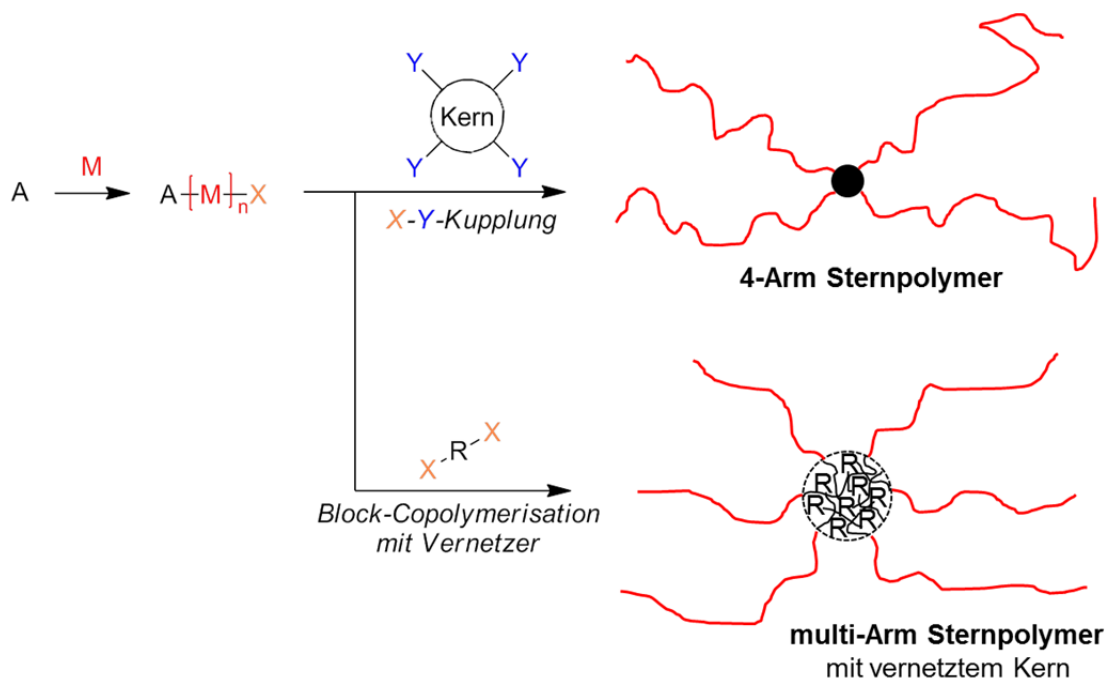
Wichtig für die erfolgreiche divergente Synthese von Sternpolymeren ist, dass alle Initiator-Gruppen die Polymerisation auch tatsächlich effektiv initiieren.<sup>66</sup> Wenn die Polymerisation radikalisch verläuft, können Stern-Stern-Kupplungen als Nebenreaktion auftreten. Wird eine ionische Polymerisation gewählt, kann es zum Abbruch der wachsenden Arme durch Verunreinigungen kommen. Die Synthese der multifunktionalen Initiatoren ist meistens aufwendig und limitiert die Anwendung der Methode.



**Abbildung II.2.** Ausgewählte Beispiele multifunktionaler Initiatoren. a) verzweigtes Polyglycidol mit Tosylat-Gruppen für die kationische Polymerisation von 2-Oxazolin,<sup>55</sup> b) 7-Arm NMP-Initiator auf  $\beta$ -Cyclodextrin-Basis für die Polymerisation von Styren,<sup>62</sup> c) 4-Arm ATRP-Initiator auf Pentaerythrit-Basis.<sup>67,68</sup>

Um ihre aufwendige Synthese zu umgehen, wurden multifunktionale Initiatoren vielfach *in situ* erzeugt. Die lebende anionische Polymerisation von Divinylbenzen (DVB) unter stark verdünnten Bedingungen ergibt z.B. ein Mikrogel<sup>69,70</sup> mit mehreren Initiator-Gruppen für die Polymerisation von Styren,<sup>71,72</sup> *tert*-Butylacrylat und Ethylenoxid<sup>73</sup> sowie zur Synthese von Stern-Blockcopolymeren aus Styren und Ethylenoxid<sup>71</sup> oder aus Styren und *tert*-Butylacrylat.<sup>72</sup> Mit diesem Ansatz wird allerdings keine präzise Anzahl an Armen des Polymers erreicht. Üblicherweise zeigen so hergestellte Stern-Polymere multimodale Molmassenverteilungen. Diese Methode eignet sich also nicht für die für diese Arbeit angestrebte Kontrolle über die Anzahl und Position der Endgruppen.

### II.1.2 Konvergente Synthese von Sternpolymeren

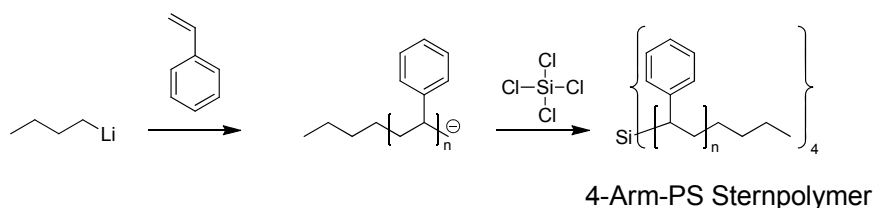


**Schema II.3.** Konvergente ("arm first") Synthese von Sternpolymeren. X = mit Y reagierende bzw. polymerisierbare Endgruppe;

Bei der konvergenten Synthese von Sternpolymeren werden zunächst die Arme als lineare Polymere mit einer funktionalen Endgruppe synthetisiert. Auch dabei werden lebende anionische und kationische Polymerisation sowie radikalische Polymerisation mit reversibler Deaktivierung (RDRP) genutzt. Polymere, die mit Hilfe dieser Methoden synthetisiert werden, weisen annähernd gleiche Molmassen auf. Außerdem lassen sich definiert Endgruppen einführen. Diese Endgruppen werden entweder an einen multifunktionalen Kern gekoppelt, oder es wird in einem zweiten Polymerisationsschritt ein Vernetzer wie Divinylbenzen (DVB) eingesetzt, um einen quervernetzten Kern zu erhalten. Die Kupplungs-Reaktion mit einem multifunktionalen Kern

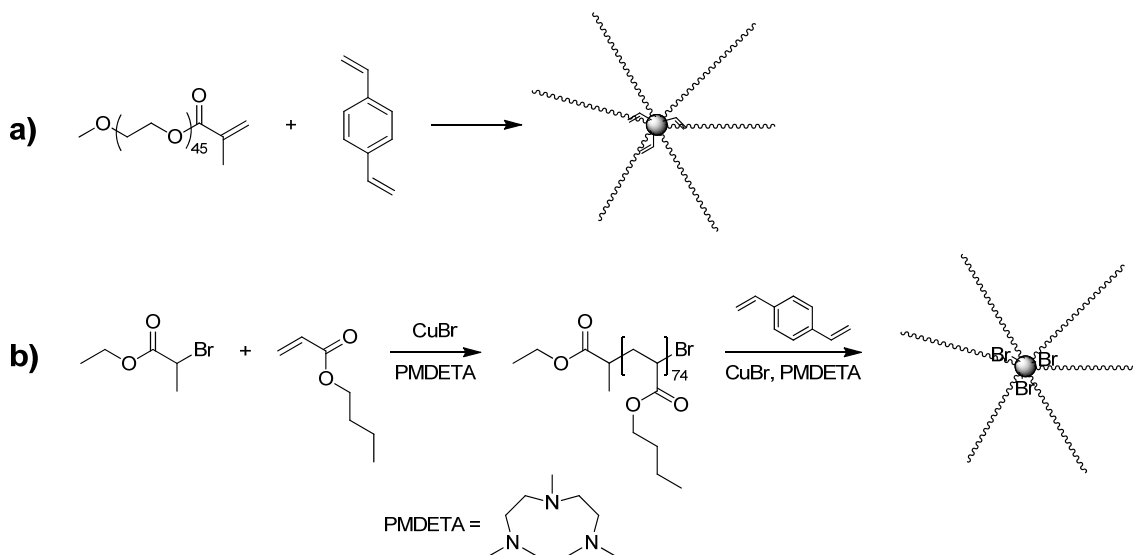
ermöglicht es, Sternpolymere mit präziser Anzahl an Armen zu erhalten, vorausgesetzt die Kupplungsreaktion läuft quantitativ ab. Die tatsächliche Anzahl der Arme lässt sich durch den Vergleich der Molmasse des fertigen Sternpolymers mit der Molmasse der linearen Ketten bestimmen. Beim konvergenten Ansatz werden die Endgruppen der linearen Ketten mit zunehmender Länge der Arme mehr und mehr sterisch abgeschirmt, entsprechend sinkt ihre Reaktivität. Daraus ergibt sich praktisch eine Obergrenze der Molmasse für Sternpolymere, die auf dem konvergenten Weg zugänglich sind. Das Rohprodukt muss zudem aufwendig fraktioniert werden, da meist ein geringer Überschuss an linearen Polymerketten eingesetzt wird.

Die zweistufige Block-Copolymerisation mit einem Vernetzer ergibt eine Mischung aus Sternpolymeren mit verschiedener Anzahl an Armen. Der Vorteil ist, dass nahezu alle Ketten zu Sternpolymeren verbunden werden. Im Gegensatz zur Kupplungsreaktion kann jedoch nur ein Durchschnittswert für die Anzahl der Arme angegeben werden, eine präzise Kontrolle über die molekulare Struktur wird so nicht erreicht.



**Schema II.4.** Konvergente Synthese eines 4-Arm Polystyren-Sternpolymers mit Hilfe der lebenden anionischen Polymerisation und anschließender Kupplung an Tetrachlorsilan.<sup>74</sup>

Die ersten beschriebenen Synthesen von Sternpolymeren folgten dem konvergenten Ansatz, indem Styren unter lebenden anionischen Bedingungen polymerisiert wurde und die negativ geladenen PS-Kettenenden mit Tetrachlorsilan<sup>74</sup> bzw. 1,2,4-Tris(chlormethyl)benzen<sup>49</sup> umgesetzt wurden (siehe Schema II.4). In neuerer Zeit wurden auch RDRP-Methoden für die konvergente Synthese von Sternpolymeren eingesetzt.<sup>48,53,75,76</sup> Dabei wurden z.B. RDRP-Endgruppen für „Click“-Reaktionen zur Kupplung an einen multifunktionalen Kern genutzt.<sup>75</sup> Die Copolymerisation mit einem Vernetzer (z.B. DVB) wurde für ATRP<sup>77,78</sup> und freie radikalische Polymerisation<sup>79</sup> (FRP) berichtet (siehe Schema II.5). Die dafür eingesetzten Makromonomere wurden aber durch lebende Polymerisation oder ATRP hergestellt. Die erhaltenen Sternpolymere weisen noch freie funktionale Gruppen am Kern auf, die für die Synthese von Mikroarm-Sternpolymeren genutzt wurden.<sup>77</sup>



**Schema II.5.** Konvergente Synthese von Sternpolymeren durch Copolymerisation mit einem Vernetzer. a) Radikalische Polymerisation von PEG-Macromonomer mit Divinylbenzen (DVB);<sup>79</sup> b) ATRP von *n*-Butylacrylat mit anschließender ATRP von DVB.<sup>77,78</sup>

### II.1.3 Zusammenfassung und Wahl der Methode für diese Arbeit

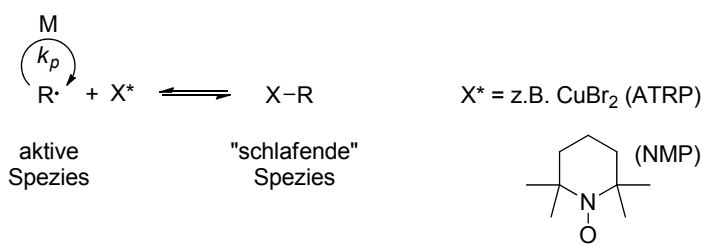
Das Ziel der Arbeit ist es, verzweigte polymere Verdicker herzustellen und dabei die Anzahl sowie die Länge (und damit die Hydrophobie) der Endgruppe zu variieren. Sternpolymere sind synthetisch gut zugänglich und ermöglichen es dabei, hydrophobe Endgruppen präzise und kontrolliert einzuführen. Von den beiden Varianten, Sternpolymere herzustellen (divergent und konvergent) wird der divergente Ansatz für diese Arbeit bevorzugt. Die entscheidenden Vorteile der divergenten Synthese liegen darin, dass die Anzahl der Arme präzise eingestellt werden kann, hohe Ziel-Molmassen *a priori* unproblematisch sind und sich die Länge der Endgruppen gut variieren lässt. Lebende ionische Polymerisationen liefern zwar ein Höchstmaß an Kontrolle über Struktur und Funktionalität eines Polymers, sind aber empfindlich gegenüber polaren Monomeren und stellen hohe Anforderungen an die Reinheit der verwendeten Reaktanden. Zudem muss mit aufwendigen Schutzgas-Techniken unter resolutem Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet werden. Soll ein giftiges gasförmiges Monomer wie Ethylenoxid verwendet werden, steigen die Anforderungen an den Aufbau zur Synthese noch einmal.

Radikalische Polymerisationen sind deutlich toleranter gegenüber funktionalen Monomeren und geringen Verunreinigungen wie Spuren von Sauerstoff. Auch Wasser ist generell unproblematisch, da es inert gegenüber radikalischen Reaktionen ist. Dank der

Techniken der RDRP können Architektur und Molmasse des Polymers sowie Anzahl und Art der Endgruppen kontrolliert werden. Daher sollen für diese Arbeit RDRP-Techniken verwendet werden, die sich mit geringerem apparativem Aufwand realisieren lassen und tolerant gegenüber funktionellen Monomeren sind.

## II.2 Die RAFT-Methode zur Synthese von Sternpolymeren

Seit etwa 25 Jahren werden Methoden entwickelt, um mittels radikalischer Polymerisation besondere Polymer-Architekturen (Block-Copolymere, Sternpolymere, Kammpolymere) zu erzeugen, enge Molmassenverteilungen zu erhalten und kontrolliert Endgruppen einzuführen.<sup>40,58,80-91</sup> Diese Methoden werden unter der Bezeichnung „Radikalische Polymerisation mit reversibler Deaktivierung“ (*reversible deactivation radical polymerization*, RDRP)<sup>92</sup> zusammengefasst. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass eine wachsende Kette mit aktiver Radikalfunktion durch ein spezielles Agens abgefangen und reversibel terminiert wird. Am weitesten verbreitet sind die Nitroxid-vermittelte Polymerisation (*nitroxide mediated polymerization*, NMP),<sup>80,86,87</sup> die radikalische Polymerisation mit Atom-Übertragung (*atom transfer radical polymerization*, ATRP)<sup>58,83,84</sup> und die Polymerisation unter Kettenübertragung mit reversibler Addition und anschließender Fragmentierung (*reversible addition fragmentation chain transfer*, RAFT).<sup>40,81,82,85,88,89</sup>

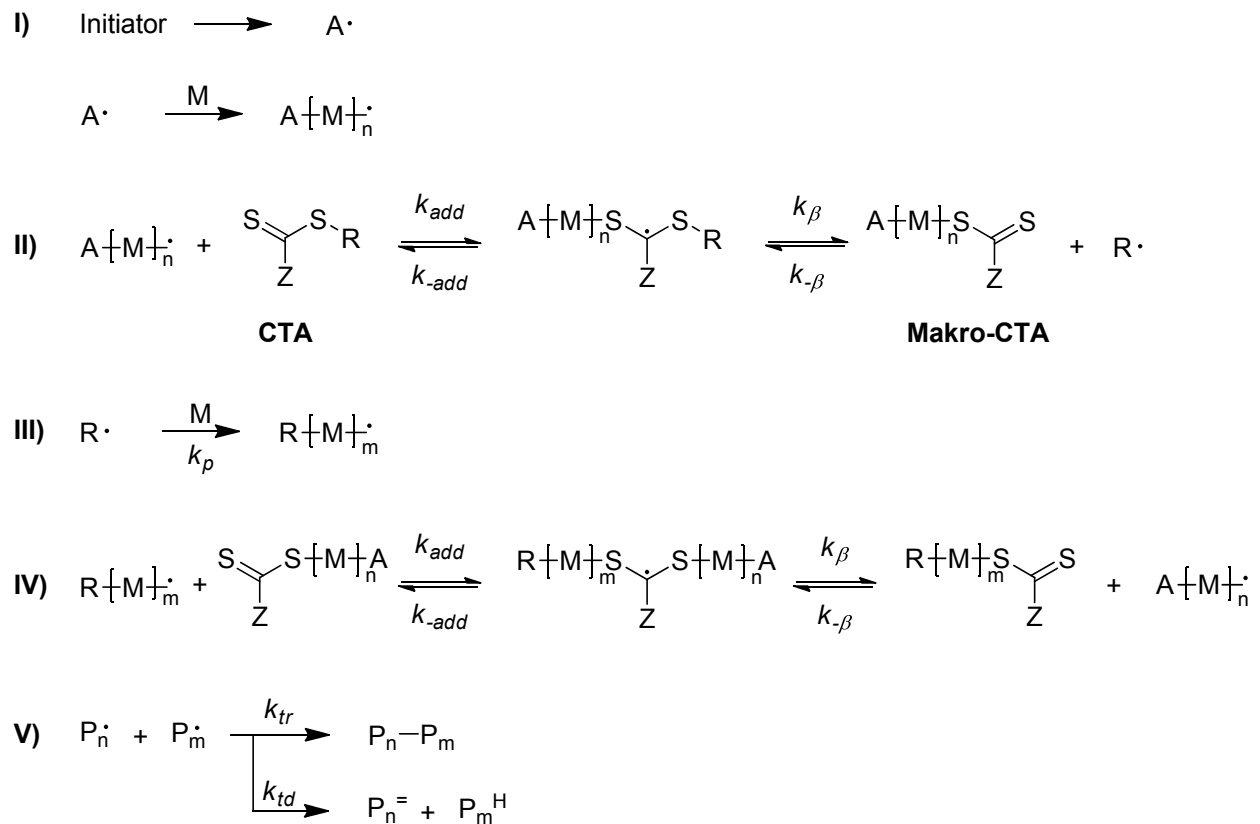


**Schema II.6.** Reversible Deaktivierung des wachsenden radikalischen Kettenendes bei der RDRP.

Die RAFT-Polymerisation zeichnet sich vor den anderen Methoden dadurch aus, dass sie unkompliziert und in einem großen Temperaturfenster anzuwenden sowie tolerant gegenüber Wasser ist. Vor allem können im Gegensatz zu ATRP und NMP fast alle funktionalen Monomere mittels RAFT-Polymerisation kontrolliert polymerisiert werden. Durch den Mechanismus (Schema II.7) erhält das Polymer zudem eine maßgeschneiderte Endgruppe.<sup>40,81,82,88,89,93</sup> Eine RAFT-Polymerisation unterscheidet sich von einer klassischen freien radikalischen Polymerisation (FRP) nur dadurch, dass ein Kettenüberträger (*chain transfer agent*, CTA) zur Polymerisationsmischung gegeben wird. Die Schritte der FRP werden dann vom RAFT-Gleichgewicht überlagert (siehe Schema II.7). Das CTA verfügt neben der Thiocarbonyl-thio-Einheit über eine sogenannte R- und Z-Gruppe, denen jeweils unterschiedliche Aufgaben bei der RAFT-Polymerisation zufallen. Die Z-Gruppe soll das CTA für den Angriff des Radikals aktivieren und das sich bildende intermediäre Radikal stabilisieren,



die R-Gruppe soll die Fragmentierung in die gewünschte Richtung unterstützen und die Polymerisation reinitiiieren.

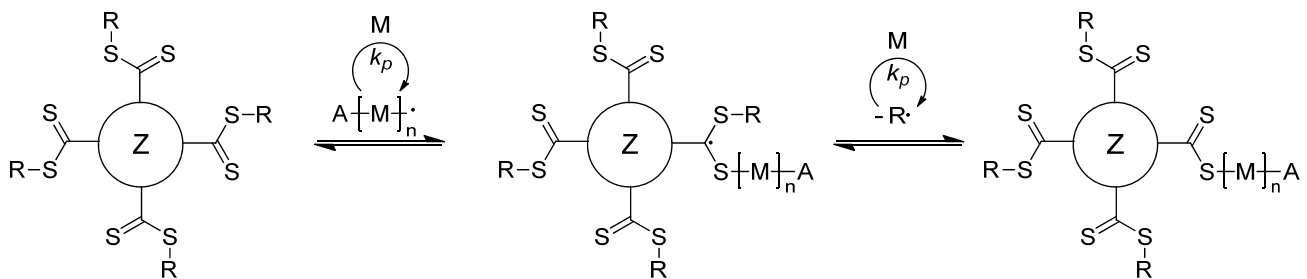


**Schema II.7.** Einzelne Reaktionsschritte bei der Polymerisation unter Kettenübertragung mit reversibler Addition und anschließender Fragmentierung (RAFT). I) Initiierung; II) erster RAFT-Schritt; III) Reinitiiierung und Propagation; IV) RAFT-Gleichgewicht; V) Terminierung; M: Monomer; A: Initiatorfragment;  $k_{tr}$ : Geschwindigkeitskonstante der Terminierung durch Rekombination;  $k_{td}$ : Geschwindigkeitskonstante der Terminierung durch Disproportionierung.<sup>93</sup>

Vom Zeitpunkt ihrer Entdeckung<sup>94</sup> an wurde die RAFT-Polymerisation genutzt, um komplexe Polymer-Architekturen zu erhalten. Dabei wurden unter anderem Block-Copolymere, Sternpolymere, Stern-Block- bzw. Mikroarm-Stern-Copolymere, sowie Kamm- und Bürsten-Copolymere hergestellt.<sup>37,40,93,95,96</sup> Bei der divergenten Synthese von Sternpolymeren mittels RAFT-Polymerisation kann der Kern entweder Teil der R- oder der Z-Gruppe des CTAs sein. Daraus ergeben sich gravierende Konsequenzen für den Mechanismus der Polymerisation und damit für die Eigenschaften der resultierenden Sternpolymere.<sup>97-100</sup> Diese Konsequenzen werden in den nächsten Abschnitten diskutiert.

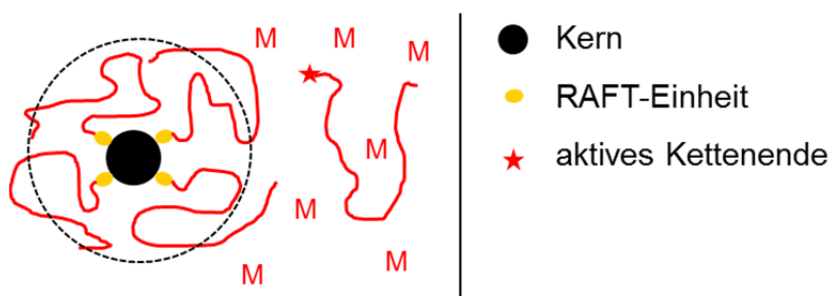
## II.2.1 Der Kern als Z-Gruppe (Z-Gruppen-Ansatz)

Wenn der Kern Teil der Z-Gruppe des CTAs ist, bleibt die Thiocarbonylthio-Einheit, die das RAFT-Gleichgewicht ermöglicht, während der Polymerisation im Inneren des wachsenden Polymers. Das bedeutet, dass die aktiven Ketten frei in der Lösung wachsen. Um ins RAFT-Gleichgewicht einzutreten, müssen sie zum Zentrum der wachsenden Sternpolymere diffundieren (siehe Schema II.8). Obwohl der Z-Gruppen-Ansatz ein divergenter Ansatz ist, entspricht der tatsächliche Mechanismus der Polymerisation einem ständigen konvergenten Kuppeln der Arme an den Kern. Je länger die Arme werden, desto komplizierter wird die sterische Situation am Kern und desto schwieriger wird es für die aktiven Kettenenden zu den RAFT-Gruppen zu diffundieren, um ins RAFT-Gleichgewicht einzugreifen.<sup>101-103</sup>



Schema II.8. RAFT-Gleichgewicht bei der RAFT-Synthese von Sternpolymeren mit dem Kern als Z-Gruppe des CTAs.

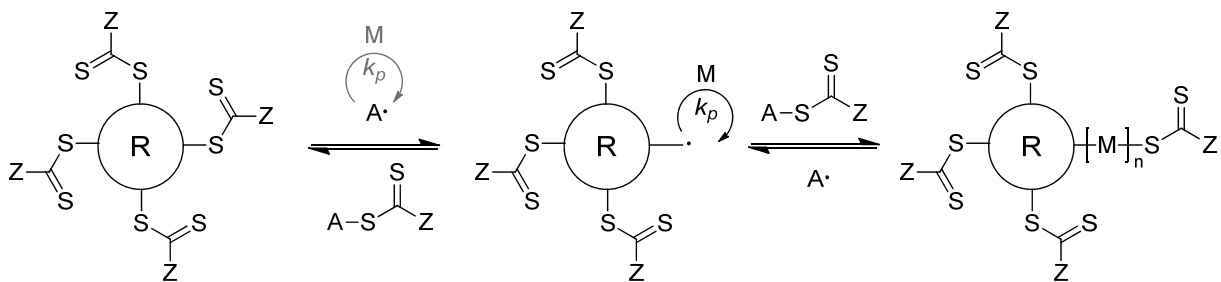
Dadurch ist die maximale Kettenlänge der Arme des Sternpolymers beim Z-Gruppen-Ansatz systematisch begrenzt.<sup>61,101-103</sup> Ab einer gewissen Kettenlänge werden keine oder nur noch wenige aktive Ketten zu den RAFT-Gruppen diffundieren können. Daher entstehen lineare Polymere neben den gewünschten Stern-Polymeren. Der Vorteil des Z-Gruppen-Ansatzes liegt darin, dass Stern-Stern-Kupplungen kaum auftreten, da die Kerne der Sterne keine aktiven Radikal-Funktionalitäten tragen. Das intermediäre Radikal sollte keine Kupplungsreaktionen eingehen, da es von den wachsenden Armen sterisch abgeschirmt wird (siehe Schema II.9).



Schema II.9. Abschirmung der RAFT-Gruppen durch Arme des Sternpolymers beim Z-Gruppen-Ansatz.

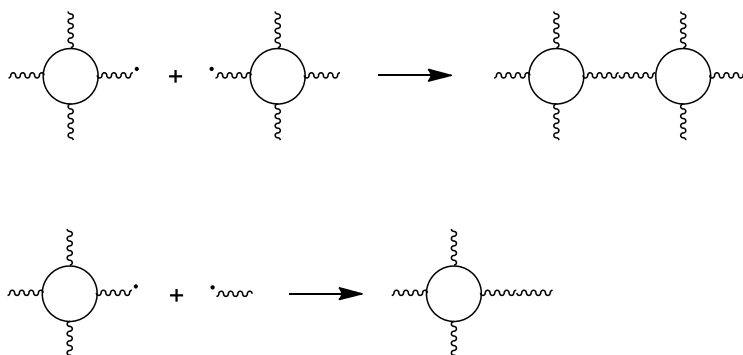
## II.2.2 Der Kern als R-Gruppe

Wenn der Kern Teil der R-Gruppe des CTAs ist, wird die Thiocarbonylthio-Einheit beim ersten RAFT-Schritt vom Kern abgespalten und die Polymerisation wird am Kern initiiert. Die Kette wächst vom Kern aus, bis sie in der Korona wieder von einer RAFT-Gruppe deaktiviert wird (siehe Schema II.10). Das RAFT-Gleichgewicht läuft also nicht im sterisch stark behinderten Zentrum des wachsenden Sternpolymers ab, sondern in der Peripherie. Damit ist es prinzipiell möglich große Kettenlängen zu erhalten, ohne dass lineare Nebenprodukte durch den unvermeidlichen Abbruch der wachsenden Ketten entstehen.

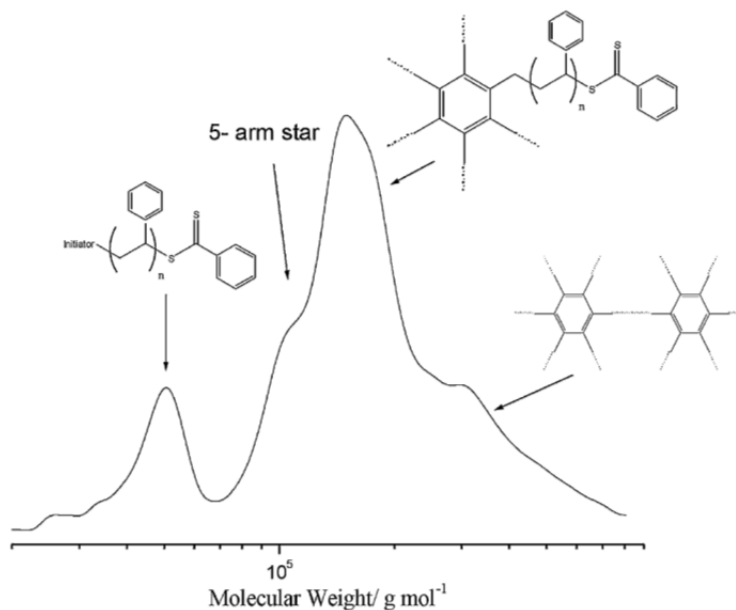


**Schema II.10.** RAFT-Gleichgewicht bei der RAFT-Synthese von Sternpolymeren mit dem Kern als R-Gruppe des CTAs.

Der Nachteil dieser Methode ist, dass die aktive Radikalfunktion am Kern des wachsenden Sternpolymers Abbruchreaktionen eingehen kann, die zu Stern-Stern-Kupplungen führen (siehe Schema II.11). Auch die Rekombination mit linearen Ketten tritt auf und führt zu uneinheitlichen Armlängen. Wenn eine der CTA-Gruppen keine neue Kette initiiert, entstehen Sternpolymere mit weniger Armen. Alle diese Nebenreaktionen sorgen für entsprechende multimodale Molmassenverteilungen (*molecular weight distribution*, MWD) wie in Abbildung II.3.

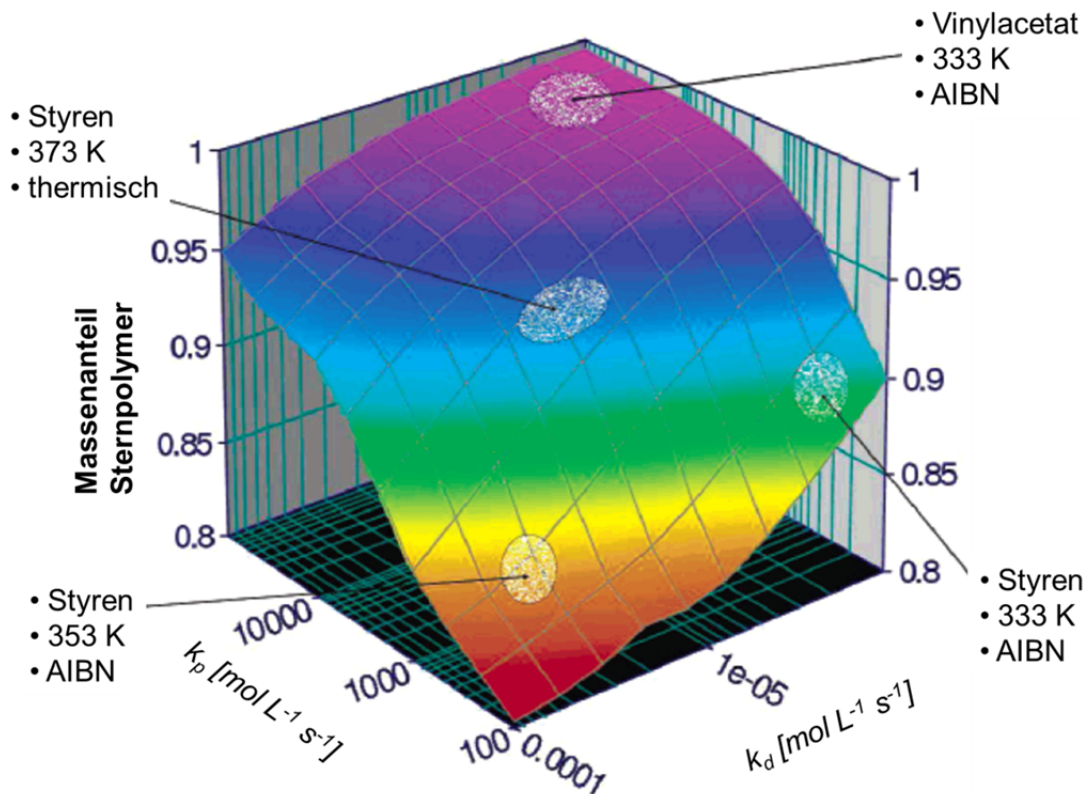


**Schema II.11.** Mögliche bimolekulare Abbruchreaktionen beim divergenten RAFT-R-Gruppen-Ansatz.



**Abbildung II.3.** MWD eines 6-Arm PS-Sternpolymers, hergestellt nach der RAFT-R-Gruppen-Methode. Adapted from Stenzel-Rosenbaum et al., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 2777<sup>97</sup> with permission. © 2001 John Wiley & Sons, Inc.

Diese Probleme lassen sich jedoch eindämmen, wenn gewisse synthetische Bedingungen erfüllt werden. Theoretische Berechnungen,<sup>104</sup> die mit experimentellen Ergebnissen verknüpft wurden, haben gezeigt, dass schnelles Kettenwachstum des Polymers, geringe Konzentration der Radikale und retardierende CTAs helfen, die Nebenreaktionen weitgehend zu unterdrücken.<sup>105</sup> Abbildung II.4 zeigt das Zusammenspiel zwischen der Kettenwachstumsgeschwindigkeit und der Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators, die für die Konzentration der Radikale im System verantwortlich ist. Betrachtet man die gezeigten Ergebnisse für die Polymerisation von Styren bei verschiedenen Temperaturen (60 °C, 80 °C und 100 °C), wird klar, dass das Zusammenspiel nicht trivial ist. Erhöht man die Temperatur für die Polymerisation, beschleunigt sich nicht nur das Kettenwachstum, sondern auch der Zerfall des Initiators. Eine schnellere Wachstumsreaktion bedeutet, dass der Ziel-Umsatz des Monomers in kürzerer Zeit erreicht wird. Das hieße, dass in der kürzeren Zeit weniger Initiator-Moleküle zerfielen, wodurch weniger lineare Ketten entstünden. Allerdings beschleunigt sich der Zerfall des Initiators bei Temperaturerhöhung deutlich mehr als das Kettenwachstum. Dadurch entstehen in der kürzeren Zeit entsprechend mehr Radikale, die dazu führen, dass sowohl mehr lineare Polymere gebildet werden, als auch mehr Nebenreaktionen wie Stern-Stern-Kupplungen stattfinden. Die Ausbeute an gewünschtem Sternpolymer sinkt also (vgl. Polymerisation von Styren bei 333 K und 353 K, Abbildung II.4). Der Initiator muss folglich an die erhöhte Temperatur angepasst werden, z.B. indem man kein AIBN verwendet und stattdessen die thermische Initiierung von Styren ausnutzt (vgl. Polymerisation von Styren bei 373 K, Abbildung II.4).



**Abbildung II.4.** Massenanteil an Sternpolymer in Abhängigkeit der Kettenwachstumsgeschwindigkeit  $k_p$  und der Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators  $k_d$  für RAFT-Polymerisationen mit Umsatz  $X=0.3$ . Adapted with permission from Chaffey-Millar et al., *Macromolecules* **2006**, 39, 6406.<sup>105</sup> Copyright 2006 American Chemical Society.

Deutlich effektiver ist es natürlich, ein Monomer zu nutzen, das generell ein schnelleres Kettenwachstum zeigt, wie z.B. Vinylacetat. In diesem Fall erreicht man auch bei geringeren Temperaturen optimierte Ausbeuten von Sternpolymeren (vgl. Polymerisation von Vinylacetat bei 333 K, Abbildung II.4). Eine weitere Möglichkeit wäre, die Konzentration des Initiators zu reduzieren. Es muss aber auch sichergestellt sein, dass alle CTA-Gruppen aktiviert werden, damit das Sternpolymer tatsächlich die gewünschte Anzahl der Arme erreicht.

Außerdem wurde diskutiert, dass CTAs, die besonders stabile (persistente) intermediäre Radikale bilden, Stern-Stern-Kupplungen unterdrücken.<sup>105</sup> Die Argumentation beruht darauf, dass die Kinetik der bimolekularen Abbruchreaktion 2. Ordnung in Bezug auf die Radikale der Kettenenden ist, während das Kettenwachstum in Bezug auf die Radikale der Kettenenden eine Reaktion 1. Ordnung ist. Wenn man die Konzentration der Radikale der Kettenenden um den Faktor 2 senkt, indem man sie in persistente Radikale umwandelt, reduziert man entsprechend die Geschwindigkeit der Abbruchreaktion um den Faktor 4. Das Kettenwachstum erfolgt dann mit halber Geschwindigkeit, so dass sich die gesamte Reaktionszeit bis zum gewünschten Umsatz des Monomers verdoppelt.

Diese Argumentation läuft allerdings den Argumenten oben entgegen. Statt das Problem der Abbruchreaktionen dadurch zu vermeiden, dass die Konzentration der Radikale im System von Anfang an niedrig gehalten wird, entstehen hier künstlich stabile Radikale, die dann weitere Nebenreaktionen eingehen können. Zusätzlich wird die Reaktionszeit verlängert, so dass auch wieder mehr Initiator-Moleküle zerfallen und für einen höheren Anteil linearer Ketten sorgen können. Daher erscheint es sinnvoller, das Kettenwachstum durch eine höhere Temperatur zu beschleunigen und den Initiator anzupassen.

Die Autoren erklären zudem, dass die Wahrscheinlichkeit für Stern-Stern-Kupplungen mit der Anzahl der Arme des Sternpolymers steigt. Am geringsten ist die Wahrscheinlichkeit folglich für lineare monofunktionale CTAs. Wenn Sternpolymere mit mehreren Armen das erklärte Ziel der Synthese sind, gibt es für diese systemimmanente Problematik keine offensichtliche Lösung.

### ***II.2.3 Zusammenfassung und Wahl der Methode für die Arbeit***

Die RAFT-Polymerisation vereint die meisten Vorteile der vorgestellten Methoden für die Synthese von hydrophilen Sternpolymeren mit hydrophoben Endgruppen. Sie ist tolerant gegenüber polaren Monomeren, sie ist robust gegenüber kleinen Verunreinigungen und sie erlaubt es, in einem Schritt das Sternpolymer herzustellen und gleichzeitig definierte Endgruppen einzuführen. Von den beiden Möglichkeiten, Sternpolymere mittels RAFT-Polymerisation herzustellen, scheint der Z-Gruppen-Ansatz sauberere Sternpolymere zu ergeben. Allerdings unterliegen die Molmassen dabei einer systematischen Begrenzung. Der R-Gruppen-Ansatz weist zwar eine höhere Tendenz zu Nebenreaktionen auf, die aber durch überlegte Wahl der Reaktionsbedingungen minimiert werden kann. Daher werden in dieser Arbeit Sternpolymere über den R-Gruppen-Ansatz hergestellt. Dazu werden multifunktionale RAFT-CTAs eingesetzt, die hydrophobe Z-Gruppen besitzen. Diese RAFT-CTAs werden so konzipiert, dass sie in einem Schritt zu hydrophilen Sternpolymeren mit hydrophoben Endgruppen führen.

## II.3 Analytische Methoden zur Untersuchung der Polymere

Im Gegensatz zu niedermolekularen Stoffen besitzen Polymere keine präzise Molmasse, sondern eine Molmassenverteilung. Entsprechend lassen sich für ein Polymer verschiedene Mittelwerte der Molmasse angeben. Neben dem arithmetischen Zahlenmittel  $M_n$  wird vor allem das Gewichtsmittel  $M_w$  bestimmt. Zusätzlich ist experimentell noch ein Zentrifugenmittel  $M_z$  gut zugänglich. Die verschiedenen Mittelwerte sind wie folgt definiert:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}; \quad \bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}; \quad \bar{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}; \quad \text{II-1}$$

Aus dem Quotienten von  $M_w$  und  $M_n$  ergibt sich der Polydispersitätsindex (*PDI*), ein Maß für die Breite der Molmassenverteilung und damit für die Homogenität der Polymer-Moleküle einer Probe:

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad \text{II-2}$$

Die Molmasse und die Molmassenverteilung eines Polymers haben entscheidenden Einfluss auf seine physikalischen Eigenschaften wie Viskosität, mechanische Härte, Schmelzpunkt oder Lösungsverhalten. Um das Zahlenmittel der Molmasse zu bestimmen, können klassische analytische Methoden verwendet werden. Titration, NMR- und UV/Vis-Spektroskopie werden für die Endgruppenbestimmung der Molmasse eingesetzt. Dabei wird die Konzentration der Endgruppe im Polymer bestimmt. Wenn die Anzahl und chemische Natur der Endgruppen im Polymer bekannt sind, kann das Zahlenmittel der Molmasse berechnet werden. Je nach angewandter Analysenmethode liegt die obere Grenze der Molmasse, für die die Endgruppenanalytik noch zuverlässige Ergebnisse liefert, zwischen  $M_n = 50,000$  g/mol (NMR-Spektroskopie) und  $M_n = 10^6$  g/mol (UV/Vis-Spektroskopie). Für Polymere mit niedrigen Molmassen ( $M_n \leq 10,000$  g/mol) können Molmassenverteilungen mit Hilfe der Massenspektrometrie bestimmt werden.

Daneben gibt es verschiedene analytische Methoden, die speziell für die Molmassenanalytik von Polymeren entwickelt wurden. Mit Hilfe dieser Methoden werden auch Gewichts- und Zentrifugenmittel der Molmasse bestimmt. Diese Methoden werden unter anderem danach unterteilt, ob sie kalibriert werden müssen (relative Methoden) oder absolute Werte liefern (absolute Methoden). Zu den relativen Methoden zählen z.B.

Größenausschlusschromatographie (GPC) und Viskosimetrie. Zu den absoluten Methoden gehören z.B. statische Lichtstreuung und Analytische Ultrazentrifugation (AUZ).

### II.3.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie ist eine etablierte Analyse-Technik, die als Standard-Messverfahren durchgeführt wird. Die Intensität der charakteristischen Signale untersuchter Moleküle korreliert mit der Anzahl der Atome, die die Signale hervorrufen. Daher liefert die NMR-Spektroskopie nicht nur Struktur-Informationen, sondern kann auch quantitativ genutzt werden. In der Polymer-Analytik gibt die NMR-Spektroskopie Aufschluss über so verschiedene Polymer-Eigenschaften, wie z.B. die Taktizität,<sup>106,107</sup> den Anteil von Monomer in einer Probe<sup>108,109</sup> und das Verhältnis verschiedener Einheiten des Polymers<sup>109,110</sup> (z.B. verschiedener Monomere eines Copolymers oder Endgruppen<sup>111,112</sup>) zueinander.

Um die NMR-Spektren von Polymeren quantitativ auswerten zu können, müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein: Das Polymer muss im NMR-Lösungsmittel gut gelöst sein, die Signale der verschiedenen Einheiten des Polymers sollten sich nicht überlappen und ggf. muss ein Standard bekannter Konzentration vorhanden sein. In dieser Arbeit wurde die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie genutzt, um den Umsatz des Monomers zu bestimmen und die Molmasse der Polymere über die Endgruppenanalytik zu ermitteln. Der Umsatz ergibt sich durch den Vergleich der Signale des Monomers mit denen des Polymers (siehe III.3.1).

