

Institut für Chemie
Arbeitskreis Angewandte Polymerchemie

**Entwicklung
neuer triphiler, fluorkohlenstofffreier Blockcopolymere
und Untersuchung ihrer Eigenschaften
für Multikompartiment-Mizellen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

"doctor rerum naturalium" (Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin Polymerchemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Potsdam

von

Frank Stahlhut

Potsdam, im März 2016

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
URN urn:nbn:de:kobv:517-opus4-96299
<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-96299>

Danksagung

Nach vielen Jahren intensiver Arbeit liegt sie nun vor Ihnen: meine Dissertation. Damit ist es an der Zeit, mich bei denjenigen zu bedanken, die mich in dieser spannenden, abwechslungsreichen Phase meiner akademischen Laufbahn begleitet haben. Ein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. André Laschewsky für die Bereitstellung des reizvollen Themas der Dissertation, der Unterstützung von eigenen Anregungen sowie der Betreuung in Form von vielen hilf- und lehrreichen Gesprächen. Bei Herrn Prof. Dr. Helmut Schlaad und Herrn Prof. Dr. Jean-François Lutz bedanke ich mich für deren Bereitschaft als Zweit- bzw. externer Gutachter meine Doktorarbeit zu lesen und zu bewerten.

Die Kooperation der Universität Potsdam mit dem Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP) ermöglichte es mir, meine Arbeiten in den Laboren des Fraunhofer IAP durchzuführen. Für das Angebot Labore, Büros und Einrichtungen des IAP für meine Arbeit zu nutzen, möchte ich mich stellvertretend bei Herrn Prof. Dr. Hans-Peter Fink bedanken.

Die Unterstützung und Beratung anderer Wissenschaftler vom Fraunhofer IAP wurde sehr geschätzt. Ich danke ausdrücklich Herrn Dr. Michael Päch, da er mit mir sein Wissen über praktische Laborarbeit teilte und mir in Situationen der Ratlosigkeit mit zahlreichen praktischen Tipps zur Seite stand. Des Weiteren möchte ich mich bei Daniel, René, Joachim, Jörg, Verena, Kristin, Sabrina, Anne, Kristina, Olivia, Sophia und Lisa für viele kleine Hilfestellungen im Laboralltag und für die angenehme Arbeitsatmosphäre im Kreis der Kollegen bedanken.

Meinen Mitdoktoranden habe ich sowohl während als auch außerhalb der Arbeitszeit viele schöne Momente zu verdanken. Robert und Jan danke ich für die gute Zusammenarbeit im Labor. Wenn ich Rat und Tat benötigte, konnte ich mich an euch wenden. Einen großen Dank auch an Viet und Ina, die unser kleines Büro „in der Ecke“ im wahrsten Sinne des Wortes mit Wärme und Leben füllten. Für die lehrreichen und unterhaltsamen Diskussionen im Seminar oder im Alltag danke ich Anne, Laura, Jean-Philippe Sandor, Jens, Martin, Jonas und Christoph.

Viel Freude hat mir auch die Betreuung der Masterarbeit von Anke Grün bereitet. Die präparative Chemie zur Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration CMC wässriger Polymerlösungen mittels Fluoreszenzspektroskopie, stellte u.a. die Grundlage für die in dieser Arbeit durchgeführten Solubilisierungsexperimente dar.

Herzlichen Dank an alle, die mit ihrem Fachwissen und technischen Kompetenz direkt zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Namentlich Herr Dr. Hans von Berlepsch und Herr PD Dr. Christopher Böttcher (Forschungsinstitut für Elektronenmikroskopie, FU Berlin) für die *cryo*-TEM-Aufnahmen der wässrigen, kolloidalen Partikellösungen aus Polymeren, Herr Dr. Dirk Schanzenbach (AG Laschewsky, Universität Potsdam UP) für die Thermalanalyse von Polymeren mittels DSC und TGA sowie der Einführung in die FTIR-Spektroskopie, Herrn Dr. Christoph Wieland und Frau Stegmann (IAP) für GPC-Messungen, Frau Brigitte Hannemann und Frau Yasemin Linde (AG Linker (Organische Chemie, UP) für die Elementaranalysen und ATR-IR-Transmissionsspektren, sowie Herr Prof. Kleinpeter und seinem Team für die NMR-Messungen.

Herrn Dr. Jonas Kölsch, Frau Maria Mattke und Frau Monique Mertens (AG Wessig (Bioorganische Chemie), UP) bin ich für die Synthese und Bereitstellung von Fluoreszenzfarbstoffen sowie deren Analytik zu besonderen Dank verpflichtet.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie und meine Freunden bedanken, die viel Geduld und Verständnis dafür aufbrachten, dass es Zeiten gibt, in denen die Arbeit die größte Priorität hatte. Dafür und für die Unterstützung in sämtlichen Lebenslagen bin ich sehr dankbar.

Liste der Veröffentlichungen

1. "Multicompartment Micelles from Silicone-based Triphilic Block Copolymers. J.-N. Marsat, **F. Stahlhut**, A. Laschewsky, H. v. Berlepsch, C. Böttcher, *Colloid Polym. Sci.* (**2013**), Bd. 291 (11), S. 2561-2567. (doi::10.1007/s00396-013-3001-2)

Teile der Veröffentlichung Nr. 1 wurden im Rahmen der Promotion von Herrn Marsat wie z.B. die Herstellung des triphilen Blockcopolymers bereits vorbereitet.

2. "Stars and Blocks: Tailoring Polymeric Rheology Modifiers for Aqueous Media by Controlled Free Radical Polymerization"
A. Laschewsky, C. Herfurth, A. Miasnikova, **F. Stahlhut**, J. Weiss, C. Wieland, E. Wischerhoff, M. Gradzielski, P. Malo de Molina, Kapitel 8 in: "Polymers for Personal Care and Cosmetics", A. Patil, M. S. Ferritto Eds., ACS Symposium Series Bd. 1148, S. 125-143, The American Chemical Society, Washington DC, **2013**.

Poster-Präsentationen

- "Self-assembly of amphiphilic ABC Ternary Block Copolymers containing one hydrophilic, one hydrophobic, and one stimulus-responsive block", **Frank Stahlhut**, Hans von Berlepsch, André Laschewsky,
SEPAWA 2013, 9th European Detergence Conference, Oktober **2013**.
- "Specific Mesoscopic Structures of ABC Ternary Block Copolymers in a super-strong segregation system", **Frank Stahlhut**, Jean-Noël Marsat, André Laschewsky, Hans von Berlepsch, Christoph Böttcher, "Polymers in Light", **Polydays 2012**, Oktober **2012**.
- „Specific Mesoscopic structures by Self-assembly of BAC Ternary Block Copolymers“, Jean-Noël Marsat, **Frank Stahlhut**, Christoph Böttcher, Hans von Berlepsch, André Laschewsky, **ESM Summer School: P2M Precision Polymer Materials**, September **2012**.

Wissenschaftliche Zusammenfassung

Neue Systeme für triphile, fluorkohlenstofffreie Blockcopolymere in Form von Acrylat-basierten thermoresponsiven Blockcopolymeren sowie Acrylat- bzw. Styrol-basierten Terblock-Polyelektrolyten mit unterschiedlich chaotropen Kationen des jeweiligen polyanionischen Blocks wurden entwickelt. Multikompartiment-Mizellen, mizellare Aggregate mit ultrastrukturiertem hydrophobem Mizellkern die biologischen Strukturen wie dem Humanalbumin nachempfunden sind, sollten bei der Selbstorganisation in wässriger Umgebung entstehen. Durch Verwendung apolarer und polarer Kohlenwasserstoff-Domänen anstelle von fluorophilen Fluorkohlenstoff-Domänen sollte erstmals anhand solcher triphilen Systeme nachgewiesen werden, ob diese in der Lage zur selektiven Aufnahme hydrophober Substanzen in unterschiedliche Domänen des Mizellkerns sind.

Mit Hilfe von sequentieller RAFT-Polymerisation wurden diese neuen triphilen Systeme hergestellt, die über einen permanent hydrophilen, einen permanent stark hydrophoben und einen dritten Block verfügen, der durch externe Einflüsse, speziell die Induzierung eines thermischen Coil-to-globule-Übergangs bzw. die Zugabe von organischen, hydrophoben Gegenionen von einem wasserlöslichen in einen polar-hydrophoben Block umgewandelt werden kann. Als RAFT-Agens wurde 4-(Trimethylsilyl)benzyl(3-(trimethylsilyl)propyl)-trithiocarbonat mit zwei unterschiedlichen TMS-Endgruppen verwendet, das kontrollierte Reaktionsbedingungen sowie die molekulare Charakterisierung der komplexen Copolymere ermöglichte.

Die beiden Grundtypen der linearen ternären Blockcopolymere wurden jeweils in zwei Modell-Systeme, die geringfügig in ihren chemischen Eigenschaften sowie in dem Blocklängenverhältnis von hydrophilen und hydrophoben Polymersegmenten variierten, realisiert und unterschiedliche Permutation der Blöcke aufwiesen.

Als ersten Polymertyp wurden amphiphile thermoresponsive Blockcopolymere verwendet. Modell-System **1** bestand aus dem permanent hydrophoben Block Poly(1,3-Bis(butylthio)-prop-2-yl-acrylat), permanent hydrophilen Block Poly(Oligo(ethylenglykol)monomethyletheracrylat) und dem thermoresponsiven Block Poly(*N,N'*-Diethylacrylamid), dessen Homopolymer einen LCST-Phasenübergang (LCST, engl.: *lower critical solution temperature*) bei ca. 36°C aufweist. Das Modell-System **2** bestand aus dem permanent hydrophilen Block Poly(2-(Methylsulfinyl)ethylacrylat), dem permanent hydrophoben Block Poly(2-Ethylhexylacrylat) und wiederum Poly(*N,N'*-Diethylacrylamid). Im ternären Blockcopolymer erhöhte sich, je nach Blocksequenz und relativen Blocklängen, der LCST-Übergang auf 50 – 65°C. Bei der Untersuchung der Selbstorganisation für die Polymer-Systeme dieses Typs wurde die Temperatur variiert, um verschiedenen mizellaren Überstrukturen in wässriger Umgebung zu erzeugen bzw. oberhalb des LCST-Übergangs Multikompartiment-Mizellen nachzuweisen. Die Unterschiede in der Hydrophilie bzw. den sterischen Ansprüchen der gewählten hydrophilen Blöcke sowie die Variation der jeweiligen Blocksequenzen ermöglichte darüber hinaus die Bildung verschiedenster Morphologien mizellarer Aggregate.

Der zweite Typ basierte auf ein Terblock-Polyelektrolyt-System mit Polyacrylaten bzw. Polystyrolen als Polymerrückgrat. Polymere ionische Flüssigkeiten wurden als Vorlage der Entwicklung zweier Modell-Systeme genommen. Eines der beiden Systeme bestand aus dem permanent hydrophilen Block Poly(Oligo(ethylenglykol)monomethyletheracrylat), dem permanent hydrophoben Block Poly(2-Ethylhexylacrylat) sowie dem Polyanion-Block Poly(3-Sulfopropylacrylat). Die Hydrophobie des Polyanion-Blocks variierte durch Verwendung großer organischer Gegenionen, nämlich Tetrabutylammonium, Tetraphenylphosphonium und Tetraphenylstibonium.

Analog wurde in einem weiteren System aus dem permanent hydrophilen Block Poly(4-Vinylbenzyltetrakis(ethylenoxy)methylether), dem permanent hydrophoben Block Poly(*para*-Methylstyrol) und Poly(4-Styrolsulfonat) mit den entsprechenden Gegenionen gebildet. Aufgrund unterschiedlicher Kettensteifigkeit in beiden Modell-Systemen sollte es bei der Selbstorganisation der Mizellarer Aggregate zu unterschiedlichen Überstrukturen kommen.

Mittels DSC-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass für alle Modell-Systeme die Blöcke in Volumen-Phase miteinander inkompatibel waren, was eine Voraussetzung für Multikompartimentierung von Mizellaren Aggregaten ist. Die Größe Mizellarer Aggregate sowie der Einfluss externer Einflüsse wie der Veränderung der Temperatur bzw. der Hydrophobie und Größe von Gegenionen auf den hydrodynamischen Durchmesser mittels DLS-Untersuchungen wurden für alle Modell-Systeme untersucht. Die Ergebnisse zu den thermoresponsiven ternären Blockcopolymeren belegten, dass sich oberhalb der Phasenübergangstemperatur des thermoresponsiven Blocks die Struktur der Mizellaren Aggregate änderte, indem der p(DEAm)-Block scheinbar kollabierte und so zusammen mit dem permanent hydrophoben Block den jeweiligen Mizellkern bildete. Nach gewisser Equilibrierungszeit konnten bei Raumtemperatur die ursprünglichen Mizellaren Strukturen regeneriert werden. Hingegen konnte für die Terblock-Polyelektrolyt-Systeme bei Verwendung der unterschiedlich hydrophoben Gegenionen kein signifikanter Unterschied in der Größe der Mizellaren Aggregate beobachtet werden.

Zur Abbildung der Mizellaren Aggregate mittels kryogene Transmissionselektronenmikroskopie (*cryo*-TEM) der Mizellaren Aggregate war mit Poly(1,3-Bis(butylthio)-prop-2-yl-acrylat) ein Modell-System so konzipiert, dass ein erhöhter Elektronendichtekontrast durch Schwefel-Atome die Visualisierung ultrastrukturierter hydrophober Mizellkerne ermöglichte. Dieser Effekt sollte in den Terblock-Polyelektrolyt-Systemen auch durch die Gegenionen Tetraphenylphosphonium und Tetraphenylstibonium nachgestellt werden. Während bei den thermoresponsiven Systemen auch oberhalb des Phasenübergangs kein Hinweis auf Ultrastrukturierung beobachtet wurde, waren für die Polyelektrolyt-Systeme, insbesondere im Fall von Tetraphenylstibonium als Gegenion Überstrukturen zu erkennen. Der Nachweis der Bildung von Multikompartiment-Mizellen war für beide Polymertypen mit dieser abbildenden Methode nicht möglich. Die Unterschiede in der Elektronendichte einzelner Blöcke müsste möglicherweise weiter erhöht werden um Aussagen diesbezüglich zu treffen.

Die Untersuchung von ortsspezifischen Solubilisierungsexperimenten mit solvatochromen Fluoreszenzfarbstoffen mittels „steady-state“-Fluoreszenzspektroskopie durch Vergleich der Solubilisierungsorte der Terblockcopolymeren bzw. -Polyelektrolyte mit den jeweiligen Solubilisierungsorten von Homopolymer- und Diblock-Vorstufen sollten den qualitativen Nachweis der Multikompartimentierung erbringen. Aufgrund der geringen Mengen an Farbstoff, die für die Solubilisierungsexperimente eingesetzt wurden zeigten DLS-Untersuchungen keine störenden Effekte der Sonden auf die Größe der Mizellaren Aggregate. Jedoch erschwerten Quench-Effekte im Falle der Polyelektrolyt Modell-Systeme eine klare Interpretation der Daten. Im Falle der Modell-Systeme der thermoresponsiven Blockcopolymeren waren dagegen deutliche solvatochrome Effekte zwischen der Solubilisierung in den Mizellaren Aggregaten unterhalb und oberhalb des Phasenübergangs zu erkennen. Dies könnte ein Hinweis auf Multikompartimentierung oberhalb des LCST-Übergangs sein. Ohne die Informationen einer Strukturanalyse wie z.B. der Röntgen- oder Neutronenkleinwinkelstreuung (SAXS oder SANS), kann nicht abschließend geklärt werden, ob die Solubilisierung in Mizellaren hydrophoben Domänen des kollabierten Poly(*N,N'*-Diethylacrylamid) erfolgt oder in einer Mischform von Mizellaren Aggregaten mit gemittelter Polarität.

Scientific Abstract

New systems for triphilic, fluorine-carbon-free block copolymers in the form of acrylate-based thermoresponsive block copolymers and acrylate- and styrene-based ternary block polyelectrolytes with different chaotropic cations of the respective polyanionic blocks have been developed. Multicompartment micelles, micellar aggregates with ultrastructured hydrophobic micelle core which are bio-inspired by biological structures like human serum albumin, should occur during the self-assembly in aqueous environment. By having nonpolar and polar hydrocarbon domains instead of fluorocarbon domains in these triphilic systems, it should be possible to demonstrate for the first time, whether they are capable of selectively uptaking hydrophobic substances in different hydrophobic domains of the micelle core.

These new triphilic systems were prepared by using sequential RAFT polymerization. These polymers are based on a permanently hydrophilic polymer block; a permanent highly hydrophobic block and a third block which is sensitive to the result of external influences, especially the induction of a thermal coil-to-globule transition in the case of thermoresponsive block copolymers or adding organic hydrophobic counter ions in the case of block polyelectrolytes. The third block for each system can be converted from a water-soluble in a polar hydrophobic block due to external stimulus. The RAFT agent, 4- (trimethylsilyl) benzyl (3- (trimethylsilyl) propyl) trithiocarbonate, has two different TMS-labeled end groups, which enable controlled polymerization conditions and the exact molecular characterization of the complex copolymers.

Each of the two basic types of linear ternary block copolymers, which were prepared for this work, were implemented in two 2 model systems that varied slightly in their chemical properties, as well as in the block length ratio of hydrophilic and hydrophobic polymer segments and different block sequences.

The first polymer type is based on amphiphilic thermoresponsive block copolymers. Model system **1** consisted of the permanent hydrophobic block p(1,3-bis (butylthio) prop-2-yl acrylate), the permanently hydrophilic block p(oligo (ethylene glycol) mono methyl ether acrylate) and the thermoresponsive block p(*N,N*-diethyl acrylamide) whose homopolymer has a LCST (*lower critical solution temperature*) like phase transition approximately about 36°C. The model system **2** consisted of the permanent hydrophilic block p(2- (methylsulfinyl) ethyl acrylate), the permanently hydrophobic block p(2-ethylhexyl acrylate) and again p(*N,N*-diethyl acrylamide). The LCST is increased in ternary block copolymers to 50 - 65°C, depending on the block sequence and relative block lengths. To study the self-assembly of these two polymer systems, their aqueous micellar solutions were analyzed above and below LCST to produce different micellar superstructures in an aqueous environment and to prove the occurrence of multicompartment micelles above LCST. The differences in the hydrophilicity or the individual steric requirements of the chosen hydrophilic blocks as well as the variation of the respective block sequences lead additionally to different morphologies of micellar aggregates.

The second type of polymers is based on ternary block polyelectrolytes with polyacrylates and polystyrenes as polymer backbone respectively. Polymeric ionic liquids were taken as role model for the development of two model systems of block polyelectrolytes. One of the two systems consisting of the permanently hydrophilic p(oligo (ethylene glycol) mono methyl ether acrylate), the permanent hydrophobic block p(2-ethylhexyl acrylate) and the polyanion block p(3-sulfopropyl acrylate) (= model system **3**). The hydrophobicity of the polyanion blocks varied largely by using organic counter ions, namely tetrabutyl ammonium, tetraphenyl phosphonium and tetraphenyl stibonium.

Analogously, model system **4** consists of a permanently hydrophilic block p(4-vinylmethoxybenzyltetrakis (oxyethylene) ether), a permanently hydrophobic block p(*para*-methyl styrene) and p(4-styrene sulfonate) formed with the corresponding counter ions. Due to different chain stiffness in both model systems there should be different superstructures of micellar aggregates in aqueous solution.

DSC (differential scanning calorimetry) measurements could demonstrate that the all polymer blocks for each model system were incompatible with each other in bulk phase. This property is a prerequisite for ultra-structured hydrophobic cores of micellar aggregates. The influence of external factors such as change of temperature or change of hydrophobicity and size of counter ions on the size of micellar aggregates for all model systems was examined by DLS measurements. The results on the thermoresponsive ternary block copolymers showed that above the phase transition temperature of the thermo-responsive block the structure of micellar aggregates changed because the p(*N,N*-diethyl acrylamide) block apparently collapsed formed a subdivided micellar core together with the permanently hydrophobic block. Some equilibration time for the thermoresponsive block copolymer systems were needed to ensure that the original micellar structures could be regenerated after cooling heated aqueous micellar solutions to room temperature. However, for the ternary block polyelectrolytes, there was no significant difference in the size of the micellar aggregates due to the exchange of counter ions which differ by their hydrophobicity.

For imaging the micellar aggregates and especially multicompart ment micelles by means of cryogenic transmission electron microscopy (*cryo*-TEM), the model system **1** with p(1,3-bis (butylthio) -prop-2-yl acrylate) as permanently hydrophobic block was specifically designed so that the increased electron density contrast by sulfur atoms should enable the visualization of multicompart ment micelles. This effect should be readjusted in the ternary block polyelectrolyte systems by the counter ions tetraphenyl phosphonium and tetraphenyl stibonium. While in the thermoresponsive block copolymer systems it was possible to observe new kinds of micellar aggregates above LCST, there was no indication on ultrastructuring in the micellar cores for all analyzed systems. Otherwise by using tetraphenyl stibonium counter ions in block polyelectrolyte systems, some kind of ultrastructured micellar aggregates with seemingly subdivided micellar cores could be observed. The detection of the formation of multicompart ment micelles was not possible for both types of polymers with this direct imaging method. The differences in the electron density of individual blocks might have to be further increased to make statements concerning the self-assembly into multicompart ment micelles.

Site-specific solubilization experiments with solvatochromic fluorescent dyes by using steady-state fluorescence spectroscopy should provide the qualitative evidence of multicompartment micelles. The selective solubilization areas of different kinds of substances in self-assembled structures of all ternary block copolymers and ternary polyelectrolytes were compared with the solubilization areas in their respective homopolymer and diblock precursors. Because of the small amounts of dye that have been used for the solubilization DLS measurements showed no interfering effects of the probes on the size of the micellar aggregates.

However, quenching effects made a clear interpretation of the data in the case of polyelectrolyte model systems difficult. In the case of model systems **1** and **2** a change of the solubilization areas of fluorescent dyes due to the occurrence significant solvatochromic effects (stokes shifts) above LCST could be observed. The effect was reversible. This could be an indication that the micellar aggregates self-assemble into multicompartment micelles above the LCST transition. Without the information of a structural analysis such as the small angle x-ray scattering or small angle neutron scattering (SAXS or SANS), it cannot be conclusively clarified whether the solubilization occurs in micellar hydrophobic domains of the collapsed p(*N,N*-diethyl acrylamide), or in a mixed form of micellar aggregates with mixed polarity.

Verzeichnis der Abkürzungen und Variablen

α_0	Optimale Grenzfläche zwischen hydrophober und hydrophiler Gruppe	A1	Block: Oligo(ethylenglykol)methyletheracrylat
A2	Polymerblock: 2-(Methylsulfinyl)ethylacrylat	AIBN	2,2'-Azobis(2-butyronitril)
ATR-(IR)	Abgeschwächte Totalreflexion; engl.: <i>attenuated total reflexion</i>	ATRP	Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation
AUZ	Analytische Ultrazentrifugation	b_0	spezifische Propfdichte
B1	Block: 1,3-Bis(butylthio)prop-2-yl-acrylat	B2	Block: 2-Ethylhexylacrylat
BBTA	1,3-Bis(butylthio)prop-2-yl-acrylat	BCoP	Blockcopolymerisation
BDC	3-(2-Benzothiazolyl)-7-(diethylamino)cumarin	BHT	3,5-Di- <i>tert.</i> -Butyl-4-hydroxytoluol
c	Konzentration	C	Block: <i>N,N'</i> -Diethylacrylamid
C153	2,3,6,7-Tetrahydro-9-trifluoromethyl-1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -quinolizino(9,1- <i>gh</i>)cumarin	C_{BCoP}	Molare Konzentration des Blockcopolymers in Lösung
CEVS	engl.: <i>controlled environmental vitrification system</i>	c_F	Konzentration (Fluoreszenzfarbstoff)
χ	Flory-Huggins Parameter	CP	engl.: <i>cloud point</i>
cryo-TEM	<i>kryogene</i> Transmissionselektronenmikroskopie	C_S	Solubilisatkonzentration
C_{Salz}	Salzkonzentration (\rightarrow LPT-BCoP)	CSIRO	Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation
CTA	engl.: <i>chain transfer agent</i>	δ	chemische Verschiebung
δ_{Sol}	Hildebrand-Löslichkeitsparameter	Δ_0	dimensionsloser intrinsischer Packungsparameter
ΔG_{mix}	Änderung der Gibbsenergie (Mischungen)	ΔG_S^0	Standard-Gibbsenergie der Solubilisierung
ΔH_{mix}	Änderung der Mischungsenthalpie	ΔH_V	Enthalpie-Änderung (Volumenarbeit)
DMSO	Dimethylsulfoxid	$\Delta\lambda$	Stokes-Verschiebung
ΔS_{mix}	Änderung der Mischungsentropie	D_{app}	apparenter Diffusionskoeffizient
DBD	[1,3-Dioxolo-[4,5-f]benzodioxol]-Fluoreszenzfarbstoff	DEAc	<i>N,N'</i> -Diethylacetamid
DEAm	<i>N,N'</i> -Diethylacrylamid	D_h	hydrodynamischer Durchmesser
D_m	Mizelldurchmesser	DLS	dynamische Lichtstreuung
DMAc	<i>N,N'</i> -Dimethylacetamid	DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
DP (PD)	allgemein: Polymerisationsgrad eines Polymers	DPH	1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie engl.: <i>differential scanning calorimetry</i>	D_{Schale}	Schichtdicke von Polymerbürsten
E	Extinktion	EHA	2-Ethylhexylacrylat
EHAc	2-Ethylhexylacetat	ϵ	Dielektrizitätskonstante
ϵ_{mol}	molarer Extinktionskoeffizient	ESI-(MS)	Elektronenspray-Ionisation-(MS)
EtOH	Ethanol	F	fluorophiler Polymerblock

FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie	f	Endgruppenfunktionalität
f_i	Initiatoreffektivität	GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
I	Signalintensität	[I]₀	Anfangskonzentration des Initiators
I₁	1. Peak-Maximum der Elektronenschwingungsbanden im Emissionspektrum von Pyren	I₃	3. Peak-Maximum der Elektronenschwingungsbanden im Emissionspektrum von Pyren
I_{338/I_{332,5}}	Schwingungsbandenverhältnis aus den Fluoreszenz-Anregungsspektren von Pyren	I_A	Fluoreszenzintensität (bei Anregungswellenlänge)
I_F	Fluoreszenzintensität	I_{Monomer}	Signalintensität (Monomer)
I_{Polymer}	Signalintensität (Polymer)	IR	Infrarot
I_X	ionischer Block mit X-Gegenion	I_Y	ionischer Block mit Y-Gegenion
I_Z	ionischer Block mit Z-Gegenion	J	Block: 4-Vinylbenzyltetrakis(ethylenoxy)-methylether
J_{x,y}	Kopplungskonstante	k	Boltzmann-Konstante
K	Block: <i>para</i> -Methylstyrol	k_{akt}	Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizient
k_{deakt}	Deaktivierungs-geschwindigkeitskoeffizient	CMC	kritische Mizellbildungskonzentration
k_p	Kettenwachstums-geschwindigkeitskoeffizient	k_t	Terminierungs-geschwindigkeitskoeffizient
k_{tr}	Kettentransfer-geschwindigkeitskoeffizient	KRP	kontrollierte radikalische Polymerisation
L	lipophiler Polymerblock	L_{Sol}	Löslichkeitsprodukt
L_{Korona}	Konturlänge der Korona	L_{Licht}	Weglänge des Lichtstrahls (Fluoreszenz) durch die Probe
λ_A	Anregungswellenlänge	λ_{abs}	Absorptionsmaximum (→ UV/vis)
λ_{em}	Emissionsmaximum (→ Fluoreszenzspektroskopie)	λ_{max}	Absorptionsmaximum (→ UV/vis)
l_c	kritische, hydrophobe Kettenlänge	LCST	engl.: lower critical solution temperature
LTT-BCoP	lineare thermoresponsive Terblock-copolymere	LT-BPE	lineare Terblock-Polyelektrolyte
[M]₀	Anfangskonzentration des Monomers	m₁	Masse des gelösten Polymers
M₂	Masse des Lösungsmittels	MEHQ	<i>para</i> -Methoxyphenol
MeOH	Methanol	M_{Monomer}	Molekulargewicht des Monomers
M_n	Zahlenmittel der Molmasse	M_n^{exp}	Zahlenmittel der Molmasse (experimentell bestimmt)
M_{RAFT}	Molekulargewicht des RAFT-Agens	MS	Massenspektroskopie
MSEA	2-(Methylsulfinyl)ethylacrylat	MWCO	engl.: molecular weight cut off
[MWE]	Konzentration des Polymers in Abhängigkeit	N₂	Stickstoff

NFH	1-Naphthyl-perfluoroheptanylketon	NMR	Kernresonanz-Spektroskopie; engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>
NMP	Nitroxid-vermittelte Polymerisation	ν_0	Monomervolumen
N_A	Polymerisationsgrad des unlöslichen Blocks A	N_B	Polymerisationsgrad des löslichen Blocks B
NR	Nilrot	η_0	Viskosität (Stokes-Einstein-Gleichung)
N_X	Polymerisationsgrad des Polymerblocks X	OEGA	Oligo(ethylenglykol)monomethyl- etheracrylat
ω	Endgruppe eines Monomers	Ω	Solubilisierungskapazität
P	Verteilungskoeffizient	P2VP	Poly(2-Vinylpyridin)
PAA	2-(Dimethylamino)-10-propylacridon	PAS	Poly(Acrylsäure)
PD	Polydispersität	PDEAM / p(DEAm)_x	Poly(<i>N,N'</i> -Diethylacrylamid)
PDMA	Poly(Dimethylacrylamid)	PEO	Poly(Ethylenoxid)
PEG	Poly(Ethylenglykol)	P_M	molarer Mizell-Wasser- Verteilungskoeffizient
PMDEGA	Poly(Methyldi(ethylenglykol)acrylat)	PMMA	Poly(Methylmethacrylat)
PMSt	Poly(<i>para</i> -Methylstyrol)	PNEAM	Poly(<i>N</i> -Ethylacrylamid)
PNIPAM	Poly(<i>N</i> -Isopropylacrylamid)	PNPAM	Poly(<i>N</i> -Propylacrylamid)
$P_n \cdot$	aktive Polymerkette	$P_n - X$	Inaktive („schlafende“) Polymerkette
[P_nS(Z)C=S]	Makro-RAFT-Agens	PPM	Post-Polymerisationsmodifizierung per Ionenaustausch
PPO	Poly(Propylenoxid)	PS	Poly(Styrol)
PSSH	Poly(4-Styrolsulfonsäure)	PtBA	Poly(tert.-Butylacrylat)
PTFE	Poly(Tetrafluorethen)	PY	Pyren
R	universelle Gaskonstante	R·	freies Radikal
RAFT	Reversible Additions- /Fragmentierungs- Kettenübertragungspolymerisation	[RAFT]₀	Anfangskonzentration des RAFT-Agens
RDRP	Reversible Deaktivierungs- Radikalpolymerisationen	R_g	hydrodynamischer Radius
RG	regenerierter Cellulose	R_h	Trägheitsradius
rt	Raumtemperatur	ρ	Dichte
R_m	tatsächlicher Radius der Mizelle	ROP	ringöffnende Polymerisation
[R^{MWE}]	Polymerkonzentration mit R-Gruppe	S/R	Signal/Rausch-Verhältnis (Fluoreszenz)
SANS	engl.: small angle neutron scattering	SAXS	engl.: small angle x-ray scattering
SEC	engl.: size exclusion chromatography	SLS	Statische Lichtstreuung
SOX-	Sulfoxid-	SPA	3-Sulfopropylacrylat-(Anion)
SRP	Stimuli-responsive Polymere	SSL	engl.: strong segregation /limit
SSSL	engl.: super-strong segregation /limit	S_{tot}	gesamte Solubilisat-Löslichkeit
StS	4-Styrolsulfonat-(Anion)	S_w	Solubilisat-Löslichkeit in Wasser
T	Temperatur	TCSPC	engl.: time-correlated single photon counting
$t_{Gleichgewicht}$	Equilibrierungszeit	T_F	Fluoreszenz-Lebenszeit

TOC	Gehalt an organischen Kohlenstoff [ppb]	ϕ	Molenbruch
θ	Streuwinkel	Φ_F	Quanteneffizienz
T	Absolut-Temperatur	T_c	Trübungspunkt; engl.: cloud point
T_g	Glasübergangstemperatur	TBA	Tetrabutylammonium-(Kation)
TEGDME	Tri(ethylenglykol)dimethylether	TGA	Thermogravimetrische Analyse
T_{Heiz}	Temperatur (Phase 2)	THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran-yl-Schutzgruppe	$T_{\text{Kühl}}$	Temperatur (Phase 3)
TMS	Trimethylsilyl-Gruppe	T_{Polym}	Polymerisationstemperatur
TPP	Tetraphenylphosphonium-(Kation)	TPS	Tetraphenylstibonium-(Kation)
T_{Re}	Rekristallisationstemperatur	$T_{\text{Schm.}}$	Schmelztemperatur
T_{Start}	Starttemperatur (Phase 1)	U	Umsatz
UCST	engl.: upper critical solution temperature	UV	Ultraviolett (→ Strahlung)
VBTEO	4-Vinylbenzyl- tetrakis(ethylenoxy)methylether	V_m	Molvolumen
WSL	engl: weak segregation /limit	X	Tetrabutylammonium-Kation
Y	Tetrabphenylphosphonium-Kation	Z	Tetrabphenylstibonium-Kation
Z_0	dimensionslose Konstante	Z_{Agg}	Aggregationszahl mizellarer Aggregate
$[Z^{MWE}]$	Polymerkonzentration mit Z-Gruppe		

Verzeichnis der Abkürzungen und Variablen

1	Einleitung und Motivation	1
1.1	Selbstorganisation von Blockcopolymeren	1
1.2	Verwendung von amphiphilen Blockcopolymeren	2
1.3	Multikompartiment-Mizellen und ähnliche Morphologien	3
1.4	Zielstellung der Arbeit	5
1.5	Referenzen	6
2	Theoretischer Teil	8
2.1	Methoden zur Synthese von amphiphilen Blockcopolymeren	8
2.1.1	Kupplung telecheler Polymere	8
2.1.2	Kationische Polymerisation	9
2.1.3	Anionische Polymerisation	10
2.1.4	Radikalische Polymerisation (RP)	10
2.1.5	Reversible Deaktivierungs-Radikalpolymerisationen (RDRP)	11
2.1.5.1	Mechanismus der Reversiblen Deaktivierungs-Radikalpolymerisationen (RDRP)	11
2.1.5.2	Reversible Additions-/Fragmentierungs- Kettenübertragungspolymerisation (RAFT)	11
2.2	Amphiphile Blockcopolymere in Lösung	14
2.2.1	Selbstorganisation der Blockcopolymere	14
2.2.2	Stimuli-responsive amphiphile Blockcopolymere	20
2.2.3	Amphiphile Block-Polyelektrolyte	24
2.2.3.1	Kontrolle der Hydrophobie von Block-Polyelektrolyten - die Hofmeister-Reihe -	27
2.3	Solubilisierungsexperimente mit amphiphilen Blockcopolymeren	29
2.3.1	Methoden zur Analyse von Solubilisierungsexperimenten	31
2.3.2	Fluoreszenzsonden als Solubilisate in mizellaren Lösungen	33
2.4	Referenzen	34

3	Thermoresponsive ternäre Blockcopolymerer - Ergebnisse und Diskussion	42
3.1	Synthese des Trimethylsilyl(TMS)-markierten Kettenüberträgers	42
3.1.1	Bestimmung der Molmassen M_n anhand der ^1H -NMR-Analyse	43
3.2	Synthese von Monomeren für stimuli-responsive amphiphile Blockcopolymerer	45
3.3	Thermoresponsive ternäre Blockcopolymerer und ihre Selbstorganisation in Wasser	47
3.3.1	Synthese der Homopolymerer	47
3.3.2	Löslichkeitsstudien der Homopolymerer	47
3.3.3	Sequentielle RAFT-Polymerisation und Charakterisierung der thermoresponsiven Blockcopolymerer	49
3.3.2.1	NMR-Spektroskopie	50
3.3.2.2	Thermogravimetrische Analyse (TGA) und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	52
3.3.4	Temperaturabhängige Selbstorganisation von thermoresponsiven Blockcopolymeren in Wasser	55
3.3.4.1	Präparationen mizellarer Lösungen	56
3.3.4.2	Trübungsmessungen von Homo-, Diblock- und Terblockcopolymeren	57
3.3.4.3	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	60
3.3.4.4	Abbildung temperaturabhängiger Morphologien von mizellaren Strukturen mittels <i>cryo</i> -Transmissions-Elektronenmikroskopie (<i>cryo</i> -TEM)	65
3.4	Solubilisierungsexperimente in thermoresponsiven Blockcopolymer-Mizellen	67
3.4.1	Allgemeine Aspekte der Solubilisierung	67
3.4.2	1. Methode – Solubilisierung von Fluoreszenzsonden für die UV/vis-Spektroskopie	68
3.4.2.1	Farbstoffsonden	68
3.4.2.2	Solubilisierungskapazität Ω von thermoresponsiven Blockcopolymermizellen	70
3.4.3	2. Methode – Ortsspezifische Solubilisierungsexperimente von Fluoreszenzsonden untersucht mit Fluoreszenzspektroskopie	74
3.4.3.1	Fluoreszenzsonden	75
3.4.3.2	Emissionsspektren von Fluoreszenzsonden in mizellaren Lösungen	76
3.4.3.3	Temperaturabhängige DLS-Messungen von Fluoreszenzsonden in mizellaren Lösungen	84
3.4.4	Zusammenfassung – Ortsspezifische Solubilisierungsexperimente von Fluoreszenzsonden in Aggregaten von thermoresponsiven ternären Blockcopolymeren	85
3.5	Referenzen	86

4	Ternäre Block-Polyelektrolyte – Ergebnisse und Diskussion	89
4.1	Synthese von Monomeren für Terblock-Polyelektrolyte	89
4.2	Stimuli-responsive ternäre Block-Polyelektrolyte und ihre Selbstorganisation in Wasser	91
4.2.1	Synthese der Homopolymere	91
4.2.2	Sequentielle RAFT-Polymerisation und Charakterisierung der Block-Polyelektrolyte	92
4.2.2.1	NMR-Spektroskopie von ternären Block-Polyelektrolyten	92
4.2.2.2	Thermogravimetrische Analyse (TGA) und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	95
4.2.3	Selbstorganisation von ternären Block-Polyelektrolyten in Wasser	97
4.2.3.1	Präparationen mizellarer Lösungen	97
4.2.3.2	Morphologien von mizellaren Strukturen anhand von cryo-Transmissions-Elektronenmikroskopie (cryo-TEM)	98
4.2.4	Solubilisierungsexperimente in wässrigen Lösungen von Terblock-Polyelektrolyt-Mizellen	100
4.2.4.1	Ortsspezifische Solubilisierungsexperimente von Fluoreszenzsonden untersucht mit Fluoreszenzspektroskopie	101
4.2.4.2	Zusammenfassung – Ortsspezifische Solubilisierungsexperimente an Terblock-Polyelektrolyten	106
4.3	Referenzen	107
5	Zusammenfassung, Fazit und Ausblick	109

6	Experimenteller Teil	112
6.1	Verwendete Chemikalien	112
6.2	Analytische Methoden und verwendete Messinstrumente	115
6.3	Synthese des Kettenüberträgers (CTA)	118
6.3.1	Synthese von 4-(Trimethylsilyl)benzyl(3-(trimethylsilyl)-propyl)trithiocarbonat (CTA1)	118
6.4	Monomersynthesen	123
6.4.1	Synthese von 2-(Methylsulfinyl)ethylacrylat (MSEA)	123
6.4.2	Synthese von 1,3-Bis(butylthio)prop-2-yl-acrylat (BBTA)	126
6.4.3	Synthese von 4-Vinylbenzyltetrakis(ethylenoxy)methylether (VBTEO)	130
6.4.4	Synthese von anionischen Monomeren	132
6.5	Polymerisationen	135
6.5.1	Sequentielle RAFT-Polymerisation der thermoresponsiven ternären Blockcopolymere	135
6.5.2	Sequentielle RAFT-Polymerisation der ternären Block-Polyelektrolyte	138
6.6	Präparationen mizellarer und kolloidaler Lösungen	141
6.7	Referenzen	144
7	Anhang	146
Anhang 1	Strukturformeln von RAFT-Agens, Monomeren und Fluoreszenz-Farbstoffen	146
Anhang 2	¹ H- und ¹³ C-NMR-Spektren	147
Anhang 3	IR-Spektren	167
Anhang 4	Übersicht: Glasübergangstemperaturen T_g	175
Anhang 5	Cryo-TEM-Aufnahmen der Modell-Systeme 1- 4	178
Anhang 6	Trübungsmessungen ausgewählter Homo- und Blockcopolymere /-polyelektrolyte	180
Anhang 7	Ortsspezifische Solubilisierungsexperimente: Vergleich des hydrodynamischen Durchmessers für die Modell-Systeme 3 und 4	181
Anhang 8	DLS-Analyse von Modell-System 1	183
Anhang 9	Übersicht: Abbildungen	184
Anhang 10	Übersicht: Tabellen	190

1. Einleitung und Motivation

1.1 Selbstorganisation von Blockcopolymeren

Die Selbstorganisation ist definiert als ein Prozess, indem ein ungeordnetes System aufgrund von lokalen Wechselwirkungen eine geordnete Struktur oder Muster in einem Medium bildet. Dieses Prinzip der Selbstorganisation, auch wenn es dem Gefühl widerspricht, dass Systeme eher Zustände größer Unordnung, d.h. größerer Entropie entgegen streben, ist in der Natur wie z.B. bei der Anordnung von Zellen und Proteinen weit verbreitet. Weder externe Einflüsse noch Energie sind nötig, damit die Selbstorganisation stattfindet. Durch sie wird in der Regel ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt und die freie Energie ΔG möglichst reduziert.

Grundlage der Selbstorganisation in der Makromolekularen Chemie sind nicht-kovalente Wechselwirkungen von Monomer-Einheiten in geordnete Strukturen. Zu diesen Wechselwirkungen zählen u.a. die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen sowie Van-der-Waals- und London-Kräfte. Als Blockcopolymer bezeichnet man Makromoleküle, die aus mindestens zwei kovalent miteinander verbundenen unterschiedlichen Blöcken aufgebaut sind. Aufgrund dieser Verknüpfung können Blockcopolymer im Vergleich zu den sie bildenden Homopolymeren ein völlig neues Eigenschaftsprofil aufweisen. Je nach Anzahl der miteinander verbundenen Blöcke unterscheidet man zwischen Di-, Tri- oder Multiblockcopolymeren. Im Gegensatz zu statistischen und alternierenden Copolymeren behalten bzw. kombinieren Blockcopolymer die jeweiligen Eigenschaften der Blöcke. Die kovalente Verbindung der Blöcke verhindert eine Makrophasenseparation von jenen selbst, wenn sie aus thermodynamischen Gründen nicht mischbar sind. Die Selbstorganisation erfolgt in diesem Fall so, dass die Grenzfläche der Blöcke minimiert wird, ohne jedoch die kovalente Bindung zwischen ihnen zu schwächen.

Amphiphile Blockcopolymer verfügen ähnlich wie Tenside, Lipide und andere niedermolekulare amphiphile Verbindungen über hydrophile sowie hydrophobe Bereiche, wobei man i.d.R. unterschiedliche Eigenschaften den jeweiligen Blöcken zuordnen kann.^[1] **Kapitel 2.2.1** befasst sich detailliert mit der Selbstorganisation von amphiphilen Blockcopolymeren sowie einem dazugehörigen theoretischen Modell. Amphiphile Block-Polyelektrolyte verbinden die Eigenschaften von Polyelektrolyten, Blockcopolymeren und Tensiden. Ihre Selbstorganisation in wässriger Lösung kann durch externe Stimuli wie die Änderung von pH-Wert, Temperatur oder Salzgehalt variiert werden. Viele makroskopische Eigenschaften wie die Viskosität wässriger Polyelektrolyt-Lösungen hängen von der Konformation der gelösten Polyelektrolyt-Moleküle ab. Schwach geladene Polyelektrolyte mit geringer Ladung bzw. kleinen Gegenion neigen zur Knäuel-Bildung, wohingegen stark geladene Polyelektrolyte sich eher linear anordnen. Die Selbstorganisation von Block-Polyelektrolyten kann daher über pH-Wert-Änderung sowie Austausch von Gegenionen gesteuert werden. **Kapitel 2.2.3** beinhaltet eine Übersicht zu den besonderen Eigenschaften von amphiphilen Block-Polyelektrolyten.

Zu den selbstorganisierten Systemen gehören neben mizellaren Strukturen auch thermotrope und lyotrope Flüssigkristalle sowie Lipid-Membranen in Liposomen und Zellen.^[2] Ziel der Erforschung der Selbstorganisation dieser Blockcopolymere ist nicht die Nachahmung von hochorganisierten Systemen der Natur, sondern die Entwicklung neuer Materialien, abgeleitet aus den natürlichen Systemen zugrundeliegenden Prinzipien.

Die Selbstorganisation sowie deren dynamischen Prozesse (im und außerhalb des Gleichgewichtszustands) lassen sich anhand unterschiedlicher Techniken wie u.a. kryogene Transmissionselektronenmikroskopie (*cryo-TEM*),^[3-4] Neutronenkleinwinkelstreuung (engl.: *small angle neutron scattering (SANS)*),^[5] Röntgenkleinwinkelstreuung (engl.: *small angle x-ray scattering (SAXS)*), verschiedene Fluoreszenz-Studien^[6] oder Rheologie (Untersuchung der Dynamik von transienten unimeren Mizellen und Assoziationskolloiden)^[7] analysieren.

1.2 Verwendung von amphiphilen Blockcopolymeren

Aufgrund der hohen Diversität an Morphologien von amphiphilen Blockcopolymeren (siehe **Abbildungen 2.4** und **2.6**) im Vergleich zu niedermolekularen Tensiden haben sie das Potential, einen großen Beitrag für verschiedene Anwendungen wie z.B. die Synthese funktioneller nanoporöser Materialien oder die Formulierung von Lacken, Farben, Pharmazeutika und Körperpflegeprodukte zu leisten. Im industriellen Maßstab hergestellt werden z.B. Poloxamere (PEO-PPO-PEO), Blockcopolymere aus Ethylenoxid PEO und Propylenoxid PPO, die z.B. unter den Handelsnamen *Pluronic*® (BASF) bekannt sind.^[8] Diese nicht-ionischen, Tensid-ähnlichen Blockcopolymere werden zum Zweck der Dispergierung und Emulgierung verwendet.^[9]

Da die Grenzflächenspannung zwischen Blöcken durch die Selbstorganisation reduziert wird, eignen sich amphiphile Blockcopolymere u.a. als Emulgatoren, Demulgatoren, Benetzungsmittel, Dispergiermittel sowie Fällungsmittel für großtechnische und pharmazeutische Anwendungen. Die Adsorption dieser Art von Polymeren an Oberflächen^[10-13] dient in der Lackindustrie zur Stabilisierung von kolloidalen Partikeln in Lacken, Druckfarben und Beschichtungen.

Weiterer Anwendungsbereich ist die Biomedizin, wo ihre Eignung als Transport-Systeme für Arzneimittel bzw. Wirkstoffe^[14-15] (engl.: *drug delivery systems*) getestet wird. Darüber hinaus könnten sie für den Transport von Diagnostika geeignet sein und in der Genübertragung^[16] eingesetzt werden. Obwohl sich amphiphile Blockcopolymere bereits als Transport-System von Arzneimitteln bewährt haben, gibt es weiterhin Bedarf an Optimierung bezüglich der Verteilung im Organismus und der zeitlichen Freisetzung von Wirkstoffen (engl.: *drug release*).

1.3 Multikompartiment-Mizellen und ähnliche Morphologien

Die Faktoren, die im Wesentlichen die supramolekulare Organisation beeinflussen, sind die Kompatibilität zwischen zwei Blöcken, wie z.B. durch den Flory-Huggins-Parameter χ beschrieben, und die jeweilige Volumenfraktion V_x eines Blocks im Copolymer.^[5,17-18] Während binäre amphiphile Blockcopolymeren bereits eine Vielzahl an Strukturen wie sphärische Mizellen, zylindrische Mizellen und Vesikel durch Selbstorganisation ermöglichen, erhält man mit amphiphilen ternären ABC Blockcopolymeren^[19] (A, B und C stehen für verschiedene Blöcke, denen jeweils ein anderes Monomer zugrundeliegt) mit mindestens zwei thermodynamisch inkompatiblen Blöcke eine weitaus größere Diversität an mesoskopischen Überstrukturen. Der Grund dafür sind die zusätzlichen Flory-Huggins-Wechselwirkungen zwischen den Blöcken und mehrere Möglichkeiten, die Blocksequenzen zu variieren.

Einige Beispiele für Überstrukturen aus ternären Blockcopolymeren sind Kern-Schale-Korona-Mizellen, Nanoröhren, helikale Strukturen, und Nano- bzw. Mikropartikel mit heterogenen Oberflächen.^[20] Wenn zwei Blöcke im Lösungsmittel löslich sind, können Kompartimente in der Korona von Mizellen wie z.B. im Fall von Janus-Mizellen auftreten. Sind diese beiden Blöcke miteinander kompatibel, entstehen aus den zwei Blöcken gemischte Koronen. Ein anderer Fall ist, wenn zwei nicht-lösungsmittelselektive Blöcke den mizellaren Kern formen, um vom Lösungsmittel durch die Korona abgeschirmt zu sein. Neuartige Strukturen, die man Multikompartiment-Mizellen^[21-24] nennt, entstehen, wenn mindestens zwei nicht miteinander kompatible, hydrophobe Blöcke einen untergliederten Mizellkern formen (**Abbildung 1.1**).^[25-29]

Multikompartiment-Mizellen sind biologischen Strukturen wie dem Humanalbumin^[23] (ein Nano-Träger-System (engl.: nanocarrier) für Lipide, Hormone, Vitamine und Metalle) nachempfunden. Das Konzept wurde ursprünglich von H. Ringsdorf^[30,31] in den 1990er-Jahren vorgeschlagen.

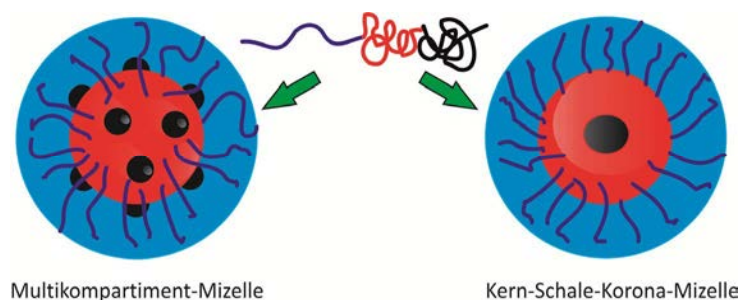


Abbildung 1.1: typische Überstrukturen von linearen amphiphilen ABC Blockcopolymeren mit zwei hydrophoben Blöcken in wässriger Lösung; ●●● = Wasser, ●●● = hydrophil, ●●● = permanent hydrophob, ●●● = hydrophob (im Fall von Multikompartiment-Mizellen inkompatibel mit ●●●).