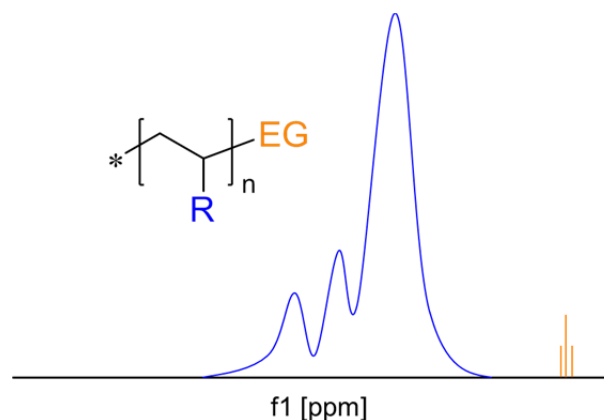


Abbildung II.5. Schematisches NMR-Spektrum zur Endgruppenanalyse der Molmasse eines Polymers.

Die Molmasse eines Polymers lässt sich mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmen, wenn das Polymer über eine bekannte Anzahl von Endgruppen verfügt, die Signale in Bereichen des Spektrums erzeugen, die nicht von Polymer-Signalen überlagert werden (Abbildung II.5).<sup>112</sup> Solche Endgruppen können z.B. RAFT-CTA-Endgruppen sein. Um die Molmasse  $M_n^{NMR}$  zu



ermitteln, werden die Signale von Polymer- und Endgruppen-Protonen integriert und auf die Anzahl der Protonen normiert. Die Molmasse ergibt sich nach Gleichung II-3.

$$M_n^{NMR} = \frac{\int H_{Polymer}}{N_{H_{Polymer}}} \cdot M_{Monomer} + M_{Endgruppe} \frac{\int H_{Endgruppe}}{N_{H_{Endgruppe}}} \quad \text{II-3}$$

### II.3.2 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektroskopie ist eine apparativ wenig aufwändige empfindliche Methode. Sie nutzt elektromagnetische Strahlung der Wellenlänge  $190 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ , um Übergänge elektronischer Zustände der untersuchten Moleküle anzuregen. Die Wellenlänge des absorbierten Lichts ist proportional zur Energiedifferenz der Zustände. Ein UV/Vis-Spektrometer misst die Intensität des transmittierten Lichts, die im Verhältnis zum eingestrahlt Licht die Extinktion ergibt. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz hängt die Extinktion  $E$  einer verdünnten Lösung von der Weglänge  $l$  des Lichts in der Lösung, von der Konzentration  $c$  des absorbierenden Stoffes und vom Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  ab:

$$E = l \cdot c \cdot \varepsilon \quad \text{II-4}$$

Im Falle eines Polymers wird die molare Konzentration des Polymers eingesetzt, wobei  $m$  die gewogene Masse des Polymers ist,  $M_n$  das Zahlenmittel und  $V$  das Volumen der Lösung:

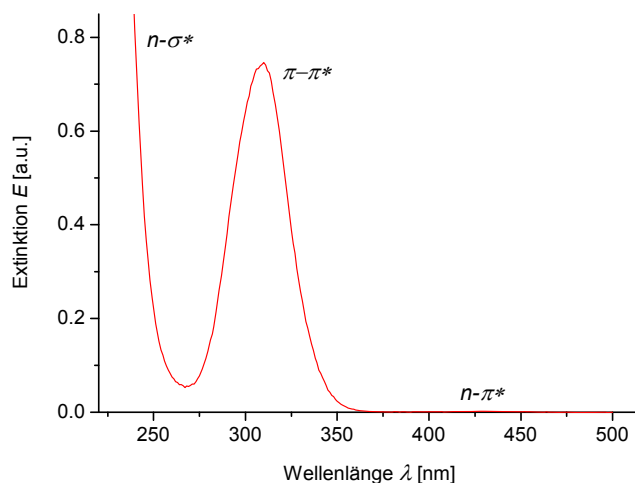
$$c = \frac{m}{M_n \cdot V} \quad \text{II-5}$$

Stellt man nach der Molmasse um, ergibt sich mit Gleichung II-4:<sup>113</sup>

$$M_n^{UV} = \frac{l \cdot m \cdot \varepsilon}{E \cdot V} \quad \text{II-6}$$

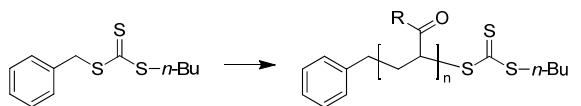
Wenn im Polymer Endgruppen vorhanden sind, die im Bereich zwischen  $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$  absorbieren, können diese also genutzt werden, um die Molmasse  $M_n^{UV}$  des Polymers zu bestimmen. RAFT-Endgruppen wie z.B. Trithiocarbonate absorbieren im UV/Vis-Bereich.<sup>113</sup> Es treten mehrere Banden im Spektrum auf, die auf verschiedene Übergänge der C=S-Bindung ( $n-\sigma^*$ ,  $\pi-\pi^*$  und  $n-\pi^*$ ) zurückzuführen sind.<sup>114</sup> Der  $\pi-\pi^*$ -Übergang ist ein erlaubter Übergang, der um  $275 \text{ nm} \leq \lambda_{max} \leq 310 \text{ nm}$  auftritt.<sup>113-116</sup> Die Extinktionskoeffizienten

dieses Übergangs betragen etwa  $8,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \leq \epsilon_{\pi-\pi^*} \leq 20,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , daher kann er gut quantitativ ausgewertet werden.<sup>113</sup> Die anderen beiden Übergänge eignen sich nicht für die quantitative Auswertung: Der  $n-\sigma^*$ -Übergang tritt bei  $\lambda_{max} \cong 235 \text{ nm}$  auf, eine Region, in der auch viele Lösungsmittel und Monomere (z.B. Styren) absorbieren. Das Signal kann daher im Spektrum nicht eindeutig zugeordnet werden. Der  $n-\pi^*$ -Übergang ( $350 \text{ nm} \leq \lambda_{max} \leq 530 \text{ nm}$ ) ist Symmetrie-verboden und daher nur sehr schwach ( $15 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \leq \epsilon_{n-\pi^*} \leq 120 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) ausgeprägt,<sup>113-116</sup> siehe auch Abbildung II.6.



**Abbildung II.6.** Typisches UV/Vis-Spektrum eines Polymers mit Trithiocarbonat-Endgruppe.

Die Lage des Absorptionsmaximums und der Extinktionskoeffizient werden durch die Substituenten an der absorbierenden Trithiocarbonat-Gruppe bestimmt.<sup>114-116</sup> Wenn ein RAFT-CTA an einer Polymerisation teilnimmt, ist die R-Gruppe nach der Polymerisation meistens nicht mehr dieselbe wie vorher. Folglich ändern sich die UV/Vis-Parameter  $\lambda_{max}$  und  $\epsilon$  des  $\pi-\pi^*$ -Übergangs eines CTAs durch die Polymerisation. Damit die Endgruppenbestimmung der Molmasse des Polymers verlässliche Werte ergibt, wurden in einer früheren Arbeit CTAs mit R-Gruppen synthetisiert, die den Kettenenden von Polymeren entsprechen.<sup>113</sup> Mit den erhaltenen Extinktionskoeffizienten lassen sich zuverlässige Werte für  $M_n^{UV}$  bestimmen.



R = OH, NH<sub>2</sub>, O-alkyl, N,N-dialkyl...

**Schema II.12.** Änderung der R-Gruppe an der Trithiocarbonat-Einheit eines CTA durch RAFT-Polymerisation.

Die amphiphilen Sternpolymere, die in dieser Arbeit hergestellt werden sollen, beziehen ihre Lösungseigenschaften daraus, dass sie über hydrophobe Z-Endgruppen verfügen. Diese

hydrophoben Gruppen sind über eine Trithiocarbonat-Einheit an die Enden der Arme des Sternpolymers gebunden. Daher kann der Anteil der hydrophoben Endgruppen bestimmt werden, indem  $M_n^{UV}$  mit einer anderen zuverlässigen Molmasse ( $M_n^{theo}$  oder  $M_n^{MALLS}$ ) verglichen wird (siehe III.3.2 (b)).

### II.3.3 Größenausschluss-Chromatographie (GPC)

#### (a) Allgemeine Funktionsweise<sup>117</sup>

Die Größenausschluss-Chromatographie (oder Gel-Permeations-Chromatographie, GPC) ist das am häufigsten genutzte Verfahren, um die Molmassenverteilung eines Polymers zu bestimmen. Dabei wird eine verdünnte Lösung des Polymers durch eine Säule gepumpt, die ein poröses Gel enthält. Die Polymer-Moleküle diffundieren dabei in die Poren des Gels. Da Polymer-Moleküle in einem guten Lösungsmittel die Gestalt eines statistischen Knäuels annehmen, erfolgt die Auftrennung nach der Größe des Knäuels, also nach dem hydrodynamischen Volumen des Polymers: Je kleiner ein Knäuel ist, desto mehr Poren stehen ihm zur Verfügung. Das bedeutet, dass ein Polymer-Knäuel umso länger in der Säule verweilt, je kleiner es ist. Entsprechend eluieren größere Knäuel früher. Am Ende der Säule befindet sich ein Detektor, der ein sogenanntes Elugramm (Detektor-Signal über Lösungsmittel-Fluss) aufzeichnet (siehe Abbildung II.7).<sup>118</sup>

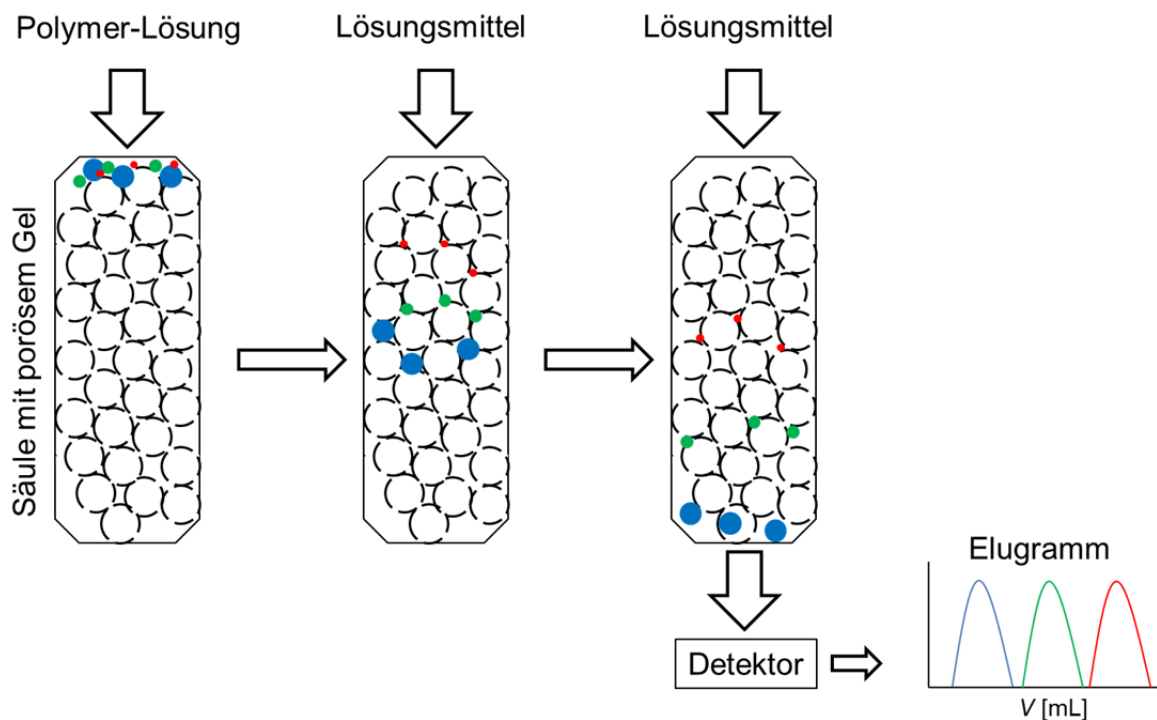


Abbildung II.7. Funktionsweise der Größenausschluss-Chromatographie (GPC).

Typische Detektoren in GPC-Systemen sind z.B. Refraktometer (Brechungsindex, RI), Konduktometer (elektrische Leitfähigkeit), UV/Vis-Photometer, Viskosimeter oder Lichtstreuungs-Detektoren. Von diesen Beispielen sind Viskosimetrie und Lichtstreuung die Messverfahren, die direkt die Molmasse der Polymere bestimmen können. Die anderen Detektoren liefern eine Verteilung der Elutionsvolumina der Polymer-Moleküle in der Lösung. Das Elutionsvolumen eines Polymers hängt zwar auch von seiner Molmasse ab, da aber noch viele andere Parameter (Art des Lösungsmittels, Temperatur, Druck, Flussrate, Säulenmaterial,...) das hydrodynamische Volumen beeinflussen, ist die direkte Umrechnung nicht möglich.

*(b) Kalibrierung mit Standards*

Um das aus UV/Vis- oder RI-Detektor erhaltene Elugramm in eine Molmassenverteilung umzurechnen muss das GPC-System mit Standards kalibriert werden. Die Standards bestehen aus Polymeren bekannter, engverteilter Molmassen. Sie werden unter identischen Bedingungen (gleiches Lösungsmittel, gleiche Konzentration, gleiche Temperatur, gleiche Flussgeschwindigkeit, dieselben Säulen) vermessen und ergeben eine Kalibriergerade, die Elutionsvolumen und Molmasse in Beziehung zueinander setzt (siehe Abbildung II.8). Aus dieser Relation ergeben sich dann die relativen Molmassen der untersuchten Polymere. Als Standards werden Polymere eingesetzt, die häufig untersucht werden, wie z.B. Polystyren, Polymethylmethacrylat oder Pullulan.

Die Kalibrierung mit Polymer-Standards kann nur dann zu zuverlässigen Ergebnissen führen, wenn die Polymer-Standards ähnliche Lösungseigenschaften haben, wie die zu untersuchenden Polymere. Das bedeutet, dass sie möglichst die gleiche Struktur und die gleiche Wiederholeinheit aufweisen sollten. Auch sollten die Molmassen der Standards den Bereich der erwarteten Molmasse der zu untersuchenden Polymere möglichst weit umfassen. Diese Voraussetzungen stellen das Hauptproblem der GPC-Auswertung mit Hilfe von Polymer-Standards dar. Gerade wenn neue Monomere polymerisiert wurden oder wenn exotische Polymer-Strukturen vorliegen, wie z.B. Sternpolymere, existieren meistens keine passenden Polymer-Standards.

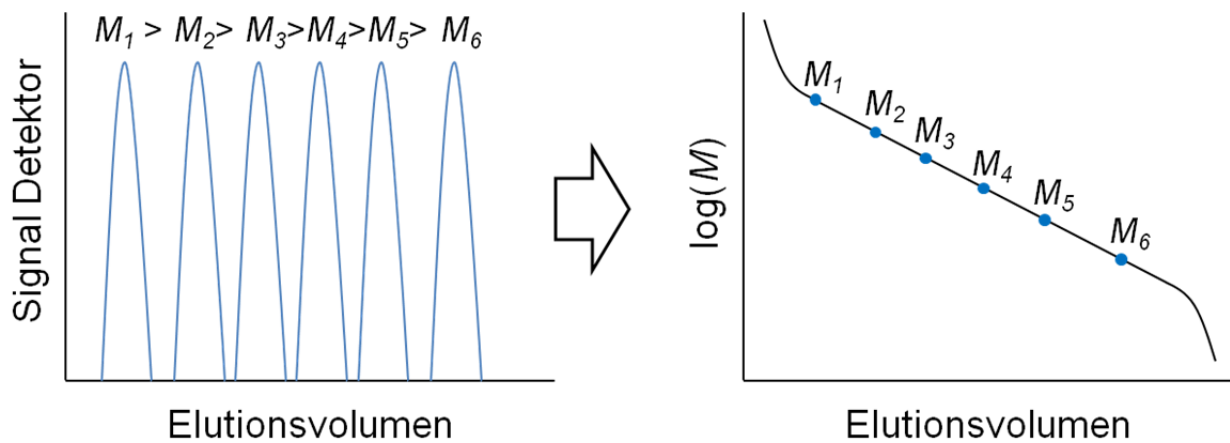


Abbildung II.8. Kalibrierung einer GPC-Anlage mit Polymer-Standards bekannter Molmassen ( $M_{1-6}$ ).

Falls keine passenden Polymer-Standards vorliegen, kann u.U. die sogenannte universelle Kalibrierung genutzt werden. In einem bestimmten Lösungsmittel bei einer definierten Temperatur folgt der Logarithmus des Produkts aus intrinsischer Viskosität  $[\eta]$  und Molmasse  $M$  für viele Polymere unterschiedlicher Struktur und Wiederholeinheit einer gemeinsamen Kurve über dem Elutionsvolumen.<sup>119</sup> Die intrinsische Viskosität hängt nach der Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung von der Molmasse ab:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad \text{II-7}$$

Dabei sind  $K$  und  $\alpha$  die Mark-Houwink Parameter, die das Lösungsverhalten eines Polymers in einem bestimmten Lösungsmittel in Abhängigkeit der Temperatur charakterisieren. Wenn  $K$  und  $\alpha$  sowohl für den verwendeten Standard  $S$ , als auch für das untersuchte Polymer bekannt sind, lässt sich die Molmasse  $M_u$  des untersuchten Polymers berechnen nach:

$$\log M_u = \frac{1}{1 + \alpha_u} \cdot \log \left( \frac{K_S}{K_u} \right) + \frac{1 + \alpha_S}{1 + \alpha_u} \cdot \log M_S \quad \text{II-8}$$

Zusätzlich muss die Konzentration des untersuchten Polymers bekannt sein, die sich mit Hilfe von RI- oder UV/Vis-Detektor bestimmen lässt.

### (c) Lichtstreuung

Die Kopplung einer GPC-Anlage mit einem Lichtstreuungs-Detektor ermöglicht es, absolute Molmassen zu erhalten. Ein Lichtstreuungs-Detektor arbeitet dabei meistens nach dem Prinzip der statischen Lichtstreuung. Dazu wird ein Laserlichtstrahl mit einer definierten

Wellenlänge in die Messzelle eingestrahlt. Je nach Konstruktion wird die Intensität des reflektierten Lichts  $I_\theta$  aus mehreren Winkeln  $\theta$  zum einfallenden Lichtstrahl gemessen (*multi-angle laser light scattering*, MALLS) oder nur im rechten Winkel (*right angle light scattering*, RALS). Im Fall einer MALLS ergibt sich das Rayleigh-Streuverhältnis  $R_\theta$  aus:

$$R_\theta = k \cdot \frac{I_\theta}{I_0} \quad \text{II-9}$$

Dabei ist  $I_0$  die Intensität des eingestrahnten Lichts und  $k$  eine Gerätekonstante, die durch Vermessen eines Standard-Polymers bestimmt wird. Das Rayleigh-Streuverhältnis geht in die Zimm-Gleichung ein:

$$\frac{Z \cdot c_{Poly}}{R_\theta} = \frac{1}{M_{Poly} P_\theta} + 2A_2 \cdot c_{Poly} \quad \text{II-10}$$

Dabei ist  $c_{Poly}$  die Konzentration des Polymers im Lösungsmittel,  $M_{Poly}$  die Molmasse des Polymers,  $P_\theta$  der Partikelstrefaktor und  $A_2$  der zweite Virialkoeffizient. Die Debye-Konstante  $Z$  berechnet sich nach:

$$Z = \frac{2p(\pi \cdot n_{LM} \cdot dn/dc)^2}{N_A \cdot \lambda_0^4} \quad \text{II-11}$$

Dabei ist  $p$  eine ganze Zahl, bei unpolarisiertem Licht gilt  $p = 1$ , bei vertikal polarisiertem Licht gilt  $p = 2$ . Der Brechungsindex des Lösungsmittels  $n_{LM}$  und das Brechungsindexinkrement  $dn/dc$  gehen quadratisch ein. Das Brechungsindexinkrement muss für die verwendete Kombination aus Polymer und Lösungsmittel bekannt sein. Die Avogadro-Zahl  $N_A$  und die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts  $\lambda_0$  gehen mit  $p$  in die Gerätekonstante  $k$  (siehe Gleichung II-9) ein.

Für den Partikelstrefaktor  $P_\theta$  gilt  $\lim_{\theta \rightarrow 0^\circ} P_\theta = 1$ , daher wird  $Z \cdot c_{Poly}/R_\theta$  gegen  $\sin^2(\theta/2)$  aufgetragen und auf  $\theta = 0^\circ$  extrapoliert (Debye-Plot). Der zweite Virialkoeffizient  $A_2$  wirkt sich typischerweise nur sehr gering auf die Molmasse aus, so dass er bei der Berechnung vernachlässigt wird. Aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse kann dann die Molmasse berechnet werden, die etwa einem  $M_w$  entspricht.

# III ERGEBNISSE UND DISKUSSION

## III.1 Synthese der Kettenüberträger

Die multifunktionalen Kettenüberträger (*chain transfer agents*, CTAs) wurden in Anlehnung an eine Literaturvorschrift von 1986 synthetisiert.<sup>120</sup> Dabei wird Aliquat® 336 (eine Mischung aus Tridecylmethylammoniumchlorid und Methyltrioctylammoniumchlorid) als Phasentransferkatalysator<sup>121,122</sup> in wässriger KOH-Lösung eingesetzt. Die beschriebene Methode führt in kurzer Zeit zu hohen Ausbeuten und ist für eine Vielzahl von Substituenten anwendbar. Entsprechend wurde hier das *n*-Alkylthiol der gewünschten Länge eingesetzt, deprotoniert und mit Schwefelkohlenstoff abgefangen. Das gebildete Trithiocarbonat-Anion wurde *in situ* mit dem entsprechenden multifunktionalen bis-, tris- oder tetrakis-(Brommethyl)benzen alkyliert.

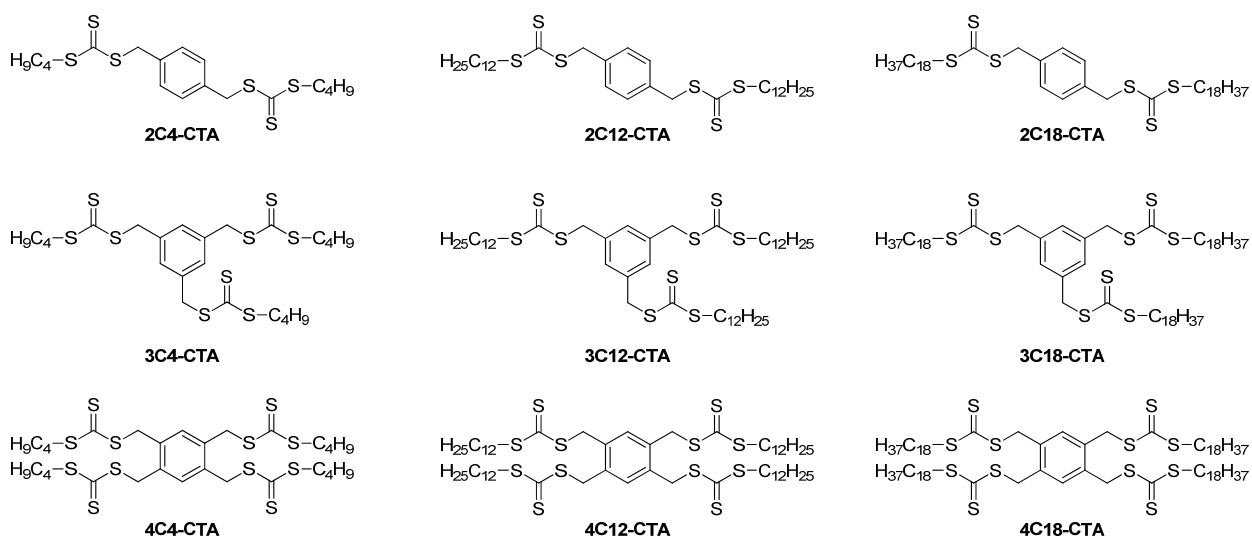


Abbildung III.1. Übersicht über die synthetisierten Kettenüberträger (CTAs).

Bei der Synthese der CTAs wurde sowohl die Anzahl der RAFT-Funktionalitäten variiert, als auch die Länge der Alkylkette in der Z-Gruppe (siehe Abbildung III.1). Die Ausbeuten nahmen dabei mit steigender Funktionalität des gewünschten CTAs ab (siehe Tabelle III.1). Während sich die difunktionalen CTAs (**2C4-** und **2C12-CTA**) in guten Ausbeuten herstellen ließen, fielen die Ausbeuten bei der Synthese der trifunktionalen bzw. tetrafunktionalen CTAs **3C4-**, **4C4-**, **3C12-** und **4C12-CTA** merklich geringer aus. Dieser Befund ist damit zu erklären, dass die Reaktion zwischen Alkylans und Trithiocarbonat-Anion der

geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist. Je öfter dieser Schritt erfolgen muss, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Funktionalisierung vollständig gelingt.

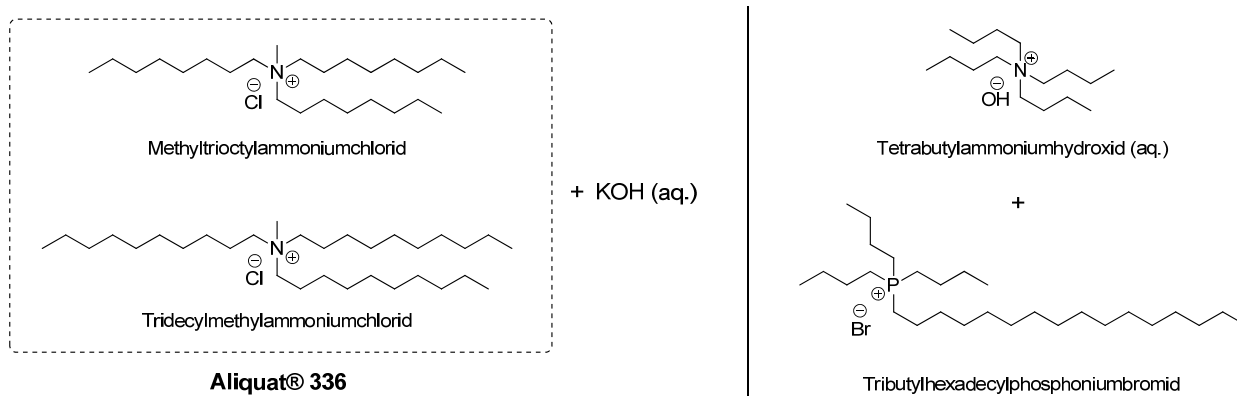
Tabelle III.1. Erzielte Ausbeuten bei den Synthesen der CTAs.

| Substanz       | Ausbeute | Substanz        | Ausbeute | Substanz        | Ausbeute |
|----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|
| <b>2C4-CTA</b> | 82%      | <b>2C12-CTA</b> | 85%      | <b>2C18-CTA</b> | 45%      |
| <b>3C4-CTA</b> | 45%      | <b>3C12-CTA</b> | 54%      | <b>3C18-CTA</b> | 92%      |
| <b>4C4-CTA</b> | 25%      | <b>4C12-CTA</b> | 36%      | <b>4C18-CTA</b> | -        |

Der Einfluss der Kettenlänge des eingesetzten Thiols auf die Ausbeute ist weniger offensichtlich. Die Erfahrung lehrt, dass ein größerer Alkylrest die Thiolgruppe stärker sterisch abschirmt. Dadurch verringert sich die Reaktivität der Thiol-Gruppe und die Alkylierung erfolgt langsamer. Bei den erhaltenen Ausbeuten ist dieses Muster so aber nicht zu beobachten. Wahrscheinlich spielt hier die Wechselwirkung des Trithiocarbonat-Anions mit dem Phasentransferkatalysator (PTC) (siehe auch Abbildung III.2) eine Rolle. Da bei den Synthesen kein organisches Lösungsmittel verwendet wird, laufen die Reaktionen wahrscheinlich in Mizellen der PTC-Moleküle ab. Je besser die Reaktanden mit dem PTC wechselwirken, desto effektiver wird die Reaktion. Aliquat® 336 scheint keine Selektivität gegenüber *n*-Butyl- bzw. *n*-Dodecyltrithiocarbonat aufzuweisen. Die geringere Ausbeute bei der Synthese von **2C18-CTA** deutet aber daraufhin, dass die sehr lange *n*-Octadecyl-Kette mit Aliquat® 336 nicht mehr so gut mischbar ist. Zusätzlich neigen die C18-Ketten zur Kristallisation. Die hohe Ausbeute bei der Synthese von **3C18-CTA** lässt sich entsprechend damit erklären, dass das Produkt aus der Reaktionsmischung ausfällt. Das Gleichgewicht der Reaktion wird dadurch auf die Produktseite verlagert. Die Synthese von **4C18-CTA** gelang mit der beschriebenen Methode jedoch nicht, da bereits das dreifach substituierte Zwischenprodukt (analog zu **3C18-CTA**) aus der Reaktionsmischung ausfällt und nicht mehr weiterreagieren kann.

Aufgrund dieser Ergebnisse und Überlegungen wurde die Synthese von **4C18-CTA** modifiziert. Statt durch KOH wurde *n*-Octadecylthiol durch Tetrabutylammoniumhydroxid deprotoniert, das selbst schon grenzflächenaktiv ist. Als Phasentransferkatalysator wurde das aktivere<sup>121</sup> Tributylhexadecylphosphonium-bromid (TBHPB) eingesetzt, das *n*-Octadecyltrithiocarbonat-Anion auch besser solubilisieren müsste, da es einen langen *n*-Hexadecyl-Rest besitzt. Um das Ausfallen der Zwischenprodukte zu vermeiden, wurde eine Mischung aus Wasser, THF und Benzen im Verhältnis  $V/V/V = 1:1:1$  eingesetzt. Mit diesem System gelang es, **4C18-CTA** in 28% Ausbeute herzustellen.



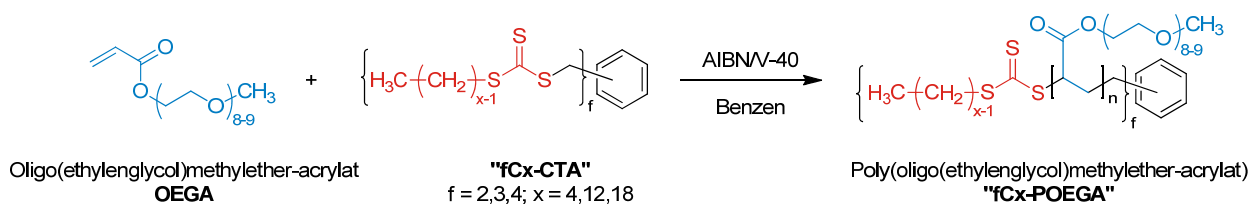


**Abbildung III.2.** Eingesetzte Systeme für Deprotonierung und Phasentransferkatalyse bei der Synthese multifunktionaler CTAs: Aliquat® 336 und wässrige KOH (links) sowie Tetrabutylammoniumhydroxid und Tributylhexadecylphosphoniumbromid (rechts).

Insgesamt wurde eine Bibliothek von 9 verschiedenen CTAs erfolgreich synthetisiert, mit deren Hilfe amphiphile Sternpolymere hergestellt werden können. Diese CTAs ermöglichen es, sowohl die Anzahl der Arme der Polymere als auch die Länge der Endgruppe (und damit deren Hydrophobie) zu variieren. Aus den unterschiedlichen Polymer-Strukturen sollten sich Änderungen im Verhalten der Polymere in wässriger Lösung und in Mikroemulsion ergeben, so dass Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgedeckt werden können. Die gefundenen Beziehungen könnten zur Entwicklung neuartiger verzweigter polymerer Verdicker genutzt werden.

## III.2 Polymerisation von Oligo(ethylenglykol)methylether-acrylat

Bisherige Untersuchungen zu assoziativen polymeren Verdickern basierten meistens auf hydrophob endmodifizierten linearen Poly(ethylenglykol)-Polymeren (PEGs).<sup>10,11,13-16,21,22,26,28,30,33,123-125</sup> Seit einigen Jahren werden Polymere aus Oligo(ethylenglykol)-acrylaten (OEGAs) und -methacrylaten (OEGMAs) als Alternative zu linearen PEGs entwickelt.<sup>126-132</sup> Der Vorteil der OEG(M)As liegt darin, dass sie radikalisch polymerisierbar sind, während lineare PEGs durch ionische Polymerisation von Ethylenoxid hergestellt werden.<sup>133-136</sup> Daher können viele Techniken der RDRP für die Polymerisation von OEG(M)As genutzt werden.<sup>128-132,137</sup> Als Besonderheit zeigen viele Poly(oligo(ethylenglykol)-(meth)acrylate) POEG(M)As in Wasser eine untere kritische Lösungstemperatur (*lower critical solution temperature*, LCST). Durch Variation der Länge der PEG-Seitenkette, der Molmasse oder der Art der Endgruppe lässt sich die LCST der Polymere in Wasser in einem weiten Bereich zwischen 0 °C und 100 °C einstellen.<sup>129,132,137-143</sup> Da diese Arbeit primär auf die Synthese temperaturunabhängig wasserlöslicher Polymere abzielte, wurde ein OEGA mit einer Seitenkettenlänge von 8-9 Einheiten Ethylenglykol eingesetzt, dass unter normalen Bedingungen keine LCST in Wasser aufweist. Gemäß ihrer Struktur stellen POEG(M)As Kammpolymere dar und zeigen entsprechende Eigenschaften. Im Einsatz als Verdicker in wässriger Lösung oder in Mikroemulsion kann der knäuelerweiternde Effekt der langen Seitenketten die Vernetzung der Mizellen befördern, indem ein Zurückfallen des Polymers in die Ausgangsmizelle verhindert wird.



**Schema III.1.** Polymerisation von Oligo(ethylenglykol)methylether-acrylat mit multifunktionalen CTAs.

Amphiphile Sternpolymere können in einem Schritt hergestellt werden, wenn OEGA(8-9) mit den multifunktionalen CTAs aus III.1 polymerisiert wird (siehe Schema III.1). Tabelle III.2 fasst die Bedingungen für die durchgeführten Polymerisationen und die analytischen Daten der erhaltenen Polymere zusammen. Prinzipiell lässt sich OEGA in vielen Lösungsmitteln polymerisieren, auch in Wasser.<sup>95,126-131,138,139,144-146</sup> Da die eingesetzten CTAs im Gegensatz zum polaren OEGA aber bewusst als unpolar (und damit nicht wasserlöslich) konzipiert wurden,

musste ein anderes Lösungsmittel verwendet werden. Die Wahl fiel auf Benzen, das sowohl OEGA als auch die CTAs löst und kaum Nebenreaktionen mit Radikalen eingeht.

Für die Polymerisation von OEGA mit multifunktionalen CTAs wurden verschiedene Bedingungen getestet. Um möglichst saubere Sternpolymere zu erhalten, ist es wichtig, Nebenreaktionen zur RAFT-Polymerisation des Monomers so weit wie möglich zu unterdrücken (siehe Kapitel II.2.2). Eine geringe Konzentration an wachsenden Sternpolymeren im Lösungsmittel senkt die Wahrscheinlichkeit für Stern-Stern-Kupplung durch bimolekularen Kettenabbruch. Gleichzeitig fällt aber auch die Wachstumsgeschwindigkeit unter quasistationären Bedingungen direkt proportional zur Konzentration des Monomers ab. Daher wurde die Konzentration an OEGA in Benzen von 15 Gew.-% bis 40 Gew.-% variiert, um zu sehen, welche Konzentration den besten Kompromiss zwischen schnellem Kettenwachstum und wenig Abbruch ergibt.

**Tabelle III.2.** Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Polymerisationen von OEGA mit multifunktionalen CTAs in Benzen.  $n(\text{OEGA}) : n(\text{CTA}) = 1000$ .

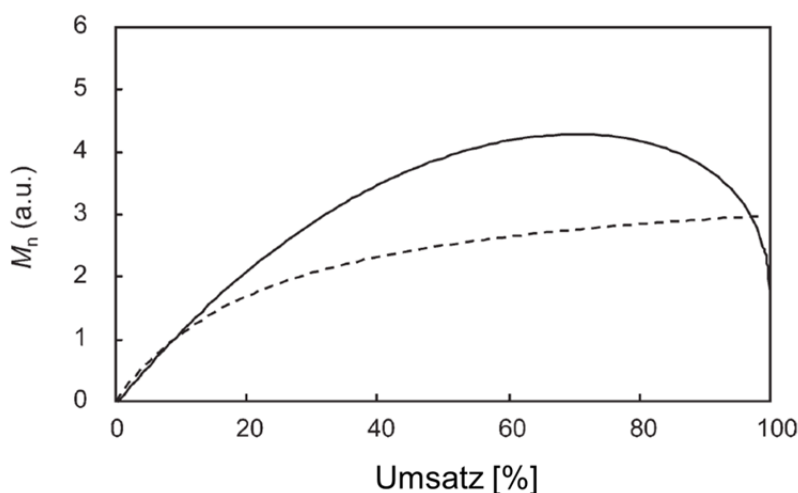
| Nr.  | CTA  | Initiator | [OEGA] <sub>0</sub> | T  | Zeit | Ausbeute <sup>a</sup> | $M_n^{\text{theo}}$ <sup>b</sup> | $M_n^{\text{MALLS}}$ <sup>c</sup> | $M_w^{\text{MALLS}}$ <sup>c</sup> | $PDI$ <sup>c</sup> |
|------|------|-----------|---------------------|----|------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
|      |      |           | Gew.-%              | °C | h    | %                     | kg/mol                           | kg/mol                            | kg/mol                            | $M_w/M_n$          |
| 2.1  | 2C4  | AIBN      | 40                  | 70 | 6    | 62                    | 299                              | 93                                | 267                               | 2,9                |
| 2.2  | 2C18 | AIBN      | 17                  | 70 | 5    | - <sup>d</sup>        | - <sup>d</sup>                   | - <sup>d</sup>                    | - <sup>d</sup>                    | - <sup>d</sup>     |
| 2.3  | 2C18 | AIBN      | 25                  | 70 | 5    | 59                    | 285                              | 75                                | 123                               | 1,7                |
| 2.4  | 3C4  | AIBN      | 17                  | 70 | 5    | - <sup>d</sup>        | - <sup>d</sup>                   | - <sup>d</sup>                    | - <sup>d</sup>                    | - <sup>d</sup>     |
| 2.5  | 3C4  | AIBN      | 40                  | 70 | 6    | 56                    | 271                              | 264                               | 425                               | 1,6                |
| 2.6  | 3C4  | V-40      | 40                  | 90 | 3    | 50                    | 241                              | 57                                | 90                                | 1,6                |
| 2.7  | 3C4  | V-40      | 17                  | 90 | 5    | 7                     | 33                               | 24                                | 37                                | 1,6                |
| 2.8  | 3C4  | V-40      | 40                  | 90 | 5    | 72                    | 346                              | 58                                | 108                               | 1,9                |
| 2.9  | 3C12 | V-40      | 40                  | 90 | 5    | 84                    | 403                              | 53                                | 90                                | 1,7                |
| 2.10 | 4C4  | AIBN      | 15                  | 70 | 6    | - <sup>d</sup>        | - <sup>d</sup>                   | - <sup>d</sup>                    | - <sup>d</sup>                    | - <sup>d</sup>     |
| 2.11 | 4C4  | AIBN      | 40                  | 70 | 6    | 58                    | 278                              | 276                               | 702                               | 2,5                |
| 2.12 | 4C4  | V-40      | 40                  | 90 | 5    | 61                    | 295                              | 95                                | 170                               | 1,8                |
| 2.13 | 4C12 | V-40      | 40                  | 90 | 5    | 60                    | 288                              | 46                                | 75                                | 1,6                |

<sup>a</sup> gravimetrisch bestimmt; <sup>b</sup> berechnet nach Gleichung IV-2; <sup>c</sup> aus GPC in 0,05 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>O, MALLS-Detektor; <sup>d</sup> kein Polymer erhalten;

Die Ergebnisse in Tabelle III.2 zeigen, dass das Kettenwachstum unterhalb von 20 Gew.-% OEGA in Benzen bei 70 °C zu langsam ist (Einträge **2.2**, **2.4**, **2.10**) um innerhalb von 5 – 6 h merkliche Mengen an Polymer zu bilden. Da die Wachstumsgeschwindigkeit außer von der Konzentration des Monomers auch von der Temperatur abhängt, führte eine

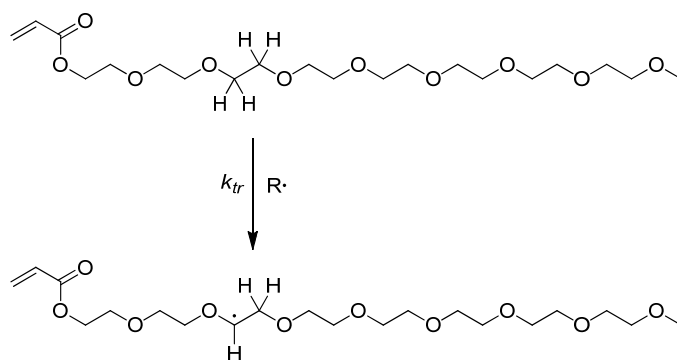
Temperaturerhöhung von 70 °C auf 90 °C immerhin zu einem geringen Umsatz (Probe 2.7). Für Polymerisationen bei 70 °C gibt es keinen klaren Unterschied beim erzielten Umsatz zwischen den Ansätzen mit  $[\text{OEGA}]_0 = 25$  Gew.-% und  $[\text{OEGA}]_0 = 40$  Gew.-%. Bei 90 °C führen die Polymerisationen bei gleichen Reaktionszeiten von 5 – 6 h wie erwartet zu deutlich höheren Umsätzen. Um die Radikalkonzentration bei 90 °C vergleichbar zu halten, wurde 1,1'-Azobis(cyanocyclohexan), auch bekannt als V-40, als Initiator eingesetzt. V-40 hat eine Halbwertszeit von 10 h bei 88 °C und sollte also bei 90 °C ähnlich schnell zerfallen wie AIBN bei 70 °C ( $t_{1/2} = 10$  h bei 65 °C).

Die Konzentration des Monomers hat einen merklichen Einfluss auf die Molmassenverteilung des gebildeten Polymers. Betrachtet man zunächst die Polymerisationen bei 70 °C (Proben 2.1, 2.3, 2.5, 2.11), so fällt auf, dass die Ansätze mit  $[\text{OEGA}]_0 = 40$  Gew.-% (Proben 2.1, 2.5, 2.11) zu relativ guter Übereinstimmung zwischen theoretisch erwarteter Molmasse  $M_n^{theo}$  und mit MALLS-GPC gefundener Molmasse  $M_n^{MALLS}$  führen. Gleichzeitig weisen diese Polymere teilweise sehr breite MWD auf (Proben 2.1, 2.11), die untypisch für RDRP sind. Das ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass es hier zu Stern-Stern-Kupplungen kommt, die vor allem  $M_w^{MALLS}$  vergrößern und entsprechend den *PDI* in die Höhe treiben. Bemerkenswert ist, dass dieser Effekt bei der Polymerisation mit 2C4- und 4C4-CTA sehr ausgeprägt ist, bei der Polymerisation mit 3C4-CTA dagegen weniger stark auftritt, obwohl alle drei Ansätze unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt wurden. Bei Ansatz 2.3 ( $[\text{OEGA}]_0 = 25$  Gew.-%) weicht  $M_n^{MALLS}$  stark von  $M_n^{theo}$  ab.



**Abbildung III.3.** Typischer Verlauf von  $M_n$  über Umsatz für RDRP mit Kettenübertragung zum Monomer (----) bzw. zum Lösungsmittel (—). Übernommen aus Sugihara et al., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 1856<sup>147</sup> mit Genehmigung. © 2011 Wiley Periodicals, Inc.

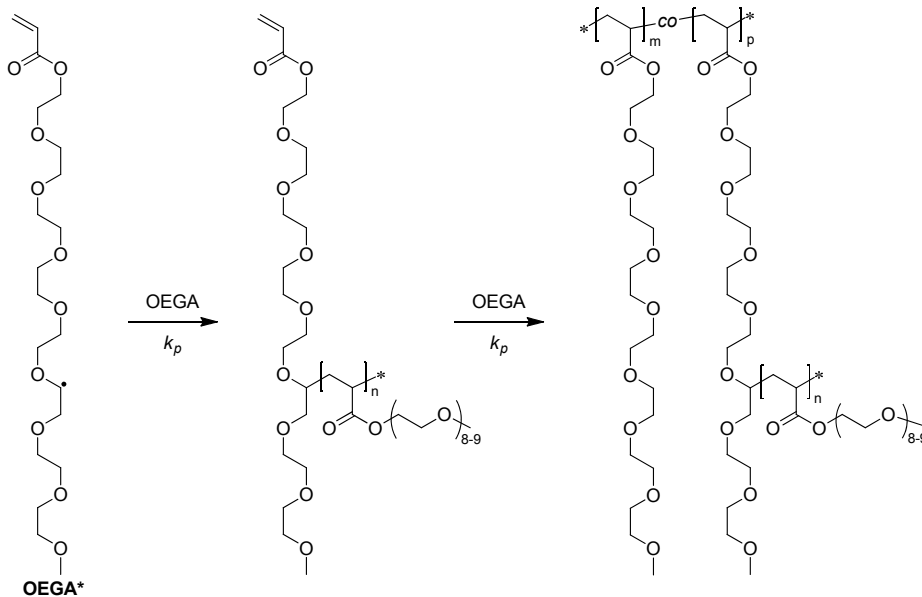
Unter den stärker verdünnten Bedingungen tritt wahrscheinlich eine andere Nebenreaktion zur RAFT-Polymerisation in den Vordergrund. Die erhaltenen Ergebnisse ähneln stark Werten, die bei Polymerisationen mit Kettenübertragung zum Monomer gefunden wurden.<sup>147-149</sup> Dabei tritt ein Grenzwert der Molmasse auf, der auch bei fortschreitender Polymerisation nicht überschritten wird (vgl. Abbildung III.3). Auch der erhaltene *PDI* spricht für diese Nebenreaktion.



**Schema III.2.** Kettenübertragung zum Monomer, exemplarisch an einer von acht Ethylenglykol-Einheiten gezeigt.

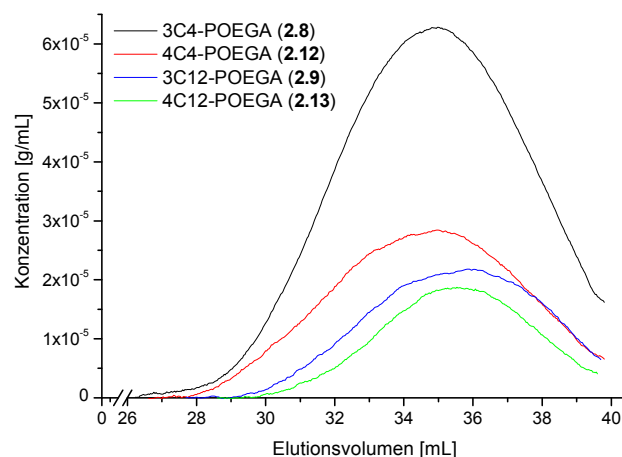
Das Monomer OEGA ist ein Oligoethylether, der an jeder Wiederholeinheit 4 Wasserstoff-Atome aufweist, die in  $\alpha$ -Stellung zu einem Sauerstoff-Atom stehen. Diese H-Atome können durch homolytische Spaltung der C–H-Bindung leicht eine Kettenübertragungsreaktion eingehen (Schema III.2).<sup>150-152</sup> Findet Kettenübertragung zum Monomer statt, so wird die Polymerisation des betreffenden Arms abgebrochen. Stattdessen kann es von dem gebildeten **OEGA\*** aus zum erneuten Kettenwachstum kommen (siehe Schema III.3). Da das Monomer noch über die Acrylat-Doppelbindung verfügt, die in andere wachsende Ketten eingebaut werden kann, kann auch aus der Kettenübertragung verzweigtes Material entstehen.<sup>153,154</sup> Da das entstehende Polymer POEGA eine entsprechende Struktur aufweist, ist es ebenso möglich, dass nach dem gleichen Mechanismus Kettenübertragung zum Polymer auftritt. Diese Nebenreaktion erklärt allerdings nicht die Abweichungen von  $M_n^{MALLS}$  zu  $M_n^{theo}$ . Kettenübertragung zum Polymer erfolgt entweder intra- oder intermolekular. Eine intramolekulare Kettenübertragung führt dabei zu einem verzweigten Polymer-Molekül, das Zahlenmittel der Molmasse wird dadurch nicht verändert. Eine intermolekulare Kettenübertragung führt dazu, dass eine Kette zu früh abgebrochen wird und dass anschließend an einem anderen Polymer-Molekül zusätzliches Kettenwachstum auftritt. Das Zahlenmittel der Molmasse bleibt wieder gleich, allerdings steigt das Gewichtsmittel der Molmasse,  $M_w$ . Die erhaltenen Werte für  $M_w^{MALLS}$  deuten darauf hin, dass auch Kettenübertragung zum Polymer aufgetreten sein könnte. Kettenübertragung zum

Lösungsmittel kann im Fall von Benzol weitgehend ausgeschlossen werden, da die benötigte Energie für die homolytische Spaltung der C–H-Bindung sehr hoch ist ( $\Delta_D H^\ominus = 458 \text{ kJ/mol}$  bei  $25^\circ \text{ C}$ ).<sup>155</sup>



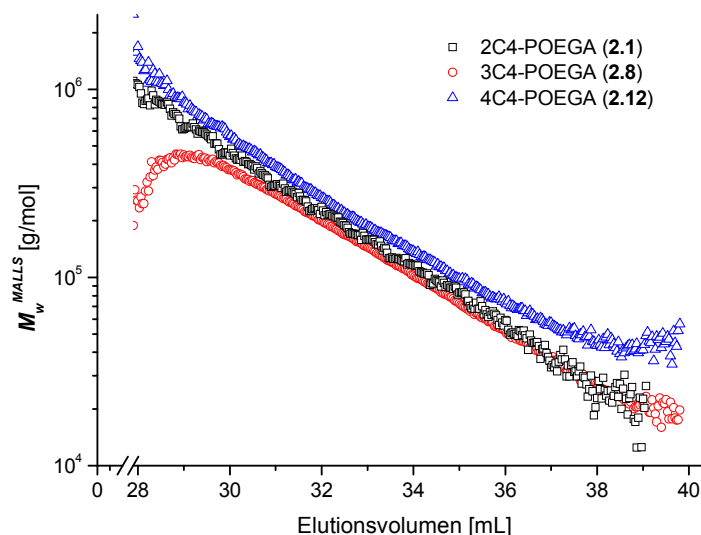
**Schema III.3.** Bildung verzweigter POEGAs ausgehend von OEGA nach Kettenübertragung (OEGA\*).

Wenn man in Tabelle III.2 die Ansätze bei  $90^\circ \text{ C}$  betrachtet, findet man ähnliche Werte. Bei den Ansätzen **2.6**, **2.8**, **2.9** und **2.13** scheint es eine obere Grenze für die Molmasse der Polymere zu geben. Abweichend zu den Polymerisationen bei  $70^\circ \text{ C}$  tritt der Effekt hier bei  $[\text{OEGA}]_0 = 40 \text{ Gew.-%}$  auf. Die Geschwindigkeitskonstante für die vermutete Kettenübertragungsreaktion nimmt offenbar mit steigender Temperatur stark zu. Die Kettenübertragung wird so die dominierende Nebenreaktion und drängt die Stern-Stern-Kupplung zurück. Die Elugramme der Polymere sind monomodal und geben keinen Hinweis auf eventuelle Kupplungsprodukte (siehe Abbildung III.4).



**Abbildung III.4.** Elugramme für 3- und 4-Arm-POEGA- Sternpolymere aus GPC in  $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ % Essigsäure}$ .

Die GPC-Untersuchung der Polymere erfolgte mit einem Gerät, das einen Lichtstreuungsdetektor (*multi angle laser light scattering*, MALLS, siehe II.3.3) besitzt, der die absolute Bestimmung der Molmassen ermöglicht. Die Auftragung von  $M_w^{MALLS}$  über Elutionsvolumen (Abbildung III.5) erlaubt daher Rückschlüsse auf die Struktur der Polymere. Sternpolymere weisen gegenüber linearen Polymeren eine kompaktere Struktur auf, sowohl in Lösung als auch in Substanz. Daher sollten Sternpolymere in der GPC bei gleicher Molmasse ein höheres Elutionsvolumen als lineare Polymere aufweisen. Im Fall der POEGAs würde man also erwarten, dass ein lineares Polymer schneller eluiert als ein 3-Arm-Sternpolymer gleicher Molmasse und dieses wiederum schneller als ein entsprechendes 4-Arm-Sternpolymer. Die Auftragung in Abbildung III.5 zeigt jedoch, dass das Elutionsverhalten der POEGAs nicht von der Anzahl der Arme abhängt. Das Elutionsvolumen von 4C4-POEGA liegt bei gleicher Molmasse etwas höher als das von 2C4- und 3C4-POEGA, passend zur Theorie. Das Verhalten von 2C4-POEGA stimmt allerdings nicht mit der Theorie überein, da die Elutionsvolumina zwischen denen von 3C4- bzw. 4C4-POEGA gleicher Molmasse liegen. Das kann ein weiterer Hinweis darauf sein, dass Kettenübertragung bei der Polymerisation von OEGA zu verzweigten Strukturen führt. Wenn die gewünschten Sternpolymere vorlägen, wäre der Unterschied zwischen den  $M_w$ /Elutionsvolumen-Kurven wahrscheinlich deutlicher (vgl. Kapitel III.3.1).



**Abbildung III.5.**  $M_w$  über Elutionsvolumen für 2-, 3- und 4-Arm-POEGA-Sternpolymere. GPC in 0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  + 1 % Essigsäure, MALLS-Detektor.

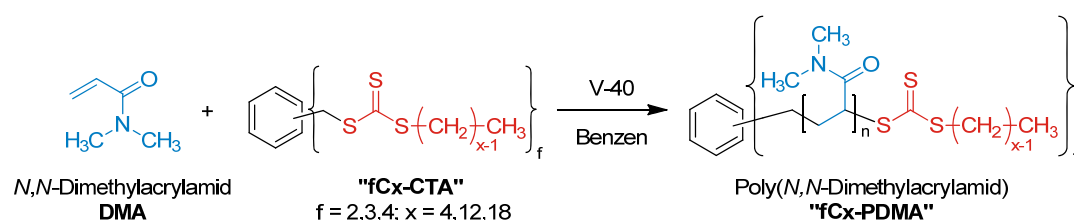
Die RAFT-Polymerisation von OEGA mit den multifunktionalen CTAs ergibt Polymere, die einige Charakteristika der RDRP erkennen lassen. Jedoch gibt es deutliche Hinweise, dass Kettenübertragung zum Monomer als prominente Nebenreaktion auftritt, die eine kontrollierte Polymerisation weitgehend behindert. Bessere Kontrolle kann weder durch höhere Temperaturen

bei der Polymerisation, noch durch Variieren der Konzentration an Monomer erreicht werden. OEGA ist entsprechend nicht das optimale Monomer, um definierte Sternpolymere mittels RAFT-Polymerisation herzustellen. Ein geeigneteres Monomer sollte frei von Ether-Gruppen sein, hydrophile Polymere ergeben und eine hohe Wachstumsgeschwindigkeit aufweisen.



### III.3 Polymerisation von *N,N*-Dimethylacrylamid

Acrylamide sind eine Monomer-Familie, die industriell zur Synthese von wasserlöslichen Polymeren genutzt wird. Acrylamide polymerisieren unter RDRP-Bedingungen mit hohen Wachstumsgeschwindigkeiten zu Polymeren mit gut einstellbaren und engverteilten Molmassen.<sup>126,127,144,156-163</sup> Vor allem die Stammverbindung Acrylamid und *N,N*-Dimethylacrylamid (DMA) sind verbreitete Monomere, da ihre Polymere unter normalen Bedingungen in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar sind.<sup>164</sup> Dabei ist die Polymerisation von DMA unter RDRP-Bedingungen einfacher realisierbar als die Polymerisation von Acrylamid.<sup>156,159,161-163</sup> Außerdem gilt DMA als weniger toxisch verglichen mit Acrylamid. Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid) (PDMA) ist zudem stabiler gegenüber Hydrolyse in wässrigen Medien. DMA erschien daher besonders geeignet für die Synthese von amphiphilen Sternpolymeren (vgl. Schema III.4).



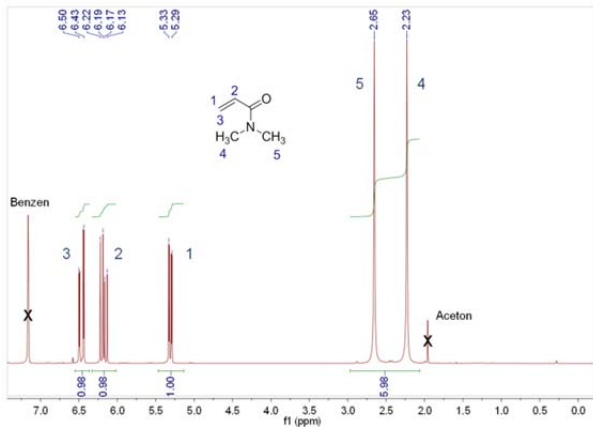
Schema III.4. Polymerisation von *N,N*-Dimethylacrylamid (DMA) mit multifunktionalen CTAs.

#### III.3.1 Experimente zur Kinetik der Polymerisation

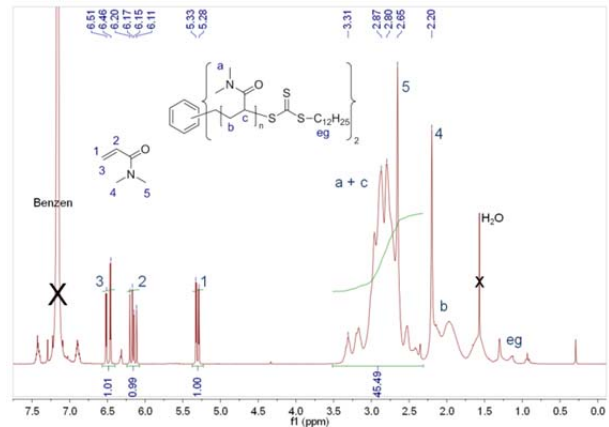
Zunächst wurde die Kinetik der Polymerisation von DMA mit den multifunktionalen CTAs untersucht, um die optimalen Bedingungen für die Synthese wohldefinierter Sternpolymere zu finden. Obwohl DMA erfolgreich in Wasser unter RAFT-Bedingungen polymerisiert wurde,<sup>126,127,144,156,159,162</sup> wurde hier Benzen als Lösungsmittel verwendet,<sup>156,165</sup> um die hydrophoben CTAs zu lösen und damit eine gute Kontrolle der Polymerisation zu ermöglichen. Die Polymerisationsmischungen enthielten alle 40 Gew.-% Monomer und die Polymerisation erfolgte bei 90 °C. Die kinetischen Untersuchungen wurden exemplarisch mit **2C12-CTA**, **3C12-CTA** und **4C12-CTA** durchgeführt. Das Verhältnis von CTA zu Initiator betrug dabei immer 10 : 1.

Um den Umsatz des Monomers zu verfolgen, wurden nach festgelegten Zeitintervallen Proben aus den Polymerisationsmischungen entnommen und mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

untersucht. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von DMA zeigt mehrere charakteristische Signale (siehe Abbildung III.6). Um den Umsatz zu bestimmen, werden die Integrale der Signale der Vinylprotonen des Monomers mit den Integralen der Signale der Methylgruppen des Polymers verglichen. Da das Signal der Methylprotonen des Polymers „a“ und der Hauptkette „c“ von den Signalen der Methylprotonen „5“ des Monomers überlagert wird (siehe Abbildung III.7), muss der Anteil des Monomer-Signals vom Integral abgezogen werden.



**Abbildung III.6**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *N,N*-Dimethylacrylamid (DMA) in Benzen- $d_6$ .

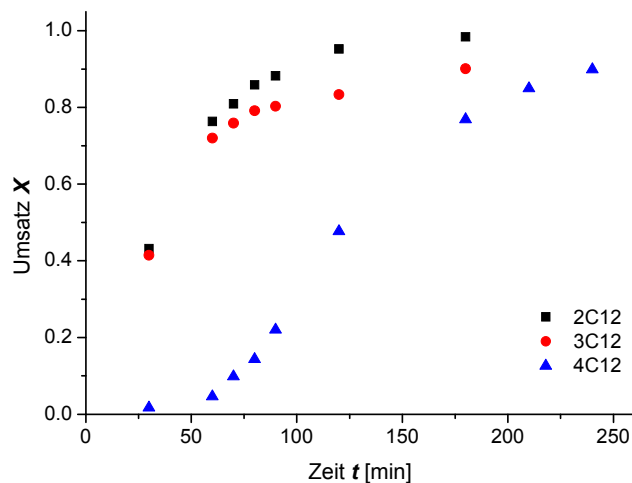


**Abbildung III.7.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Polymerisationsmischung von DMA und 2C12-CTA in Benzen- $d_6$  nach 80 min Reaktion bei 90 °C (Umsatz  $X = 0,86$ ).

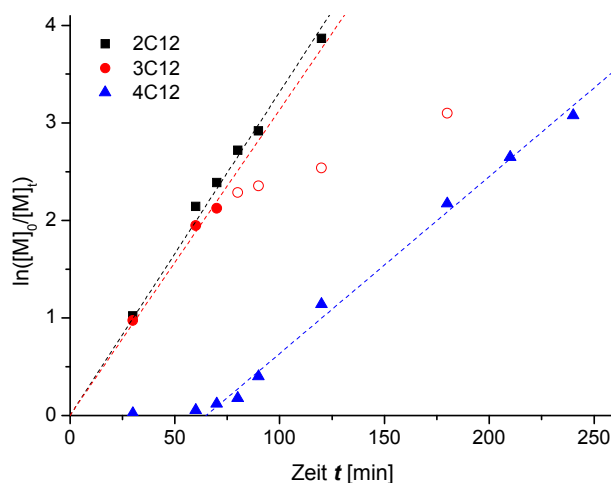
Zur Auswertung wurden die Signale im Spektrum integriert, wobei das Integral unter Signal 1 als Referenzwert auf 1.00 gesetzt wurde, da dieses Signal gut separiert ist und einem Proton des Monomers entspricht. Von dem Integral unter Signal „a + c + 5“ wurden 3 abgezogen, entsprechend dem Anteil von Monomer-Protonen. Dieser Wert wurde auf die Anzahl der Polymer-Protonen (6 („a“) + 1 („c“) = 7) normiert und durch Gesamtzahl der Protonen von Polymer und Monomer geteilt. Der Umsatz  $X$  berechnet sich also nach:

$$X = \frac{\int ("a + c + 5") - 3}{\int ("a + c + 5") - 3 + 1} \quad (\text{III-1})$$

Auffällig ist, dass die Umsetzung von DMA zu PDMA sehr schnell ist (siehe Abbildung III.8). So werden sowohl bei den Polymerisationen mit 2C12-CTA und 3C12-CTA schon nach 30 min Umsätze von über 40 % erhalten. Der Umsatz beider Polymerisationen entwickelt sich fast gleich schnell und liegt nach 2 h für 2C12-CTA über 90 % und für 3C12-CTA über 80 %.

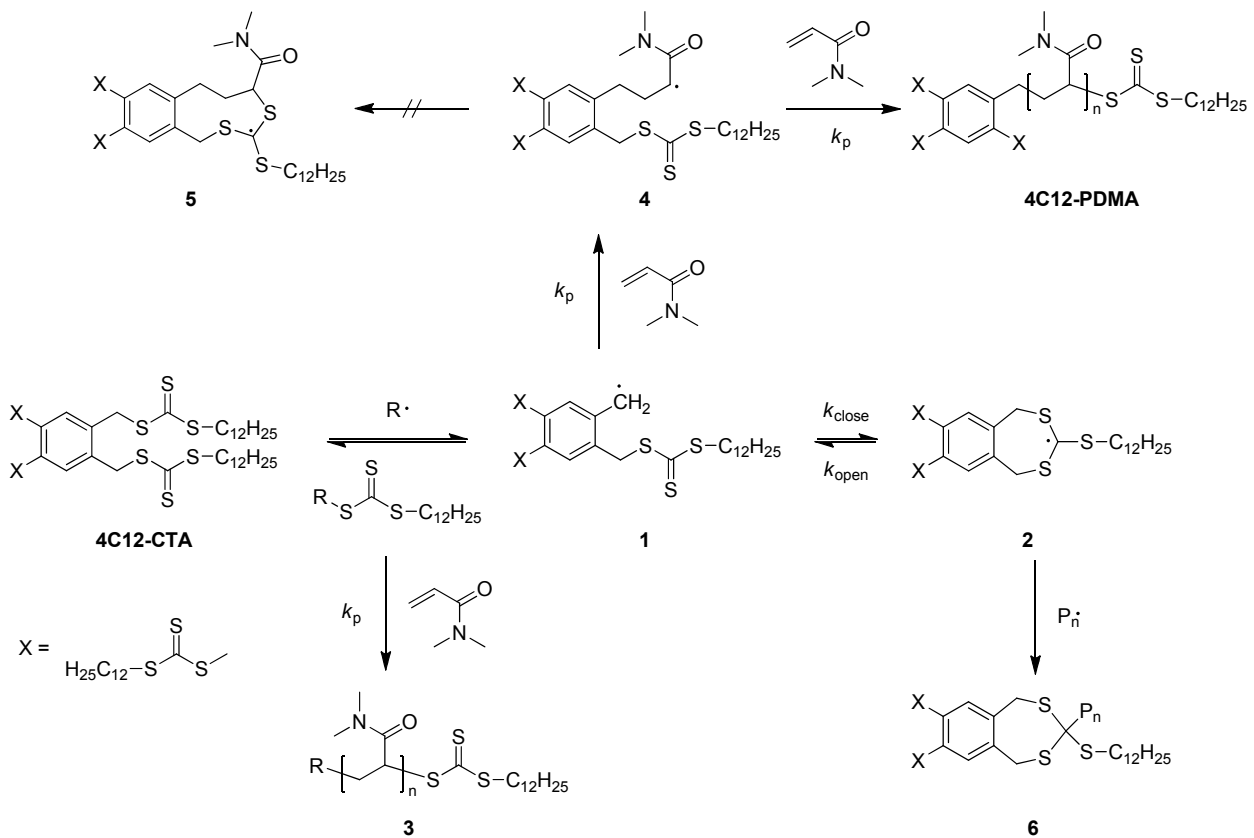


**Abbildung III.8.** Umsatz über Zeit für Polymerisationen von DMA (40 Gew.-% in Benzen, 90 °C) mit **2C12**-(■), **3C12**-(●) und **4C12-CTA** (▲), CTA : V40 = 10 : 1.



**Abbildung III.9.** Auftragung pseudo-erster Ordnung für die Polymerisation von DMA (40 Gew.-% in Benzen, 90 °C) mit **2C12**-(■), **3C12**-(●/○) und **4C12-CTA** (▲), CTA : V40 = 10 : 1.

Bei der Polymerisation mit **4C12-CTA** ist dagegen eine Induktionsphase von etwa 60 min klar zu erkennen. Ab dann steigt der Umsatz jedoch stark an und erreicht 90 % nach 240 min. Diese Induktionsphase kann man auf die besondere Struktur des verwendeten CTAs zurückführen. Bei den 4-armigen CTAs stehen immer zwei Trithiocarbonat-Einheiten in *ortho*-Stellung zueinander am zentralen Benzen-Ring (siehe Schema III.5). Wird in der Anfangsphase der Polymerisation eine der beiden Gruppen durch einen ersten RAFT-Schritt aktiviert, besteht eine Wahrscheinlichkeit von etwa 99.9 %, dass das entstandene Benzyl-Radikal **1** durch die benachbarte Trithiocarbonat-Gruppe wieder deaktiviert wird.<sup>105</sup> Das dabei gebildete 7-Ring-Radikal **2** ist metastabil und nicht in der Lage, Monomer zu addieren. Es zerfällt daher im Gleichgewicht wieder, wodurch letztlich doch ein Kettenwachstum vom Benzyl-Radikal **1** aus gestartet wird (**4**).

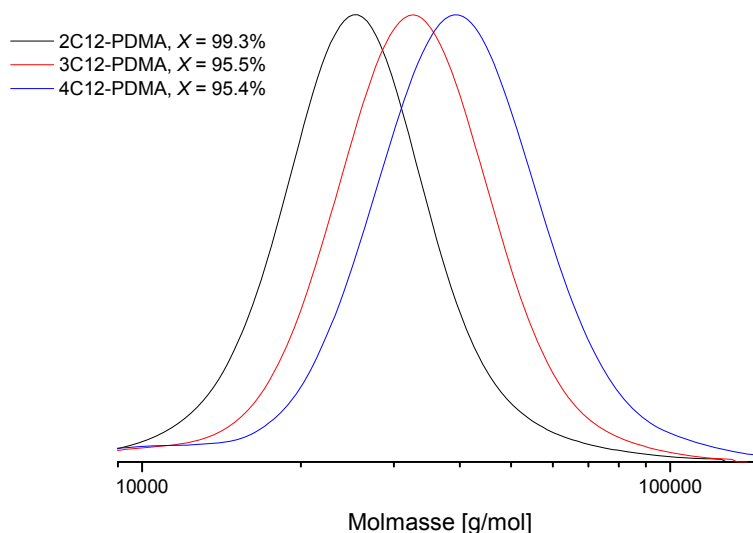


**Schema III.5.** Hypothetische Bildung eines stabilen 7-Ring-Radikals in der Induktionsphase der Polymerisation mit **4C12-CTA** und mögliche Folgereaktionen.

Die Bildung des metastabilen Radikals **2** hängt dabei von der Ringspannung des gebildeten Rings ab. Während die Bildung eines 7-Rings energetisch noch im Bereich des Möglichen ist, müsste nach Addition einer Monomer-Einheit ein 9-Ring gebildet werden (**5**). Dieser 9-Ring ist energetisch deutlich ungünstiger, zumal drei der Bindungen durch die  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff-Atome des aromatischen Systems Bindungswinkel von  $120^\circ$  aufweisen. Daher sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass die wachsende Kette intramolekular abgebrochen wird schon nach einem Wachstumsschritt drastisch. Die Polymerisation mit 4Cx-CTAs verläuft nach einer Induktionszeit daher ähnlich schnell wie die Polymerisation mit RAFT-Kettenüberträgern der Typen 3Cx-CTA und 2Cx-CTAs. Die GPC-Kurven der fertigen Polymere sind monomodal und zeigen eine enge Molmassen-Verteilung (siehe Abbildung III.10). Die Induktionsphase führt also nicht zu kürzeren Armen am Polymer oder dazu, dass einzelne RAFT-Gruppen gar nicht an der Polymerisation teilnehmen (**6**).

Bei der Polymerisation mit allen CTA-Typen wird beim ersten RAFT-Schritt ein Trithiocarbonat freigesetzt, das zur Bildung von linearen Polymeren **3** führen kann, wenn R ein Initiator-Fragment ist. Die GPC-Kurven (siehe auch Abbildung III.10) geben keinen Hinweis

darauf, dass merkliche Mengen linearer Polymere neben den gewünschten Sternpolymeren vorliegen.



**Abbildung III.10.** GPC-Kurven von 2C12-(—), 3C12-(—) und 4C12-PDMA (—) aus Kinetik-Experimenten.  $X$ : Umsatz.

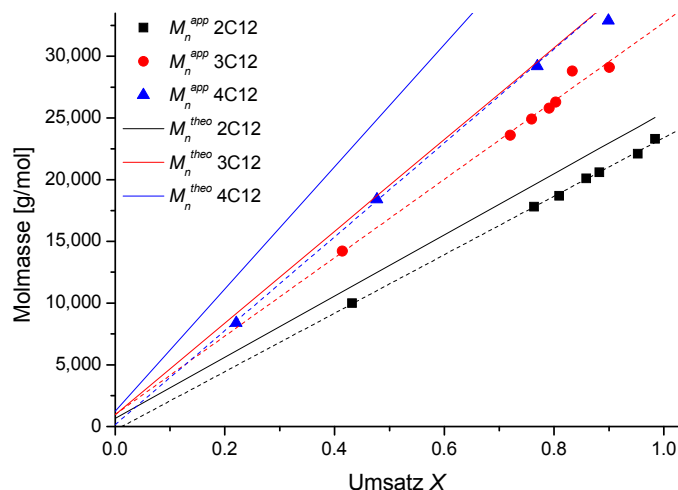
Die semi-logarithmische Auftragung in Abbildung III.9 soll überprüfen, ob die Polymerisation einer Kinetik pseudo-erster Ordnung folgt. Da im stationären Zustand idealerweise genauso viele Radikale durch Zerfall des Initiators gebildet werden wie durch Terminierungsreaktionen verlorengehen, sollte  $\ln([M]_0/[M]_t)$  linear mit der Zeit  $t$  korrelieren. Für die Polymerisationen mit **2C12-CTA** und **4C12-CTA** findet man die lineare Korrelation tatsächlich.

Für die Polymerisation mit **3C12-CTA** weichen die Werte ab  $t = 70$  min nach unten ab. Die entsprechenden  $\ln([M]_0/[M]_t)$ -Werte sind liegen oberhalb von 2, entsprechend groß erscheinen schon kleine Fehler bei der Umsatzbestimmung, wie der Vergleich mit Abbildung III.8 zeigt. Die Abweichung ist also folglich wahrscheinlich nicht so groß, wie der erste Blick auf Abbildung III.9 suggeriert. Wahrscheinlich ist die Abweichung vom linearen Verlauf darauf zurückzuführen, dass die Umsatzbestimmung mittels NMR bei hohen Umsätzen ungenau wird.

Allerdings wurde ein ähnliches Verhalten für die Polymerisation von DMA in Benzen mit monofunktionalen Dithioester-CTAs beobachtet und mit dem Auftreten von bimolekularen Abbruchreaktionen zwischen zwei wachsenden Polymerketten erklärt.<sup>156</sup> Entsprechend wurden bei GPC-Untersuchungen solcher PDMA-Proben bimodale Molmassenverteilungen gefunden. Im Falle der hier synthetisierten 3C12-PDMA-Proben waren die Molmassenverteilungen aber auch bei hohen Umsätzen von DMA monomodal und eng (siehe Abbildung III.10). Es gibt also keine Hinweise für das Auftreten von bimolekularen Abbruchreaktionen. Um bimolekulare

Abbruchreaktionen zwischen zwei wachsenden Polymerketten sicher ausschließen zu können, müssten die kinetischen Experimente mit Hilfe einer robusteren Analytik wiederholt werden. Denkbar wäre z.B., die Polymerisationen durch *in-line* ATR-IR-Spektroskopie zu verfolgen. Diese Methode erlaubt es, die Polymerisation ständig direkt zu verfolgen, ohne Proben ziehen zu müssen. Damit erhält man gerade in der Initiierungsphase der Polymerisation einen sehr detaillierten Blick auf den Umsatz des Monomers.

Eine weitere Erklärung für die bei längeren Reaktionszeiten beobachtete Abweichung von einer Polymerisationskinetik pseudo-erster Ordnung könnte sein, dass durch das wiederholte Entnehmen von Proben aus dem Reaktionsgefäß Spuren von Sauerstoff in die Reaktionsmischung gelangen. Sauerstoffmoleküle liegen im Triplettzustand als Diradikale vor und können Abbruchreaktionen mit Polymer- oder Initiator-Radikalen eingehen.



**Abbildung III.11.** Entwicklung von theoretischer erwarteter Molmasse  $M_n^{theo}$  und apparater Molmasse  $M_n^{app}$  (aus GPC in DMF + 0,1% LiBr, PS-Standards) mit dem Umsatz  $X$  für Polymerisationen mit 2C12-(■), 3C12-(●) und 4C12-CTA (▲).

Bei einer RDRP wird erwartet, dass die Molmasse linear mit dem Umsatz ansteigt, ähnlich wie bei einer lebenden Polymerisation. Der Extrapolation der Geraden auf die Y-Achse sollte idealerweise die Summe aus der Molmasse des CTAs und des Monomers ergeben. Die Polymere aus den kinetischen Experimenten wurden daher mittels GPC analysiert. Die Auftragung der erhaltenen Molmassen gegen den Umsatz ergibt, dass die Molmassen linear mit dem Umsatz ansteigen (Abbildung III.11). Die wachsenden Ketten werden also nicht vorzeitig abgebrochen, sondern wachsen offensichtlich während der gesamten Polymerisationsdauer. Die Werte von  $M_n^{app}$  liegen unterhalb der Werte von  $M_n^{theo}$  und weichen mit zunehmendem Umsatz zunehmend von der Linearität ab. Dieses Verhalten ist zunächst damit zu erklären, dass die Molmassen in

der DMF-GPC systematisch unterschätzt werden, wie in Abschnitt III.3.2 (a) diskutiert wird. Zusätzlich ist die Bestimmung des Umsatzes im Bereich  $X \geq 0.8$  zunehmend ungenau, sodass die beobachteten Abweichungen vom erwarteten Verhalten mit Vorsicht bewertet werden müssen.

Prinzipiell bestätigen die kinetischen Untersuchungen zur Polymerisation von DMA mit multifunktionalen CTAs den RDRP-Charakter der Reaktion. Die Polymerisationen verlaufen reproduzierbar und schnell zu hohen Umsätzen, wobei die Molmassen kontinuierlich ansteigen. Die Polymerisationen zeigen nach 3 h einen nahezu kompletten Umsatz von DMA. Abbruchreaktionen werden weitgehend unterdrückt. Offensichtlich ist DMA ein gut geeignetes Monomer für die Synthese wohldefinierter amphiphiler Sternpolymere mit Hilfe der RAFT-Polymerisation.

### ***III.3.2 Durchgeführte Polymerisationen von DMA und Charakterisierung der Polymere***

In Anlehnung an die Ergebnisse der kinetischen Experimente und an die Literatur<sup>105</sup> wurden alle Polymerisationen für 3 h bei 90 °C mit V-40 in 40 Gew.-%igen Lösungen des Monomers in Benzen durchgeführt. Das Verhältnis von CTA zu Initiator betrug dabei in allen Fällen 10 : 1. Die Polymere wurden durch Fällung gereinigt und die Ausbeute gravimetrisch bestimmt. Die erzielten Molmassen sind so hoch ( $M_n \geq 25$  kg/mol), dass die Fällung mit hoher Wahrscheinlichkeit vollständig ist und kein merklicher Verlust von Oligomeren auftritt. Daher kann man die Ausbeute an Polymer mit dem Umsatz von DMA gleichsetzen. Tabelle III.3 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Polymerisationen und die Ergebnisse der molekularen Charakterisierung der erhaltenen Polymere.

Für viele PDMAAs konnte die GPC auf dem System mit MALLS-Detektor im wässrigen Eluenten durchgeführt werden.<sup>162</sup> Dabei bestimmen der Polymerisationsgrad nicht nur des DMAAs, sondern auch die Länge der hydrophoben Endgruppen die Lösungseigenschaften der Polymere. Alle PDMAAs mit  $P_n < 250$  pro Arm oder mit *n*-Octadecyl-Endgruppen aggregieren im wässrigen Eluenten. Daher konnten diese Polymere nicht auf dem GPC-System mit MALLS-Detektor analysiert werden. Für alle PDMAAs wurde zusätzlich GPC in DMF und NM2P gemessen, um sie besser untereinander vergleichen zu können.

Nahezu alle Polymerisationen lieferten hohe Ausbeuten an Polymer. Der Umsatz von DMA lag bei 90 % und höher. Nur Probe **3.8** weist nach 3 h mit ca. 60 % einen deutlich niedrigeren Umsatz auf. Das ist darauf zurückzuführen, dass das Verhältnis von DMA zu CTA

und Initiator in diesem Fall besonders hoch war (1500 : 1). Die Proben **3.13** und **3.17** wurden nur 2 h lang polymerisiert, daher ist der Umsatz geringer. Probe **3.18** wurde in Ethanol polymerisiert und weist deswegen einen abweichenden Umsatz auf.

**Tabelle III.3.** Ergebnisse der Polymerisationen von DMA mit multifunktionalen CTAs.

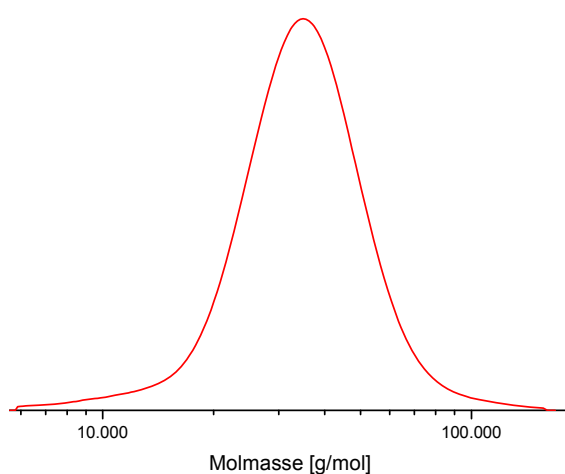
| Nr.         | CTA              | DMA<br>CTA | Ausbeute        |                 | Endgruppe     |                 | GPC-MALLS         |                   | NM2P-GPC       |           | DMF-GPC         |                   |
|-------------|------------------|------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------------|-------------------|-------------------|----------------|-----------|-----------------|-------------------|
|             |                  |            | $X^a$           | $M_n^{theo\ b}$ | $M_n^{UV\ c}$ | $f_Z^{UV\ c}$   | $M_n^{MALLS\ d}$  | $PDI^d$           | $M_n^{app\ e}$ | $PDI^e$   | $M_n^{app\ f}$  | $PDI^f$           |
|             |                  |            | %               | kg/mol          | kg/mol        | %               | kg/mol            | $M_w/M_n$         | kg/mol         | $M_w/M_n$ | kg/mol          | $M_w/M_n$         |
| <b>3.1</b>  | 2C4              | 250        | 85              | 21,4            | 20            | 98              | 20                | 1.06              | -              | -         | 19              | 1,10              |
| <b>3.2</b>  | 2C4              | 1000       | 88              | 87,2            | 100           | 84              | 84                | 1.14              | 63             | 1,16      | 50              | 1,36              |
| <b>3.3</b>  | 2C12             | 250        | 95              | 24,1            | 27            | 90              | n.d. <sup>g</sup> | n.d. <sup>g</sup> | 23             | 1,06      | 22              | 1,13              |
| <b>3.4</b>  | 2C12             | 500        | 96              | 48,2            | 49            | 98              | 59                | 1.05              | 44             | 1,08      | 50              | 1,17              |
| <b>3.5</b>  | 2C12             | 1000       | 93              | 92,6            | 124           | 90              | 112               | 1.08              | 74             | 1,19      | 52              | 1,86              |
| <b>3.6</b>  | 2C18             | 250        | 93              | 24,0            | 27            | 91              | n.d. <sup>g</sup> | n.d. <sup>g</sup> | 23             | 1,07      | 31              | 1,15              |
| <b>3.7</b>  | 2C18             | 1000       | 98              | 98,0            | 112           | 88              | n.d. <sup>g</sup> | n.d. <sup>g</sup> | 72             | 1,17      | 52              | 1,52              |
| <b>3.8</b>  | 3C4              | 1500       | 61              | 91,3            | 150           | 98              | 147               | 1,15              | 72             | 1,18      | 74              | 1,89              |
| <b>3.9</b>  | 3C12             | 375        | 87              | 33,4            | 40            | 84              | n.d. <sup>g</sup> | n.d. <sup>g</sup> | 31             | 1,06      | 30              | 1,21              |
| <b>3.10</b> | 3C12             | 750        | 94              | 71,0            | 79            | 98              | 81                | 1,04              | 57             | 1,12      | 61              | 1,46              |
| <b>3.11</b> | 3C12             | 1000       | 87              | 87,4            | 113           | 92              | 104               | 1,11              | 56             | 1,21      | 58              | 1,54              |
| <b>3.12</b> | 3C12             | 1000       | 75              | 75,3            | 91            | 92              | 83                | 1,06              | 48             | 1,16      | 50              | 1,36              |
| <b>3.13</b> | 3C12             | 1000       | 34 <sup>h</sup> | 34,7            | 65            | 97              | 67                | 1,04              | 36             | 1,16      | 40              | 1,28              |
| <b>3.14</b> | 3C18             | 375        | 97              | 37,6            | 39            | 97              | n.d. <sup>g</sup> | n.d. <sup>g</sup> | 31             | 1,08      | 31              | 1,15              |
| <b>3.15</b> | 3C18             | 1000       | 83              | 83,0            | 90            | 92              | n.d. <sup>g</sup> | n.d. <sup>g</sup> | 53             | 1,15      | 55              | 1,37              |
| <b>3.16</b> | 4C4              | 500        | 87              | 43,7            | 58            | 83              | 48                | 1,09              | -              | -         | 43              | 1,06              |
| <b>3.17</b> | 4C4              | 1000       | 19 <sup>h</sup> | 19,6            | 28            | 79              | 22                | 1,12              | 16             | 1,09      | 18              | 1,13              |
| <b>3.18</b> | 4C4 <sup>i</sup> | 1000       | 55              | 55,6            | 122           | 46 <sup>i</sup> | -                 | -                 | -              | -         | 21 <sup>i</sup> | 1,79 <sup>i</sup> |
| <b>3.19</b> | 4C4              | 1000       | 85              | 85,0            | 117           | 89              | 104               | 1,07              | 61             | 1,11      | 56              | 1,46              |
| <b>3.20</b> | 4C12             | 500        | 87              | 44,4            | 58            | 77              | n.d. <sup>g</sup> | n.d. <sup>g</sup> | 41             | 1,07      | 41              | 1,28              |
| <b>3.21</b> | 4C12             | 1000       | 97              | 97,6            | 116           | 96              | 111               | 1,06              | 63             | 1,12      | 55              | 1,55              |
| <b>3.22</b> | 4C12             | 1000       | 79              | 79,3            | 100           | 92              | 92                | 1,05              | 51             | 1,15      | 52              | 1,37              |
| <b>3.23</b> | 4C18             | 500        | 84              | 43,3            | 48            | 91              | n.d. <sup>g</sup> | n.d. <sup>g</sup> | 36             | 1,06      | 35              | 1,16              |

<sup>a</sup> Ausbeute gravimetrisch bestimmt; <sup>b</sup> berechnet nach Gleichung IV-2; <sup>c</sup> Grad der Funktionalisierung mit Z-Endgruppen, bestimmt durch Vergleich von  $M_n^{UV}$  mit  $M_n^{MALLS}$  bzw.  $M_n^{theo}$ ; <sup>d</sup> aus GPC in 80% 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>O und 20% CH<sub>3</sub>CN; <sup>e</sup> aus GPC in NM2P + 0,05 M LiBr, PS-Standards; <sup>f</sup> aus GPC in DMF + 0,1% LiBr, PS-Standards; <sup>g</sup> nicht bestimmbar, da Polymer im Eluenten aggregiert; <sup>h</sup> nur 2 h lang polymerisiert; <sup>i</sup> Polymerisation in Ethanol, multimodale MWD (Abbildung III.13);

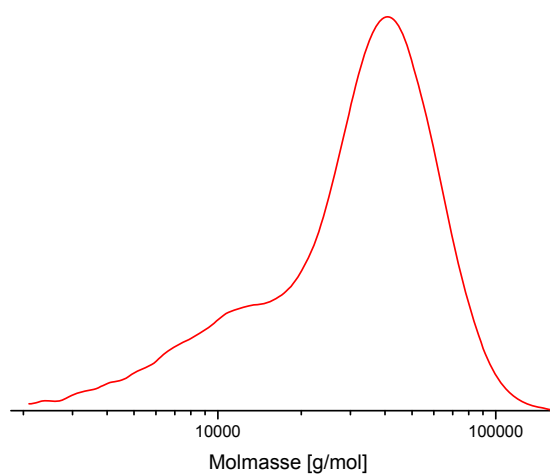


(a) Diskussion der GPC-Ergebnisse

Die PDMA-Proben weisen monomodale und enge Molmassenverteilungen ( $PDI \leq 1.2$ ) auf (siehe z.B. Abbildung III.12), das deutet auf eine kontrollierte Polymerisation hin. Die einzige Ausnahme ist Probe **3.18**, bei der Ethanol als Lösungsmittel verwendet wurde (siehe Abbildung III.13). Diese Polymerisation ergab außerdem einen geringeren Umsatz und eine geringere Endgruppenfunktionalisierung ( $f_z^{UV} = 46\%$ ). Laut dieser Ergebnisse traten Nebenreaktionen zur gewünschten RAFT-Polymerisation auf. Diese Nebenreaktionen sind wahrscheinlich entweder Kettenübertragungen zum Lösungsmittel (in Analogie zu OEGA) oder bimolekulare Abbruchreaktionen, die darauf zurückzuführen sein können, dass Ethanol kein optimales Lösungsmittel für **4C4-CTA** ist. Die Polymerisationsmischungen sind zwar makroskopisch klar und gelb, die lokale Konzentration des CTA kann aber trotzdem stark variieren, wenn die CTA-Moleküle im Lösungsmittel aggregieren. Um eine gute Kontrolle über die Polymerisation zu gewährleisten, müssen die CTA-Moleküle homogen in der Polymerisationsmischung verteilt sein. Weiterhin ist es auch denkbar, dass Ethanol als Nukleophil mit dem Trithiocarbonat-Kohlenstoff reagiert und das CTA teilweise zersetzt wird.