Die ersten Beispiele von Multikompartiment-Mizellen basierten auf sog. Polyseifen-Systemen.^[32-36] Vielversprechend ist das Potential von dieser Art von Mizellen im Bereich der Nanobiotechnologie, insbesondere für die Entwicklung von Transport-Systemen für Arzneimittel (engl.: drug delivery).^[37] Man erhofft sich die Herstellung von Transport-Systemen für eine gezielte Mikroverkapselung und Freisetzung des Wirkstoffs (engl.: *drug release*). Um Substanzen selektiv in Mizellen zu solubilisieren, müssen sich die drei Blöcke wesentlich in ihren Eigenschaften in Lösung unterscheiden, d.h. jeweils ein Block sollte sich bevorzugt in einem anderen Typ Lösungsmittel lösen. In diesem Zusammenhang spricht man auch von triphilen Blockcopolymeren. Da ausschließlich kohlenwasserstoffhaltige Polymere für diesen Zweck eher ungeeignet sind, wurde der Forschungsschwerpunkt zunächst auf die Kombination kohlenwasserstoff- und fluorkohlenstoffhaltigen hydrophoben Polymersegmenten gelegt.^[38-40,32] Anhand von *cryo*-TEM-Aufnahmen für hydrophil-lipophil-fluorophile Blockcopolymeren konnten Multikompartiment-Mizellen elektronenmikroskopisch im Medium nachgewiesen werden (**Abbildung 1.2**).^[41,42] Die selektive Solubilisierung in den verschiedenen hydrophoben Polymersegmenten war ebenfalls nachweisbar.^[35,43-45]

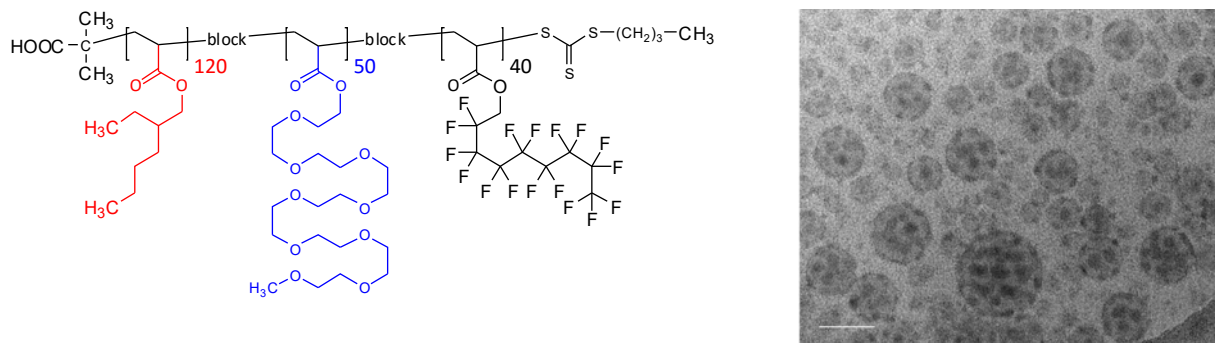


Abbildung 1.2: *cryo*-TEM-Aufnahme (rechts) von mizellaren Aggregaten in 0,5 wt% wässriger Lösung von $p(\text{EHA})_{120}\text{-}b\text{-}p(\text{OEGA})_{50}\text{-}b\text{-}p(\text{FA})_{40}$; gelöst bei 25°C; EHA = 2-Ethylhexylacrylat; OEGA Oligo(ethylenglykol)methyletheracrylat; FA = 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-Perfluorodecylacrylat; Maßstabsskala = 100 nm.^[41]

Die Mikroarm-Architektur für ABC Blockcopolymeren ermöglicht eine große Vielfalt an verschiedenen Morphologien,^[40,42,46-48] jedoch sind in diesem Fall die relativen Positionen der Blöcke vorgegeben. Im Gegensatz dazu verfügen lineare ternäre Blockcopolymeren durch die Varianz der Blocksequenz über eine zusätzliche Strukturvariable.^[19] Der qualitative Nachweis von Multikompartiment-Mizellen mittels *cryo*-TEM-Aufnahmen wurde bisher lediglich für lineare ternäre Blockcopolymeren mit einem fluorophilen Block aufgrund des Kontrastgebenden Effekts von Fluor-Atomen (siehe **Abbildung 1.2**) erbracht.

1.4 Zielstellung der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Untersuchung neuer linearer triphiler Blockcopolymere mit fluorfreien Blöcken, die in wässriger Umgebung zu mizellaren Aggregaten mit nanostrukturierten Mizellkern aus unterschiedlichen hydrophoben Domänen selbstorganisieren.

Zwei alternative Ansätze wurden dafür verfolgt (**Abbildung 1.3**). Im ersten Ansatz wurde für einen unpolaren, permanent hydrophoben Block ein schwefelhaltiges Acrylat verwendet, um durch das im Vergleich zu den anderen vorhandenen Elementen Element mit höherer Ordnungszahl, dem Schwefel, einen strukturdifferenzierten Kontrast für die direkte elektronenmikroskopische Abbildung zu gewährleisten. Das war eine wichtige Voraussetzung, da eine genaue qualitative Strukturanalyse nur mit abbildenden Methoden wie *cryo*-TEM möglich war. Der zweite hydrophobe Block bestand aus einem polaren, thermoresponsiven Polymer, das bei niedrigen Temperaturen wasserlöslich und bei erhöhter Temperatur wasserunlöslich wurde. Der daraus erzeugte Block unterschied damit sich deutlich bzgl. der polaren Eigenschaften zum schwefelhaltigen Block und sollte eine Mikrophasenseparation im hydrophoben Mizellkern ermöglichen.

Alternativ dazu wurde ein ABI Blockcopolymer-System entwickelt, das ein klassisches hydrophobes Acrylat für die Bildung des unpolaren Blocks B enthielt, sowie einen geladenen Block I, der sich nach Komplexierung mit hydrophoben Gegenionen x, y oder z in eine polare hydrophobe Domäne umwandelte, die Ähnlichkeit mit einer hydrophoben ionischen Flüssigkeit hatte. Durch Post-Polymerisationsmodifizierung in Form von einfachen Ionenaustauschreaktionen in wässriger Lösung konnte man genau den Einfluss des Gegenions am jeweiligen Polymer-System untersuchen.

Untersucht wurde, ob Aussagen bezüglich der Selbstorganisation der Blockcopolymere in Abhängigkeit vom Aufbau und externen Einflüssen getroffen werden können.

Zur Untersuchung der lokal selektiven Stoffaufnahme und den Stofftransport (\rightarrow *Solubilisierung*) von hydrophoben Fluoreszenzsonden in kolloidalen wässrigen Systemen standen u.a. als Methoden die UV/vis-Spektroskopie und die „Steady-State“-Fluoreszenzspektroskopie zur Verfügung. Zur Ergänzung wurden Dynamische Lichtstreuung (DLS) und Kryogene Transmissionselektronenmikroskopie (*cryo*-TEM), um die mizellaren Strukturen zu untersuchen, verwendet.

Diese Arbeit widmet sich damit neuen Modell-Systemen, die dem natürlichen Vorbild Serumalbumin deutlich eher entsprechen als bisher bekannte Beispiele. Eine ausführliche systematische Untersuchung von Löslichkeitseigenschaften von komplexen Polymer-Systemen und deren Grundbausteinen unter Berücksichtigung der Grenzflächen sowie der Wechselwirkungen sämtlicher Blöcke wurde anhand von Solubilisierungsexperimenten mit unterschiedlich hydrophoben und solvatochromen Solubilisaten durchgeführt.

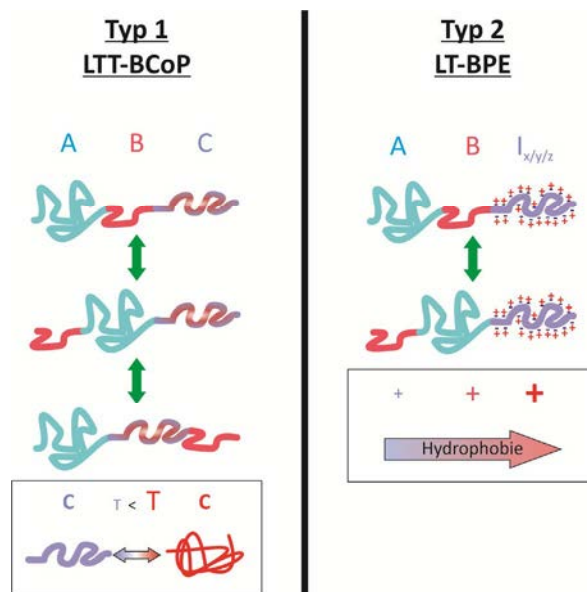


Abbildung 1.3: Modell-Systeme für die Synthese neuer triphiler Blockcopolymerer. Links: lineare thermoresponsive Terblockcopolymerer (LTT-BCoP) und in dieser Arbeit verwendete Permutationen der Blöcke; A = hydrophiler Block; B = permanent hydrophober Block; C = thermoresponsiver Block. *Links unten:* Thermoresponsivität des C-Blocks. Rechts: lineare Terblock-Polyelektrolyte (LT-BPE) und verwendete Permutationen der Blöcke; $I_{x/y/z}$ = ionischer Block mit x-, y,- bzw. z-Gegenion. *Rechts unten:* Einfluss des Gegenions auf die Hydrophobie.

1.5 Referenzen

1. Riess, G. *Prog. Polym. Sci.* 2003, Bd. 28, S. 1108-1109.
2. Holder, S.J., Sommerdijk, N.A.J.M. *Polym. Chem.* 2001, Bd. 2, S. 1018-1028.
3. Lodge, T.P., Hillmyer, M.A., Zhou, Z., Talmon, Y. *Macromolecules.* 2004, Bd. 37, S. 6680-6682.
4. Goldraich, M., Talmon, Y. Direct-imaging cryo-transmission electron microscopy in the study of colloids and polymer solutions. [Buchverf.] Lindman, P., Alexandridis, P. *Amphiphilic blockcopolymers - Self-assembly and Applications.* 1. Ed. Amsterdam: Elsevier, 2000, S. 253-280.
5. Bates, F.S., Fredrickson, G.H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990, Bd. 41, S. 525-557.
6. Zana, R. Fluorescence studies of amphiphilic copolymers in solution. [Buchverf.] Lindman, P., Alexandridis, P. *Amphiphilic block copolymers - Self-assembly and Applications.* 1. Ed. Amsterdam: Elsevier, 2000, S. 221-252.
7. Annable, T., Buscall, R., Ettelaie, R. Rheology of transient networks formed by the association of hydrophobically modified water soluble polymers. [Buchverf.] Lindman, P., Alexandridis, P. *Amphiphilic block copolymers - Self-assembly and Applications.* Amsterdam: Elsevier, 2000, S. 281-404.
8. Alexandridis, P. *Current Opinion in Colloid & Interface Science.* 1997, Bd. 2, S. 478-489.
9. Alexandridis, P., Lindman, B. *Amphiphilic block copolymers - Self-assembly and applications.* 1. Amsterdam: Elsevier, 2000. S. 1-12.
10. Marques, C., Joanny, J.F., Leibler, L. *Macromolecules.* 1988, Bd. 21, S. 1051-1059.
11. Munch, M., Gast, A.P. *Macromolecules.* 1988, Bd. 21, S. 1366-1372.
12. Munch, M., Gast, A.P. *Macromolecules.* 1990, Bd. 23, S. 2313-2320.
13. Johner, A., Joanny, J.F. *Macromolecules.* 1990, Bd. 23, S. 5299-5311.

14. Kataoka, K., Harada, A., Nagasaki, Y. *Adv. Drug Delivery Rev.* 2001, Bd. 53, S. 113-131.
15. Rösler, A., Vandermeulen, G.W.M., Klok, H.-A. *Adv. Drug Delivery Rev.* 2001, Bd. 53, S. 95-108.
16. Kakizawa, Y., Kataoka, K. *Adv. Drug Delivery Rev.* 2002, Bd. 54, S. 203-222.
17. Leibler, L. *Macromolecules.* 1980, Bd. 13, 6, S. 1602-1617.
18. Olsen, B.D., Segalman, R.A. *Mater. Sci. Eng. R.* 2008, Bd. 62, 2, S. 37-66.
19. Wyman, I.W., Liu, G. *Polymer.* 2013, Bd. 54, S. 1950-1978.
20. Gröschel, A.H., Walther, A., Löbbling, T.I., Schacher, F.H., Schmalz, H., Müller, A.H.E. *Nature.* 2013, Bd. 503, S. 247-251.
21. Moughton, A.O., Hillmyer, M.A., Lodge, T.P. *Macromolecules.* 2012, Bd. 45, S. 2-19.
22. Marguet, M., Bonduelle, C., Lecommandoux, S. *Chem. Soc. Rev.* 2013, Bd. 42, S. 512-529.
23. Laschewsky, A. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2003, Bd. 8, S. 274-281.
24. Lutz, L., Laschewsky, A. *Macromol. Chem. Phys.* 2005, Bd. 206, S. 813-817.
25. Hamley, I. *Block Copolymers in Solution: Fundamentals and Applications.* Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd., 2005.
26. Li, Z., Hillmyer, M.A., Lodge, T.P. *Macromolecules.* 2006, Bd. 39, S. 765-771.
27. Antonietti, M., Förster, S. *Adv. Mater.* 2003, Bd. 15, S. 1323-1333.
28. Lodge, T.P. *Macromol. Chem. Phys.* 2003, Bd. 204, S. 265-273.
29. Cohen Stuart, M.A. *Colloid Polym. Sci.* 2008, Bd. 286, S. 855-864.
30. Ringsdorf, H. *Molecular Recognition and Drug-Receptor Interactions.* Salamanca, Spanien: s.n., 1996, 3rd EURESCO Conference on Supramolecular Chemistry.
31. Ringsdorf, H., Lehmann, P., Weberskirch, R. *Multicompartmentation - a concept for the molecular architecture of life. Book of Abstracts.* 217th ACS National Meeting, Anaheim, CA, USA: s.n., 1999.
32. Stähler, K., Selb, J., Candau, F. *Langmuir.* 1999, Bd. 15, S. 7565-7576.
33. Candau, F. *Macromol. Symp.* 2002, Bd. 179, S. 13-25.
34. Kotzev, A., Laschewsky, A., Rakotoaly, R.H. *Macromol. Chem. Phys.* 2001, Bd. 202, S. 3257-3267.
35. Kotzev, A., Laschewsky, A., Adriaensens, P., Gelan, J. *Macromolecules.* 2002, Bd. 35, 3, S. 1091-1101.
36. Kujawa, P., Goh, C.C.E., Calvet, D., Winnik, F.M. *Macromolecules.* 2001, Bd. 34, S. 6387-6395.
37. Torchilin, V.P. *CLMS, Cell. Mol. Life Sci.* 2004, Bd. 61, S. 2549-2559.
38. Amado, E., Kressler, J. *Soft Matter.* 2011, Bd. 7, S. 7144-7149.
39. Hillmyer, M.A., Lodge, T.P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2002, Bd. 40, S. 1-8.
40. Li, Z., Hillmyer, M.A., Lodge, T.P. *Macromolecules.* 2004, Bd. 37, S. 8933-8940.
41. Skrabania, K., Berlepsch, H.v., Böttcher, C., Laschewsky, A. *Macromolecules.* 2010, Bd. 43, S. 271-281.
42. Li, Z., Kesselman, E., Talmon, Y., Hillmyer, M.A., Lodge, T.P. *Science.* 2004, Bd. 306, S. 98-101.
43. Szczubialka, K., Moczek, L., Goliszek, A., Nowakowska, M., Kotzev, A., Laschewsky, A. *J. Fluorine Chem.* 2005, Bd. 126, S. 1409-1418.
44. Lodge, T.P., Rasdal, A., Li, Z., Hillmyer, M.A. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, Bd. 127, S. 17608-17609.
45. Marsat, J.-N., Heydenreich, M., Kleinpeter, E., Laschewsky, A., Berlepsch, H.v., Böttcher, C. *Macromolecules.* 2011, Bd. 44, S. 2092-2105.
46. Li, Z., Hillmyer, M.A., Lodge, T.P. *Langmuir.* 2006, Bd. 22, S. 9409-9417.
47. Thou, Z., Li, Z., Ren, Y., Hillmyer, M.A., Lodge, T.P. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, Bd. 125, S. 10182-10183.
48. Lodge, T.P., Hillmyer, M.A., Thou, Z., Talmon, Y. *Macromolecules.* 2004, Bd. 37, S. 6680-6682.

2. Theoretischer Teil

2.1 Methoden zur Synthese von amphiphilen Blockcopolymeren

Im Allgemeinen liegen den Polymerisationsmethoden für die Synthese von binären, ternären oder Multi-Blockcopolymeren verschiedene Reaktionsmechanismen zu Grunde. So können z.B. die α bzw. α,ω -Positionen einer Polymerkette des Polymers A aktiviert werden, um die Polymerisation von einem Monomer B zu starten. Anionische und kationische Makromoleküle oder Makroradikale eignen sich als Ausgangsverbindungen. Eine weitere Methode, bekannt als Kupplung telecheler Polymere, ist eine Reaktion zwischen an den Kettenenden befindlichen, funktionellen Gruppen verschiedener Polymere. Dabei entstehen kovalente Bindungen zwischen den verschiedenen Kettenenden.

Die Auswahl der geeigneten Methode hängt von folgenden Kriterien ab:

- der Struktur des Copolymers (Diblockcopolymere (AB), Triblockcopolymere (ABA, BAB bzw. ABC), Stern-Blockcopolymere (Miktoarm- bzw. Heteroarm-), Propf-Copolymere, usw.).
- der gewünschten Molmasse des Polymers.
- der anvisierten Polydispersität des gesamten Polymers, der Dispersität des jeweiligen Blocks und der Reinheit des Endprodukts. Je nach Anforderung ist die Toleranz für Verunreinigungen durch Homopolymere oder Diblockcopolymere in ternären Blockcopolymer-Systemen groß bis gar nicht vorhanden.
- der Kompatibilität der verschiedenen Monomere mit der Polymerisationsmethode. Wenn sich mehrere Monomere nur durch verschiedene Methoden den Anforderungen des Blockcopolymer-Systems entsprechend polymerisieren lassen, ist auch ein Wechsel der Methode bei der schrittweisen Polymerisation ein vielgenutzter Ansatz.

2.1.1 Kupplung telecheler Polymere

In der Literatur wurden zahlreiche Beispiele von Blockcopolymeren, dargestellt durch die Kupplung von Polymeren mit reaktiven Endgruppen, auch telechele Polymere genannt, veröffentlicht. Für diese Polymerisationstechnik werden i.d.R. Polymere mit Hydroxyl-, Carboxyl-, Amino-, Isocyanat-, Epoxid- oder Vinyl-Gruppen als Endgruppen verwendet. Man unterscheidet zwischen der direkten Kupplung zweier „lebender“ Polymere durch Kettenabbruch,^[1] Kupplung zweier Polymere durch difunktionale Kupplungsagenzien (z.B.: Divinylbenzol oder dihalogenierte Alkane wie Dibrombutan)^[2] oder die Reaktion zweier Polymere mit aufeinander abgestimmten reaktiven Endgruppen (z.B.: „Click“-Reaktionen wie die Thiol-En-Reaktion oder die Huisgen-Cycloaddition^[3]) (siehe auch McGrath et al.^[4]).

2.1.2 Kationische Polymerisation

Dreyfuss et al.^[5] und Higashimura et al.^[6] gehören zu den Pionieren, die Blockcopolymere mittels kationischer Polymerisation synthetisiert haben. Eine große Menge an Blockcopolymeren aus Monomeren mit elektronenschiebenden (+M-Effekt) Substituenten wie Styrol und seine Derivate, Isobutene und Vinylether konnten synthetisiert werden^[7-8]. Aufgrund der Instabilität der Ionen finden aber meistens Nebenreaktionen statt. Deswegen wird die kationische Polymerisation relativ selten angewandt.

Weberskirch et al.^[9-10] haben es anhand der ringöffnenden kationischen Polymerisation von 2-Oxazolinen geschafft, Polymere mit unsymmetrischen Endgruppen, die über triphile Eigenschaften verfügen, herzustellen (**Abbildung 2.1**).

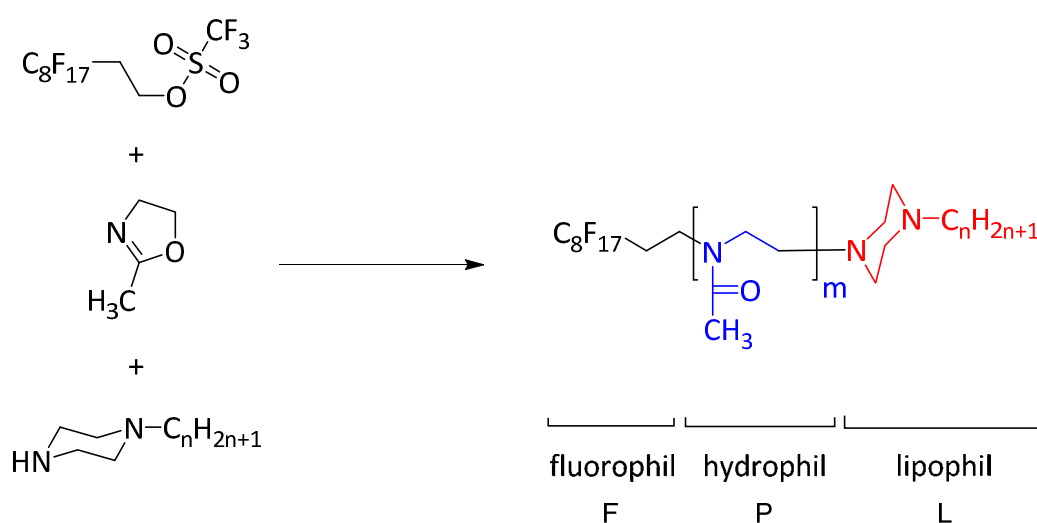


Abbildung 2.1: ABC-ähnliche Polymere aus telechelen Polymeren mit jeweils einer kovalent gebundenen Fluorkohlenstoff-Endgruppe F und einer kovalent gebundenen hydrophoben Kohlenwasserstoff-Endgruppe L mit variabler Länge (Variation von C_6 -Baustein bis C_{18} -Baustein möglich); $m = 25$ oder 50 .

Man synthetisierte amphiphile telechele Poly-(2-Methyl-2-oxazolin)^[10] mit hydrophoben kohlenwasserstoff- und fluorkohlenstoffhaltigen Endgruppen und untersuchte die Selbstorganisation in wässriger Lösung mittels statischer (SLS) und dynamischer Lichtstreuung (DLS). ^{19}F -NMR-Spektroskopie und die Untersuchung des Ham-Effekts^[11] mit Pyren als hydrophoben Gastmolekül dienten dazu, das Assoziationsverhalten der fluorkohlenstoffhaltigen Endgruppen an sich und deren Kompatibilität mit der kohlenwasserstoffhaltigen Endgruppe zu untersuchen.^[12]

2.1.3 Anionische Polymerisation

Für die Synthese von Blockcopolymeren ist die anionische Polymerisation die erste und bis heute eine der meist genutzten Methoden. Seit der Entwicklung der Methode durch Szwarc^[13] im Jahr 1956 wurden unterschiedliche Monomere wie Styrole, Diene, Methacrylate, Oxirane, Episulfide, Lactone und Siloxane für die Synthese von Blockcopolymeren mittels ionischer Polymerisation verwendet.^[14-15] Monomere sollten elektronenziehende Substituenten tragen. Industriell genutzte Blockcopolymere wie Polystyrol-Polydien oder Polypropylenoxid-Polyethylenoxid werden u.a. mit dieser Methode hergestellt.

ABA Strukturen können hergestellt werden, indem man anionische, difunktionale, organometallische Initiatoren verwendet oder AB Blockcopolymere mit geeigneten difunktionalen Reagenzien, wie Phosgen, Dihalogenide oder Ester kuppelt.^[16]

Durch Modifizierung von hydrophoben Blockcopolymeren wie z.B. Polymethylmethacrylat-*block*-Poly-*tert.*-butylacrylat (PMMA-*b*-PtBA) kann ein amphiphiles Blockcopolymer entstehen. Dies gelingt, indem man den PtBA-Block durch Eliminierung von Isobuten oder selektiver Hydrolyse in einen Poly-Acrylsäure (PAS)-Block umwandelt.

Ähnlich wie im Fall der kationischen Polymerisation ist die Zahl nutzbarer Monomere eingeschränkt. Problematisch sind die Polymerisationen von Monomeren, die Hydroxyl-, Mercapto-, Amino- oder Carbonyl-Gruppen enthalten, da dann Nebenreaktionen mit dem Initiator oder dem aktiven Kettenende auftreten können. Um diese Nebenreaktionen zu vermeiden, müssen Schutzgruppen wie z.B. Tetrahydropyranyl (THP) verwendet werden, die dann nach der Polymerisation entfernt werden^[17].

2.1.4 Radikalische Polymerisation (RP)

Die Initiation der RP erfolgt gewöhnlich über Starter (Initiatoren) wie Peroxide (z.B.: Benzoylperoxid) oder Azo-Verbindungen (z.B.: 2,2'-Azobis(2-butyronitril) (AIBN)). Für Block-Polyelektrolyte bieten sich radikalische Polymerisationstechniken an, da ionische Monomere nicht direkt durch kationische oder anionische Polymerisation polymerisiert werden können.^[18]

Gegenüber ionischen Polymerisationstechniken weisen RPs einige Vorteile wie z.B. die höhere Toleranz gegenüber Spurenverunreinigungen und funktionalen Gruppen auf. Mit der RP-Technik einhergehende Kettenabbruchreaktionen, d.h. Rekombination und Disproportionierung von Primär- sowie Makroradikalen, führen hingegen im Vergleich zu anionischen oder kationischen Polymerisationen zur erhöhten Polydispersitäten, d.h. die Molmassen der einzelnen Makromoleküle variieren merklich, so dass weniger definierte Strukturen von selbstorganisierten Blockcopolymeren in Block-selektiven Lösungsmitteln entstehen. Vor allem bedingen sie sehr spezielle Verfahren, um überhaupt erfolgreich Blockcopolymere über RP herstellen zu können, wie der Einsatz von Makroinitiatoren. Weiterer Nachteil ist, dass die Initiatoreffektivität mit zunehmender Molmasse des Makroinitiators abnimmt, da die Wahrscheinlichkeit für Rekombination von Primärradikalen durch verringerte Diffusionsgeschwindigkeit bei zunehmenden Polymerisationsgrad (sog. Käfig-Effekt) steigt.^[19-20] Damit ist diese Polymerisationstechnik für die Synthese von definierten Blockcopolymeren nicht geeignet.

2.1.5 Reversible Deaktivierungs-Radikalpolymerisationen (RDRP) [21]

2.1.5.1 Mechanismus der Reversiblen Deaktivierungs-Radikalpolymerisationen (RDRP)

Vom Mechanismus der Polymerisation aus gesehen kombinieren RDRPs (früher auch KRP = Kontrollierte Radikalische Polymerisation genannt) einige Eigenschaften der klassischen RP und der ionischen Polymerisationen. Ähnlich wie bei ionischen Polymerisationen erfolgt die Initiierung der meisten Polymerketten bei niedrigem Umsatz. Die Grundlage der RDRP ist ein Gleichgewicht zwischen aktiver und schlafender Spezies (**Abbildung 2.2**). [22-23]

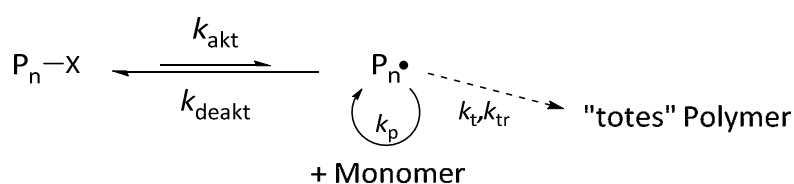


Abbildung 2.2: Konzept der KRP.

Nur ein Bruchteil der reaktiven Spezies liegt als freies Radikal vor. Das Wachstum der individuellen Polymerkette wird sehr verlangsamt. Auch wenn Terminierung wie bei echten lebenden Polymerisationen (\rightarrow aufgrund hoher Stabilität einiger Anionen sind Einzelfälle für die anionische Polymerisation bekannt) nicht verhindert werden kann, ist die Polymerisation insofern unter Kontrolle, da die relative Menge an „toten“ Polymerketten konstant unter 10% liegt.

Mit der RDRP-Technik kann ähnlich wie bei der RP eine große Anzahl an Monomeren polymerisiert werden. Zusätzlich weisen RDRPs Eigenschaften von lebenden Polymerisationen, wie (I) niedrige Dispersitäten, (II) definierte Endgruppen und (III) Molmassen, die nahezu den theoretischen Werten entsprechen, auf. Die drei am häufigsten in der Forschung genutzten RDRP-Techniken sind die Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP), [24-28] die Atom-Transfer Radikal Polymerisation (ATRP) [29-33] und Reversible Additions-/Fragmentierungs-Kettenübertragungspolymerisation (RAFT). [34-36] Im Folgenden soll näher auf die RAFT-Polymerisationstechnik eingegangen werden.

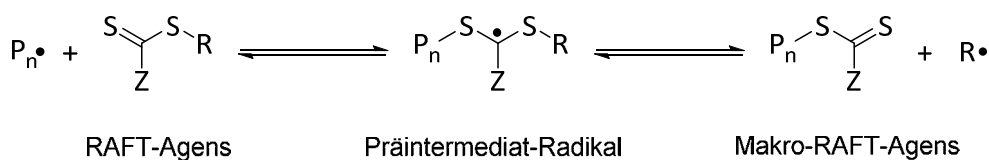
2.1.5.2 Reversible Additions-/Fragmentierungs-Kettenübertragungspolymerisation (RAFT) [34]

1998 wurde im CSIRO-Institut in Australien von Rizzardo et al. [37-41] die Reversible Additions-/ Fragmentierungs-Kettenübertragungspolymerisation (RAFT) erfunden. Im gleichen Zeitraum entwickelte die Firma Rhodia in Frankreich ein Polymerisationsverfahren mit dem Namen MADIX (engl.: *Macromolecular Design via the Interchange of Xanthates*), [42,43] dessen Mechanismus dem von RAFT entspricht. Im Gegensatz zu ATRP und NMP, die auf einen reversiblen Aktivierungs-/Deaktivierungs-Prozess aktiver Radikale beruhen, basiert RAFT auf einem degenerativen Kettentransfer-Mechanismus.

Die Kontrolle der Polymerisation erfolgt über Thiocarbonylthio-Verbindungen, den sog. RAFT-Agenzien. Je nach Strukturähnlichkeit mit dem Monomer werden unterschiedliche Strukturen für RAFT-Agenzien gewählt.^[44,35] So sind z.B. Dithiobenzoate besonders gut geeignet um Styrol-artige Monomere zu polymerisieren. Die C=S-Doppelbindung ist in diesen Verbindungen aktiviert und wird für den reversiblen Kettentransfer genutzt. Die am meisten genutzten RAFT-Agenzien sind wegen ihrer relativ einfachen Synthese und ihrer Eignung zur Polymerisation verschiedenster Typen von Monomeren Trithiocarbonat-Verbindungen.

Initiierung, Propagierung und Terminierung entsprechen den Polymerisationschritten der konventionellen radikalischen Polymerisation. Aufgrund der hohen Transferraten des RAFT-Agens gibt es beim Polymerisationsprozess ein Vorgleichgewicht, das dadurch gekennzeichnet ist, dass eine aus wenigen Monomeren bestehende Radikalspezies $P_n\bullet$ an der C=S-Doppelbindung eines RAFT-Agens addiert um ein Präintermediat-Radikal zu bilden. Als nächstes fragmentiert das Präintermediat-Radikal in eine Thiocarbonylthio-Verbindung [$P_nS(Z)C=S$], auch Makro-RAFT-Agens genannt, und ein freies Radikal $R\bullet$ zu bilden. Sowohl Addition als auch Fragmentierung sind reversibel, wobei sich das Gleichgewicht mit der Zeit in Richtung des freien Radikals $R\bullet$ verschiebt, weil es eine bessere Abgangsgruppe als eine Oligomer- bzw. Polymerkette ist. Die Fragmentierung des Präintermediat-Radikals erfolgt schneller als das Kettenwachstum. Nachdem ausschließlich Makro-RAFT-Agenzien als Makro-Initiatoren vorliegen, beginnt das Hauptgleichgewicht zwischen aktiver und schlafender Spezies. (**Abbildung 2.3**) Dies ermöglicht ein nahezu konzertiertes und gleichmäßiges Kettenwachstum, was wiederum zu einer engen Molmassenverteilung führt.

Vorgleichgewicht:



Hauptgleichgewicht:

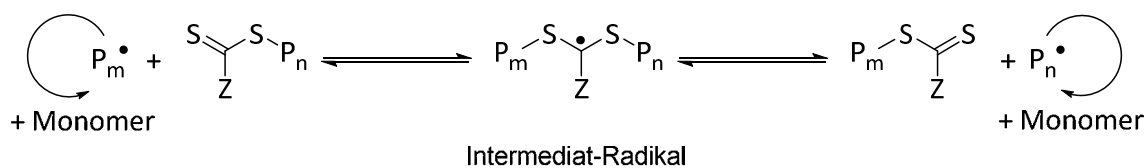


Abbildung 2.3: Schema des Vor- und Hauptgleichgewichts der RAFT-Polymerisation.

Da Aktivierung und Deaktivierung gleichzeitig geschehen, hat der „Persistent Radical Effect“ keinen Einfluss auf den RAFT-Prozess und die Kinetik entspricht der Kinetik der RP mit einer Reaktionskinetik pseudo-erster Ordnung.^[45]

Das RAFT-Agens enthält eine R- und eine Z-Gruppe, deren Modifizierung die Eigenschaften des durch das RAFT-Agens und die Polymerkette gebildeten Intermediat-Radikals stark beeinflussen. Publikationen mit einer Vielzahl an verschiedenen RAFT-Agens wurden bis heute veröffentlicht.^[45-54] Die R-Gruppe fungiert als Abgangsgruppe und muss daher im Vergleich zu anderen Endgruppen leicht homolytisch abspaltbar sein. Der Einfluss der R-Gruppe auf die Kettentransferaktivität des RAFT-Agens wurde anhand der Polymerisation von Methylmethacrylat mit verschiedenen Dithiobenzoaten untersucht.^[55] Das freigesetzte Radikal muss gleichzeitig relativ stabil sein und die Fähigkeit zum Initiieren einer Polymerisation haben. Der Typ und die Struktur der R-Gruppe haben großen Einfluss auf die Polymerisationskinetik und -kontrolle. Die Struktur der stabilisierenden Z-Gruppe beeinflusst die Lebenszeit des Intermediat-Radikals.^[56] Eine zu starke Stabilisierung ist unerwünscht, denn das verlangsamt die Fragmentierung und kann zu Retardierung führen^[40].

Die Anzahl der Polymerketten ist von der Menge an RAFT-Agens abhängig. Im idealen Fall wird beim RAFT-Prozess jedes Polymer durch eine R-Gruppe initiiert. Daraus resultiert, dass der Polymerisationsgrad vom Verhältnis Monomer zu RAFT-Agens abhängt. Das theoretische Zahlenmittel der Molmasse lässt sich wie folgt berechnen:

$$M_{n,theo} = \frac{[M]_0 \cdot M_{\text{Monomer}} \cdot U}{[RAFT]_0 + 2f_1[I]_0 \cdot (1 - e^{-k_{I-d}t})} + M_{\text{RAFT}} \quad (2.1)$$

$[M]_0$ ist die Anfangskonzentration des Monomers, M_{Monomer} ist das Molekulargewicht des Monomers, U ist der Umsatz, $[RAFT]_0$ ist die Anfangskonzentration des RAFT-Agens, f_1 ist die Initiatoreffektivität, $[I]_0$ ist die Anfangskonzentration des Initiators, k_{I-d} ist die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante des Initiators und M_{RAFT} ist das Molekulargewicht des RAFT-Agens. Da gewöhnlich gilt: $[RAFT]_0 \gg [I]_0$, ist die Initiierung der Polymerketten vernachlässigbar und Gleichung 2.1 vereinfacht sich entsprechend zu:

$$M_{n,theo} = \frac{[M]_0 \cdot M_{\text{Monomer}} \cdot U}{[RAFT]_0} + M_{\text{RAFT}} \quad (2.2)$$

Gegenwärtig gibt es nur eine geringe Anzahl an kommerziell erhältlichen RAFT-Agenzien. Die RAFT-Polymerisation ist die vielversprechendste Methode für die Synthese von linearen triphilen Blockcopolymeren, da sie wie keine andere Methode die Kontrolle über Molmasse, Architektur und Endgruppenfunktionalität verschiedenster Monomerklassen ermöglicht.

2.2 Amphiphile Blockcopolymere in Lösung

2.2.1 Selbstorganisation der Blockcopolymere

Da verschiedene Strukturen von Blockcopolymeren speziell durch RDRP-Techniken entsprechend der individuellen Anforderungen gezielt synthetisiert werden können, können mit Hilfe von ihnen systematische Studien bezüglich der verschiedenen Typen der Selbstorganisation angefertigt werden. Da die Mikrophasenseparation aufgrund der Wechselwirkung der Blöcke zueinander räumlich begrenzt ist, können die selbstorganisierten Strukturen nur in der Größenordnung des Streumassenradius R_G assoziieren^[57].

Jedes Makromolekül enthält mindestens zwei verschiedene, kovalent verbundene Blöcke, gebildet aus unterschiedlichen Monomeren, z.B. A und B, deren thermodynamische Inkompatibilität das System dazu bewegt, Strukturen mit minimalem Kontakt zwischen den unterschiedlichen Polymersegmenten der Monomere zu formen. Dies führt zu einem Verlust an konformativer Entropie, da die Polymerketten in den Domänen zum Zweck des Erhalts einer homogenen Segmentdichte verstreckt werden, was wiederum zu Entropie-elastischen Beiträgen der freien Energie führt. Die Lokalisierung der Verknüpfungspunkte der Blöcke entlang der Phasengrenzen führt zu einem zusätzlichen Entropieverlust. Das Zusammenspiel enthalpischer und entropischer Beiträge führt bei thermodynamischer Kontrolle unter Energieminimierung des Gesamt-Systems letztendlich zur Ausbildung der energetisch günstigsten Morphologie^[57].

Wenn Blockcopolymere in einem Polymersegment-selektiven Lösungsmittel gelöst werden, das für den anderen Block als Fällungsmittel wirkt, neigen sie dazu in mizellaren Aggregaten zu assoziieren. Damit entspricht die Selbstorganisation der von niedermolekularen Tensiden. Die Konzentration, bei dem mizellare Aggregate entstehen, die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC; engl.: *critical micellization concentration*),^[58,59] ist aber in der Regel um einige Größenordnungen kleiner als bei Tensiden, sofern überhaupt vorhanden („molekulare Mizelle“). Das ist u.a. ein Grund, dass amphiphilen Blockcopolymeren ein großes Anwendungspotential für „Drug Delivery“-Systeme nachgesagt wird^[60].

Mehrere theoretische und experimentelle Methoden wurden entwickelt, um Größe und Morphologie der selbstorganisierten Strukturen zu prognostizieren. Für die Vorhersage werden hauptsächlich Parameter wie der temperaturabhängige Flory-Huggins-Parameter χ , die Persistenzlänge l_{ps} , die Volumenfraktion V_A und der Polymerisationsgrad N_A des Blocks im Copolymer genutzt.^[61] Der Flory-Huggins-Parameter χ beschreibt die Wechselwirkung von Polymerketten mit Lösungsmittelmolekülen sowie Wechselwirkungen der Polymersegmente untereinander. Je größer χ , desto unverträglicher sind die Blöcke, d.h., desto größer ist ihr Bestreben, eine möglichst kleine gemeinsame Grenzfläche auszubilden. Der hierdurch entstehende Entropieverlust an den Phasengrenzen kann im Fall von hoher Werte N_x eines Blocks im Vergleich zu niedrigen N_A eher kompensiert werden. Deshalb stellt das Produkt $N_A \cdot \chi_{AB}$ ein Maß für die Mischbarkeit von Diblockcopolymeren dar.

Ist $N_A \cdot \chi_{AB} \ll 10$, liegt das System ungeordnet vor; andernfalls bildet sich eine geordnete Morphologie aus, wobei der kritische Wert für $N_A \cdot \chi_{AB}$ von der Zusammensetzung des Diblockcopolymeren sowie dem Verhältnis Copolymer / Lösungsmittel abhängt. Der Übergang zur geordneten Struktur wird als Ordnungs-Unordnungs-Übergang (ODT, engl.: *order-disorder transition*) bezeichnet.

Bei monodispersen Diblockcopolymeren wird die Phasenseparation in vier Bereiche eingeteilt. Bei niedrigen $N_A \cdot \chi_{AB}$ -Werten (1-10) liegt eine homogene Schmelze vor, bei $N_A \cdot \chi_{AB} = 10$ bis 20 folgt der Bereich der schwachen Entmischung (WSL; engl.: *weak segregation limit*), der durch einen breiten Übergang zwischen den Phasen charakterisiert ist, der mit steigenden $N_A \cdot \chi_{AB}$ -Werten immer weniger ausgeprägt ist. Es folgen die Bereiche der starken (SSL; engl.: *strong segregation limit*) und der superstarken (SSSL; engl.: *super-strong segregation limit*) Entmischung, in dem die Grenzen aus einzelnen kovalenten Bindungen zwischen zwei Blöcken bestehen.

(i) **Strukturaufklärung von Blockcopolymer-Mizellen**

Anfangs in den 1960er Jahren standen bei der Erforschung der Mizellbildung von Blockcopolymeren^[14, 62-66] die CMC und die damit zusammenhängenden Unimer-Mizellgleichgewichte im Mittelpunkt der Forschung. Das Interesse an der Größe und Struktur von Mizellen stieg in den letzten Jahren zunehmend mit der Entwicklung neuer Untersuchungsmethoden sowie der Nutzung von Mizellen im Bereich der Nanobiotechnologie.

Rheologische Eigenschaften mizellarer Blockcopolymerlösungen hängen vom Verhältnis von Aggregationszahl Z_{Agg} (Anzahl der Blockcopolymere pro Einheitsvolumen einer Mikrodomäne) und Mizelldurchmesser D_M ab. Die Mizellgröße von Blockcopolymeren lässt sich nicht direkt über den Polymerisationsgrad der Blockcopolymere steuern, da es keinen systematischen Zusammenhang zwischen Aggregationszahlen und Polymerisationsgrade gibt. Aus den bestehenden theoretischen Ansätzen ließ sich auf eine Skalenrelation der Art $Z \sim N_A^\alpha \cdot N_B^\beta$ für AB Diblockcopolymere schließen. Je nach thermodynamischem Bereich, d.h. je nach Stärke der Entmischung der Blöcke unter Reduzierung der Grenzflächen zueinander, variieren die Exponenten über einen weiten Bereich.

Die Mikrostrukturgröße R_{Mikro} , die einen durch Phasentrennung entstehenden Bereich beschreibt, hängt wegen der Raumerfüllung von der Aggregationszahl Z_{Agg} und dem Gesamtpolymerisationsgrad N_{AB} ab. In **Tabelle 2.1** sind die Zusammenhänge in Abhängigkeit vom Segregationsbereich dargestellt.

Tabelle 2.1: Abhängigkeit der Mikrostrukturgröße R_{Mikro} und der Aggregationszahl Z_{Agg} von dem Gesamtpolymerisationsgrad N_{AB} für $N_A \cdot \chi_{AB} \geq 10$.

Segregationsbereich	$N_A \cdot \chi_{AB}$	Mikrostrukturgröße R_{Mikro}	Aggregationszahl Z_{Agg}
WSL	≈ 10	$\sim N_{AB}^{1/2}$	$\sim N_{AB}^{1/2}$
SSL	$\gg 10$	$\sim N_{AB}^{1/3}$	$\sim N_{AB}$
SSSL	$\gg 100$	$\sim N_{AB}$	$\sim N_{AB}^2$

Für amphiphile Systeme gilt für die Aggregationszahl Z_{Agg} nach Zhulina und Birshtein^[67] :

$$Z_{\text{Agg},o} = 36 \cdot \pi \cdot \Delta_0^3, \quad (2.3)$$

$$\Delta_0 = \frac{v_0^{2/3}}{b^2}, \quad (2.4)$$

$$Z = Z_0 \cdot N_A^2 \cdot N_B^{-0,8}. \quad (2.5)$$

N_A ist der Polymerisationsgrad des unlöslichen Blocks, N_B ist der Polymerisationsgrad des löslichen Blocks, Z_0 ist einer dimensionslosen Konstante, v_0 ist das Monomervolumen, b ist die spezifische Dichte der beiden Blöcke zueinander für einem definiertem Raum und Δ_0 ist ein dimensionsloser intrinsischer Packungsparameter für ein gegebenes Blockcopolymer/Lösungsmittel-System. Für ein Blockcopolymer mit einem bestimmten Polymerisationsgrad N_B des löslichen Blocks ergibt sich ein Packungsparameter Δ :

$$\Delta = N_B^{-2\varepsilon} \cdot \Delta_0 = \frac{v_0^{2/3}}{b^2} = \frac{v}{a \cdot l_c} \quad (2.6)$$

Der Quotient $\frac{v}{a \cdot l_c}$ entspricht dem von Israelachvili^[68,69] für Tenside eingeführten Packungsparameter, wobei v das Volumen der hydrophoben Gruppe, a die optimale Grenzfläche zwischen hydrophober und hydrophiler Gruppe und l_c die kritische, hydrophobe Kettenlänge sind. Für Blockcopolymeren gilt $a = b^2$, $v = N_A \cdot v_0$ und $l_c = N_A \cdot v_0^{1/3}$ in direkter Analogie zu niedermolekularen Amphiphilen. **Abbildung 2.4** zeigt die Selbstorganisation von amphiphilen Diblockcopolymeren in Abhängigkeit vom Δ -Wert. Es entstehen je nach Δ -Wert sphärische Mizellen ($\Delta < 1/3$), zylindrische bzw. „wurm-ähnliche“ Mizellen ($1/3 < \Delta < 1/2$) oder Vesikel bzw. planare Doppelschichten ($1/2 < \Delta < 1$) Bei Werten von $\Delta > 1$ entstehen die entsprechend inversen Strukturen.^[16,70-76]

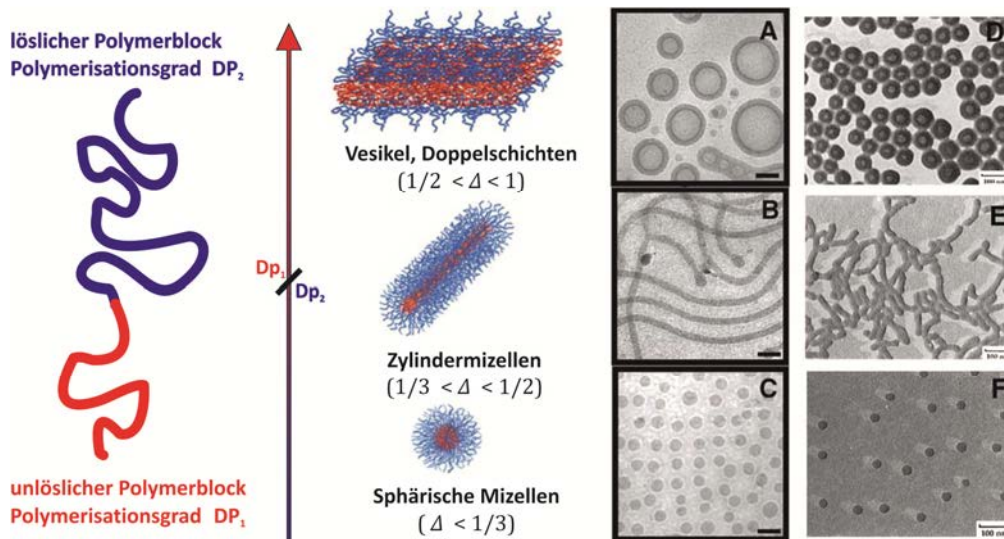


Abbildung 2.4: Links: Schematische Darstellung der Selbstorganisation von Diblockcopolymeren; Rechts: (A-C): *cryo*-TEM-Mikroaufnahmen von assoziierten Aggregaten von PB-*b*-PEO-Blockcopolymeren; (D-F): *cryo*-TEM-Mikroaufnahmen von assoziierten Aggregaten von PB-*b*-PAA-Blockcopolymeren. A und D zeigen Vesikel bzw. Polysome, B und E zeigen Zylindermizellen; C und F zeigen sphärische Mizellen.^[77]

Abhängig von den Eigenschaften der Amphiphile führt die Änderung der Temperatur auch zu einer Änderung von a_0 und l_c . Durch erhöhte Temperatur wächst gewöhnlich die Wahrscheinlichkeit von *trans-gauche*-Isomerisierungen des hydrophoben Polymersegments; damit reduziert sich l_c und der Δ -Wert steigt entsprechend. Aufgrund von Dehydratisierung bei erhöhter Temperatur schrumpfen viele nicht-ionische hydrophile Blöcke wie z.B. Polyethylenoxid (PEO)-Ketten, wohingegen bei hydrophileren Polymersegmenten wegen auf sterischer Effekte beruhender, intramolekularer Abstoßung der a_0 -Wert vergrößert wird.^[78] Generell werden daher Mizellare Strukturen von nicht-ionischen amphiphilen Blockcopolymeren mit zunehmender Temperatur größer.^[79,80]

Bei sphärischen Mizellen wird oft zwischen Stern-ähnlichen Mizellen mit $N_A < N_B$ und den „Kurzhaarigen“, den sog. „crew-cut“-Mizellen mit $N_A > N_B$ (**Abbildung 2.5**), unterschieden.

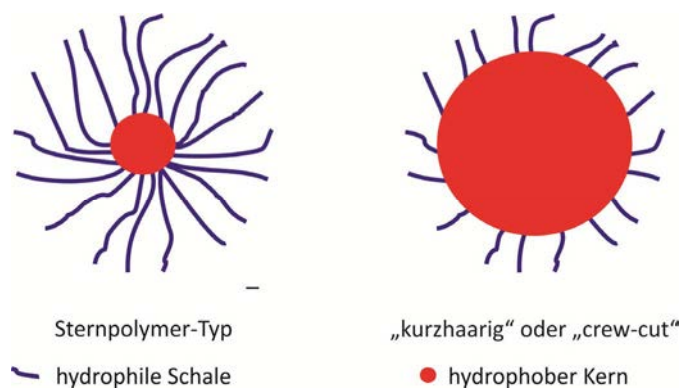


Abbildung 2.5: schematische Darstellung von sphärischen Mizellen: Stern-Typ und „crew-cut“.

Eine detaillierte Analyse der Struktur von Blockcopolymer-Mizellen ist bis heute eine Herausforderung. Die Synthese definierter Modell-Systeme, die Nutzung und Kombination mehrerer experimenteller Methoden und die Entwicklung optimierter Auswertverfahren ermöglichen die Charakterisierung.

Die Kenntnis der Aggregationsgesetze sollte es erlauben, die Größe und innere Struktur von Blockcopolymer-Mizellen über einen weiten Bereich zu variieren. De facto erfolgt die Aggregation von amphiphilen Blockcopolymeren in Wasser meist aber nicht unter thermodynamischer, sondern kinetischer Kontrolle.^[81-83]

Die Bestimmung integraler Strukturgrößen wie Trägheitsradius R_g oder hydrodynamischer Radius R_h gelingt mit klassischen polymeranalytischen Methoden wie der statistischen und dynamischen Lichtstreuung (SLS, DLS), Viskosimetrie oder analytischer Ultrazentrifugation (AUZ). Da das Verhältnis R_g / R_h das Dichteprofil sowie die Dynamik kolloidaler Teilchen beeinflusst, kann man damit erste Informationen über die innere Struktur erhalten. Zur genaueren Bestimmung der inneren Struktur von Blockcopolymer-Mizellen sind Röntgen- bzw. Neutronenkleinwinkelstreuung (SAXS, SANS) sowie abbildende Methoden wie die Elektronenmikroskopie geeignet.

Einfache Kern-Schale-Modelle wurden genutzt, um den Kernradius R_c oder den Mizellradius R_m aus R_g bzw. R_h zu bestimmen. Jedoch können bei der dynamischen Lichtstreuung Werte von R_h auftreten, die deutlich größer sind als R_m und daher unrealistisch erscheinen.^[84] Ein realistischeres Mizellmodell von Daoud und Cotton^[85] berücksichtigt, dass die Dichte der Mizellhülle zum Rand hin abnimmt. Für den Mizellradius R_m ergibt sich ein Skalenverhalten von $R_m \sim N_A^{4/25} \cdot N_B^{3/5}$.

Für „crew-cut“-Mizellen haben Zhulina und Birshtein^[67] festgestellt, dass die Abhängigkeit von N_B entfällt und $R_c \sim \gamma^{1/3} \cdot N_A^{2/3} \cdot l_c$ sowie $Z \sim \gamma \cdot N_A$ gilt, wobei γ die Grenzflächenspannung zwischen den Blöcken A und B ist. Die Skalierungstheorien sind lediglich für lange Polymerketten und gute Lösungsmittel geeignet und berücksichtigen nicht die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel. Daher ist es nötig, diese Modelle mit Hilfe der Molekularfeldtheorie^[86-89] oder Monte-Carlo-Simulationen^[90,91] zur Untersuchung molekularer Prozesse und anderen Simulationstechniken^[92] zu komplettieren.

Mizellen aus linearen ABC Blockcopolymeren mit zwei unverträglichen hydrophoben Blöcken bilden Kern-Schale-Korona-Mizellen^[93-96] oder die sog. Multikompartiment-Mizellen,^[97-99] die aufgrund der Unverträglichkeit der hydrophoben Blöcke einen in Kompartimente unterteilten Mizellkern haben. Darüber hinaus organisieren sich Sternpolymere wie Mikroarm-Terblockcopolymere in eine Vielzahl von Multikompartiment-Mizell-Morphologien (**Abbildung 2.6**). Im Fall von doppelt hydrophilen ABC Blockcopolymeren kann der unlösliche Block in der Mitte oder an einem Kettenende sein. Im letzteren Fall spricht man von nicht-zentrosymmetrischen Blockcopolymeren. In ihrem Fall können selbstorganisierte Strukturen mit heterogenen Koronen entstehen.^[100,101] Neben sphärischen Mizellen und Doppelschichtstrukturen werden von linearen ABC Blockcopolymeren auch helikale^[102,103] oder scheiben-ähnliche Morphologien^[77] beobachtet.

Auch wenn die Bildung von Blockcopolymer-Mizellen, wie ausgeführt, vielfach mit theoretischen Modellen untersucht wurde, muss betont werden, dass de facto die Selbstorganisation der Blockcopolymere unter kinetischer Kontrolle erfolgt. Das impliziert, dass die experimentellen Befunde u.U. stark von den theoretisch erwarteten Ergebnissen abweichen.