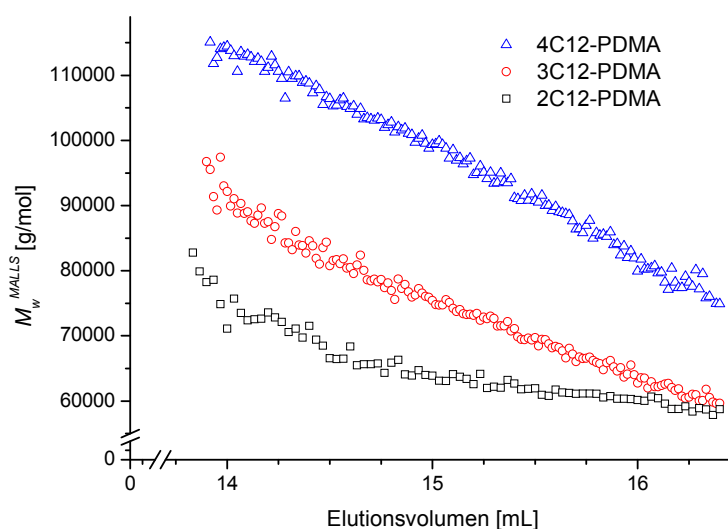
**Abbildung III.12.** Molmassenverteilung für 4C12-PDMA **3.20**. GPC in DMF + 0,1 % LiBr, PS-Standards.



**Abbildung III.13.** Molmassenverteilung für 4C4-PDMA **3.18** (Polymerisation in Ethanol). GPC in DMF + 0,1 % LiBr, PS-Standards.

Für die Proben, die mit GPC-MALLS untersucht wurden, liegen absolute Molmassen vor. Die  $M_n^{MALLS}$ -Werte liegen im erwarteten Bereich, sind aber im Vergleich zu den theoretisch erwarteten  $M_n^{theo}$  teilweise etwa 10 % - 20 % zu hoch. Dabei ist keine klare Abhängigkeit von der Struktur der Polymere, der Länge der Endgruppe oder dem Polymerisationsgrad erkennbar. Während für einige Proben mit  $DP_n \leq 500$  gute Übereinstimmungen zwischen  $M_n^{theo}$  und  $M_n^{MALLS}$  gefunden wurden (Proben **3.1**, **3.16**), weist Probe **3.13** einen Faktor 2 zwischen  $M_n^{theo}$

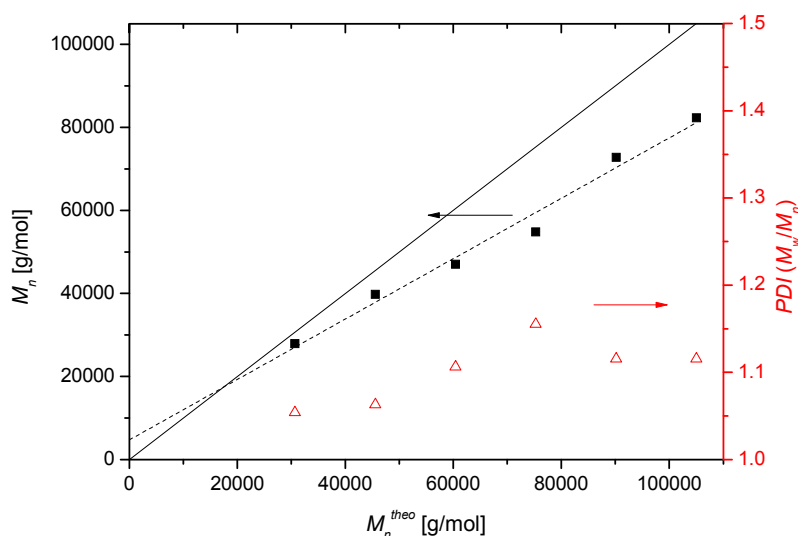
und  $M_n^{MALLS}$  auf. Auch bei Proben mit  $DP_n \geq 1000$  findet man Beispiele mit guter Übereinstimmung (Proben 3.2, 3.12) und mit großer Abweichung (Proben 3.5, 3.8, 3.11). Die Abweichung bei Probe 3.8 ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass bei dem großen Verhältnis von DMA : CTA (1500 : 1) merkliche Stern-Stern-Kupplungen auftreten. Auch mit dem ermittelten Umsatz der Polymerisationen ergibt sich keine Korrelation. So findet man bei Probe 3.17 eine sehr gute Übereinstimmung zwischen  $M_n^{theo}$  und  $M_n^{MALLS}$ , während Probe 3.13 die prozentual größte Abweichung aufweist, obwohl sie unter den gleichen Bedingungen mit ähnlichem Umsatz polymerisiert wurde. Die Polymere neigen aufgrund ihrer Struktur zur Aggregation. Besonders bei Polymeren mit kürzerer DMA-Kettenlänge und C12-Endgruppen (Proben 3.4, 3.13) treten merklich Aggregate auf und ergeben eine scheinbar höhere Molmasse.



**Abbildung III.14.**  $M_w^{MALLS}$  über Elutionsvolumen für 2C12- (□), 3C12- (○) und 4C12-PDMA (△). GPC in 80 % 0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 20 %  $\text{CH}_3\text{CN}$ , MALLS-Detektor.

Die GPC-MALLS-Kopplung ergibt auch bei PDMA (analog zu III.2) Hinweise auf die Struktur der Polymere. Trägt man  $M_w^{MALLS}$  gegen das Elutionsvolumen auf, so erhält man Abbildung III.14. Im Gegensatz zu POEGA (Abbildung III.5) findet man hier für gleiche Molmassen die erwarteten Unterschiede im Elutionsvolumen: Lineare Polymere (2C12-PDMA) eluieren eher als 3-armige Sternpolymere (3C12-PDMA), diese wiederum eluieren eher als 4-armige Sternpolymere (4C12-PDMA). Das Elutionsvolumen hängt vom hydrodynamischen Volumen des Polymers im Lösungsmittel ab. Bei gleicher Molmasse weisen Polymere mit mehr Armen kompaktere Strukturen auf, entsprechend ist ihr hydrodynamisches Volumen kleiner. Das beobachtete Verhalten ist also ein deutlicher Hinweis darauf, dass die gewünschten Sternpolymere entstanden sind. Außerdem korrelieren  $M_w^{MALLS}$  und Elutionsvolumen über einen weiten Bereich linear. Das spricht für einheitliche Strukturen der untersuchten Polymere. Offensichtlich erfolgt die Polymerisation für alle Arme weitgehend gleichmäßig und es treten

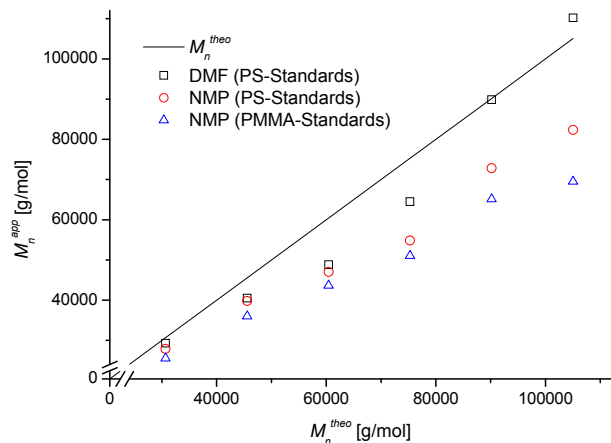
wenige Abbruchreaktionen auf, die kürzere Arme zur Folge hätten. Die Daten aus der GPC-gekoppelten Lichtstreuung MALLS sprechen also in mehrfacher Hinsicht für eine gute Kontrolle der Polymerisation von DMA.



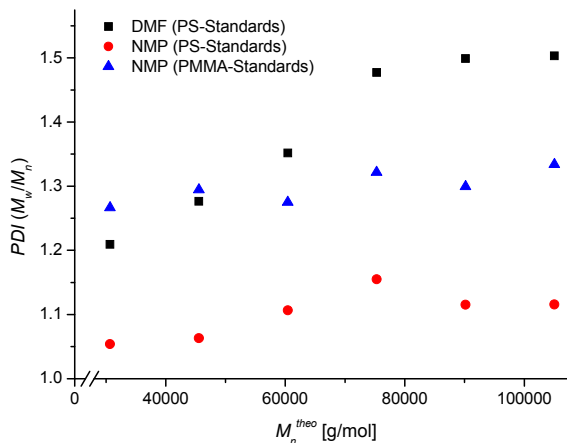
**Abbildung III.15.**  $M_n^{app}$  (■) und PDI (△) aus GPC in NM2P + 0,05 M LiBr (kalibriert mit PS-Standards) für 3C12-PDMAs mit anvisierten Armlängen von 100, 150, 200, 250, 300 und 350. Die durchgezogene Linie entspricht  $M_n^{theo}$ , die gestrichelte Linie ist eine Orientierungshilfe.

Zusätzlich zur GPC im wässrigen Eluenten, die nicht für alle Proben möglich war, wurden die Polymere in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NM2P) und *N,N*-Dimethylformamid (DMF) untersucht (siehe Tabelle III.3). Beide Lösungsmittel sind der Wiederholeinheit im Polymer chemisch ähnlich und sollten daher gute Lösungsmittel für die PDMA-s sein. Die GPC-Anlagen für diese Messungen verfügten nur über UV/Vis- und Brechungsindex-Detektoren und mussten daher mit Standards kalibriert werden. Die linearen PS- oder PMMA-Polymere, die als Standards verwendet wurden, eluieren entsprechend ihrer Struktur anders als die sternförmigen PDMA-Polymere, daher waren Abweichungen von  $M_n^{app}$  zu  $M_n^{MALLS}$  zu erwarten. Die Kalibrierung mit linearen Polystyren-Standards ergab die geringsten Abweichungen zur erwarteten bzw. mit GPC-MALLS erhaltenen Molmasse. Beim Vergleich der Molmassen aus GPC in NM2P und DMF ergeben sich nur geringe Unterschiede (siehe Tabelle III.3). Die ermittelten *PDI*-Werte weichen jedoch gerade bei Polymeren höherer Molmasse teilweise deutlich voneinander ab (Proben **3.5**, **3.7**, **3.8**, **3.10**, **3.11**, **3.19**, **3.21**, Tabelle III.3). Diese Abweichung lässt sich dadurch erklären, dass für die GPC in DMF nur PS-Standards mit Molmassen von 265 g/mol bis 246000 g/mol verwendet wurden, während die GPC in NM2P mit PS-Standards mit Molmassen von 265 g/mol bis 2000000 g/mol kalibriert wurde. Die PDMA-Proben mit hoher Molmasse ( $DP_n > 500$ ) liegen im nichtlinearen Grenzbereich der Kalibriergerade für die GPC in DMF. Daher werden die höheren Fraktionen der Molmassenverteilungen systematisch überschätzt. Das führt zu einer

scheinbaren Erhöhung des *PDI*. Dieses Phänomen wird auch deutlich, wenn man eine Serie von PDMA-Proben mit ansteigenden Zielmolmassen (30000 g/mol, 45000 g/mol, 60000 g/mol, 75000 g/mol, 90000 g/mol und 105000 g/mol) auf den verschiedenen GPC-Anlagen untersucht.



**Abbildung III.16.** Apparente Molmassen für 3C12-PDMAs mit theoretischen Molmassen von 30000 g/mol bis 105000 g/mol laut GPC in DMF und NM2P mit verschiedenen Standards.



**Abbildung III.17.** Entwicklung der *PDI*s für 3C12-PDMAs mit Molmassen von 30000 g/mol bis 105000 g/mol laut GPC in DMF und NM2P mit verschiedenen Standards.

In Abbildung III.16 ist klar erkennbar, dass die benutzte DMF-GPC mit PS-Kalibrierung hohe Molmassen überschätzt. Die  $M_n^{app}$ -Werte aus der NM2P-GPC liegen systematisch zu niedrig, wobei die Werte aus der PS-Kalibrierung näher an  $M_n^{theo}$  liegen als die Werte aus der PMMA-Kalibrierung. Dieses Verhalten wirkt sich auf die ermittelten *PDI*-Werte in Abbildung III.17 aus. Die DMF-GPC liefert durch die Überschätzung hoher Molmassen ein zu hohes  $M_w^{app}$ . Daher scheint der *PDI* höher zu liegen. Dieses Phänomen ist besonders im Bereich mittlerer  $M_n^{theo}$  zu beobachten. Bei den Polymeren mit  $M_n^{theo} \geq 75000$  g/mol tritt der gegenläufige Effekt auf, da die obere Trenngrenze der Säule erreicht wird. Dieser Effekt schiebt die Molmassenverteilung wieder zusammen, und die scheinbaren *PDI*-Werte steigen nicht mehr so stark an. Prinzipiell wird erwartet, dass sich die Molmassenverteilung verbreitert, wenn das Verhältnis von Monomer zu CTA steigt. Je weniger CTA in der Polymerisationslösung vorliegt, desto unwahrscheinlicher ist es, dass aktive Kettenenden am RAFT-Gleichgewicht teilnehmen. Entsprechend treten mehr Abbruchreaktionen auf. Folglich verbreitert sich die Molmassenverteilung und der *PDI* steigt an. Laut NM2P-GPC mit PS-Standards ist dieser Effekt schwach ausgeprägt, es gibt einen leichten Anstieg der *PDI*-Werte und ein Maximum bei der Zielmolmasse  $M_n^{theo} = 75000$  g/mol. Dieses Maximum kann aber auch ein zufälliger Ausreißer sein, da es klar aus dem allgemeinen Trend fällt. Insgesamt bestätigt die Auswertung der

Ergebnisse mit PMMA-Standards den Trend aus der NM2P/PS-GPC, ergibt aber systematisch höhere *PDI*-Werte.

Alle GPC-Untersuchungen bestätigen, dass wohl-definierte Sternpolymere entstanden sind. Solange Aggregation der Polymere im wässrigen Eluenten weitgehend ausgeschlossen werden kann, ergibt die GPC mit MALLS-Detektor die belastbarsten Ergebnisse. Die GPC in organischen Eluenten liefert Molmassen, die je nach zur Kalibrierung genutztem Standard nur geringe Abweichungen zum erwarteten Wert aufweisen. Je höher die Molmasse des untersuchten Polymers ist, desto größer werden auch die Abweichungen zwischen GPC-MALLS-Wert und dem Wert aus der GPC mit Kalibrierung durch Standards. Die GPC in NM2P mit Kalibrierung durch PS-Standards liefert dabei die beste Übereinstimmung und wird daher als am zuverlässigsten erachtet.

#### (b) *Diskussion der Ergebnisse zur Endgruppenanalyse*

Die Z-Gruppe der CTAs soll im fertigen Polymer als hydrophobe Endgruppe dienen, die für die verdickenden Eigenschaften der Polymere in wässriger Lösung bzw. Mikroemulsion notwendig ist. Daher war es wichtig zu überprüfen, ob die Z-Gruppe bei der RAFT-Polymerisation erhalten bleibt. Dazu können mehrere analytische Methoden genutzt werden, z.B. die UV/Vis- und die NMR-Spektroskopie.

Die Trithiocarbonat-Einheit zeigt ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 309$  nm. Diese intensive Bande kann zur Endgruppenbestimmung der Molmasse über UV/VIS-Spektroskopie genutzt werden.<sup>113</sup> Die Molmasse  $M_n^{UV}$  wird dabei nach Gleichung IV-1 berechnet, der die Annahme zu Grunde liegt, dass jeder Arm jedes Sternpolymers genau eine Z-Endgruppe trägt. Dieser Idealfall wird nicht erreicht, da auch bei der RAFT-Polymerisation Abbruchreaktionen auftreten, die zum Verlust von Z-Endgruppen führen. Dadurch vergrößert sich das Verhältnis von Polymer zu Endgruppe, die Werte von  $M_n^{UV}$  sind deshalb größer als die tatsächliche Molmasse. Aus dem Verhältnis von  $M_n^{UV}$  zu  $M_n^{MALLS}$  bzw.  $M_n^{theo}$  ergibt sich der Anteil an erhaltener Z-Gruppe im Polymer,  $f_Z^{UV}$ .

Bei den synthetisierten Polymeren wurden, abgesehen von wenigen Ausnahmen, Werte von  $f_Z^{UV} \geq 90$  % gefunden. Diese Werte sind ein weiterer Hinweis für eine kontrolliert ablaufende Polymerisation. Der hohe Funktionalisierungsgrad ist besonders bemerkenswert, da die Umsätze mit 90 % für RDRP sehr hoch liegen. Typischerweise wird eine gute Kontrolle bei

RDRP nur bis etwa 50 % Umsatz erwartet, da trotz des RDRP-Gleichgewichts Abbruchreaktionen auftreten. Je weiter die Polymerisation fortschreitet, desto mehr Abbruchreaktionen werden ablaufen, folglich wird das entstandene Polymer desto weniger Endgruppenfunktionalität aufweisen. Der Erhalt der Z-Gruppe in synthetisierten Polymeren ist zudem unabhängig vom eingesetzten Verhältnis von Monomer zu CTA. So findet man hohe Funktionalisierungsgrade sowohl für kurze PDMA's ( $250 \leq DP_n \leq 500$ ) als auch für PDMA's mit  $DP_n \geq 1000$ .

**Tabelle III.4.** Vergleich verschiedener NMR-Lösungsmittel für die Endgruppenbestimmung der Molmasse und daraus berechneter Anteil an Z-Gruppe im Polymer sowie Anteil an Z-Gruppe laut UV/Vis-Spektroskopie.

| Probe | Polymer   | Lösungsmittel     | $M_n^{theo}$ <sup>a</sup> | $M_n^{NMR}$ <sup>b</sup> | $f_Z^{NMR}$ <sup>c</sup> | $M_n^{UV}$ <sup>d</sup> | $f_Z^{UV}$ <sup>e</sup> |
|-------|-----------|-------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
|       |           |                   | kg/mol                    | kg/mol                   | %                        | kg/mol                  | %                       |
| 3.3   | 2C12-PDMA | Aceton-d6         | 24,1                      | 19,2                     | 126%                     | 26,8                    | 90%                     |
| 3.9   | 3C12-PDMA | Aceton-d6         | 33,4                      | 22,8                     | 146%                     | 39,9                    | 84%                     |
| 3.20  | 4C12-PDMA | Aceton-d6         | 44,4                      | 34,8                     | 128%                     | 57,4                    | 77%                     |
| 3.6   | 2C18-PDMA | Aceton-d6         | 24,0                      | 17,8                     | 135%                     | 26,4                    | 91%                     |
| 3.14  | 3C18-PDMA | Aceton-d6         | 37,6                      | 18,9                     | 199%                     | 38,8                    | 97%                     |
| 3.23  | 4C18-PDMA | Aceton-d6         | 43,3                      | 20,6                     | 210%                     | 47,3                    | 92%                     |
| 3.3   | 2C12-PDMA | CDCl <sub>3</sub> | 24,1                      | 20,4                     | 118%                     | 26,8                    | 90%                     |
| 3.9   | 3C12-PDMA | CDCl <sub>3</sub> | 33,4                      | 30,8                     | 108%                     | 39,9                    | 84%                     |
| 3.20  | 4C12-PDMA | CDCl <sub>3</sub> | 44,4                      | 41,5                     | 107%                     | 57,4                    | 77%                     |
| 3.6   | 2C18-PDMA | CDCl <sub>3</sub> | 24,0                      | 18,0                     | 133%                     | 26,4                    | 91%                     |
| 3.14  | 3C18-PDMA | CDCl <sub>3</sub> | 37,6                      | 34,7                     | 108%                     | 38,8                    | 97%                     |
| 3.23  | 4C18-PDMA | CDCl <sub>3</sub> | 43,3                      | 38,0                     | 114%                     | 47,3                    | 92%                     |
| 3.3   | 2C12-PDMA | Benzen-d6         | 24,1                      | 12,2                     | 198%                     | 26,8                    | 90%                     |
| 3.9   | 3C12-PDMA | Benzen-d6         | 33,4                      | 24,1                     | 139%                     | 39,9                    | 84%                     |
| 3.20  | 4C12-PDMA | Benzen-d6         | 44,4                      | 36,9                     | 120%                     | 57,4                    | 77%                     |
| 3.6   | 2C18-PDMA | Benzen-d6         | 24,0                      | 20,3                     | 118%                     | 26,4                    | 91%                     |
| 3.14  | 3C18-PDMA | Benzen-d6         | 37,6                      | 31,0                     | 121%                     | 38,8                    | 97%                     |
| 3.23  | 4C18-PDMA | Benzen-d6         | 43,3                      | 41,7                     | 104%                     | 47,3                    | 92%                     |

<sup>a</sup> berechnet nach Gleichung IV-2; <sup>b</sup> berechnet nach Gleichung II-3; <sup>c</sup> berechnet aus  $M_n^{theo}/M_n^{NMR}$ ; <sup>d</sup> aus UV/Vis-Spektroskopie in CH<sub>3</sub>CN, berechnet nach Gleichung IV-1; <sup>e</sup> berechnet aus  $M_n^{theo}/M_n^{UV}$ ;

Außer der UV/Vis-Spektroskopie kann prinzipiell auch die NMR-Spektroskopie für die Endgruppenbestimmung genutzt werden.<sup>112</sup> Für die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Polymere (siehe auch Kapitel II.3.1) wurden drei verschiedene Lösungsmittel eingesetzt: Aceton-d6, Chloroform-d1 (CDCl<sub>3</sub>) und Benzen-d6. In Aceton (Lösungsmittelsignal bei  $\delta = 2,05$  ppm) sollte es möglich sein, sowohl die Signale von R-Gruppe

( $\delta = 7,1$  ppm) als auch von Z-Gruppe ( $\delta = 0,9$  ppm) auszuwerten, da keine Überlagerungen von Lösungsmittelsignal und R-Gruppe auftreten. Aceton ist allerdings ein relativ polares Lösungsmittel (Polaritätsindex nach Snyder<sup>166</sup>  $P' = 5,4$ ), das die unpolare Z-Gruppe eventuell nicht ausreichend löst. Daher wurden die Spektren auch in den unpolaren Lösungsmitteln  $\text{CDCl}_3$  ( $P' = 4,4$ )<sup>166</sup> und Benzen-d6 ( $P' = 3,0$ )<sup>166</sup> aufgenommen. Tabelle III.4 gibt einen Überblick über die erhaltenen Ergebnisse.

Abbildung III.18 zeigt deutliche Unterschiede der Spektren von Probe **3.20** in den verschiedenen Lösungsmitteln. Das Signal der endständigen Methyl-Protonen der Z-Gruppe ist in allen Spektren bei  $\delta = 0,9$  ppm zu erkennen, wobei die relative Intensität in Benzen-d6 (c) am höchsten ist. Das Signal der 2 Protonen der R-Gruppe ist dagegen in keinem der Spektren zu erkennen, die Intensität ist gegenüber der Intensität der Signale der Polymer-Protonen zu gering. Daher kann der Funktionalisierungsgrad der R-Gruppe nicht bestimmt werden.

Der ermittelte scheinbare Funktionalisierungsgrad der Z-Gruppe  $f_z^{NMR}$  liegt bei allen Proben über 100 % und hängt stark vom Lösungsmittel ab. Der Lösungszustand der Moleküle bestimmt die molekulare Beweglichkeit der untersuchten Kerne. Je größer die molekulare Beweglichkeit ist, desto schneller erfolgt die Relaxation der Kerne aus dem angeregten Zustand nach einem NMR-Puls. Bei den untersuchten Polymeren wurde das Integral des Signals der endständigen Methyl-Protonen der Z-Endgruppen mit dem Integral des Signals der Methyl-Protonen der Amid-Seitengruppe **a** und des Protons der Hauptkette **c** des Polymers verglichen. Die Z-Endgruppe als hydrophober Rest wird in einem gegebenen Lösungsmittel anders solubilisiert als die hydrophilen Amid-Seitengruppen. Daraus ergibt sich eine unterschiedliche molekulare Beweglichkeit und folglich unterschiedliche Relaxationszeiten. Die Protonen der Hauptkette des Polymers sind aufgrund der Struktur weniger beweglich als die Seiten- oder Endgruppen-Protonen, sie werden also eine längere Relaxationszeit aufweisen. In einem Routine-Experiment erfolgen die NMR-Pulse nach standardisierten Zeitintervallen. Wenn die Relaxationszeit der untersuchten Kerne größer als das Intervall zwischen zwei NMR-Pulsen ist, so sind zum Zeitpunkt des zweiten Pulses noch nicht alle Kerne in den Grundzustand zurückgekehrt. Entsprechend werden beim zweiten Puls weniger Kerne Energie absorbieren und das entsprechende Signal wird kleiner. Bei den untersuchten PDMA-Proben scheint der Effekt aufzutreten, dass die Protonen der beweglicheren Z-Endgruppen schneller relaxieren als die Protonen der Amid-Seitenkette und der Hauptkette. Daher ist das Signal der Z-Endgruppen relativ zu dem Signal der Polymer-Protonen größer. Die scheinbare Molmasse ist zu klein und der Wert für den Funktionalisierungsgrad der Endgruppe wird überschätzt.

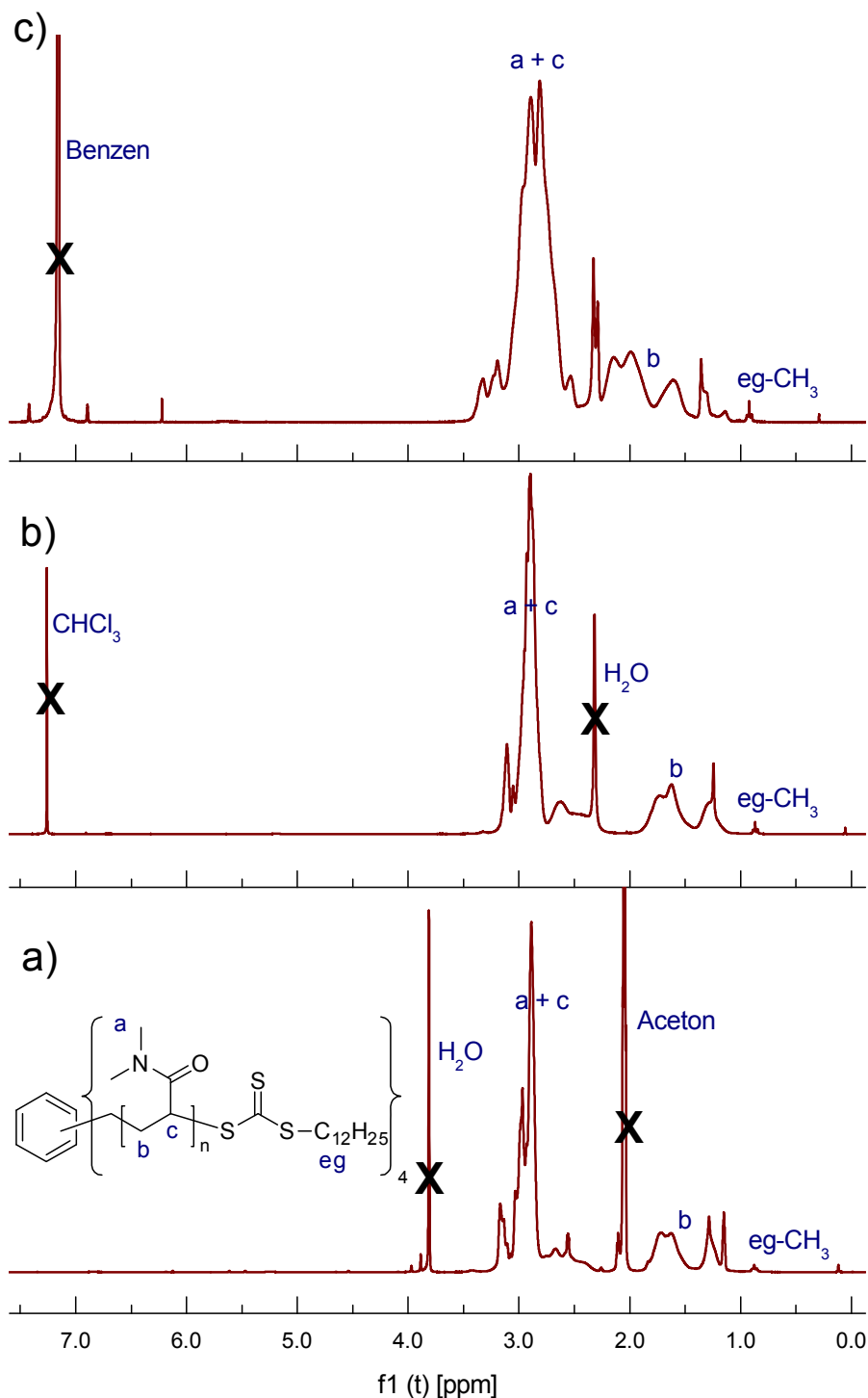


Abbildung III.18. NMR-Spektren von 4C12-PDMA (Probe 3.20) in Aceton-d<sub>6</sub> (a), CDCl<sub>3</sub> (b) und Benzen-d<sub>6</sub> (c).

In Chloroform werden für alle Proben vergleichbare Werte von etwa 110 % gefunden, die grob der Tendenz der  $f_Z^{UV}$ -Werte folgen. In Aceton scheint das Ausmaß der Übereinstimmung zwischen  $f_Z^{NMR}$  und  $f_Z^{UV}$  mit der zunehmenden Anzahl und Größe der hydrophoben Endgruppen im Polymer zu korrelieren. Bei vergleichbaren  $f_Z^{UV}$ -Werten weicht der  $f_Z^{NMR}$ -Wert von Probe 3.23 (4C18-PDMA) deutlich mehr vom erwarteten Wert ab als der  $f_Z^{NMR}$ -Wert von Probe 3.3



(2C12-PDMA). In Benzen stimmen dagegen die  $f_Z^{NMR}$ -Werte für C18-terminierte Polymere besser mit den  $f_Z^{UV}$ -Werten überein als die  $f_Z^{NMR}$ -Werte für C12-terminierte Polymere. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass sich sowohl die hydrophoben Endgruppen als auch die hydrophilen Hauptketten der Polymere in Chloroform ähnlich gut lösen. In Aceton und Benzen scheinen die Protonen der Amid-Seitengruppe und der Hauptkette stärker in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt zu sein. Das Polymer löst sich nicht optimal in diesen Lösungsmitteln.

Insgesamt ist die Routine-Messung von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nicht die geeignete Analytik, um den Grad der Endgruppenfunktionalisierung bei diesen amphiphilen Polymeren zu überprüfen. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, müsste mehr Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen sein. Dann besteht die Chance, dass auch die weniger beweglichen Protonen der Hauptkette wieder die Boltzmann-Verteilung zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand erreichen. Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen aber soweit, als dass offensichtlich ein hoher Grad der Endgruppenfunktionalisierung erreicht wurde.

Generell wird erwartet, dass im Laufe der Polymerisation Endgruppen verloren gehen. Der Grund dafür sind Abbruchreaktionen, die inhärent auch bei einer RAFT-Polymerisation stattfinden. Daher werden für RAFT-Polymerisationen zu hohen Umsätzen eher niedrigere Werte für die Endgruppenfunktionalisierung gefunden. Bei den hier hergestellten PDMA's findet man auch bei hohen Umsätzen noch hohe Werte für die Endgruppenfunktionalisierung. Eine Erklärung dafür kann sein, dass die Polymerisationslösungen mit dem Verlauf der Polymerisation – also mit steigendem Umsatz – zusehends viskoser werden. Damit Abbruchreaktionen zwischen Polymeren stattfinden können, müssen mehrere Diffusionsprozesse ablaufen. Diese Diffusionsprozesse hängen stark von der Viskosität der Lösung ab. Je höher die Viskosität ist, desto schwieriger ist es für die aktiven Polymerketten, ein anderes aktives Ende zu finden, mit dem eine Abbruchreaktion erfolgen kann. Folglich trägt eine hohe Viskosität der Lösung dazu bei, dass weniger Abbruchreaktionen stattfinden.

### III.3.3 Verhalten der amphiphilen Stern-Polymere in wässriger Lösung

Die linearen und sternförmigen hydrophob endfunktionalisierten PDMA's sind generell wasserlöslich. Aufgrund ihrer amphiphilen Eigenschaften assoziieren sie jedoch in wässriger Lösung. Dieses Verhalten wurde mit Hilfe von Kleinwinkel-Neutronenbeugung (small angle neutron scattering, SANS), dynamischer Lichtstreuung (DLS) sowie rheologischer Messungen untersucht.<sup>167</sup> Diese Untersuchungen wurden im Rahmen einer Kooperation mit dem Arbeitskreis Physikalische Chemie/Molekulare Materialwissenschaften (Prof. Gradzielski) von Frau Paula Malo de Molina durchgeführt. Details zu den Messungen und ihren Ergebnissen finden sich daher in ihrer Dissertation sowie in drei gemeinsamen Veröffentlichungen<sup>167-169</sup> und sollen hier nicht im Einzelnen wiedergegeben werden. Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Ergebnisse und soll vermitteln, wie sich die Veränderungen der molekularen Parameter der Polymere (Anzahl der Arme, Länge der Endgruppe) auf das Verhalten der Polymere auswirken.

**Tabelle III.5.** Ergebnisse aus SANS-Messungen von 5 Gew.-%igen PDMA-Lösungen in D<sub>2</sub>O.

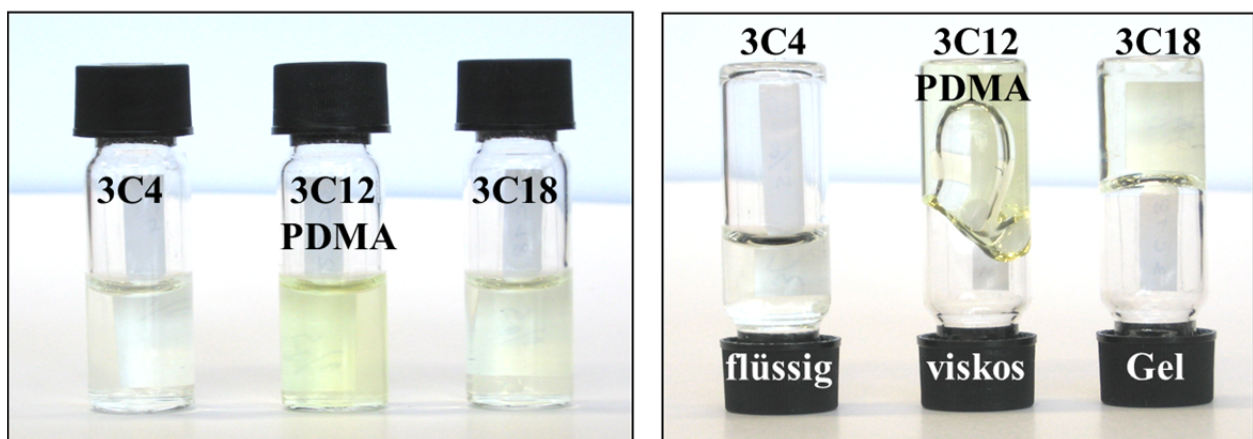
| Proben |           |                                      | SANS-Messungen        |                        |                          |
|--------|-----------|--------------------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|
| Nr.    | Polymer   | $M_w^{MALLS}$ <sup>a</sup><br>kg/mol | $N_{EG}$ <sup>b</sup> | $N_{Agg}$ <sup>c</sup> | $R_g$ <sup>d</sup><br>nm |
| 3.5    | 2C12-PDMA | 121                                  | 20,6                  | 10,4                   | 12,5                     |
| 3.11   | 3C12-PDMA | 116                                  | 22,3                  | 7,4                    | 10,6                     |
| 3.21   | 4C12-PDMA | 118                                  | 21,0                  | 5,3                    | 9,8                      |

<sup>a</sup> aus GPC mit MALLS-Detektor; <sup>b</sup> Assoziationszahl der hydrophoben Endgruppen aus Position des Streumaximums; <sup>c</sup> Aggregationszahl der Polymer-Moleküle aus Position des Streumaximums; <sup>d</sup> Gyrationradius aus Kurvenanpassung mit Stern-Formfaktor<sup>16,20,21,46</sup> und Kugel-Strukturfaktor,<sup>170</sup>

Beugungsmethoden wie SANS geben Informationen über die Struktur der Polymer-Lösungen. Hier wurden Lösungen mit 1 Gew.-% und 5 Gew.-% Polymer in D<sub>2</sub>O untersucht. Dabei wurde gefunden, dass die hydrophoben Endgruppen assoziieren und die Streukurven denen sogenannter „flower like“ Mizellen entsprechen (siehe auch Schema III.6). Dieses Verhalten ist typisch für symmetrische ABA-Polymere mit langem solvophilen Teil und im Vergleich dazu deutlich kürzerem solvophoben Teil.<sup>19-21,171-178</sup> In den wässrigen Lösungen mit 1 Gew.-% Polymer bilden die Polymer-Moleküle unimolekulare Mizellen. In höher konzentrierten Lösungen bildet sich ein Netzwerk aus verbrückten Polymer-Mizellen. Typischerweise bilden sich Assoziate aus etwa 20 Endgruppen ( $N_{EG} \cong 20$ ), unabhängig von der Anzahl der Arme des Polymers (siehe Tabelle III.5). Die Größe der Mizellen und ihre Abstände

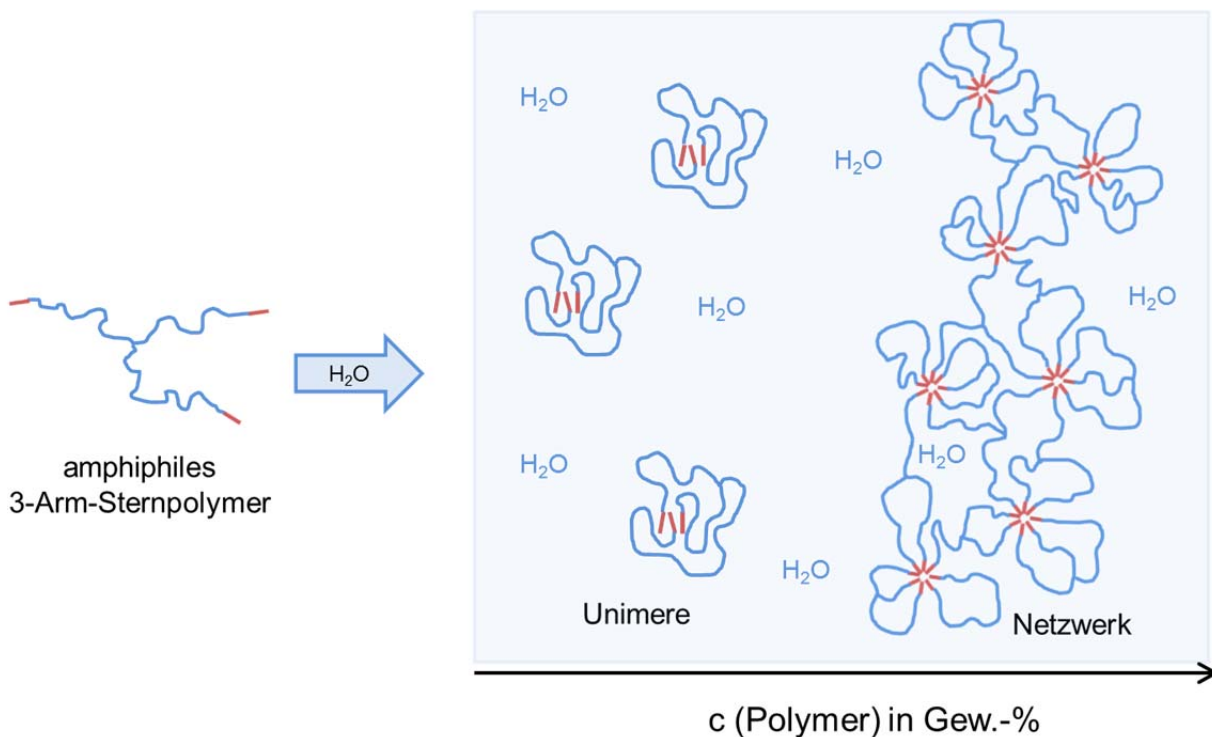
im Netzwerk hängen von der Länge des Polymers und der Endgruppe, aber nicht von der Anzahl der Arme des Polymers ab.

Neben den statischen Eigenschaften der Aggregate wurden die dynamischen Eigenschaften mit Hilfe von DLS und Rheologie untersucht. Die dynamischen Eigenschaften der Lösungen hängen von der Größe der Energiebarriere ab, die eine hydrophobe Endgruppe überwinden muss, um eine Mizelle zu verlassen. Die Lösungen sind viskos, wobei die Viskosität von mehreren Parametern abhängt. Wie in der SANS findet man auch im dynamischen Verhalten eine Korrelation zur Länge der Endgruppe (siehe Abbildung III.19). Je länger die hydrophobe Alkylkette ist, desto stärker sind die van der Waals-Kräfte, die die Assoziat zusammenhalten. Je stabiler die Assoziat sind, desto stabiler ist auch das Netzwerk und desto höher ist die Viskosität der Lösung. Dabei sind Lösungen der C4-terminierten Sternpolymere flüssig, Lösungen der C12-terminierten Sternpolymere deutlich viskoser, und Lösungen der C18-terminierten Sternpolymere sind feste Gele.



**Abbildung III.19.** Fließ-Test für 5 Gew.-%ige PDMA-Lösungen in Wasser mit  $M_n \cong 100$  kg/mol und unterschiedlichen Endgruppen (von links nach rechts: 3C4-PDMA, 3C12-PDMA und 4C12-PDMA). Rechtes Bild: 30 s nach Umdrehen.

Die DLS-Messungen der Polymer-Lösungen zeigen mehrere Relaxationsmoden, wobei das Relaxationsverhalten mit steigender Konzentration des Polymers komplexer wird. Auch das deutet darauf hin, dass sich ein Netzwerk zwischen den Mizellen bildet. Die Relaxationsmoden verschieben sich mit zunehmender Anzahl der Arme des Polymers zu längeren Zeiten, d.h. das Netzwerk wird durch Polymere mit mehr Armen stärker stabilisiert. Das erscheint auch intuitiv logisch, da der Kern der Stern-Polymere einen kovalenten Verknüpfungspunkt im Netzwerk darstellt. Je mehr Arme an diesem Verknüpfungspunkt fest gebunden sind, desto weniger Freiheitsgrade gibt es für die Polymerketten und desto stabiler wird das Netzwerk.



**Schema III.6.** Schematische Darstellung der Aggregation der amphiphilen Sternpolymere in wässriger Lösung in Abhängigkeit der Konzentration.

Da die Proben mit 5 Gew.-% Polymer viskos sind, wurde auch das rheologische Verhalten dieser Proben untersucht. Das rheologische Verhalten der Proben ist komplex und deutet darauf hin, dass sich ein Netzwerk zwischen den Polymer-Mizellen bildet. Auch das rheologische Verhalten der Lösungen hängt von der Anzahl der Arme des Sternpolymers ab. Dabei weisen die Werte dieselben Tendenzen und vergleichbare relative Änderungen wie in der DLS auf. Insgesamt zeigt sich, dass die Aggregationsneigung der Polymere mit der Konzentration, der Länge der hydrophoben Endgruppen und der Anzahl der Arme steigt. Entsprechend steigt auch die Stabilität des Netzwerks und entsprechend ändern sich die viskoelastischen Eigenschaften der Lösungen.

### III.3.4 Verhalten von Polymer-modifizierten Mikroemulsionen

Werden die amphiphilen Sternpolymere zu einer O/W-Mikroemulsion auf der Basis von *n*-Decan und *N,N*-Dimethyltetradecylamin-*N*-oxid (TDMAO) gegeben (siehe Schema III.7), so ähnelt das viskoelastische Verhalten der Mikroemulsion dem der wässrigen Polymer-Lösungen. Dabei ergibt die Untersuchung mittels SANS, dass die Größe und Struktur der Tröpfchen der Mikroemulsion durch die Zugabe von Polymer nicht verändert werden. Wie viele hydrophobe Endgruppen des Polymers in die Mizellen der Mikroemulsion eingebaut werden, hängt dabei sowohl von der Länge der Endgruppen, als auch von der Konzentration des Polymers in der Mikroemulsion ab (siehe Tabelle III.6). Die SANS-Kurven zeigen keine Abhängigkeit der Struktur der Mikroemulsion von der Anzahl der Arme des Sternpolymers. Die Abstände der Mizellen voneinander sind dabei deutlich geringer als in den reinen Polymer-Lösungen in Wasser und sind kürzer als die Länge der gestreckten Polymer-Moleküle. Daher beeinflussen repulsive Wechselwirkungen der Polymerketten das Verhalten der Mikroemulsionen deutlich stärker als das Verhalten der Polymer-Lösungen.

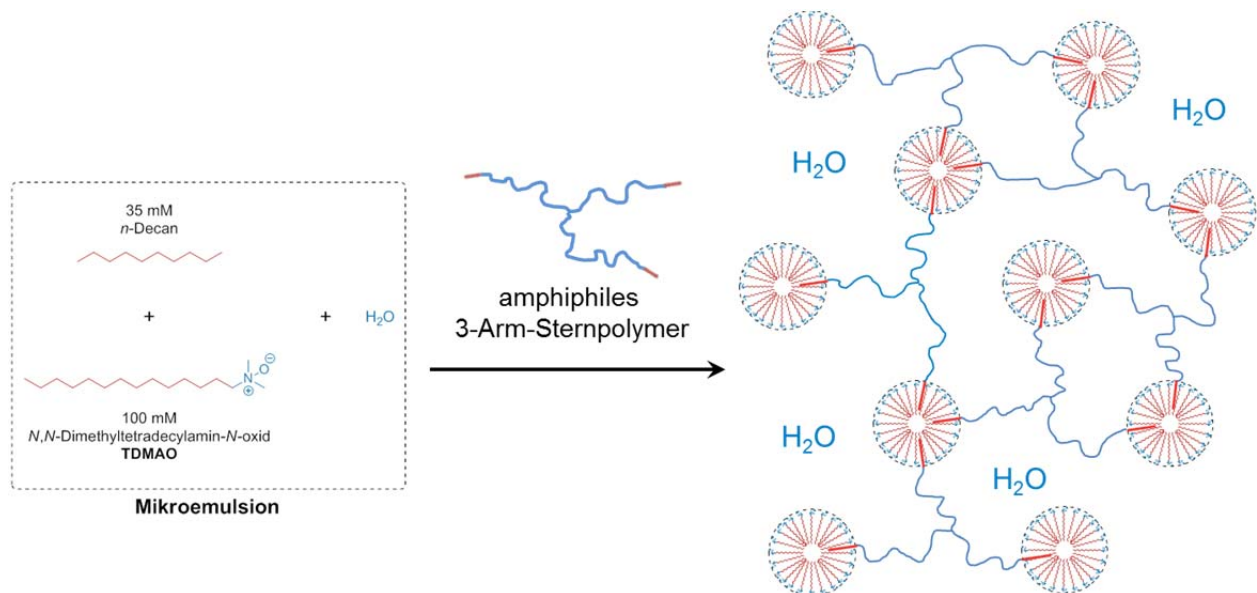
**Tabelle III.6.** Eingesetzte Konzentrationen an Polymer für SANS-Messungen der Mikroemulsionen und ermittelte Parameter.

| Proben      |           |                                  | SANS-Ergebnisse |            |
|-------------|-----------|----------------------------------|-----------------|------------|
| Nr.         | Polymer   | [Polymer] <sup>a</sup><br>Gew.-% | $\phi_T^b$      | $N_{EG}^c$ |
| -           | -         | 0                                | 0,032           | 0          |
| <b>3.8</b>  | 3C4-PDMA  | 5,0                              | 0,031           | 1,1        |
| <b>3.11</b> | 3C12-PDMA | 5,0                              | 0,031           | 1,6        |
| <b>3.15</b> | 3C18-PDMA | 5,0                              | 0,031           | 1,7        |
| <b>3.9</b>  | 3C12-PDMA | 2,0                              | 0,032           | 1,0        |
| <b>3.9</b>  | 3C12-PDMA | 5,0                              | 0,031           | 2,7        |
| <b>3.9</b>  | 3C12-PDMA | 8,0                              | 0,030           | 4,5        |

<sup>a</sup> Konzentration an Polymer in der Mikroemulsion; <sup>b</sup> Volumenanteil der Tröpfchen; <sup>c</sup> Anzahl hydrophober Polymer-Endgruppen pro Tröpfchen;

Die repulsiven Wechselwirkungen der Polymerketten beherrschen auch das dynamische Verhalten der Mikroemulsionen. So findet man in der Rheologie mit steigender Scherrate entsprechend steigende Speicher- und Verlustmodule ( $G'$  und  $G''$ ). Das Verhalten entspricht dem eines Netzwerks verschränkter Mizellen und kann in erster Näherung durch das Maxwell-Modell beschrieben werden.<sup>179</sup> Bei einer charakteristischen Scherrate erreicht das Speichermodul  $G'$  ein Plateau. Diese charakteristische Scherrate wird durch die Länge der hydrophoben Endgruppe bestimmt und verschiebt sich zu höheren Werten, wenn das eingesetzte Polymer längere

Endgruppen aufweist. Aus der Nullviskosität  $\eta$  lässt sich ermitteln, dass die Trithiocarbonat-Einheit zur hydrophoben Länge der Endgruppe beiträgt, wie auch aus der Literatur bekannt.<sup>173,180</sup> Die Anzahl der Arme des Polymers bestimmt laut Rheologie vor allem die Wahrscheinlichkeit, ob das Polymer Mizellen verbindet. Je mehr Arme ein Polymer hat, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass mindestens zwei Endgruppen eines Polymer-Moleküls in verschiedenen Mizellen eingebaut werden.



**Schema III.7.** Schematische Darstellung einer Polymer-modifizierten Mikroemulsion aus TDMAO (100 mM) und *n*-Decan (35 mM) in Wasser.

Während die DLS der reinen Mikroemulsion eine einzelne Relaxationsmode zeigt, wird das Verhalten durch Zugabe von Polymer deutlich komplexer, es werden mindestens zwei Relaxationsmoden beobachtet. Wieder hat die Länge der Endgruppe einen starken Einfluss auf das Verhalten, besonders langsamere Relaxationsmoden treten bei der Zugabe von Polymeren mit C12- oder C18-Endgruppen ausgeprägter auf. Generell tritt der Einfluss der Anzahl der Arme der Polymere in der DLS am deutlichsten zu Tage. Geht man von linearen, doppelt hydrophob endmodifizierten Polymeren zu 3-Arm- und 4-Arm-Sternpolymeren, so erscheint in den Streukurven eine dritte Relaxationsmode, die sich zu sehr langen Zeiten verschiebt.

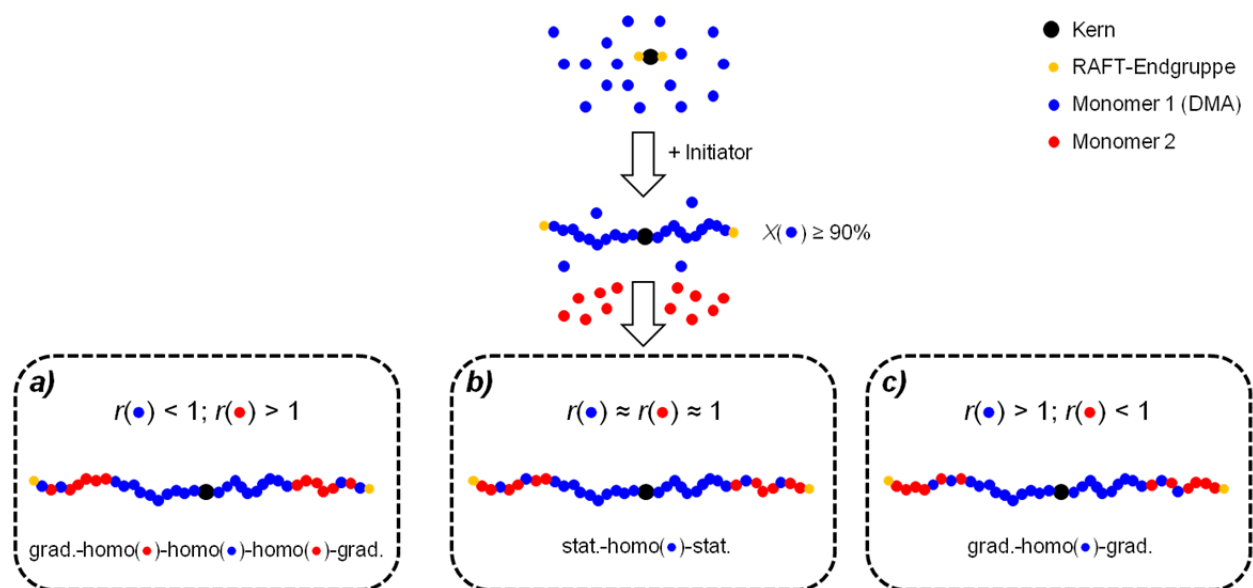
Die Untersuchungen der Wechselwirkungen der amphiphilen Sternpolymere mit Mikroemulsionen zeigen also, dass die Polymere ein Netzwerk zwischen den Mizellen bilden. Dabei ändert sich die allgemeine Struktur der Mikroemulsions-Tröpfchen kaum. Die dynamischen Eigenschaften der Lösungen, wie Viskoelastizität und Relaxationsverhalten hängen dagegen stark von der Anzahl und Länge der hydrophoben Endgruppen des Polymers ab.

### III.4 Eintopf-Synthese von Block-Copolymeren

#### III.4.1 Einführung

Die kinetische Untersuchung der Polymerisation von DMA mit multifunktionalen CTAs hat gezeigt, dass die Umsetzung nach 3 h quasi vollständig ist, wobei die Endgruppen zu 90% erhalten bleiben (siehe III.3.1). Da der Initiator V-40 bei 88 °C eine Halbwertszeit  $T_{1/2} = 10$  h hat, ist leicht zu errechnen, dass nach 3 h noch etwa 80 % der eingesetzten Menge des Initiators vorliegen.

Die verbleibende Menge an Initiator reicht also aus, um eine Polymerisation weiter zu initiieren. Daher lag der Gedanke nahe, nach 3 h ein zweites Monomer hinzuzugeben, um Block-Copolymere zu erhalten. Der Vorteil liegt darin, dass so die Verlängerung der Polymerkette durch einen zweiten Block ohne Aufarbeitung des ersten Blocks möglich wird. Damit können komplizierte Architekturen wie lineare symmetrische BAB-Triblock-Copolymere oder Stern-Block-Copolymere in einem Eintopfverfahren hergestellt werden, obwohl die Herstellung solcher Strukturen typischerweise mehrere Polymerisationsschritte mit aufwendigen Reinigungsprozeduren erfordern. So kann z.B. ein hydrophober Block eingeführt werden, der die potentiell labilen Trithiocarbonat-Endgruppen ersetzt. Alternativ kann ein Block mit thermisch schaltbarem Lösungsverhalten (z.B. LCST) eingebracht werden, um die Stärke der hydrophilen Wechselwirkung der Polymere in der Lösung durch äußere Stimuli zu verändern.

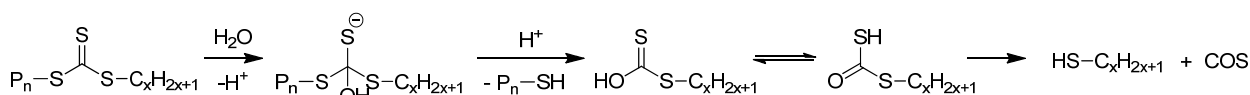


**Schema III.8.** Mögliche Copolymer-Strukturen bei der Zugabe eines 2. Monomers ohne vorherige Reinigung des ersten Blocks.

Allerdings entstehen keine reinen P(DMA-*b*-2. Monomer)-Block-Copolymere. Die Umsetzung von DMA zu PDMA ist nur weitgehend vollständig, d.h. es sind noch etwa 5 % Monomer übrig. Dieses DMA-Restmonomer kann auch nach Zugabe des zweiten Monomers weiter polymerisieren. Daher ergeben sich mit der beschriebenen Methode je nach Copolymerisations-Verhalten mit dem zweiten Monomer verschiedene mögliche Copolymer-Strukturen (siehe Schema III.8). Wenn die Copolymerisations-Parameter beider Monomere  $r(\bullet) \cong r(\bullet) \cong 1$  sind (ideale azeotrope Copolymerisation), so wird der zweite Block aus einem statistischen Copolymer beider Monomere bestehen, wobei das Verhältnis der Monomer-Einheiten im Polymer dem der Monomere in der Polymerisationsmischung entspricht. Wenn  $r(\bullet) < 1$  und  $r(\bullet) > 1$ , so wird nach der Zugabe von Monomer 2 ( $\bullet$ ) dieses zunächst bevorzugt eingebaut, es bildet sich ein Gradienten-Copolymer. Erst zum Ende der Polymerisation von Monomer 2 wird verstärkt Rest-DMA ( $\bullet$ ) eingebaut, es bildet sich ein Gradient. Falls  $r(\bullet) > 1$  und  $r(\bullet) < 1$ , so wird es einen Gradienten zwischen dem DMA-Block und dem Monomer 2-Block geben.

### III.4.2 Synthese von amphiphilen Block-Copolymeren

Es ist bekannt, dass Trithiocarbonate in wässriger Lösung zur Hydrolyse neigen (siehe Schema III.9).<sup>127,144,181,182</sup> Die Hydrolyse wird durch hohe Temperaturen und pH-Werte im basischen Bereich beschleunigt.<sup>183</sup> Da die PDMA-Sternpolymere in O/W Mikroemulsionen, also in wässrigen Lösungen, eingesetzt werden sollen, ergibt sich daraus ein potentielles Problem. Falls die Trithiocarbonat-Endgruppen der Polymere durch Hydrolyse verloren gehen, werden damit die hydrophoben Alkylketten abgespalten. Das bedeutet, dass die Polymere nicht mehr selbst assoziieren werden, weil die dazu notwendigen hydrophoben Endgruppen fehlen. Der verdickende Effekt lässt sich damit nicht mehr erzielen.

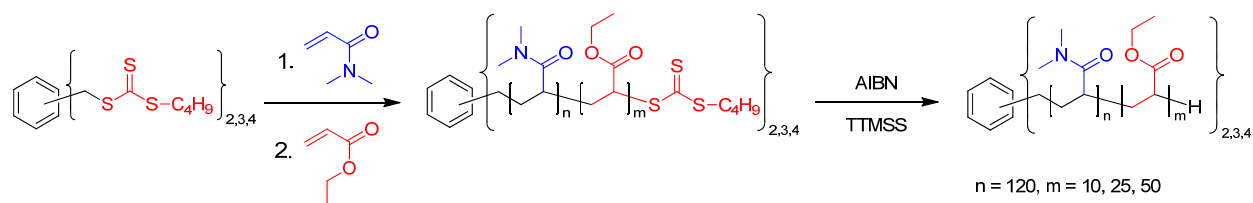


Schema III.9. Hydrolyse von Trithiocarbonat-Endgruppen in wässriger Lösung.<sup>184</sup>

Eine Lösung kann es sein, die hydrophilen PDMA-Arme mit einem hydrophoben Monomer wie Ethylacrylat (EtA) zu verlängern. Kapitel III.4.3 hat gezeigt, dass eine Kettenverlängerung durch Zugabe eines zweiten Monomers nach 2 h möglich ist und gute Ergebnisse liefert. Wenn ein kurzer hydrophober Polymerblock am Ende der Arme vorhanden



ist, könnte die Trithiocarbonat-Endgruppe abgespalten werden, ohne dass die amphiphile Struktur verloren geht (siehe Schema III.10). Es gibt verschiedene synthetische Strategien zur gezielten Abspaltung von RAFT-Endgruppen,<sup>184</sup> für *n*-Dodecyltrithiocarbonat-terminiertes Poly(*n*-butylacrylat) ist zum Beispiel die radikal-induzierte Reduktion mit Tris(trimethylsilyl)silan (TTMSS) beschrieben.<sup>185</sup>



**Schema III.10.** Eintopf-Synthese von P(DMA-*b*-EtA) Blockcopolymeren und anschließende Abspaltung der Trithiocarbonat-Endgruppe durch radikal-induzierte Reduktion mit Azobis(isobutyronitril) (AIBN) und Tris(trimethylsilyl)silan (TTMSS).

Zunächst wurden symmetrische BAB-Triblockcopolymere in einem Schritt hergestellt. Dazu wurde **2C4-CTA** eingesetzt. Unter der Maßgabe, dass die hydrophoben CTA-Endgruppen in einem zweiten Schritt abgespalten werden sollen, ist es nicht notwendig, auf schwieriger zu synthetisierende CTAs mit längeren Endgruppen zurückzugreifen. Als Blocklänge für den mittleren PDMA-Block wurde  $DP_n = 250$  gewählt, um das erhaltene Polymer gut mit bereits synthetisierten vergleichen zu können. In drei verschiedenen Ansätzen wurden Blocklängen von EtA von jeweils  $DP_n = 2 \times 10$ ,  $2 \times 25$  bzw.  $2 \times 50$  gewählt, um verschieden starke hydrophobe Wechselwirkungen zu erzielen. Die Zugabe von EtA zur Polymerisationslösung erfolgte dabei nach 3 h, um einen vollständigen Umsatz von DMA zu gewährleisten. Die Ergebnisse der Ansätze sind in Tabelle III.7 zusammengefasst.

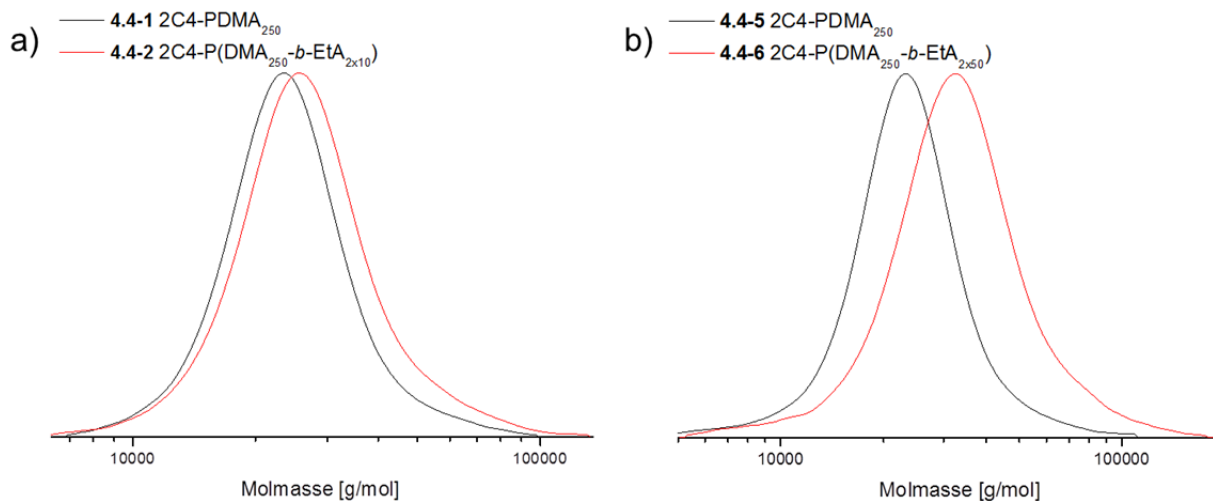
**Tabelle III.7.** Ergebnisse der Eintopf-Synthesen von BAB-Triblockcopolymeren aus DMA und EtA mit 2C4-CTA

| Probe | Polymer                   | DMA | EtA | $M_n^{theo}$ | $M_n^{MALLS^a}$   | $PDI^a$           | $M_n^{app^b}$ | $PDI^b$   | $f_Z^{UV^d}$ |
|-------|---------------------------|-----|-----|--------------|-------------------|-------------------|---------------|-----------|--------------|
|       |                           | CTA | CTA | [kg/mol]     | [kg/mol]          | $M_w/M_n$         | [kg/mol]      | $M_w/M_n$ | %            |
| 4.4-1 | 2C4-PDMA                  | 250 |     | 24,8         | 25,2              | 1,20              | 21,9          | 1,15      |              |
| 4.4-2 | 2C4-P(DMA- <i>b</i> -EtA) |     | 20  | 26,8         | 32,8 <sup>c</sup> | 1,12 <sup>c</sup> | 23,8          | 1,19      | 83,8         |
| 4.4-3 | 2C4-PDMA                  | 250 |     | 24,8         | 25,7              | 1,17              | 23,0          | 1,16      |              |
| 4.4-4 | 2C4-P(DMA- <i>b</i> -EtA) |     | 50  | 29,8         | 665 <sup>c</sup>  | 1,09 <sup>c</sup> | 28,0          | 1,21      | 84,2         |
| 4.4-5 | 2C4-PDMA                  | 250 |     | 24,8         | 24,6              | 1,15              | 20,8          | 1,19      |              |
| 4.4-6 | 2C4-P(DMA- <i>b</i> -EtA) |     | 100 | 34,8         | - <sup>c</sup>    | - <sup>c</sup>    | 28,1          | 1,26      | 95,0         |

<sup>a</sup> aus GPC in 80% 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (aq.) + 20% CH<sub>3</sub>CN, MALLS-Detektor; <sup>b</sup> aus GPC in NM2P + 0.05 M LiBr, kalibriert mit linearen PS-Standards; <sup>c</sup> Polymere aggregieren im Eluenten und zeigen Wechselwirkung mit Säulenmaterial; <sup>d</sup> berechnet aus  $M_n^{theo}/M_n^{UV}$

Die Copolymerisations-Parameter für die Copolymerisation von DMA und EtA sind laut Literatur nicht bekannt. Für die Copolymerisation von EtA mit *N*-Methylolacrylamid wird  $r_1 = r_2 = 1,4$  angegeben.<sup>186</sup> Die Copolymerisation von DMA und EtA müsste folglich nahezu ideal azeotrop verlaufen. Nach Schema III.8 b) wird Rest-DMA also statistisch im EtA-Block verteilt sein.

Da die PDMA-Homopolymere **4.4-1**, **4.4-3** und **4.4-5** nur sehr kurze hydrophobe *n*-Butyl-Endgruppen besitzen, war es möglich, sie in einem Eluenten aus 80% 0,05M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Wasser und 20% Acetonitril mit einer GPC-Anlage zu analysieren, die über einen MALLS-Detektor verfügt. Die so für die PDMA-Homopolymere erhaltenen absoluten Molmassen  $M_n^{MALLS}$  stimmen sehr gut mit den theoretisch erwarteten  $M_n^{theo}$  überein. Auch die mit Hilfe von linearen PS-Standards in DMF bestimmten  $M_n^{app}$  weichen nur wenig von  $M_n^{theo}$  ab. Zusammen mit den gefundenen schmalen und monomodalen Molmassenverteilungen ( $PDI \leq 1.2$ ) deutet das auf eine gut kontrollierte Polymerisation hin. Tatsächlich war auch die Kettenverlängerung mit EtA bei allen Ansätzen erfolgreich. So konnten bei allen BAB-Triblockcopolymeren **4.4-2** (+ 2 kg/mol), **4.4-4** (+ 5 kg/mol) und **4.4-6** (+ 8 kg/mol) entsprechend höhere  $M_n^{app}$  in der DMF-GPC gefunden werden. Die Molmassenverteilungen bleiben dabei schmal und monomodal (siehe Abbildung III.20).



**Abbildung III.20.** GPC-Kurven (DMF + 0.1% LiBr, lineare PS-Standards) der PDMA-Homopolymere und der P(DMA-*b*-EtA)-Blockcopolymeren aus den Polymerisationen mit 2C4-CTA zu  $DP_n(\text{EtA}) = 2 \times 10$  (a) und  $DP_n(\text{EtA}) = 2 \times 50$  (b).

Für die Triblockcopolymeren ergibt die wässrige GPC mit MALLS-Detektor dagegen keine zuverlässigen Ergebnisse, weil die Polymere im wässrigen Eluenten aggregieren. Dieser Effekt tritt in Abhängigkeit der EtA-Blocklänge auf: Während **4.4-2** mit  $DP_n(\text{EtA}) = 2 \times 10$  noch einen realistischen Molmassenwert ergibt, ist der Wert für **4.4-4** mit  $DP_n(\text{EtA}) = 2 \times 25$  deutlich zu hoch. Polymer **4.4-6** mit  $DP_n(\text{EtA}) = 2 \times 50$  konnte im wässrigen Eluenten nicht vermessen

werden, weil die relativ langen hydrophoben Blöcke zur Aggregation der Polymer-Moleküle führen.

### III.4.3 Synthese von thermisch schaltbaren Block-Copolymeren

Das Lösungsverhalten eines Polymers hängt in einem gegebenen Lösungsmittel von der Temperatur ab. Damit sich ein Stoff in einem Lösungsmittel löst, muss die Änderung der freien Gibbs-Energie  $\Delta G_{mix}$  des Systems negativ sein:

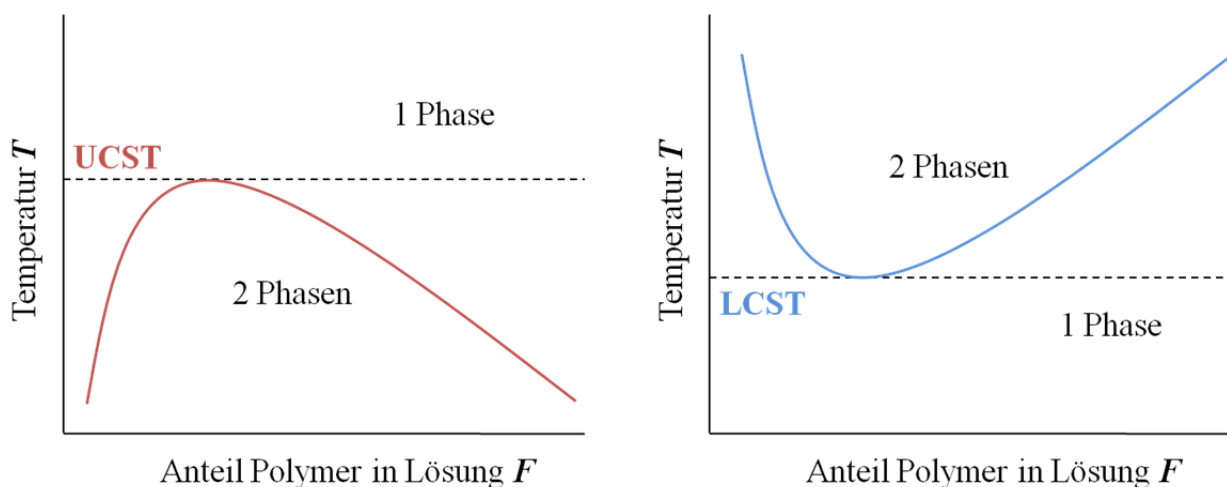
$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \cdot \Delta S_{mix} \quad (\text{III-2})$$

$\Delta H_{mix}$ : Änderung der Mischungsenthalpie

$T$ : Temperatur

$\Delta S_{mix}$ : Änderung der Mischungsentropie

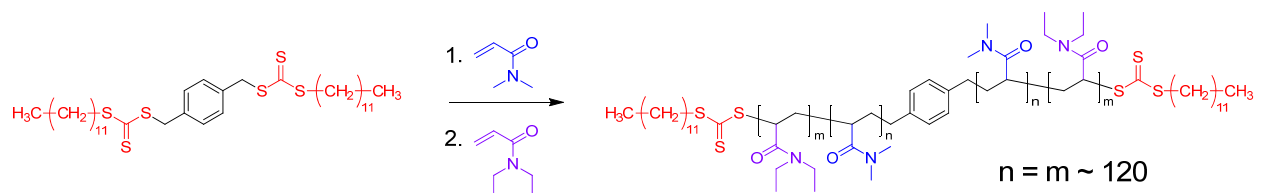
Bei Polymeren gibt es zwei unterschiedliche Fälle. Man spricht von einer oberen kritischen Lösungstemperatur (*upper critical solution temperature*, UCST, siehe Abbildung III.21 links), wenn sich ein Polymer oberhalb dieser Temperatur in jedem Verhältnis mit dem Lösungsmittel mischt. Tritt im Gegensatz dazu das Phänomen auf, dass ein Polymer sich oberhalb einer bestimmten Temperatur nicht mehr mit dem Lösungsmittel mischt, so wird diese Temperatur untere kritische Lösungstemperatur (*lower critical solution temperature*, LCST, siehe Abbildung III.21 rechts) genannt. Beide Phänomene basieren darauf, dass  $\Delta G_{mix}$  bei Erreichen der kritischen Temperatur das Vorzeichen ändert. Da Polymerlösungen irreguläre (also nicht ideale) Lösungen sind, weichen sowohl  $\Delta H_{mix}$  als auch  $\Delta S_{mix}$  von ihren idealen Werten ab. Im Falle einer UCST dominiert dabei der energetische Term ( $\Delta H_{mix}$ ) das Lösungsverhalten, im Fall einer LCST dominiert der entropische Term ( $\Delta S_{mix}$ ).<sup>117</sup>



**Abbildung III.21.** Schematische Darstellung des temperaturabhängigen Lösungsverhaltens von Polymeren. UCST = upper critical solution temperature; LCST = lower critical solution temperature.

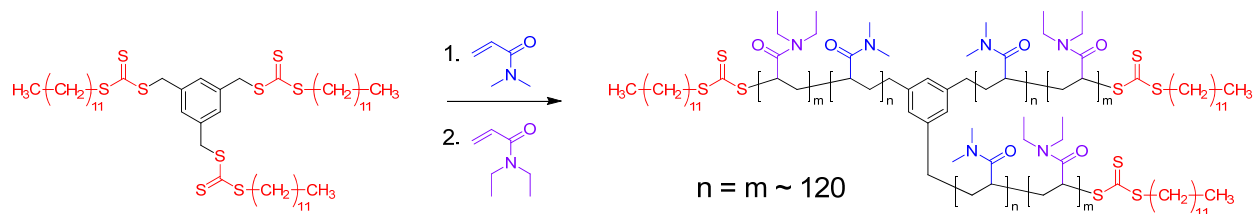
Das Phänomen der LCST ist für eine Reihe von Polymeren bekannt. Besonders in Wasser tritt bei vielen Polymeren eine LCST auf. Wassermoleküle liegen in der Flüssigkeit teilweise geordnet vor, der Grund dafür sind die Wasserstoffbrückenbindungen, die sich zwischen den Molekülen ausbilden. Wenn sich ein Polymer-Molekül in Wasser lösen soll, müssen neue Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wassermolekülen und Polymer gebildet werden. Zusätzlich müssen sich die Wassermoleküle neu orientieren, wenn das Polymer unpolare Gruppen besitzt. Insgesamt ist also  $\Delta S_{mix} < 0$  für das Lösen eines Polymers in Wasser. Oberhalb einer bestimmten kritischen Temperatur (LCST) überwiegt der Term  $-T \cdot \Delta S_{mix}$  den Enthalpiegewinn  $\Delta H_{mix}$ , folglich wird  $\Delta G_{mix}$  positiv (siehe Gleichung III-5) und das System entmischt sich.

Prominente Beispiele für wässrige Systeme sind Oligo(ethylenglykol)-acrylate und -methacrylate, bei denen sich die LCST durch die Länge der Seitenkette in einem weiten Bereich zwischen 0 °C und 100 °C einstellen lässt.<sup>128,129</sup> Auch Poly(propylenglykol),<sup>187</sup> Hydroxypropylcellulose<sup>187</sup> und Poly(vinylmethylether)<sup>187</sup> zeigen eine LCST in Wasser. In der Familie der Acrylamide ist Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAAm) mit einer LCST von 32 °C wohl das am meisten untersuchte Polymer.<sup>142,173,175,177,188-195</sup> PNIPAAm zeigt als Besonderheit eine weitgehend konzentrationsunabhängige LCST.<sup>189</sup> Auch für andere Acrylamide wurde LCST-Verhalten dokumentiert.<sup>158,164,196-198</sup> Für Poly(*N,N*-diethylacrylamid) (PDEA) werden LCST-Werte in Wasser von 25 °C bis 36 °C<sup>196</sup> beschrieben, in Abhängigkeit von Konzentration, Molmasse und Taktizität.<sup>199</sup> Da *N,N*-Diethylacrylamid (DEA) dem für die Synthese der hydrophilen Polymere verwendeten *N,N*-Dimethylacrylamid (DMA) chemisch sehr ähnlich ist, kann angenommen werden, dass das Kettenwachstum von DEA ähnlich dem von DMA verläuft. Daher eignet sich DEA sehr gut als Monomer für die Synthese des zweiten Blocks. Mit dem linearen, difunktionalen Kettenüberträger 2C12-CTA lassen sich auf diese Weise aus einem Ansatz symmetrische BAB-Triblockcopolymeren erhalten:



**Schema III.11.** Eintopf-Synthese von symmetrischen BAB-Triblockcopolymeren mit 2C12-CTA.

Der zweite Block wird dabei entsprechend Schema III.8 b) aus einem statistischen Copolymer von PDEA mit etwa 10 mol% PDMA bestehen, da das Restmonomer aus der Synthese des ersten Blocks mit eingebaut wird. Setzt man den trifunktionalen Kettenüberträger 3C12-CTA ein, so erhält man dreiarmlige Stern-Diblockcopolymer:



**Schema III.12.** Eintopf-Synthese von dreiarmligen Stern-Diblockcopolymeren mit 3C12-CTA.

Für die Synthese der Block-Copolymeren wurden **2C12-CTA** und **3C12-CTA** eingesetzt, da für beide nachgewiesen wurde, dass nach 3 h der Umsatz von DMA nahezu vollständig ist (vgl. III.3.1). Um den tatsächlichen Umsatz zu kontrollieren, wurden nach 3 h aus beiden Ansätzen Proben gezogen und mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Aus den Ergebnissen (Tabelle III.8) geht hervor, dass die Umsätze von DMA mit **2C12-CTA** tatsächlich nahezu quantitativ waren. Die Polymerisation von DMA mit **3C12-CTA** hat nach 3 h einen Umsatz von 90% erreicht.

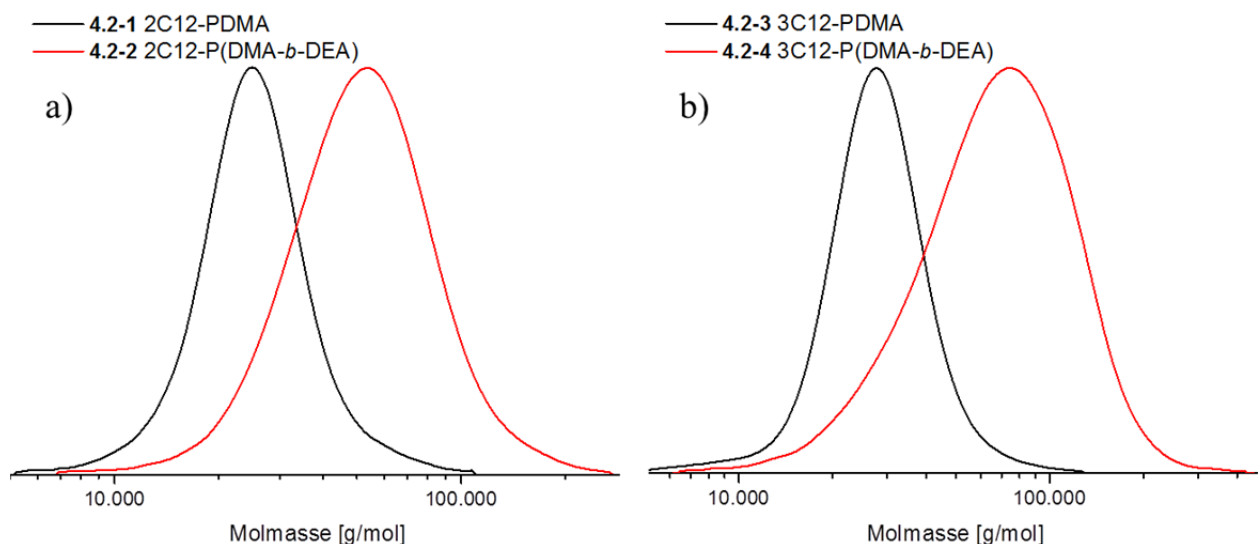
**Tabelle III.8.** Ergebnisse der Eintopf-Synthese von Blockcopolymeren aus DMA und DEA mit 2C12-CTA und 3C12-CTA.

| Probe | Polymer                    | DMA | DEA | $X^a$ | $M_n^{theo\ b}$ | $M_n^{NMR\ c}$ | $M_n^{app\ d}$ | $PDI^d$ |
|-------|----------------------------|-----|-----|-------|-----------------|----------------|----------------|---------|
|       |                            | CTA | CTA |       | %               | [kg/mol]       | [kg/mol]       |         |
| 4.2-1 | 2C12-PDMA                  | 250 |     | 97    | 24,6            | 23,0           | 21,7           | 1.07    |
| 4.2-2 | 2C12-P(DMA- <i>b</i> -DEA) |     | 250 | 98    | 56,2            | -              | 44,4           | 1,12    |
| 4.2-3 | 3C12-PDMA                  | 375 |     | 90    | 34,3            | 34,3           | 26,3           | 1.06    |
| 4.2-4 | 3C12-P(DMA- <i>b</i> -DEA) |     | 375 | 96    | 82,3            | -              | 60,4           | 1,12    |

<sup>a</sup> Umsatz aus  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren; <sup>b</sup> theoretisch erwartete Molmasse nach Gleichung IV-2; <sup>c</sup> aus Endgruppenanalyse über  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in Benzen- $d_6$ , Referenz: Z-Gruppe; <sup>d</sup> aus GPC in NM2P + 0,05 M LiBr, kalibriert mit linearen PS-Standards

Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der PDMA-Homopolymere wurde außer dem Umsatz auch die Molmasse über Endgruppenanalyse bestimmt.<sup>112</sup> Dazu wurde die Z-Endgruppe gewählt, deren endständige Methylgruppen ein Singulett bei 0,9 ppm ergeben, das gut von anderen Signalen separiert ist. Dieser Methode liegt die Annahme zu Grunde, dass an jedem Arm des Polymers idealerweise genau eine Z-Endgruppe hängt. Da während einer RAFT-Polymerisation Terminierungsreaktionen auftreten, wird diese Annahme so nie ganz zutreffen. Tatsächlich werden weniger als 100% der Arme eine Z-Endgruppe aufweisen. Die über die Z-Gruppen

ermittelte Molmasse sollte also höher liegen als die tatsächliche Molmasse. In diesem Fall stimmt allerdings  $M_n^{NMR}$  sehr gut mit der theoretisch erwarteten  $M_n^{theo}$  überein. Das deutet darauf hin, dass die Z-Gruppen nahezu quantitativ erhalten bleiben. Der Erhalt der Z-Gruppen ist notwendig, damit sich bei Zugabe von DEA Blockcopolymerer bilden. Bei den Blockcopolymeren ist es nicht möglich, die Spektren zur Endgruppenanalyse zu verwenden, weil das Signal bei 0,9 ppm vom Signal der Methylgruppen des PDEAs überdeckt wird. Die Zusammensetzung der Polymere aus PDMA und PDEA lässt sich nicht überprüfen, weil sich die Signale der jeweiligen Monomer-Einheiten überlagern. Da es sich bei DMA und DEA um sehr ähnliche Monomere handelt (beide sind Dialkylacrylamide), werden sie vermutlich ideal azeotrop polymerisieren (Literaturwerte existieren auch für diese Monomer-Kombination nicht). Der PDEA-Block wird also statistisch verteilt etwa 10% PDMA enthalten.



**Abbildung III.22.** GPC-Kurven (DMF + 0.1% LiBr, lineare PS-Standards) der PDMA-Homopolymere und der P(DMA-*b*-DEA)-Blockcopolymerer aus den Polymerisationen mit 2C12-CTA (a) und 3C12-CTA (b).

Die Ergebnisse der GPC-Untersuchungen deuten auf eine gut kontrollierte Polymerisation hin. Die Molmassen stimmen gut mit den erwarteten Werten überein. Die geringen Abweichungen sind darauf zurückzuführen, dass für die Kalibrierung lineare PS-Standards verwendet wurden, deren Lösungsverhalten sich wahrscheinlich von dem der synthetisierten Polymere unterscheidet. Die Molmassen sind sowohl bei den PDMA-Homopolymeren als auch bei den P(DMA-*b*-DEA)-Blockcopolymeren monomodal und eng verteilt. In den GPC-Kurven (Abbildung III.22) sieht man eine klare Verschiebung zu höheren Molmassen nach der Polymerisation des zweiten Monomers. Da sich die Kettenlänge durch die Polymerisation von DEA ungefähr verdoppelt, DEA aber eine höhere Molmasse ( $M_{DEA} = 127,18$  g/mol) als DMA

( $M_{DMA} = 99,13 \text{ g/mol}$ ) aufweist, sollten die Polymere nach der Kettenverlängerung eine um den Faktor  $(M_{DEA} + M_{DMA})/M_{DMA} = 2,3$  höhere Molmasse aufweisen. Tatsächlich findet man diesen Faktor in den Werten aus der GPC in etwa wieder (2C12: Faktor 2,05; 3C12: Faktor 2,3). Beim dreiarmigen Stern-Diblockcopolymer (Abbildung III.22 b, rote Kurve) fällt auf, dass die Verteilung zu geringeren Molmassen hin lang ausläuft. Dieses „Tailing“ kann darauf hindeuten, dass das Polymer partiell auf dem Säulenmaterial adsorbiert. Prinzipiell kann der Effekt auch auf einzelne Arme zurückzuführen sein, die keine Z-Gruppen mehr besaßen und folglich keine Kettenverlängerung erzielen konnten. Der Anteil im Vergleich zum gesamten Polymer scheint aber gering zu sein.