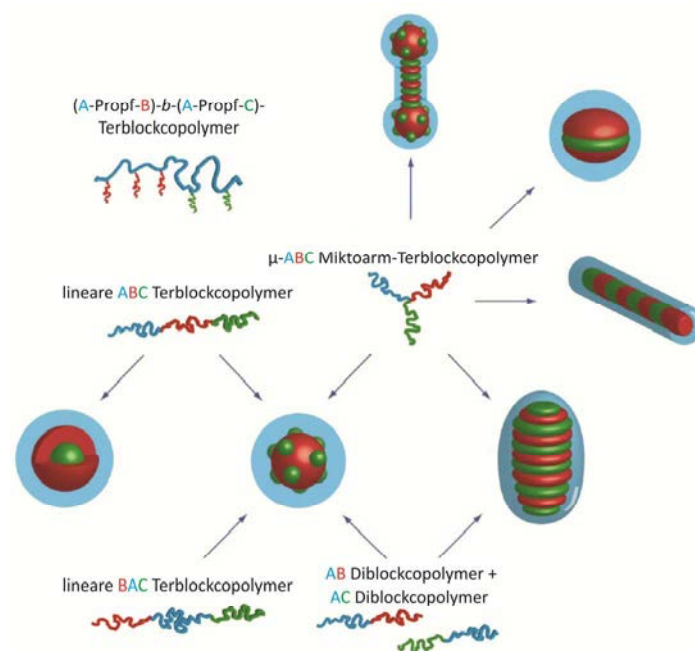


Abbildung 2.6: Molekulare Strategien für Multikompartiment-Mizellen und einige Beispiele für deren Morphologie.^[104]

(ii) **Präparation von mizellaren Aggregaten aus Blockcopolymeren**^[16]

Es können Löslichkeitsprobleme auftreten, wenn einzelne Blöcke einen weit über der Umgebungstemperatur liegenden Glasübergangspunkt T_g besitzen, da dann eine ausreichende Lösungsmitteldiffusion nicht gewährleistet ist. Eine Methode, um die Löslichkeit zu erhöhen, ist, dass man das Blockcopolymer zunächst in einem für alle Blöcke nicht-selektiven Lösungsmittel löst und anschließend graduell oder schlagartig ein selektives Lösungsmittel zugibt. Je nach Art des nicht-selektiven Lösungsmittels lässt sich dieses z.B. durch Verdampfen oder Dialyse wieder entfernen.

Die zweite Methode, die benutzt wird, ist das direkte Lösen im selektiven Lösungsmittel. Um die Löslichkeit zu erhöhen, werden die Polymerlösungen im Einzelfall durch Tempern,^[105] Ultraschall-Behandlung oder Rühren^[83] behandelt. Dadurch soll sich das thermodynamische Gleichgewicht in der Polymerlösung schneller einstellen. Eine Ultraschallbehandlung ist allerdings nicht empfehlenswert, da energiereiche Ultraschall-Wellen zum Abbau der Polymerketten führen können.

In diesem Zusammenhang ist es erforderlich zwischen mizellarer bzw. kolloidaler Lösungen im thermodynamischen Gleich- oder Ungleichgewicht zu unterscheiden.^[106] Blockcopolymerer, die einen Kernbildenden Block mit hoher Glasübergangstemperatur T_g haben wie Polystyrol (PS) ($T_g(\text{PS}) \sim 107^\circ\text{C}$)^[107] in PS-PEO-Blockcopolymeren, bilden sog. „eingefrorene“ (kinetisch gehinderte) Mizellen.^[14] Das bedeutet, dass aufgrund zu hoher Aktivierungsenergien ein Austausch von Blockcopolymeren zwischen Mizelle und Lösung nicht möglich ist. Ein thermodynamisches Gleichgewicht ist somit nicht direkt erreichbar.

Generell gilt der Weg der direkten Lösung im selektiven Lösungsmittel als weniger geeignet, da das selektive Lösungsmittel den unlöslichen Block auch stark aufquellen sollte, um dessen Wechselwirkungen mit der Lösungsumgebung exakt wiederzugeben, was jedoch durch den direkten Lösevorgang nicht möglich ist.^[105]

Für Block-Polyelektrolyte wird vorzugsweise die schrittweise Dialysetechnik von Tuzar und Kratochvil^[63] genutzt. Mizellen mit glasartigen, kinetisch gehemmten Mizellkernen können mit dieser Präparationstechnik bei bestimmten Temperaturen durch die Lösungsmittelzusammensetzung (\rightarrow erhöhte Grenzflächenspannung und daraus viel größer werdender Wechselwirkungsparameter χ) dennoch entstehen. Dies wiederum kann zu einer Vielzahl an verschiedenen selbstorganisierten Aggregaten in einer Polymerlösung führen. Diese selbstorganisierten Aggregate, die sich hinsichtlich Größe, Zusammensetzung und Aggregationszahl (die Anzahl der Polymere in einer Mizelle) unterscheiden, führen zu multimodalen Verteilungen bzgl. R_m oder R_h . Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass die Bildung übergroßer Assoziationskolloide verhindert wird. Vor allem ermöglicht sie die Mizellbildung von hoch asymmetrischen Copolymeren mit großen unlöslichen Block, wie bei „crew-cut“-Mizellen.^[71,108,109]

2.2.2 Stimuli-responsive amphiphile Blockcopolymer

Stimuli-responsive Polymere (SRP) können durch eine Reihe von Faktoren wie Temperatur, Feuchtigkeit, pH-Wert, der Intensität von Licht oder einem elektrischen bzw. magnetischen Feld beeinflusst werden.^[110,111]

Durch den externen Stimulus verändern dann diese Polymere wesentliche Eigenschaften; so kann sich die Konformation, die Farbe und die Transparenz des Polymers ändern bzw. es entstehen ganz neue Eigenschaften. So gibt es SRPs, die je nach externem Stimulus von hydrophil zu hydrophob, leitend zu nicht-leitend oder wasserdurchlässig zu wasserundurchlässig wechseln können. Geringe Änderungen in der Umgebung reichen aus, um größere Veränderungen in den Eigenschaften des Polymers zu induzieren.

SRPs werden für Produkte des täglichen Lebens gleichermaßen genutzt. Sie werden für die Herstellung von Hydrogelen, biologisch abbaubaren Verpackungen oder in der biomedizinischen Technik^[112-119] verwendet.

Die Hydrophilie von SRPs kann sowohl durch physikalische Stimuli (Temperatur, UV-Licht, Magnetfeld oder elektrisches Feld) oder chemisch (pH-Wertänderung, Redox-Reaktion, Änderung der Ionenstärke durch Ionenaustausch) variiert werden.^[120-122] Die Veränderung der Hydrophilie führt im Fall von amphiphilen Blockcopolymeren mit mindestens einem Stimuli-responsiven Block zu neuartigen selbstorganisierten Strukturen in Block-selektiven Lösungsmitteln, d.h. die Selbstorganisation wird vom externen Stimulus beeinflusst.

(i) Thermoresponsive Polymere

In der Wissenschaft wird seit längerem versucht, wasserlösliche thermoresponsive Polymere für die Wirkstofffreisetzung in der Biomedizin oder für die Herstellung intelligenter Materialien im Bereich Tissue Engineering, da die Adhesion von Zellen an Oberflächen stark von der Hydrophilie bzw. Hydrophobie der Oberfläche abhängt,^[123] nutzbar zu machen. Man unterscheidet zwei Typen thermoresponsiven Verhaltens bei Polymeren. Entweder ist das Polymer oberhalb einer bestimmten Temperatur löslich, d.h., das Polymer besitzt eine UCST^[124-126] (engl.: upper critical solution temperature), oder das Polymer ist unterhalb einer bestimmten Temperatur löslich, d.h., das Polymer besitzt eine LCST^[127,128] (engl.: lower critical solution temperature). Im Phasendiagramm von thermoresponsiven Polymeren tritt in diesen Fällen mindestens eine Mischungslücke auf. In wässriger Lösung kann gewöhnlich der Übergang im Bereich der LCST deutlich durch eine Eintrübung der Polymerlösung erkannt werden. Experimentell kann die Phasenseparation einfach durch Turbidimetrie untersucht werden. Es gibt keine Vorgehensweise zur Bestimmung des Trübungspunktes, die für alle Systeme gleichermaßen zweckmäßig ist. Die Temperatur, ab der die Trübung zu beobachten ist, wird als „cloud point“ CP bezeichnet. In **Abbildung 2.7** ist ein idealisiertes Phasendiagramm für die Komponenten A = Polymer und B = Lösungsmittel für den Fall $LCST > UCST$ unter Ausschluss metastabiler Bereiche dargestellt. Der Ein-Phasenbereich wird vom Zwei-Phasenbereich durch die Binodale getrennt. Bei der Temperatur T_1 liegen die Komponenten A und B z.B. in einem Mischungsverhältnis von cA_1 in homogener Phase vor. Wird die Temperatur auf T_2 erhöht, setzt Phasenseparation ein und eine zweite Phase der Zusammensetzung cA_2 ist im Begriff des Entstehens. Die beiden Phasen befinden sich in einem thermodynamischen Gleichgewicht miteinander. Das Temperaturintervall zwischen den Trübungspunkten in Kühl- und Heizphase wird Hysterese genannt und kann sowohl thermodynamische als auch kinetische Gründe haben.

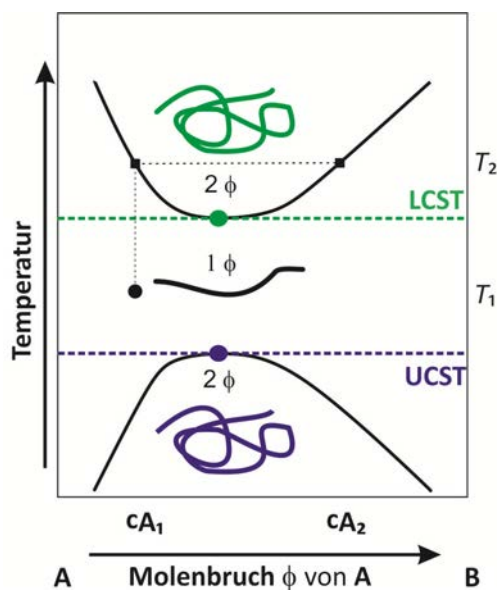


Abbildung 2.7: LCST- und UCST-Verhalten eines Polymeren; $LCST > UCST$; ϕ = Molenbruch. Polymere lösen sich in einem Lösungsmittel, wenn die Änderung der Gibbs-Energie ΔG_{mix} negativ ist.

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \cdot \Delta S_{\text{mix}}. \quad (2.7)$$

Die Flory-Huggins-Theorie liefert ein Modell für die phänomenologische Beschreibung der Polymer-Phasen-Diagramme. Es basiert auf einem Gittermodell, wobei jedes Segment des Gitters mit einer Komponente besetzt ist. Der resultierende Ausdruck für die Änderung der Gibbs-Energie basiert auf einem für Polymere angepassten Term für die ideale Mischungsentropie und einem Wechselwirkungsparameter χ , welcher die Summe aller Wechselwirkungen beschreibt.^[129]

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{RT} = \frac{\phi_A}{n_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{n_B} \ln \phi_B + \chi \phi_B \phi_A. \quad (2.8)$$

$$n = n_A + n_B \quad (2.9)$$

R entspricht der universellen Gaskonstante, T ist die absolute Temperatur, ϕ_A bzw. ϕ_B ist der Molenbruch des Polymeren und des Lösungsmittels, χ ist der Flory-Huggins-Parameter und n ist die Gesamtzahl an besetzbaren Gitterplätzen.

Der nicht-stabile Bereich wird des Weiteren in einen meta-stabilen und einen instabilen Bereich aufgeteilt. Als Spinodale bezeichnet man die Grenze zwischen diesen beiden Bereichen.

Für Polymerlösungen eines thermoresponsiven Homopolymers entspricht n_A annähernd dem Polymerisationsgrad DP_A und für das Lösungsmittel B gilt $n_B = 1$. Die Änderung des Flory-Huggins-Parameters χ in Abhängigkeit von der Temperatur ermöglicht die Phasenübergänge. Der Wechselwirkungsparameter enthält nicht nur enthalpische Elemente, sondern auch die nicht-ideale Mischungsentropie. Mit Hilfe dieser Theorie lassen sich aber keine eindeutigen Rückschlüsse auf die strukturellen und chemischen Ursachen von Mischungslücken schließen.

Thermoresponsive Polymere müssen aus hydrophilen und hydrophoben Segmenten aufgebaut sein, denn nur dadurch erhält man eine intermediäre Löslichkeit des Polymers. Die Phasenseparationstemperatur wird wesentlich durch das Gleichgewicht zwischen Polymersegment-Wasser-Wechselwirkungen und hydrophoben Segment-Segment-Wechselwirkungen bestimmt. So erhöht sich die LCST, wenn bestimmte Strukturen des Polymers die attraktiven Polymersegment-Wasser- oder die repulsiven Segment-Segment-Wechselwirkungen erhöhen und damit die Löslichkeit des Polymers verbessern.^[130-132]

Durch Wasserstoffbrückenbindung von Wasser mit hydrophilen Polymersegmenten ist die Löslichkeit bei niedrigen Temperaturen durch einen negativen Enthalpie-Term ΔH_{mix} kontrolliert. Der Entropie-Term ΔS_{mix} ist aufgrund der zunehmenden Ordnung durch die Wasserstoffbrückenbindung negativ. Bei höheren Temperaturen werden Wasserstoffbrücken geschwächt und der Einfluss der Entropie nimmt zu. Bei der Phasenseparationstemperatur kollabieren die vorher durch das Lösungsmittel gequollenen Knäuel der Polymere zu kompakten Globuli (*engl.: coil-to-globule transition*) unter Freisetzung von Wasser^[133,134] (**Abbildung 2.8**). UCST ist eine enthalpisch induzierte Entmischung und LCST eine entropisch induzierte Entmischung.



Abbildung 2.8: Schema für einen Phasenübergang am Beispiel des thermoresponsiven Homopolymers PMDEGA Poly(Methyl-di(ethylenglykol)acrylat).

Zusätzlich zur chemischen Struktur gibt es weitere Faktoren, die die Phasenseparation beeinflussen. Dazu gehören die Molmasse der Polymere, Polymerarchitektur, funktionelle Endgruppen, Konzentration der Polymerlösung und Art sowie Konzentration von zugegebenen Salzen.^[135-137]

Poly(*N*-Alkyl(meth)acrylamid)e gehören zu dem am meisten untersuchten Typ thermoresponsiver Homo- und Copolymere.^[127] Thermoresponsive Eigenschaften weisen u.a. Poly(*N,N'*-Diethylacrylamid) (PDEAM),^[138,139] Poly(*N*-Propylacrylamid) (PNPAM),^[140] Poly(*N*-Ethylacrylamid) (PNEAM),^[139,141] und Poly(*N*-Isopropylacrylamid), auch oft als PNIPAM^[142-148] bezeichnet, auf. Die Alkylgruppen am Amid-Stickstoff und in der Hauptkette sind die hydrophoben und die Amid-Gruppen die hydrophilen Segmente, die Wasserstoffbrücken bilden können.^[149] In **Abbildung 2.9** sind einige Strukturen von Poly(Acrylamid)en mit ihren zugehörigen LCST-Werten gezeigt.

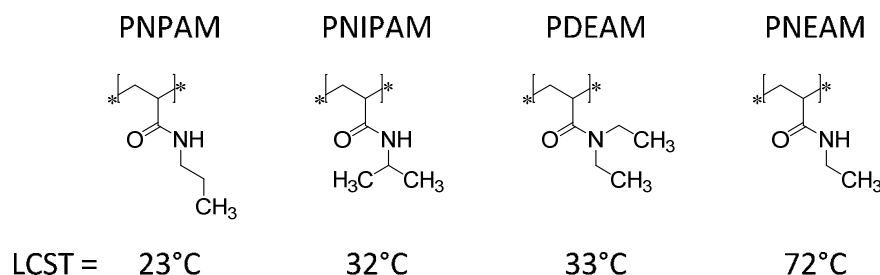


Abbildung 2.9: Strukturen und Literaturwerte für den LCST-Wert einiger Acrylamid-Homopolymere.^[138-148]

Eine weitere Klasse von thermoresponsiven Polymeren sind die bei Umgebungstemperatur gewöhnlich wasserlöslichen Polyethylenoxide PEO (bzw. PEG). Ihrer guten Biokompatibilität verdanken Sie ihre verbreitete Nutzung für biomedizinische Anwendungen.^[150,151] PEG-Polymere, die im industriellen Maßstab durch ringöffnende anionische Polymerisation hergestellt werden, wurden in den letzten Jahren vermehrt als telechele Polymere für die radikalische Polymerisation genutzt.^[152,153]

LCST-Werte können leicht durch Änderung weniger Strukturparameter modifiziert werden. So haben bei PEG-Polymeren die Art der Endgruppe und die Anzahl an Oligo-Ethylenoxid-Einheiten pro Monomer Einfluss auf den LCST-Wert.^[154] Der Einfluss der Struktur des Polymergerüsts ist daran zu erkennen, dass Polyacrylate im Vergleich zu ihren entsprechenden Methacrylat-Derivaten höhere LCST-Werte aufweisen, was mit ihrem im Vergleich höheren HLB-Wert (engl.: *hydrophilic-lipophilic balance*) korreliert.^[155,156]

(ii) **Thermoresponsive Blockcopolymere**

Die einfachsten thermoresponsiven Blockcopolymere sind Diblockcopolymere aus einem permanent hydrophilen oder hydrophoben Block und einem Block, der bei einer bestimmten Temperatur einen Phasenübergang von hydrophil zu hydrophob hat. So wurden Blockcopolymere von PNIPAM und Polydimethylacrylamid (PDMA) mittels wässriger RAFT-Polymerisation bei Raumtemperatur hergestellt^[47,97,157,158] und eine reversible Mizellbildung bei Erhöhung der Umgebungstemperatur über die LCST bzw. Erniedrigung der Umgebungstemperatur unter der LCST von PNIPAM nachgewiesen.^[159] Wird der relative Volumenanteil von PNIPAM größer, werden die mizellaren Aggregate oberhalb der LCST größer. Die mizellaren Aggregate sind stabil, auch wenn die Polymerlösungen bei 50°C für mehrere Tage getempert werden. Eine Vergrößerung der Überstrukturen ist auch bei der Erhöhung des relativen Volumenanteils von permanent hydrophoben Blöcken, wie am Beispiel von Poly(Butylacrylat)-haltigen Diblockcopolymeren gezeigt, zu erwarten.^[160] Dies lässt sich theoretisch mit der Aggregationszahl Z_{Agg} begründen.^[67]

Im Fall von zweifach oder dreifach stimuli-responsiven ABC Blockcopolymeren können diese je nach externem Stimulus unterschiedlich intra- oder intermediär aggregieren.^[161,162] Blockcopolymeren mit einem LCST- und einen UCST-Block werden als „schizophrene“ Blockcopolymeren bezeichnet.^[163-165] Des Weiteren gibt es thermoresponsive Triblockcopolymer-Systeme mit ABA oder BAB Strukturen. BAB Blockcopolymeren in wässriger Lösung mit B als permanenten, hydrophoben, kern-bildenden Block und A als thermoresponsiven LCST-Block bei $T \geq \text{LCST}$ bilden bevorzugt sphärische Mizellen. ABA Triblockcopolymeren bilden bei $T \geq \text{LCST}$ komplexere Strukturen wie z.B. die sog. „flower-like“ Mizellen, aus. Je nach relativer Länge von A sollten laut theoretischer Betrachtung seitens Tirell et al.^[166] „flower-like“ Mizellen oder eine Mischform aus „flower-like“ Mizellen und verknüpften, sternenförmigen Mizellen entstehen.^[167,168]

2.2.3 Amphiphile Block-Polyelektrolyte

Amphiphile Block-Polyelektrolyte verbinden die Eigenschaften von Polyelektrolyten, Blockcopolymeren und Tensiden. Ihre Selbstorganisation in wässriger Lösung kann durch externe Stimuli wie die Änderung von pH-Wert, Temperatur oder Salzgehalt variiert werden. Die gemäß dem Packungsparameter Δ auftretenden selbstorganisierten Strukturen (**Kap. 2.1**) in für ein Polymersegment selektiven Lösungsmitteln sind für nicht-ionische sowie amphiphile Block-Polyelektrolyte gültig.

(i) Amphiphile Diblock-Polyelektrolyte

Pionierarbeit bei der systematischen Untersuchung der Mizellbildung von Diblock-Polyelektrolyten lieferten Selb et al.^[169] Eher unerwartet, ließen sich diese Polymere wegen des kern-bildenden hydrophoben Blocks nur selten direkt in Wasser lösen.^[169,170] Ursache dafür ist, dass in der Regel relativ viel thermische Energie für den endothermen Lösungsvorgang des hydrophoben Block benötigt wird. Bei sehr kurzer Blocklänge des hydrophoben Blocks^[171,172] oder der Verwendung von Polymeren mit niedriger Glasübergangstemperatur T_g kann der Diblock-Polyelektrolyt direkt gelöst werden. Verwendung eines unselektiven Kosolvenz, das schrittweise gegen dest. Wasser ausgetauscht wird, ermöglicht das Lösen von diesen Polymeren mit HLB-Werten > 8 .^[173] Die Anwendung der schrittweisen Dialysetechnik verhindert nicht die Entstehung sog. „eingefrorener Mizellen“, wenn Polymersegmente ihre Glasübergangstemperaturen T_g oberhalb der Lösungstemperatur haben.^[174]

Die Zugabe von Salzen führt zur Abschirmung elektrostatischer Wechselwirkungen und beeinflusst damit die Konformation und die Wechselwirkung der Polymerketten untereinander.^[175] Wenn Polymerketten eng nebeneinander auf einer Schicht, wie der Grenzfläche zwischen Mizellkern und Mizellschale, angebunden sind, spricht man von „Polymerbürsten“. Anhand von Modellen der Molekularfeldtheorie (engl.: mean field theory)^[176-178] und der Skalentheorie^[179,180] lässt sich zeigen, wie die Schichtdicke von Polymerbürsten D_{Schale} in Abhängigkeit der zugefügten Salzkonzentration C_{Salz} und der Pflöpfungsdichte b variiert. Polymerbürsten entstehen, wenn u.a. C_{Salz} größer ist als die Konzentration der Gegenionen der Polymerketten. Im umgekehrten Fall handelt es sich um „osmotische“ Polymerbürsten, deren Gegenion-Dissoziation aufgrund des osmotischen Drucks zu einer starken Streckung der polyelektrolytischen Polymerketten führt.^[181,182]

Wenn die Grenze von „osmotischen“ zu „nicht-osmotischen“ Polymerbürsten überschritten wird, verringert sich D_{Schale} mit zunehmender C_{Salz} entsprechend der Skalentheorie wie folgt: $D \sim C_{\text{Salz}}^{-1/3}$. Guenoun et al.^[183] konnten diese Gesetzmäßigkeit am Beispiel einer wässrigen Poly(*tert.*-Butylstyrol)-*block*-Poly(Natriumstyrolsulfonat)-Lösung mittels Röntgenreflektometrie bestätigen, wenn $C_{\text{Salz}} \geq 0,2$ mol/L ist. Im Fall von „nicht-osmotischen“ Polymerbürsten ist die Gesetzmäßigkeit nicht mehr gegeben und es wurde eine deutlich geringere Abnahme von D_{Schale} festgestellt.

In **Abbildung 2.10** sind *cryo*-TEM-Aufnahmen von einem Diblock-Polyelektrolyten bei unterschiedlichen Konzentrationen an zugegebenem Salz in wässriger Lösung zu sehen. Bei $C_{\text{Salz}} = 3,0$ mol/L kommt es zu einer Inversion des Kontrastes, weil die Elektronendichte in der umgebenden Lösung höher ist als in den Mizellaren Strukturen. Der Mizellkern erscheint hell, wohingegen die Schale durch die hohe Konzentration von Gegenionen dunkel erscheint. Mit Hilfe von *cryo*-TEM oder SANS lassen sich der Mizellradius R_m und der Radius des Mizellen R_c bestimmen. Mit ihnen kann man dann die spezifische Pflropfdichte b der Blöcke für einen definierten Raum bestimmen, die analog zu D_{Schale} mit zunehmender C_{Salz} abnimmt. Bei sphärischen Mizellen handelt es sich beim definierten Raum näherungsweise um einen Kugelausschnitt.

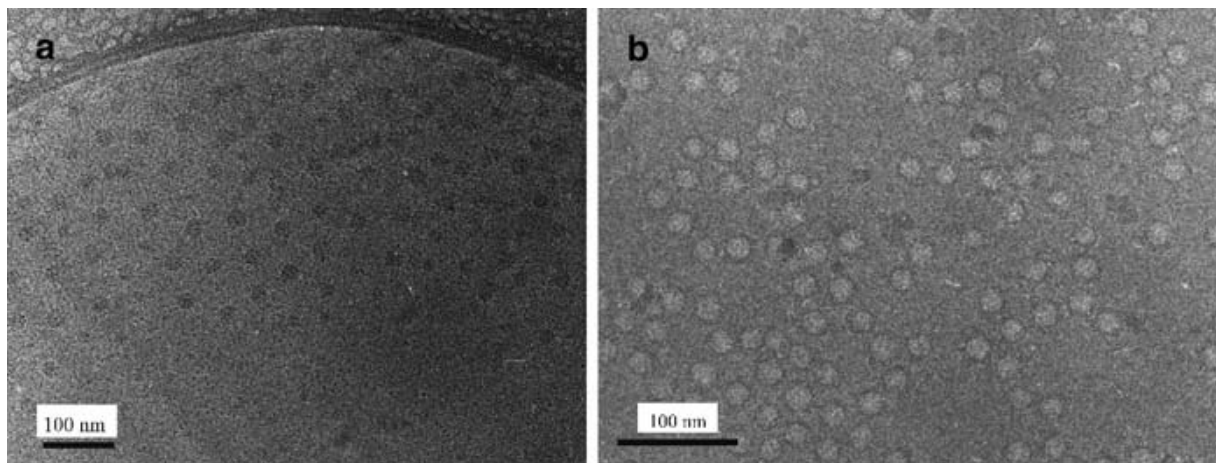


Abbildung 2.10: *cryo*-TEM-Mikroaufnahmen eines Diblock-Polyelektrolyten (PEE-PSSH) bei einer NaCl-Konzentration von a) 0,003 mol/L und b) 3,0 mol/L; Maßstabsskala = 100 nm.^[184]

Bei unselektiven Lösungsmitteln kann es zur Phasenseparation in der Mizellschale bzw. -korona kommen.^[185] Ursache für die Phasenseparation ist, dass das hydrophobe Polymerrückgrat des Polyelektrolyts wegen der Lösungsmittleigenschaften nicht aufquillt. Dieses Phänomen ist hauptsächlich bei sphärischen Mizellen zu beobachten. Nach der *n*-Cluster-Theorie von de Gennes resultiert die Phasenseparation durch elektrostatische Wechselwirkungen und hydrophob-hydrophob-Wechselwirkungen zwischen Mizellkern und hydrophobem Polymerrückgrat des Polyelektrolyts. Ein detailliertes Dichteprofil von polyelektrolytischen Blockcopolymeren erhält man, indem man die Messtechniken SLS, DLS, SANS und *cryo*-TEM miteinander kombiniert.

(ii) Amphiphile Terblock-Polyelektrolyte

Im Gegensatz zu Diblock-Polyelektrolyten gibt es erst wenige Forschungsergebnisse für die ternären Pendanten. Das Interesse an Blockcopolymerstrukturen mit einem löslichen, einem unlöslichen und einem Polyelektrolyt-Block wächst, da man hofft, durch Variation der Blocksequenzen und der relativen Blocklängen selbstorganisierte Aggregate mit unbekanntem Überstrukturen und Eigenschaften zu erhalten.

Kříž et al.^[186] konnten Kern-Schale-Korona-Mizellen von Poly(2-Ethylhexylacrylat)-*block*-poly(Methylmethacrylat)-*block*-poly(Acrylsäure) mit Polymerendblock Poly(Acrylsäure) (PAS) als Hauptkomponente nachweisen. Die Präparation der Mizellen erfolgte nach der Dialyse-Methode von Tuzar und Kratochvíl.^[63] Zu dem verwendeten organischen Lösungsmittel (Dioxan, THF oder DMF), in dem das Polymer zunächst rückstandslos gelöst wurde, gab man bei diesem Verfahren kontinuierlich Wasser hinzu. Die dabei entstehenden Lösungsmittelgemische beeinflussen die Struktur der selbstorganisierten Aggregate; es handelt sich dabei um Morphologien, die nicht im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Durch Postpolymerisationsreaktionen wie z.B. die Entschützung von Poly(2-[(Trimethylsilyloxy)ethyl]methacrylat) haben Ishizone et al.^[187] gezeigt, wie alternativ ABC Terblock-Polyelektrolyte hergestellt werden können.

Gohy et al.^[188] untersuchten die mizellaren Aggregate von Poly(Styrol)-*block*-poly(2-Vinylpyridin)-*block*-poly(Ethylenoxid) (PS-*b*-P2VP-*b*-PEO) Blockcopolymeren in wässriger Lösung mittels DLS und *cryo*-TEM. Es wurden sphärische Mizellen mit PS-Mizellkern, P2VP-Schale und PEO-Korona beobachtet (**Abbildung 2.11**). Die Größen von Kern, Schale und Korona hängen neben der Länge der Blöcke auch von der jeweiligen Blocksequenz ab. Die sphärischen Mizellen werden bei einem pH-Wert < 5 größer, da der P2VP-Block protoniert wird. Die Vergrößerung der Mizelle ist reversibel, solange der PEO-Block eine gewisse Größe nicht überschreitet. Solubilisierungsexperimente mit Gold-Nanopartikeln als Solubilisate, die sich in den P2VP-Segmenten anlagern, zeigen das Potential dieses Blockcopolymer-Systems als „drug delivery“-System.^[189]

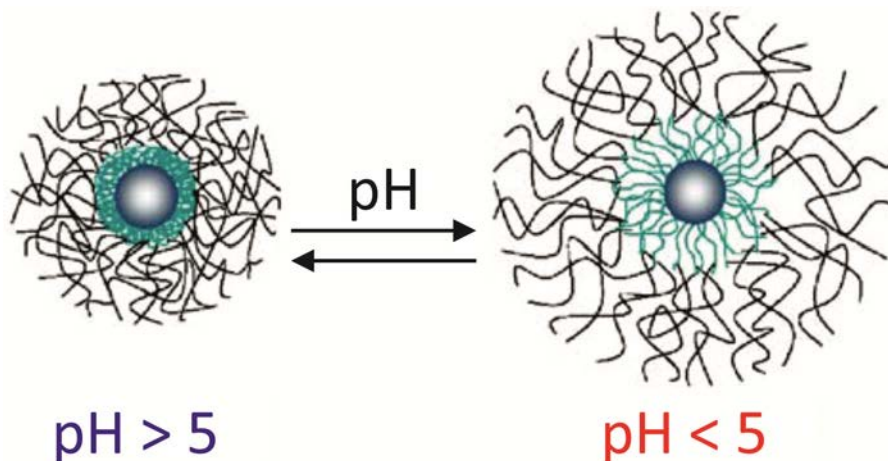


Abbildung 2.11: Einfluss des pH-Effekts auf die Größe von Mizellen; (PS = Kern, P2VP = Schale bzw. innere Polymerketten (hellblau), PEO = Korona bzw. äußere Polymerketten (schwarz)).^[188]

Ein weiterer vielversprechender Typ von Terblock-Polyelektrolyt-Systemen sind amphiphile Blockcoampholyte mit einem hydrophoben Block und zwei Polyelektrolyt-Blöcken mit gegensätzlicher Ladung.

2.2.3.1 *Kontrollen der Hydrophobie von Block-Polyelektrolyten* - die Hofmeister-Reihe -^[190]

Das **Kapitel 4** beschäftigt sich mit ternären $AB_{x/y/z}$ Block-Polyelektrolyten und deren Selbstorganisation in wässriger Lösung. I steht in diesem Fall für den Polyelektrolyt-Block, A für einen permanent hydrophilen und B für einen permanent hydrophoben Block. Die Indizes x, y und z stellen verschiedene Gegenionen dar, deren Auswahl sich u.a. nach der lyotropen Reihe, auch Hofmeister-Reihe genannt, richtet.

Die nach Franz Hofmeister^[190] benannte Reihe stellt eine praktische Klassifikation von Anionen und Kationen für die präparative, Bio- oder Polymerchemie dar. Die Ionen werden in eine Reihenfolge, nach ihrer Fähigkeit Proteine „ein- bzw. auszusalzen“, angeordnet.

Für die Löslichkeit von Proteinen in Anwesenheit Anionen bzw. Kationen stellte Hofmeister folgende Reihenfolgen fest:

Anionen: $F^- \approx SO_4^{2-} > HPO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > Br^- > ClO_3^- > I^- > ClO_4^-$.

Kationen: $NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$.

Der Effekt ist für Anionen stärker ausgeprägt als für Kationen. Links stehen die sog. kosmotropen Ionen, die als Fällungsmittel für Proteine agieren. Sie fördern durch hydrophobe Wechselwirkungen die Proteinaggregation, was zum „Aussalzen“ von Proteinen aus der Lösung führt. Die thixotrope Wirkung der oben genannten Ionen nimmt von links nach rechts zu. Sog. chaotrope Ionen vermindern hydrophobe Wechselwirkungen;^[191] dies führt zur Denaturierung von Proteinen. Durch die Gegenwart chaotroper Ionen können sich hydrophobe Moleküle besser in Wasser lösen (\rightarrow „Einsalzen“).

Theoretisch ist die Hofmeister-Reihe noch nicht vollständig verstanden; die wesentlichen Effekte beruhen auf einem sehr komplexen Zusammenspiel von Wechselwirkungen zwischen den Ionen, dem Lösungsmittel Wasser und den gelösten organischen Molekülen.^[192-194,174] Experimentell wurde auch gefunden, dass die Hofmeister-Reihe nicht nur bei in Wasser gelösten Makromolekülen gültig ist, sondern auch bei kleinen unpolaren Teilchen oder Molekülgruppen die Ionenwirkung auf hydrophobe Effekte beschreibt.^[195]

Für die ternären Block-Polyelektrolyte wurden in dieser Arbeit relativ chaotrope Kationen als Gegenion des polyanionischen Blocks verwendet (**Abbildung 2.12**). An den Gegenionen sind relativ hydrophobe, alkalische bzw. aromatische Gruppen substituiert, um die Hydrophobie der Gegenionen zu erhöhen.

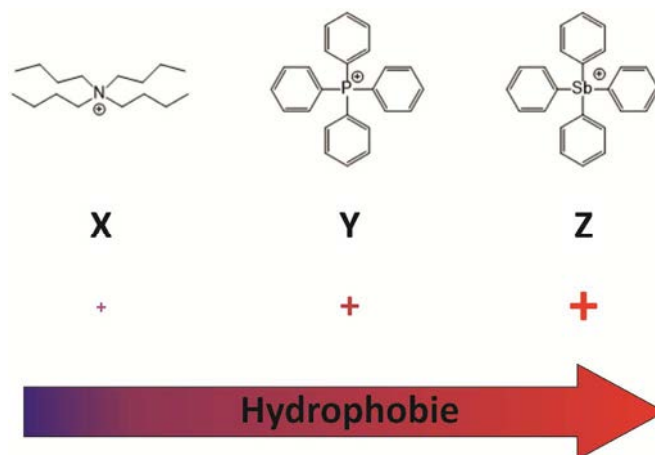


Abbildung 2.12: Reihenfolge der Hydrophobie der kationischen Gegenionen; X = Tetrabutylammonium-Kation, Y = Tetraphenylphosphonium-Kation, Z = Tetraphenylstibonium-Kation.

Es wurden von links nach rechts immer höhere Homologe der Elemente der 5. Hauptgruppe ($\text{N} < \text{P} < \text{Sb}$) verwendet. Durch das Tetraphenylphosphonium- und dem Tetraphenylstibonium-Gegenion soll jeweils ein deutlich erkennbarer Röntgenkontrast generiert werden, der eine Identifizierung der einzelnen Polymerdomänen in den selbstorganisierten Aggregaten mittels *cryo*-TEM-Aufnahmen ermöglicht. Im **Kapitel 4.2.2.1** ist anhand von einem NMR-Spektrum gezeigt, welche Vorteile aromatisch-substituierte Kationen für die Charakterisierung der Struktur der Block-Polyelektrolyte^[196-198] im Allgemeinen und speziell für die Umsatzkontrolle beim Ionenaustausch bieten.

Ohno et al.^[199,200] haben die hohe Hydrophobie von Tetraalkylphosphonium-Kationen mit Alkyl-Gruppen mit 3 - 5 CH_2 -Gruppen genutzt, um stimuli-sensitive Polyelektrolyte mit LCST-Verhalten in wässrigem Medium herzustellen. Sie stellten Homopolymere u.a. aus Trisbutylhexylphosphonium-3-sulfopropylmethacrylat mittels radikalischer Polymerisation her. Beim Erhitzen der 20 wt% Polymerlösung auf 45°C ist ein reversibler Sol-Gel-Übergang zu beobachten (**Abbildung 2.13**).



Abbildung 2.13: Oben: freie radikalische Polymerisation von Trisbutylhexylphosphonium-3-sulfopropylmethacrylat. Unten: reversibler Flüssigkeit-Gel-Übergang beim Erhitzen einer wässrigen 20 wt% Polymerlösung.^[199]

2.3 Solubilisierungsexperimente mit amphiphilen Blockcopolymeren^[201-205]

Erste theoretische Modelle für die Solubilisierung in mizellaren Aggregaten (z.B. sphärische Mizellen^[206]) gibt es seit Ende der 1980er Jahre. Der Vorgang der Solubilisierung ist definiert als die Präparation von thermodynamisch stabilen, isotropen Lösungen von Substanzen, die nicht oder nur geringfügig löslich im vorgegebenen Lösungsmittel sind.

Seit den 1970er Jahren entwickelte sich ein großes Interesse an amphiphilen Blockcopolymeren und ihrer Anwendung in Solubilisierungsexperimenten. Die Biokompatibilität, die Solubilisierungskapazität amphiphiler Blockcopolymer-Mizellen für bestimmte hydrophobe Substanzen (→ Wirkstoff) sowie die Wiederfreisetzung dieser Substanzen (Wirkstoff-Freisetzung; engl.: drug release) sind die wesentlichen Faktoren, die bei der Synthese der amphiphilen Blockcopolymeren zu beachten sind.

Häufig wird PEO^[206-210] als hydrophiler Block wegen seiner Eigenschaften wie hoher Wasserlöslichkeit, geringer Zytotoxizität, hoher Flexibilität der Polymerkette, verwendet. Des Weiteren weisen PEO-Ketten hohe Permeabilität für viele bioaktive Wirkstoffträger auf. Als hydrophober Block werden u.a. auch bioabbaubare Polymere wie Poly(ϵ -Caprolacton)^[211-212] oder Poly(δ -Valerolacton)^[212] verwendet.

Die kontrollierte Freisetzung von hydrophoben Substanzen bzw. Wirkstoffen lässt sich durch die Verwendung von stimuli-responsiven, insbesondere pH- und thermoresponsive Polymersegmenten erreichen. Die durch biologische Abbaubarkeit einiger Polymersegmente möglicherweise entstehende Freisetzung von Substanzen bzw. Wirkstoffen kann nicht kontrolliert werden.^[213]

Nach Kabanov et al.^[201] unterscheidet man zwischen drei Haupttypen für Wirkstoffträger-Systeme aus Blockcopolymermizellen:

1. der Wirkstoff ist kovalent an einem hydrophoben Segment des Blockcopolymeren gebunden;^[214,215]
2. der Wirkstoff ist nicht kovalent gebunden und befindet sich im Polymersegment lokalisiert, indem er sich am besten löst (→ mizellare „Mikro-Container“);^[210,216-219]
3. der Wirkstoff komplexiert mit dem kationischen oder anionischen Segment eines Blockcopolymeren bzw. eines Block-Ionomer-Komplexes (z.B. ein Komplex, der aus einem Propylcopolymer bestehend aus Poly(Ethylenoxid) und Poly(Propylenoxid) (→ *Pluronic*®) und Poly(Acrylsäure) zusammengesetzt ist).^[220]

Ringsdorf et al.^[214] haben als erstes den Typ 1 untersucht. Sie nahmen den Wirkstoffträger Cyclophosphamid und banden ihn kovalent an den Poly-(L-Lysin)-Block eines Poly(Ethylenoxid)-*block*-Poly-(L-Lysin)-Diblockcopolymeren. Der modifizierte Poly-(L-Lysin)-Block bildete nun den hydrophoben Mizellkern und der PEO-Block die hydrophile Hülle. Dieser Ansatz ist jedoch limitiert, da für eine wirkungsvolle und kontrollierte Freisetzung einer bestimmten hydrophoben Substanz bzw. Wirkstoffträgers eine spezifische Struktur des Blockcopolymeren mit entsprechend geeigneten funktionellen Gruppen, Kavitäten und spaltbaren Bindungen benötigt wird.

Mizellare „Mikro-Container“ müssen hingegen nicht wirkstoffspezifisch sein und können zusätzlich stimuli-responsive Segmente beinhalten. Sie werden daher bevorzugt für die Untersuchung der Aufnahme und Freisetzung von Wirkstoffen verwendet.^[203,221]

Im Gegensatz zu hydrophoben bioaktiven Substanzen werden als Träger-Systeme für hydrophile Wirkstoffe (z.B. zur Freisetzung auf der Haut) Polysome bzw. Vesikel verwendet.^[222]

Für die genaue Untersuchung und den quantitativen Nachweis der Aufnahme und Freisetzung von Wirkstoffen ist es notwendig, dass sich in der kolloidalen Lösung keine hydrophoben bzw. hydrophilen Verunreinigungen befinden. Zu den Verunreinigungen gehören auch Spuren von Initiator, Homopolymer- oder Blockcopolymer-Vorstufen.

(i) Die räumliche Verteilung von Solubilisaten in wässriger mizellarer Lösung

In mizellaren Systemen mit Solubilisaten gibt es einen dynamischen Austausch zwischen den Molekülen des Solubilisats in der Mizelle und den Solubilisatmolekülen, die sich außerhalb der Mizelle in der Lösung befinden. Das gilt sowohl für Tenside wie für amphiphile Blockcopolymere. Oberhalb der CMC steigt aufgrund der Mizellisierung die Löslichkeit des Solubilisats linear mit der Konzentration des amphiphilen Blockcopolymer bzw. des Tensides an.

In den folgenden Gleichungen wird sich auf amphiphile Blockcopolymere bezogen. Die Gleichungen sind auch für Tenside gültig. Für die Standard-Gibbsernergie der Solubilisierung ΔG_S^0 gilt folgendes:

$$\Delta G_S^0 = -R \cdot T \cdot \ln P. \quad (2.10)$$

R ist hier die universelle Gaskonstante, T ist die absolute Temperatur und P ist Verteilungskoeffizient zwischen Mizelle und wässriger Phase.

Zur quantitativen Beschreibung der Solubilisierung eines Moleküls in mizellarer Lösung eines amphiphilen Blockcopolymer werden hauptsächlich zwei Parameter benötigt: die molare Solubilisierungskapazität Ω und den Mizell-Wasser-Verteilungskoeffizient P . Der Wert der Solubilisierungskapazität Ω , also die Konzentration des Solubilisats in den mizellaren Aggregaten, wird durch verschiedene Faktoren wie die Kompatibilität zwischen Solubilisat und ihrer direkten Umgebung, die Oberflächenspannung zwischen Solubilisat und Wasser, das molare Volumen des Solubilisats sowie Strukturparametern des Blockcopolymer (Volumenverhältnisse von hydrophilen zum hydrophoben Polymersegment, Molmasse, Architektur, etc.) oder externe Stimuli (siehe **Kapitel 2.2.2**) beeinflusst. Definiert ist die Solubilisierungskapazität Ω als die Stoffmenge eines Solubilisats, die von 1 M der Blockcopolymermizellen aufgenommen werden kann.

$$\Omega = \frac{(S_{\text{tot}} - S_W)}{(C_{\text{BCoP}} - \text{CMC})}. \quad (2.11)$$

S_{tot} entspricht der gesamten Solubilisat-Löslichkeit, S_W ist die Solubilisat-Löslichkeit in Wasser und C_{BCoP} ist die molare Konzentration des amphiphilen Blockcopolymer in Lösung. Weit oberhalb der CMC vereinfacht sich die **Gleichung 2.9** und entspricht ungefähr dem Verhältnis der Solubilisatkonzentration C_S in der Mizelle zu der Konzentration der Blockcopolymermizellen C_{BCoP} .

Für den Mizell-Wasser-Verteilungskoeffizient P gilt:

$$P = \frac{(S_{\text{tot}} - S_W)}{S_W}. \quad (2.12)$$

Die Abhängigkeit von P von C_{BCoP} kann eliminiert werden, indem man einen molaren Mizell-Wasser-Verteilungskoeffizient P_M ($\rightarrow C_{\text{BCoP}} = 1$) einfügt. Man erhält für P_M :

$$P_M = \frac{\Omega(1 - \text{CMC})}{S_W}. \quad (2.13)$$

2.3.1 Methoden zur Analyse von Solubilisierungsexperimenten

Verschiedenste spektroskopische Methoden sind geeignet, in Solubilisierungsexperimenten mit mizellaren Blockcopolymeren den Ort eines Solubilisats in mizellaren Aggregaten, die Solubilisierungskapazität Ω und den Verteilungskoeffizient P_M zu bestimmen.

Eine quantitative Analyse von Solubilisierungsexperimenten kann u.a. anhand von NMR-Spektroskopie erfolgen. Idealerweise zeigen dann die schwer wasserlöslichen Solubilisate charakteristische, gut aufgelöste Signale (möglichst keine breiten Signale) im ^1H -NMR-Spektrum. Im Fall von fluorkohlenstoffhaltigen Blockcopolymermizellen sollten zusätzlich charakteristische Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum auftreten.^[158,223,224]

Die Signale sollen sich in der chemischen Verschiebung deutlich von den Signalen des Polymers unterscheiden. Marsat et al.^[225] konnten anhand charakteristischer räumlich separierter ^1H -NMR- bzw. ^{19}F -NMR-Singulett-Signale die selektive Solubilisierung von niedermolekularen Substanzen wie Neopentylbenzol und Hexafluorbenzol in mizellaren Aggregaten von fluorkohlenstoffhaltigen linearen ABC Blockcopolymeren belegen.

UV/vis-Spektroskopie ist für alle hydrophoben Solubilisate i.d.R. geeignet, wenn sie über konjugierte Doppelbindungen oder aromatische Einheiten und damit über relativ langwellige π - π^* -Übergänge verfügen. Die Absorptionsbande ist dann im Allgemeinen gut im Spektrum sichtbar. Mit Hilfe des Lambert-Beer-Gesetzes kann man über die Höhe (Amplitude) der Absorptionsbande die Konzentration des Solubilisats C_S in den mizellaren Aggregaten bestimmen und somit die Solubilisierungskapazität Ω berechnen.^[172,226]

Hillmyer et al.^[227] haben anhand von Absorptionsspektren qualitativ sowie quantitativ die selektive Solubilisierung zweier Solubilisate (Pyren (PY) und 1-Naphthyl-perfluoroheptanylketon (NFH)) in sphärischen Mizellen aus einem Poly(Ethylethylen)-*block*-Poly(Ethylenoxid)-*block*-Poly(Perfluorpropylenoxid)-Miktoarm-Blockcopolymer (= μ -EOF; E = Poly(Ethylethylen); O = Poly(Ethylenoxid); F = Poly(Perfluorpropylenoxid)) nachgewiesen.

Für die qualitative Analyse wurden die Absorptionsspektren einzelner Solubilisate für alle relevanten Diblockcopolymer-Vorstufen (\rightarrow Lokalisierung des Solubilisats an den Grenzflächen zwischen hydrophilen und hydrophoben Polymersegmenten) mit dem Absorptionsspektrum, wo beide Solubilisate in mizellaren Aggregaten des ternären Blockcopolymers gelöst sind, verglichen (**Abbildung 2.14**). Zusätzlich lassen sich Verteilungskoeffizienten der einzelnen Solubilisate für einzelne Domänen in den Mizellen bestimmen.

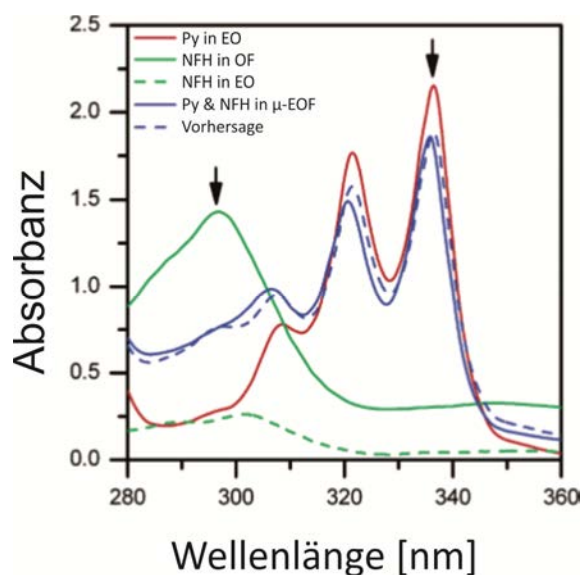


Abbildung 2.14: Absorptionsspektren von PY, NFH und PY & NFH in 0,5 wt% wässrigen Mizellenlösungen von EO, OF und μ -EOF; ^[227] Vorhersage (theoretisches Modell) für PY & NFH in μ -EOF. ^[228]

Die Größenveränderung der Strukturparameter wie die Mizellgröße R_m wird gewöhnlich mittels DLS bestimmt. Man erhält den hydrodynamischen Radius R_h , aus dem R_m näherungsweise bestimmt werden kann. Hydrophobe Solubilisate können dabei eine destabilisierende Wirkung haben und zu deutlich größeren Aggregaten führen. ^[172]

(i) **Fluoreszenzstudien zur Solubilisierung in Blockcopolymermizellen** ^[223,229]

Zahlreiche Parameter wie die CMC, ^[230-234] Mikropolarität, ^[235] Mikroviskosität, ^[236,237] die Aggregationszahl Z ^[238] und dynamische Prozesse ^[239,240] von Blockcopolymermizellen lassen sich mittels Fluoreszenzspektroskopie untersuchen. Mit Hilfe von „Steady-State“-Fluoreszenzspektroskopie ^[241] haben Winnik et al. ^[242] die Solubilisierung von hydrophoben Fluoreszenzsonden wie Pyren in Poly(Styrol)-*block*-Poly(Ethylenoxid)-Blockcopolymermizellen untersucht. Sie bestimmten den Mizell-Wasser-Verteilungskoeffizienten P von Pyren ($P = 3 \cdot 10^5$) auf der Grundlage der Lebenszeit von angeregtem Pyren und dem Intensitätsverhältnis der Peakmaxima der ersten und dritten Emissionsbande I_1/I_3 (\rightarrow „py scale“ ^[242,243]) sowie für $I_{338}/I_{332,5}$ aus den Fluoreszenz-Anregungsspektren. ^[244-246]

Bei Excimer-Bildung im Falle von Pyren wird zusätzlich das I_E/I_M -Verhältnis, das Verhältnis von Excimer- zu Monomer-Emission, für die Charakterisierung der Solubilisierung genutzt. ^[246] Der Verteilungskoeffizient lässt sich auch anhand von Fluoreszenzintensität-Messungen (z.B. für Pyren oder 1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien (DPH) ^[247]) bestimmen.

2.3.2 Fluoreszenzsonden als Solubilisate in mizellaren Lösungen

Damit sich Fluoreszenzsonden für die qualitative Analyse von Solubilisierungsexperimenten in kolloidaler Lösung eignen, sollten sie eine sehr geringe Wasserlöslichkeit haben (z.B.: $L(\text{Pyren}) = 0,135 \text{ mg/L}^{[248]}$), eine im Emissionsspektrum deutlich zu erkennende Solvatochromie besitzen, eine zur Auswertung der Emissionsspektren ausreichende Intensität der Emissionsbanden zeigen und nur geringfügig Fluoreszenzlöschung aufweisen. Im Fall von Block-Polyelektrolyt-Mizellen muss man auf den Gebrauch von ionischen Fluoreszenzsonden verzichten, da sie die Fluoreszenzlöschung aufgrund von Komplexbildung verstärken und es nicht mehr zu einem dynamischen Austauschprozess des Solubilisats zwischen mizellaren Aggregaten und umgebenden Lösungsmittel kommt.

(i) Solvatochromie von Fluoreszenzsonden

Allgemein versteht man unter Solvatochromie die Fähigkeit einer chemischen Farbstoffs seine Farbe aufgrund neuer Lösungsmittleigenschaften zu ändern. Die Farbe der Lösung wird sowohl von der Wechselwirkung des Farbstoffs mit den Lösungsmittelmolekülen sowie der Wechselwirkung der Lösungsmittelmoleküle untereinander beeinflusst. Man unterscheidet zwischen negativer Solvatochromie, die eine hypsochrome Verschiebung der Emissionsbanden (in Richtung des kurzwelligeren Wellenbereichs) bewirkt, und positiver Solvatochromie, die eine bathochrome Verschiebung der Emissionsbanden (in Richtung des langwelligeren Wellenbereichs) bewirkt.