#### ***III.4.4 Verhalten der thermisch schaltbaren Blockcopolymere in wässriger Lösung***

Die erhaltenen Triblock- und Stern-Diblock-Copolymere sind mit Wasser weitgehend mischbar. Allerdings zeigen die Stern-Diblock-Copolymere eine Phasentrennung in Wasser unterhalb von 5 Gew.-%. Dabei treten eine hochviskose, polymer-reiche Phase und eine niedrigviskose, polymer-arme Phase auf. Dieser Effekt ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die PDEA-Blöcke unterhalb der LCST schon partiell aggregieren<sup>200</sup> und somit das Netzwerk von Mizellen zusätzlich stabilisieren, das sich aufgrund der Dodecyl-Endgruppen der Polymere in der Lösung bildet. Die Maschenweite des Netzwerks wird von der hydrophilen Kettenlänge der jeweiligen Polymere bestimmt. Bei Verdünnung der Lösung entfernen sich die Mizellen (also die Verknüpfungspunkte des Netzwerks) statistisch weiter voneinander, das heißt die Maschenweite nimmt zu. Ab einer kritischen Konzentration kann das Netzwerk nicht mehr das komplette Volumen der Lösung füllen, da die maximale Maschenweite erreicht ist. Im Fall eines stabilen Netzwerkes, wie es hier offenbar vorliegt, kommt es damit zur Phasentrennung.<sup>15</sup> Dieser Effekt ist bei den symmetrischen linearen Triblockcopolymeren nicht zu beobachten, ein weiterer Hinweis darauf, dass die Stärke der hydrophoben Wechselwirkung, und damit die Stabilität des Netzwerks, nicht nur von der Hydrophobie der Endgruppen, sondern auch von der Anzahl der Arme abhängt.



## III.5 Zusammenfassung, Fazit und Ausblick

### III.5.1 Zusammenfassung und Fazit

Ziel dieser Arbeit war es, verzweigte amphiphile polymere Verdicker für wässrige Lösungen und Mikroemulsionen herzustellen. Die Polymere sollten mittels radikalischer Polymerisation hergestellt werden, um die Nachteile zu vermeiden, die die Synthese der bisher genutzten Poly(ethylenglykol)-Polymere (aufwendige lebende Polymerisation, mehrere Schritte zu amphiphilen Polymeren) mit sich bringt. Die Anzahl (2-4) und die Länge der hydrophoben Endgruppen ( $C_4$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{18}$ ) sollten systematisch variiert werden, um aus dem Verhalten der amphiphilen Polymere sowohl in wässriger Lösung als auch in Mikroemulsion grundlegende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ableiten zu können. Die Struktur der Polymere sowie die Anzahl der Endgruppen sollten mit Hilfe geeigneter Analytik überprüft werden.

Die radikalische Polymerisation mit Kettenübertragung durch reversible Addition und anschließende Fragmentierung (RAFT) erlaubt es, hydrophile Sternpolymere mit hydrophoben Endgruppen in einem Schritt herzustellen. Dazu wurden die Kettenüberträger (CTAs) so konzipiert, dass sie sowohl als Kerne der Sternpolymere die Anzahl der Arme bestimmen als auch die hydrophoben Endgruppen beinhalten. Die RAFT-Polymerisation toleriert viele polare Monomere und stellt relativ geringe experimentelle Anforderungen im Vergleich zur lebenden ionischen Polymerisation. Es wurden zwei in den Eigenschaften des resultierenden Polymers verschiedene polare Modell-Monomere genutzt. Oligo(ethylenglykol)acrylat (OEGA) ergibt hydrophile Kammpolymere, deren Seitenketten aus PEG bestehen, während die Polymerisation von *N,N*-Dimethylacrylamid (DMA) zu deutlich kompakteren Polymeren führt. Da der Kern des Sternpolymers Teil der R-Gruppe des RAFT-CTAs war, wurden die Bedingungen für die Polymerisation so optimiert, dass Nebenreaktionen weitgehend unterdrückt werden sollten.

Die benötigten CTAs wurden in einstufigen Reaktionen unter Phasentransfer-Bedingungen in zum Teil hohen Ausbeuten hergestellt. Allerdings nahm die Ausbeute mit der Länge der hydrophoben Z-Gruppe und der Anzahl der Funktionalitäten teilweise deutlich ab. Dieser Befund war zu erwarten, da die Reaktivität der eingesetzten *n*-Alkylthiole (*n*-Butylthiol, *n*-Dodecylthiol, *n*-Octadecylthiol) mit zunehmender Kettenlänge sinkt. Zusätzlich steigt die Tendenz zur Kristallisation mit zunehmender Kettenlänge und die CTAs fallen aus der Reaktionsmischung aus, bevor sie vollständig funktionalisiert sind. Daher wurden die Reaktionsbedingungen für 4C18-CTA entsprechend modifiziert.

Die Polymerisation von OEGA mit den multifunktionalen CTAs zeigt nur einige Charakteristika der RDRP, so konnten z.B. die Molmassen nur teilweise vorherbestimmt werden. Die für die RDRP typischen schmalen Molmassenverteilungen finden sich nur bei einigen Proben. Es wurden verschiedene Parameter variiert, die die Polymerisation beeinflussen, wie Temperatur, Konzentration des Monomers oder Konzentration der Radikale im System. Letztlich deuten die Ergebnisse aber darauf hin, dass das Monomer aufgrund seiner Struktur als Oligoether zu Kettenübertragungsreaktionen neigt. So entstehen zwar verzweigte Polymere, allerdings ist die präzise Kontrolle über ihre Struktur und die Anzahl der Endgruppen nicht gegeben.

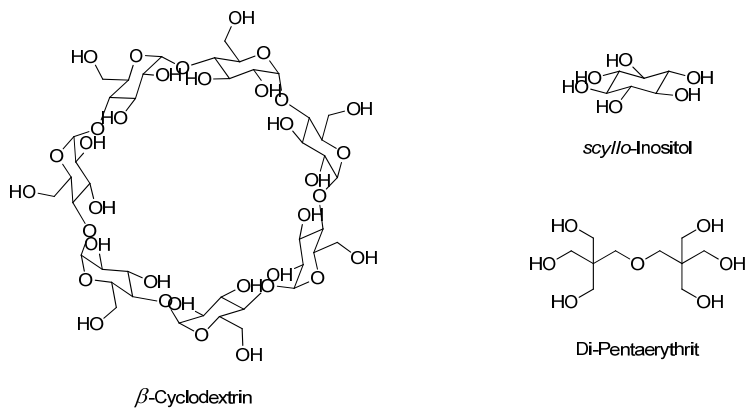
Die Polymerisation von DMA mit den multifunktionalen CTAs läuft deutlich schneller ab als die Polymerisation von OEGA. Dabei steigen die Molmassen der Polymere in allen untersuchten Fällen linear mit dem Umsatz. Die Molmassen bleiben bis zu hohen Umsätzen monomodal und eng verteilt. Mit Hilfe der MALLS-GPC wurden Hinweise auf die Sternstruktur der Polymere erhalten. Die Endgruppenanalyse mittels UV/Vis- und NMR-Spektroskopie ergab, dass die gewünschten hydrophoben Endgruppen zu 90 % im Polymer vorhanden sind. Das System führt in einem weiten Molmassenbereich (25000 g/mol bis 150000 g/mol) zuverlässig zu den gewünschten Polymeren. Insgesamt ermöglicht dieses System also eine ausgezeichnete Kontrolle sowohl über die Struktur der Polymere als auch über die Anzahl der Endgruppen. Der Umsatz von DMA steigt mit bi- und tri-funktionalen CTAs in den ersten 60 min stark an und erreicht innerhalb von 3 h über 90 %. Tetra-funktionale CTAs verursachen wahrscheinlich durch ihre besondere Struktur eine Retardierungsphase von etwa 60 min, nach der die Polymerisation aber ähnlich schnell wie bei den anderen CTAs zu hohen Umsätzen führt.

Die Polymerisation von DMA mit den multifunktionalen CTAs ließ sich dank ihrer ausgeprägten RDRP-Charakteristika dazu nutzen, Gradienten-Block-Copolymere in Eintopf-Verfahren herzustellen. Dabei wurde nach Erreichen des quantitativen Umsatzes von DMA ein zweites Monomer zur Polymerisationsmischung gegeben. Die Kettenverlängerung mit verschiedenen Mengen Ethylacrylat ergab symmetrische lineare amphiphile Triblock-Copolymere, wobei die Länge des hydrophoben Blocks variiert wurde. Die Copolymerisation mit *N,N*-Diethylacrylamid (DEA) ergab thermisch schaltbare lineare Triblock- und 3-Arm Stern-Diblock-Copolymere. Die Länge des hydrophoben Bereichs dieser Polymere lässt sich *in situ* variieren, indem das Poly(DEA) durch Variation der Temperatur von hydrophil nach hydrophob geschaltet wird. In allen untersuchten Fällen wurde die Kettenverlängerung mit Hilfe der GPC nachgewiesen.

Die amphiphilen DMA-Sternpolymere lösen sich in Wasser, aufgrund ihrer hydrophoben Endgruppen assoziieren sie jedoch. Dabei bilden sich Polymer-Mizellen, die durch die Arme der Polymere verknüpft werden. Die Aggregationszahl hängt einerseits von der Konzentration ab, andererseits aber auch von der Länge der hydrophoben Endgruppen. Das dynamische Verhalten der viskosen wässrigen Lösungen korreliert mit der Anzahl der Arme der amphiphilen Sternpolymere und mit der Länge der hydrophoben Endgruppen. Bringt man die amphiphilen Sternpolymere in eine Mikroemulsion, so bildet sich ein Netzwerk aus polymer-verbrückten Tensid-Mizellen. Auch dabei hängen die Eigenschaften der Mikroemulsionen von der Konzentration der Polymere sowie von deren Struktur ab.

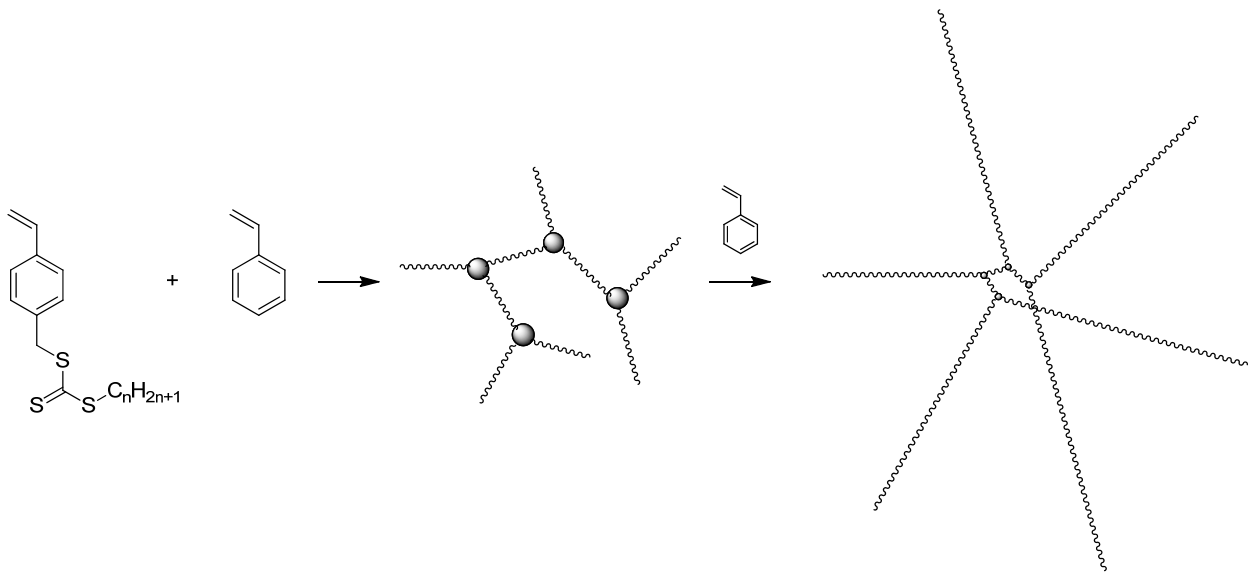
### *III.5.2 Ausblick*

In dieser Arbeit wurden lineare doppelt endfunktionalisierte Polymere sowie 3- und 4-Arm-Sternpolymere mit hydrophoben Endgruppen hergestellt. Wichtigstes Ziel weiterer Untersuchungen auf diesem Feld wäre es, die Anzahl der Arme der Sternpolymere zu erhöhen. Der Kern der verwendeten CTAs ist ein Benzol-Ring, daraus ergibt sich schon für die tetrafunktionalen CTAs eine sterisch bedingte Inhibierungsphase zu Beginn der Polymerisation. Bei analogen hexafunktionalen CTAs würden sich diese Probleme wahrscheinlich potenzieren, daher muss ein anderer Kern gefunden werden. Die Schwierigkeit besteht dabei darin, orthogonale Reaktionen für die Synthese eines solchen multifunktionalen Kerns zu finden. Die Synthese solcher Moleküle erfordert mehrere Stufen, wobei die Reaktionen möglichst quantitativ ablaufen müssen um komplett funktionalisierte Kerne zu erhalten. Die funktionalen Gruppen sollten das RAFT-Gleichgewicht nicht negativ beeinflussen, indem sie z.B. die Fragmentierung der intermediären Radikale behindern. Die entsprechenden Verbindungen sollten zudem eher polarer Natur sein, da sie sich in wässriger Lösung bzw. Mikroemulsion im Zentrum der hydrophilen Polymere befinden. Ein größerer hydrophober Kern könnte das Assoziationsverhalten empfindlich stören. Zusätzlich muss darauf geachtet werden, dass die Bindungen in Wasser nicht hydrolysieren. Als multifunktionale Kerne bieten sich daher z.B. Inositole, Cyclodextrine oder Dimere des Pentaerythrits an (siehe Schema III.13). Diese könnten am einfachsten über Ester- oder Ether-Bindungen mit CTA-Gruppen funktionalisiert werden.



**Schema III.13.** Ausgewählte mögliche multifunktionale Kerne für die Synthese von hexa- bzw. heptafunktionalen CTAs.

Viel synthetisches Potential steckt auch in dem Eintopf-Ansatz der Block-Copolymer-Synthese. Wenn dadurch ein hydrophober zweiter Block eingeführt wird, ist es nicht mehr nötig, CTAs mit verschieden langen hydrophoben Endgruppen zu synthetisieren. Die Länge der Endgruppe kann dann einfach über die Länge des hydrophoben Blocks variiert werden. Daher sollte dieser Ansatz mit verschiedenen anderen Monomer-Kombinationen durchgeführt werden, um die Möglichkeiten und Grenzen des Systems weiter auszuloten.



**Schema III.14.** Synthese von Sternpolymeren mit Hilfe von RAFT-Inimeren.

Wenn die Beziehungen zwischen der Struktur amphiphiler Sternpolymere und ihrem Verhalten als assoziative Verdicker vollständig verstanden sind, können daraus neuartige Systeme z.B. für kosmetische Anwendungen entwickelt werden. Aufgrund der Schwierigkeiten, die die Synthese komplexer multifunktionaler CTAs bietet, kann es dann eine Lösung sein, den multifunktionalen Kern *in situ* herzustellen. Betrachtet man ein Sternpolymer als verzweigtes Polymer, bei dem alle Verzweigungen in einem Punkt liegen, bietet sich folgender Ansatz an:

Ein Monomer mit CTA-Funktion (ein Inimer) wird mit einem geringen Anteil „normalen“ Monomers copolymerisiert. Dabei entsteht ein verzweigtes Polymer,<sup>201,202</sup> dessen Verzweigungen sehr nah beieinander liegen. Gibt man nach einer gewissen Zeit weiteres Monomer hinzu, erhält man ein Sternpolymer (siehe Schema III.14).<sup>201</sup> Die Anzahl der Arme kann ungefähr über das stöchiometrische Verhältnis von Inimer zu Monomer im ersten Schritt bestimmt werden.

## IV EXPERIMENTELLER TEIL

### IV.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle IV.1. Eingesetzte Chemikalien.

| Chemikalie                              | Formel  | CAS        | Reinheit                 | Lieferant      |
|---|---|------------|--------------------------|----------------|
| Acetonitril                             | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N                 | 75-05-8    | ≥ 99,9 % (HPLC)          | Aldrich        |
| Aliquat™ 336                            |   | 63393-96-4 | -                        | Aldrich        |
| 1,1'-Azobis(cyanocyclohexan) V-40       | C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub>  | 2094-98-6  | -                        | Wako           |
| Azo-bis-(isobutyronitril) AIBN          | C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>   | 78-67-1    | 98%                      | Aldrich        |
| Benzen (Thiophen frei)                  | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                   | 71-43-2    | ≥ 99 %                   | Aldrich        |
| 1-Butanthiol                            | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S                | 109-79-5   | 97 %                     | Fluka          |
| α,α'-Dibrom- <i>p</i> -xylen            | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub>   | 623-24-5   | ≥ 98 %                   | Fluka          |
| Dichlormethan                           | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                 | 75-09-2    | -                        | J.T. Baker     |
| <i>N,N</i> -Diethylacrylamid            | C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NO               | 2675-94-7  | > 98 % + MEHQ            | TCI Europe     |
| Diethylether                            | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O                | 60-29-7    | 99,5 %                   | Th. Geyer      |
| <i>N,N</i> -Dimethylacrylamid           | C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> ON                | 2680-03-7  | > 99 % + MEHQ            | TCI Europe     |
| 1-Dodecanthiol                          | C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> S               | 112-55-0   | ≥ 98 %                   | Fluka          |
| Ethylacrylat                            | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>    | 140-88-5   | 99 % + MEHQ              | Aldrich        |
| <i>n</i> -Hexan                         | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>                  | 110-54-3   | 95 %                     | Th. Geyer      |
| Kaliumhydroxid                          | KOH   | 1310-58-3  | 85 %                     | Fluka          |
| 1-Octadecanthiol                        | C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> S               | 2885-00-9  | 98 %                     | Acros          |
| Oligo(ethylenglykol)methylether-acrylat |   | 32171-39-4 | + MEHQ, + BHT            | Aldrich        |
| Schwefelkohlenstoff                     | CS <sub>2</sub>                                 | 75-15-0    | ≥ 99,9 %                 | Riedel de Haën |
| Tetrabutylammoniumhydroxid              | C <sub>16</sub> H <sub>37</sub> NO              | 2052-49-5  | 40 % in H <sub>2</sub> O | Fluka          |
| Tetrahydrofuran                         | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O                 | 109-99-9   | ≥ 99 % + BHT             | J.T. Baker     |
| 1,2,4,5-Tetrakis(brommethyl)benzen      | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>4</sub> | 15442-91-8 | 95 %                     | Aldrich        |
| Tributylhexadecylphosphoniumbromid      | C <sub>28</sub> H <sub>60</sub> BrP             | 14937-45-2 | 97%                      | Merck          |
| 1,3,5-Tris(brommethyl)benzen            | C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>3</sub>   | 18226-42-1 | 97 %                     | Aldrich        |

*N,N*-Diethylacrylamid, *N,N*-Dimethylacrylamid und Ethylacrylat wurden vor der Verwendung destilliert, um Inhibitoren sowie polymere Verunreinigungen zu entfernen. Oligo(ethylenglykol)-methylether-acrylat wurde in Benzen gelöst und über eine kurze Säule mit basischem Aluminiumoxid gegeben um die Inhibitoren zu entfernen. Azobisisobutyronitril wurde in Chloroform gelöst, in *n*-Hexan ausgefällt und unter Argon bei -20°C aufbewahrt.<sup>203</sup> Alle anderen Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

## IV.2 Verwendete Messinstrumente

NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 300 NMR Spektrometer aufgenommen. Dabei wurden  $^1\text{H}$ -NMR Spektren bei 300 MHz gemessen und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren bei 75 MHz. Die chemische Verschiebung  $\delta$  wird in ppm relativ zum Signal von Tetramethylsilan (TMS) angegeben.

UV/Vis-Spektren wurden mit einem Varian Cary 1E Spektrometer aufgenommen. Dazu wurden Quarz-Küvetten mit einer optischen Weglänge  $d = 1$  cm verwendet. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril verwendet. Dabei wurde zunächst die Basislinie von Acetonitril aufgenommen und anschließend automatisch von den aufgenommenen Spektren abgezogen. Die Trithiocarbonat-Endgruppen in den untersuchten Polymeren zeigen eine starke Absorptionsbande um  $\lambda = 309$  nm, die zur Berechnung der Molmasse herangezogen werden kann.<sup>113</sup>

$$M_n^{UV} = \frac{\varepsilon \cdot c \cdot d}{A} \quad (\text{IV-1})$$

Dabei ist  $c$  (in g/L) die Konzentration des Polymers im Lösungsmittel,  $A$  die Stärke der Absorption und  $\varepsilon$  (in  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) der molare Extinktionskoeffizient bei  $\lambda = 309$  nm. Für  $\varepsilon$  wurden folgende Werte eingesetzt:<sup>113</sup>

**Tabelle IV.2.** Extinktionskoeffizienten der CTA-Endgruppen der Polymere

| Polymer | Anzahl Endgruppen | $\varepsilon$<br>[ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ] |
|---------|-------------------|---|
| 2Cx     | 2                 | 31000   |
| 3Cx     | 3                 | 46500   |
| 4Cx     | 4                 | 62000   |

Die Elementaranalysen der CTAs wurden auf einem vario ELIII analyzer der Firma Elementar Analysensysteme durchgeführt.

Für die GPC der Polymere wurden 3 verschiedene Systeme genutzt. Für GPC-Messungen in 0,05 M wässriger  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit 20% Acetonitril war die Anlage wie folgt aufgebaut: ein 4-Kanal Entgaser SCM 400 (Spectra Physics), eine isokratische Pumpe P 1000 (Spectra Physics), ein Satz TSK-GEL PW Säulen (7,5 x 300 mm) der Firma TOSOH Biosep (Guard, 6000, 5000, 4000, 3000), DAWN DSP MALLS Detektor (Wyatt), ein UV/VIS Detektor UV 2000 (Spectra Physics) und ein Doppeldetektor mit einem Modul für Viskosität und einem

Brechungsindexmodul  $\eta$ -1002 (WEG Dr. Bures). Die Flussrate betrug 1 mL/min und die Elugramme wurden mit der Software Astra 4.9 (Wyatt) ausgewertet. Dabei wurde für POEGA ein Brechungsindexinkrement  $dn/dc = 0,125 \text{ mL/g}$  und für PDMA  $dn/dc = 0,161 \text{ mL/g}$  eingesetzt.

Der Aufbau für die GPC in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) + 0,1 % LiBr bestand aus einem Einkanal-Entgaser (WEG Dr. Bures), einer isokratischen Pumpe P 1000 (Spectra Physics), einem Satz PolarGel Säulen (Guard 8 x 50 mm, PolarGel L 300 x 7.5 mm) der Firma Polymer Laboratory, einem UV/VIS-Detektor SEC-3010 und einem Refraktometer SEC 3010 (beide WEG Dr. Bures). Die Messungen wurden bei 50 °C mit einer Flussrate von 1 mL/min durchgeführt und die Elugramme mit Hilfe von linearen Polystyren-Standards (Molmassen von 265 bis 246000 g/mol) der Firma PSS ausgewertet.

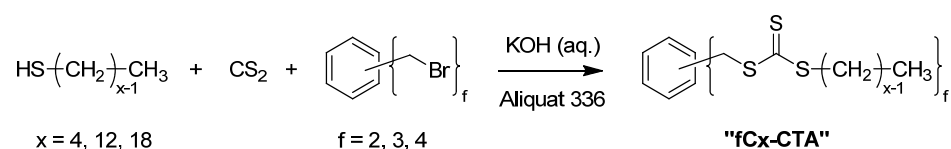
Für GPC-Messungen in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NM2P) + 0,05 M LiBr wurden zwei PSS-GRAM Säulen (300 x 8 mm, 100 Å und 1000 Å, Partikelgröße 7 µm) und ein TSP-Apparat (Thermo Separation Products, Thermo-Finnigan GmbH), bestehend aus einem Shodex RI-71 Refraktometer und einem TSP UV Detektor, verwendet. Die Messungen wurden bei 70 °C und einer Flussrate von 8 mL/min durchgeführt. Die erhaltenen Kurven wurden mit Hilfe von linearen Polystyren-Standards der Firma PSS ausgewertet.



## IV.3 Synthese der Kettenüberträger

### IV.3.1 Allgemeine Vorgehensweise

Die Synthese der Kettenüberträger (CTAs) für die RAFT-Polymerisation erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.<sup>120</sup> Dabei wurde generell unter Stickstoff-Atmosphäre gearbeitet. Die allgemeine Vorgehensweise war dabei wie folgt:



Schema IV.1. Allgemeine Synthese der multifunktionalen Kettenüberträger (CTAs).

Eine 20 Gew.-%ige wässrige KOH-Lösung mit einem Tropfen Aliquat<sup>TM</sup> 336 wurde mit Stickstoff gespült und das *n*-Alkylthiol der gewünschten Länge wurde bei Raumtemperatur zugegeben. Nach 15 min wurde Schwefelkohlenstoff zugegeben und es wurde weitere 15 min gerührt. Das entsprechende multifunktionale Benzylbromid wurde in 5 mL THF gelöst und zugetropft. Anschließend wurde die Mischung für 2 h auf 70 °C erhitzt und danach über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurden 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugegeben und die organische Phase wurde zunächst mit 0,1 M HCl und anschließend mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das verbleibende Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie auf Kieselgel 60 gereinigt (Laufmittel: *n*-Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10 : 1)

### IV.3.2 1,4-Di(butylsulfanylthiocarbonylsulfanylmethyl)benzen (2C4-CTA)

Die Synthese von 2C4-CTA wurde von Dr. Katja Skrabania durchgeführt<sup>195</sup> und das Produkt wurde freundlicherweise von ihr zur Verfügung gestellt.

### IV.3.3 1,3,5-Tris(butylsulfanylthiocarbonylsulfanylmethyl)benzen (3C4-CTA)

Für die Synthese von 3C4-CTA wurden 1-Butanthiol (0,81 g, 9,0 mmol), KOH (0,60 g, 9,0 mmol), Schwefelkohlenstoff (0,69 g, 9,0 mmol) und 1,3,5-Tris(brommethyl)benzen (1,0 g, 2,80 mmol) eingesetzt. Die Ausbeute betrug 0,78 g (1,26 mmol, 45,3%).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 0,94 (t,  $\text{CH}_3$ , 9 H,  $J = 7,5$  Hz), 1,38-1,50 (m,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ , 6 H), 1,64-1,74 (m,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ , 6 H), 3,38 (t,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ , 6 H,  $J = 7,5$  Hz), 4,54 (s,  $\text{Ph-CH}_2\text{-S}$ , 6 H), 7,21 (s, Ph, 3 H)

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 13,8 ( $\text{CH}_3$ ), 22,2 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 30,2 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 37,0 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 40,9 ( $\text{Ph-CH}_2\text{-S}$ ), 129,5 (*ar-C-H*), 136,6 (*ar-C-CH}\_2*), 223,4 ( $\text{S-C=S}$ )

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{S}_9$ : C, 47,0%, H, 5,9%, S, 47,1%; gefunden: C, 47,4%, H, 5,8%, S, 46,35%

#### **IV.3.4 1,2,4,5-Tetrakis(butylsulfanylthiocarbonylsulfanylmethyl)benzen (4C4-CTA)**

Für die Synthese von 4C4-CTA wurden 1-Butanthiol (0,90 g, 10,0 mmol), KOH (0,66 g, 10,0 mmol), Schwefelkohlenstoff (0,76 g, 10,0 mmol) und 1,2,4,5-Tetrakis(brommethyl)benzen (1,0 g, 2,22 mmol) eingesetzt. Die Ausbeute betrug 0,43 g (0,54 mmol, 24,7%).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 0,94 (t,  $\text{CH}_3$ , 12 H,  $J = 7,5$  Hz), 1,38-1,50 (m,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ , 8 H), 1,65-1,74 (m,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ , 8 H), 3,38 (t,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ , 8 H,  $J = 7,5$  Hz), 4,61 (s,  $\text{Ph-CH}_2\text{-S}$ , 8 H), 7,36 (s, Ph, 2 H)

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 13,7 ( $\text{CH}_3$ ), 22,2 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 30,2 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), 37,1 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 38,4 ( $\text{Ph-CH}_2\text{-S}$ ), 133,6 (*ar-C-H*), 134,4 (*ar-C-CH}\_2*), 222,9 ( $\text{S-C=S}$ )

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{S}_{12}$ : C, 45,53%, H, 5,86%, S, 48,62%; gefunden: C, 45,65%, H, 5,51%, S, 49,15%

#### **IV.3.5 1,4-Di(dodecylsulfanylthiocarbonylsulfanylmethyl)benzen (2C12-CTA)**

Die Synthese von 2C12-CTA ist bekannt.<sup>204</sup> In der vorliegenden Arbeit wurden für die Synthese von 2C12-CTA 1-Dodecanethiol (1,62 g, 8,0 mmol), KOH (0,53 g, 8,0 mmol), Schwefelkohlenstoff (0,61 g, 8,0 mmol) und  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-*p*-xylen (1,00 g, 3,78 mmol) eingesetzt. Die Ausbeute betrug 2,12 g (3,22 mmol, 85,2%)

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 0,88 (t,  $\text{CH}_3$ , 6 H,  $J = 6,0$  Hz), 1,26-1,40 (m,  $(\text{CH}_2)_9\text{-CH}_3$ , 36 H), 1,65-1,74 (m,  $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_9$ , 4 H), 3,36 (t,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ , 4 H,  $J = 7,5$  Hz), 4,59 (s,  $\text{Ph-CH}_2\text{-S}$ , 4 H), 7,28 (s, Ph, 4 H)

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 14,2 ( $\text{CH}_3$ ), 22,8 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 28,1-29,2 ( $(\text{CH}_2)_8\text{-CH}_2$ ), 32,0 ( $\text{CH}_2\text{-}(\text{CH}_2)_8$ ) 37,2 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 41,0 ( $\text{Ph-CH}_2\text{-S}$ ), 128,6 (*ar-C-H*), 136,0 (*ar-C-CH}\_2*), 223,4 ( $\text{S-C=S}$ )

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{S}_6$ : C, 61,95%, H, 8,87%, S, 29,18%; gefunden: C, 61,97%, H, 8,70%, S, 30,60%

#### **IV.3.6 1,3,5-Tris(dodecylsulfanylthiocarbonylsulfanylmethyl)benzen (3C12-CTA)**

Für die Synthese von 3C12-CTA wurden 1-Dodecanethiol (2.02 g, 10 mmol), KOH (0.66 g, 10 mmol), Schwefelkohlenstoff (0,76 g, 10,0 mmol) und 1,3,5-Tris(brommethyl)benzen (1,0 g, 2,80 mmol) eingesetzt. Die Ausbeute betrug 1,44 g (1,52 mmol, 54,1%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 0,87 (t,  $\text{CH}_3$ , 9 H,  $J = 7,5$  Hz), 1,25-1,41 (m,  $(\text{CH}_2)_9\text{-CH}_3$ , 54 H), 1,64-1,73 (m,  $\text{CH}_2\text{-}(\text{CH}_2)_9$ , 6 H), 3,35 (t,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ , 6 H,  $J = 7,5$  Hz), 4,52 (s,  $\text{Ph-CH}_2\text{-S}$ , 6 H), 7,19 (s, Ph, 3 H)

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 13,9 ( $\text{CH}_3$ ), 22,5 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 28,7-29,4 ( $(\text{CH}_2)_8\text{-CH}_2$ ), 31,7 ( $\text{CH}_2\text{-}(\text{CH}_2)_8$ ) 37,0 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 40,5 ( $\text{Ph-CH}_2\text{-S}$ ), 129,2 (*ar-C-H*), 136,2 (*ar-C-CH}\_2*), 223,0 ( $\text{S-C=S}$ )

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{48}\text{H}_{84}\text{S}_9$ : C, 60,70%, H, 8,91%, S, 30,38%; gefunden: C, 60,90%, H, 8,69%, S, 30,51%

#### **IV.3.7 1,2,4,5-Tetrakis(dodecylsulfanylthiocarbonylsulfanylmethyl)benzen (4C12-CTA)**

Für die Synthese von 4C12-CTA wurden 1-Dodecanthiol (4,04 g, 20,0 mmol), KOH (1,32 g, 20,0 mmol), Schwefelkohlenstoff (1,52 g, 20,0 mmol) und 1,2,4,5-Tetrakis(brommethyl)benzen (1,0 g, 2,22 mmol) eingesetzt. Die Ausbeute betrug 0,98 g (0,80 mmol, 35,6%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 0,86 (t,  $\text{CH}_3$ , 12 H,  $J = 6,0$  Hz), 1,24-1,45 (m,  $(\text{CH}_2)_9\text{-CH}_3$ , 72 H), 1,63-1,73 (m,  $\text{CH}_2\text{-}(\text{CH}_2)_9$ , 8 H), 3,35 (t,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ , 8 H,  $J = 7,5$  Hz), 4,59 (s,  $\text{Ph-CH}_2\text{-S}$ , 8 H), 7,34 (s, Ph, 2 H)

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 14,3 ( $\text{CH}_3$ ), 22,9 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 28,2-29,9 ( $(\text{CH}_2)_8\text{-CH}_2$ ), 32,2 ( $\text{CH}_2\text{-}(\text{CH}_2)_8$ ) 37,5 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 38,5 ( $\text{Ph-CH}_2\text{-S}$ ), 131,8 (*ar-C-H*), 134,5 (*ar-C-CH}\_2*), 223,0 ( $\text{S-C=S}$ )

Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{62}\text{H}_{110}\text{S}_{12}$ : C, 60,04%, H, 8,94%, S, 31,02%; gefunden: C, 60,32%, H, 9,29%, S, 30,74%

#### IV.3.8 1,4-Di(octadecylsulfanylthiocarbonylsulfanylmethyl)benzen (2C18-CTA)

Die Synthese von 2C18-CTA wurde von Wen Li durchgeführt<sup>113</sup> und das Produkt wurde freundlicherweise von ihr zur Verfügung gestellt.

#### IV.3.9 1,3,5-Tris(octadecylsulfanylthiocarbonylsulfanylmethyl)benzen (3C18-CTA)

Für die Synthese von 3C18-CTA wurden 1-Octadecanthiol (2,87 g, 10,0 mmol), KOH (0,66 g, 10,0 mmol), Schwefelkohlenstoff (0,76 g, 10,0 mmol) und 1,3,5-Tetrakis(brommethyl)benzen (1,0 g, 2,80 mmol) eingesetzt. Das Produkt fiel bei -18 °C aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aus und war laut NMR-Analyse rein. Die Ausbeute betrug 3,10 g (2,58 mmol, 92,1%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] = 0,86 (t, CH<sub>3</sub>, 9 H, J = 6,0 Hz), 1,24-1,45 (m, (CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>-CH<sub>3</sub>, 90 H), 1,63-1,73 (m, CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>, 6 H), 3,35 (t, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, 6 H, J = 7,5 Hz), 4,53 (s, Ph-CH<sub>2</sub>-S, 6 H), 7,19 (s, Ph, 3 H)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] = 14,4 (CH<sub>3</sub>), 23,0 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 28,3-30,0 ((CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-CH<sub>2</sub>), 32,2 (CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>) 37,5 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 41,0 (Ph-CH<sub>2</sub>-S), 129,7 (*ar*-C-H), 136,7 (*ar*-C-CH<sub>2</sub>), 223,5 (S-C=S)

Elementaranalyse berechnet für C<sub>66</sub>H<sub>120</sub>S<sub>9</sub>: C, 65,94%, H, 10,06%, S, 24,00%; gefunden: C, 65,90%, H, 10,08%, S, 24,70%

#### IV.3.10 1,2,4,5-Tetrakis(octadecylsulfanylthiocarbonylsulfanylmethyl)benzen (4C18-CTA)

Die Synthese von 4C18-CTA wich von der allgemeinen Synthesevorschrift (siehe IV.3.1) ab. Für die Synthese von 4C18-CTA wurden 1-Octadecanthiol (5,10 g, 17,8 mmol), Tetrabutylammoniumhydroxid (11,68 g, 18,0 mmol) in H<sub>2</sub>O (40 Gew.%), Tributylhexadecylphosphoniumbromid (0,03 g), Schwefelkohlenstoff (1,35 g, 17,8 mmol) und 1,2,4,5-Tetrakis(brommethyl)benzen (1,0 g, 2,22 mmol) eingesetzt. Die Synthese wurde in einem Lösemittelgemisch (Wasser/THF/Benzen im Volumenverhältnis 1:1:1) durchgeführt, um ein Ausfallen der Zwischenstufen (2- und 3-fach funktionalisiert) aus der Reaktionsmischung zu vermeiden. Zusätzlich dazu wurde die Reaktionsmischung bei 70 °C über Nacht gerührt. Die Ausbeute betrug 0,97 g (0,62 mmol, 28,0%).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm] = 0,86 (t, CH<sub>3</sub>, 12 H, J = 6,0 Hz), 1,24-1,45 (m, (CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>-CH<sub>3</sub>, 120 H), 1,63-1,73 (m, CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>, 8 H), 3,34 (t, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, 8 H, J = 7,5 Hz), 4,59 (s, Ph-CH<sub>2</sub>-S, 8 H), 7,34 (s, Ph, 2 H)

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  [ppm] = 14,3 ( $\text{CH}_3$ ), 22,9 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 28,2-29,9 ( $(\text{CH}_2)_{15}\text{-CH}_2$ ), 32,2 ( $\text{CH}_2\text{-}(\text{CH}_2)_{15}$ ), 37,5 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 38,5 ( $\text{Ph-CH}_2\text{-S}$ ), 133,7 (*ar-C-H*), 134,5 (*ar-C-CH}\_2*), 223,0 ( $\text{S-C=S}$ )

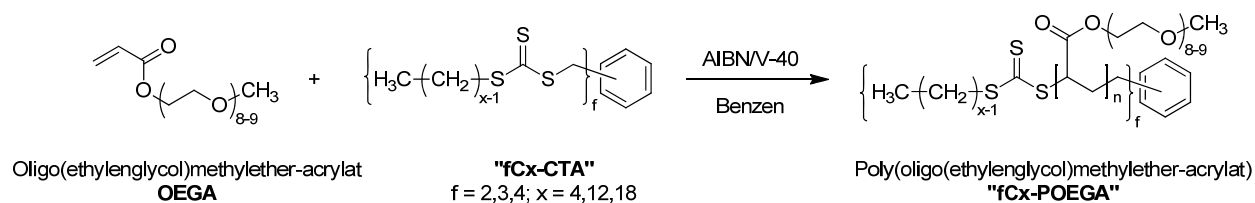
Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{86}\text{H}_{158}\text{S}_{12}$ : C, 65,50%, H, 10,10%, S, 24,40%; gefunden: C, 65,64%, H, 10,43%, S, 24,32%

## IV.4 RAFT-Polymerisation von Oligo(ethylenglykol)methylether-acrylat

Alle RAFT-Polymerisationen von Oligo(ethylenglykol)methylether-acrylat (OEGA) (siehe Schema IV.2) wurden nach einem standardisierten Protokoll durchgeführt. Exemplarisch soll hier eine RAFT-Polymerisation von OEGA mit 4C4-CTA beschrieben werden. Die jeweils eingesetzten Mengen an Monomer und CTA berechnen sich dabei nach der folgenden Formel:

$$n(\text{CTA}) = \frac{n(\text{DMA}) \cdot X}{DP_n} \quad (\text{IV-2})$$

Dabei ist  $n$  die Stoffmenge in mol,  $X$  ist der angestrebte Umsatz und  $DP_n$  ist der gewünschte Polymerisationsgrad. Der Initiator wird im molaren Verhältnis CTA : Initiator = 10 : 1 eingesetzt.



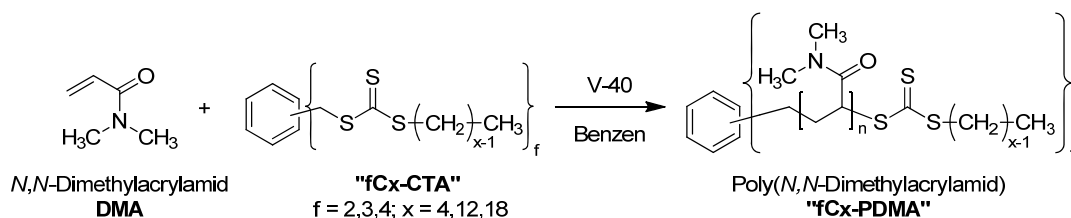
**Schema IV.2.** RAFT-Polymerisation von Oligo(ethylenglykol)methylether-acrylat (OEGA) mit Hilfe von multifunktionalen Kettenüberträgern.

Oligo(ethylenglykol)methylether-acrylat (4,0 g, 8 mmol) und 4C4-CTA (6,6 mg,  $8 \cdot 10^{-3}$  mmol) wurden in Benzen (3,8 mL) gelöst. Aus V-40 (20 mg,  $8 \cdot 10^{-2}$  mmol) und Benzol (20 mL) wurde eine Stammlösung ( $c = 1$  mg/mL) hergestellt. Von dieser Stammlösung wurden 200  $\mu\text{L}$ , entsprechend 0,2 mg V40 ( $8 \cdot 10^{-4}$  mmol) zur Polymerisationslösung gegeben. Die Polymerisationslösung wurde 45 min lang mit Stickstoff gespült, anschließend gegen Luftzutritt abgeschlossen und 6 h lang bei 90 °C im vorgeheizten Ölbad gerührt. Zum Abbrechen der Reaktion wurde der Kolben geöffnet und in flüssigem Stickstoff gekühlt. Das Polymer wurde aus kaltem *n*-Hexan (-78 °C) gefällt, abfiltriert, in Aceton gelöst, gegen Wasser dialysiert (Membran Roth ZelluTrans, MWCO 4000 D) und gefriergetrocknet. Um Restwasser zu entfernen wurde das Polymer für 48 h über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vakuum aufbewahrt. Die Restfeuchte betrug 2 %. Die Ausbeute betrug 2,31 g (57,8 %).

GPC (0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O} + \text{HOAc}$ , MALLS-Detektor):  $M_n^{\text{MALLS}} = 275$  kg/mol;  $PDI = 2,54$

## IV.5 Polymerisation von *N,N*-Dimethylacrylamid

Alle RAFT-Polymerisation von *N,N*-Dimethylacrylamid (DMA) wurden nach der folgenden typischen Vorschrift durchgeführt. Auch hier berechnen sich die eingesetzten Mengen nach Formel IV-2.



**Schema IV.3.** RAFT-Polymerisation von *N,N*-Dimethylacrylamid (DMA) mit Hilfe von multifunktionalen Kettenüberträgern.

Für eine typische Polymerisation von DMA mit 3C12-CTA wurden *N,N*-Dimethylacrylamid (4,0 g, 40 mmol) und 3C12-CTA (38,3 mg,  $4 \cdot 10^{-2}$  mmol) in 7 mL Benzen gelöst. Aus V40 (10 mg,  $4 \cdot 10^{-2}$  mmol) und Benzen (10 mL) wurde eine Stammlösung ( $c = 1$  mg/mL) hergestellt. Von dieser Stammlösung wurde 1 mL entsprechend 1 mg V-40 ( $4 \cdot 10^{-3}$  mmol) zur Polymerisationslösung gegeben. Der Kolben wurde mit einem Silikon-Septum verschlossen und die Lösung wurde für 45 min mit  $N_2$  gespült. Anschließend wurde der Kolben luftdicht verschlossen und die Lösung wurde 3 h lang im auf 90 °C vorgeheizten Ölbad gerührt. Um die Reaktion abubrechen, wurde der Kolben geöffnet und in flüssigem Stickstoff gekühlt. Zur Aufarbeitung wurde das PDMA aus Diethylether gefällt, abfiltriert, in Wasser gelöst und gefriergetrocknet. Das Produkt wurde im Vakuum über  $P_2O_5$  nachgetrocknet. Die Restfeuchte betrug 3 %. Die Ausbeute betrug 3,49 g (87,3 %).