In **Abbildung 2.15** bzw. **Tabelle 2.2** sind exemplarisch einige solvatochrome Eigenschaften eines Fluoreszenzfarbstoff anhand eines DBD-Farbstoffs $[1,3\text{-Dioxolo-}[4,5\text{-f}][1,3]\text{benzodioxol}]^{[249,250]}$ zusammengefasst.

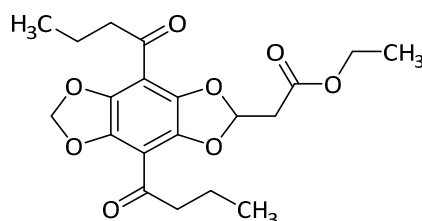


Abbildung 2.15: Strukturformel von Ethyl 2-(4,7-dibutyroyl[1,3]dioxolo[4,5-f][1,3]benzodioxol)-2-yl)acetat bzw. DBD.

Tabelle 2.2: photophysikalische Eigenschaften des DBD-Farbstoffs Ethyl 2-(4,7-dibutyroyl[1,3]dioxolo[4,5-f][1,3]benzodioxol)-2-yl)acetat.

Lösungs- mittel	Absorptions- Maximum $\lambda_{abs} / [\text{nm}]$	Emissions- Maximum $\lambda_{em} / [\text{nm}]$	Stokes- Verschiebung $\Delta\lambda / [\text{nm}]$	Dielektrizitäts- konstante $\epsilon /$ $[M^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$	Fluoreszenz- Lebenszeit $\tau_F / [\text{ns}]$	Quanten- Effizienz $\phi_F / [\%]$
<i>n</i> -Hexan	413	514	101	4300	18,5	52
Dichlormethan	425	529	104	4400	25,1	73
Acetonitril	423	537	114	4100	22,5	61
Ethanol	428	569	141	4300	17,7	38
Methanol	428	580	152	4300	11,9	22

Die Fluoreszenz-Lebenszeit kann anhand von zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung (engl.: time-correlated single photon counting, TCSPC) bestimmt werden. Man beobachtet eine deutliche solvatochrome Verschiebung von *n*-Hexan zu Methanol von 66 nm im Fall des DBD-Farbstoffs.

Die Ursache für das Auftreten von Solvatochromie ist die Änderung der Polarität des Lösungsmittels. Dieser Effekt lässt sich nicht quantitativ anhand eines physikalischen Parameters bestimmen. Die zwei gängigsten empirischen Methoden zur Bestimmung der Lösungsmittelpolarität sind die $E_T(30)$ -Skala und die Pyren-Skala (engl.: py scale).

$E_T(30)$ -Skala.^[251-254]

Mit Hilfe des negativ solvatochromen Pyridinium-*N*-Phenolat-Betainfarbstoffs $E_T(30)$ wurde die Polarität von annähernd 400 verschiedenen Lösungsmitteln und vieler binärer Lösungsmittelgemische durch Messung der längstwelligen Vis/NIR-Absorptionsbande (bei Standardbedingungen: 25 °C und 1 bar) empirisch bestimmt. Dabei entsprechen hohe $E_T(30)$ -Werte einer hohen Lösungsmittelpolarität.

Pyren-Skala.^[242,243]

Anhand des Intensitätsverhältnisses I_1/I_3 bzw. I_1/I_5 der Peakmaxima der jeweiligen Emissionsbanden von Pyren konnte man weit mehr als 100 gängigen Lösungsmitteln einen Polaritätswert zuordnen. Hohe I_1/I_3 -Werte (1,87 für Wasser) sind Indiz für eine hohe Polarität. Der höchste I_1/I_3 -Wert von 1,95 wurde für Dimethylsulfoxid und der niedrigste Wert für ein gängiges Lösungsmittel wurde für *n*-Hexan mit 0,58 ermittelt.^[242]

Diese Lösungspolaritäten sind vergleichbar mit den Polaritätsunterschieden zwischen hydrophilen und hydrophoben Polymersegmenten in mizellaren Aggregaten. Daher können auch anhand von Pyren, das nur eine geringe Solvatochromie ($\Delta\lambda_{\max} \sim 2$ nm) aufweist, qualitative Aussagen bezüglich des Solubilisierungsorts einer Substanz in kolloidaler Lösung getroffen werden.

2.4 Referenzen

1. Berger, G., Levy, M., Vofsi, D. *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* 1996, Bd. 4, S. 183-186.
2. Esselborn, E., Fock, J., Knebelkamp, A. *Macromol. Symp.* 1996, Bd. 102, S. 91-98.
3. Tsarevsky, N.V., Sumerlin, B.S., Matyaszewski, K. *Macromolecules.* 2005, Bd. 38, S. 3558-3561.
4. Verma, A., Nielsen, A., McGrath, J.E., Riffle, J.S. *Polym. Bull.* 1990, Bd. 23, S. 563-570.
5. Dreyfuss, M.P., Dreyfuss, P. *Polymer.* 1965, Bd. 6, S. 93-95.
6. Higashimura, T., Mitsuhashi, M., Sawamoto, M. *Macromolecules.* 1979, Bd. 12, S. 178-183.
7. Charleux, B., Faust R. *Adv. Polym. Sci.* 1999, Bd. 142, S. 1-68.
8. Faust, R. *ACS Polym. Prep. (Div. Polym. Chem.)*. 1999, Bd. 40, 2, S. 960-961.
9. Nyuken, O., Persigehl, P., Weberskirch, R. *Macromol. Symp.* 2002, Bd. 177, S. 163-173.
10. Nyuken, O., Weberskirch, R., Bortenschlager, M., Schönfelder D. *Macromol. Symp.* 2004, Bd. 215, S. 215-229.
11. Ham, F.S. *Phys. Rev. B.* 1973, Bd. 5, S. 2926-2944.

12. Weberskirch, R., Preuschen, J., Spiess, H.W., Nyuken, O. *Macromol. Chem. Phys.* 2000, Bd. 201, S. 995-1007.
13. Szwarc, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1956, Bd. 78, S. 2656-2657.
14. Riess, G., Hurtrez, G., Bahadur P. *Encyclopedia of polymer science and engineering*. New York: Wiley, 1985, Bd. 2, S. 324-434.
15. Quirk, R.P., Kinning D.J., Fetters, L.J. *Block Copolymers. Comprehensive Polymer Science 7*. Oxford: Pergamon Press, 1989, S. 1-26.
16. Riess, G. *Prog. Polym. Sci.* 2003, Bd. 28, S. 1108-1109.
17. Hiaro, A., Nakahama, S. *Acta Polym.* 1998, Bd. 49, S. 133-144.
18. Lieske A., Jäger, W. *Macromol Chem. Phys.* 1998, Bd. 199, S. 255-260.
19. Legge, N.R., Holden, G., Schröder, H.E. *Thermoplastic elastomers: a comprehensive review*. München: Hanser, 1987, S. 325-348.
20. Achilias, D.S., Kiparissides, C. *Macromolecules*. 1992, Bd. 25, S. 3739-3750.
21. Jenkins, A. D., Jones, R. G., Moad, G. *Pure Appl. Chem.* 2010, Bd. 82, S. 483-491.
22. Lai, J.T., Filla, D., Shea, R. *Macromolecules*. 2002, Bd. 35, S. 6754-6756.
23. Wang, R., McCormick, C., Lowe, A. *Macromolecules*. 2005, Bd. 38, S. 9518-9525.
24. Hawker, C.J., Bosman, A.W., Harth, E. *Chem. Rev.* 2001, Bd. 101, S. 3661-3688.
25. Hawker, C.J. Nitroxide Mediated Living Radical Polymerization. [Buchverf.] Davis, T.P., Matyjaszewski, K. *Handbook of Radical Polymerization*. Hoboken: John Wiley and Sons, 2002, S. 463-521.
26. Solomon, D.H. *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.* 2005, Bd. 43, S. 5748-5764.
27. Moad, G., Rizzardo, E., Solomon, D.H. *Macromolecules*. 1982, Bd. 15, S. 909-914.
28. Benoit, D., Chaplinski, V., Braslau, R., Hawker, C.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, Bd. 121, S. 3904-3920.
29. Matyjaszewski, K., Xia, J. Fundamentals of Atom Transfer Radical Polymerization. [Buchverf.] Davis, T.P., Matyjaszewski, K. *Handbook of Radical Polymerization*. Hoboken: John Wiley and Sons, 2002, S. 523-628.
30. Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., Higashimura, T. *Macromolecules*. 1995, Bd. 28, S. 1721-1723.
31. Wang, J., Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, Bd. 117, S. 5614-5615.
32. Jakubowski, W., Matyjaszewski, K. *Macromolecules*. 2005, Bd. 38, S. 4139-4146.
33. Jakubowski, W., Matyjaszewski, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, Bd. 45, S. 4482-4486.
34. Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S.H. *Polymer*. 2008, Bd. 49, S. 1079-1131.
35. Barner-Kowollik, C. *Handbook of RAFT Polymerization*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
36. Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S.H. *Aust. J. Chem.* 2012, Bd. 65, S. 985-1076.
37. Mayadunne, R.T.A., Ciefari, J., Chong, Y.K., Moad, G. *Macromolecules*. 1999, Bd. 32, S. 6977-6980.
38. Chong, Y.K., Le, T.P.T., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S.H. *Macromolecules*. 1999, Bd. 32, S. 2071-2074.
39. Mayadunne, R.T.A., Rizzardo, E., Chiefari, J., Krstina, J., Moad, G., Postma, A., Thang, S.H. *Macromolecules*. 2000, Bd. 33, S. 243-245.
40. Moad, G., Chiefari, J., Chong, Y.K., Krstina, J., Mayadunne, R.T.A., Postma, A. *Polym. Int.* 2000, Bd. 49, S. 993-1001.
41. 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, Bd. 31, S. 5559-5562.
42. Perrier, S., Takolpuckdee, P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2005, Bd. 43, S. 5347-5393.
43. Charmont, D., Corpart, P., Adam, H., Zard, S.Z., Biadatti, T., Bouhadir, G. *Macromol. Symp.* 2000, Bd. 150, S. 23-32.
44. Keddie, D.J., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S.H. *Macromolecules*. 2012, Bd. 45, S. 5321-5342.
45. Barner-Kowollik, C. *Handbook of RAFT Polymerization*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

46. Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S.H. *Chem. Asian J.* 2013, Bd. 8, S. 1634-1644.
47. Mertoglu, M., Laschewsky, A., Skrabania, K., Wieland, C. *Macromolecules.* 2005, Bd. 38, S. 3601-3614.
48. Baussard, J.-F., Habib-Jiwan, J.-L., Laschewsky, A., Mertoglu, M., Storsberg, J. *Polymer.* 2004, Bd. 45, S. 3615-3626.
49. Bivigou-Koumba, A.M., Kristen, J., Laschewsky, A., Müller-Buschbaum, P., Papadakis, C.M. *Macromol. Chem. Phys.* 2009, Bd. 210, S. 565-578.
50. Liu, J., Duong, H., Whittaker, M.R., Davis, T.P., Boyer C. *Macromol. Rapid. Commun.* 2012, Bd. 33, S. 760-766.
51. Thies, A., Stenzel, M.H., Davis, T.P., Coote, M.L., Barner-Kowollik, C. *Aust. J. Chem.* 2005, Bd. 58, S. 437-441.
52. Coote, M., Izgorodina, E.I., Cavigliasso, G. E., Roth, M., Busch, M., Barner-Kowollik, C. *Macromolecules.* 2006, Bd. 39, S. 4585-4591.
53. Schilli, C., Lanzendorfer, M.G., Müller, A.H.E. *Macromolecules.* 2002, Bd. 35, S. 6819-6827.
54. Favier, A., Charreyre, M.-T. *Macromol. Rapid. Commun.* 2006, Bd. 27, S. 653-692.
55. Chong, Y.K., Krstina, J., Le, T.P.T., Moad, G., Postma, A., Rizzardo, E. *Macromolecules.* 2003, Bd. 36, S. 2256-2272.
56. Chiefari, J., Mayadunne, R.T.A., Moad, C.L., Moad, G., Rizzardo, E., Postma, A. *Macromolecules.* 2003, Bd. 36, S. 2273-2283.
57. Bates, F.S., Fredrickson, G.H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990, Bd. 41, S. 525-557.
58. Leibler, L., Orland, H., Wheeler, J.C. *J. Chem. Phys.* 1983, Bd. 79, S. 3550-3557.
59. Astafieva, I., Khougaz, K., Eisenberg, A. *Langmuir.* 2009, Bd. 25, S. 7127-7134.
60. Kataoka, K., Harada, A., Nagasaki, Y. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 2001, Bd. 47, S. 113-131.
61. Hamley, I.W. *The physics of block copolymers.* Oxford: Oxford Science Publications, 1998.
62. Tuzar, Z., Kratochvil, P. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1976, Bd. 6, S. 201-232.
63. Tuzar, Z., Kratochvil, P. Micelles of block and graft copolymers in solution. [Buchverf.] Matijevic, E. *Surface and colloid science.* New York: Plenum Press, 1993, Bd. 15, S. 1-83.
64. Hamley, I.W. *Block Copolymers in solution: Fundamentals and Applications.* Aufl. 1., New York: Wiley, 2005. S. 33-46.
65. Bahadur, P. *Curr. Sci.* 2001, Bd. 80, S. 1002-1007.
66. Chu, B. *Langmuir.* 1995, Bd. 11, S. 414-421.
67. Zhulina, E.B., Birshtein, T.M. *Vysokomol. Soedin.* 1985, Bd. 27, S. 511-518.
68. Israelachvilli, J.N., Mitchel, D.J., Ninham, B.W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1976, Bd. 72, S. 1525-1568.
69. Israelachvilli, J.N. *Intermolecular and Surface Forces.* London: Academic Press Inc., 1991.
70. Gohy, J.-F., Lohmeijer, B.G.G., Varshney, S.K., Schubert, U.S. *Macromolecules.* 2002, Bd. 35, S. 7427-7435.
71. Zhang, L.F., Eisenberg, A. *Science.* 1995, Bd. 268, S. 1728-1731.
72. Rodríguez-Hernandez, J., Chécot, E., Gnanou, Y., Lecommandoux, S. *Prog. Polym. Sci.* 2005, Bd. 30, S. 691-724.
73. Pochan, D.J., Chen, Z., Cui, H., Hales, K., Qi, K., Wooley, K.L. *Science.* 2004, Bd. 306, S. 94-97.
74. Discher, D.E., Eisenberg, A. *Science.* 2002, Bd. 297, S. 967-973.
75. Won, Y., Davis, H.T., Bates, F.S. *Science.* 1999, Bd. 283, S. 960-963.
76. Förster, S., Antonietti, M. *Adv. Mater.* 1998, Bd. 10, S. 195-217.
77. Holder, S.J., Sommerdijk, N.A.J.M. *Polym. Chem.* 2011, Bd. 2, S. 1018-1028.
78. Puvvada, S. und Blanckstein, D.J. *J. Chem. Phys.* 1990, Bd. 92, S. 3710-3724.
79. Kato, T., Seimiya, T. *J. Phys. Chem.* 1986, Bd. 90, S. 3159-3167.

80. Herrington, T.M., Sahi, S.S. *J. Colloid Interface Sci.* 1988, Bd. 121, S. 107-120.
81. Hayward, R.C., Pochan, D.J. *Macromolecules.* 2010, Bd. 43, S. 3577-3584.
82. Nicolai, T., Colombani, O., Chassenieux, C. *Soft Matter.* 2010, Bd. 6, S. 3111-3118.
83. Murphy, R.P., Kelley, E.G., Rogers, S.A., Sullivan, M.O., Epps, T.H. *ACS Macro Lett.* 2014, Bd. 3, S. 1106-1111.
84. Huang, J.S., Fetters, L.J., Sung, J., Lin, M.Y., Richter, D., Hadjichristidis, N., Farago, B., Gast, A.P. *Mat. Res. Soc. Symp. Process.* 1992, Bd. 248, S. 355-365.
85. Daoud, M., Cotton, J.P. *J. Phys.* 1982, Bd. 43, S. 531-548.
86. van Lent, B., Scheutjens, J.M.H.M. *Macromolecules.* 1989, Bd. 22, S. 1931-1937.
87. Noolandi, J., Hong, K.M. *Macromolecules.* 1983, Bd. 16, S. 1443-1448.
88. Leibler, L., Orland, H., Wheeler, J.C. *J. Chem. Phys.* 1983, Bd. 79, S. 3550-3557.
89. Nagarajan, R., Ganesh, K. *Macromolecules.* 1989, Bd. 22, S. 4312-4325.
90. Binder, K., Müller, M. *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* 2000, Bd. 5, S. 314-322.
91. Shelley, J.C., Shelley, M.Y. *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* 2000, Bd. 5, S. 101-110.
92. Chen, H., Ruckenstein, E. *Langmuir.* 2013, Bd. 29, 18, S. 5428-5434.
93. Kříž, J., Masař, B., Pleštil, J., Tuzar, Z., Pospíšil, H., Doskočilová, D. *Macromolecules.* 1998, Bd. 31, S. 41-51.
94. Ishizone, T., Sugiyama, K., Sakano, Y., Mori, H., Hirao, A., Nakahama, S. *Polymer J.* 1999, Bd. 31, S. 983-988.
95. Yu, G., Eisenberg, A. *Macromolecules.* Bd. 31, S. 5546-5549.
96. Willet, N., Gohy, J.-F., Auvray, L., Varshney, S., Jérôme, R., Leyh, B. *Langmuir.* 2008, Bd. 24, S. 3009-3015.
97. Berlepsch, H.v., Böttcher, C., Skrabania, K., Laschewsky, A. *Chem. Commun.* 2009, S. 2290-2292.
98. Kubowicz, S., Baussard, J.-F., Lutz, J.-F., Thünemann, A.F., Berlepsch, H.v., Laschewsky, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, Bd. 44, S. 5262-5265.
99. Wyman, I.W., Liu, G. *Polymer.* 2013, Bd. 54, S. 1950-1978.
100. Stupp, S.I., LeBonheur, V., Walker, K., Li, L.S., Huggins, K.E., Keser, M., Amstutz, A. *Science.* 1997, Bd. 276, S. 384-389.
101. Erhardt, R., Böker, A., Tettl, H., Kays, H., Pyckhout-Hintzen, W., Krausch, G., Abetz, V., Müller, A.H.E. *Macromolecules.* 2001, Bd. 34, S. 1069-1104.
102. Cornelissen, J.J.L.M., Rowan, A.E., Nolte, R.J.M., Sommerdijk, N.A.J.M. *Chem. Rev.* 2001, Bd. 101, S. 4039-4070.
103. Dou, H., Liu, G., Dupont, J., Hong, L. *Soft Matter.* 2010, Bd. 6, S. 4214-4222.
104. Moughton, A.O., Hillmyer, M.A., Lodge, T.P. *Macromolecules.* 2011, Bd. 45, S. 2-19.
105. Munk, P. Equilibrium and nonequilibrium polymer micelles. [Buchverf.] Munk, P., Tuzar, Z., Webber, S.E. [Hrsg.] Serie E: applied sciences NATO ASI serie. *Solvents and self-organization of polymer.* Dordrecht: Academic Publisher, 1996, Bd. 327, S. 1-17.
106. Denkova, A.G., Mendes, E., Coppens, M.-O. *Soft Matter.* 2010, Bd. 6, S. 2351-2357.
107. Rieger, J. *J. Therm. Anal.* 1996, Bd. 46, S. 965-972.
108. Zhang, L.F., Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, Bd. 118, S. 3168-3181.
109. Cameron, N.S., Corbierre, M.K., Eisenberg, A. *Can. J. Chem.* 1999, Bd. 77, S. 1311-1326.
110. Cohan Stuart, M.A., Huck, W.T.S., Genzer, J., Müller, M., Ober, C., Stamm, M., Sukhorukov, G.B., Szleifer, I., Tsukruk, V.V., Urban, M., Winnik, F., Zauscher, S., Luzinov, I., Minko, S. *Nature Mater.* 2010, Bd. 9, S. 101-113.
111. Schattling, P., Jochum F.D., Theato, P. *Polym.Chem.* 2014, Bd. 5, S. 25-36.

112. Döring, A., Birnbaum, W., Kuckling, D. *Chem. Soc. Rev.* 2013, Bd. 42, S. 7391-7420.
113. Kopeček, J., Yang, J. *Polym. Int.* 2007, Bd. 56, S. 1078-1098.
114. Kelley, E.G., Albert, J.N.L., Sullivan, M.O., Epps, T.H. *Chem. Soc. Rev.* 2013, Bd. 42, S. 7057-7071.
115. Jagur-Grodzinski, J. *Polym. Adv. Techn.* 2010, Bd. 21, S. 27-47.
116. de las Heras Alarcon, C., Pennadam, S., Alexander, C. *Chem. Soc. Rev.* 2005, Bd. 34, S. 276-285.
117. Wischerhoff, E., Badi, N., Laschewsky, A., Lutz, J.-F. *Adv. Polym. Sci.* 2011, Bd. 240, S. 1-33.
118. Esser-Kahn, A.P., Odom, S.A., Sottos, N.R., White, S.R., Moore, J.S. *Macromolecules.* 2011, Bd. 44, S. 5539-5553.
119. Ganta, S., Devalapally, H., Shahiwala, A., Amiji, M. *J. Controlled Release.* 2008, Bd. 126, S. 187-204.
120. Tao, X., Gao, Z., Satoh, T., Cui, Y., Kakuchi, T., Duan, Q. *Polym. Chem.* 2011, Bd. 2, S. 2068-2073.
121. Jiang, J., Tong, X., Morris, D., Thao, Y. *Macromolecules.* 2006, Bd. 39, S. 4633-4640.
122. Schattling, P., Jochum, F.D., Theato, P. *Chem. Commun.* 2011, Bd. 47, S. 8859-8861.
123. Ward, M.A., Georgiou, T.K. *Polymer.* 2011, Bd. 3, S. 1215-1242.
124. Seuring, J., Agarwal, S. *Macromol. Rapid Commun.* 2012, Bd. 33, S. 1898-1920.
125. Tian, H.-Y., Yan, J.-J., Wang, D., Gu, C., You, Y.-Z., Chen, X.-S. *Macromol. Rapid Commun.* 2011, Bd. 32, S. 660-664.
126. Reinicke, S., Schmalz, H. *Colloid Polym. Sci.* 2011, Bd. 289, S. 497-512.
127. Aseyev, V., Tenhu, H., Winnik, F. *Adv. Polym. Sci.* 2011, Bd. 22, S. 29-89.
128. Somcynsky, T. *Polym. Eng. Sci.* 1982, Bd. 22, S. 58-63.
129. Koningsveld, R., Stockmeyer, W.H., Nies, E. *Polymer Phase Diagrams.* Oxford: Oxford University Press, 2001.
130. Laschewsky, A., Reik, E.D., Wischerhoff, E. *Macromol. Chem. Phys.* 2001, Bd. 202, S. 276-286.
131. Plate, N.A., Lebedeva, T.L., Valuev, L.I. *Polymer J. Jpn.* 1999, Bd. 31, S. 21-27.
132. Liu, R., Fraylich, M., Saunders, B.R. *Colloid Polym. Sci.* 2009, Bd. 287, S. 627-643.
133. Dimitrov, I., Trzebicka, B., Müller, A.H.E., Tsvetanov, C.B. *Prog. Polym. Sci.* 2007, Bd. 32, S. 1275-1343.
134. Aseyev, V., Tenhu, H., Winnik, F. *Adv. Polym. Sci.* 2011, Bd. 242, S. 29-89.
135. Delmas, G., Patterson, D. J. *Polym. Sci. Part C.* 1970, Bd. 30, S. 1-8.
136. Myrat, C.D., Rowlinson, J.S. *Polymer.* 1965, Bd. 6, S. 645.
137. Schild, H.G. *Prog. Poly. Sci.* 1992, Bd. 17, S. 163-249.
138. Idziak, I., Avoce, D., Lessard, D., Gravel, D., Zhu, X.X. *Macromolecules.* 1999, Bd. 32, S. 1260-1263.
139. Taylor, L.D., Cerankowski, L.D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1975, Bd. 13, S. 2551-2570.
140. Ito, D., Kubota, K. *Macromolecules.* 1997, Bd. 30, S. 7828-7834.
141. Xue, W., Huglin, M.B., Jones, T.G.J. *Macromol. Chem. Phys.* 2003, Bd. 204, S. 1956-1965.
142. Adelsberger, J., Meier-Koll, A., Bivigou-Koumba, A.M., Busch, P., Holderer, O., Hellweg, T., Laschewsky, A., Müller-Buschbaum, P., Papadakis, C.M. *Colloid Polym. Sci.* 2011, Bd. 289, S. 711-720.
143. Berber, M.R., Mori, H., Hafez, I.H., Minagawa, K., Tanaka, M., Niidome, T., Katayama, Y., Maruyama, A., Hirano, T., Maeda, Y., Mori, T. *J. Phys. Chem. B.* 2010, Bd. 114, S. 7784-7790.
144. Cheng, H., Shen, L., Wu C. *Macromolecules.* 2006, Bd. 39, S. 2325-2329.
145. Kujawa, P., Aseyev, V., Tenhu, H., Winnik, F.M. *Macromolecules.* 2006, Bd. 39, S. 2325-2329.
146. Ding, Y., Ye, X., Zhang, G. *Macromolecules.* 2005, Bd. 38, S. 904-908.
147. Liu, H.Y., Zhu, X.X. *Polymer.* 1999, Bd. 40, S. 6985-6990.
148. Xue, W., Huglin, M.B., Jones, T.G. *J. Macromol. Chem. Phys.* 2003, Bd. 204, S. 1956-1965.
149. Tiktopulo, E.I., Uversky, V.N., Lushchik, V.B., Klenin, S.I., Bychkova, V.E., Ptitysn, O.B. *Macromolecules.* 1995, Bd. 28, S. 7519-7524.

150. Dormidontova, E.E. *Macromolecules*. 2001, Bd. 35, S. 987-1001.
151. Barz, M., Luxenhofer, R., Zentel, R., Vicent, M.J. *Polym. Chem.* 2011, Bd. 2, S. 1900-1918.
152. Hua, F., Jiang, X., Li, D., Zhao, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2006, Bd. 44, S. 2454-2467.
153. Lavigneur, C., Garcia, J.G., Hendriks, L., Hoogenboom, R., Cornelissen, J.J.L.M., Nolte, R.J.M. *Polym. Chem.* 2011, Bd. 2, S. 333-340.
154. Han, S., Hagiwara, M., Ishizone, T. *Macromolecules*. 2003, Bd. 36, S. 8312-8319.
155. Maeda, Y., Kubota, T., Yamauchi, H., Nakji, T., Kitano, H. *Langmuir*. 2007, Bd. 23, S. 11259-11265.
156. Maeda, Y., Yamauchi, H., Kubota, T. *Langmuir*. 2009, Bd. 25, S. 479-482.
157. Convertine, A.J., Lokitz, B.S., Vasileva, Y., Myrick, L.J., Scales, C.W., McCormick, C.L. *Macromolecules*. 2006, Bd. 39, S. 1724-1730.
158. Skrabania, K., Berlepsch, H.v., Böttcher, C., Laschewsky, A. *Macromolecules*. 2010, Bd. 43, S. 271-281.
159. Skrabania, K., Li, W., Laschewsky, A. *Macromol. Chem. Phys.* 2008, Bd. 209, S. 1389-1403.
160. Sistach, S., Beija, M., Rahal, V., Brûlet, A., Marty, J.-D., Destarac, M., Mingotaud, C. *Chem. Mater.* 2010, Bd. 22, S. 3712-3724.
161. Strandman, S., Zhu, X.X. *Prog. Polym. Sci.* 2015, Bd. 40, S. 154-176.
162. Dimitrov, I., Trzebicka, B., Müller, A.H.E., Dworak, A., Tsvetanov, C.B. *Prog. Polym. Sci.* 2007, Bd. 32, S. 1275-1343.
163. Arotcarena, M., Heise, B., Ishaya, S., Laschewsky, A. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, Bd. 124, S. 3787-3793.
164. Maeda, Y., Mochiduki, H., Ikeda, I. *Macromol. Rapid Commun.* 2004, Bd. 25, S. 1330-1334.
165. Weaver, J.V.M., Armes, S.P., Bütün, V. *Chem. Commun.* 2002, S. 2122-2123.
166. Balsara, N.P., Tirrell, M., Lodge, T.P. *Macromolecules*. 1991, Bd. 24, S. 1975-1986.
167. Noro, A., Linuma, M., Suzuki, J., Takano, A., Matsushita, Y. *Macromolecules*. 2004, Bd. 37, S. 3004-3008.
168. Leibler, L. *Phys. A: Stat. Mech. Appl.* 1991, Bd. 72, S. 258-268.
169. Selb, J., Gallot, Y. *Developments in Block Copolymers*. Aufl.: 2, Amsterdam: Elsevier, 1985.
170. Selb, J., Gallot, Y. *Makromol. Chem.* 1980, Bd. 181, S. 809-822.
171. Valint, L., Bock, J. *Macromolecules*. 1988, Bd. 21, S. 175-179.
172. Garnier, S., Laschewsky, A. *Langmuir*. 2006, Bd. 22, S. 4044-4053.
173. Braun, O., Selb, J., Candau, F., *Polymer*. 2001, Bd. 42, S. 8499-8510.
174. Zhang, Y., Furyk, S., Bergbreiter, D.E., Cremer, P.S. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, Bd. 127, S. 14505-14510.
175. Förster, S., Schmidt, M. *Adv. Polym. Sci.* 1995, Bd. 120, S. 50-133.
176. Miklavi, S.J., Marcelja, S. *J. Phys. Chem.* 1988, Bd. 92, S. 6718.
177. Misra, S., Varanasi, S., Varanasi, P.P. *Macromolecules*. 1989, Bd. 22, S. 4173-4179.
178. Zhulina, E.B., Borisov, O.V., Birshtein, T.M. *J. Phys. II (Paris)*. 1992, Bd. 2, S. 63-69.
179. Pincus, P. *Macromolecules*. 1991, Bd. 24, S. 2912-2919.
180. Argillier, J.F., Tirrel, M. *Theor. Chim. Acta*. 1992, Bd. 82, S. 343-350.
181. Ahrens, H., Förster, S., Helm, C.A. *Phys. Rev. Lett.* 1998, Bd. 81, S. 4172.
182. Ahrens, H., Förster, S., Helm, C.A. *Macromolecules*. 1998, Bd. 30, S. 8447-8452.
183. Guenoun, P., Schlachi, A., Sentenac, D., Mays, J.W., Benattar, J.J. *Phys. Rev. Lett.* 1995, Bd. 74, S. 3628.
184. Förster, S., Hermsdorf, N., Böttcher, C., Lindner, P. *Macromolecules*. 2002, Bd. 35, S. 4096-4105.
185. Shusharina, N.P., Nyrkova, I.A., Khoklov, A.R. *Macromolecules*. 1996, Bd. 29, S. 3167-3174.
186. Kříž, J., Masař, B., Pleštil, J., Tuzar, Z., Kiselev, M.A. *Macromolecules*. 1996, Bd. 29, S. 7853-7858.
187. Ishizone, T., Sugiyama, K., Sakano, Y., Mori, H., Hirao, A., Nakahama, S. *Polymer J.* 1999, Bd. 31, S. 983-988.

188. Gohy, J.-F., Willet, N., Varshney, S.K., Zhang, J.X., Jérôme, R. *e-Polymers*. 2002, Bd. 35, S. 517-526.
189. Gohy, J.-F., Willet, N., Varshney, S., Zhang, J.-X., Jérôme, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, Bd. 40, S. 3214-3221.
190. Hofmeister, F. Zur Lehre von der Wirkung der Salze. *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* 1888, Bd. 24, S. 247-260.
191. Lottspeich, F., Zorbas, H. *Bioanalytik*. Spektrum Akademischer Verlag, 2006, Bd. 2, S. 20-22.
192. Lo Nostro, P., Li, Ninham, B.W. *Biology Chem. Rev.* 2012, Bd. 112, S. 2286-2322.
193. Salis, A., Li, Ninham, B.W. *Chem. Soc. Rev.* 2014, Bd. 43, S. 7358-7377.
194. Zhang, Y., Cremer, P.S. *Curr. Opin. Chem. Bio.* 2006, Bd. 10, S. 658-663.
195. Holz, M. *J. Mol. Liquids*. 1995, Bd. 67, S. 175-191.
196. Li, W., Wu, P. *Polym. Chem.* 2014, Bd. 5, S. 5578-5590.
197. Deguchi, Y., Kohno, Y., Ohno, H. *Chem. Lett.* 2015, Bd. 44, S. 238-240.
198. Prescher, S., Polzer, F., Yang, Y., Siebenbürger, M., Ballauff, M., Yuan, J. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, Bd. 136, S. 12-15.
199. Kohno, Y., Deguchi, Y., Ohno, H. *Chem. Commun.* 2012, Bd. 48, S. 11883-11885.
200. Kohno, Y., Saita, S., Men, Y., Yuan, J., Ohno, H. *Polym. Chem.* 2015, Bd. 6, S. 2163-2178.
201. Kabanov, A.V., Alakhov, V.Y. Micelles of amphiphilic block copolymers as vesicles for drug delivery. [Buchverf.] Lindman, B., Alexandridis, P. *Amphiphilic block copolymers: self assembly and applications*. Amsterdam: Elsevier, 2000, S. 347-376.
202. Torchilin, V.P. *J. Controlled Release*. 2001, Bd. 73, S. 137-172.
203. Kataoka, K., Harada, A., Nagasaki, Y. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 2001, Bd. 47, S. 113-131.
204. Kakizawa, Y., Kataoka, K. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 2002, Bd. 54, S. 203-222.
205. Kabanov, A.V., Batrakova, E.V., Alakhov, V.Y. *J. Controlled Release*. 2002, Bd. 82, S. 189-212.
206. Park, E.K., Lee, S.B., Lee, Y.M. *Biomaterials*. 2005, Bd. 26, S. 1053-1061.
207. Hruby, M., Konák, C., Ulbrich, K. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, Bd. 95, S. 201-211.
208. Stolnik, S., Felumb, N.C., Heald, C.R., Garnett, M.C., Illum, L., Davis, S.S. *Coll. Surf. A*. 1997, Bd. 122, S. 151-159.
209. Kim, M.R., Park, T.G. *J. Controlled Release*. 2002, Bd. 80, S. 69-75.
210. Kim, S.Y., Ha, J.C., Lee, M. *J. Controlled Release*. 2000, Bd. 65, S. 345-358.
211. Kim, M.S., Seo, K.S., Khang, G., Cho, S.H., Lee, H.B. *J. Biomed. Mater. Res. A*. 2004, Bd. 1, S. 154-158.
212. Yang, J., Jia, L., Yin, L., Yu, J., Shi, Z., Fang, Q., Cao, A. *Macromol. Biosci.* 2004, Bd. 4, S. 1092-1104.
213. Kwon, G.S., Okano, T. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 1996, Bd. 21, S. 107-116.
214. Bader, H., Ringsdorf, H., Schmidt, B. *Angew. Makromol. Chem.* 1984, Bd. 123/124, S. 457-485.
215. Yokoyama, M., Inoue, S., Kataoka, K., Yui, N., Skuari, Y. *MaKromol. Chem. Rapid. Commun.* 1987, Bd. 8, S. 431-435.
216. Milton-Harris, J. *ACS Polym. Prepr. (Div. Polym. Chem.)*. 1997, Bd. 38, S. 520-521.
217. Benahmed, A., Ranger, M., Lerous, J.C. *Pharma. Res.* 2001, Bd. 18, S. 323-328.
218. Ouchi, T., Miyazaki, H., Tasaka, F., Hamada, A., Ohya, Y. *ACS Polym. Prepr. (Div. Polym. Chem.)*. 2000, Bd. 41, S. 1637-1638.
219. Cammas-Marion, S., Bear, M.M., Harada A., Guerin P., Kataoka, K. *Macromol. Chem. Phys.* 2000, Bd. 201, S. 355-364.
220. Oh, K.T., Bronich, T.K., Bromberg, L., Hatton, T.A., Kabanov, A.V. *J. Controlled Release*. 2006, Bd. 115, S. 9-17.
221. Reineke, T.M. *ACS Macro Lett.* 2016, Bd. 5, S. 14-18.

222. Hales, M., Stenzel, M.H. *Langmuir*. 2004, Bd. 20, S. 10809-10817.
223. Nowakowska, M., Kepczynski, M., Szczubialka, K. *Macromol. Chem. Phys.* 1995, Bd. 196, S. 2073-2080.
224. Szczubialka, K., Moczek, Ł., Goliszek, A., Nowakowska, M., Kotsev, A., Laschewsky, A. *J. Fluorine Chem.* 2005, Bd. 126, S. 1409-1418.
225. Marsat, J.-N., Heydenreich, M., Kleinpeter, E., Laschewsky, A., Berlepsch, H.v., Böttcher, C. *Macromolecules*. 2011, Bd. 44, S. 2092-2105.
226. Anton, P., Laschewsky, A. *Colloid Polym. Sci.* 1994, Bd. 272, S. 1118-1128.
227. Lodge, T.P., Rasdal, A., Li, Z., Hillmyer, M.A. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, Bd. 127, S. 17608-17609.
228. Mackay, D., Shiu, W.Y. *J. Chem. Eng. Data*. 1977, Bd. 22, S. 399-402.
229. Zana, R. *Fluorescence studies of amphiphilic copolymers in solution*. [Buchverf.] Lindman, B., Alexandridis, P. *Amphiphilic block copolymers - Self-assembly and Applications*. 1. Ed. Amsterdam: Elsevier, 2000, S. 221-252.
230. Jada, A., Siffert, B., Riess, G. *Colloids Surf. A: Physicochem Eng. Aspects*. 1993, Bd. 75, S. 20-2093.
231. Anthony, O., Zana, R. *Macromolecules*. 1994, Bd. 27, S. 3885-3891.
232. Alexandridis, P., Athanassiou, V., Fukuda, S., Hatton, T.A. *Langmuir*. 1994, Bd. 10, S. 2604-2612.
233. Almgren, M., Alsins, J., Bahadur, P. *Langmuir*. 1991, Bd. 7, S. 446-450.
234. Reddy, N.K., Fordham, P.J., Attwood, D., Booth, C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990, Bd. 86, S. 1569-1577.
235. Turro, N.J., Kuo, P.L. *J. Phys. Chem.* 1986, Bd. 90, S. 4205-4210.
236. Dowling, K.C., Thomas, J.K. *Macromolecules*. 1990, Bd. 23, S. 1059-1064.
237. Nivaggioli, T., Tsao, B., Alexandridis, P., Hatton, T.A. *Langmuir*. 1995, Bd. 11, S. 119-126.
238. Turro, N.J., Chung, C. *Macromolecules*. 1984, Bd. 17, S. 2123-2126.
239. Aniansson, E.A.G., Wall, S., Almgren, M., Hoffmann, H., Kielman, I., Ulbricht, W., Zana, R., Lang, J., Tondre, C. *J. Phys. Chem.* 1976, Bd. 80, S. 905-922.
240. Kahlweit, M. *J. Colloid Interface Sci.* 1982, Bd. 90, S. 92-99.
241. Welge, A.M., Vogel, H.J. *Meth. Mol. Biol.* 2002, Bd. 173, S. 75-87.
242. Dong, D.C., Winnik, M.A. *Can. J. Chem.* 1984, Bd. 62, S. 2560-2565.
243. Kalyanasundaram, K., Thomas, J.K. *J. Phys. Chem.* 1977, Bd. 81, 23, S. 2176-2180.
244. Wilhelm, M., Zhao, C.L., Wang, Y., Zu, R., Winnik, M.A., Mura, J.L., Riess, G., Croucher, M.D. *Macromolecules*. 1991, Bd. 24, S. 1033-1040.
245. Nakashima, K., Winnik, M.A., Dai, K.H., Kramer, E.J., Washiyama, J. *Macromolecules*. 1993, Bd. 26, S. 7367-7368.
246. Kiserow, D., Prochazka, C., Ramireddy, C., Tuzar, Z., Munk, P., Webber, S.E. *Macromolecules*. 1992, Bd. 25, S. 461-469.
247. Kabanov, A.V., Nazarova, I.R., Astafieva, I.V., Batrakova, E.V., Alakhov, V.Y., Yaroslavov, A.A., Kabanov, V.A. *Macromolecules*. 1995, Bd. 28, S. 230-2314.
248. [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0)
249. Wessig, P., Wawrzinek, R., Möllnitz, K., Feldbusch, E., Schilde, U. *Tetrahedron Lett.* 2011, Bd. 52, S. 6192-6195.
250. Wawrzinek, R., Wessig, P., Möllnitz, K., Nikolaus, J., Schwarzer, R., Müller, P., Herrmann, A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2012, Bd. 22, S. 5367-5371.
251. Reichardt, C. *Chem. Rev.* 1994, Bd. 94, S. 2319-2358.
252. Reichardt, C. *Green Chem.* 2005, Bd. 7, S. 339-351.
253. Reichardt, C., Schäfer, G. *Liebigs Ann.* 1995, S. 1579-1582.
254. Eberhardt, R., Löbbecke, S., Neidhart, B., Reichardt, C. *Liebigs Ann. / Recueil.* 1997, S. 1195-1199.

3 Thermoresponsive ternäre Blockcopolymere – Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese des Trimethylsilyl(TMS)-markierten Kettenüberträgers

Für die Bestimmung der Molmasse und Molmassenverteilung von Polymeren gibt es eine große Auswahl an Methoden. Man unterscheidet zwischen Absolut-, Relativ- und Äquivalentmethoden. Für komplexe Strukturen wie amphiphile Multiblockcopolymere benötigt man neben der Kenntnis der Molmasse M bzw. des Zahlenmittels der Molmasse M_n des gesamten Blockcopolymers auch den Polymerisationsgrad DP von jedem Block. Die Relativmethode der Größenausschlusschromatographie (engl.: size-exclusion-chromatography; SEC (auch Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) genannt)) ist für die Analyse von amphiphilen Blockcopolymeren nur bedingt geeignet, da es aufgrund der sehr unterschiedlichen Struktur- und Löslichkeitseigenschaften der Polymersegmente kaum geeignete Lösungsmittel (mobile Phase) oder Säulenmaterial (stationäre Phase) gibt, die für alle Polymersegmente gleich gut geeignet sind, von geeigneten Standards für die Kalibrierung ganz zu schweigen.

Für die Synthese der triphilen Blockcopolymere wurde aufgrund der großen Toleranz gegenüber unterschiedlichster Monomere entschieden, die RAFT-Technik zu verwenden. Eine hohe Endgruppenfunktionalität f , d.h. ein geringer Verlust an Z-Gruppe bei den Intermediaten, ist notwendig, um Blockcopolymere in guter Ausbeute und Qualität zu erhalten. Zur Bestimmung der Molmasse eines Polymers und der Polymerisationsgrade DP verschiedener Blöcke wurde daher eine kombinierte Endgruppenanalyse (→ Äquivalentmethode) der R- und Z-Gruppe genutzt.^[1]

Das Zahlenmittel der Molmasse M_n kann experimentell anhand folgender Gleichungen berechnet werden:

$$M_n^{exp} = \frac{M_{\text{Monomer}} \cdot [MWE]}{[R^{MWE}]} + M_{\text{RAFT}}; \quad (3.1)$$

$$M_n^{exp} = \frac{M_{\text{Monomer}} \cdot [MWE]}{[Z^{MWE}]} + M_{\text{RAFT}}. \quad (3.2)$$

Hier entsprechen M_{Monomer} und M_{CTA} dem Molekulargewicht des Monomers bzw. des RAFT-Agens. $[MWE]$ ist die Konzentration der Polymers in Abhängigkeit von der Anzahl der Monomer-Wiederholungseinheiten; $[R^{MWE}]$ und $[Z^{MWE}]$ sind die Konzentrationen an Polymer mit R- bzw. Z-Endgruppe. Bei **Gleichung 3.1** wird angenommen, dass die Mehrheit der Polymerketten mit der R-Gruppe initiiert wird. Damit **Gleichung 3.2** gültig ist, die eine zusätzliche Möglichkeit zur Bestimmung von M_n besitzt, muss eine hohe Endgruppenfunktionalität f für die Z-Gruppe gegeben sein.

Die Molmassenbestimmung anhand **Gleichung 3.1** ist der verlässlichere Ansatz, um korrekte Ergebnisse für die Molmasse M_n zu erhalten, da die erforderlichen Bedingungen durch richtiges Einstellen des $[RAFT]_0/[I]_0$ -Verhältnisses sowie die genaue Wahl für die Anfangskonzentration des Monomers $[M]_0$ erreicht werden können.

Der Ansatz aus Gleichung 3.2 ist unter Umständen problematisch, da RAFT-Agenzien wie Dithiocarbonate und Trithiocarbonate unter RAFT-Bedingungen, und insbesondere bei sehr hohen Umsätzen ($U > 95\%$), Nebenreaktionen wie z.B. Aminolyse eingehen können, die zu einer Abspaltung der Z-Gruppe führen. Der Großteil des Verlustes an Z-Endgruppe erfolgt jedoch durch Kettenabbruchreaktionen.

3.1.1 Bestimmung der Molmassen M_n anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse

Man kann das Zahlenmittel der Molmasse M_n eines Polymerisats bestimmen, wenn die Moleküle unabhängig von der Größe eine bekannte Anzahl leicht zu bestimmender chemischer Gruppierungen enthalten. Ist die Polymerkette nicht zu einem Ring geschlossen, weist jedes lineare Kettenmolekül zwei Endgruppen auf. Diese können Radikalreste, Katalysatorreste oder andere funktionelle Gruppen sein. Durch quantitative Analyse ermittelt man die Anzahl der auftretenden Endgruppen in einer gegebenen Menge an Polymer und kann daraus die Molmasse berechnen. Die Endgruppenbestimmung ist eine Äquivalentmethode zur Molmassenbestimmung. Voraussetzung hierfür ist, dass sich die Moleküle allein durch die Anzahl der in ihnen enthaltenen Monomere unterscheiden. Jedes Molekül muss die gleiche Anzahl von Endgruppen enthalten. Es dürfen z.B. keine Verzweigungen vorkommen.

Da die RAFT-Methode im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation zu definierten Endgruppen führt, bietet sich die Endgruppenanalyse für die Molmassenbestimmung an. Zur Molmassenbestimmung von Polymeren durch Endgruppenanalyse sind etliche Methoden wie UV/vis-Spektroskopie,^[2-6] Elementaranalyse,^[4,7] GPC mit UV-Detektion^[8-9] sowie $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie^[4,7,10-14] geeignet. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ist wegen ihrer einfachen Handhabbarkeit und relativ kurzen Messzeiten eine naheliegende Methode zur Bestimmung der Molmasse. In der Literatur sind einige Beispiele für diese Methode bekannt.^[10-14] Die NMR-Signale der funktionellen Gruppen befanden sich dabei gewöhnlich im Bereich der charakteristischen Polymersignale (Signalbereich für aliphatische Polymere: 0,8 ppm – 3,5 ppm; Signalbereich für aromatische Polymere: 6,5 ppm – 8,0 ppm; Signalbereich für das Polymerrückgrat: 0,8 ppm – 2,5 ppm). Dadurch ist die Nutzbarkeit vieler RAFT-Agenzien zur Endgruppenanalyse auf bestimmte Arten von Monomeren beschränkt. Aromatische Endgruppen können z.B. oft für die Bestimmung der Molmasse von Polyacrylaten verwendet werden, jedoch sind solche Endgruppen für Polystyrole ungeeignet. Weitere wichtige Voraussetzung ist, dass die Endgruppen über relativ viele Wasserstoffatome verfügen. Ansonsten können Polymere mit Molmassen über 10 kDa wegen zu kleiner Signale der Endgruppen, die nicht mehr präzise integriert werden können, mit dieser Methode nicht ausgewertet werden.

Es wurde daher in dieser Arbeit ein RAFT-Agens CTA1 (CTA = engl.: chain transfer agent) verwendet, dessen beide Enden jeweils mit unterschiedlichen Trimethylsilyl-(TMS)-Gruppen markiert sind (**Abbildung: 3.1**). Die TMS-Gruppen von 4-(Trimethylsilyl)benzyl(3-(trimethylsilyl)propyl)trithiocarbonat sind an der aromatischen und der alkalischen Position chemisch inert^[15] gebunden und besitzen jeweils 9 Wasserstoffatome.

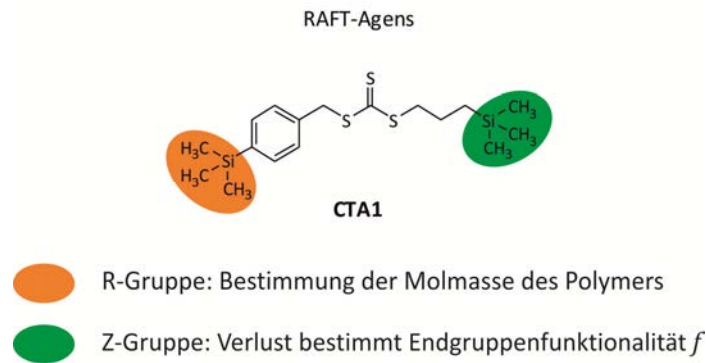


Abbildung 3.1: Struktur des TMS-markierten RAFT-Agens 4-(Trimethylsilyl)benzyl(3-(trimethylsilyl)-propyl)trithiocarbonat.

Trotz ihrer Hydrophobie sollten die TMS-Gruppen nur einen zu vernachlässigenden Einfluss auf die Gesamthydrophilie von amphiphilen Blockcopolymeren sowie deren Selbstorganisation in wässriger Lösung haben. Damit die Endgruppenfunktionalität bestimmt werden kann, müssen die Signale der Endgruppen räumlich eindeutig ohne Überlappung der Signale getrennt sein. Das Signal für die alkylgebundene TMS-Z-Gruppe liegt im Bereich von ca. $-0,05 - 0,05$ ppm und für die aromatisch-gebundene R-Gruppe im Bereich von ca. $0,4 - 0,2$ ppm. Aufgrund des Ringstrom-Effektes ist die TMS-Gruppe am aromatischen Ring Tieffeld-verschoben. Als RAFT-Agens wurde ein Trithiocarbonat verwendet, da mit diesem Typ RAFT-Agens sich Acrylate und Styrole ähnlich gut und kontrolliert polymerisieren lassen.

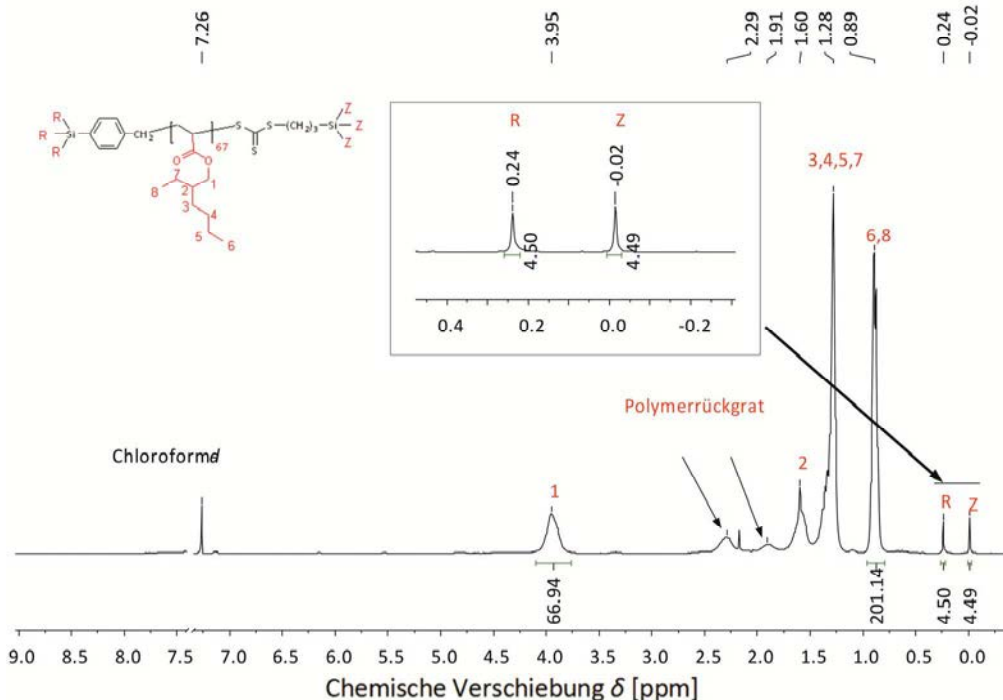


Abbildung 3.2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $p(\text{EHA})_{67}$ in Chloroform- d ; Endgruppenfunktionalität $f = 99\%$; EHA = 2-Ethylhexylacrylat.