GPC (0,05 M  $Na_2SO_4$  (aq.) + 20%  $CH_3CN$ , MALLS-Detektor):  $M_n = 104$  kg/mol;  $PDI = 1,11$

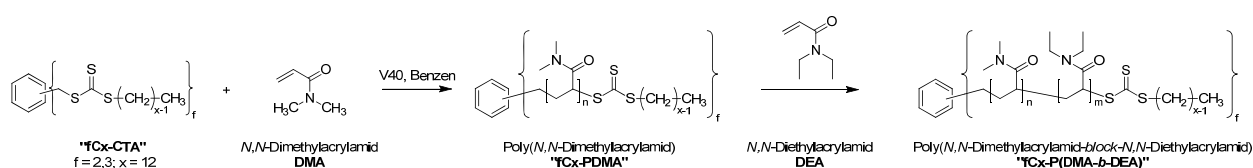
## IV.6 Kinetische Untersuchung der Polymerisation von DMA

Für die kinetische Untersuchung der Polymerisation von DMA mit multifunktionalen CTAs wurden die Polymerisationslösungen wie in IV.5 beschrieben vorbereitet. Während der Polymerisation wurden nach festen Zeitintervallen (30, 60, 70, 80, 90, 120, 180 min) Proben (0.5 mL) mittels einer Spritze entnommen. Dabei wurde im Kolben ein  $N_2$ -Überdruck eingestellt, um eine Verunreinigung durch Sauerstoff zu vermeiden. Die Proben wurden mit flüssigem Stickstoff gekühlt um die Reaktion abubrechen. Von den Proben wurden 30  $\mu$ L mit Benzen-d6 auf 0,55 mL aufgefüllt und der Umsatz durch  $^1H$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Der Rest der Probe wurde wie in IV.5 beschrieben aufgearbeitet und mittels GPC in DMF analysiert.

## IV.7 Eintopf-Synthese von Block-Copolymeren

Die Eintopf-Synthese von Block-Copolymeren lief analog zur Polymerisation von DMA mit multifunktionalen CTAs ab. Anstatt die Reaktion nach 3 h abubrechen wurde jedoch nach 3 h ein zweites Monomer zugegeben. Die Polymerisation von DMA und *N,N*-Diethylacrylamid (DEA) bzw. Ethylacrylat (EtA) mit **3C12-CTA** wird im folgenden exemplarisch beschrieben.

### IV.7.1 Synthese von Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid-*block*-Diethylacrylamid)

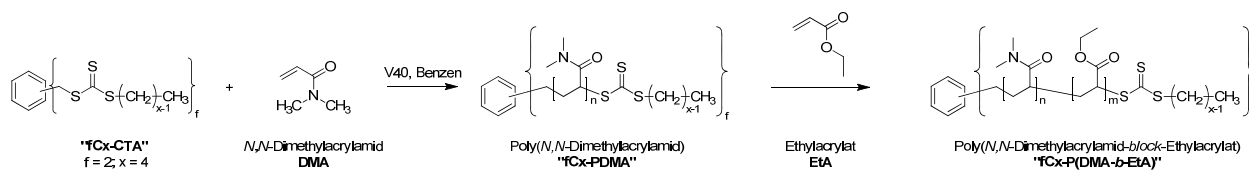


**Schema IV.4.** Eintopf-Synthese von Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid-*block*-*N,N*-Diethylacrylamid) Copolymeren mit multifunktionalen CTAs.

Zur Synthese des ersten Blocks (DMA) wurden die Polymerisationen wie in IV.5 vorbereitet und durchgeführt. Dabei wurden DMA (2,0 g, 20 mmol), 3C12-CTA (51 mg,  $53,8 \cdot 10^{-2}$  mmol) und V40 (1,3 mg,  $53,8 \cdot 10^{-3}$  mmol) in 4 mL Benzen eingesetzt. Während der Polymerisation von DMA wurde eine Lösung von *N,N*-Diethylacrylamid (2,14 g, 16,8 mmol) in 2 mL Benzen vorbereitet und für 45 min mit Stickstoff gespült. Nach 2 h wurden 1.0 mL der DMA-Polymerisationslösung mit einer Spritze unter N<sub>2</sub>-Überdruck entnommen. Die Reaktion in der Probe wurde durch Luftzutritt und Kühlen mit flüssigem Stickstoff abgebrochen und der Umsatz analog zu IV.6 bestimmt. Dann wurde die DEA-Lösung zur PDMA-Lösung gegeben und weitere 3 h bei 90 °C gerührt. Zum Abbrechen der Polymerisation wurde der Kolben geöffnet und mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Der Umsatz der Reaktion wurde analog zu IV.6 bestimmt. Das Polymer wurde aus Diethylether gefällt, abfiltriert, in Wasser gelöst und gefriergetrocknet.



### IV.7.2 Synthese von Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid-*block*-Ethylacrylat)



**Schema IV.5.** Eintopf-Synthese von Poly(*N,N*-Dimethylacrylamid-*block*-Ethylacrylat) Copolymeren mit multifunktionalen CTAs.

Die Synthese von P(DMA-*b*-EtA) erfolgte analog zum Vorgehen in IV.7.1. Dabei wurden für den ersten Block DMA (2,0 g, 20 mmol), 2C4-CTA (35,1 mg,  $8,07 \cdot 10^{-2}$  mmol), 2 mL einer V40-Stammlösung in Benzen ( $c = 1$  mg/mL, entsprechend 2 mg,  $8,07 \cdot 10^{-3}$  mmol) und Benzen (2 mL) eingesetzt. Für den zweiten Block wurde Ethylacrylat ( $DP_n = 10$ : 0,13 g, 1,3 mmol;  $DP_n = 25$ : 0,32 g, 3,2 mmol;  $DP_n = 50$ : 0,65 g, 6,5 mmol) je nach gewünschter Blocklänge in Benzol (0,3 mL; 0,6 mL; 1,3 mL) eingesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu IV.7.2.

## V LITERATURVERZEICHNIS

- (1) Hoar, T.; Schulman, J. *Nature* **1943**, *152*, 102-103.
- (2) Kahlweit, M.; Strey, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 654-668.
- (3) Langevin, D. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 341-369.
- (4) Gradzielski, M.; Langevin, D.; Sottmann, T.; Strey, R. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 3782-3787.
- (5) *Basic Concepts in Enhanced Oil Recovery Processes*; Bavière, M., Ed.; SCI: London, 1991.
- (6) Manabe, K.; Sun, X.-M.; Kobayashi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10101-10102.
- (7) Monteiro, M. J.; Charleux, B. *Living Radical Polymerisation in Emulsion and Miniemulsion*; Blackwell Publishing Ltd.: London, 2005.
- (8) Gilbert, R. G. *Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach*; Academic Press: London, 1996.
- (9) Urbani, C. N.; Monteiro, M. J. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3884-3886.
- (10) Annable, T.; Buscall, R.; Ettelaie, R.; Whittlestone, D. *J. Rheol.* **1993**, *37*, 695-726.
- (11) Alami, E.; Almgren, M.; Brown, W.; François, J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2229-2243.
- (12) Filali, M.; Ouazzani, M. J.; Michel, E.; Aznar, R.; Porte, G.; Appell, J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10528-10535.
- (13) Lafilèche, F.; Durand, D.; Nicolai, T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1331-1340.
- (14) Lafilèche, F.; Nicolai, T.; Durand, D.; Gnanou, Y.; Taton, D. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1341-1348.
- (15) Chassenieux, C.; Nicolai, T.; Benyahia, L. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011**, *16*, 18-26.
- (16) Rufier, C.; Collet, A.; Viguier, M.; Oberdisse, J.; Mora, S. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7451-7459.
- (17) Kadam, V. S.; Nicol, E.; Gaillard, C. *Macromolecules* **2012**, *45*, 410-419.
- (18) Lundberg, D. J.; Glass, J. E.; Eley, R. R. *J. Rheol.* **1991**, *35*, 1255-1274.
- (19) Huldén, M. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **1994**, *82*, 263-277.
- (20) Séréro, Y.; Aznar, R.; Porte, G.; Berret, J. F.; Calvet, D.; Collet, A.; Viguier, M. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 5584-5587.
- (21) Beaudoin, E.; Borisov, O.; Lapp, A.; Billon, L.; Hiorns, R. C.; François, J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7436-7447.
- (22) Nyström, B.; Walderhaug, H.; Hansen, F. K. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7743-7752.
- (23) Semenov, A. N.; Joanny, J. F.; Khokhlov, A. R. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1066-1075.
- (24) Pham, Q. T.; Russel, W. B.; Thibeault, J. C.; Lau, W. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2996-3005.
- (25) Berret, J. F.; Serero, Y.; Winkelmann, B.; Calvet, D.; Collet, A.; Viguier, M. *J. Rheol.* **2001**, *45*, 477-492.
- (26) Grassl, B.; Billon, L.; Borisov, O.; François, J. *Polym. Int.* **2006**, *55*, 1169-1176.
- (27) Tripathi, A.; Tam, K. C.; McKinley, G. H. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1981-1999.
- (28) Renou, F.; Nicolai, T.; Nicol, E.; Benyahia, L. *Langmuir* **2008**, *25*, 515-521.
- (29) Tanaka, F.; Edwards, S. F. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1516-1523.
- (30) Gradzielski, M.; Rauscher, A.; Hoffmann, H. *J. Phys. IV France* **1993**, *03*, 65-79.
- (31) Maccarrone, S.; Frielinghaus, H.; Allgaier, J.; Richter, D.; Lindner, P. *Langmuir* **2007**, *23*, 9559-9562.
- (32) Tsutomu, I. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 144904.
- (33) Renou, F.; Nicolai, T.; Benyahia, L.; Nicol, E. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 3000-3007.
- (34) Hietala, S.; Strandman, S.; Järvi, P.; Torkkeli, M.; Jankova, K.; Hvilsted, S.; Tenhu, H. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1726-1732.
- (35) Strandman, S.; Zarembo, A.; Darinskii, A. A.; Laurinmäki, P.; Butcher, S. J.; Vuorimaa, E.; Lemmetyinen, H.; Tenhu, H. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8855-8864.
- (36) Hirao, A.; Yoo, H.-S. *Polym. J.* **2011**, *43*, 2-17.
- (37) Barner, L.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 539-559.
- (38) Barón, M.; Hellwich, K.-H.; Hess, M.; Horie, K.; Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Kahovec, J.; Kratochvíl, P.; Metanomski, W. V.; Mormann, W.; Stepto, R. F. T.; Vohlidal, J.; Wilks, E. S. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 1131-1186.
- (39) Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3747-3792.

- (40) Gregory, A.; Stenzel, M. H. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 38-105.
- (41) Schaeffgen, J. R.; Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2709-2718.
- (42) Thurmond, C. D.; Zimm, B. H. *J. Polym. Sci.* **1952**, *8*, 477-494.
- (43) Charlesby, A. *J. Polym. Sci.* **1955**, *17*, 379-390.
- (44) Zimm, B. H.; Kilb, R. W. *J. Polym. Sci.* **1959**, *37*, 19-42.
- (45) Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 337-377.
- (46) Dozier, W. D.; Huang, J. S.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2810-2814.
- (47) Kennedy, J. P.; Jacob, S. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 835-841.
- (48) Taton, D.; Gnanou, Y.; Matmour, R.; Angot, S.; Hou, S.; Francis, R.; Lepoittevin, B.; Moinard, D.; Babin, J. *Polym. Int.* **2006**, *55*, 1138-1145.
- (49) Orofino, T. A.; Wenger, F. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 566-575.
- (50) Altares, T.; Wyman, D. P.; Allen, V. R.; Meyersen, K. *J. Polym. Sci. Part A* **1965**, *3*, 4131-4151.
- (51) Daoud, M.; Cotton, J. P. *J. Phys. (Paris)* **1982**, *43*, 531-538.
- (52) Grayson, S. M.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819-3868.
- (53) Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Mays, J. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 1068-1132.
- (54) Comanita, B.; Noren, B.; Roovers, J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1069-1072.
- (55) Kowalczyk, A.; Kronek, J.; Bosowska, K.; Trzebicka, B.; Dworak, A. *Polym. Int.* **2011**, *60*, 1001-1009.
- (56) Luxenhofer, R.; Bezen, M.; Jordan, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1509-1513.
- (57) Cai, G.-f.; Yan, D.-y. *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 553-559.
- (58) Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921-2990.
- (59) Gharagozloo-Hubmann, K.; Kulikovska, O.; Börger, V.; Menzel, H.; Stumpe, J. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1809-1817.
- (60) Angot, S.; Taton, D.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5418-5426.
- (61) Stenzel, M. H.; Davis, T. P. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 4498-4512.
- (62) Kakuchi, T.; Narumi, A.; Matsuda, T.; Miura, Y.; Sugimoto, N.; Satoh, T.; Kaga, H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3914-3920.
- (63) Costa, R. O. R.; Vasconcelos, W. L.; Tamaki, R.; Laine, R. M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5398-5407.
- (64) Yuan, W.; Zhang, J.; Wei, J.; Yuan, H.; Ren, J. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 4071-4080.
- (65) Zheng, Q.; Pan, C.-y. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6841-6848.
- (66) Quirk, R. P.; Tsai, Y. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8016-8025.
- (67) Peleshanko, S.; Jeong, J.; Shevchenko, V. V.; Genson, K. L.; Pikus, Y.; Ornatska, M.; Petrash, S.; Tsukruk, V. V. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7497-7506.
- (68) Jones, M.-C.; Tewari, P.; Blei, C.; Hales, K.; Pochan, D. J.; Leroux, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14599-14605.
- (69) Okay, O.; Funke, W. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2623-2628.
- (70) Okay, O.; Funke, W. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1990**, *11*, 583-587.
- (71) Lutz, P.; Rempp, P. *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 1051-1060.
- (72) Tsitsilianis, C.; Lutz, P.; Graff, S.; Lamps, J. P.; Rempp, P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5897-5902.
- (73) Gnanou, Y.; Lutz, P.; Rempp, P. *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 2885-2892.
- (74) Morton, M.; Helminiak, T. E.; Gadkary, S. D.; Bueche, F. *J. Polym. Sci.* **1962**, *57*, 471-482.
- (75) Li, Y.; Zhang, B.; Hoskins, J. N.; Grayson, S. M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 1086-1101.
- (76) Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015-4039.
- (77) Gao, H.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11828-11834.
- (78) Zhang, X.; Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2340-2345.
- (79) Gao, H.; Matyjaszewski, K. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6107-6111.
- (80) Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661-3688.
- (81) *Handbook of RAFT Polymerization*; Barner-Kowollik, C., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2008.
- (82) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 1402-1472.
- (83) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721-1723.
- (84) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614-5615.

- (85) Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559-5562.
- (86) Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H. *Macromolecules* **1982**, *15*, 909-914.
- (87) Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987-2988.
- (88) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 379-410.
- (89) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 669-692.
- (90) Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93-146.
- (91) Hawker, C. J.; Wooley, K. L. *Science* **2005**, *309*, 1200-1205.
- (92) Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Moad, G. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 483-491.
- (93) Perrier, S.; Takolpuckdee, P. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5347-5393.
- (94) Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559-5562.
- (95) Venkatesh, R.; Yajjou, L.; Koning, C. E.; Klumperman, B. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 2161-2168.
- (96) Boyer, C.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 551-595.
- (97) Stenzel-Rosenbaum, M.; Davis, T. P.; Chen, V.; Fane, A. G. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2777-2783.
- (98) Quinn, J. F.; Chaplin, R. P.; Davis, T. P. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2956-2966.
- (99) Mayadunne, R. T. A.; Jeffery, J.; Moad, G.; Rizzardo, E. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1505-1513.
- (100) Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 719-727.
- (101) Fröhlich, M. G.; Vana, P.; Zifferer, G. *Macromol. Theory Simul.* **2007**, *16*, 610-618.
- (102) Fröhlich, M. G.; Vana, P.; Zifferer, G. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 164906/1-7.
- (103) Fröhlich, M. G.; Nardai, M. M.; Förster, N.; Vana, P.; Zifferer, G. *Polymer* **2010**, *51*, 5122-5134.
- (104) Chaffey-Millar, H.; Busch, M.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. *Macromol. Theory Simul.* **2005**, *14*, 143-157.
- (105) Chaffey-Millar, H.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P.; Coote, M. L.; Barner-Kowollik, C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6406-6419.
- (106) Lutz, J.-F.; Neugebauer, D.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6986-6993.
- (107) Ray, B.; Isobe, Y.; Matsumoto, K.; Habaue, S.; Okamoto, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1702-1710.
- (108) Sunder, A.; Mülhaupt, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 58-64.
- (109) Lebreton, P.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Corpart, J.-M. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 522-537.
- (110) Wan, X.; Zhu, X.; Zhu, J.; Zhang, Z.; Cheng, Z. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2886-2896.
- (111) Dambowsky, I. Diplomarbeit, Universität Potsdam, 2008.
- (112) Päch, M.; Zehm, D.; Lange, M.; Dambowsky, I.; Weiss, J.; Laschewsky, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8757-8765.
- (113) Skrabania, K.; Miasnikova, A.; Bivigou-Koumba, A. M.; Zehm, D.; Laschewsky, A. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2074-2083.
- (114) Fabian, J.; Scheithauer, S.; Mayer, R. *J. Prakt. Chem.* **1969**, *311*, 45-60.
- (115) Fabian, J.; Viola, H.; Mayer, R. *Tetrahedron* **1967**, *23*, 4323-4329.
- (116) Rach, W.; Gattow, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *565*, 47-53.
- (117) Cowie, J. M. K. G.; Arrighi, V. *Polymers: chemistry and physics of modern materials*; 3rd ed.; CRC Press, 2008.
- (118) Moore, J. C. *J. Polym. Sci. Part A* **1964**, *2*, 835-843.
- (119) Grubisic, Z.; Rempp, P.; Benoit, H. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett.* **1967**, *5*, 753-759.
- (120) Degani, I.; Fochi, R.; Gatti, A.; Regondi, V. *Synthesis* **1986**, *1986*, 894-899.
- (121) Herriott, A. W.; Picker, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2345-2349.
- (122) Dehmlow, E. V.; Dehmlow, S. S. *Phase transfer catalysis*; VCH, 1993.
- (123) Séréro, Y.; Aznar, R.; Porte, G.; Berret, J. F.; Calvet, D.; Collet, A.; Viguier, M. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 5584-5587.

- (124) Tae, G.; Kornfield, J. A.; Hubbell, J. A.; Lal, J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4448-4457.
- (125) Blochowicz, T.; Gögelein, C.; Spehr, T.; Müller, M.; Stühn, B. *Phys. Rev. E* **2007**, *76*, 041505.
- (126) Mertoglu, M.; Garnier, S.; Laschewsky, A.; Skrabania, K.; Storsberg, J. *Polymer* **2005**, *46*, 7726-7740.
- (127) Mertoglu, M.; Laschewsky, A.; Skrabania, K.; Wieland, C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3601-3614.
- (128) Neugebauer, D. *Polym. Int.* **2007**, *56*, 1469-1498.
- (129) Lutz, J.-F. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3459-3470.
- (130) Chang, C.-W.; Bays, E.; Tao, L.; Alconcel, S. N. S.; Maynard, H. D. *Chem. Commun.* **2009**.
- (131) Lowe, A. B.; McCormick, C. L. *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 283-351.
- (132) Roth, P. J.; Jochum, F. D.; Forst, F. R.; Zentel, R.; Theato, P. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4638-4645.
- (133) Worsfold, D. J.; Eastham, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 897-899.
- (134) Worsfold, D. J.; Eastham, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 900-902.
- (135) Kazanskii, K. S.; Solovyanov, A. A.; Entelis, S. G. *Eur. Polym. J.* **1971**, *7*, 1421-1433.
- (136) Yokoyama, M.; Okano, T.; Sakurai, Y.; Kikuchi, A.; Ohsako, N.; Nagasaki, Y.; Kataoka, K. *Bioconjugate Chem.* **1992**, *3*, 275-276.
- (137) Miasnikova, A.; Laschewsky, A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, *asap*, n/a-n/a.
- (138) Lutz, J.-F.; Hoth, A. *Macromolecules* **2005**, *39*, 893-896.
- (139) Fechler, N.; Badi, N.; Schade, K.; Pfeifer, S.; Lutz, J.-F. *Macromolecules* **2008**, *42*, 33-36.
- (140) Han, S.; Hagiwara, M.; Ishizone, T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8312-8319.
- (141) Hua, F.; Jiang, X.; Li, D.; Zhao, B. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 2454-2467.
- (142) Skrabania, K.; Kristen, J.; Laschewsky, A.; Akdemir, Ö.; Hoth, A.; Lutz, J.-F. *Langmuir* **2006**, *23*, 84-93.
- (143) Yamamoto, S.-I.; Pietrasik, J.; Matyjaszewski, K. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 194-202.
- (144) Baussard, J.-F.; Habib-Jiwan, J.-L.; Laschewsky, A.; Mertoglu, M.; Storsberg, J. *Polymer* **2004**, *45*, 3615-3626.
- (145) Han, D.-H.; Pan, C.-Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 341-352.
- (146) Heredia, K. L.; Nguyen, T. H.; Chang, C.-W.; Bulmus, V.; Davis, T. P.; Maynard, H. D. *Chem. Commun.* **2008**.
- (147) Sugihara, Y.; O'Connor, P.; Zetterlund, P. B.; Aldabbagh, F. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 1856-1864.
- (148) Kukulj, D.; Davis, T. P.; Gilbert, R. G. *Macromolecules* **1998**, *31*, 994-999.
- (149) Zetterlund, P. B.; Saka, Y.; McHale, R.; Nakamura, T.; Aldabbagh, F.; Okubo, M. *Polymer* **2006**, *47*, 7900-7908.
- (150) McGinity, J. W.; Patel, T. R.; Naqvi, A. H.; Hill, J. A. *Drug Dev. Commun.* **1976**, *2*, 505-519.
- (151) Kumar, V.; Kalonia, D. *AAPS PharmSciTech* **2006**, *7*, E47-E53.
- (152) Barz, M.; Luxenhofer, R.; Zentel, R.; Vicent, M. J. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1900-1918.
- (153) Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J.; Grubbs, R. B.; Dao, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10763-10764.
- (154) Weimer, M. W.; Fréchet, J. M. J.; Gitsov, I. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 955-970.
- (155) Schwetlick, K. *Organikum*; 21 ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- (156) Donovan, M. S.; Lowe, A. B.; Sumerlin, B. S.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4123-4132.
- (157) Lowe, A. B.; McCormick, C. L. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 283-351.
- (158) Xu, J.; Jiang, X.; Liu, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 60-69.
- (159) Millard, P.-E.; Barner, L.; Reinhardt, J.; Buchmeiser, M. R.; Barner-Kowollik, C.; Müller, A. H. E. *Polymer* **2010**, *51*, 4319-4328.
- (160) Appel, E. A.; del Barrio, J.; Loh, X. J.; Dyson, J.; Scherman, O. A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 181-186.
- (161) Thomas, D. B.; Sumerlin, B. S.; Lowe, A. B.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1436-1439.
- (162) Convertine, A. J.; Lokitz, B. S.; Lowe, A. B.; Scales, C. W.; Myrick, L. J.; McCormick, C. L. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 791-795.

- (163) Thomas, D. B.; Convertine, A. J.; Myrick, L. J.; Scales, C. W.; Smith, A. E.; Lowe, A. B.; Vasilieva, Y. A.; Ayres, N.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8941-8950.
- (164) Fischer, F.; Zufferey, D.; Tahoces, R. *Polym. Int.* **2011**, *60*, 1259-1262.
- (165) Chong, Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071-2074.
- (166) Snyder, L. R. *J. Chromatogr.* **1974**, *92*, 223-230.
- (167) Malo de Molina, P.; Herfurth, C.; Laschewsky, A.; Gradzielski, M. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **2011**, *138*, 67-72.
- (168) Herfurth, C.; Malo de Molina, P.; Wieland, C.; Rogers, S.; Gradzielski, M.; Laschewsky, A. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1606-1617.
- (169) Malo de Molina, P.; Herfurth, C.; Noirez, L.; Laschewsky, A.; Gradzielski, M. *Langmuir* **2012**, *submitted*.
- (170) Ashcroft, N. W.; Lekner, J. *Phys. Rev.* **1966**, *145*, 83-90.
- (171) Balsara, N. P.; Tirrell, M.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1975-1986.
- (172) Nguyen-Misra, M.; Mattice, W. L. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1444-1457.
- (173) Wang, W.; Troll, K.; Kaune, G.; Metwalli, E.; Ruderer, M.; Skrabania, K.; Laschewsky, A.; Roth, S. V.; Papadakis, C. M.; Müller-Buschbaum, P. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3209-3218.
- (174) Giacomelli, F. C.; Riegel, I. C.; Petzhold, C. L.; da Silveira, N. P.; Štěpánek, P. *Langmuir* **2009**, *25*, 731-738.
- (175) Bivigou-Koumba, A.; Görnitz, E.; Laschewsky, A.; Müller-Buschbaum, P.; Papadakis, C. *Colloid Polym. Sci.* **2010**, *288*, 499-517.
- (176) Wang, W.; Kaune, G.; Perlich, J.; Papadakis, C. M.; Bivigou Koumba, A. M.; Laschewsky, A.; Schlage, K.; Röhlberger, R.; Roth, S. V.; Cubitt, R.; Müller-Buschbaum, P. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2444-2452.
- (177) Adelsberger, J.; Meier-Koll, A.; Bivigou-Koumba, A.; Busch, P.; Holderer, O.; Hellweg, T.; Laschewsky, A.; Müller-Buschbaum, P.; Papadakis, C. *Colloid Polym. Sci.* **2011**, *289*, 711-720.
- (178) Miasnikova, A.; Laschewsky, A.; De Paoli, G.; Papadakis, C. M.; Müller-Buschbaum, P.; Funari, S. S. *Langmuir* **2012**, *28*, 4479-4490.
- (179) Rehage, H.; Hoffmann, H. *Mol. Phys.* **1991**, *74*, 933-973.
- (180) Samakande, A.; Chaghi, R.; Derrien, G.; Charnay, C.; Hartmann, P. C. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *320*, 315-320.
- (181) Ferguson, C. J.; Hughes, R. J.; Nguyen, D.; Pham, B. T. T.; Gilbert, R. G.; Serelis, A. K.; Such, C. H.; Hawket, B. S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2191-2204.
- (182) Albertin, L.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P. *Polymer* **2006**, *47*, 1011-1019.
- (183) Mertoglu, M.; Dissertation: Universität Potsdam, 2005.
- (184) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polym. Int.* **2011**, *60*, 9-25.
- (185) Chong, Y. K.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4446-4455.
- (186) *Polymer Handbook*; 4th ed.; Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A., Eds.; Wiley: New York, 1999.
- (187) Schild, H. G.; Tirrell, D. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4352-4356.
- (188) Schild, H. G. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 163-249.
- (189) Heskins, M.; Guillet, J. E. *J. Macromol. Sci. Chem.* **1968**, *2*, 1441-1455.
- (190) Priest, J. H.; Murray, S. L.; Nelson, R. J.; Hoffman, A. S. In *Reversible Polymeric Gels and Related Systems*; American Chemical Society: 1987; Vol. 350, p 255-264.
- (191) Winnik, F. M. *Macromolecules* **1990**, *23*, 233-242.
- (192) Harms, S.; Rätzke, K.; Faupel, F.; Egger, W.; Ravello, L.; Laschewsky, A.; Wang, W.; Müller-Buschbaum, P. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1364-1367.
- (193) Adelsberger, J.; Metwalli, E.; Diethert, A.; Grillo, I.; Bivigou-Koumba, A. M.; Laschewsky, A.; Müller-Buschbaum, P.; Papadakis, C. M. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 254-259.
- (194) Arotçaréna, M.; Heise, B.; Ishaya, S.; Laschewsky, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3787-3793.
- (195) Skrabania, K.; Li, W.; Laschewsky, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 1389-1403.
- (196) Lessard, D. G.; Ousalem, M.; Zhu, X. X.; Eisenberg, A.; Carreau, P. J. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 1627-1637.
- (197) Liu, H. Y.; Zhu, X. X. *Polymer* **1999**, *40*, 6985-6990.
- (198) Platé, N. A.; Lebedeva, T. L.; Valuev, L. I. *Polym. J.* **1999**, *31*, 21-27.
- (199) Freitag, R.; Baltes, T.; Eggert, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 3019-3030.

- (200) Itakura, M.; Inomata, K.; Nose, T. *Polymer* **2000**, *41*, 8681-8687.
- (201) Zhang, C.; Zhou, Y.; Liu, Q.; Li, S.; Perrier, S.; Zhao, Y. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2034-2049.
- (202) Wei, Z.; Hao, X.; Kambouris, P. A.; Gan, Z.; Hughes, T. C. *Polymer* **2012**, *53*, 1429-1436.
- (203) Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of laboratory chemicals, 5th Edition*; Butterworth-Heinemann, 2003.
- (204) Samakande, A.; Sanderson, R. D.; Hartmann, P. C. *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 3861-3872.

## VI VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN UND VARIABLEN

|               |  |            |  |
|---------------|--|------------|--|
| AIBN          | Azo-bis-(isobutyronitril)                        | n          | Stoffmenge   |
| ATRP          | radikalische Polymerisation mit Atom-Übertragung | NM2P       | <i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon  |
| <i>c</i>      | Konzentration                                    | NMP        | Nitroxid-vermittelte Polymerisation  |
| CTA           | Kettenüberträger                                 | NMR        | Kernspinresonanz   |
| DEA           | <i>N,N</i> -Diethylacrylamid                     | O/W        | Öl in Wasser   |
| DLS           | dynamische Lichtstreuung                         | OEGA       | Oligo(ethylenglykol)methylether-acrylat                                      |
| DMA           | <i>N,N</i> -Dimethylacrylamid                    | PDEA       | Poly( <i>N,N</i> -Diethylacrylamid)  |
| DMF           | <i>N,N</i> -Dimethylformamid                     | <i>PDI</i> | Polydispersitätsindex  |
| $DP_n$        | Polymerisationsgrad                              | PDMA       | Poly( <i>N,N</i> -Dimethylacrylamid)   |
| DVB           | Divinylbenzen                                    | PEG        | Polyethylenglykol  |
| <i>E</i>      | Extinktion                                       | PMMA       | Polymethylmethacrylat  |
| $\varepsilon$ | Extinktionskoeffizient                           | POEGA      | Poly[Oligo(ethylenglykol)methylether-acrylat]                                |
| EtA           | Ethylacrylat                                     | PS         | Polystyren   |
| FRP           | freie radikalische Polymerisation                | RAFT       | Kettenübertragung mit reversibler Addition und anschließender Fragmentierung |
| $f_z$         | Grad der Funktionalisierung mit Z-Endgruppen     | RDRP       | radikalische Polymerisation mit reversibler Deaktivierung                    |
| GPC           | Größenausschlusschromatographie                  | SANS       | Kleinwinkel-Neutronenbeugung   |
| <i>k</i>      | Geschwindigkeitskonstante                        | T          | Temperatur   |
| <i>l</i>      | Weglänge   | TTMS       | Tris(trimethylsilyl)silan  |
| $\lambda$     | Wellenlänge                                      | UCST       | obere kritische Lösungstemperatur  |
| LCST          | untere kritische Lösungstemperatur               | UV/Vis     | ultravioletter und sichtbarer Bereich der elektromagnetischen Strahlung      |
| [M]           | Konzentration des Monomers                       | <i>V</i>   | Volumen  |
| <i>m</i>      | Masse  | V-40       | 1,1'-Azobis(cyanocyclohexan)   |
| <i>M</i>      | Molmasse   | W/O        | Wasser in Öl   |
| MALLS         | Vielwinkel Laser-Lichtstreuung                   | <i>X</i>   | Umsatz   |
| $M_n$         | Zahlenmittel der Molmasse                        |            |  |
| $M_w$         | Gewichtsmittel der Molmasse                      |            |  |
| MWD           | Molmassenverteilung                              |            |  |



# VII VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN, SCHEMATA UND TABELLEN

## VII.1 Abbildungen

- Abbildung I.1.** Effekt der Länge der Endgruppe von assoziativen Telechelen auf die Viskosität ihrer 2 Gew.-%igen wässrigen Lösung. Reprinted with permission from Annable et al., J. Rheol. 1993, 37, 695.<sup>10</sup> Copyright 1993, The Society of Rheology. \_\_\_\_\_ 2
- Abbildung I.2.** Ausgewählte Strukturen typischer assoziativer Telechele auf PEG-Basis. a) PEG- $\alpha,\omega$ -di-n-alkylether; b) PEG- $\alpha,\omega$ -di-n-alkylester; c) PEG- $\alpha,\omega$ -di-n-alkylurethan ("HEUR"); d) BAB-Triblock-Copolymer mit PEG-Mittelblock. \_\_\_\_\_ 3
- Abbildung I.3.** Auswahl verzweigter Polymerstrukturen \_\_\_\_\_ 5
- Abbildung I.4.** Ausgewählte Beispiele multifunktionaler Initiatoren. a) verzweigtes Polyglycidol mit Tosylat-Gruppen für die kationische Polymerisation von 2-Oxazolinen;<sup>55</sup> b) 7-Arm NMP-Initiator auf  $\beta$ -Cyclodextrin-Basis für die Polymerisation von Styren;<sup>62</sup> c) 4-Arm ATRP-Initiator auf Pentaerythrit-Basis.<sup>67,68</sup> \_\_\_\_\_ 7
- Abbildung II.1.** MWD eines 6-Arm PS-Sternpolymers, hergestellt nach der RAFT-R-Gruppen-Methode. Adapted from <sup>95</sup> with permission. © 2001 John Wiley & Sons, Inc. \_\_\_\_\_ 16
- Abbildung II.2.** Massenanteil an Sternpolymer in Abhängigkeit der Kettenwachstumsgeschwindigkeit  $k_p$  und der Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators  $k_d$  für RAFT-Polymerisationen mit Umsatz  $X = 0,3$ . Adapted with permission from Chaffey-Millar et al., Macromolecules 2006, 39, 6406.<sup>103</sup> Copyright 2006 American Chemical Society. \_\_\_\_ 17
- Abbildung II.3.** Schematisches NMR-Spektrum zur Endgruppenanalyse der Molmasse eines Polymers. \_\_\_\_\_ 20
- Abbildung II.4.** Typisches UV/Vis-Spektrum eines Polymers mit Trithiocarbonat-Endgruppe. \_\_\_\_\_ 22
- Abbildung II.5.** Funktionsweise der Größenausschluss-Chromatographie (GPC). \_\_\_\_\_ 23
- Abbildung II.6.** Kalibrierung einer GPC-Anlage mit Polymer-Standards bekannter Molmassen ( $M_{1-6}$ ). \_\_\_\_\_ 25
- Abbildung III.1.** Übersicht über die synthetisierten Kettenüberträger (CTAs). \_\_\_\_\_ 27
- Abbildung III.2.** Eingesetzte Systeme für Deprotonierung und Phasentransferkatalyse bei der Synthese multifunktionaler CTAs: Aliquat® 336 und wässrige KOH (links) sowie Tetrabutylammoniumhydroxid und Tributylhexadecylphosphoniumbromid (rechts). \_\_\_\_\_ 29

|  |    |
|--|----|
| <b>Abbildung III.3.</b> Typischer Verlauf von $M_n$ über Umsatz für RDRP mit Kettenübertragung zum Monomer (----) bzw. zum Lösungsmittel (—). Übernommen aus Sugihara et al., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2011, 49, 1856 <sup>148</sup> mit Genehmigung. © 2011 Wiley Periodicals, Inc.      | 32 |
| <b>Abbildung III.4.</b> Elugramme für 3- und 4-Arm-POEGA- Sternpolymere aus GPC in 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in H <sub>2</sub> O + 1 % Essigsäure.  | 34 |
| <b>Abbildung III.5.</b> $M_w$ über Elutionsvolumen für 2-, 3- und 4-Arm-POEGA-Sternpolymere. GPC in 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in H <sub>2</sub> O + 1 % Essigsäure, MALLS-Detektor.   | 35 |
| <b>Abbildung III.6.</b> <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von N,N-Dimethyl-acrylamid (DMA) in Benzen-d <sub>6</sub> .  | 38 |
| <b>Abbildung III.7.</b> <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum einer Polymerisations-mischung von DMA und 2C12-CTA in Benzen-d <sub>6</sub> nach 80 min Reaktion bei 90 °C (Umsatz X = 0,86).   | 38 |
| <b>Abbildung III.8.</b> Umsatz über Zeit für Polymerisationen von DMA (40 Gew.-% in Benzen, 90 °C) mit 2C12-(■), 3C12-(●) und 4C12-CTA (▲), CTA : V <sub>40</sub> = 10 : 1.  | 39 |
| <b>Abbildung III.9.</b> Auftragung pseudo-erster Ordnung für die Polymerisation von DMA (40 Gew.-% in Benzen, 90 °C) mit 2C12-(■), 3C12-(●) und 4C12-CTA (▲), CTA : V <sub>40</sub> = 10 : 1.  | 39 |
| <b>Abbildung III.10.</b> GPC-Kurven von 2C12(—), 3C12(—) und 4C12-PDMA (—) aus Kinetik-Experimenten. X: Umsatz.  | 41 |
| <b>Abbildung III.11.</b> Entwicklung von theoretisch erwarteter Molmasse $M_n^{theo}$ und apparenter Molmasse $M_n^{app}$ (aus GPC in DMF + 0.1% LiBr, PS-Standards) mit dem Umsatz X für Polymerisationen mit 2C12-(■), 3C12-(●) und 4C12-CTA (▲).  | 42 |
| <b>Abbildung III.12.</b> Molmassenverteilung für 4C12-PDMA 3.20. GPC in DMF + 0,1 % LiBr, PS-Standards.  | 45 |
| <b>Abbildung III.13.</b> Molmassenverteilung für 4C4-PDMA 3.18 (Polymerisation in Ethanol). GPC in DMF + 0,1 % LiBr, PS-Standards.   | 45 |
| <b>Abbildung III.14.</b> $M_w^{MALLS}$ über Elutionsvolumen für 2C12- (□), 3C12- (○) und 4C12-PDMA (Δ). GPC in 80 % 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 20 % CH <sub>3</sub> CN, MALLS-Detektor.  | 46 |
| <b>Abbildung III.15.</b> $M_n^{app}$ (■) und PDI (Δ) aus GPC in NM2P + 0,05 M LiBr (kalibriert mit PS-Standards) für 3C12-PDMAs mit anvisierten Armlängen von 100, 150, 200, 250, 300 und 350. Die durchgezogene Linie entspricht $M_n^{theo}$ , die gestrichelte Linie ist eine Orientierungshilfe. | 47 |
| <b>Abbildung III.16.</b> Apparente Molmassen für 3C12-PDMAs mit theoretischen Molmassen von 30000 g/mol bis 105000 g/mol laut GPC in DMF und NM2P mit verschiedenen Standards.   | 48 |
| <b>Abbildung III.17.</b> Entwicklung der PDIs für 3C12-PDMAs mit Molmassen von 30000 g/mol bis 105000 g/mol laut GPC in DMF und NM2P mit verschiedenen Standards.  | 48 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Abbildung III.18.</b> NMR-Spektren von 4C12-PDMA (Probe 3.20) in Aceton-d <sub>6</sub> (a), CDCl <sub>3</sub> (b) und Benzen-d <sub>6</sub> (c).  | 52 |
| <hr/>  |    |
| <b>Abbildung III.19.</b> Fließ-Test für 5 Gew.-%ige PDMA-Lösungen in Wasser mit $M_n \cong 100$ kg/mol und unterschiedlichen Endgruppen (von links nach rechts: 3C4-PDMA, 3C12-PDMA und 4C12-PDMA).  | 55 |
| <b>Abbildung III.20.</b> GPC-Kurven (DMF + 0,1% LiBr, lineare PS-Standards) der PDMA-Homopolymere und der P(DMA-b-EtA)-Blockcopolymere aus den Polymerisationen mit 2C4-CTA zu $DP_n(\text{EtA}) = 2 \times 10$ (a) und $DP_n(\text{EtA}) = 2 \times 50$ (b).  | 62 |
| <b>Abbildung III.21.</b> Schematische Darstellung des temperaturabhängigen Lösungsverhaltens von Polymeren. UCST = upper critical solution temperature; LCST = lower critical solution temperature.  | 64 |
| <b>Abbildung III.22.</b> GPC-Kurven (DMF + 0,1% LiBr, lineare PS-Standards) der PDMA-Homopolymere und der P(DMA-b-DEA)-Blockcopolymere aus den Polymerisationen mit 2C12-CTA (a) und 3C12-CTA (b).   | 67 |
| <br>   |    |
| <b>VII.2 Schemata</b>  |    |
| <b>Schema I.1.</b> Beispiel einer Mikroemulsion von n-Decan in Wasser mit TDMAO als Tensid und Mechanismus der Verbrückung mit $\alpha,\omega$ -hydrophob endmodifizierten hydrophilen Polymeren.  | 2  |
| <b>Schema I.2.</b> Divergente („core first“) Synthese von Sternpolymeren. A = initiiierende Einheit; M = Monomer.  | 6  |
| <b>Schema I.3.</b> Divergente Synthese eines 8-Arm-PEG Sternpolymers mittels lebender anionischer Polymerisation. <sup>54</sup>  | 7  |
| <b>Schema I.4.</b> Konvergente ("arm first") Synthese von Sternpolymeren. X = ggü. Y reaktive bzw. polymerisierbare Endgruppe;   | 8  |
| <b>Schema I.5.</b> Konvergente Synthese eines 4-Arm Polystyren-Sternpolymers mit Hilfe der lebenden anionischen Polymerisation und anschließender Kupplung an Tetrachlorsilan. <sup>74</sup>   | 9  |
| <b>Schema I.6.</b> Konvergente Synthese von Sternpolymeren durch Copolymerisation mit Vernetzer. a) Radikalische Polymerisation von PEG-Macromonomer mit Divinylbenzen (DVB); <sup>79</sup> b) ATRP von n-Butylacrylat mit anschließender ATRP von DVB. <sup>77,78</sup>   | 10 |
| <b>Schema II.1.</b> Reversible Deaktivierung des wachsenden radikalischen Kettenendes bei der RDRP.  | 12 |
| <b>Schema II.2.</b> Einzelne Reaktionsschritte bei der Polymerisation unter Kettenübertragung mit reversibler Addition und anschließender Fragmentierung (RAFT). I) Initiierung; II) erster RAFT-Schritt; III) Reinitiierung und Propagation; IV) RAFT-Gleichgewicht; V) Terminierung; M: Monomer; A: Initiatorfragment; $k_{tr}$ : Geschwindigkeitskonstante der Terminierung durch Rekombination; $k_{td}$ : Geschwindigkeitskonstante der Terminierung durch Disproportionierung. <sup>93</sup> | 13 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Schema II.3.</b> RAFT-Gleichgewicht bei der RAFT-Synthese von Sternpolymeren mit dem Kern als Z-Gruppe des CTAs. _____  | 14 |
| <b>Schema II.4.</b> Abschirmung der RAFT-Gruppen durch Arme des Sternpolymers beim Z-Gruppen-Ansatz. _____   | 14 |
| <b>Schema II.5.</b> RAFT-Gleichgewicht bei der RAFT-Synthese von Sternpolymeren mit dem Kern als R-Gruppe des CTAs. _____  | 15 |
| <b>Schema II.6.</b> Mögliche bimolekulare Abbruchreaktionen beim R-Gruppen-Ansatz. _____   | 15 |
| <b>Schema II.7.</b> Änderung der R-Gruppe an der Trithiocarbonat-Einheit eines CTA durch RAFT-Polymerisation. _  | 22 |
| <b>Schema III.1.</b> Polymerisation von Oligo(ethylenglykol)methylether-acrylat mit multifunktionalen CTAs. _____  | 30 |
| <b>Schema III.2.</b> Kettenübertragung zum Monomer, exemplarisch an einer von acht Ethylenglykol-Einheiten gezeigt. _____  | 33 |
| <b>Schema III.3.</b> Bildung verzweigter POEGAs ausgehend von OEGA nach Kettenübertragung (OEGA*). _____   | 34 |
| <b>Schema III.4.</b> Polymerisation von N,N-Dimethylacrylamid (DMA) mit multifunktionalen CTAs. _____  | 37 |
| <b>Schema III.5.</b> Hypothetische Bildung eines stabilen 7-Ring-Radikals in der Induktionsphase der Polymerisation mit 4C12-CTA und mögliche Folgereaktionen. _____   | 40 |
| <b>Schema III.6.</b> Schematische Darstellung der Aggregation der amphiphilen Sternpolymere in wässriger Lösung in Abhängigkeit der Konzentration. _____   | 56 |
| <b>Schema III.7.</b> Schematische Darstellung einer Polymer-modifizierten Mikroemulsion aus TDMAO (100 mM) und n-Decan (35 mM) in Wasser. _____  | 58 |
| <b>Schema III.8.</b> Mögliche Copolymer-Strukturen bei der Zugabe eines 2. Monomers ohne vorherige Reinigung des ersten Blocks. _____  | 59 |
| <b>Schema III.9.</b> Hydrolyse von Trithiocarbonat-Endgruppen in wässriger Lösung. <sup>183</sup> _____  | 60 |
| <b>Schema III.10.</b> Eintopf-Synthese von P(DMA-b-EtA) Blockcopolymeren und anschließende Abspaltung der Trithiocarbonat-Endgruppe durch radikal-induzierte Reduktion mit Azobis(isobutyronitril) (AIBN) und Tris(trimethylsilyl)silan (TTMSS). _____ | 61 |
| <b>Schema III.11.</b> Eintopf-Synthese von symmetrischen BAB-Triblockcopolymeren mit 2C12-CTA. _____   | 65 |
| <b>Schema III.12.</b> Eintopf-Synthese von dreiarmligen Stern-Diblockcopolymeren mit 3C12-CTA. _____   | 66 |
| <b>Schema III.13.</b> Ausgewählte mögliche multifunktionale Kerne für die Synthese von hexa- bzw. heptafunktionalen CTAs. _____  | 72 |
| <b>Schema III.14.</b> Synthese von Sternpolymeren mit Hilfe von RAFT-Inimeren. _____   | 72 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Schema IV.1.</b> Allgemeine Synthese der multifunktionalen Kettenüberträger (CTAs).  | 77 |
| <b>Schema IV.2.</b> RAFT-Polymerisation von Oligo(ethylenglykol)methylether-acrylat (OEGA) mit Hilfe von multifunktionalen Kettenüberträgern. | 82 |
| <b>Schema IV.3.</b> RAFT-Polymerisation von N,N-Dimethylacrylamid (DMA) mit Hilfe von multifunktionalen Kettenüberträgern.                    | 83 |
| <b>Schema IV.4.</b> Eintopf-Synthese von Poly(N,N-Dimethylacrylamid-block-N,N-Diethylacrylamid) Copolymeren mit multifunktionalen CTAs.       | 84 |
| <b>Schema IV.5.</b> Eintopf-Synthese von Poly(N,N-Dimethylacrylamid-block-Ethylacrylat) Copolymeren mit multifunktionalen CTAs.               | 85 |