Das Verhältnis des Signals R zu dem Signal Z (siehe **Abbildung 3.2**) entspricht der Endgruppenfunktionalität f eines Polymers. Diesbezüglich ist die Wahl des Lösungsmittels von großer Bedeutung. Barner-Kowollik et al.^[16] haben beobachtet, dass RAFT-Polymerisationen in THF zu großen Endgruppenverlusten durch β -Abspaltung der Z-Gruppe mittels Hydroperoxid des Tetrahydrofurans^[17] führen können. Daher wurde in dieser Arbeit auf THF, obwohl es ein geeignetes Lösungsmittel für die meisten Monomere und Polymere ist, bei der Blockcopolymerisation verzichtet.

Bei der Präparation der NMR-Proben ist darauf zu achten, dass sich im deuteriertem Lösungsmittel kein Marker wie Tetramethylsilan befindet, da dessen chemische Verschiebung mit der von der Z-Gruppe ungefähr übereinstimmt. Eventuell kann es bei einer Hydrolyse der TMS-Endgruppe zur Bildung von Siloxanol kommen, deren chemische Verschiebung ungefähr im gleichen Bereich wie Tetramethylsilan sowie der TMS-Z-Gruppe liegt.

Die Synthese des RAFT-Agens CTA1 ist in **Kapitel 6.3.1** beschrieben.

3.2 Synthese von Monomeren für stimuli-responsive amphiphile Blockcopolymere

(i) Auswahlkriterien für die Monomere

Wie schon in **Kapitel 2.2** erläutert wurde, hängt die Selbstorganisation von amphiphilen Blockcopolymeren u.a. von dem Packungsparameter Δ explizit und damit von den Volumenanteilen der hydrophilen und der hydrophoben Blöcke implizit ab. Da die in wässriger Lösung entstehenden mizellaren Aggregate mit abbildenden Methoden wie *cryo*-TEM untersucht werden, sollten zumindest in einigen Monomeren Elemente mit höherer Atommasse bzw. höherer Elektronendichte als Sauerstoff enthalten sein. Der dadurch vergrößerte Kontrast ermöglicht erst die Visualisierung der selbstorganisierten Strukturen.

Da auch die Untersuchung des Einflusses der chemischen Eigenschaften von Monomeren bzw. Polymeren auf hydrophile bzw. hydrophobe Polymersegmente der mizellaren Aggregate Teil dieser Arbeit ist, wurden zwei Modell-Systeme für thermoresponsive ternäre Blockcopolymere entwickelt (**Abbildung 3.3**).

Bei Modell-System **2** wurde zwecks Unterscheidung von Modell-System **1** statt **A1** für den hydrophilen Block **A2** und statt **B1** entsprechend **B2** für hydrophoben Block verwendet. Im Modell-System **1** enthält der permanent hydrophobe Block **B1** mit Schwefel ein Element höherer Elektronendichte. Das Element Schwefel tritt im Modell-System **2** hingegen im permanent hydrophilen Block **A2** auf.

Beide Modell-Systeme nutzen PDEAm (= Poly(*N,N'*-Diethylacrylamid)) als thermoresponsiven Block **C**. Das PDEAm-Homopolymer hat eine LCST von etwa 33°C.^[18-19] Der genaue Wert der Phasenübergangstemperatur hängt von der Konzentration in wässriger Lösung sowie von der Molmasse M_n ab. In amphiphilen Blockcopolymeren ist der LCST-Wert auch von der Zusammensetzung des Blockcopolymers und der Natur der anderen Polymersegmente abhängig (siehe **Kapitel 3.3.4.2**). Trotz dieser Effekte konnte man Phasenübergänge von Blockcopolymeren, die in einem Temperaturbereich von 30-62°C liegen, beobachten, die es ermöglichen, ausführliche Solubilisierungsexperimente durchzuführen.

In beiden Modell-Systemen gab es zusätzlich jeweils einen permanent hydrophilen Block und einen permanent hydrophoben Block. Im Modell-System **1** bildete man aus Oligo(ethylenglykol)-methyletheracrylat (**OEGA** = **M2**) den hydrophilen und aus 1,3-Bis(butylthio)-prop-2-yl-acrylat (**BBTA** = **M5**) den hydrophoben Block. Das neue Monomer **M5** enthielt das für *cryo*-TEM Aufnahmen hilfreiche relativ schwere Element Schwefel. Die C₄-Alkylketten von **M5** steigern nicht nur den hydrophoben Charakter des Monomers bzw. des Polymers, sondern liefern anhand der Methylengruppe der Seitengruppen ein von den Segmenten des Polymerrückgrats separiertes, gut aufgelöstes NMR-Signal für die Molmassenbestimmung.

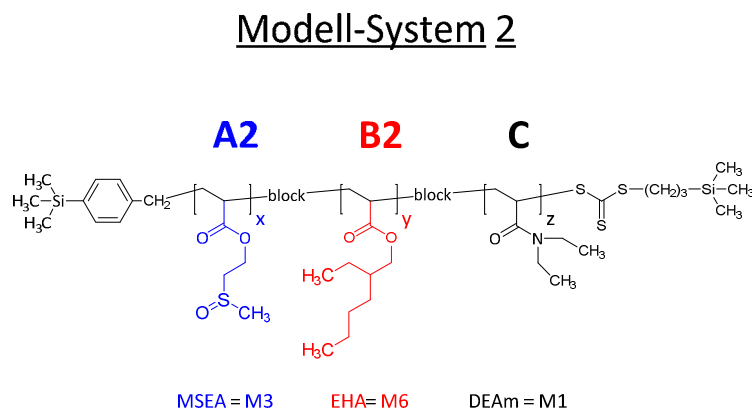
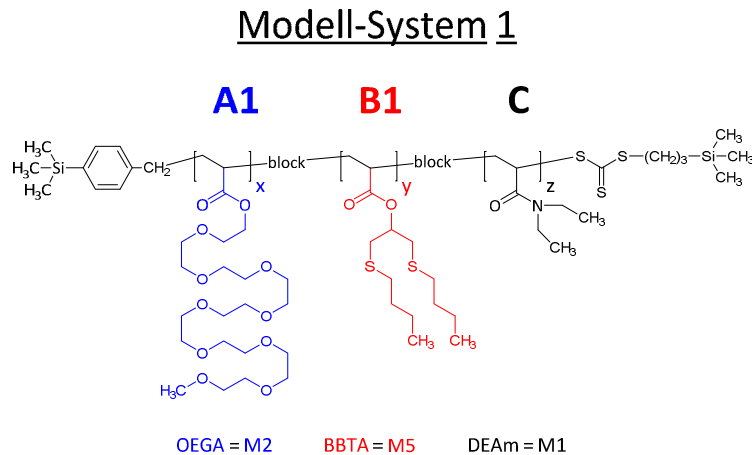


Abbildung 3.3: Modell-Systeme für thermoresponsive ternäre Blockcopolymere; die Permutationen **ABC**, **BAC** und **ACB** wurden untersucht.

M2 mit seinen EO₈₋₉-Seitenketten ist bekannt für seine Biokompatibilität.^[20] Aufgrund der großen PEO-Seitenketten und des relativ großen Molvolumens kann das Blocklängenverhältnis zwischen **M2** und **M5** kleiner als bei gleich großen Monomeren unterschiedlicher Polarität sein (Idealfall: $DP_{M2} / DP_{M5} \geq 2$), um dennoch sphärische mizellare Aggregate zu erhalten. Das Methacrylat-Analogon von **M2** hat eine LCST von ca. 90°C.^[21] Daher ist anzunehmen, dass **OEGA** auch über eine sehr hohe LCST von über 90°C verfügt. Im Modell-System **2** verwendete man alternativ für **M2** das Monomer 2-(Methylsulfinyl)ethylacrylat (**MSEA** = **M3**) und für **M5** das Monomer 2-Ethylhexylacrylat (**EHA** = **M6**). In diesem Fall enthält das hydrophile **M3** Schwefel-Atome. **M3** ist stark hygroskopisch und hat eine Schmelztemperatur von ca. 35°C.

In NMR-Spektren lässt sich ein M3-Block gut anhand der α -Methylengruppe der Ester-Gruppe identifizieren (ca. 4,5 ppm). Dank der relativ intensiven Signale der zwei Methylgruppen in M6 kann der Polymerisationsgrad DP entsprechender Blöcke gut in Blockcopolymeren mit Blöcken, die deutlich höhere Polymerisationsgrade aufweisen, nachgewiesen werden.

Alle Permutationen der Blocksequenzen wurden für die beiden ternären Blockcopolymer-Systeme synthetisiert. Die Synthese der nicht käuflich erwerblichen Monomere wie BBTA und MSEA^[22] ist in Kapitel 6.4 beschrieben.

3.3 Thermoresponsive ternäre Blockcopolymerer und ihre Selbstorganisation in Wasser

3.3.1 Synthese der Homopolymere

Der Synthese und Charakterisierung der Homopolymere kommt besondere Bedeutung zu. Bei der Homopolymerisation sollte die Endgruppenfunktionalität f mindestens 90% betragen, um als Ausgangsbaustein für weitere Polymerisationen geeignet zu sein. Die Umsätze für die Polymerisationen sollten daher nicht höher als 95% sein. Im Kapitel 6.5.1 sind die Synthesen im Detail beschreiben.

3.3.2 Löslichkeitsstudien der Homopolymere

Für die Homopolymere des hydrophilen MSEA und des hydrophoben BBTA wurden Löslichkeitsstudien für die im Labormaßstab mit am häufigsten genutzten Lösungsmittel angefertigt (siehe **Abbildung 3.4**). Es wurden jeweils 8 mg eines Homopolymers in eine Eppendorfggefäß überführt und 1,6 g Lösungsmittel hinzugefügt. Das Mengenverhältnis Homopolymer/Lösungsmittel = $5 \cdot 10^{-3}$ wurde über die ganze Dauer der Löslichkeitsstudien beibehalten. Für ein „sanftes“ Lösen des Homopolymers ohne mechanische Belastung wurde ein Laborschüttler verwendet, die Ansätze für 12 h geschüttelt und für weitere 12 h stehen gelassen. Die Gefäße waren verschlossen, damit das Mengenverhältnis Homopolymer/Lösungsmittel auch für leicht flüchtige Lösungsmittel konstant blieb. Jeder Homopolymer-Lösungsmittel-Ansatz wurde zwecks besserer Vergleichbarkeit der Ergebnisse mindestens einmal wiederholt. Die Löslichkeit wurde rein qualitativ untersucht, indem man den Trübungsgrad bzw. das Aufquellen der Polymere direkt betrachtete.

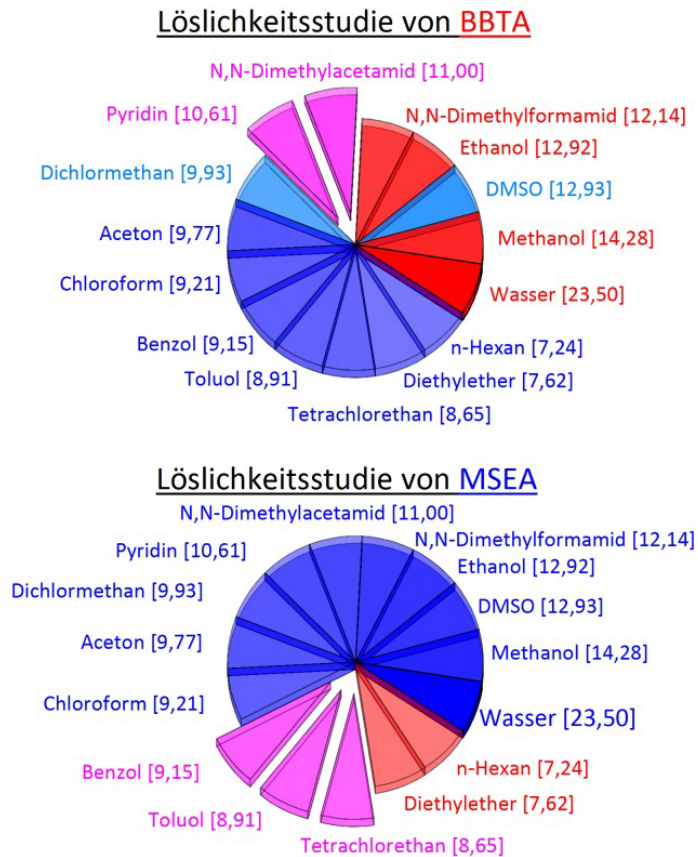


Abbildung 3.4: Löslichkeitsstudien von BBTA und MSEA: ●●● = Homopolymer ist unlöslich; ●●● = Homopolymer ist aufgequollen; ●●● = Homopolymer ist bis zu 80 wt% der ursprünglichen eingesetzten Menge des Polymers löslich (ungelöster Rückstand wurde ausgewogen); ●●● = Homopolymer ist löslich; Zahlen in [] = Hildebrand- Löslichkeitsparameter δ [$\text{cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$, ^[23,24]], je geringer die Transparenz eines Kreissektors desto niedriger ist δ .

Diese Studien dienten dazu, geeignete Lösungsmittel für die Blockcopolymerisation zu finden. *N,N*-Diethylacetamid (DMAc) ist in der Lage, hydrophobe Homopolymere von BBTA aufzuquellen und auch die diversen hydrophilen Monomere und Homopolymere zu lösen. In der Arbeit wurde bevorzugt DMAc als Lösungsmittel bei der Blockcopolymerisation verwendet. In Ausnahmefällen, wie bei der Copolymerisation von MSEA und EHA, wurde Benzol verwendet.

Der Hildebrand-Löslichkeitsparameter δ_{Sol} ^[23,24] ist definiert als Quadratwurzel aus der Kohäsionsenergiedichte:

$$\delta_{Sol} = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}} \quad (3.3)$$

V_m ist das Molvolumen, R die universelle Gaskonstante, T die Absolut-Temperatur und ΔH_v die volumenbezogene Enthalpie-Änderung. Der Parameter δ ermöglicht eine einfache Abschätzung des Phasengleichgewichts anhand eines Parameters, der für die meisten bekannten Lösungsmitteln und Homopolymeren nachzulesen ist. Diese Abschätzungen sind für „unpolare“ Systeme gültig, bei dem physikalische Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen vernachlässigt werden können. Der praktische Nutzen ist, dass mit diesen Werten die Löslichkeit bzw. die Quellfähigkeit von Polymeren in verschiedenen Lösungsmitteln abgeschätzt werden kann.

3.3.3 Sequentielle RAFT-Polymerisation und Charakterisierung der thermoresponsiven Blockcopolymeren

In dieser Arbeit erfolgte die RAFT-Polymerisation von Blockcopolymeren schrittweise, d.h. es wurde zunächst ein Monomer, z.B. **A2**, zu einem Homopolymer polymerisiert. Nach der Aufarbeitung des Homopolymers erfolgte die Copolymerisation mit einem zweiten Monomer, z.B. **B2**, zu einem Diblockcopolymer. Das aufgereinigte Diblockcopolymer ist wiederum eine Makro-Kettenübertragungssagens für die kontrollierte Polymerisation eines dritten Monomers C, zur Synthese des ternären Blockcopolymeren **A2B2C** (siehe **Abbildung 3.5**). Versuchsdurchführung und Aufarbeitung pro Syntheseschritt sind in **Kapitel 6.5.1** ausgeführt. Die **Tabellen 6.5.1 – 6.5.3** fassen die Polymerisationsbedingungen für die Modell-Systeme **1** und **2** zusammen.

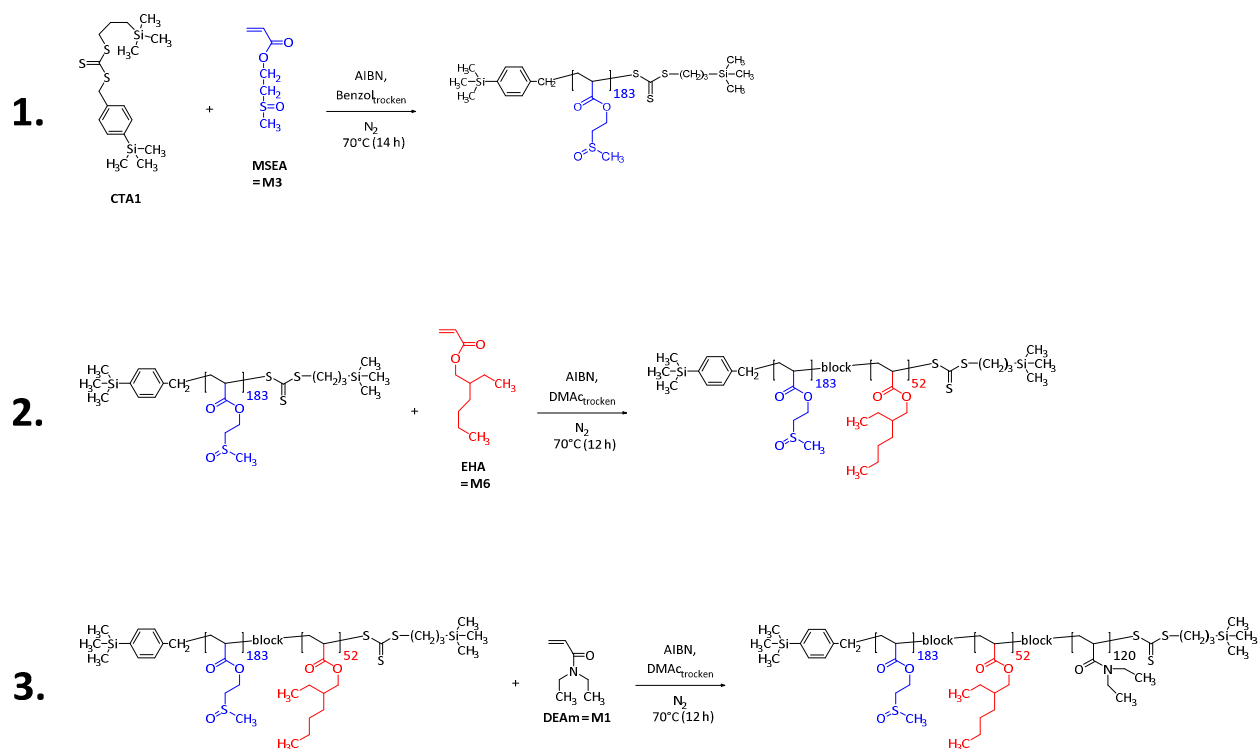


Abbildung 3.5: Schema der sequentiellen RAFT-Synthese am Beispiel von $p(\text{MSEA})_{183}\text{-}b\text{-}p(\text{EHA})_{52}\text{-}b\text{-}p(\text{DEAm})_{120}$ (Modell 2; **A2B2C** = P15); DMAc = *N,N*-Dimethylacetamid.

3.3.3.1 NMR-Spektroskopie

Dank des TMS-markierten RAFT-Agens und des sequentiellen Polymerisationsansatzes war es möglich, Molmasse, Zusammensetzung und Endgruppenfunktionalität f der Blockcopolymeren ohne großen technischen Aufwand und Zeitaufwand zu bestimmen. Nach der Polymerisation wurden bereits vom Rohprodukt ein ^1H -NMR-Spektrum zur Bestimmung des Umsatzes U gemessen. U wurde bestimmt, indem man die Signalintensität I einer charakteristischen Signalgruppe im Monomer mit einer entsprechenden Signalgruppe im Polymer verglich. Aus dem Verhältnis $I_{\text{Polymer}} / (I_{\text{Polymer}} + I_{\text{Monomer}})$ ergab sich der Umsatz U . Der Umsatz U sollte ca. bei 80 – 95% liegen.

Bei der Auswertung der NMR-Spektren war es zudem wichtig, dass Phasen- und Basislinienkorrektur (\rightarrow Whittaker-Methode)^[25] für sämtliche Blockcopolymer-Systeme nach demselben Muster erfolgten. Ansonsten sind Fehler bei der Auswertung der NMR-Signalintegrale nicht zu vermeiden. Wie zum Beispiel in **Abbildung 3.6** zu sehen, überlappen die ^1H -NMR-Signale des P-DEAm-Blocks mit Signalen des P-EHA- und des P-MSEA-Blocks. Nur aus dem Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums (siehe **Tabelle 3.1**) des Terblockcopolymer mit dem ^1H -NMR-Spektrum von dessen Diblockcopolymer-Vorstufe konnte der Polymerisationsgrad DP des P-DEAm-Blocks bestimmt werden.

Generell war zu beobachten, dass je größer das Blockcopolymer ist und je mehr Blöcke sich am Blockcopolymer befanden, desto mehr nahm die Endgruppenfunktionalität f ab. Das könnte u.a. daran liegen, dass sich im Polymeransatz durch Kettenabbruch- oder Kettentransferreaktionen entstehendes „totes“ Polymer befand, das nicht durch Aufreinigung entfernt werden konnte. In der Regel wiesen die Terblockcopolymer ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie ihre Diblockcopolymer-Vorstufen auf, was die Aufarbeitung dieser Polymere erschwerte. Aufgrund der hohen Molmasse einiger Diblockcopolymer (i.d.R. 25 – 150 kDa) lassen sich diese nicht mehr durch Dialyse entfernen.

Ursache für den Endgruppenverlust könnte auch eine ω -Endgruppen-Modifizierung^[26] durch Reaktion mit einem Nukleophil sein.^[27] Die Endgruppe könnte auch durch Reaktionen mit Radikalen entfernt werden; so haben Moad et al.^[28] festgestellt, dass bei einem hohen Überschuss einer Radikal-Spezies (z.B. das Isobutyronitril-Radikal aus AIBN) es zur Kreuzkupplungsreaktion mit der C=S-Bindung des RAFT-Agens führt. Die entstandenen Intermediat-Radikale können wieder fragmentieren oder mit der im Überschuss vorhandenen Radikal-Spezies reagieren und terminieren. Weitere mögliche Ursachen für Endgruppenverlust sind thermische Eliminierungen^[29-31] oder Hetero-Diels-Alder-Reaktionen.^[32]

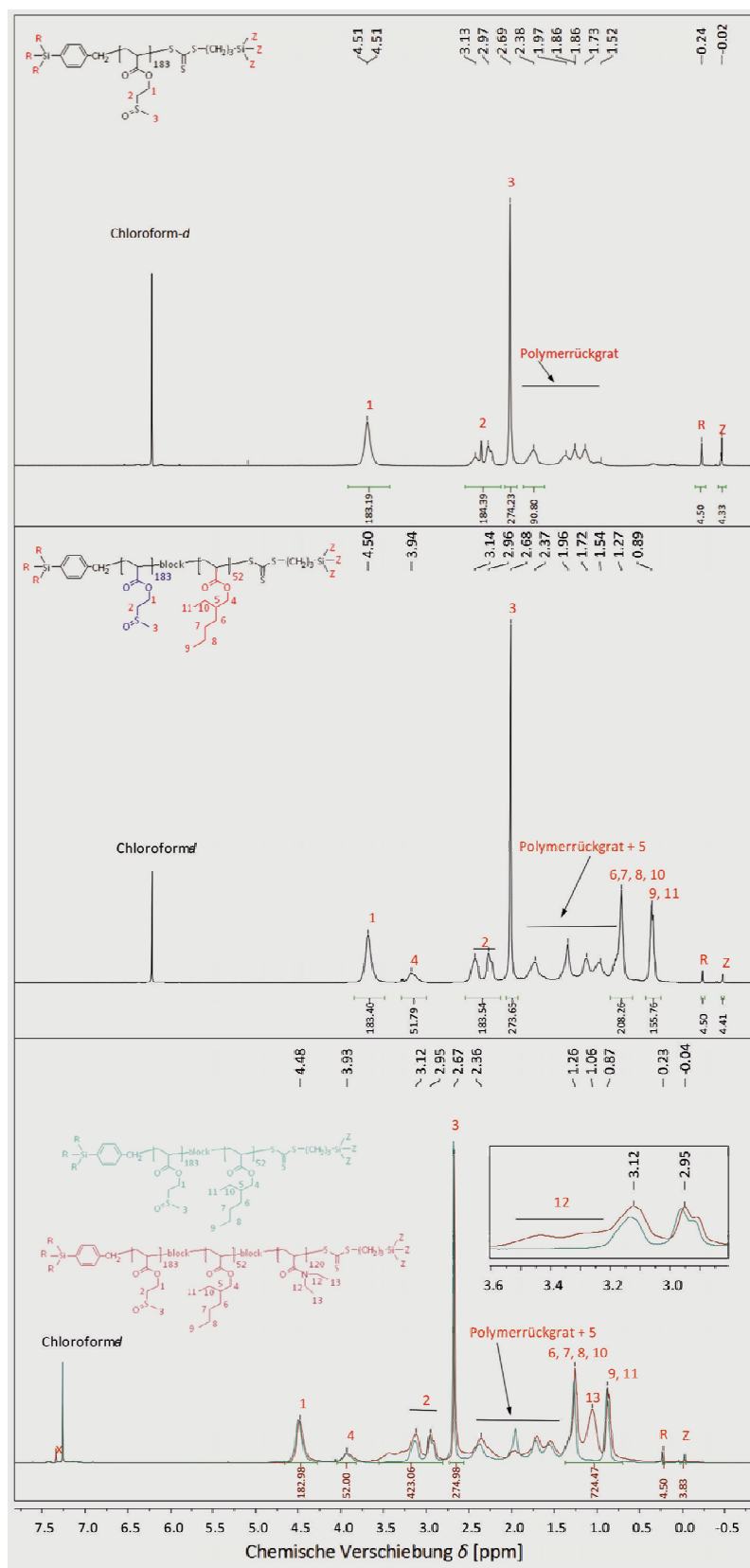


Abbildung 3.6: $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zur Molmassenbestimmung. Bestimmung des Polymerisationsgrads DP der Blöcke und Bestimmung der Endgruppenfunktionalität f für die sequentiellen RAFT-Synthese von $p(\text{MSEA})_{183}\text{-block-p}(\text{EHA})_{52}\text{-block-p}(\text{DEAm})_{120}$ (Modell-System **2**; $\text{A2B2C} = \text{P15}$; siehe **Anhang: Tabelle A-4.5**); von oben nach unten: 1. bis 3. Schritt der Synthese mittels RAFT-Prozess.

Tabelle 3.1: ^1H -NMR-Analyse von Modell-Systemen 1 und 2.

Typ / Modell-System	Polymer	Umsatz U [%]	Endgruppenfunktionalität f [%]
hydrophil hydrophob thermoresponsiv	p(OEGA) ₁₂₀	95	99
	p(MSEA) ₁₈₃	88	96
	p(BBTA) ₉₄	82	94
	p(EHA) ₆₀	89	100
	p(DEAm) ₁₁₂	94	98
Modell-System 1	p(OEGA) ₁₁₁ - <i>b</i> -p(BBTA) ₃₀	88	97
	p(OEGA) ₁₃₀ - <i>b</i> -p(DEAm) ₇₀	83	97
	p(BBTA) ₉₄ - <i>b</i> -p(DEAm) ₅₃₅	76	90
	p(OEGA) ₂₁₈ - <i>b</i> -p(BBTA) ₆₂ - <i>b</i> -p(DEAm) ₁₈₀	82	92
	p(BBTA) ₉₄ - <i>b</i> -p(OEGA) ₂₅₀ - <i>b</i> -p(DEAm) ₁₅₀	84	85
	p(OEGA) ₁₃₀ - <i>b</i> -p(DEAm) ₄₅ - <i>b</i> -p(BBTA) ₄₀	77	78
Modell-System 2	p(MSEA) ₁₈₃ - <i>b</i> -p(EHA) ₆₀	82	98
	p(MSEA) ₇₈ - <i>b</i> -p(DEAm) ₅₀	84	92
	p(EHA) ₁₀₂ - <i>b</i> -p(DEAm) ₃₅₀	82	94
	p(MSEA) ₁₈₃ - <i>b</i> -p(EHA) ₅₂ - <i>b</i> -p(DEAm) ₁₂₀	77	85
	p(EHA) ₆₇ - <i>b</i> -p(MSEA) ₆₉ - <i>b</i> -p(DEAm) ₉₃	81	84
	p(EHA) ₂₅ - <i>b</i> -p(DEAm) ₂₂₉ - <i>b</i> -p(MSEA) ₂₅₀	79	73

3.3.3.2 Thermogravimetrische Analyse (TGA) und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Für die Bildung von Multikompartiment-Mizellen in wässriger Lösung ist eine Mikrophasenseparation der Kernbildenden, hydrophoben Blöcke nötig. Die Kompatibilität und die thermische Stabilität aller drei Blöcke in der Volumen-Phase wurden mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) und dynamischer Differenzkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry, DSC) untersucht.

Zur Bestimmung der thermodynamischen Stabilität wurden TGA-Messungen von den Homopolymeren durchgeführt. Die thermische Zersetzung der verwendeten Polymere bzw. ihrer Blöcke fand nicht unter 230°C statt. Das Polyacrylamid P-DEAm wies im Vergleich zu den Polyacrylaten eine höhere thermische Stabilität (thermische Zersetzung > 300°C) auf.

Die thermischen Eigenschaften der Polymere wurden mittels DSC untersucht. Die Messmethode war für alle Polymere identisch. Beginnend bei -100°C wurden 3 Heiz-Kühl-Zyklen von -100°C – 160°C gefahren. Die Heiz- bzw. Kühlraten des 1. und 3. Zyklus betragen 10 K/min. Für den 2. Zyklus wurde eine höhere Rate von 20 K/min gewählt. Eine Zusammenfassung der thermischen Eigenschaften der Polymere der Modell-Systeme 1 und 2 befindet sich in **Tabelle 3.2**.

Die gemessenen T_g -Werte der Homopolymere **A1** (Lit. T_g (**A1**)= -55 – -60°C) und **B2** (Lit.: T_g (**B2**)= -50 – -60°C) entsprechen gut den Literaturwerten.^[33,34] Literaturwerte für **A2** und **B1** sind nicht bekannt. PEO-Ketten mit $M_w = 400$ haben einen T_g -Wert von -63°C. Das deutet daraufhin, dass der Glasübergang von **A1** hauptsächlich durch die PEO-Kette resultiert. Im Modell-System **1** war es aufgrund der Ähnlichkeit der Glasübergänge von hydrophilen und permanent hydrophoben Block und der vergleichsweise großen Glasübergangsstufe des **A1**-Blocks nicht möglich, zwischen den Glasübergangstemperaturen von **A1** und **B1** zu unterscheiden. Hingegen weist der P-DEAm-Block einen im Vergleich zu **A1** und **B1** deutlich höheren T_g -Wert von 88°C auf. Dies entspricht in etwa den T_g -Wert von *N,N'*-Dimethylacrylamid.^[35] Literaturwerte zu P-DEAm, das durch freie radikalische Polymerisation hergestellt wurde, weisen etwas niedrigere T_g -Werte um 80°C auf.^[36] Der stimuli-responsive C-Block hatte eine im Vergleich zu **A1** / **A2** und **B1** / **B2** niedrige Molmasse ($M_n = 14,600$ g/mol). Zusammen mit dem Einfluss der relativ großen TMS-Endgruppen sollte dadurch der Glasübergang zu niedrigeren Temperaturen verschoben werden. **A1** und **B1** gehören damit zur Kategorie der „weichen“ Polymere, d.h., das Polymer ist in dem Temperaturbereich, indem man in wässriger Lösung arbeiten kann, nicht mehr glasartig. Da C zur Aufnahme von Wasser, das als Weichmacher wirkt, befähigt ist, ist das vermeintlich „harte“ Polymer dennoch bei Raumtemperatur beweglich.

Das Modell-System **2** weicht insofern von Modell-System **1** ab, dass die Blöcke weder eine Rekrystallisations- noch eine Schmelztemperatur aufwiesen und der permanent hydrophile Block **A2** einen T_g -Wert um 0°C hatte.

Anhand der **Abbildung 3.7** sowie der **Tabelle 3.2** lässt sich erkennen, dass alle Blöcke thermodynamisch inkompatibel miteinander waren und es zur Mikrophasenseparation in der Volumen-Phase und damit aller Voraussicht nach auch in wässriger Lösung kommt. Dies ist die Grundlage für die Selbstorganisation von Blockcopolymeren in Richtung Multikompartiment-Mizellen.

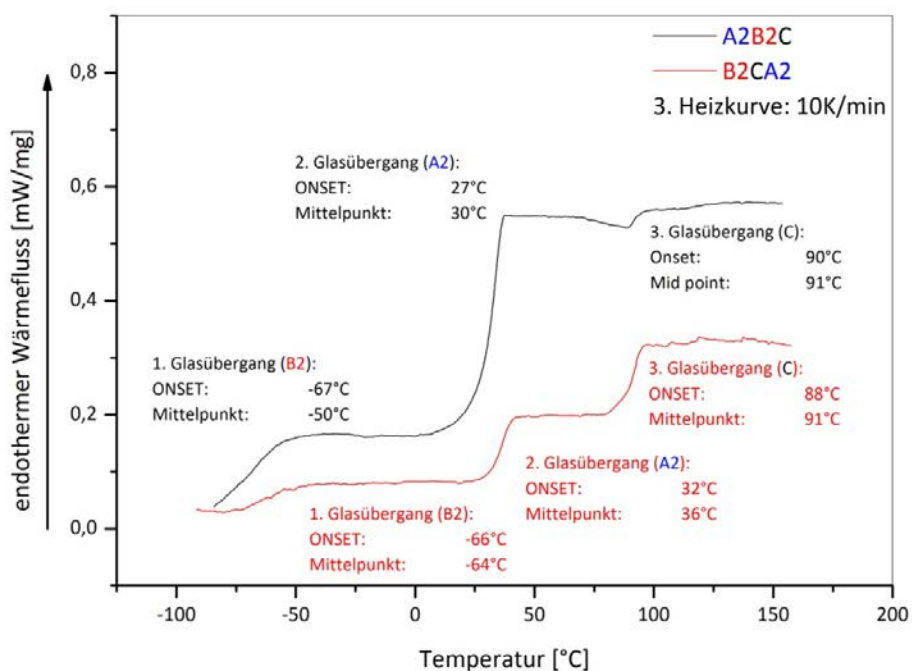


Abbildung 3.7: DSC-Analyse von p(MSEA)₁₈₃-b-p(EHA)₅₂-b-p(DEAm)₁₂₀ (**A2B2C**) und p(EHA)₂₅-b-p(DEAm)₂₂₉-b-p(MSEA)₂₅₀ (**B2CA2**).

Tabelle 3.2: Thermoanalyse der Modell-Systeme **1** und **2** mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie.

Typ / Modell	Polymer	Ab- kürzung	T_G^a [°C]	T_{Re}^b [°C]	$T_{Schm.}^c$ [°C]	Heizrate ^d [K/min]
hydrophil hydrophob thermoresponsiv	p(OEGA) ₁₂₀	A1	-63	-44	5	10
	p(MSEA) ₁₈₃	A2	5	-	-	20
	p(BBTA) ₆₀	B1	-73	-	-	20
	p(EHA) ₆₀	B2	-55	-	-	20
	p(DEAm) ₁₁₂	C	88	-	-	10
Modell 1	p(OEGA) ₁₁₁ -b-p(BBTA) ₃₀	A1B1	(A1,B1) = -67	-39	3	20
	p(OEGA) ₁₃₀ -b-p(DEAm) ₇₀	A1C	A1 = -67 C = 95	-42	1	10
	p(BBTA) ₉₄ -b-p(DEAm) ₅₃₅	B1C	B1 = -70 C = 66	-	-	20
	p(OEGA) ₂₁₈ -b-p(BBTA) ₆₂ -b- p(DEAm) ₁₈₀	A1B1C	A1 = -66 B1 = -66 C = 84	-42	1	10
	p(BBTA) ₉₄ -b-p(OEGA) ₂₅₀ -b- p(DEAm) ₁₅₀	B1A1C	A1 = -68 B1 = -68 C = 93	-37	1	10
	p(OEGA) ₁₃₀ -b-p(DEAm) ₄₅ -b-p(BBTA) ₄₀	A1CB1	A1 = -68 B1 = -68 C = 78	-42	1	10
Modell 2	p(MSEA) ₁₈₃ -b-p(EHA) ₆₀	A2B2	A2 = 20 B2 = -79	-	-	20
	p(MSEA) ₇₈ -b-p(DEAm) ₅₀	A2C	A2 = 31 C = 94	-	-	20
	p(EHA) ₁₀₂ -b-p(DEAm) ₃₅₀	B2C	B2 = -70 C = 81	-	-	20
	p(MSEA) ₁₈₃ -b-p(EHA) ₅₂ -b-p(DEAm) ₁₂₀	A2B2C	A2 = 27 B2 = -67 C = 90	-	-	10
	p(EHA) ₆₇ -b-p(MSEA) ₆₉ -b-p(DEAm) ₉₃	B2A2C	A2 = 27 B2 = -70 C = 91	-	-	10
	p(EHA) ₂₅ -b-p(DEAm) ₂₂₉ -b-p(MSEA) ₂₅₀	B2CA2	A2 = 32 B2 = -66 C = 88	-	-	10

^a Glasübergangstemperatur (ONSET gemessen); ^b Rekristallisationstemperatur; ^c Schmelztemperatur;

^d für Thermoanalyse wurden nur die Heizkurven des 2. und 3. Zyklus verwendet.

3.3.4 Temperaturabhängige Selbstorganisation von thermoresponsiven Blockcopolymeren in Wasser

Die Selbstorganisation von amphiphilen Blockcopolymeren in selektiven Lösungsmitteln lässt sich mit vielen Methoden untersuchen. So wurde u.a. NMR-Spektroskopie genutzt, um die Struktur von mizellaren Aggregaten oder Assoziationskolloiden zu untersuchen. Der Verlust an Feinstruktur oder Signalintensität resultierte dadurch, dass im Gegensatz zu molekular gelösten Polymeren die Beweglichkeit der Polymerketten im Mizellkern eingeschränkt war.

Die Größe der mizellaren Aggregate oder anderer auftretender kolloidaler Strukturen sowie deren Größenverteilung in wässriger Lösung wurden über dynamische Lichtstreuexperimente bestimmt. Die typische Größenordnung der Aggregate lag im Bereich 20 – 200 nm für den hydrodynamischen Durchmesser D_h . Die Ergebnisse mit dieser Methode sind jedoch mit Vorsicht zu betrachten, da der hydrodynamische Durchmesser D_h aus dem Diffusionskoeffizienten kompakte, sphärische Mizellen annimmt. Dies traf selbst als Näherung nur auf einen Teil der untersuchten Aggregate zu. Diese Methode ist nicht geeignet, die Größe des Mizellkerns zu bestimmen oder dessen Mikrophasenseparation zu charakterisieren. Eine abbildende Methode wie die kryogene Transmissions-Elektronenspektroskopie (*cryo*-TEM) wird benötigt, um die Subdomänen im Mizellkern von Multikompartiment-Mizellen zu erkennen.

Die Untersuchung der mizellaren Lösungen mittels *cryo*-TEM erfolgte in Kooperation mit dem Forschungszentrum für Elektronenmikroskopie an der Freien Universität Berlin. *Cryo*-TEM in Verbindung mit einem Vitrifizierungssystem (→ Kontrolle der äußeren Bedingungen)^[37] ermöglicht die direkte Abbildung amorpher Strukturen im Nano-Bereich wie z.B. mizellarer Aggregate in Lösung. Im Gegensatz zu konventionellen Transmissions-Elektronenmikroskopie, wo das Lösungsmittel entfernt wird, wurde die mizellare Lösung bei *cryo*-TEM mittels flüssigen Ethans ($T_{\text{Schm.}} = -184^\circ\text{C}$) ultraschnell eingefroren. Diese schnelle Gefrierung gewährleistet den Erhalt der selbstorganisierten Strukturen und verhindert deren Zerstörung durch Kristallisation von Wasser, die bei einer konventionellen Gefriertechnik auftritt. Ein weiterer Vorteil der Methode ist die Möglichkeit, Polymere mit komplexen Strukturen und hoher Polydispersität zu untersuchen.

Wegen der Verwendung von *N,N'*-Diethylacrylamid als schaltbarem Block ist ein weiteres wichtiges Kriterium für die Auswahl der Methoden, ob die jeweilige Methode dazu geeignet ist, die Untersuchung der mizellaren Lösung temperaturabhängig bzw. bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen. Unterhalb der Phasenübergangstemperatur sollten sich die amphiphilen ternären Blockcopolymere wie ABA-Strukturen mit zwei evtl. thermodynamisch inkompatiblen, hydrophilen Blöcken verhalten, d.h. sie sollten bevorzugt Kern-Korona-Mizellen mit unter Umständen segregierter Korona bilden. Erst oberhalb der LCST sollten sich Multikompartiment-Mizellen bilden.

Die Untersuchung der Selbstorganisation der triphilen ABC Terblockcopolymere soll zusammenfassend folgende Fragen beantworten:

1. Selbstorganisieren sich die triphilen ABC Terblockcopolymere in Form von sphärischen Mizellen?
2. Wie beeinflusst die Temperatur die Selbstorganisation der triphilen ABC Terblockcopolymere?
3. Wie beeinflussen Struktureigenschaften, wie das Verhältnis der Polymerisationsgrade der Blöcke und die Polymerarchitektur, die Selbstorganisation der triphilen ABC Terblockcopolymere?
4. Handelt es sich bei den selbstorganisierten Strukturen oberhalb der LCST um Multikompartiment-Mizellen?

3.3.4.1 Präparationen mizellarer Lösungen

Die ternären Blockcopolymere der Modell-Systeme **1** und **2** konnten direkt in Reinstwasser gelöst werden. Das war möglich, da der hydrophile Block wesentlich größer als der permanent hydrophobe Block war ($DP_{\text{hydrophil}} / DP_{\text{hydrophob}} > 2$). Das war der Fall, wenn der Lösungsvorgang unterhalb der kritischen Entmischungstemperatur der Blockcopolymere (siehe **Kapitel 3.3.4.2**) erfolgte. In der Regel erhielt man bei den verwendeten Konzentrationen relativ monodisperse mizellare Aggregate, was mittels dynamischer Lichtstreuung DLS nachgewiesen wurde (siehe **Kapitel 3.3.4.3**). Der direkte Lösungsvorgang (Methode **M**; siehe **Kapitel 6.6**) konnte auch einen großen Zeitaufwand bis zum Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichts bedeuten. Es wurde mindestens 48 h nach dem Beginn des Lösungsvorgangs gewartet, bis Untersuchungen der mizellaren Lösungen begannen. Ein Tempern der mizellaren Lösung, um schneller möglichst equilibrierte Systeme zu erhalten, war wegen der Eigenschaften des LCST-Blocks bei erhöhter Temperatur nicht möglich.

Wenn die relative Länge des hydrophoben Blocks zunahm wie im Fall der **A1B1** und **B1C** bzw. **A2B2** und **B2C** Diblockcopolymere, waren diese Blockcopolymere unter Verwendung der Methode **M** nicht mehr in der Lage, durch Selbstorganisation monodisperse Aggregate zu bilden. In diesem Fall wurde das Diblockcopolymer in einem für beide Blöcke geeignetem, leicht flüchtigem organischen Lösungsmittel wie Aceton vorgelegt und dann mittels einer Spritzenpumpe dosiert über einen längeren Zeitraum Reinstwasser zugegeben ($V(\text{Wasser})/V(\text{organisches Lösungsmittel}) = 4:1$). Das leicht flüchtige organische Lösungsmittel wurde anschließend durch Verdampfen entfernt. Eine weitere Möglichkeit, um das organische Lösungsmittel zu entfernen, bestand darin, die Lösung des Diblockcopolymers zu dialysieren. Sowohl nach dem Verdampfen oder der Dialyse musste die gewünschte Konzentration der Blockcopolymere in wässriger Lösung durch Zugabe von Wasser neu eingestellt werden. Die Wechselwirkungen von Lösungsmitteln mit den einzelnen Polymersegmenten in amphiphilen Blockcopolymeren hatten großen Einfluss auf die Struktur der mizellaren Aggregate.

3.3.4.2 Trübungsmessungen von Homo-, Diblock- und Terblockcopolymeren

Der Phasenübergang von thermoresponsiven Homopolymer und Blockcopolymeren in wässriger Lösung wurde bestimmt, indem man die Trübung der Polymerlösungen in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen hatte. Dafür wurden jeweils 0,1 wt% Polymerlösungen angesetzt und die Trübungsmessungen jeweils mit Heiz- bzw. Kühlraten von 0,2 K/min durchgeführt. Mit der Konzentration $c = 0,1$ wt% befand man sich weit oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration CMC von typischen Blockcopolymermizellen. Für das Homopolymer $p(\text{DEAm})_{112} = C$ (siehe **Abbildung 3.8**) ergab der Heizlauf einen Trübungspunkt T_c von 29,6°C. Für ein Vergleichspolymer $p(\text{DEAm})_{203}$ ergab sich hingegen im Heizlauf ein T_c von 33,2°C, was der Annahme widerspricht, dass die LCST mit zunehmender Molmasse des thermoresponsiven Polymers bzw. Blocks sinkt. Im Vergleich zu P-NIPAM^[38,39] oder P-MDEGA^[40-42] wies $p(\text{DEAm})_{112}$ ^[43,44] eine relativ große Hysterese von ca. 2,7 K auf. Die Ursache dafür ist, dass die Heizraten bzw. Kühlraten so hoch gewählt wurden, so dass sich kein thermisches Gleichgewicht des Homopolymers C einstellen konnte. Die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht bildet, hängt vermutlich von dem Zusammenwirken mehrerer Faktoren wie Temperatur, Viskosität und Glasübergangstemperatur ab.^[45]

Generell erwartet man, dass die LCST von thermoresponsiven Polymeren mit zunehmender Molmasse abnehmen sollte, weil der kombinatorische Entropieterm ΔS_{mix} abnimmt und so bereits bei niedrigeren Temperaturen Phasenseparation eintritt.^[46,47] Mehrere Untersuchungen haben gezeigt, dass hydrophobe Polymer-Endgruppen, wie bei Verwendung von CTA1 eingeführt, einen entscheidenden Einfluss auf die Polymer-Wasser-Wechselwirkungen haben kann, so dass sie T_c senken.^[47-50] Bei hohen Polymerisationsgraden des Polymers bzw. Blockcopolymeren ist der Einfluss der Endgruppen auf T_c geringer.

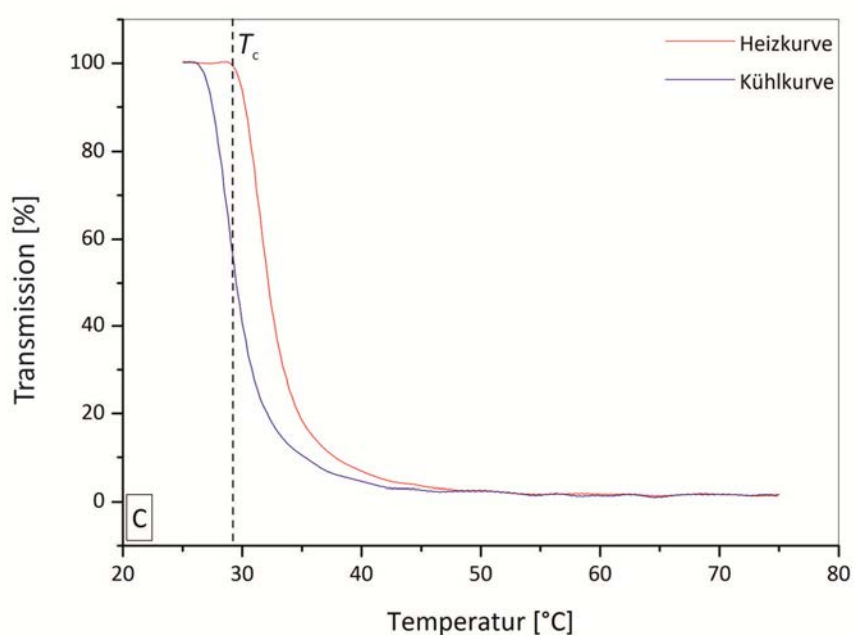


Abbildung 3.8: Temperaturabhängige Transmission einer wässrigen Lösung (0,1 wt% $p(\text{DEAm})_{112}$ -Lösung = C) bei 670 nm; Heiz- bzw. Kühlraten: 0,2 K / min; T_c = Trübungspunkt.

In **Abbildung 3.9** ist die temperaturabhängige Transmission von zwei Diblockcopolymervorstufen des Modell-Systems **1** dargestellt. Im Gegensatz zu dem Homopolymer C war der Trübungsübergang bei **A1C** und **B1C** deutlich verbreitert ($\Delta T > 20$ K). Die Anzahl, die Größe sowie der Brechungsindex der entstehenden selbstorganisierten Aggregate beeinflussten die Breite des Trübungsübergangs. Ein Brechungsindex ähnlich dem von Wasser, eine hohe Polydispersität, jedoch ein relativ kleiner hydrodynamischen Durchmesser D_h von wenigen Nanometern würden für thermoresponsive Blockcopolymere einen eher schwach ausgeprägten Übergang bedeuten.

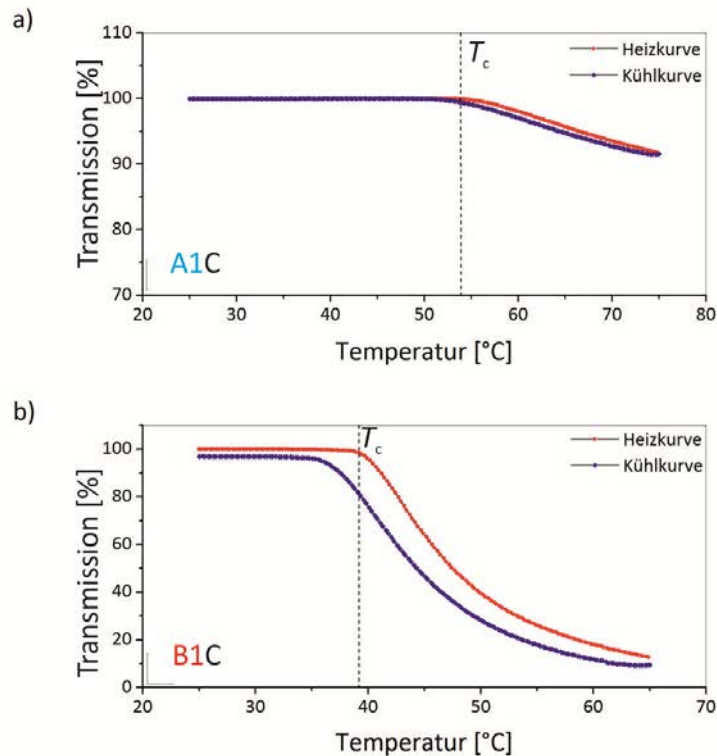


Abbildung 3.9: Untersuchung des thermoresponsiven Verhaltens 0,1 wt% wässriger Lösungen von Diblockcopolymeren des Modells **1** mittels Turbidimetrie bei 670 nm (Anregungswellenlänge): a) p(OEGA)₁₃₀-b-p(DEAm)₇₀ (**A1C**); b) p(BBTA)₉₄-b-p(DEAm)₅₃₅ (**B1C**); Heiz- bzw. Kühlraten: 0,2 K/min; T_c = Trübungsunkt.

Im Fall von **A1C** stieg wie zu erwarten die T_c im Vergleich zum Homopolymeren aufgrund zunehmender Hydrophilie des Diblockcopolymers an.^[51] Aufgrund der Blocklängenverhältnisse von **A1** und C war davon auszugehen, dass sich Mizellare Aggregate des Stern-Typs bildeten. Eine vollständige Eintrübung, bis dass die Polymerlösung opak war, trat nicht auf. Im Gegensatz dazu war es überraschend, dass es im Fall von **B1C** ebenfalls zu einer Erhöhung von T_c kam. Im Modell-System **2** war jedoch eine ähnliche Erhöhung von T_c in der wässrigen **B2C** Diblockcopolymer-Lösung nicht zu beobachten (siehe **Anhang 6**). Bei **B1C** sollte oberhalb des Trübungsunktes ein doppelt hydrophobes Diblockcopolymer entstehen, das in der Lösung ausfallen sollte. Ein Wiederanstieg der Transmission war wegen des großen Temperaturbereichs des Phasenübergangs und der relativ hohen Heiz- bzw. Kühlraten nicht zu beobachten.

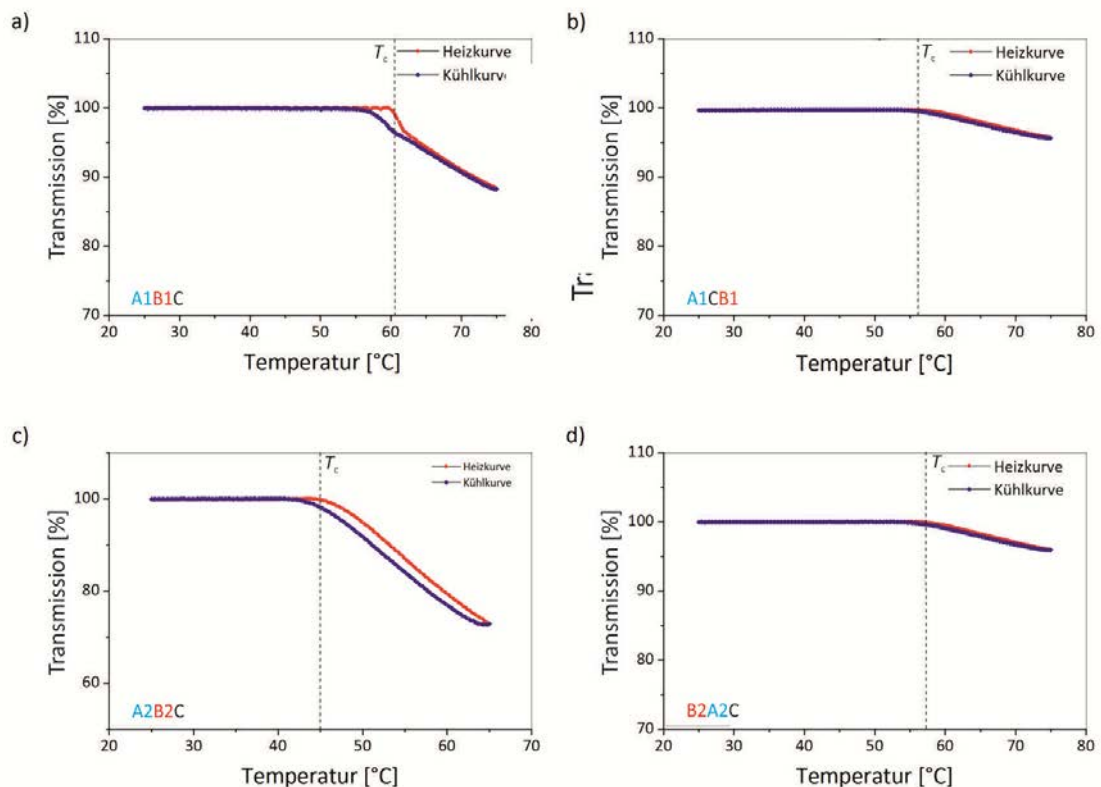


Abbildung 3.10: Untersuchung des thermoresponsiven Verhaltens 0,1 wt% wässriger Lösungen von Terblockcopolymeren der Modell-Systeme **1** und **2** mittels Turbidimetrie bei 670 nm (Anregungswellenlänge):

a) $p(\text{OEGA})_{218}\text{-}b\text{-}p(\text{BBTA})_{62}\text{-}b\text{-}p(\text{DEAm})_{180}$ (**A1B1C**); b) $p(\text{OEGA})_{130}\text{-}b\text{-}p(\text{DEAm})_{45}\text{-}b\text{-}p(\text{BBTA})_{40}$ (**A1CB1**);
 c) $p(\text{MSEA})_{183}\text{-}b\text{-}p(\text{EHA})_{52}\text{-}b\text{-}p(\text{DEAm})_{120}$ (**A2B2C**); d) $p(\text{EHA})_{102}\text{-}b\text{-}p(\text{MSEA})_{190}\text{-}b\text{-}p(\text{DEAm})_{55}$ (**B2A2C**);
 Heiz- bzw. Kühlraten: 0,2 K/min; T_c = Trübungspunkt.

Bei Terblockcopolymer-Systemen erhöhten sich die Anzahl an möglichen Wechselwirkungen und die Auswirkungen auf die LCST bzw. den Trübungspunkt sind komplex. Wie in **Abbildung 3.10** zu sehen, waren aufgrund der erhöhten Hydrophilie der amphiphilen Blockcopolymeren (alle Blockcopolymeren besitzen relativ große, permanent hydrophile Blöcke) die Trübungspunkte im Vergleich zum Homopolymer zu deutlich höheren Temperaturen verschoben. Blockcopolymeren mit **B1C**- bzw. **B2C**- Grenzflächen wiesen i.d.R. einen größeren Verlust an Transmission auf. Beim Vergleich der temperaturabhängigen Transmission im Fall der wässrigen Lösungen von $p(\text{MSEA})_{183}\text{-}b\text{-}p(\text{EHA})_{52}\text{-}b\text{-}p(\text{DEAm})_{120}$ (**A2B2C**) und $p(\text{EHA})_{102}\text{-}b\text{-}p(\text{MSEA})_{190}\text{-}b\text{-}p(\text{DEAm})_{55}$ (**B2A2C**) war auffällig, wie stark das **A2/C**-*DP*-Verhältnis die Lage der Trübungspunkte beeinflusste. Wenn man die verschiedenen Blocksequenzen miteinander vergleicht, scheint das Verhältnis von hydrophilen zu hydrophoben Blocklängen der Blockcopolymeren einen größeren Einfluss zu haben als die Position des thermoresponsiven C-Blocks in der Blocksequenz.

3.3.4.3 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Dynamische Lichtstreuung ermöglichte die Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers D_h der mizellaren Aggregate in Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur. In **Abbildung 3.11** sind 2 typische Beispiele für die temperaturabhängige Entwicklung der Partikelgröße von thermoresponsiven Terblockcopolymeren dargestellt. Der Z-Average, der anhand der Kumulanten-Methode berechnet wurde,^[99] basiert auf der Intensitätsverteilung in polydispersen Proben. Für monodisperse Proben erhielt man mit dem Z-Average verlässliche Werte, jedoch wurde durch diesen Wert die Menge an großen Partikeln bei multimodaler und polydisperser Partikelverteilung überschätzt.

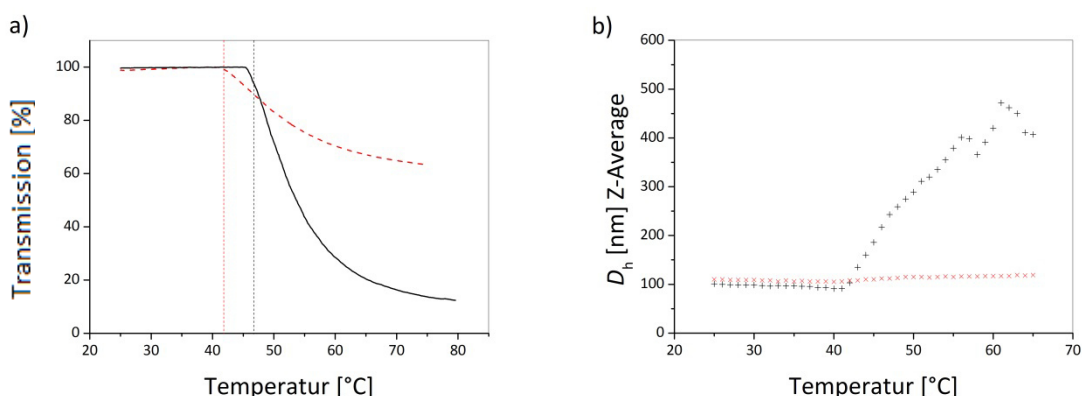


Abbildung 3.11: Untersuchung des thermoresponsiven Verhaltens 0,5 wt% wässriger Lösungen von triphilen Terblockcopolymeren. a) Turbidimetrie (Heizlauf): (---) p(EHA)₆₇-b-p(MSEA)₆₉-b-p(DEAm)₉₃ (B2A2C; Typ: Modell-System 2; $T_c = 42^\circ\text{C}$); (—) p(EHA)₆₅-b-p(OEGA)₂₁₆-b-p(DEAm)₉₀ (B2A1C; $T_c = 48^\circ\text{C}$). b) DLS: (xxx) p(EHA)₆₇-b-p(MSEA)₆₉-b-p(DEAm)₉₃; (+++) p(EHA)₆₅-b-p(OEGA)₂₁₆-b-p(DEAm)₉₀.^[52]

Die Selbstorganisation der thermoresponsiven Terblockcopolymeren war durch einen abrupten Anstieg der Partikelgröße gekennzeichnet. Im Fall von p(EHA)₆₇-b-p(MSEA)₆₉-b-p(DEAm)₉₃ konnte ein geringfügiger Anstieg für den hydrodynamischen Durchmesser D_h ^[53] von 110 auf ca. 120 nm ab 42°C beobachtet werden. Diese Temperatur entsprach auch dem T_c -Wert aus der Trübungsmessung für dieses Polymer. Die geringe Vergrößerung von D_h deutet daraufhin, dass sich keine intermizellaren Aggregate, sondern unmizellare Aggregate gebildet haben. Hingegen war im Fall von p(EHA)₇₉-b-p(OEGA)₂₁₆-b-p(DEAm)₉₀ trotz ähnlicher Blocklängenverhältnisse der hydrophilen und hydrophoben Blöcke eine deutliche Zunahme des Z-Average-Werts zu beobachten. Die Temperatur, ab der eine nachhaltige Änderung des Z-Average-Werts zu beobachten war (ca. 42°C), stimmte in diesem Fall nicht mit dem T_c -Wert (48°C) überein. Intermizellare Aggregate entstanden wohl bereits vor dem Phasenübergang des C-Blocks. Im Vergleich zum anderen Terblockcopolymer trat bei den Trübungsmessungen eine verstärkte Trübung der Polymerlösung und laut DLS ein Anstieg der Partikelgröße bis auf ca. 500 nm auf. Bei Erhöhung der Polymerkonzentration konnte in diesem Fall eine Gelbildung beobachtet werden, die bereits ähnlich bei thermoresponsiven Polyvinylethern^[54] zu beobachten war.

Für den Vergleich des hydrodynamischen Durchmessers D_h der Modell-Systeme **1** und **2** sowie deren Diblockcopolymer- und Homopolymer-Stufen unterhalb und oberhalb der jeweiligen LCST wurde festgelegt, dass alle Analysen der Polymer-Systeme bei T_{Start} bzw. $T_{\text{Kühl}} = 25^\circ\text{C}$ ($T < \text{LCST}$ von jeden Polymer aller Modell-Systeme) und bei $T_{\text{Heiz}} = 65^\circ\text{C}$ ($T > \text{LCST}$ von jeden Polymer aller Modell-Systeme) durchgeführt werden. Der Verzicht auf ein Temperaturprogramm zu Gunsten fixer Analyse-Temperaturen ermöglichte einen besseren Vergleich der Ergebnisse mit den Resultaten aus der UV/vis-Spektroskopie, „Steady-State“-Fluoreszenzspektroskopie und *cryo*-TEM.

In **Abbildung 3.12** ist der Einfluss des thermoresponsiven Polymeren bzw. Blöcke in Diblock- und Terblockcopolymeren des Modell-Systems **1** bezogen auf die Volumenfraktion des hydrodynamischen Durchmessers D_h bei Temperaturen ober- und unterhalb der LCST dargestellt. Die einzelnen Proben wurden, wie in **Kapitel 3.3.4.1** beschrieben, präpariert und dann in einem Heizblock zunächst für 2 d bei 25°C bei geringem mechanischem Einfluss durch Schütteln der Proben getempert. Es folgte die erste DLS-Untersuchungsphase. Dann wurden die Polymerlösungen mittels des Heizblocks auf 65°C geheizt. Die Proben wurden wiederum für 2 d bei 65°C getempert. Die DLS-Messungen der Phase 2 führte man an einem auf 65°C vorgeheizten DLS-Messgerät durch. Die Phase 3 diente dazu festzustellen, ob die durch Selbstorganisation oberhalb der kritischen Entmischungstemperatur entstandenen mizellaren Aggregate sich durch Abkühlen der mizellaren Lösungen wieder in die mizellaren Aggregate der Phase 1 überführen ließen. Dazu wurden die Proben direkt nach den Messungen der Phase 2 in den zunächst noch 65°C warmen Heizblock gestellt, um sie dann anschließend für 4 d bei 25°C zu temporn.

Modell-System 1: Die erste Phase wies mit Ausnahme von **B1A1C** = p(**BBTA**)₉₄-b-p(**OEGA**)₂₅₀-b-p(**DEAm**)₁₅₀ die zu erwartenden Werte für D_h auf. Überraschend hohe D_h -Werte erhielt man für die Homopolymere **A1** und **C**, obwohl davon auszugehen war, dass sich diese Polymere in wässriger Lösung in Form von Unimeren lösen und nicht durch Wasser-Polymersegment-Wechselwirkungen Assoziationskolloide bilden. Da sich die DLS streng genommen nur für kugelförmige Partikel korrekt auswerten lässt, war anzunehmen, dass die Werte für die Homopolymere im Vergleich zu den tatsächlich Werten zu hoch lagen. Die Partikelgrößenverteilung für **A1B1** und **B1C** war bimodal. Das konnte u.a. darin liegen, dass sich diese Polymerlösungen noch nicht im Gleichgewicht befanden, oder dass sich minimale Rückstände der Homopolymere **A1** bzw. **B1** in den Polymerlösungen befanden, die bei der Aufarbeitung der RAFT-Synthese nicht entfernt und in NMR-Spektren nicht nachgewiesen werden konnten.

In der Phase 2 war eine deutliche Verkleinerung von D_h für **A1B1C**, **A1CB1** und **A1C** zu beobachten. Dies deutete darauf hin, dass es zu intramizellaren Phasen-Übergängen des C-Blocks kommt. Als Folge daraus entstanden kleinere und dichtere mizellare Aggregate. Dies entspricht auch einer Eigenschaft von Multikompartiment-Mizellen. Aufgrund fehlender Löslichkeit von **B1C** und **C** in Wasser bei 65°C bildeten beide Polymere große Assoziationskolloide.

Die D_h -Werte in der Phase 3 belegten den reversiblen Charakter des thermoresponsiven Verhaltens des OEGA-basierten Acrylat-Polymer-Systems, das Modell-System **1**. Es wurden weitestgehend wieder die D_h -Werte aus der Phase 1 erreicht.

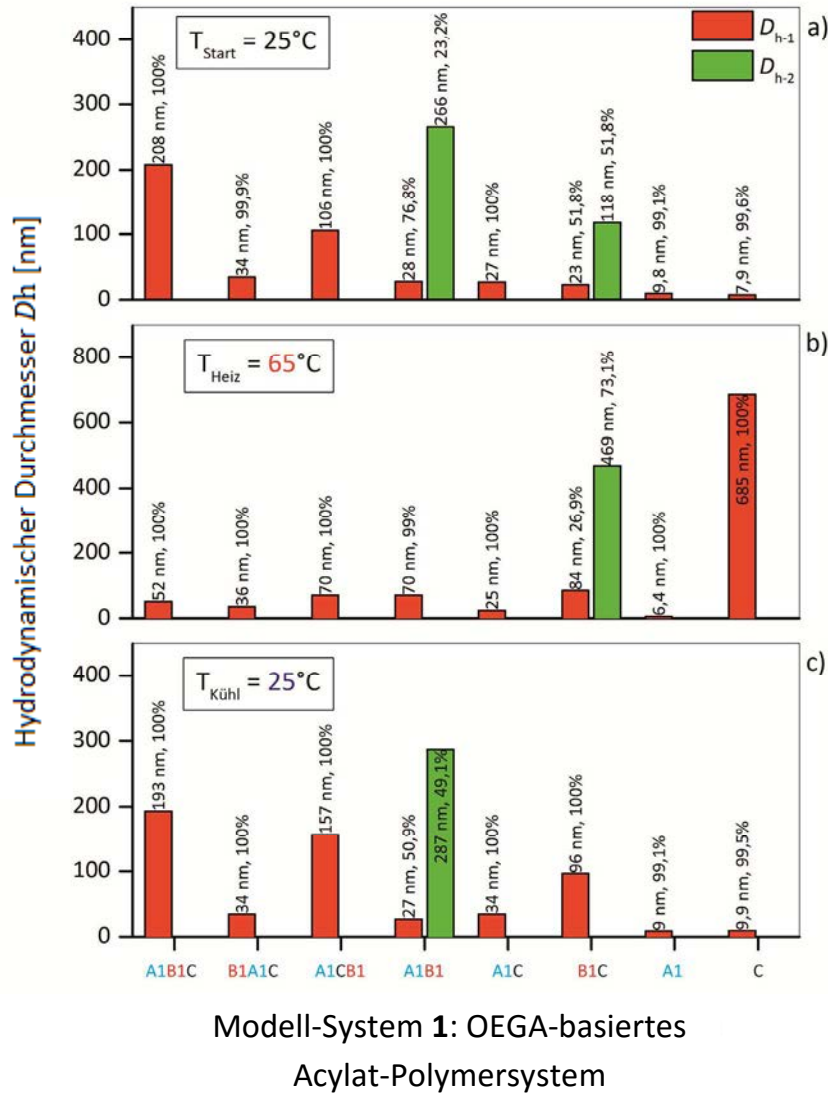
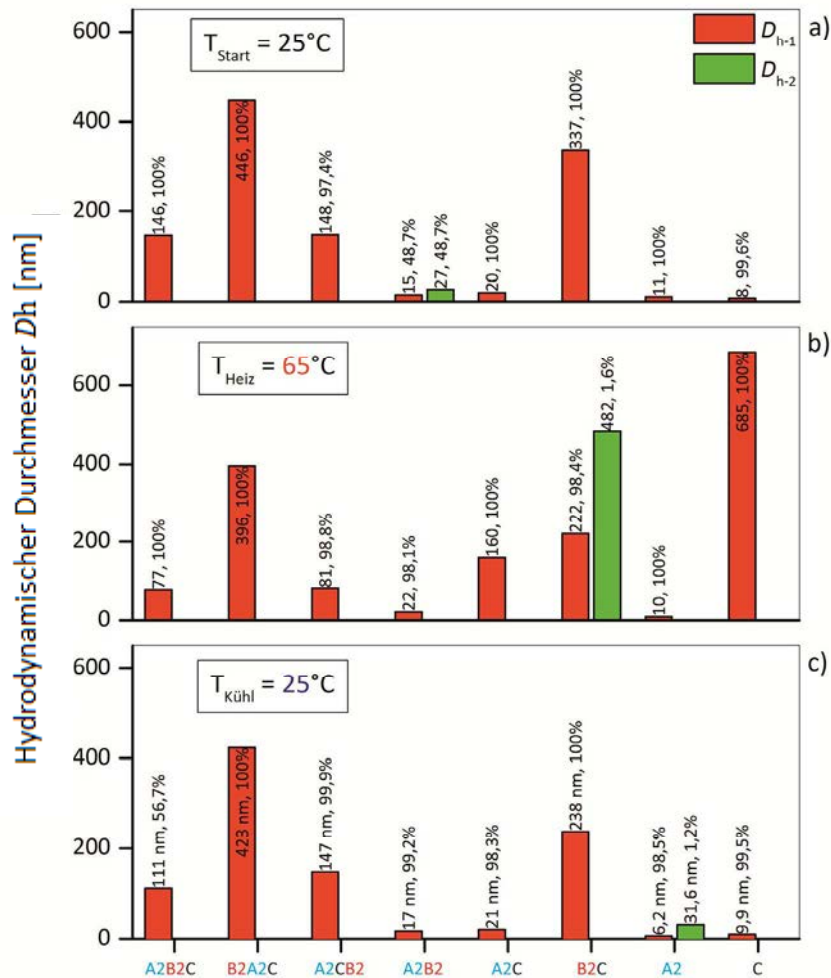


Abbildung 3.12: temperaturabhängige D_h -Werte für Modell-System 1. a) Phase 1: $T_{\text{Start}} = 25^\circ\text{C}$; 2 d Equilibrierungszeit; b) Phase 2: $T_{\text{Heiz}} = 65^\circ\text{C}$; 2 d Equilibrierungszeit; c) Phase 3: $T_{\text{Kühl}} = 25^\circ\text{C}$; 4 d Equilibrierungszeit. Beschriftung der Säulen: D_h , Volumenanteil; verwendete Polymere: siehe **Tabelle 3.2**.

Modell-System 2 (Abbildung 3.13): Mit Ausnahme der Größenverteilung von B2C entsprach das MSEA(Sulfoxid)-basierte Acrylat-Polymer-System dem Modell-System 1. Analog zu B1A1C beobachtet man für B2A2C kein ausgeprägtes Schrumpfen oberhalb des LCST-Übergangs, sondern in etwa einen Erhalt der Aggregatgröße. Dies weist u.U. darauf hin, dass sich bei dieser Blocksequenz aufgrund der beiden hydrophoben Endblöcke das Polymer nicht nur in Form von sphärischen Mizellen anordnete, sondern intermolekulare Assoziationskolloide bildeten.



Modell-System 2: MSEA-basiertes Acylat-Polymersystem

Abbildung 3.13: temperaturabhängige D_h -Werte für Modell-System 2. a) Phase 1: $T_{\text{Start}} = 25^\circ\text{C}$; 2 Equilibrierungszeit; b) Phase 2: $T_{\text{Heiz}} = 65^\circ\text{C}$; 2 d Equilibrierungszeit; c) Phase 3: $T_{\text{Kühl}} = 25^\circ\text{C}$; 4 d Equilibrierungszeit. Beschriftung der Säulen: D_h , Volumenanteil; verwendete Polymere: siehe **Tabelle 3.2**.

In **Tabelle 3.3** ist eine detaillierte DLS-Analyse der Terblockcopolymere von Modell-System 2 dargestellt. Zusätzlich wurde der hydrodynamische Durchmesser D_h nochmals 14 d nach der Erstmessung bei der Phase 3 gemessen. Es traten keine signifikanten Unterschiede zur ersten Messreihe auf.

Tabelle 3.3: DLS-Analyse 0,1 wt% wässriger Lösungen thermoresponsiver Terblockcopolymere des Modell-Systems 2.

Polymer	Temperatur [°C]	Phase	Z-Av, ^b [nm]	PD ^c	D _h , ^d [nm]
A2B2C	25	1.	157	0,28	146
	65	2.	279	0,29	77
	25	3a.	172	0,31	111
	25	3b. ^a	174	0,30	113
B2A2C	25	1.	328	0,22	446
	65	2.	393	0,21	396
	25	3a.	324	0,20	413
	25	3b. ^a	328	0,22	410
B2CA2	25	1.	162	0,31	148
	65	2.	257	0,29	81
	25	3a.	190	0,33	147
	25	3b. ^a	187	0,35	145

^a Gesamt-Equilibrationszeit $T_{\text{Equi.}}$ von 18 d; ^b Z-Average; ^c Polydispersität; ^d hydrodynamische Durchmesser bezogen auf die Volumenfraktion (in jedem Fall $\sim 100\%$); Phase 1: $T = 25^\circ\text{C}$, $T_{\text{Equi.}} = 1$ d; Phase 2: $T = 65^\circ\text{C}$, $T_{\text{Equi.}} = 1$ d, Start: 3 d nach Phase 1; Phase 3a: $T = 25^\circ\text{C}$, $T_{\text{Equi.}} = 4$ d, Start: 1 d nach Phase 2.

Für die DLS gilt, dass wässrige Polymerlösungen bei einer Polydispersität PD von 0 monodispers und bei PD -Werten $> 0,4$ polydispers sind. Die in **Tabelle 3.3** gezeigten Terblockcopolymere des Modell-Systems 2 sind moderat polydispers.^[55] Rückstände von Homopolymeren A2 und B2 sowie der Diblockcopolymere A2B2, B2A2 und B2C können Ursache für die Polydispersität sein. Die Blocksequenzen A2B2C und B2CA2 ähnelten sich bezogen auf die temperaturabhängigen Wert von Z-Average und D_h . Die D_h -Werte bei 65°C für beide Blockcopolymere wiesen auf den Kollaps des C-Blocks bei $T > \text{LCST}$ hin.^[56] Dies ist eine Voraussetzung für die Entstehung von Multikompartiment-Mizellen. Die Erhöhung des Z-Average bei 65°C zeigte, dass für A2B2C und B2CA2 eine Volumenfraktion von $\ll 1$ Vol.% der Blockcopolymere zu Assoziationskolloiden führte, die durch den intensitätsgewichteten Z-Average überproportional zur Bestimmung des Wertes herangezogen wurde. Im Rahmen der Messgenauigkeit war die Reversibilität der Selbstorganisation in der Phase 3 für alle Blockcopolymere bei 25°C zu erkennen. Die Differenzen zwischen Phase 1 und Phase 3 sind im Rahmen der Messgenauigkeit nicht signifikant.

Im Gegensatz dazu schien die Blocksequenz B2A2C dazu zu neigen intermolekulare Assoziationskolloide zu bilden. Der etwas schwächere Trübungsübergang des C-Blocks bei $T = 65^\circ\text{C}$ (siehe **Abbildung 3.10**) erklärt sich möglicherweise so, dass durch intermolekulare Vernetzung die Anzahl unimerer Mizellen reduziert und dadurch im Vergleich zu den Assoziationskolloiden von den anderen Blockcopolymeren die Polydispersität verringert wurde.

Ähnliche Ergebnisse für Z-Average und der Polydispersität konnten für Modell-System 1 (siehe **Anhang 8**) nachgewiesen werden.

3.3.4.4 *Abbildung temperaturabhängiger Morphologien von mizellaren Strukturen mittels cryo-Transmissions-Elektronenmikroskopie (cryo-TEM)*

Eine der Methoden zur Analyse von mizellaren Aggregaten ist die *cryo*-Transmissions-Elektronenmikroskopie (*cryo*-TEM).^[57] Für die Untersuchung von Morphologien von wässrigen multimodalen bzw. polydispersen Polymerlösungen bietet die Methode, die die Strukturen individuell abbildet, gegenüber Analysetechniken wie Neutronen- (SANS)^[58-61] oder Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)^[62] Vorteile, da es sich um eine abbildende Methode handelt. Umgebungskontrollierte Vitrifizierungssysteme (CEVS)^[63,64] wurden genutzt, um die temperaturabhängigen Morphologien von thermoresponsiven triphilen Blockcopolymeren zu untersuchen.

Im Gegensatz zur DLS, die Informationen über die durchschnittliche Größe und die Größenverteilung von Partikeln liefert, lassen sich anhand von *cryo*-TEM Mizellen mit Mizellkernen, die aus mehreren räumlich getrennten Domänen bestehen können, visualisieren. So ist es möglich, Korrelationen zwischen den Strukturparametern, wie Molmasse und Permutation der Block-Reihenfolge, von mizellaren Aggregaten und deren Morphologien sowie deren Größenordnung zu erkennen.

Diverse Terblockcopolymere mit polarem hydrophobem P-DEAm-Block wurden anhand der *cryo*-TEM-Methode untersucht. Die Vitrifizierung der mizellaren Lösungen erfolgte bei Raumtemperatur (siehe **Abbildung 3.14**), d.h. unterhalb der T_c , sowie bei 58°C (siehe **Abbildung 3.15**) und damit oberhalb der T_c der verwendeten Polymerlösungen.

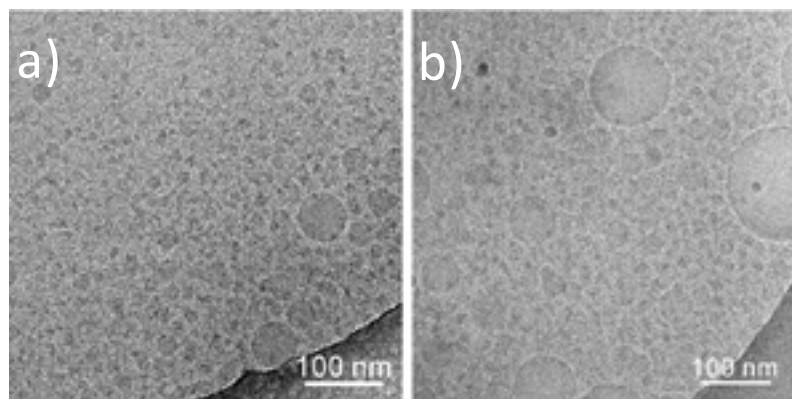


Abbildung 3.14: *Cryo*-TEM-Aufnahmen der mizellaren Aggregate des thermoresponsiven Terblockcopolymers $p(\text{MSEA})_{129}\text{-}b\text{-}p(\text{EHA})_{76}\text{-}b\text{-}p(\text{DEAm})_{120}$ (Typ: Modell-System **2**); a) bei Raumtemperatur vitrifiziert und b) bei 58°C (oberhalb des LCST-Übergangs) vitrifiziert.

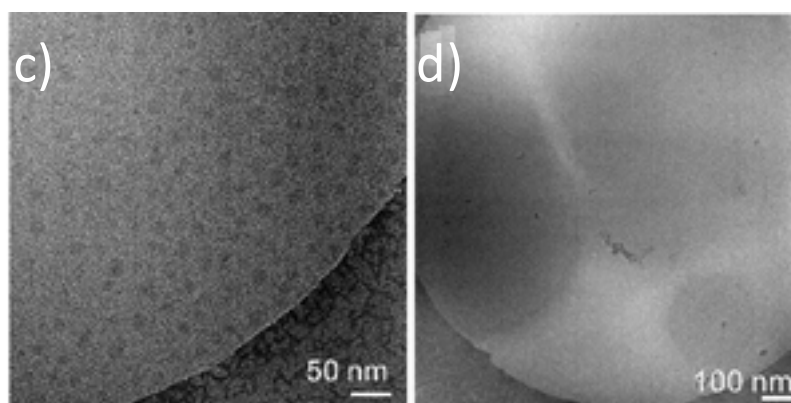


Abbildung 3.15: Cryo-TEM-Aufnahmen der mizellaren Aggregate der thermoresponsiven Terblockcopolymer $(\text{EHA})_{65}\text{-}b\text{-p}(\text{OEGA})_{216}\text{-}b\text{-p}(\text{DEAm})_{90}$ (Typ: Modell-System 1); c) bei Raumtemperatur vitrifiziert und d) bei 58°C (oberhalb des LCST-Übergangs) vitrifiziert.

In **Abbildung 3.14** ist eine bimodale Partikelgrößenverteilung von $p(\text{MSEA})_{129}\text{-}b\text{-p}(\text{EHA})_{76}\text{-}b\text{-p}(\text{DEAm})_{120}$ für die mizellaren Aggregate von ca. 20 nm bzw. 70 nm mit Mizellkerndurchmessern D_m von 12 nm bzw. 55 nm zu beobachten. Die entsprechend geringe Konturlänge der Korona L_{Korona} deutete auf die Bildung von „crew-cut“ mizellaren Aggregaten^[65,66] hin. Die bei 58°C vitrifizierte Probe zeigte eine geringe Zunahme des mittleren Durchmessers der größeren Population auf ca. 100 nm. Eine Multikompartimentierung der Mizellkerne oberhalb des Phasenübergangs war, möglicherweise wegen eines nicht ausreichenden Kontrastes, nicht zu beobachten. Der Vergleich der D_m -Werte mit dem hydrodynamischen Durchmesser D_h von $p(\text{MSEA})_{183}\text{-}b\text{-p}(\text{EHA})_{52}\text{-}b\text{-p}(\text{DEAm})_{120}$ aus dem Modell-System 2 zeigte (siehe **Abbildung 3.13**) eine deutliche Abweichung bzgl. der Größe der Aggregate auf.

Signifikant unterschieden sich diese beiden Polymere bezüglich der Block-Längenverhältnisse. So war bei $p(\text{MSEA})_{183}\text{-}b\text{-p}(\text{EHA})_{52}\text{-}b\text{-p}(\text{DEAm})_{120}$ das Blocklängenverhältnis $A2/B2$ (DP/DP) $\sim 3:1$ bzw. $A2/C$ (DP/DP) $\sim 2:1$ und für $p(\text{MSEA})_{129}\text{-}b\text{-p}(\text{EHA})_{76}\text{-}b\text{-p}(\text{DEAm})_{120}$ $A2/B2$ (DP/DP) $\sim 1,7:1,0$ bzw. $A2/C$ (DP/DP) $\sim 1:1$. Für die Bildung von Multikompartiment-Mizellen sollte der Packungsparameter $\Delta < \frac{1}{3}$ entsprechen,^[67] der ungefähr dem Blocklängenverhältnis hydrophiler Block / hydrophober Block entspricht. Das bedeutet, es ist umso wahrscheinlicher, dass sich Multikompartiment-Mizellen bilden, je größer der permanent hydrophile Block im Vergleich zu dem permanent hydrophoben bzw. schaltbaren Block ist.

In **Abbildung 3.15** sind die temperaturabhängigen Morphologien von $(\text{EHA})_{65}\text{-}b\text{-p}(\text{OEGA})_{216}\text{-}b\text{-p}(\text{DEAm})_{90}$, einem Polymer mit B2A1C-Anordnung, dargestellt. Die Partikelgrößenverteilung war weitestgehend homogen mit Kerndurchmessern D_m von ca. 25 nm. Bei der Temperaturerhöhung erfolgte ein starkes Wachstum der Aggregate (siehe DLS: **Abbildung 3.11 b**). Es entstanden große Partikel mit diffusem Rand ($D_m \sim 500$ nm). Möglicherweise aggregieren die zunächst kleinen Mizellen aufgrund der reduzierten Hydrophilie des Korona-Blockes zu größeren Clustern, die dann als große diffuse Partikel in der cryo-TEM-Aufnahme erschienen. Dies würde u.a. mit der beobachteten starken Eintrübung der Polymerlösung oberhalb der Phasenübergangstemperatur im Einklang stehen. Auch in diesem Fall konnten keine Multikompartiment-Strukturen beobachtet werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich Änderungen der Morphologien der Terblockcopolymer-Mizellen beim Durchlaufen des Phasenübergangs mit Hilfe von *cryo*-TEM beobachten lassen. Allerdings lassen sich keine Multikompartiment-Strukturen erkennen. Da die einzelnen Blöcke laut thermischer Analyse miteinander inkompatibel sind, ist eine Multikompartimentierung der Terblockcopolymeren aber nicht auszuschließen. Möglicherweise ist die Methode aufgrund einer zu geringen Elektronendichteunterschieds zwischen den stark hydrophoben und polar hydrophoben Blöcken für die Modell-Systeme **1** und **2** nicht geeignet eine mögliche Multikompartimentierung zu visualisieren.

3.4 Solubilisierungsexperimente in thermoresponsiven Blockcopolymer-Mizellen

3.4.1 Allgemeine Aspekte der Solubilisierung

Eine der interessantesten Eigenschaften von mizellaren Aggregaten ist die Fähigkeit, die Wasserlöslichkeit von hydrophoben Substanzen stark zu erhöhen. Dieses Phänomen, auch als Solubilisierung^[68] bezeichnet, beruht auf der Wechselwirkung von hydrophoben Mizellkompartimenten mit hydrophoben Solubilisaten. Die Solubilisierung in Makro-Mizellen, die im Vergleich zu Mizellen aus Tensiden über eine deutlich niedrigere kritische Mizellbildungskonzentration CMC verfügen, wird aufgrund der präzisen Synthese von amphiphilen Blockcopolymeren mittels RDRP-Techniken,^[69-73] immer mehr erforscht.

Ein Solubilisat kann sich in Multikompartiment-Mizellen in verschiedenen Mikroumgebungen befinden (siehe **Abbildung 3.16**):

1. Das Solubilisat (z.B. Alkane) ist in den unpolaren, stark hydrophoben Domänen im Bereich des Mizellkerns lokalisiert.
2. Das Solubilisat bevorzugt als Umgebung das Innere der polaren hydrophoben Domänen.
3. Das Solubilisat bevorzugt die Grenzfläche zwischen stark hydrophober und polar hydrophober Domäne.
4. Das Solubilisat bevorzugt die Grenzfläche zwischen polar hydrophober Domäne und der wasserlöslichen Korona.
5. Das Solubilisat bevorzugt die Grenzfläche zwischen stark hydrophober Domäne und der wasserlöslichen Korona.
6. Das Solubilisat wird in der Korona eingelagert.
7. Das Solubilisat ist mit keinem der Blöcke kompatibel und löst sich nur in geringen Mengen in Wasser.

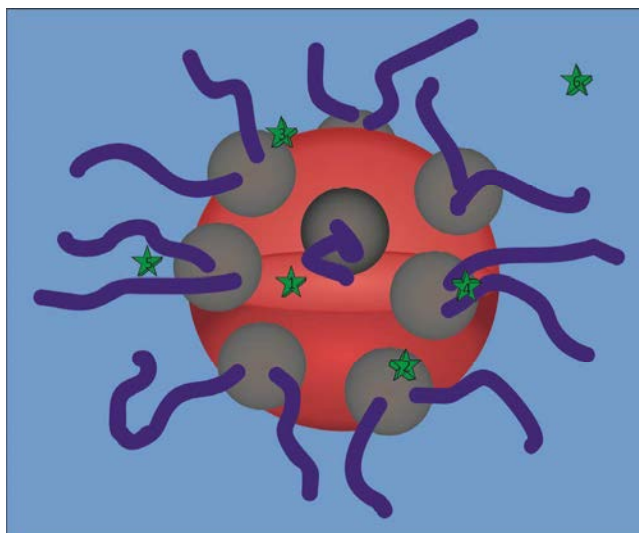


Abbildung 3.16: Solubilisierungsorte in Multikompartiment-Mizellen: (●●●●) hydrophober Block; (●●●●) polarer hydrophober Block; (●●●●) hydrophiler Block (Korona), (●●●●) Wasser; (●●●●) Solubilisat.

Die Solubilisierung beeinflusst ihrerseits die Aggregation der Blockcopolymere. Typischerweise verstärken Solubilisate den Aggregationsprozess, indem sie die CMC senken und die Aggregationszahl Z erhöhen.^[74] So können durch die Einlagerung von Solubilisaten aus kleinen sphärischen Mizellen größere mizellare Aggregate entstehen.^[69, 75, 76]

3.4.2 1. Methode –Solubilisierung von Farbstoffsonden für die UV/vis-Spektroskopie

Von Polymeren der Modell-Systeme **1** und **2** wurden nach den Methoden **M** und **N** (siehe **Kapitel 6.6**) 0,1 wt% wässrige Farbstoff-Polymerlösungen hergestellt. Für die Solubilisierungsexperimente wurde jedes einzelne Experiment dreimal parallel angesetzt und in etwa zur gleichen Zeit analysiert, um eine möglichst gute Übereinstimmung bzgl. der Gleichgewichtsbedingungen zu bekommen.

3.4.2.1 Farbstoffsonden

Mit Hilfe der Methode **M** kann die Solubilisierungskapazität Ω der Blockcopolymer-Systeme in Wasser anhand von niedermolekularen Solubilisaten untersucht werden. Die Faktoren, die die Solubilisierungskapazität beeinflussen, sind die Kompatibilität des Solubilisats mit der Mikroumgebung (\rightarrow der Vergleich der Hildebrand-Parameter δ_{sol} für das Solubilisat und für die kern-bildenden Blöcke erlaubt eine grobe qualitative Vorhersage),^[23] die Grenzflächenspannung zwischen Solubilisat und Wasser (je geringer die Grenzflächenspannung, desto größer ist Ω), das Molvolumen des Solubilisats und die Strukturparameter des jeweiligen Blockcopolymer (z.B. Architektur und Molmasse). Auch externe Faktoren (z.B. pH-Wert, Temperatur, etc.) beeinflussen den hydrodynamischen Durchmesser D_h und die Aggregationszahl Z und somit die Solubilisierungskapazität Ω .^[76]

Die Solubilisierungskapazität Ω wurde gemäß **Gleichung 3.4** bestimmt:

$$\Omega = \frac{c(\text{Solubilisat}) \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]}{c(\text{Polymer}) \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]} \quad (3.4)$$

Für die Experimente wurden drei hydrophobe Farbstoffe, die auch als Fluoreszenzsonden dienen können und sich bzgl. ihrer Löslichkeit und ihres Molvolumens unterscheiden, ausgesucht (**Abbildung 3.17**).

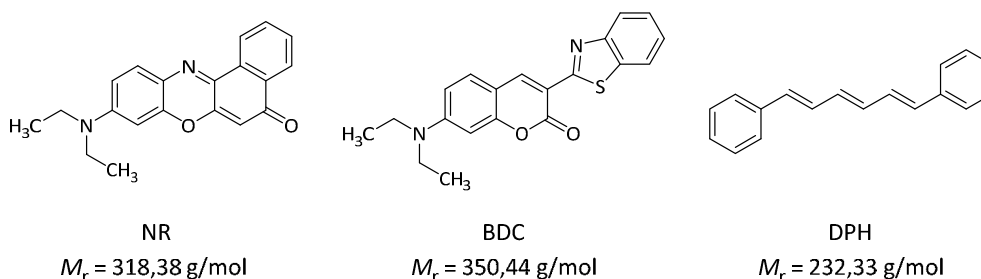


Abbildung 3.17: hydrophobe Farbstoffsonden für die Solubilisierung nach der Methode **M**; NR = Nilrot; BDC = 3-(2-Benzothiazolyl)-7-(diethylamino)cumarin bzw. „Cumarin 6“; DPH = 1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien.

Die „Polarität“ der Solubilisate wurde anhand des solvatochromen Effekts, in diesem Fall über die Absorptionsmaxima λ_{max} des gelösten Farbstoffs in UV/vis-Absorptionsspektren,^[77] eingestuft. Dazu wurden die Absorptionsmaxima der hydrophoben Farbstoffe in mizellarer Lösung mit denen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität verglichen (siehe **Tabelle 3.4**). Die Lösungsmittel EHAc = 2-Ethylhexylacetat (\rightarrow permanent hydrophober Block), TEGDME = Tri(ethylglykol)dimethylether (\rightarrow hydrophiler Block) und DEAc = *N,N*-Diethylacetamid (\rightarrow thermoresponsiver Block) sind den Blöcken in den Modell-Systemen **1** und **2** nachempfunden.

Tabelle 3.4: UV/Vis-Spektroskopie-Daten der Farbstoffsonden in ausgewählten Lösungsmitteln.

Farbstoff	Lösungsmittel					
	EHAc ^a		TEGDME ^b		DEAc ^c	
	λ_{max} [nm] ^d	ε^e [L·cm ⁻¹ · mol ⁻¹]	λ_{max} [nm]	ε [L·cm ⁻¹ · mol ⁻¹]	λ_{max} [nm]	ε [L·cm ⁻¹ · mol ⁻¹]
NR	525	57000	532	54000	543	46000
BDC	<u>440</u> , (455) ^f	85000	<u>448</u> , (464)	81000	<u>463</u> , (472)	84000
DPH	(340), <u>355</u> , (375)	35000	(343), <u>359</u> , (378)	32000	(344), <u>360</u> , (378)	25000

^a 2-Ethylhexylacetat; ^b Tri(ethylenglykol)dimethylether; ^c *N,N'*-Diethylacetamid,

^d UV/vis-Absorptionsmaxima; ^e Extinktionskoeffizient; ^f mehrere Absorptionsmaxima; ε wurde für das erhöhte Absorptionsmaximum („unterstrichen“) bestimmt.

Nilrot^[78,79] und BDC^[80] wiesen im Gegensatz zu DPH deutliche solvatochrome Effekte auf. Laut Struktur ist DPH, als ungesättigte Kohlenwasserstoff-Verbindung mit aromatischen Endgruppen, der am wenigsten polare der drei verwendeten Farbstoffe. DPH wird oft für Fluoreszenzanisotropie-Messungen in dünnen Schichten (→ Bulk-Phase) verwendet,^[81] weil bei DPH die Übergangsdipolmomente der Absorption und Emission in einer bestimmten Raumachse zueinander orientiert sind. Der Farbstoff, der sich am besten in Wasser löste, war BDC.

Die quantitative Solubilisierung wurde ausschließlich über UV/vis-Spektroskopie ermittelt, da die Farbstoffkonzentration für die Fluoreszenzspektroskopie teilweise zu hoch und damit weder eine quantitative noch eine qualitative Analyse der Solubilisierung in Blockcopolymermizellen mittels dieser Analyse-Technik möglich war.

3.4.2.2 Solubilisierungskapazität Ω von thermoresponsiven Blockcopolymermizellen

Die Hauptfaktoren, die die Solubilisierungskapazität Ω der Blockcopolymere beeinflussen, sind die Kompatibilität des Solubilisats mit der Mikroumgebung (Hildebrand-Parameter δ_{Sol} als Indikator geeignet), die Grenzflächenspannung zwischen Solubilisat und Wasser, das Molvolumen des Solubilisats, makromolekulare Parameter (z.B. die Blocksequenz und das Blocklängenverhältnis zwischen hydrophilen und hydrophoben Polymersegmenten) sowie externe Einflüsse (z.B. pH-Wert-Änderung oder Änderung der Temperatur).^[74] Die in **Tabellen 3.5** und **3.6** angegebenen Werte für Ω sind Mittelwerte. Die exp. Einzelwerte variierten bei den drei Vergleichsansätzen (mittlere Abweichung: $\pm 5\%$). Je größer die Molmasse der Polymere, desto größer war die mittlere Abweichung. In **Tabelle 3.5** sind am Beispiel von Nilrot die Solubilisierungskapazität Ω für Modell-System **1** und **2** für die 3 Phasen der Selbstorganisation [1) 25°C → 2) 65°C (> LCST) → 3) 25°C (Regenerierung)] dargestellt. Die Berechnung der Konzentration c (Solubilisat) erfolgt über das Lambert-Beer-Gesetz:

$$c = \frac{E}{\varepsilon \cdot d}. \quad (3.5)$$

E ist die Extinktion, ε der Extinktionskoeffizient und d ist die Schichtdicke (hier 1 cm). Bei der Erstsolubilisierung bei 25°C war zu beobachten, dass sowohl im Modell-System **1** als auch in Modell-System **2** die Solubilisierung von Nilrot bevorzugt in den permanent hydrophoben Blöcken **B1** und **B2** oder an der Grenzfläche **A1B1** bzw. **A2B2** stattfand. Dies erschließt sich aus den Lagen der Absorptionsmaxima λ_{max} bei Solubilisierung durch die Terblockcopolymere, die einerseits untereinander sehr ähnlich und nahezu identisch mit den Lagen bei den **A1B1** bzw. **A2B2**-Diblockcopolymer-Vorstufen waren. Die λ_{max} -Werte der Terblockcopolymere lagen mit 524 – 529 nm nahe beim λ_{max} -Wert von dem Referenzlösungsmittel 2-Ethylhexylacetat. Die Diblockcopolymer-Vorstufen **A1C** bzw. **A2C** wiesen ähnliche Absorptionsmaxima wie die hydrophilen Homopolymere auf. Zu berücksichtigen ist außerdem, dass Nilrot bei 25°C so gut wie nicht in den C-Block solubilisiert wurde (→ Absorptionsmaxima ungefähr wie in Wasser; sehr niedrige Solubilisierungskapazität). So ließ sich für beide Modell-Systeme eine Löslichkeitstendenz erstellen: permanent hydrophober Block > hydrophiler Block > Grenzfläche hydrophil / polar hydrophob >> polar hydrophober (schaltbarer) Block aufstellen.

Nicht zu erwarten war die sehr niedrige Solubilisierungskapazität von B1C bzw. B2C, die der von Wasser bzw. des C-Blocks ähnelt. Ursachen dafür könnten in der Präparation der Mizellaren Lösungen liegen. Die Polymerlösungen von B1C bzw. B2C wiesen unabhängig von der verwendeten Präparationsmethode (siehe Kapitel 6.6) eine Trübung auf. Es könnten größere Assoziationskolloide durch intermizellare Wechselwirkungen der C-Blöcke entstanden sein, die zu einer effektiven Abschirmung des jeweils relativ kleinen permanent hydrophoben Block führten. Damit entsprach B1C bzw. B2C effektiv C.

Oberhalb des LCST-Übergangs bei 65°C war bei den Terblockcopolymeren eine (bathochrome) Verschiebung der Absorptionsmaxima zu höheren Wellenlängen zu beobachten. Die λ_{\max} -Werte von 530 - 545 nm deuteten auf eine neue, polarere Mikroumgebung der Solubilisate hin. Der Vergleich mit dem polaren Referenzlösungsmittel *N,N'*-Diethylacetamid ($\lambda_{\max} = 543$ nm) ließ darauf schließen, dass sich Nilrot während des Phasenübergangs vermutlich von der B1 bzw. B2-Domäne bzw. A1B1 / A2B2-Grenzfläche in Richtung A1C bzw. A2C-Grenzfläche bewegte. Die Permutation der Blöcke in den Terblockcopolymeren schien die Solubilisierung in der Phase 2 wesentlich zu beeinflussen. So kam es zu einer Zunahme der Solubilisierungskapazität in Terblockcopolymeren, die über A1C bzw. A2C-Grenzflächen verfügen.

Im A1B1C-Terblockcopolymer ohne direkte A1/C-Grenzfläche nahm hingegen die Solubilisierungskapazität ab. Deren Solubilisierungskapazität entsprach damit ca. der von A1B1 und A1. Der C-Block an sich hingegen war auch nach dem „coil-to-globule“-Übergang keine geeignete Mikroumgebung für Nilrot, wie anhand von λ_{\max} oder Ω für C, B1C und B2C zu erkennen.

Die Regenerierung der ursprünglichen Mizellaren Aggregate gelang hauptsächlich durch langsames Abkühlen der Polymerlösung auf 25°C bei einer verlängerten Equilibrierungszeit von 5 d. Eine Ausnahme war das B2A2C-Terblockcopolymer, das schon im Fall vom reinen Polymer ungewöhnlich große Aggregate bildete, wie anhand von DLS-Messungen nachgewiesen wurde (siehe **Abbildung 3.13**).

Für Wasser sowie B1C und B2C wurde keine Solubilisierungskapazität berechnet, weil kein geeigneter Extinktionskoeffizient (Wasser als Referenzlösungsmittel wäre geeignet) von Nilrot in Wasser wegen der marginalen Löslichkeit und entsprechend niedriger Extinktion im UV/vis-Spektrum berechnet werden konnte. Dies traf auch für DPH und BDC zu und ist der Grund, dass für diese keine Verteilungen bestimmt wurden.

In **Tabelle 3.6** sind die drei verwendeten Fluoreszenzsonden bezüglich der quantitativen Solubilisierung durch die Terblockcopolymere oberhalb des Phasenübergangs untersucht. Der Vergleich der Absorptionsmaxima mit den in den Referenzlösungsmitteln gemessenen Maxima deutet auf eine unterschiedliche Mikroumgebung oberhalb des Phasenübergangs für Nilrot im Vergleich zu BDC und DPH hin. Nilrot wird scheinbar bevorzugt an der Grenzfläche zwischen hydrophilen und polar hydrophoben Block solubilisiert. Dagegen werden von BDC und DPH deutlich hydrophobere Blöcke für die Solubilisierung bevorzugt.

Tabelle 3.5: Solubilisierung von Nilrot in den thermoresponsiven Blockcopolymer-Systemen der Modell-Systeme 1 und 2.

Polymer-Struktur	Ab-kürzung	M_n [g·mol ⁻¹]	ε [L·cm ⁻¹ ·mol ⁻¹]	25°C (2 d) ^a (Erstsolubilisierung)			65°C (2 d) ^a (> LCST)			25°C (5 d) ^a (Regenerierung)		
				λ_{\max} [nm]	E^b	Ω^c	λ_{\max} [nm]	E^b	Ω^c	λ_{\max} [nm]	E^b	Ω^c
P(OEGA) ₁₂₇ ⁻ b- P(BBTA) ₂₇ ⁻ b-P(DEA) ₁₁₁	ABC	83300	57000 (EHAc)	524	0,172	0,25	545	0,107	0,16	522	0,168	0,25
P(BBTA) ₇₇ ⁻ b- P(OEGA) ₁₂₃ ⁻ b-P(DEA) ₈₀	BAC	86600	57000 (EHAc)	527	0,165	0,25	530	0,233	0,35	529	0,170	0,26
P(OEGA) ₂₁₈ ⁻ b-P(BBTA) ₆₀	AB	122000	54000 (TEGDME)	527	0,329	0,74	578	0,094	0,21	539	0,290	0,66
P(OEGA) ₂₅₀ ⁻ b-P(DEA) ₂₆₁	AC	154000	46000 (DEAc)	540	0,071	0,24	530	0,213	0,71	537	0,070	0,23
P(BBTA) ₂₅ ⁻ b-P(DEA) ₂₁₈	BC	35800	-	580	0,003	n.b. ^d	580	0,004	n.b.	580	0,004	n.b.
P(OEGA) ₂₁₈	A	105000	54000 (TEGDME)	536	0,036	0,07	545	0,074	0,14	536	0,045	0,09
P(MSEA) ₁₂₃ ⁻ b-P(EHA) ₇₂ ⁻ b-P(DEA) ₉₀	A2B2C	45100	57000 (EHAc)	529	0,169	0,13	546	0,070	0,05	547	0,161	0,13
P(EHA) ₆₇ -b- P(MSEA) ₆₉ ⁻ b-P(DEA) ₉₃	B2A2C	38000	57000 (EHAc)	525	0,239	0,16	534	0,352	0,23	535	0,280	0,19
P(MSEA) ₁₅₀ ⁻ b-P(EHA) ₇₀	A2B2	37600	57000 (EHAc)	528	0,268	0,18	528	0,108	0,20	528	0,288	0,19
P(MSEA) ₇₂ ⁻ b-P(DEA) ₅₀	A2C	18400	54000 (TEGDME)	536	0,079	0,03	526	0,42	0,14	536	0,074	0,03
P(EHA) ₈₂ -b- P(DEA) ₂₅₀	B2C	47300	-	580	0,003	n.b.	580	0,005	n.b.	580	0,003	n.b.
P(MSEA) ₆₅	A2	11700	54000 (TEGDME)	537	0,033	0,01	548	0,153	0,03	539	0,043	0,01
P(DEA) ₁₁₂	C	14600	46000 (DEAc)	574	0,027	0,01	578	0,026	0,01	576	0,026	0,01
Wasser	H ₂ O	18,2	-	580	0,004	n.b.	580	0,004	n.b.	580	0,004	n.b.