### VII.3 Tabellen

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabelle III.1.</b> Erzielte Ausbeuten bei den Synthesen der CTAs.   | 28 |
| <b>Tabelle III.2.</b> Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Polymerisationen von OEGA mit multifunktionalen CTAs in Benzen. $n(\text{OEGA}) : n(\text{CTA}) = 1000$ .  | 31 |
| <b>Tabelle III.3.</b> Ergebnisse der Polymerisationen von DMA mit multifunktionalen CTAs.  | 44 |
| <b>Tabelle III.4.</b> Vergleich verschiedener NMR-Lösungsmittel für die Endgruppenbestimmung der Molmasse und daraus berechneter Anteil an Z-Gruppe im Polymer sowie Anteil an Z-Gruppe laut UV/Vis-Spektroskopie. | 50 |
| <b>Tabelle III.5.</b> Ergebnisse aus SANS-Messungen von 5 Gew.-%igen PDMA-Lösungen in D <sub>2</sub> O.  | 54 |
| <b>Tabelle III.6.</b> Eingesetzte Konzentrationen an Polymer für SANS-Messungen der Mikroemulsionen und ermittelte Parameter.  | 57 |
| <b>Tabelle III.7.</b> Ergebnisse der Eintopf-Synthesen von BAB-Triblockcopolymeren aus DMA und EtA mit 2C4-CTA   | 61 |
| <b>Tabelle III.8.</b> Ergebnisse der Eintopf-Synthese von Blockcopolymeren aus DMA und DEA mit 2C12-CTA und 3C12-CTA.  | 66 |
| <b>Tabelle IV.1.</b> Eingesetzte Chemikalien.  | 74 |
| <b>Tabelle IV.2.</b> Extinktionskoeffizienten der CTA-Endgruppen der Polymere  | 75 |



# ANHANG

## NMR-Spektren der neuen multifunktionalen CTAs

- Abbildung A 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3C4-CTA in  $\text{CDCl}_3$ . \_\_\_\_\_ B
- Abbildung A 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 3C4-CTA in  $\text{CDCl}_3$ . \_\_\_\_\_ B
- Abbildung A 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4C4-CTA in  $\text{CDCl}_3$ . \_\_\_\_\_ C
- Abbildung A 4.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 4C4-CTA in  $\text{CDCl}_3$ . \_\_\_\_\_ C
- Abbildung A 5.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3C12-CTA in  $\text{CDCl}_3$ . \_\_\_\_\_ D
- Abbildung A 6.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 3C12-CTA in  $\text{CDCl}_3$ . \_\_\_\_\_ D
- Abbildung A 7.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4C12-CTA in  $\text{CDCl}_3$ . \_\_\_\_\_ E
- Abbildung A 8.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 4C12-CTA in  $\text{CDCl}_3$ . \_\_\_\_\_ E
- Abbildung A 9.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3C18-CTA in  $\text{CDCl}_3$ . \_\_\_\_\_ F
- Abbildung A 10.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 3C18-CTA in  $\text{CDCl}_3$ . \_\_\_\_\_ F
- Abbildung A 11.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4C18-CTA in  $\text{CDCl}_3$ . \_\_\_\_\_ G
- Abbildung A 12.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 4C18-CTA in  $\text{CDCl}_3$ . \_\_\_\_\_ G

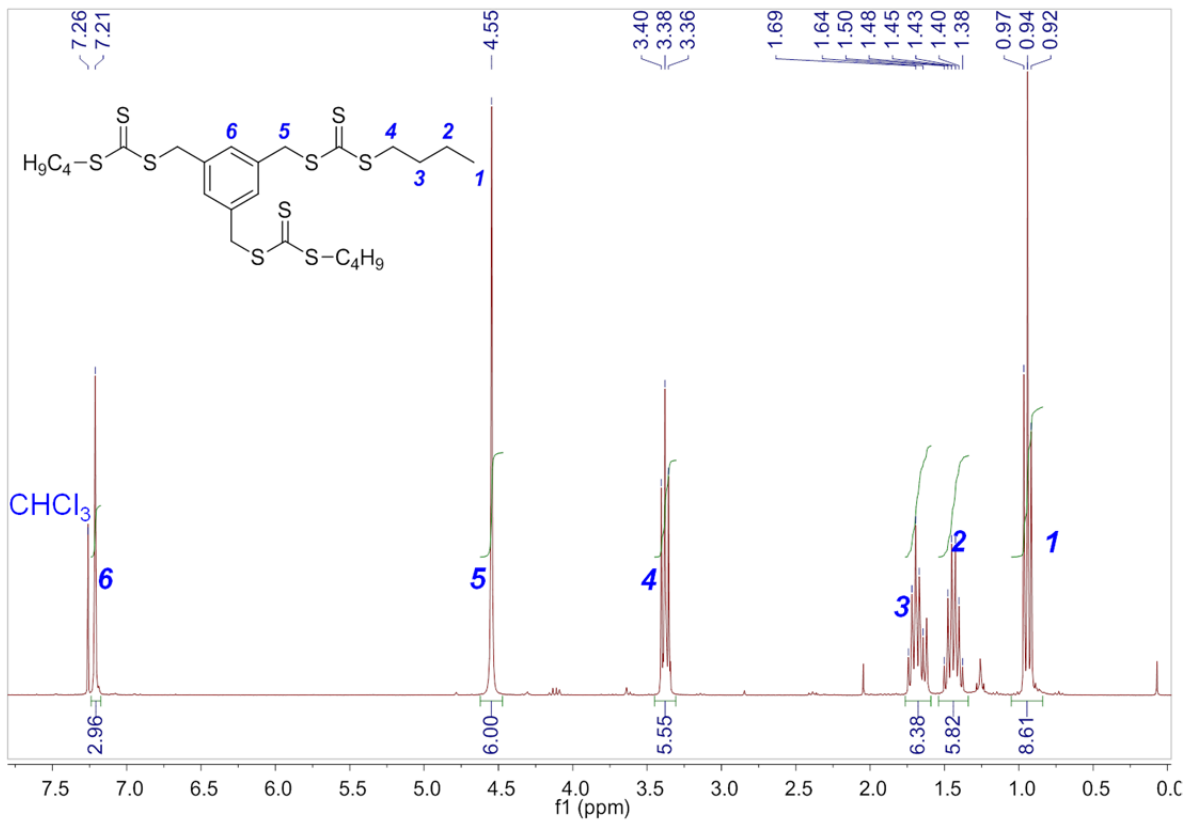


Abbildung A 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 3C4-CTA in CDCl<sub>3</sub>.

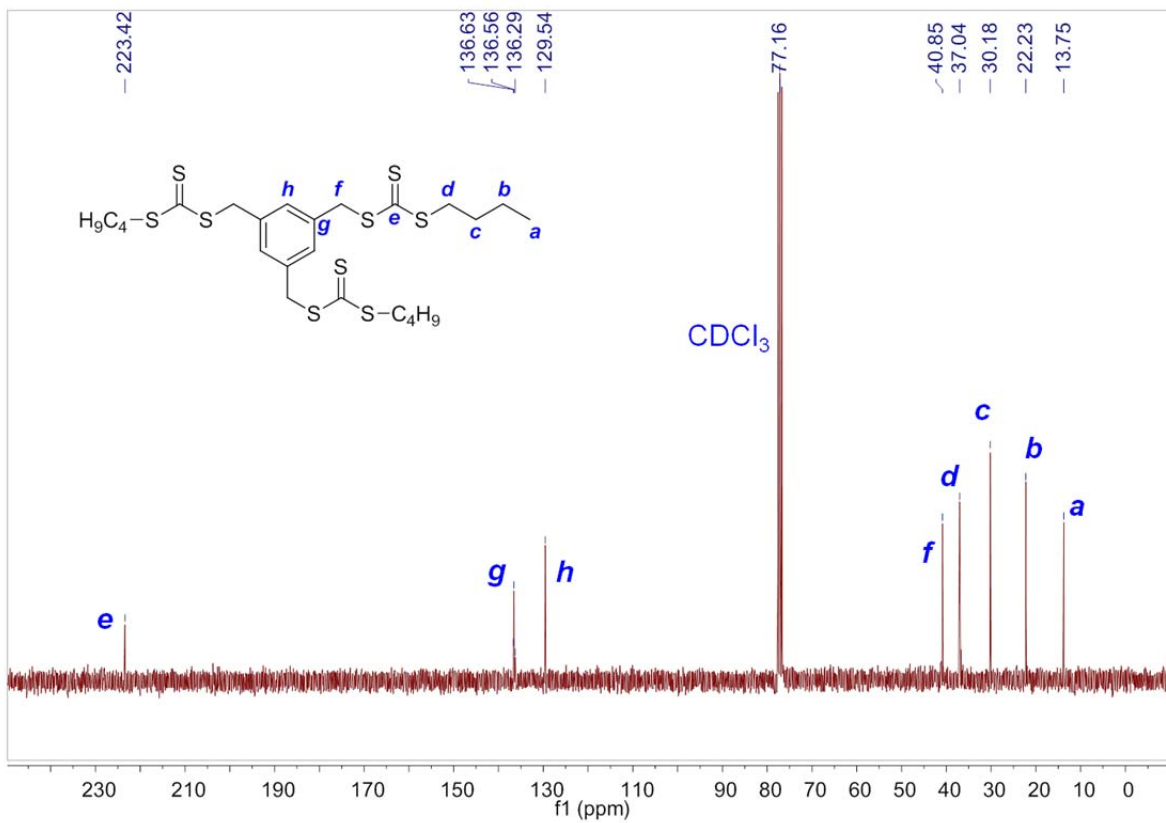


Abbildung A 2. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 3C4-CTA in CDCl<sub>3</sub>.



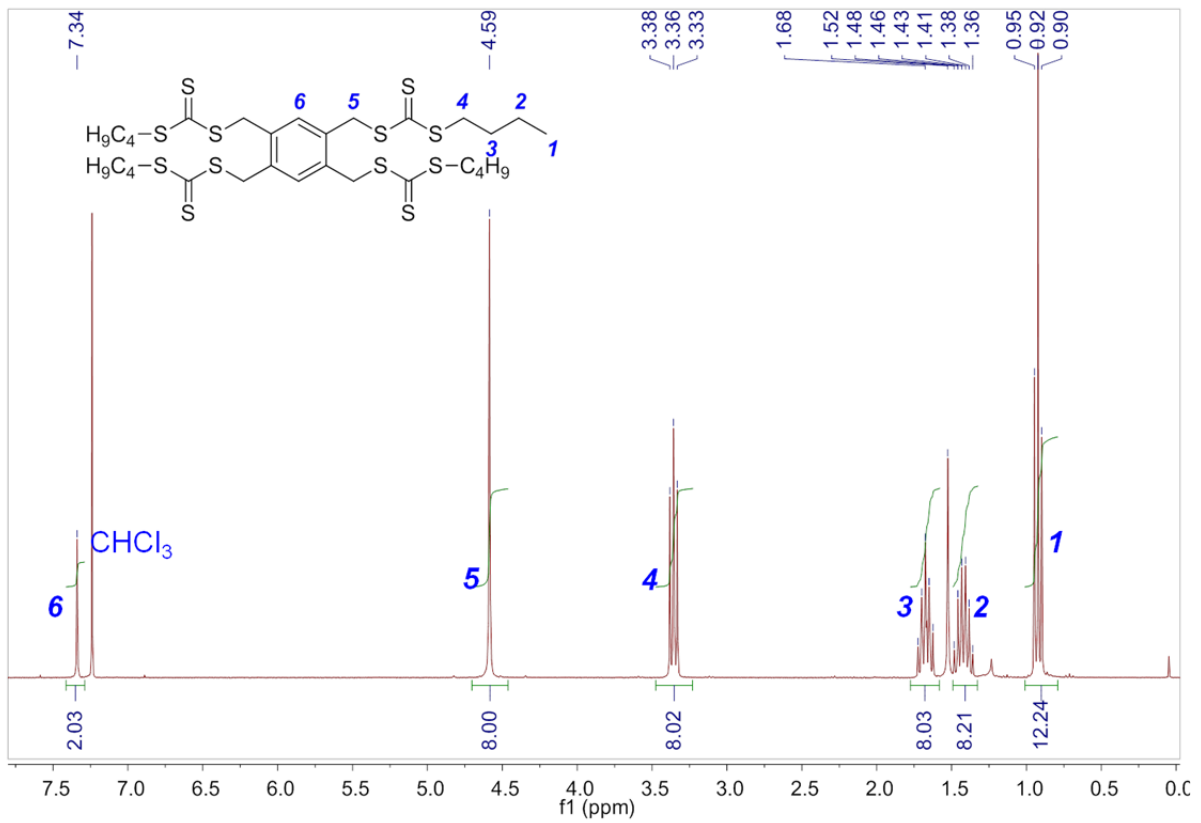


Abbildung A 3. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4C4-CTA in CDCl<sub>3</sub>.

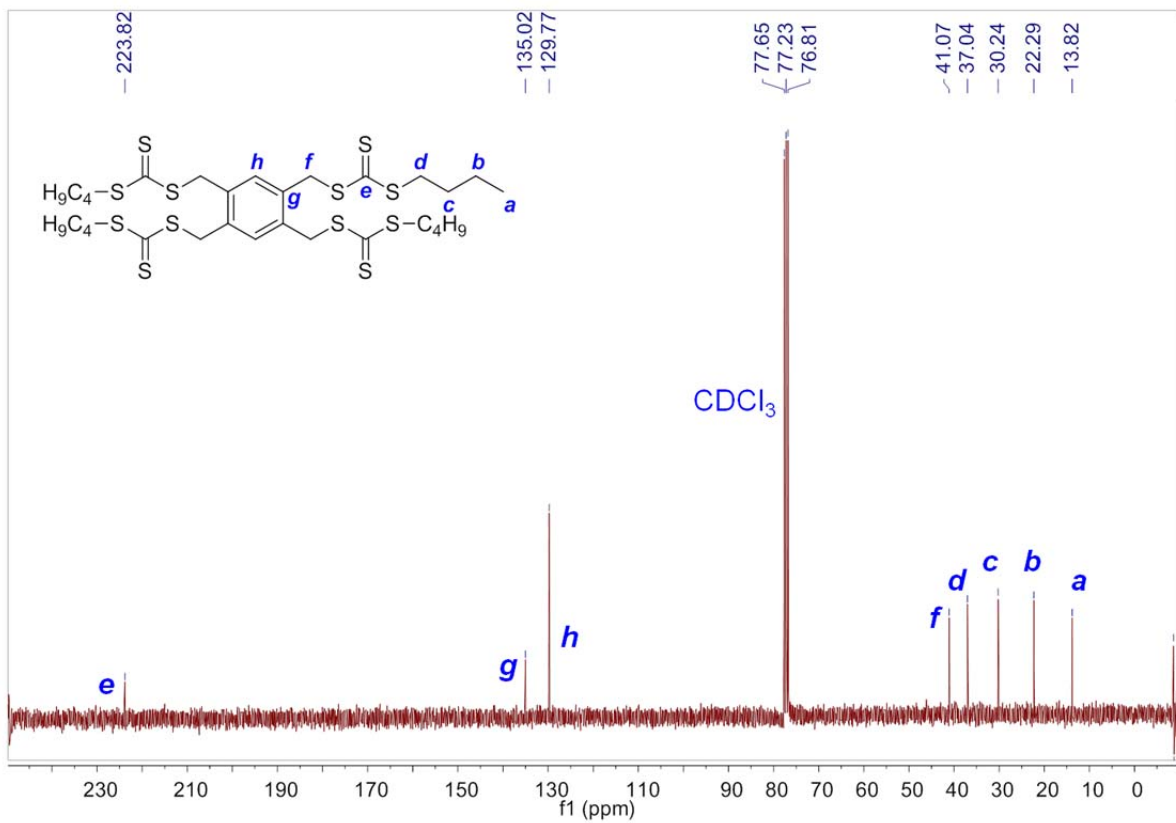


Abbildung A 4. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 4C4-CTA in CDCl<sub>3</sub>.

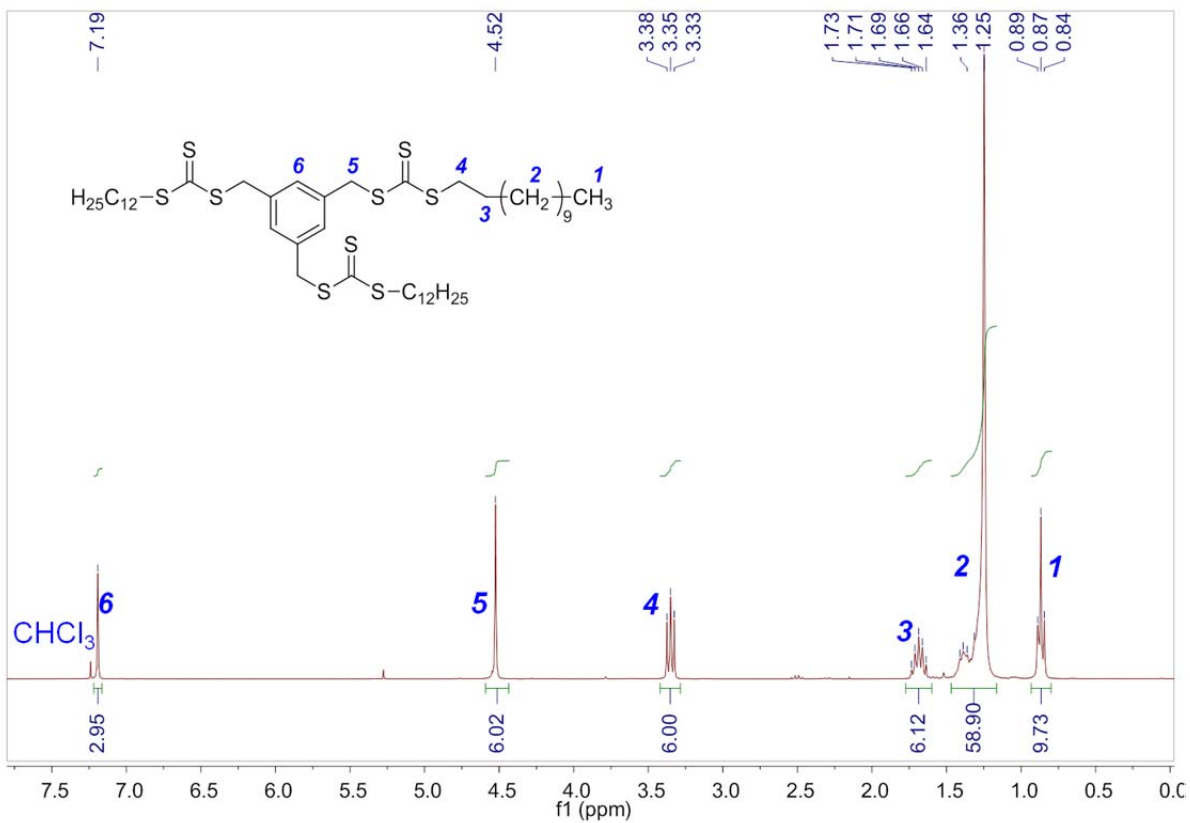


Abbildung A 5.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 3C12-CTA in  $\text{CDCl}_3$ .

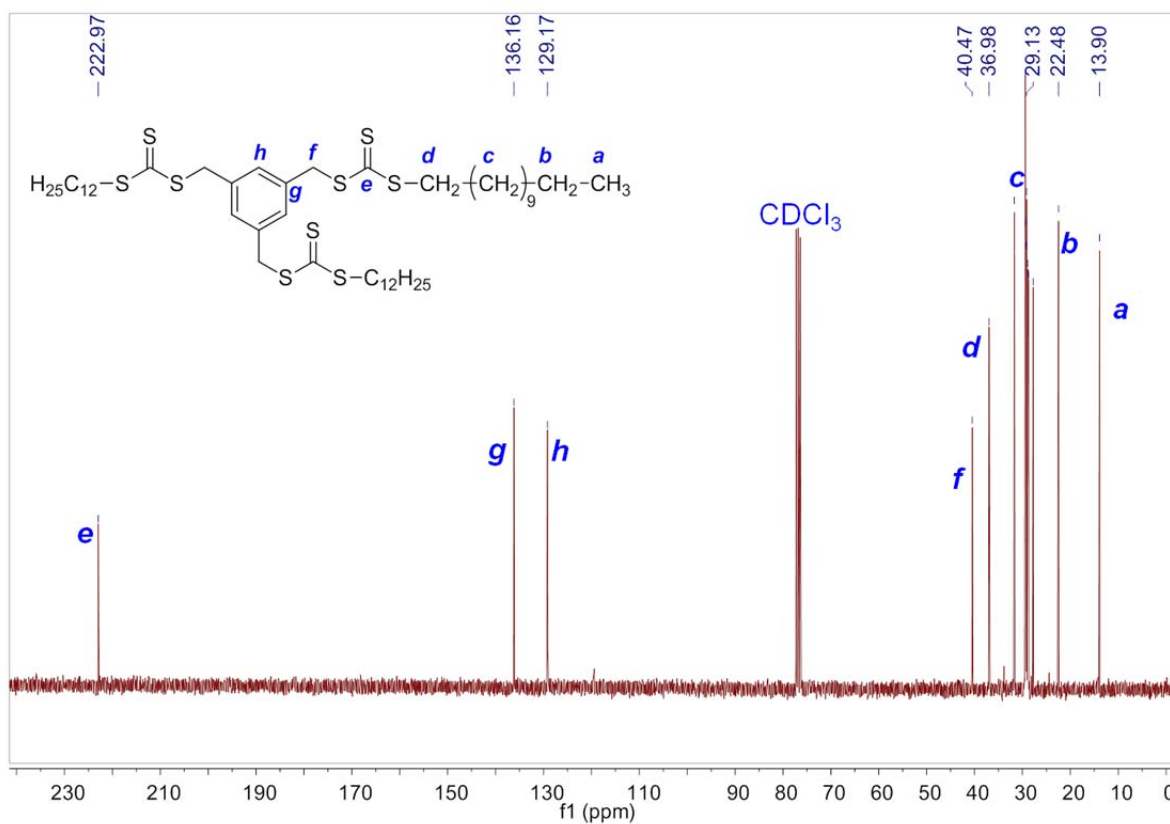


Abbildung A 6.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 3C12-CTA in  $\text{CDCl}_3$ .

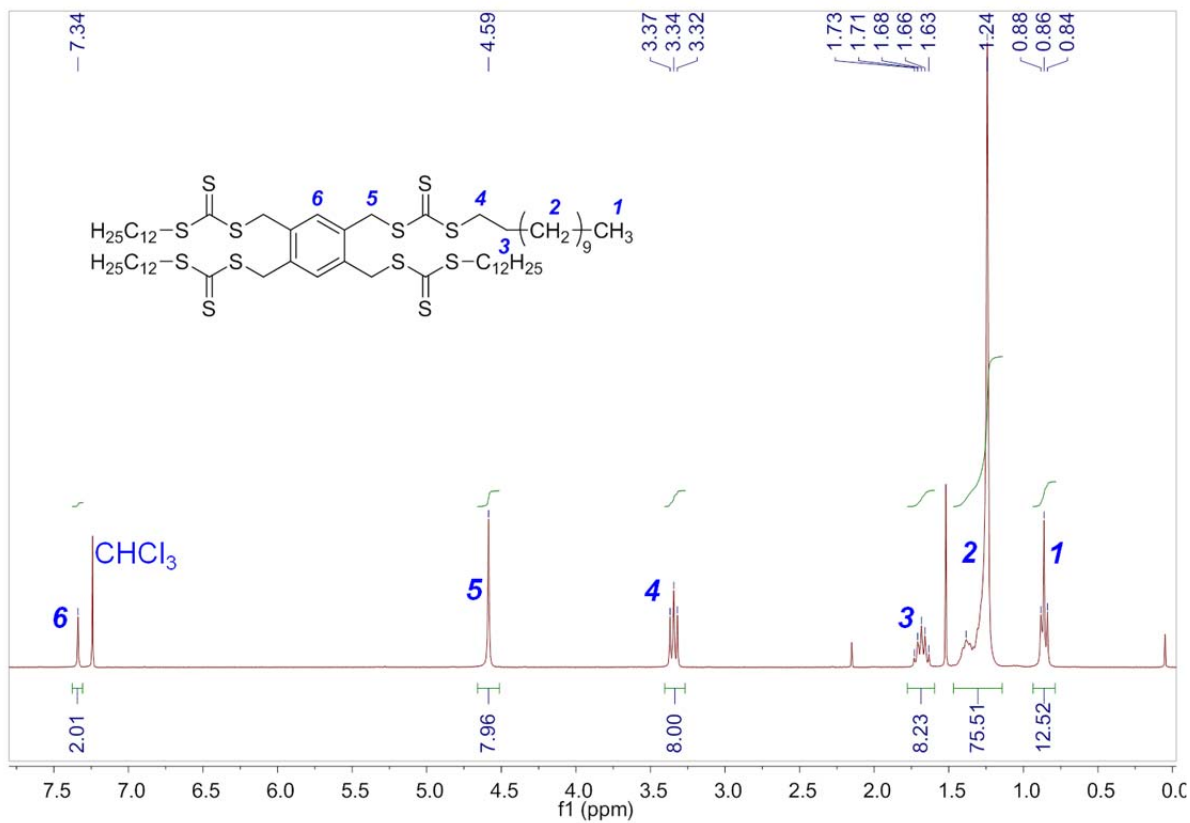


Abbildung A 7. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4C12-CTA in CDCl<sub>3</sub>.

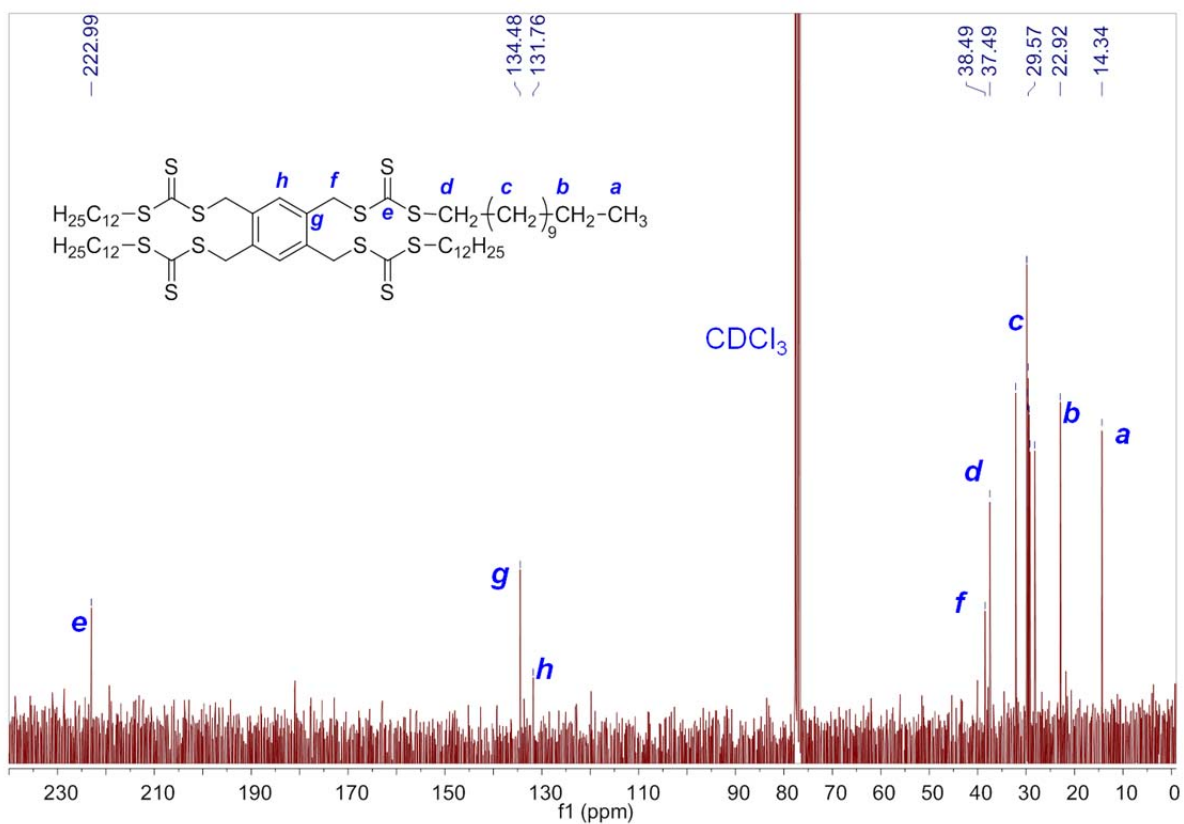


Abbildung A 8. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 4C12-CTA in CDCl<sub>3</sub>.

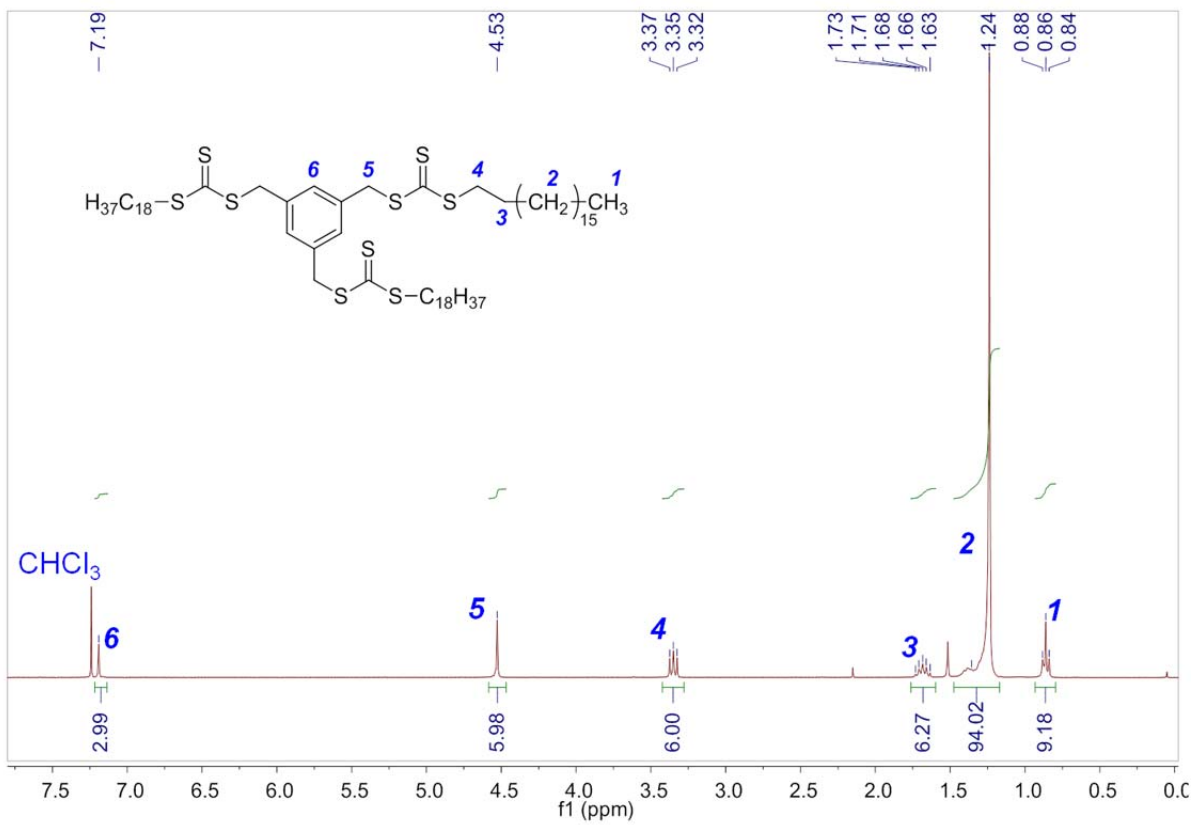


Abbildung A 9. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 3C18-CTA in CDCl<sub>3</sub>.

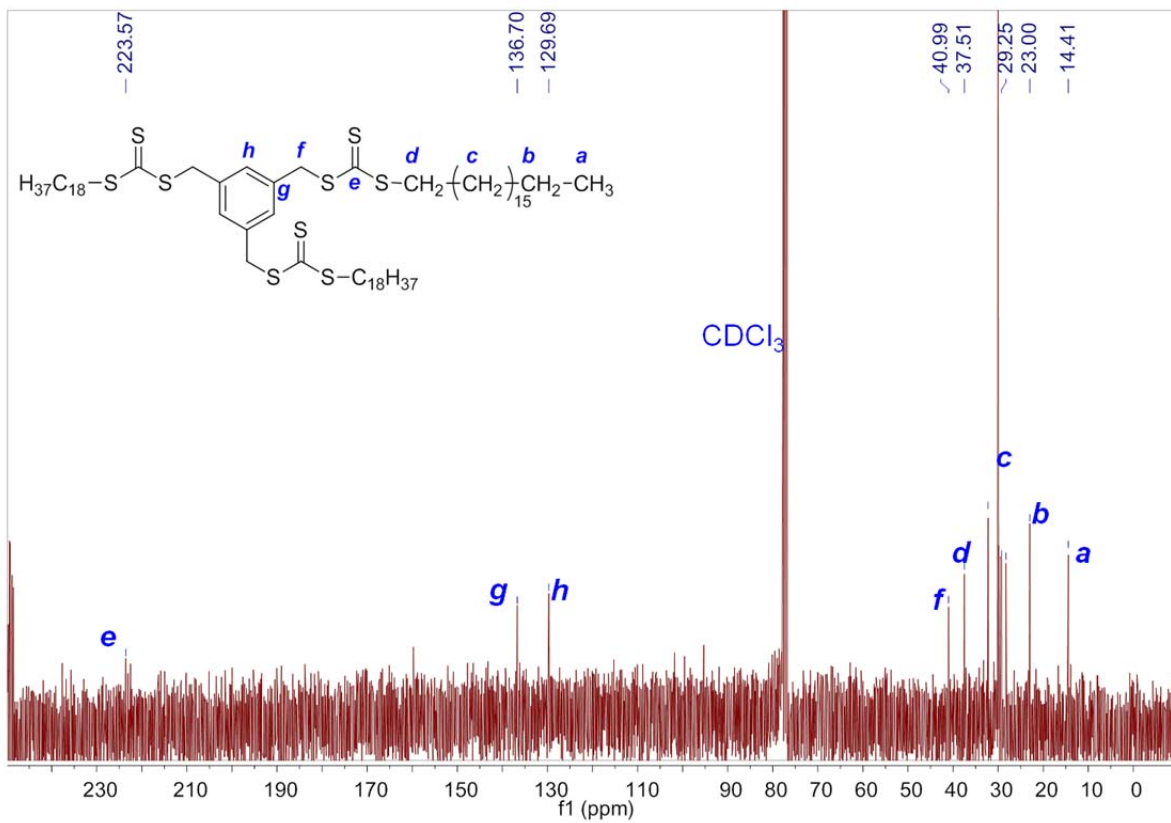


Abbildung A 10. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 3C18-CTA in CDCl<sub>3</sub>.

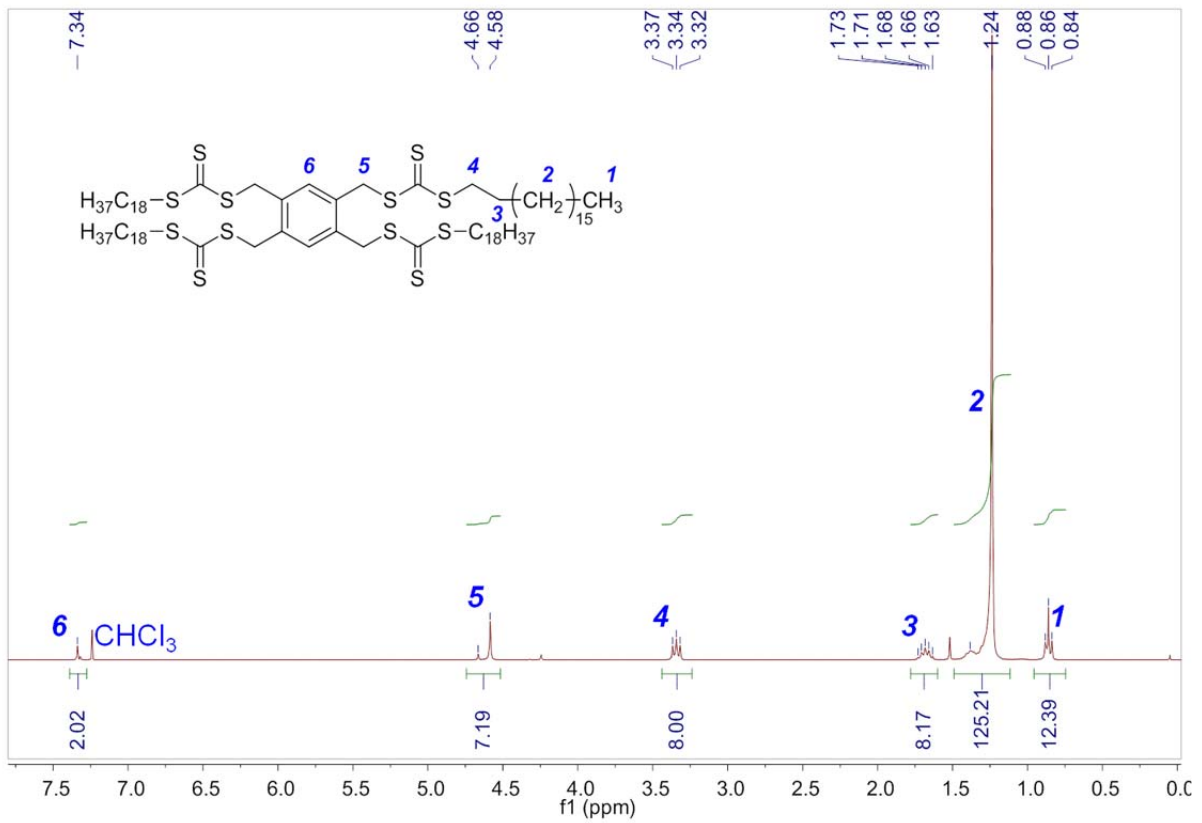


Abbildung A 11. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4C18-CTA in CDCl<sub>3</sub>.

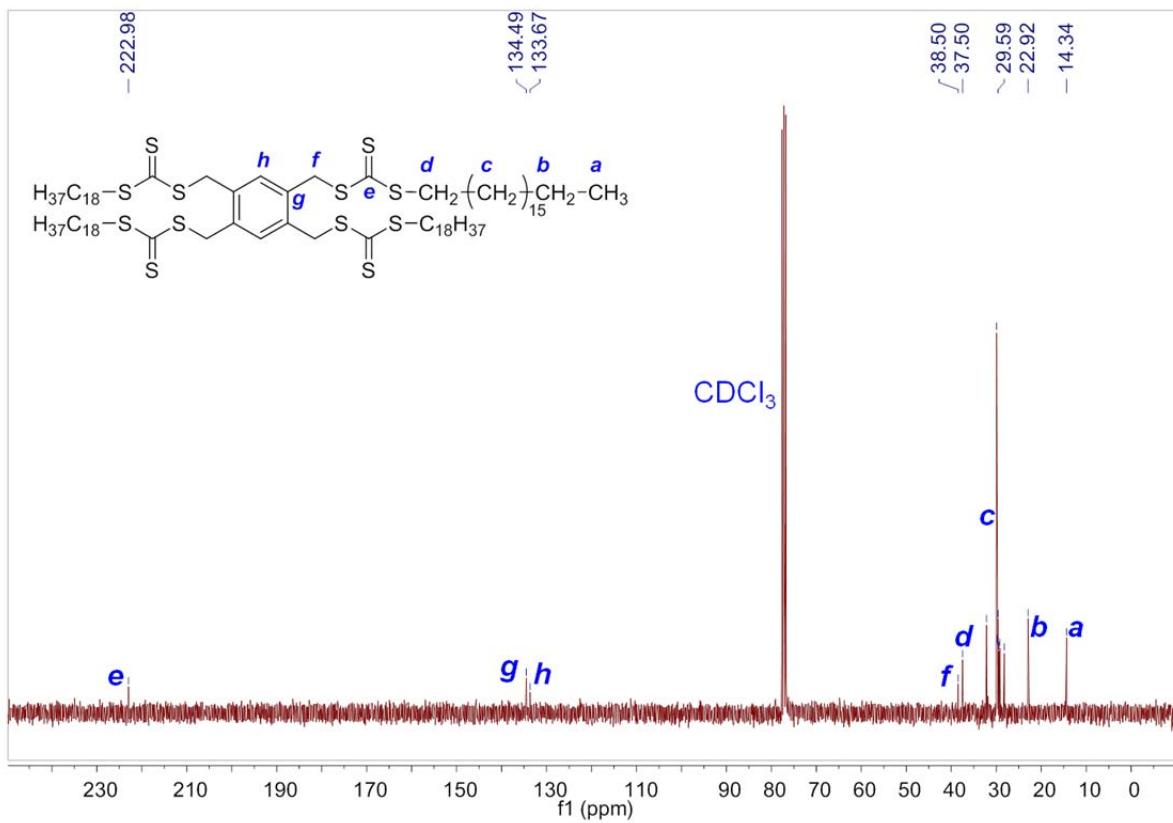


Abbildung A 12. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 4C18-CTA in CDCl<sub>3</sub>.