^a Equilibrierungszeit in Tagen; ^b Extinktion E ;^c Solubilisierungskapazität $\Omega = c$ (Solubilisat) / c (Polymer); c (Polymer) = 0,1 wt%; Umrechnung jeweils in [mol/L];^d n.b. = nicht beobachtet bzw. nicht ausgewertet wegen niedriger Extinktion bzw. fehlenden passenden Extinktionskoeffizient.

Tabelle 3.6: Vergleich der quantitativen Solubilisierung der drei Fluoreszenzsonden für die thermoresponsiven Terblockcopolymerer der Phase 2 ($T > 65^\circ\text{C}$ ($> \text{LCST}$)).

Polymer-Struktur	Ab-kürzung	M_n [g·mol ⁻¹]	ϵ [L·cm ⁻¹ ·mol ⁻¹]	NR			BDC			DPH		
				λ_{max} [nm]	E^a	Ω^b	λ_{max} [nm]	E^a	Ω^b	λ_{max} [nm]	E^a	Ω^b
P(OEGA) ₁₂₇ - b- P(BBTA) ₂₇ - b-P(DEA) ₁₁₁	ABC	83300	57000 (NR) 85000(BDC) 35000 (DPH)	545	0,107	0,16	445	0,109	0,11	356	0,249	0,59
P(BBTA) ₇₇ - b- P(OEGA) ₁₂₃ - b-P(DEA) ₈₀	BAC	86600	57000 (NR) 85000(BDC) 35000 (DPH)	530	0,233	0,35	440	0,283	0,29	356	0,325	0,80
P(MSEA) ₁₂₃ - b-P(EHA) ₇₂ - b-P(DEA) ₉₀	A2B2C	45100	57000 (NR) 85000(BDC) 35000 (DPH)	546	0,070	0,05	446	0,098	0,05	356	0,232	0,30
P(EHA) ₆₇ -b- P(MSEA) ₆₉ - b-P(DEA) ₉₃	B2A2C	38000	57000 (NR) 85000(BDC) 35000 (DPH)	534	0,352	0,23	440	0,471	0,21	355	1,388	1,51

^a Extinktion E ; ^b Solubilisierungskapazität $\Omega = c(\text{Solubilisat}) / c(\text{Polymer})$; Umrechnung jeweils in [mol/L].

Wie oft in Solubilisierungsexperimenten festgestellt wurde,^[76,82,83] waren die Ergebnisse bezüglich der Solubilisierungskapazität der Blockcopolymermizellen komplex und schwierig bezüglich der Korrelation zwischen der chemischen Natur der Farbstoffe sowie der Zusammensetzung der Blockcopolymerer zu interpretieren. Jedoch lassen sich einige allgemeine Tendenzen aus der Kombination einzelner Resultate folgern.

Im Vergleich zu Wasser wurden deutlich erhöhte Extinktionen in Absorptionsspektren von mizellaren Lösungen der Blockcopolymerer festgestellt. Das belegte eine Erhöhung der Solubilisierungskapazität in den mizellaren Lösungen. Unterhalb der Phasenübergangstemperatur galt, je höher die relative Länge des hydrophoben Blocks, desto größer die Solubilisierungskapazität.^[84] Unabhängig vom Modell-System galt für die Menge an solubilisierten Farbstoff: **DPH** > **BDC** \approx **NR**. Ursache dafür war wahrscheinlich das relativ geringe Molvolumen von DPH im Vergleich zu BDC und NR.

Die aus dem Lambert-Beer-Gesetz abgeleiteten Solubilisierungskapazitäten deuteten auf eine ortsselektive Solubilisierung der Fluoreszenzsonden in den mizellaren Lösungen der Modell-Systeme **1** und **2** hin.

3.4.3 2. Methode - Ortsspezifische Solubilisierungsexperimente von Fluoreszenzsonden untersucht mit Fluoreszenzspektroskopie

Für die selektive Solubilisierung von Fluoreszenzfarbstoffen, die anhand von kontinuierlicher („steady state“) Fluoreszenz-Spektroskopie^[85,86] untersucht werden sollte, musste die Konzentration der Fluoreszenzsonden reduziert werden, da ein Fluoreszenzdetektor bis zu 1000 mal sensitiver als ein UV/vis Detektor ist. Seine höhere Empfindlichkeit gegenüber dem UV/vis-Detektor verdankt der Fluoreszenz-Detektor einem anderen Messprinzip - der Emissionsmessung. Es wurde keine Differenz zwischen zwei Lichtintensitäten gemessen, sondern eine emittierte Strahlung, wobei das Hintergrundsignal null ist, wenn kein Fluorophor anwesend ist. Die Fluoreszenzintensität I_F kann nach folgender Gleichung bestimmt werden^[85,86]:

$$I_F = 2,3 \cdot I_A \cdot \varepsilon_{\text{mol}} \cdot c_F \cdot L_{\text{Licht}} \cdot \phi_F \quad (3.6)$$

I_F wird hauptsächlich durch die Konzentration c_F des Fluoreszenzfarbstoffs und seinen Extinktionskoeffizienten ε_{mol} (bei der Anregungswellenlänge λ_A), seine Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_F und die Anregungsenergie (\rightarrow Intensität I_A) bestimmt. L_{Licht} ist die Weglänge, die der Lichtstrahl (Lichtquelle: Xenon-Entgasungslampe) durch die Probe nimmt.

Das Messen der Intensität der Emission des Fluorophors bei kontinuierlicher Anregung bei einer bestimmten Wellenlänge (i.d.R. die Wellenlänge des Absorptionsmaximums im zuvor gemessenen UV/vis-Spektrum) wird als „steady state“ Methode bezeichnet. Da die Lebensdauer des Fluoreszenzfarbstoffs im niedrigsten angeregten Elektronenzustand S_1 , von dem aus die Fluoreszenz erfolgt, in der Größenordnung von 10^{-9} s (Nanosekunden-Bereich) liegt, ist der Gleichgewichtszustand (\rightarrow „steady state“) nahezu sofort erreicht.^[85,86]

Für die 2. Methode (siehe **Kapitel 6.6** und **Abbildung 6.5**) der Solubilisierung wurden wässrige Stammlösungen der Fluoreszenzsonden hergestellt.

3.4.3.1 Fluoreszenzsonden

Für die Methode **N** der Solubilisierung wurden aufgrund der Beobachtungen in **Abschnitt 3.4.1** andere Fluoreszenzsonden verwendet (siehe **Abbildung 3.18**). Im Fall von Nilrot = NR waren die anvisierten Farbstoffkonzentrationen zu niedrig, um ausreichend Fluoreszenzintensität für die Emissionsspektren zu erhalten. DPH verfügt nicht über das für die Auswertung mittels Emissionsspektren nötige Maß an Solvatochromie.

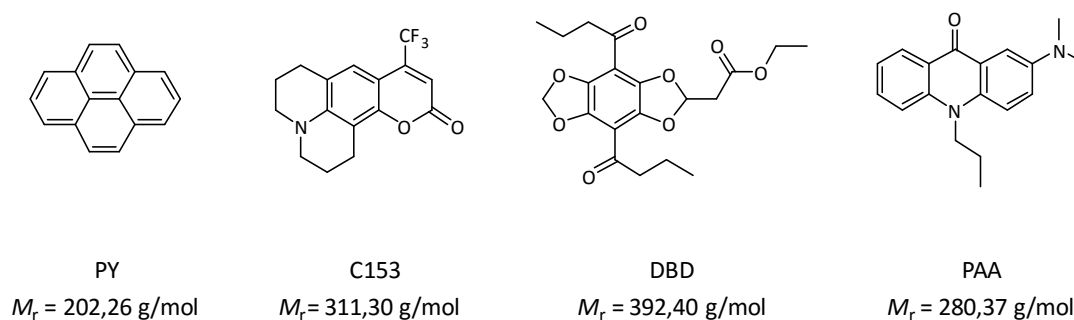


Abbildung 3.18: Modell-System **1** und **2**: hydrophobe Fluoreszenzsonden für die Solubilisierung nach der Methode **N**; PY = Pyren; C153 = 2,3,6,7-Tetrahydro-9-trifluoromethyl-1H,5H-quinolizino(9,1-gh)cumarin bzw. „Cumarin 153“; DBD = Ethyl 2-(4,7-dibutyroyl[1,3]dioxolo[4,5-f][1,3]benzodioxol)-2-yl)acetat; PAA = 2-(Dimethylamino)-10-propylacridon.

Ähnlich wie DPH verfügt auch PY über keine ausgeprägte Solvatochromie. Jedoch haben Winnik et al. festgestellt, dass die Intensitätsverhältnisse I_1/I_3 bzw. I_1/I_5 der Peakmaxima der jeweiligen Schwingungs-Emissionsbanden von Pyren den Polaritäten von Lösungsmitteln zugeordnet werden können.^[87-89] Das Prinzip der Lösungsmittelpolarität lässt sich auf Mikroumgebungen bzw. Solubilisierungsorten in Blockcopolymermizellen übertragen. So wurden schon viele Solubilisierungsstudien mit Pyren als Solubilisat veröffentlicht.

C153,^[90] DBD (DBD-Farbstoffe generell^[91,92]) und PAA weisen jeweils einen großen solvatochromen Effekt auf. So ändert sich z.B. das Emissionsmaximum λ_{em} für den DBD-Farbstoff Ethyl 2-(4,7-dibutyroyl[1,3]dioxolo[4,5-f][1,3]benzodioxol)-2-yl)acetat von 514 nm in *n*-Hexan zu 580 nm in Methanol.^[92] Unter diesen Voraussetzungen sollten diese Fluoreszenzsonden gut geeignet sein, selektive Solubilisierung anhand von Emissionsspektren darzustellen. Nach der Hoftyzer und Van Krevelen-Methode^[93,94] wurde der Hildebrand Löslichkeitsparameter von Pyren ($\delta_{sol} = 11,9$) berechnet, der damit näherungsweise *N,N'*-Dimethylacetamid entspricht.

3.4.3.2 *Emissionsspektren von Fluoreszenzsonden in mizellaren Lösungen*

In den **Abbildungen 3.19 bis 3.21** ist exemplarisch die Solubilisierung von Cumarin 153 für Modell-System **2** (siehe **Tabelle 6.5.3**) dargestellt. Die Ergebnisse zu den Methoden **M** und **N** (siehe **Kapitel 6.6**) können nur bedingt miteinander verglichen werden, da die untersuchten Blockcopolymere sich zwar in der Blocksequenz z.T. gleichen, aber sich hinsichtlich der Blocklängenverhältnisse unterscheiden.

Für die Auswertung wurde von der gemessenen Fluoreszenzintensität die Referenzintensität der mizellaren Lösungen ohne Fluoreszenzsonde abgezogen und anschließend eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Anregungswellenlänge λ_A richtete sich nach dem Peak-Maximum im Absorptionsspektrum. Bei der Erstsolubilisierung war, wie zu erwarten, eine Solubilisierung in den permanent hydrophoben Domänen der mizellaren Aggregate anhand der relativen Wellenlänge der Peak-Maxima zu beobachten. In **Abbildung 3.19** lässt sich auch gut erkennen, dass die Fluoreszenzintensität I_F mit zunehmender relativer Länge des **B2**-Blocks zunimmt.

Im Gegensatz zur ersten Methode der Solubilisierung erfolgte nun auch eine Solubilisierung der Farbstoffe in den **B2C** Diblockcopolymer-Vorstufen. Für **A2C** wurden zwei Peak-Maxima festgestellt, was auf eine bimodale oder multimodale Partikelgrößenverteilung, eine unzureichende Solubilisierung oder Verunreinigungen hindeutet. Es ergibt sich folgende Reihenfolge für die Solubilisierung: **B2** >> C > **A2**. Eine deutliche verlängerte Equilibrierungszeit (14 d) verkleinerte in diesem Fall die Partikelgrößenverteilung. Die Intensitätsverteilung bei der Erstsolubilisierung spiegelte das zu erwartende Löslichkeitsverhalten von C153 wieder, d.h. das hydrophobe Solubilisat löste sich bevorzugt im **B2**-Block, falls er im Blockcopolymer vorlag. Bei den Terblockcopolymeren war zu erkennen, dass je höher das **A2/B2**-Blockverhältnis war, umso höher war auch der Wert für die Photolumineszenz. Bei erhöhter Photolumineszenz ist auch eine erhöhte Solubilisierungskapazität zu erwarten.

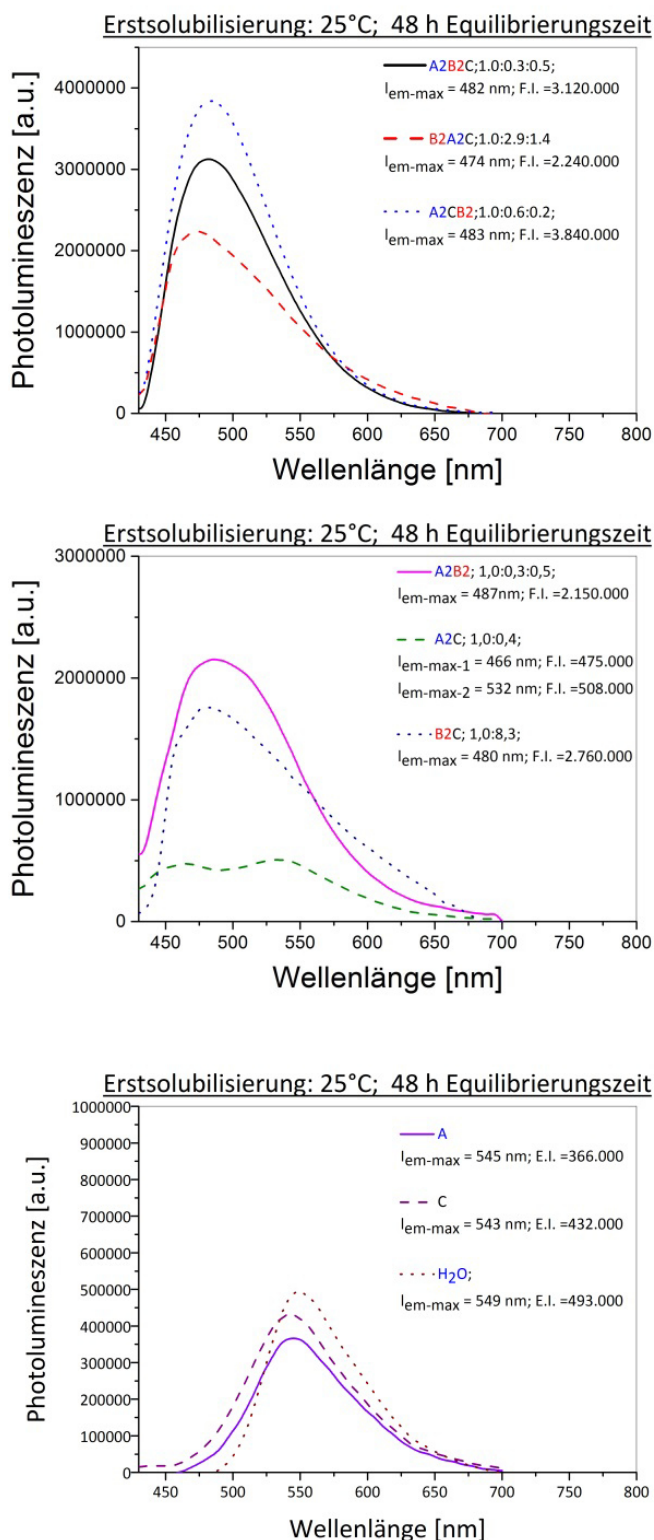


Abbildung 3.19: -Erstsolubilisierung- Solubilisierung von Cumarin 153 in mizellaren Lösungen von Modell-System 2. Oben: Vergleich der Terblockcopolymer(e) (untersuchte Homo- und Blockcopolymer(e): siehe **Tabellen 6.5.1** und **6.5.3**); Mitte: Vergleich der Diblockcopolymer-Vorstufen; Unten: wasserlösliche Homopolymere und Wasser. Zahlen hinter den Abkürzungen = relative Blocklängenverhältnisse (normiert auf den 1. Block); E.I. bzw. F.I. = Fluoreszenzintensität I_f ; A = A2; B = B2; verwendete Polymere

Oberhalb der Phasenübergangstemperatur (siehe **Abbildung 3.20**) änderte sich vorzugsweise der Solubilisierungsort von C153. Die neue Mikroumgebung sollte der C-Block oder die Grenzflächen A2/C oder B2/C sein, da es zu einer bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums kommt. Generell war zu beobachten, dass bei hoher Temperatur die Fluoreszenzintensität abnahm, was sich durch dynamische Fluoreszenzlöschungsprozesse erklären lässt,^[95,96] die bei erhöhter Temperatur vermehrt auftreten. Die Signalintensität im Falle des A2-Homopolymers sank bei erhöhter Temperatur erheblich, wohingegen die Solubilisierungskapazität des C-Blocks bzw. -Homopolymers für C153 mit zunehmender Temperatur wegen des LCST-Übergangs zunahm. Der unregelmäßige Kurvenverlauf für B2C resultierte vermutlich daraus, dass diffuses Licht die Messung störte, d.h., die Probenkammer war nicht lichtdicht abgedeckt. Die Dellen in der Kurve entsprechen Peak-Maxima des Lampenspektrums.

Abbildung 3.21 gibt Auskunft über die Reversibilität der Selbstorganisation der Blockcopolymermizellen und damit die Reversibilität der Solubilisierung. Mit Ausnahme von B2A2C und B2C wurden wieder ähnliche Fluoreszenzintensitäten wie für den ursprünglichen Ansatz erreicht. Bei diesen beiden Polymeren scheint verstärkt Fluoreszenzlöschung aufzutreten.

Fluoreszenzlöschung, die die Fluoreszenzquantenausbeute senkt, schien bei jeder Messreihe die Ergebnisse zu beeinflussen, obwohl vor jeder Messung darauf geachtet wurde, die Proben ausreichend mit Argon bzw. Stickstoff (20 min pro Ansatz) zu spülen, um Sauerstoff als potentiellen Fluoreszenzauslöcher^[97,98] zu entfernen.

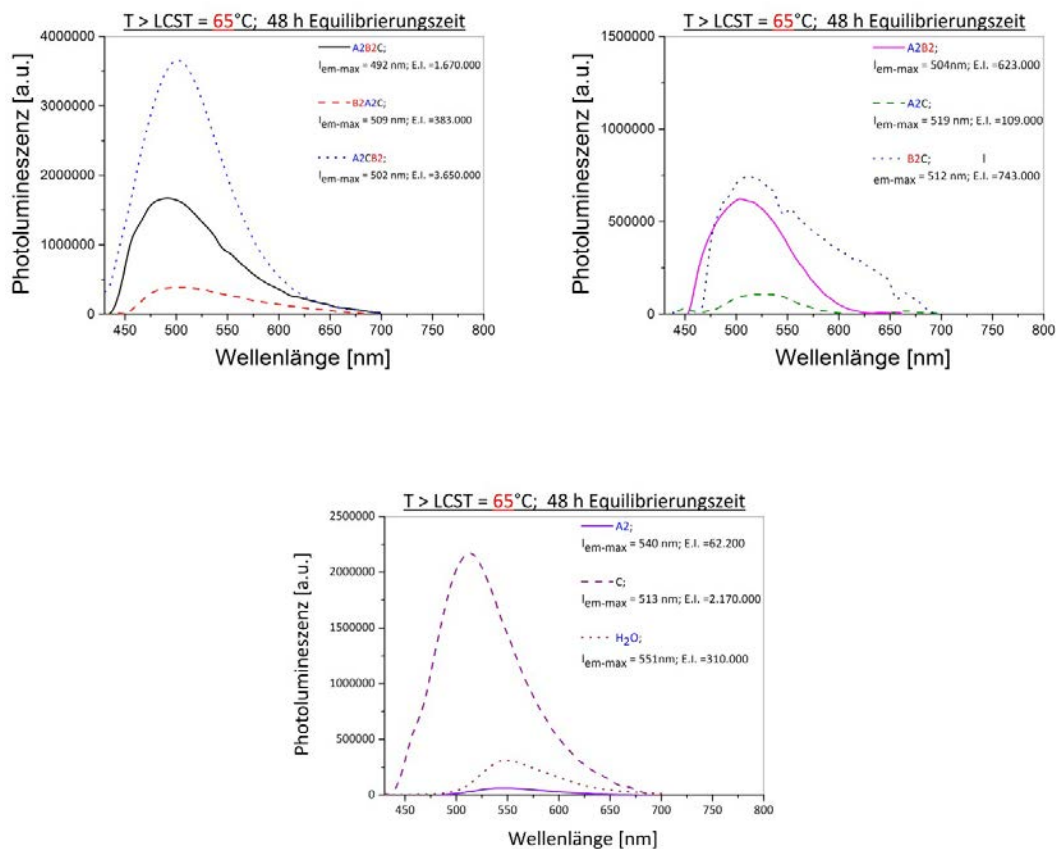


Abbildung 3.20: $-T > 65^\circ\text{C} > \text{LCST}$ - Solubilisierung von Cumarin 153 in mizellaren Lösungen von Modell-System 2. Links oben: Vergleich der Terblockcopolymere; rechts oben: Vergleich der Diblockcopolymer-Vorstufen; Mitte unten: wasserlösliche Homopolymere und Wasser; E.I. = Fluoreszenzintensität I_F .

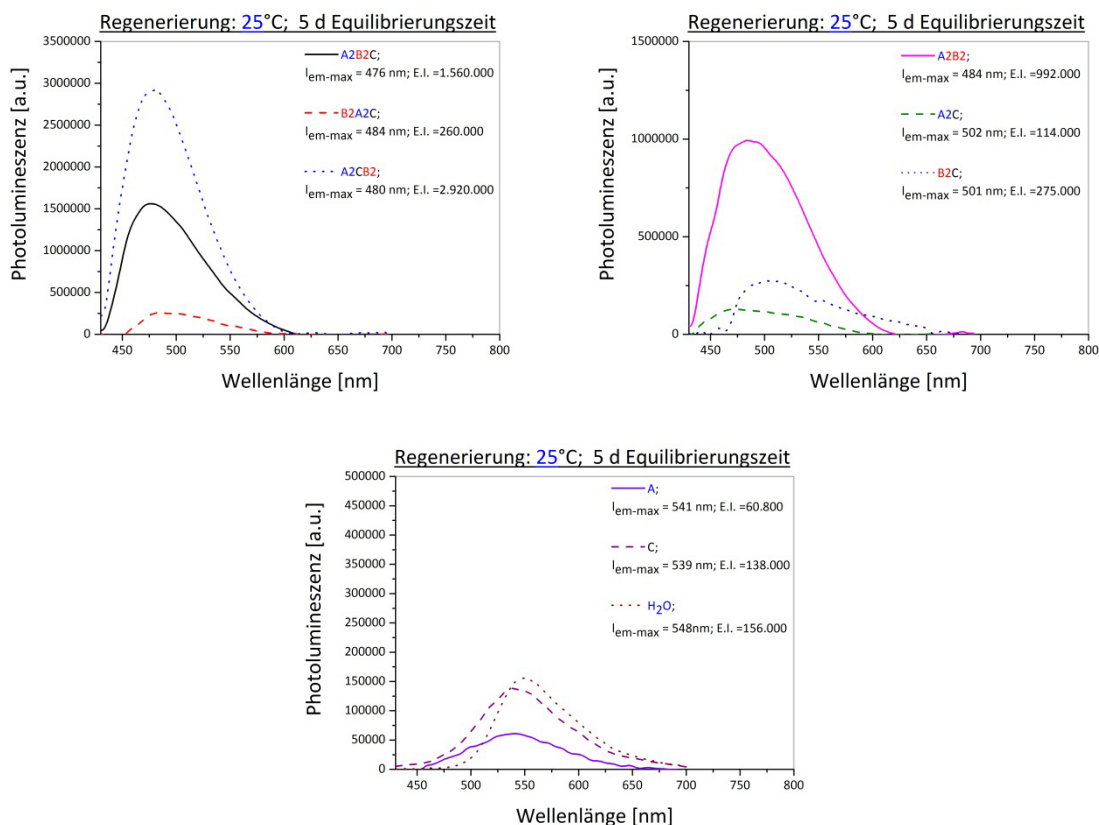


Abbildung 3.21: -Regenerierung- Solubilisierung von Cumarin 153 in Mizellaren Lösungen von Modell 2. Links oben: Vergleich der Terblockcopolymeren (untersuchte Homo- und Blockcopolymeren; siehe Tabellen 6.5.1 und 6.5.3); rechts oben: Vergleich der Diblockcopolymer-Vorstufen; Mitte unten: wasserlösliche Homopolymere und Wasser; E.I. = Fluoreszenzintensität I_F ; Anregungswellenlänge $\lambda_A = 400$ nm; $c(\text{C153}) = 0,5 \mu\text{M}$.

In **Abbildung 3.22** und **3.23** wird die Solubilisierung anhand von Emissionsspektren von C153, PAA und DBD untersucht. Die Löslichkeitseigenschaften von C153 und PAA in Modell-System 1 waren nahezu identisch. Bei 25°C lösten sich die Fluoreszenzsonden bevorzugt in der Nähe von **B1** und oberhalb der Phasenübergangstemperatur in der Nähe des polar hydrophoben Blocks. Hingegen schien DBD oberhalb des Phasenübergangs für Modell-System 1 vermutlich von der Grenzfläche **B1C** als Solubilisierungsort nach den **B1**-Block zu wandern (\rightarrow hypsochrome Verschiebung). Die Lage des Absorptionsmaximums ist in Phase 1 und 3 nahezu identisch. Da im DBD keine Amid-Gruppen wie bei C153 oder PAA vorhanden sind, sollte es auch nur vermindert zu Wechselwirkungen mit dem polaren hydrophoben Block kommen.

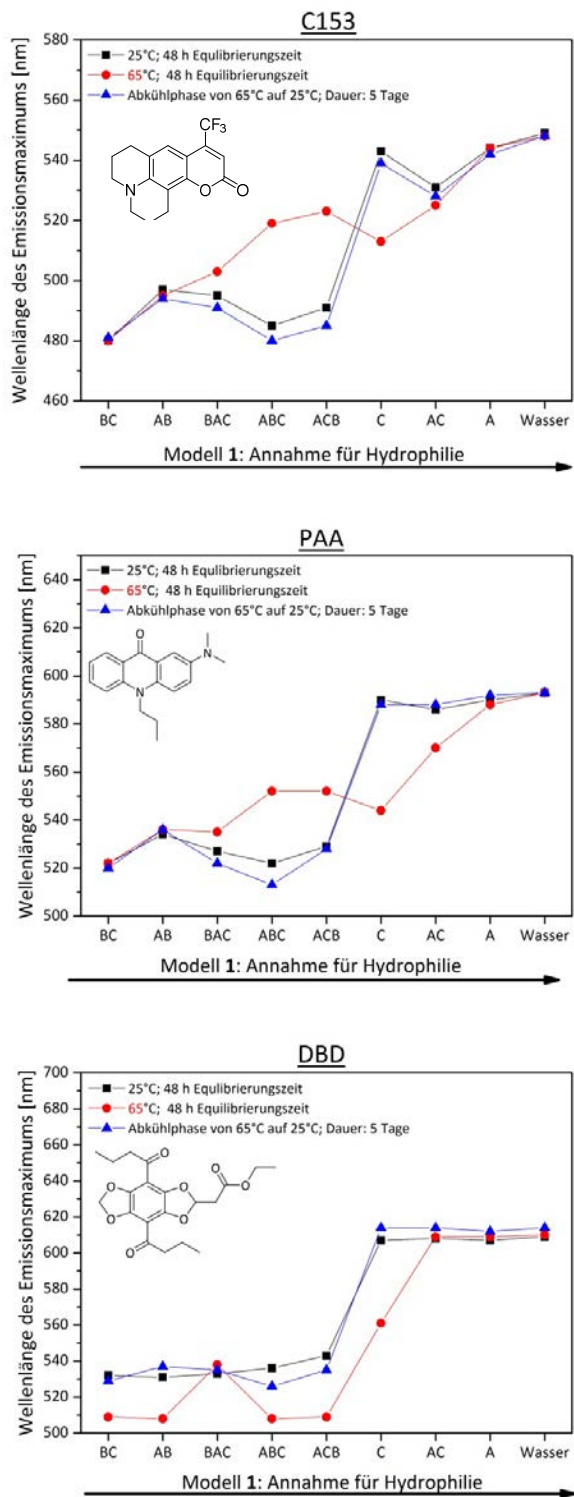


Abbildung 3.22: Vergleich der Emissionsmaxima λ_{em-max} für C153, PAA und DBD für Modell-System 1 in allen 3 Phasen des Temperaturprogramms; A = A1; B = B1; (untersuchte Homo- und Blockcopolymere: siehe Tabellen 6.5.1 und 6.5.2).

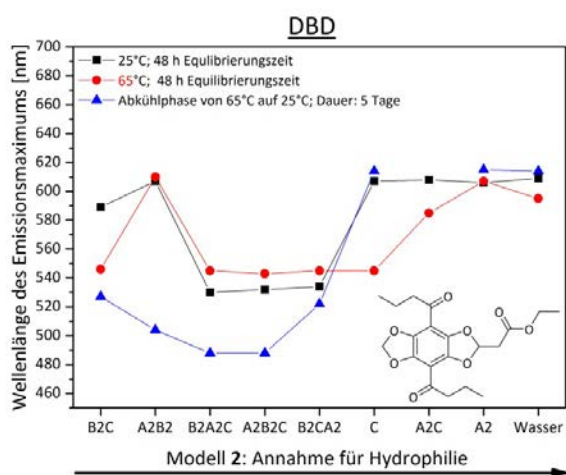
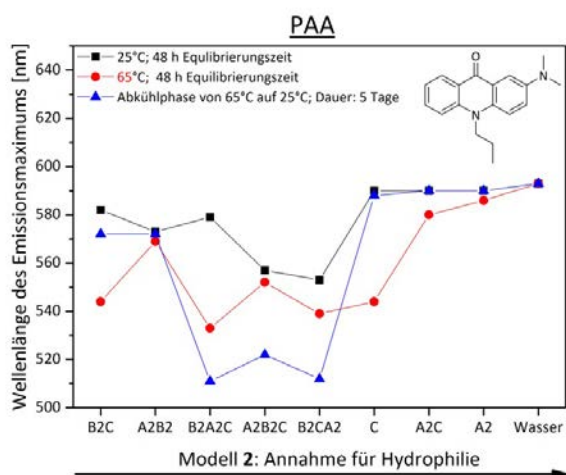
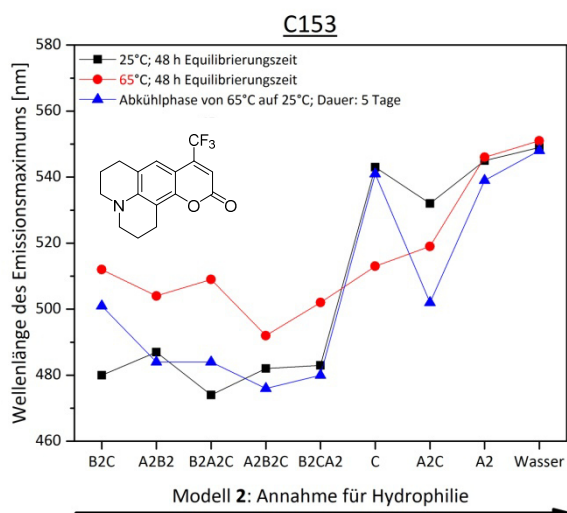


Abbildung 3.23: Vergleich der Emissionsmaxima λ_{em-max} für C153, PAA und DBD für Modell-System 2 in allen 3 Phasen des Temperaturprogramms (untersuchte Homo- und Blockcopolymerer: siehe **Tabellen 6.5.1** und **6.5.3**); DBD: Messwert für Phase 3 des Temperaturprogramms von A2C fehlt.

Die Solubilisierung im **B1A1C** Terblockcopolymer erschien kinetisch gehindert, da offenbar die Austauschprozesse des Solubilisats zwischen Wasser und mizellaren Aggregat stark unterbunden waren. Das mag u.a. daran liegen, dass sich große intermizellare Assoziationskolloide bildeten. Die DLS-Messungen bei verschiedenen Temperaturen zu diesem Terblockcopolymer unterstützen diese Annahme (siehe **Abbildung 3.12**).

Für das Modell-System **2** war es deutlich schwerer, Korrelationen zwischen Fluoreszenzfarbstoff und Blockcopolymermizellen zu entwickeln. Für PAA und DBD in Modell-System **2** trat vermutlich ein Gleichgewichtszustand erst in der Phase 3 auf. Aus den Ergebnissen lassen sich Tendenzen bezüglich der Löslichkeit der einzelnen Solubilisate in den Blocksegmenten der Blockcopolymermizellen formulieren.

1. C153 und PAA: **B2/C**-Grenzbereich ($T \geq \text{LCST}$) \sim C (kollabiert) $>$ **B2** \gg **A2**.
2. DPD: C ($T \geq \text{LCST}$) $>$ **B2/C**-Grenzbereich ($T \geq \text{LCST}$) $>$ **B2** \gg **A2**.

Beim Vergleich mit parallel laufenden, identischen Ansätzen ergab sich bzgl. der mittleren Abweichung der Fluoreszenzintensität ein Wert von ungefähr $\pm 20\%$. Die zum Teil sehr breiten Signale in den Emissionsspektren deuteten an, dass sich die Farbstoffe auch wenig selektiv in mehreren verschiedenen Mikroumgebungen lösen. Auch sind Korrekturmethode bei der Auswertung der Spektren wie die Basislinienkorrektur fehleranfällig, wenn die Fluoreszenzintensität sehr niedrig ist und von dem Hintergrundrauschen überlagert wird.

Schließlich wurde noch die Solubilisierung in Pyren betrachtet (**Abbildung 3.24** und **3.25**). Für die Erstsolubilisierung konnten Emissionsspektren mit klar definierten Schwingungsbanden I_1 , I_3 und I_5 gemessen werden. Auffallend war die relativ hohe Fluoreszenzintensität für **B1C**, was auf eine relativ hohe Solubilisierungskapazität im Grenzbereich zwischen den beiden Blöcken deutet. Mit Ausnahme von **B1A1C** war den Werten nach der Ort der Erstsolubilisierung im Grenzbereich zwischen den Polymersegmente **A1** und **B1**. Die relative geringe Fluoreszenzintensität von **A1CB1** im Vergleich zu den anderen Terblockcopolymeren könnte daraus resultieren, dass dessen Aggregate weniger Grenzfläche **A1/B1** aufweisen.

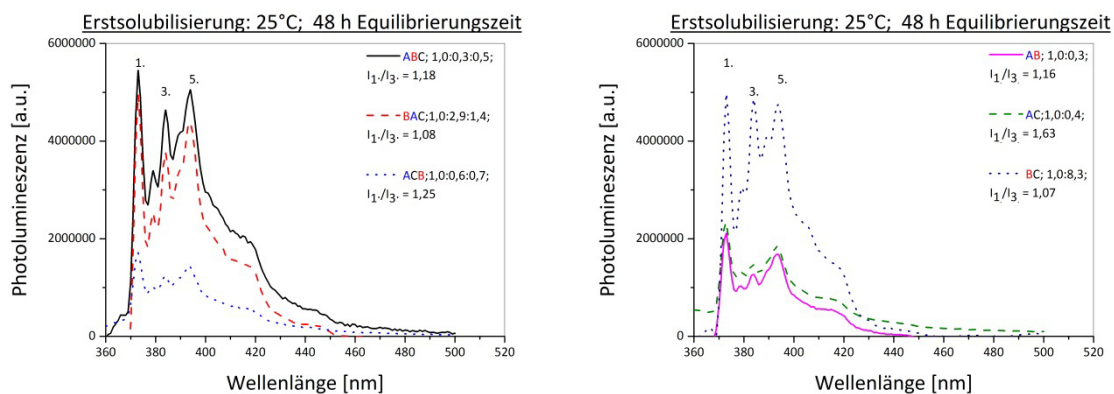


Abbildung 3.24: -Erstsolubilisierung- Solubilisierung von Pyren in mizellaren Lösungen von Modell-System **1** für Diblock- und Terblockcopolymeren (untersuchte Homo- und Blockcopolymeren: siehe **Tabellen 6.5.1** und **6.5.2**); Links oben: Vergleich der Terblockcopolymeren; rechts oben: Vergleich der Diblockcopolymer-Vorstufen; Mitte unten: wasserlösliche Homopolymere und Wasser. Qualitative Analyse anhand des Verhältnisses der Schwingungsbanden I_1/I_3 ; **A** = **A1**; **B** = **B1**.

Abbildung 3.25 ist ein Beleg dafür, dass bereits in kürzester Zeit ($t_{\text{Gleichgewicht}} < 48 \text{ h}$) ein Gleichgewichtszustand bei der Solubilisierung von Pyren eintrat. Die Selbstorganisation der Blockcopolymeren des Modell-Systems **1** sowie die Solubilisierung von Pyren war reversibel. Die Permutation der 3 Blöcke beeinflusste die Solubilisierung nachweisbar. So solubilierte Pyren oberhalb der Phasenübergangstemperatur in **A1B1C**-Aggregaten im hydrophobem **B1**-Phase, die wahrscheinlich den Kern einer sphärischen Mizelle bildete. Mit einem I_1/I_3 -Wert von 1,08 fand in Aggregaten von **A1CB** die Solubilisierung wahrscheinlich im Bereich der Grenzfläche **B1/C** statt.

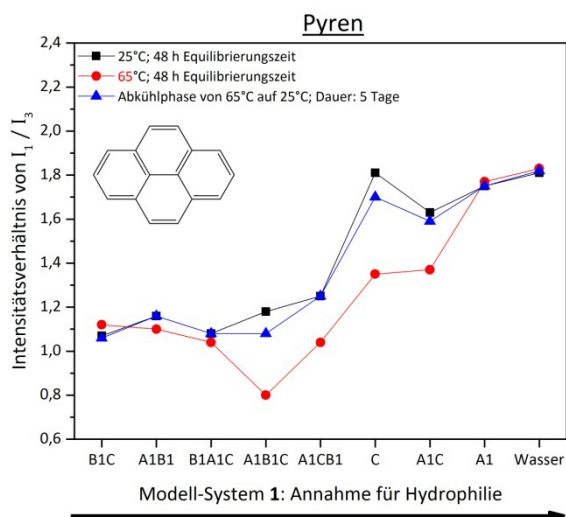


Abbildung 3.25: Vergleich der Emissionsmaxima $\lambda_{\text{em-max}}$ für Pyren für Modell-System **1** in allen 3 Phasen des Temperaturprogramms (untersuchte Homo- und Blockcopolymeren: siehe **Tabellen 6.5.1** und **6.5.2**).

Zusammenfassend ist zu sagen, dass sich das Modell-System **1** im Vergleich zum Modell-System **2** besser zur Untersuchung der Solubilisierung von hydrophoben Fluoreszenzsonden eignet. Im Modell-System **1** konnten die I_1/I_3 -Werte verschiedenen Solubilisierungsorten eindeutig zugeordnet werden. Der Grenzbereich **B2/C** und **C** bei $T \geq \text{LCST}$ des Modell-Systems **2** boten zur Solubilisierung der Fluoreszenzsonden nahezu identische polare Umgebungen an. Zwischen diesen beiden Solubilisierungsorten konnte nicht eindeutig trotz Optimierung der Fluoreszenzintensität durch Änderung von Parametern wie z.B. der Spaltbreite unterschieden werden.

3.4.3.3 Temperaturabhängige DLS-Messungen von Fluoreszenzsonden in mizellaren Lösungen

In der **Abbildung 3.26** ist der Einfluss der Solubilisierung der Fluoreszenzsonden auf den hydrodynamischen Durchmesser D_h unter- und oberhalb der Phasenübergangstemperatur exemplarisch für die Aggregate des Terblockcopolymers A1B1C dargestellt.

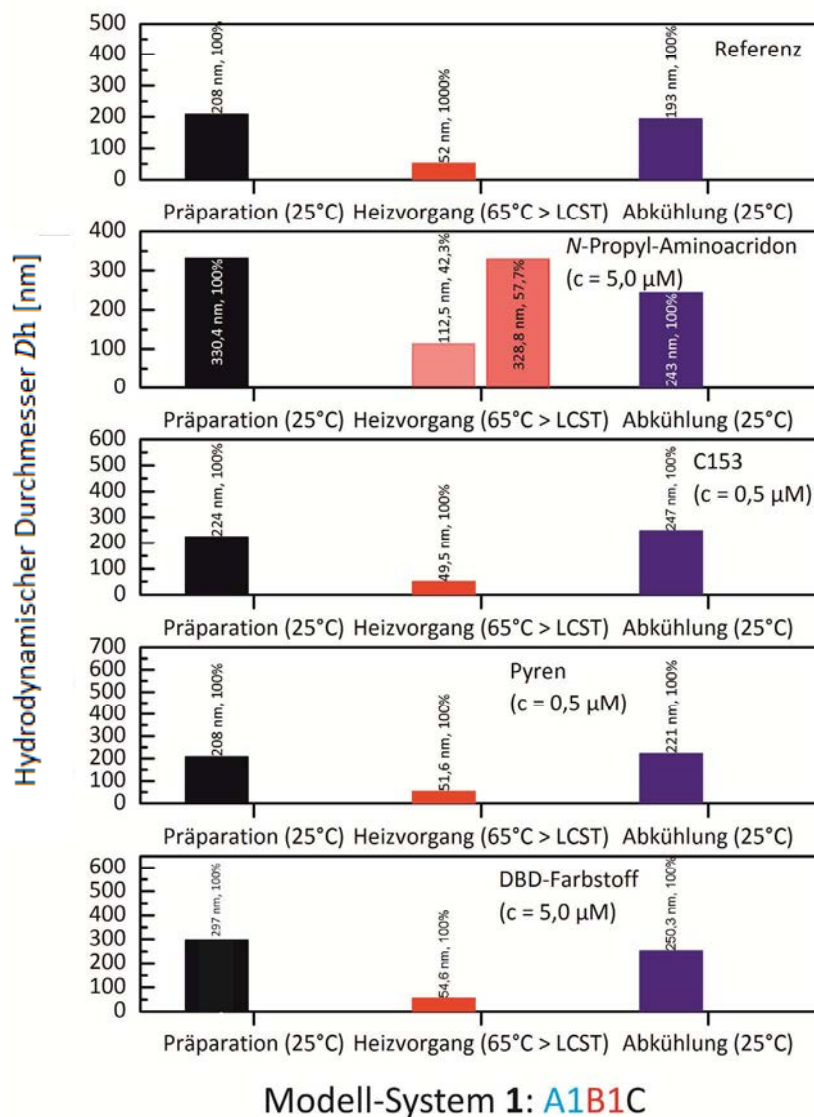


Abbildung 3.26: Vergleich des hydrodynamischen Durchmessers D_h von Mizellen des A1B1C-Terblockcopolymers vor und nach der Solubilisierung von PAA, C153, PY und DBD in allen 3 Phasen des Temperaturprogramms (untersuchte Homo- und Blockcopolymere: siehe **Tabellen 6.5.1** und **6.5.2**).

Für A1B1C trat mit Ausnahme der Solubilisierung von PAA in der Phase 2 keine nennenswerte Abweichung bzgl. der Mizellgröße im Vergleich zur der mizellaren Referenzlösung auf, d.h. der hydrodynamische Durchmesser D_h und die Aggregationszahl Z_{Agg} der mizellaren Aggregate wurden durch die Solubilisierung verschiedener Fluoreszenzsonden nicht beeinflusst. Bei der Solubilisierung von PAA bei $T \geq \text{LCST}$ müsste bei der Präparation der Proben die Equilibrierungszeit vielleicht verlängert werden, damit man eine monomodale Größenverteilung der Partikel erhält. Eine Vergrößerung der Aggregationszahl Z_{Agg} und damit eine Vergrößerung mizellarer Aggregate, induziert durch eine durch die Solubilisierung herbeigeführte Änderung der Grenzflächenspannung zwischen hydrophilen und hydrophoben Polymersegmenten, könnte Ursache für den Effekt von solubilisierten PAA auf D_h der mizellaren Aggregate von Modell-System 1 sein.^[99] Bei den Modell-System 1 und 2 wurde die Größe der mizellaren Aggregate wegen der in sehr geringer Konzentration vorliegenden Solubilisate (siehe Methode N; Kapitel 6.6) in der Regel nicht beeinflusst.

3.4.4 Zusammenfassung – Ortsspezifische Solubilisierungsexperimente von Fluoreszenzsonden in Aggregaten von thermoresponsiven ternären Blockcopolymeren

Die Methoden M und N (siehe Kapitel 6.6) zur Durchführung der Solubilisierungsexperimente eigneten sich für eine qualitative Analyse der ortsspezifischen Solubilisierung von hydrophoben Fluoreszenzsonden in thermoresponsiven Blockcopolymermizellen.

Durch die Solubilisierungsexperimente zur selektiven Solubilisierung konnte die Änderung der Selbstorganisation unter- und oberhalb der Phasenübergangstemperatur qualitativ und damit der triphile Charakter der Blockcopolymeren belegt werden. Des Weiteren konnten unterschiedliche hydrophobe Domänen in den Blockcopolymermizellen nachgewiesen werden, da sich die Fluoreszenzsonden je nach ihrer Hydrophobie selektiv in bestimmten Domänen solubilisieren. Die Fluoreszenzintensitäten mit Ausnahme der relativen Intensitäten von Schwingungsbanden für Pyren konnten bei der Untersuchung der selektiven Solubilisierung wegen dynamische Fluoreszenzlöschung nicht zur qualitativen Analyse herangezogen werden.

Auch wenn die Auswertung der Emissionspektren, die Präparation der mizellaren Lösungen sowie die Solubilisierung fehleranfällig waren und sich die Fehlerquellen gegenseitig verstärken, konnten die Emissionspektren belegen, dass es mit der Fluoreszenzspektroskopie möglich war, bei der Solubilisierung zwischen stark hydrophoben und polar hydrophoben Blöcken zu unterscheiden.

Trotzdem konnte nicht eindeutig belegt werden, ob tatsächlich Multikompartiment-Mizellen entstanden sind, da nicht klar wird, ob die Emissionsmaxima einen bestimmten Solubilisierungsort oder eine Verteilung der Fluoreszenzsonde im mizellaren Aggregat wiedergeben.

Dynamische Prozesse, insbesondere der Austauschprozess Mizelle \leftrightarrow Wasser des Solubilisats, müssten untersucht werden, um Rückschlüsse über Gleichgewichtsbedingungen treffen zu können.

3.5 Referenzen

1. Favier, A., Charreyre, M.-T. *Macromol. Rapid. Commun.* 2006, Bd. 27, S. 653-692.
2. Baussard, J.-F., Habib-Jiwan, J.-L., Laschewsky, A., Mertoglu, M., Storsberg, J. *Polymer*. 2004, Bd. 45, S. 3615-3626.
3. Skrabania, K., Berlepsch, H.v., Böttcher, C., Laschewsky, A. *Macromolecules*. 2010, Bd. 43, 1, S. 271-281.
4. Bivigou-Koumba, A.M., Görnitz, E., Laschewsky, A., Müller-Buschbaum, P., Papadakis, C.M. *Coll. Polym. Sci.* 2010, Bd. 288, S. 499-517.
5. Mertoglu, M., Laschewsky, A., Skrabania, K., Wieland, C. *Macromolecules*. 2005, Bd. 38, S. 3601-3614.
6. Donovan, M.S., Lowe, A.B., Sumerlin, B.S., McCormick, C.L. *Macromolecules*. 2002, Bd. 35, S. 4123-4132.
7. Bivigou-Koumba, A.M., Kristen, J., Laschewsky, A., Müller-Buschbaum, P., Papadakis, C.M. *Macromol. Chem. Phys.* 2009, Bd. 210, S. 565-578.
8. Hahn, T.D., Thomaidis, J.S., Huey, A., Morales, J., Meng, S. *PMSE Preprints*. 2006, Bd. 95, S. 490-491.
9. Thomas, D.B., Convertine, A.J., Hester, R.D., Lowe, A.B., McCormick, C.L. *Macromolecules*. 2004, Bd. 37, S. 1735-1741.
10. Goldmann, A.S., Quemener, D., Millard, P.-E., Davis, T.P., Stenzel, M.H., Barner-Kowollik, C., Müller, A.H.E. *Polymer*. 2008, Bd. 49, S. 2274-2281.
11. Troll, K., Kulkarni, A., Wang, W., Darko, C., Bivigou-Koumba, A.M., Laschewsky, A., Müller-Buschbaum, P., Papadakis, C.M. *Coll. Polym. Sci.* 2008, Bd. 286, S. 1079-1092.
12. Gibson, M.L., Fröhlich, E., Klok, H.A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2009, Bd. 47, S. 4332-4345.
13. Li, H., Yu, B., Matsushima, H., Hoyle, C.E., Lowe, A.B. *Macromolecules*. 2009, Bd. 42, S. 6537-6542.
14. Zhou, N., Zhang, Z., Thu, J., Cheng, Z., Zhu, X. *Macromolecules*. 2009, Bd. 42, S. 3898-3905.
15. Päch, M., Zehm, D., Lange, M., Dambowski, I., Weiss, J., Laschewsky, A. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, Bd. 132, S. 8757-8765.
16. Gruending, T., Pickford, R., Guilhaus, M., Barner-Kowollik, C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2008, Bd. 46, S. 7447-7461.
17. Bennet, F., Hart-Smith, G., Gruending, T., Davis, T.P., Barker, P.J., Barner-Kowollik, C. *Macromol. Chem. Phys.* 2010, Bd. 211, S. 1083-1097.
18. Taylor, L.D., Cerankowski, L.D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1975, Bd. 13, S. 2551-2570.
19. Ito, D., Kubota, K. *Macromolecules*. 1997, Bd. 30, S. 7828-7834.
20. Sawhney, A.S., Hubbell, J.A. *Biomaterials*. 1992, Bd. 13, S. 863-870.
21. Lutz, J.-F. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2008, Bd. 46, S. 3459-3470.
22. Hennaux, P., Laschewsky, A. *Coll. Polym. Sci.* 2001, Bd. 279, S. 1149-1159.
23. Hansen, C.M. *J. Paint Tech.* 1967, Bd. 39, S. 505-510.
24. Crowley, J., Teague, G.S., Lowe, J.W. *J. Paint Tech.* 1966, Bd. 38, S. 269-280.
25. Kaźmierczak, M., Kubicki, M., Koroniak, H. *J. Fluorine Chem.* 2014, Bd. 167, S. 128-134.
26. Willcock, H., O'Reilly, R.K. *Polym. Chem.* 2010, Bd. 1, 2, S. 149-157.
27. Wang, Z., He, J., Tao, Y., Yang, L., Jiang, H., Yang, Y. *Macromolecules*. 2003, Bd. 36, S. 7446-7452.
28. Chong, Y.K., Moad, G., Rizzardo, E. *Macromolecules*. 2007, Bd. 40, S. 4446-4455.
29. Xu, J., He, J., Fan, D., Wang, X., Yang, Y. *Macromolecules*. 2006, Bd. 39, S. 8616-8624.
30. Chong, B., Moad, G., Rizzardo, E., Skidmore, M., Thang S.H. *Aust. J. Chem.* 2006, Bd. 59, S. 755-762.
31. Postma, A., Davis, T.P., Moad, G., O'Shea, M.S. *Macromolecules*. 2005, Bd. 38, S. 5371-5374.

32. Sinnwell, S., Inglis, A.J., Davis, T.P., Stenzel, M.H., Barner-Kowollik, C. *Chem. Commun.* 2008, Bd. 13, S. 2052-2054.
33. Bo, G., Wessléen, B., Wessléen, K.B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1992, Bd. 30, S. 1799-1808.
34. <http://polymerdatabase.com/polymers/poly2-ethylhexylacrylate.html>.
35. Yang, T.P., Pearce, E.M., Kwei, T.K., Yang, N.L. *Macromolecules.* 1989, Bd. 22, S. 1813-1818.
36. Silva, M.E., Dutra, E.R., Mano, V., Machado, J.C. *Polym. Deg. Stab.* 2000, Bd. 67, S. 491-495.
37. Danino, D. *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* 2012, Bd. 17, S. 316-329.
38. Liu, H.Y., Zhu, X.X. *Polymer.* 1999, Bd. 40, S. 6985-6990.
39. Xue, W., Huglin, M.B., Jones, T.G. *J. Eur. Polym. J.* 2005, Bd. 41, S. 239-248.
40. Lavigueur, C., Garcia, J.G., Hendriks, L., Hoogenboom, R., Cornelissen, J.J.L.M., Nolte, R.J.M. *Polym. Chem.* 2011, Bd. 2, S. 333-340.
41. Maeda, Y., Yamauchi, H., Kubota, T. *Langmuir.* 2009, Bd. 25, S. 479-482.
42. Hua, F., Jiang, X., Li, D., Zhao, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2006, Bd. 44, S. 2454-2467.
43. Idziak, I., Avoce, D., Lessard, D., Gravel, D., Zhu, X.X. *Macromolecules.* 1999, Bd. 32, S. 1260-1263.
44. Taylor, L.D., Cerankowski, L.D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1975, Bd. 13, S. 2551-2570.
45. Seuring, J., Agarwal, S. *Macromol. Rapid. Commun.* 2012, Bd. 33, S. 1898-1920.
46. Xia, Y., Yin, X., Burke, N.A.D., Stöver, H.D.H. *Macromolecules.* 2006, Bd. 38, S. 5937-5943.
47. Dormidontova, E.E. *Macromolecules.* 2004, Bd. 37, S. 7747-7761.
48. Roth, P.J., Jochum, F.D., Forst, F.R., Zentel, R., Theato, P. *Macromolecules.* 2010, Bd. 43, S. 4638-4645.
49. Xia, Y., Burke, N.A.D., Stöver, H.D.H. *Macromolecules.* 2006, Bd. 39, S. 2275-2283.
50. Furyk, S., Zhang, Y., Ortiz-Acosta, D., Cremer, P.S., Bergbreiter, D.E. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2006, Bd. 44, S. 1492-1501.
51. Fell, H., Bae, Y.H., Feijen, J., Kim, S.W. *Macromolecules.* 1993, Bd. 26, S. 2496-2500.
52. Laschewsky, A., Herfurth, C., Miasnikova, A., Stahlhut, F., Weiss, J., Wieland, C., Wischerhoff, E., Gradzieski, M., Malo de Molina, P. *Polymers for Personal Care and Cosmetics.* 2013, Bd. 8, S. 125-143.
53. Convertine, A.J., Lokitz, B.S., Vasileva, Y., Myrick, L.J., Scales, C.W., Lowe, A.B., McCormick, C.L. *Macromolecules.* 2006, Bd. 39, S. 1724-1730.
54. Sugihara, S., Kanaoka, S., Aoshima, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2004, Bd. 42, S. 2601-2611.
55. Johnson, C.S.Jr., Gabriel, D.A. *Laser light Scattering.* 2. Ed. New York: Dover Publication, Inc., 1991.
56. Li, X., Mya, K.Y., Ni, X., He, C., Leong, K.W.; Li, J. *J. Chem. Phys. B.* 2006, Bd. 110, S. 5920-5926.
57. Danino, D. *Coll. and Surf. A: Physicochem. and Engin. Aspects.* 2001, S. 113-122.
58. Zehm, D., Laschewsky, A., Gradzielski, M., Prévost, S., Liang, H., Rabe, J.P., Schweins, R., Gummel, J. *Langmuir.* 2010, Bd. 26, S. 3145-3155.
59. Zehm, D., Laschewsky, A., Heunemann, P., Gradzielski, M., Prévost, S., Liang, H., Rabe, J.P., Lutz, J.-F. *Polym. Chem.* 2011, Bd. 2, S. 137-147.
60. Svensson, B., Olsson, U., Alexandridis, P., Mortensen, K. *Macromolecules.* 1999, Bd. 32, S. 6725-6733.
61. Mortensen, K., Talmon, Y. *Macromolecules.* 1995, Bd. 28, S. 8829-8834.
62. Koberstein, J.T., Russel, T.P. *Macromolecules.* 1986, Bd. 19, S. 714-720.
63. Won, Y.-Y., Brannan, A.K., Davis, T.H., Bates, F.S. *J. Phys. Chem. B.* 2002, Bd. 106, S. 3354-3364.
64. Jackson, C. L., Chanzy, H.D., Booy, F.P., Drake, B.J., Tomalia, D.A., Bauer, B.J., Amis, E.J. *Macromolecules.* 1998, Bd. 31, S. 6259-6265.
65. Zhang, L.F., Eisenberg, A. *Science.* 1995, Bd. 268, S. 1728-1731.
66. Gao, Z., Varshney, S.K., Wong, S., Eisenberg, A. *Macromolecules.* 1994, Bd. 27, S. 7923-7927.
67. Holder, S.J., Sommerdijk, N.A.J.M. *Polym. Chem.* 2011, Bd. 2, S. 1018-1028.

68. Riess, G. *Prog. Polym. Sci.* 2003, Bd. 28, S. 1108-1109.
69. Chen, X.L., Jenekhe, S.A. *Langmuir*. 1999, Bd. 15, S. 8007-8017.
70. Stepanek, M., Krijtova, K., Limpochova, Z., Prochazka, K., Teng, Y., Munk, P., Webber, S.E. *Acta Polymer*. 1998, Bd. 49, S. 103-107.
71. Stepanek, M., Krijtova, K., Prochazka, K., Teng, Y., Webber, S.E., Munk, P. *Acta Polymer*. 1998, Bd. 49, S. 96-102.
72. Zhao, J., Allen, C., Eisenberg, A. *Macromolecules*. 1997, Bd. 30, S. 7143-7150.
73. Cao, T., Munk, P., Ramireddy, C. Tuzar, Z., Webber, S.E. *Macromolecules*. 1991, Bd. 24, S. 6300-6305.
74. Förster, S., Antonietti, M. *Adv. Mater.* 1998, Bd. 10, S. 195-217.
75. Chevalier, Y., Zemb, T. *Rep. Prog. Phys.* 1990, Bd. 53, S. 279-291.
76. Garnier, S., Laschewsky, A. *Langmuir*. 2006, Bd. 22, S. 4044-4053.
77. Anton, P., Laschewsky, A. *Colloid Polym. Sci.* 1994, Bd. 272, S. 1118-1128.
78. Deye, J.F., Berger, T.A., Anderson, A.G. *Anal. Chem.* 1990, Bd. 62, S. 615-622.
79. Sackett, D.L. *Anal. Biochem.* 1987, Bd. 160, S. 228-234.
80. Jones, G., Rahman, M.A. *J. Phys. Chem.* 1994, Bd. 98, S. 13028-13037.
81. Andrich, M.P., Vanderkooi, J.M. *Biochem.* 1976, Bd. 15, S. 1257-1261.
82. Hurter, P.N., Hatton, T.A. *Langmuir*. 1992, Bd. 8, S. 1291-1299.
83. Jenekhe, S.A., Chen, X.L. *Science*. 1998, Bd. 279, S. 1903-1907.
84. Zhang, Y., Zhang, Q., Zha, L., Yang, W., Wang, C., Jiang, X., Fu, S. *Coll. Polym. Sci.* 2004, Bd. 282, S. 1323-1328.
85. Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Aufl. 3, New York: Springer, 2006.
86. Zander, M. *Fluorimetrie*. Berlin: Springer, 1981.
87. Kalyanasundaram, K., Thomas, J.K. *J. Phys. Chem.* 1977, Bd. 81, 23, S. 2176-2180.
88. Yang, H. Morris, J.J., Lopina, S.T. *J. Colloid Interf. Sci.* 2004, Bd. 273, S. 148-154.
89. Hawker, C.J., Wooley, K.L., Frechet, J.M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* 1993, Bd. 22, S. 1287-1297.
90. Horng, M.L., Gardecki, J.A., Papazyan, A., Maroncelli, M. *J. Phys. Chem.* 1995, Bd. 99, S. 17311-17337.
91. Wessig, P., Wawrzinek, R., Möllnitz, K., Feldbusch, E., Schilde, U. *Tetrahedron Lett.* 2011, Bd. 52, S. 6192-6195.
92. Wawrzinek, R., Wessig, P., Möllnitz, K., Nikolaus, J., Schwarzer R., Müller, P., Herrmann, A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2012, Bd. 22, S. 5367-5371.
93. van Krevelen, D.W., Hofytzer, P.J. *Properties of Polymers: Their Estimation and Correlation with Chemical Structure*. 2. Ed., Amsterdam: Elsevier, 1976.
94. Forster, A., Hempenstall, J., Tucker I., Rades, T. *Int. J. Pharmaceutics*. 2001, Bd. 226, S. 147-161.
97. Lackowicz, J.R., Weber, G. *Biochem.* 1973, Bd. 12, S. 4161-4176.
96. Morishima, Y., Itoh, Y., Hashimoto, T., Nozakura, S.I. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1982, Bd. 20, S. 2007-2017.
97. Almgren, M., Bahadur, P., Alsins, J. *Langmuir*. 1991, Bd. 7, S. 446-450.
98. Ware, W.R. *J. Phys. Chem.* 1962, Bd. 66, S. 455-458.
99. Ge, Z., Xu, J., Hu, J., Zhang, Y., Liu, Z. *Soft Matter*. 2009, Bd. 5, S. 3932-3939.

4 Ternäre Block-Polyelektrolyte – Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthese von Monomeren für Terblock-Polyelektrolyte

Zwei weitere Modell-Systeme **3** und **4** basierend auf ternären Block-Polyelektrolyten wurden entwickelt, um den Effekt der Salzkonzentration bzw. der Art des Gegenions auf die Selbstorganisation von stimuli-responsiven Block-Polyelektrolyten zu untersuchen.

(i) Auswahlkriterien für die Monomere

Im Gegensatz zu dem Modell-Systemen **1** und **2** wurde für die beiden weiteren Modell-Systeme eine erhöhte Elektronendichte zur Abbildung verschiedener Domänen innerhalb mizellarer Aggregate mittels *cryo*-TEM dadurch erzeugt, dass man anstatt eines thermoresponsiven Blocks bzw. Schwefel-haltigen Monomers, Polymersegmente bestehend aus anionischen Monomeren und chaotropen Kationen^[1,2] als Gegenionen verwendete (siehe **Abbildung 4.1**).

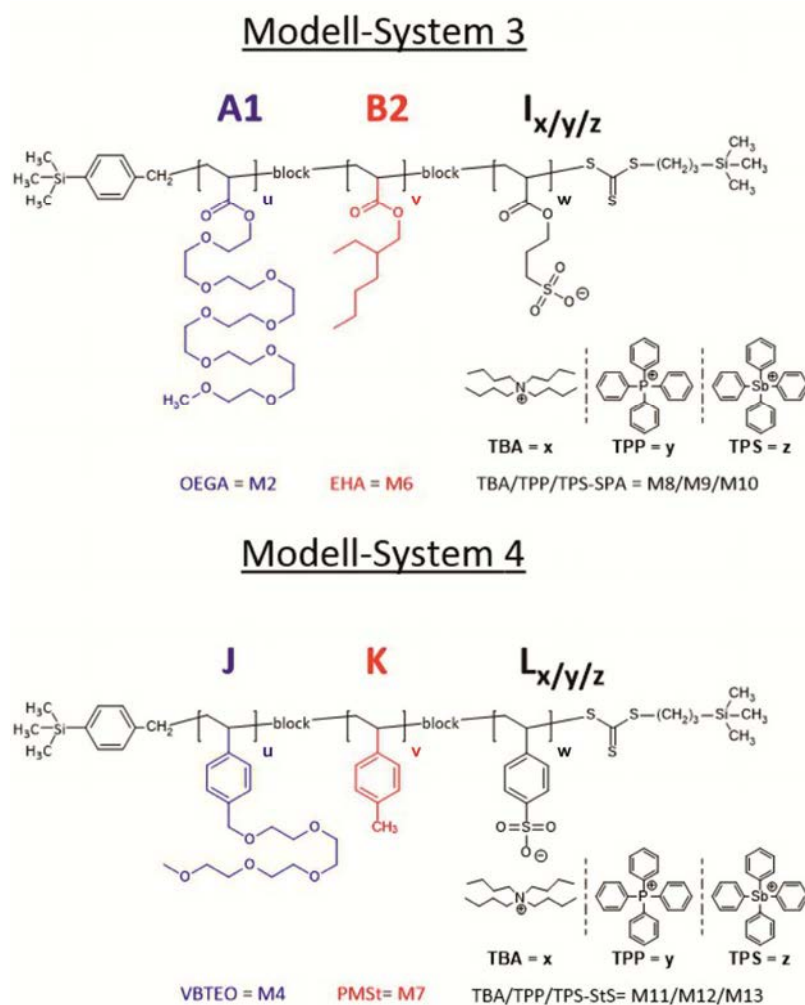


Abbildung 4.1: Modell-Systeme für ternäre Block-Polyelektrolyte; die Permutationen **A1B2**_{Lx/y/z} und **B2A1**_{Lx/y/z} sowie **JK**_{Lx/y/z} und **KJ**_{Lx/y/z} wurden untersucht.

Das RAFT-Agens ist weiterhin CTA1 (siehe **Kapitel 3.1.1**). Für Modell-System **3** wurden ähnlich den ersten beiden Modell-Systemen acrylische Monomere verwendet. Aus Polystyrol-Derivaten bestanden die Blocksequenzen des Modell-Systems **4**. Beide Modelle erhalten ihren triphilen Charakter durch das Gegenion des anionischen Blocks. An den Gegenionen sind relativ hydrophobe aliphatische bzw. aromatische Gruppen substituiert, um die Hydrophobie der Gegenionen zu erhöhen. Es wurden von links nach rechts (siehe **Abbildung 4.1**) immer höhere Homologe der Elemente der 5. Hauptgruppe ($x = N < y = P < z = Sb$) verwendet. Der Röntgenkontrast, der durch das Tetraphenylphosphonium- bzw. Tetraphenylstibonium- Gegenion gegeben ist, soll eine Identifizierung der einzelnen Polymerdomänen in den selbstorganisierten Aggregaten anhand von *cryo*-TEM-Aufnahmen ermöglichen.

In beiden Modell-Systemen gab es jeweils einen permanent hydrophilen Block und einen permanent hydrophoben Block. Im Modell-System **3** bildete man aus Oligo(ethylenglykol)methyletheracrylat (OEGA = **M2**) den hydrophilen und aus 2-Ethylhexylacrylat (EHA = **M6**) den hydrophoben Block. Ein Blocklängenverhältnis von $DP_{M2} / DP_{M6} \geq 2$ gemäß des zu erwartenden Packungsparameters Δ ^[3] sollte gewährleisten, dass sich sphärische, mizellare Aggregate in wässrigen Medium bilden. Je nach Gegenion war der dritte Block $I_{x/y/z}$ Tetrabutylammonium (= TBA = **x**) oder Tetraphenylphosphonium (= TPP = **y**) oder Tetraphenylstibonium (= TPS = **z**) 3-sulfopropylacrylat (TBA/TPP/TPS-SPA = M8/M9/M10).

Im Modell-System **4** verwendete man alternativ für **M2** das Monomer 4-Vinylbenzyltetrakis(ethylenoxy)-methylether (VBTEO = **M4**) und für **M6** das Monomer *para*-Methylstyrol (PMSt = **M7**). Trübungsmessungen zu M5 haben belegt, dass es ähnlich wie Methyl-di(ethylenglykol)acrylat MDEGA^[4,5] mit seinen 4 PEO-Einheiten einen LCST-Phasenübergang bei ca. 40°C hat.^[6] Damit ist ein möglicher Phasenübergang für das Modell-System **4** sowohl von der Art des Gegenions des kationischen Blocks als auch von der Temperatur abhängig, d.h. es handelt sich um ein zweifach stimuli-responsives Block-Polyelektrolyt-System. In dieser Arbeit wird jedoch nur der Einfluss des Gegenions untersucht. Der permanent hydrophobe Block **M7** nahm im Vergleich zu **M4** ein wesentlich kleineres Volumen ein und daher sollte auch bei $1 < DP_{M4} / DP_{M7} < 2$ eine Selbstorganisation hin zu mizellaren Strukturen gewährleistet sein. $L_{x/y/z}$ entsprach quasi dem Styrol-Analogon von $I_{x/y/z}$; das verwendete Monomer war je nach Gegenion Tetrabutylammonium (= TBA = **x**)/ Tetraphenylphosphonium (= TPP = **y**)/Tetraphenylstibonium (= TPS = **z**)-4-styrolsulfonat (TBA/TPP/TPS-StS = M11/M12/M13).

In ihrer Eigenschaften sollten die organischen Salze der ionischen Monomere **M8 – M13** ionischen Flüssigkeiten (IL; engl. *ionic liquids*), wie z.B. 1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat ähneln.^[7,8] Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich durch eine Vielzahl unterschiedlichster Eigenschaften aus. Unter anderem sind sie thermisch vergleichsweise stabil und schwer entzündlich und haben einen sehr niedrigen, oft zu vernachlässigenden Dampfdruck. Substanzen mit sehr unterschiedlichen polaren Eigenschaften können in ihnen gelöst werden. Außerdem besitzen sie aufgrund ihres rein ionischen Aufbaus spezielle elektrochemische Eigenschaften, wie z. B. elektrische Leitfähigkeit, die oft auch von einer hohen elektrochemischen Stabilität gegen Oxidationen und Reduktionen begleitet wird. Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen lassen sich mit Hilfe der Poisson-Boltzmann-Gleichung beschreiben.^[9]

Mittels Variation der Kationen und Auswahl geeigneter Anionen lässt sich zum Beispiel die Löslichkeit in Wasser oder organischen Lösungsmitteln weitgehend frei einstellen.^[10] So lassen sich auch in ähnlicher Weise den Schmelzpunkt und sowie die Viskosität des Polyelektrolyten beeinflussen.

Die Synthese des nicht käuflich erwerblichen Monomers **VBTEO**^[6] sowie der anionischen Monomere ist in **Kapitel 6.4.3** bzw. **6.4.4** beschrieben. Für die anionischen Monomere wurden die Gegenionen der käuflich erwerblichen Monomere Kalium-3-sulfopropylacrylat und Natrium-4-styrolsulfonat mittels Ionenaustauscher ausgetauscht.

4.2 Stimuli-responsive ternäre Block-Polyelektrolyte und ihre Selbstorganisation in Wasser

4.2.1 Synthese der Homopolymere

Die Synthese der Homopolymere war insofern bedeutend und aufschlussreich, da festgestellt wurde, dass in Anwesenheit von Polystyrolen oder aromatischen Gegenionen es zur Aufspaltung der NMR-Signale der R- und Z-Gruppe kommt (siehe **Abbildung 4.2**).^[11] Aus den Singulett-Signalen, wie bei $p(\text{OEGA})_x$ zu sehen, wurden bei $p(\text{VBTEO})_x$ breite komplexe Signale. Eine chemische Spaltung der C-Si-Einfachbindung zwischen TMS-Gruppe und Aromat bzw. CH_2 -Gruppe des RAFT-Agens ist unter herkömmlichen Reaktionsbedingungen unwahrscheinlich. Ursache für die Aufspaltung der NMR-Signale könnten anisotrope Effekte durch relative Nähe zu aromatischen Gruppen sein.^[11,12] Insbesondere könnten Polymerkettenenden unterschiedlicher Taktizität die Form der NMR-Signale beeinflussen.^[13-15]

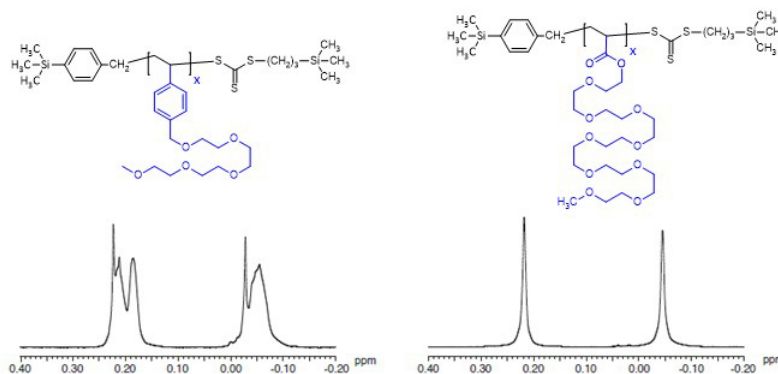


Abbildung 4.2: Vergleich der ^1H -NMR-Signale der R- und Z-Gruppe (CTA1) für die Homopolymere **J** und **A1**; links: **J** = $p(\text{VBTEO})_x$; rechts: **A1** = $p(\text{OEGA})_x$.

4.2.2 Sequentielle RAFT-Polymerisation und Charakterisierung der Block-Polyelektrolyte

Analog zu den Modell-Systemen **1** und **2** wurde die sequentielle RAFT-Polymerisation genutzt, um lineare ternäre Block-Polyelektrolyte herzustellen. Versuchsdurchführung und Aufarbeitung pro Syntheseschritt sind in **Kapitel 6.5.2** ausgeführt. Die **Tabellen 6.5.4 – 6.5.7** fassen die Polymerisationsbedingungen für die Modell-Systeme **3** und **4** zusammen. Im 3. Syntheseschritt wurden die anionischen Monomere mit dem Tetrabutylammonium-Kation als Gegenion mit Hilfe des jeweiligen Makro-CTAs kontrolliert polymerisiert. Ternäre und binäre Block-Polyelektrolyte mit TPP- oder TPS-Gegenion wurden durch Ionenaustausch in wässriger Lösung aus ihren TBA-Derivaten hergestellt (siehe **Abbildung 4.3**).

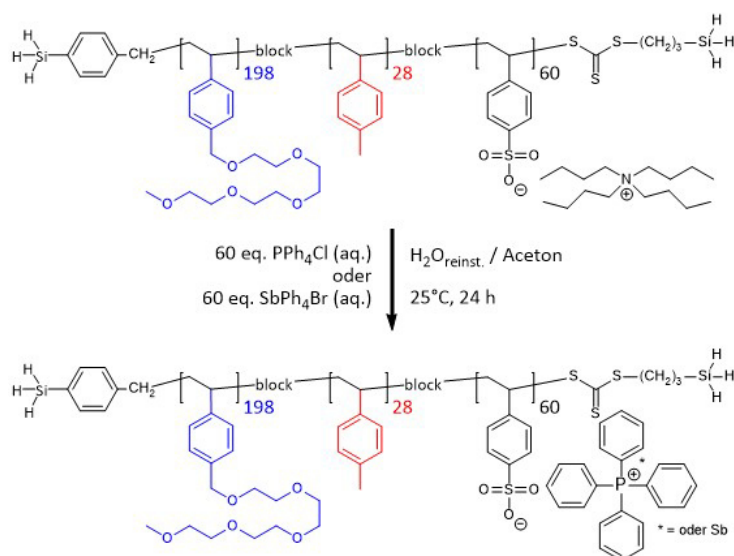


Abbildung 4.3: Ionenaustausch als Post-Polymerisationsmodifizierung zur Herstellung von p(VBTEO)₁₉₈-block-p(PMSt)₂₈-block-p(TPP-StS)₆₀ bzw. p(VBTEO)₁₉₈-block-p(PMSt)₂₈-block-p(TPS-StS)₆₀ (Modell-System **4**; JKL_y = P45 bzw. JKL_z = P50 siehe **Anhang: Tabelle A-4.5** bzw. **A-4.6**) aus p(VBTEO)₁₉₈-block-p(PMSt)₂₈-block-p(TBA-StS)₆₀ (Modell-System **4**; JKL_x = P40; siehe **Anhang: Tabelle A-4.5**).

4.2.2.1 NMR-Spektroskopie von ternären Block-Polyelektrolyten

Dank des TMS-markierten RAFT-Agens war es zumindest für die Homopolymere möglich, Molmasse und Endgruppenfunktionalität f der Blockcopolymeren einfach zu bestimmen. Analog zu den Modell-Systemen **1** und **2** wurde nach der Polymerisation bereits vom Rohprodukt ein ¹H-NMR-Spektrum zur Bestimmung des Umsatzes U gemessen, der für Homopolymere und Diblock-Vorstufen 80 – 95% betragen sollte. Die Whittaker-Methode^[16] zur Phasen- und Basislinienkorrektur wurde zur Untersuchung der Blockcopolymer-Systeme genutzt.

In **Abbildung 4.4** sind die ¹H-NMR-Spektren einzelner Stufen der Synthese für den Terblock-Polyelektrolyten JKL_x des Modell-Systems **4** zu sehen, das auch die Ausgangsverbindung für Ionenaustausch-Reaktionen hin zu den höheren Homologen JKL_y und JKL_z war. Die Bestimmung von $DP_{(L,x)}$ war nur durch den Vergleich des Umsatzes mit den Umsätzen der Vorstufen **J** und **JK** möglich. Sowohl der p(VBTEO)- als auch der p(PMSt)-Block

wiesen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum breite, räumlich separierte Singulett-Signale (hier: $\delta_{\text{NMR}}(\text{p}(\text{VBTEO})) = 4,42 \text{ ppm} \rightarrow$ Aromat- $\text{CH}_2\text{-O-}$ mit Nr. **1**; $\delta_{\text{NMR}}(\text{p}(\text{PMSt})) = 2,17 \text{ ppm} \rightarrow$ Aromat- CH_3 mit Nr. **6**) auf.

Das Tetrabutylammonium-Kation hatte seinerseits im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein breites Signal, das nur geringfügig mit dem sehr breiten Signalbereich des Polymerrückgrats (hier: $\delta_{\text{NMR}}(\text{L}_x\text{-Block}) = 0,79 \text{ ppm} \rightarrow -\text{CH}_2\text{-CH}_3$ mit Nr. **14**; $\delta_{\text{NMR}}(\text{Polymerrückgrat}) = 0,75 - 2,25 \text{ ppm}$) überlappte. Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale ($\delta_{\text{NMR}}(\text{TPS und TPP}) \approx 7,2 - 7,7 \text{ ppm}$; siehe z.B. **Anhang; Abbildung A-2.2.11**) der aromatischen Gegenionen TPP und TPS sind im Vergleich zu den aromatischen $^1\text{H-NMR}$ -Signalen der Blöcke Hochfeld-verschoben. Damit konnte der Umsatz beim Ionenaustausch in wässriger Lösung überprüft werden.

Auffallend war, dass bei den Terblock-Polyelektrolyten der beiden Modell-Systeme die TMS-Endgruppen nicht mehr mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachweisbar waren. Nebenreaktionen wie z.B. Aminolyse oder Thermolyse der Z-Gruppe sollten durch die gewählten Reaktionsbedingungen aber nicht auftreten (siehe auch **Kapitel 3.3.3.1**).^[17,18] Eine Abspaltung der R-Gruppe wäre noch weniger verständlich. Möglicherweise kommt es durch Wechselwirkungen des Polyelektrolyt-Blocks mit den restlichen Polymersegmenten zu einer Verbreiterung der Endgruppensignale, die sich dadurch nicht mehr von der Basislinie abheben. Dieser Effekt auf das R/Z-Verhältnis = Endgruppenfunktionalität f kann der **Tabelle 4.1** entnommen werden.

Tabelle 4.1: $^1\text{H-NMR}$ -Analyse von Modell-Systemen **3** und **4**.

Typ / Modell-System	Polymer	Lösungs-mittel	Umsatz U [%]	Endgruppen-funktionalität f [%]
hydrophil	p(VBTEO) ₁₀₁	Benzol	93	99
hydrophob	p(PMSt) ₂₆	Benzol	88	87
Polyelektrolyt	p(TBA-SPA) ₆₀	DMAc ^b	90	97
	p(TPP-SPA) ₅₆	H ₂ O _{reinst.} /Aceton = 1:1 ^c	82	78
	p(TPS-SPA) ₈₅	H ₂ O _{reinst.} /Aceton = 1:1	85	75
	p(TBA-StS) ₁₇₆	DMAc	96	99
	p(TPP-StS) ₈₅	H ₂ O _{reinst.} /Aceton = 1:1	86	77
	p(TPS-StS) ₈₅	H ₂ O _{reinst.} /Aceton = 1:1	79	71
Modell-System 3	p(OEGA) ₁₇₆ -b-p(EHA) ₆₀ -b- p(TBA-SPA) ₉₀	H ₂ O _{reinst.} /Aceton = 1:1	84	92
	p(EHA) ₆₀ -b-p(OEGA) ₁₂₀ -b- p(TBA-SPA) ₈₀	H ₂ O _{reinst.} /Aceton = 1:1	82	90
	p(OEGA) ₁₇₆ -b-p(EHA) ₆₀ -b- p(TPP-SPA) ₉₀	DMAc	78	43
	p(EHA) ₆₀ -b-p(OEGA) ₁₂₀ -b-p(TPP-SPA) ₁₁₅	H ₂ O _{reinst.} /Aceton = 1:1	69	25
	p(OEGA) ₁₇₆ -b-p(EHA) ₆₀ -b- p(TPS-SPA) ₉₀	DMAc	75	n.n.
	p(EHA) ₆₀ -b-p(OEGA) ₁₂₀ -b-p(TPS-SPA) ₁₁₅	DMAc	72	n.n.
Modell-System 4	p(VBTEO) ₁₉₈ -b-p(PMSt) ₂₈ -b-p(TBA-StS) ₆₀	H ₂ O _{reinst.} /Aceton = 1:1	82	90
	p(PMSt) ₄₈ -b-p(VBTEO) ₁₉₆ -b-p(TBA-StS) ₃₅	H ₂ O _{reinst.} /Aceton = 1:1	84	85
	p(VBTEO) ₁₉₈ -b-p(PMSt) ₂₈ -b-p(TPP-StS) ₆₀	H ₂ O _{reinst.} /Aceton = 1:1	80	12
	p(PMSt) ₄₈ -b-p(VBTEO) ₁₉₆ -b- p(TPP-StS) ₃₅	H ₂ O _{reinst.} /Aceton = 1:1	66	n.n. ^a
	p(VBTEO) ₁₉₈ -b-p(PMSt) ₂₈ -b- p(TPS-StS) ₆₀	H ₂ O _{reinst.} /Aceton = 1:1	56	n.n.
	p(PMSt) ₄₈ -b-p(VBTEO) ₁₉₆ -b-p(TPS-StS) ₃₅	H ₂ O _{reinst.} /Aceton = 1:1	72	n.n.

^a n.n. = die Endgruppenfunktionalität ist nicht nachweisbar; ^b N,N'-Dimethylacetamid;

^c Ionenaustausch-Reaktion mit Block-Polyelektrolyt und Tetrabutylammonium-Kation als Ausgangsverbindung.

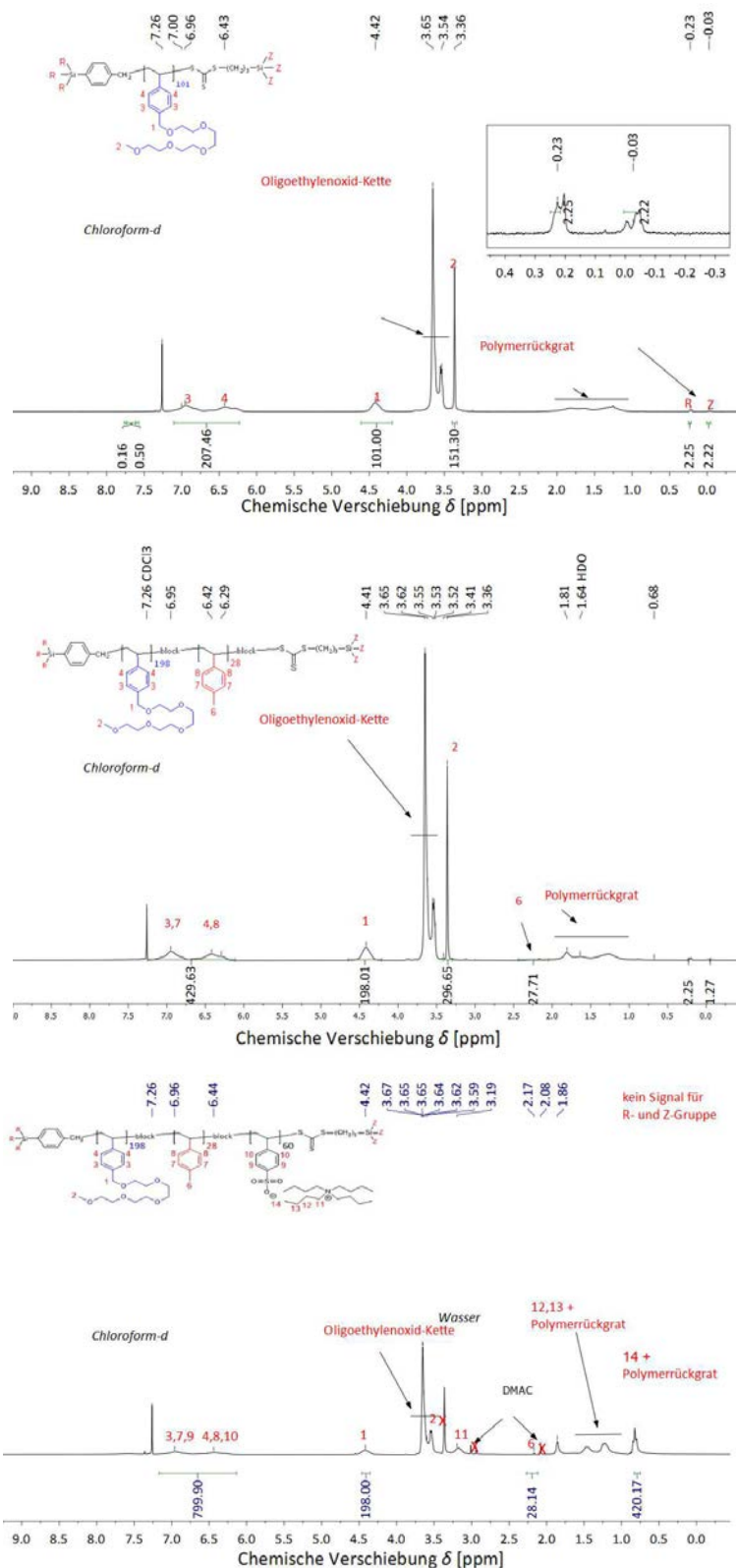


Abbildung 4.4: $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zur Molmassenbestimmung in CDCl_3 . Bestimmung des Polymerisationsgrades DP der Blöcke und ggf. Bestimmung der Endgruppenfunktionalität f für die sequentiellen RAFT-Synthese von $p(\text{VBTEO})_{198}\text{-block-p}(\text{PMSt})_{28}\text{-block-p}(\text{TBA-StS})_{60}$ (Modell-System **4**; $\text{JKL}_x = \text{P40}$; siehe **Anhang: Tabelle A-4.5**); von oben nach unten: 1. bis 3. Schritt der Synthese mittels RAFT-Prozess.

Analog zu den Modell-Systemen **1** und **2** sank bzw. verschwand die Endgruppenfunktionalität f je mehr Blöcke vorlagen. Im Vergleich zu den Acrylat-Derivaten aus Modell-System **3** waren die Umsätze U und die Endgruppenfunktionalität f für die Blockcopolymere aus Styrol-Derivaten niedriger. Polystyrole und deren Monomere haben höhere Kettenübertragungskoeffizienten C_M bzw. C_P als Acrylate (siehe **Tabelle 4.2**) für die Homopolymerisation bzw. der Blockcopolymerisation mit Polystyrolen. Daher ist die Wahrscheinlichkeit für Polystyrole höher, dass bei der RAFT Polymerisation Kettenabbruchreaktionen auftreten.

Tabelle 4.2: Vergleich der Kettenübertragungskoeffizienten für PS und PMMA für die Homopolymerisation bzw. der Blockcopolymerisation mit Polystyrolen.^[19]

Monomer	$C_M [10^4]^a$	T [°C]
Styrol	0,6	60
Methylmethacrylat	0,07	60
Homopolymer	$C_P [10^4]$	T [°C]
Polystyrol	16,6	60
Polymethylmethacrylat	0,01	60

$$^a C_{M/P} = k_{tr,M/P} \cdot k_{M/P}$$

Permutationen mit $I_{x/y/z}$ bzw. $L_{x/y/z}$ als mittleren Block in den Terblock-Sequenzen wurden wegen der geringen Endgruppenfunktionalität f der Diblock-Vorstufen nicht synthetisiert.

4.2.2.2 *Thermogravimetrische Analyse (TGA) und dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)*

Die thermische Stabilität und die Kompatibilität der Blocksequenzen, der Vorstufen und der Monomere der ternären Block-Polyelektrolyte wurden in der Volumen-Phase mittels thermogravimetrischer Analyse TGA und dynamischer Differenzkalorimetrie DSC untersucht. Die thermischen Eigenschaften der Polymere wurden analog zu den Modell-Systemen **1** und **2** mittels DSC untersucht. Die Messmethode war für alle Polymere identisch. Eine Zusammenfassung der thermischen Eigenschaften der Polymere der Modell-Systeme **3** und **4** befindet sich im **Anhang Tabelle A-4.3** und **A-4.4**.

Die thermische Zersetzung der verwendeten Polymere bzw. ihrer Blöcke fand nicht unter 250°C statt. Die Monomere und die Polymere des Modell-Systems **4** wiesen eine erhöhte thermische Stabilität (thermische Zersetzung > 300°C) gegenüber den Acrylat-basierten Modell-Systemen **1 – 3** auf.

Aufgrund der Ähnlichkeit der Phasenübergänge von **A1** und **B2** konnte, wie in **Abbildung 4.5** zu sehen, nicht zwischen den Glasübergangstemperaturen dieser beiden Blöcke unterschieden werden. Hingegen wies der I_x -Block einen im Vergleich zu **A1** und **B2** deutlich höheren T_g -Wert von 86 - 100°C auf. Damit zählt er wie sein Pendant L_x aus Modell-System **4** eher zu den „härteren“ Polymeren. Glasübergänge der Homopolymere von Polysulfopropylacrylaten und Polystyrolsulfonaten sollten jeweils bei > 100°C liegen.^[20]

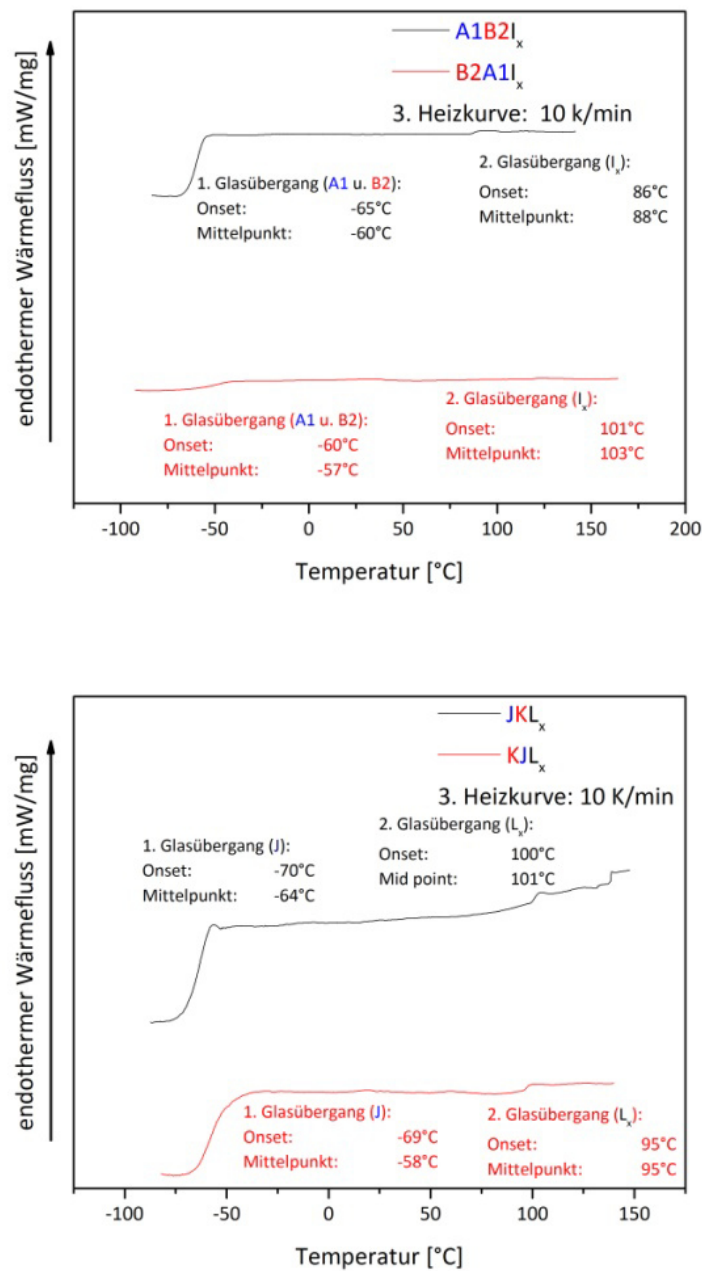


Abbildung 4.5: DSC-Analyse von [oben: Modell-System 3: p(OEGA)₁₇₆-b-p(EHA)₆₀-b-p(TBA-SPA)₉₀ (A2B2I_x) und p(EHA)₆₀-b-p(OEGA)₁₂₀-b-p(TBA-SPA)₂₅₀ (B2A1I_x)] sowie [unten: Modell-System 4: p(VBTEO)₁₉₈-b-p(PMSt)₂₈-b-p(TBA-StS)₆₀ (JKL_x) und p(EHA)₄₈-b-p(OEGA)₁₉₆-b-p(TBA-SPA)₃₅ (KJL_x); 2. Glasübergang gilt für K und L_x].

Eine Änderung der Glasübergänge I_{x/y/z} oder L_{x/y/z} trotz Variation des Gegenions war nicht zu beobachten. Würde die Salzkonzentration erhöht, indem der DP_{I_{x/y/z}} bzw. DP_{L_{x/y/z}} erhöht wird, würde u.U. die Glasübergangstemperatur zu höheren Temperaturen verschoben werden.^[21]

Im Gegensatz zu dem Modell-System **1** konnte in Modell-System **3** für die ternären Block-Polyelektrolyte keine Rekristallisation- oder Schmelztemperatur für den p(OEGA)-Block beobachtet werden. Für Modell-System **4** gab es keinen Nachweis für den Glasübergang von den Polyelektrolyt-Blocks. Da dieser Block in seiner Struktur dem Polystyrol (T_g (Homopolymer) = 107°C)^[22] sehr ähnelt, sollte dessen Glasübergang in der Nähe der Glasübergangstemperaturen für den p(PMSt)-Block (T_g (Homopolymer) = 101°C bzw. 95°C; siehe **Abbildung 4.5**) sein. Für das Natriumsalz des Polystyrolsulfonats wurde eine T_g von ungefähr 118°C^[23] angegeben; dieser Wert erscheint jedoch sehr niedrig.

Alle hydrophoben Blöcke waren thermodynamisch inkompatibel miteinander. Daher ist anzunehmen, dass diese Eigenschaft auch zur Mikrophasenseparation der Blöcke in wässriger Lösung führt.

4.2.3 Selbstorganisation von ternären Block-Polyelektrolyten in Wasser

Wie bereits in **Kapitel 3.3.4** beschrieben, kann die Selbstorganisation von Block-Polyelektrolyten ähnlich wie bei den amphiphilen Blockcopolymeren in block-selektiven Lösungsmitteln mit Methoden wie NMR-Spektroskopie, DLS^[24] und cryo-TEM^[25,26] untersucht werden.

4.2.3.1 Präparationen mizellarer Lösungen

Es wurde bei der RAFT-Polymerisation darauf geachtet, dass das Blocklängenverhältnis des hydrophilen zum permanent hydrophoben Blocks > 2 war. Direktes Lösen der Block-Polyelektrolyte in Reinstwasser (Methoden **P**, **Q** und **R**; siehe **Kapitel 6.6**) war nur für das Modell-System **3** mit dem permanent hydrophoben Block p(EHA) mit niedriger T_g möglich. Man erhielt bei Konzentrationen von ≥ 1 g/L relativ monodisperse mizellare Aggregate, wie mittels DLS nachgewiesen wurde (siehe **Anhang 7**). Innerhalb von 48 h stellte sich der Endzustand ohne zusätzliches Tempern bei erhöhter Temperatur ein. Die bestimmten hydrodynamischen Durchmesser D_h unterschieden sich nur minimal, unabhängig von der Größe des Gegenions. Daher konnten diese Ergebnisse zur Interpretation der Selbstorganisation der mizellaren Aggregate nicht herangezogen werden.

Für **A1B2** wurde analog zu den Diblockcopolymeren der Modell-Systeme **1** und **2** zur Herstellung der mizellaren Lösung Methode **N** gewählt, d.h. es wurde ein leicht flüchtiges organisches Kosolvenz wie Aceton verwendet, das durch Verdampfen entfernt wurde. Die entfernte Menge an organischem Kosolvenz wurde kontinuierlich durch Reinstwasser ersetzt. Die Verwendung von THF als Kosolvenz könnte im Einzelfall dazu geführt haben, dass der Verlust an Endgruppenfunktionalität f anstieg.^[27] Als Schutzmaßnahme wurde die Verdampfung von THF in einer N₂-Atmosphäre durchgeführt.

Wässrige Lösungen von Styrol-basierten Polymeren konnten durch Lösen in trockenem DMF (Methode **R**), gefolgt von einer mindestens 4-tägigen Dialyse an Dialysemembranen mit hohen MWCO (engl.: molecular weight cut off; 4,5 – 15 kDa) zur Entfernung möglicher Reste von Homo- und Diblock-Vorstufen, hergestellt werden.

4.2.3.2 *Morphologien von mizellaren Strukturen anhand von cryo-Transmissions-Elektronenmikroskopie (cryo-TEM)*

Die abbildende Methode der *cryo*-Transmissions-Elektronenmikroskopie (*cryo*-TEM)^[28] wurde dazu genutzt, die Morphologien mizellarer Aggregate von Terblock-Polyelektrolyten zu untersuchen. Mit Hilfe dieser Technik können im Vergleich zu anderen Techniken wie SANS^[29-31] auch verschiedene hydrophobe Domänen direkt abgebildet werden.

In den **Abbildungen 4.6** und **4.7** sind *cryo*-TEM-Aufnahmen zu ternären Block-Polyelektrolyten des Modell-Systems **3** dargestellt. In **Abbildung 4.6** ist ein mizellares Aggregat des B2A1I_z-Polyelektrolyt-Typ mit Mizellkerndurchmessern D_m von 52 nm abgebildet. Die Größenverteilung der Aggregate war monomodal. Im Vergleich zu den Modell-Systemen **1** und **2** war der Kontrast aufgrund des Sb-Atoms im Gegenion erhöht. Anscheinend beinhaltete die beobachtete Mizelle mindestens zwei hydrophobe Domänen. Nach Betrachtung des Kontrastes könnte sich p(EHA)₆₁-*block*-p(OEGA)₁₀₄-*block*-p(TPS-SPA)₆₇-Polyelektrolyte zu Multi-kompartiment-Mizellen organisiert haben. Die Segmente mit höherer Elektronendichte sollten aus I_z-Blöcken bestehen oder die Lage der Tetraphenylstibonium-Kationen wiedergeben. Die kontrastärmeren Bereiche des Mizellkerns sollten B2-Blöcke sein. Anhand der 2D-Aufnahme kann die Lage der sichtbaren hydrophoben Domänen in den mizellaren Aggregaten zueinander aber nicht bestimmt werden. So könnten sich die durch I_z entstehen kontrastreichen Domänen z.T. im Mizellkern oder nur in der Peripherie des Mizellkerns befinden.

Auffällig war der erhöhte Kontrast im Bereich der Corona, der zu der Annahme führte, dass sich die Tetraphenylstibonium-Kationen nicht nur in der Nähe des Poly(3-Sulfopropylacrylat)-Blocks befanden, sondern auch in die von den PEO-Ketten des p(OEGA)-Blocks gebildeten Kavitäten eingelagert wurden. Des Weiteren könnte die Corona der Mizellen sowohl aus Polysegmenten von A1 und I_z in einem Verhältnis von ca. 1:1 bestehen.^[32,33]

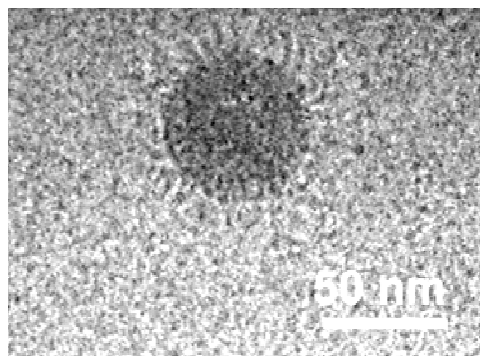


Abbildung 4.6: *cryo*-TEM-Aufnahme einer 1,0 wt% wässrigen Lösung von p(EHA)₆₁-*block*-p(OEGA)₁₀₄-*block*-p(TPS-SPA)₆₇.

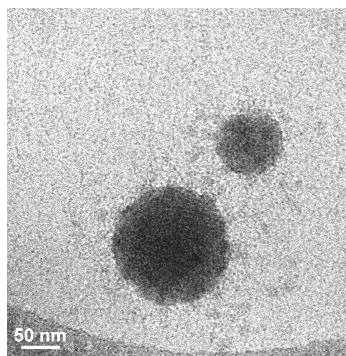


Abbildung 4.7: *cryo*-TEM-Aufnahme einer 1,0 wt% wässrigen Lösung von p(OEGA)₁₁₉-*block*-p(EHA)₃₉-*block*-p(TPS-SPA)₇₅. Bimodale Größenverteilung mit großen und mittelgroßen Partikeln mit durchschnittlichen Durchmessern von 120 nm und 180 nm.

In **Abbildung 4.7** sind Aggregate der anderen Permutation der Blöcke, des A1B2I₂-Polyelektrolyt-Typs, des Modell-Systems **3** dargestellt. Eine bimodale Größenverteilung mit großen und mittelgroßen mizellaren Aggregaten mit durchschnittlichen Mizellkerndurchmessern von 120 nm und 180 nm ist zu sehen. In der zweidimensionalen *cryo*-TEM-Aufnahme ordnen sich die hydrophoben Domänen im Mizellkern in Form einer Wabenstruktur an.^[33] Der höhere Kontrast sowie die größeren Durchmesser der kontrastreichen Domänen resultierten wohl daher, dass das Verhältnis I₂/B2 (*DP/DP*) ~ 2:1 im A1B2I₂-Polyelektrolyt deutlich höher war als I₂/B2 (*DP/DP*) ~ 1:1 im B2A1I₂-Polyelektrolyt. Trotz des eher ungünstigen I₂/(B2+A1) (*DP/DP*)-Verhältnisses für beide Terblock-Polyelektrolyte bildeten sich dem Anschein nach Multikompartiment-Mizellen in wässriger Lösung.

In mizellaren Aggregaten von Terblock-Polyelektrolyten verteilte sich das Tetraphenylstibonium-Kation teilweise ungleichmäßig in der Korona oder in der amorphen Eismatrix, die beim Vitrifizierungsschritt der Proben bei der Vorbereitung der *cryo*-TEM-Aufnahmen entstanden war.

Eine Untersuchung der Aggregate der Polyelektrolyten mit Tetraphenylphosphonium-Kationen führte eventuell aufgrund der im Vergleich zum Tetraphenylstibonium-Kation niedrigeren Elektronendichte oder Fehler bei der Präparation der wässrigen kolloidalen Probelösung, nicht zum Auftreten der in den **Abbildungen 4.5** und **4.6** abgebildeten Morphologien (siehe **Anhang 5; Abbildung A-5.5**). Lediglich der Nachweis von sphärischen Mizellen konnte für die Terblock-Polyelektrolyte erbracht werden. *Cryo*-TEM-Aufnahmen von Terblock-Polyelektrolyten mit dem Tetrabutylammonium-Kation als Gegenion wurden wegen des zu erwartenden noch niedrigeren Kontrastes nicht durchgeführt.

Mizellare Aggregate des KJL_2 -Systems in wässriger Lösung sind in **Abbildung 4.8** dargestellt.

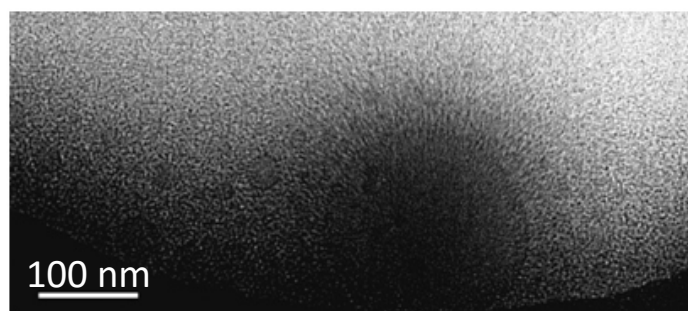


Abbildung 4.8: cryo-TEM-Aufnahme einer 1,0 wt% wässrigen Lösung von $p(\text{PMSt})_{48}\text{-block-p}(\text{VBTEO})_{196}\text{-block-p}(\text{TPS-StS})_{35}$. Bimodale Größenverteilung mit großen und mittelgroßen Partikeln mit durchschnittlichen Durchmessern von 45 nm und 70 nm; einzelne große Partikel mit Konturlänge der Korona $L_{\text{Korona}} \approx 60$ nm.

Die kontrastreichen Domänen des Tetraphenylstibonium-Kations ordneten sich im Grenzbereich zwischen Mizellkern und Korona an. Polyelektrolyt-Block L_2 ist aufgrund des Styrol-basierten Polymerrückgrats hydrophober als I_2 . Vereinzelt entstanden sehr große mizellare Aggregate, deren Morphologie jedoch nicht der von crew-cut-Mizellen ähnelte, sondern mit einer Korona, deren Konturlänge $L_{\text{Korona}} \approx 60$ nm betrug, eher dem Stern-Polymer-Typ entsprach.

Mit Hilfe der cryo-TEM konnten für die Terblock-Polyelektrolyten mit Tetraphenylstibonium-Kation als Gegenion mizellare Aggregate mit unterschiedlich polaren Domänen im oder an der Peripherie des Mizellkerns nachgewiesen werden. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sollte unter Variation der Mizellkonzentration überprüft werden. Die beobachteten Morphologien der beiden Modell-Systeme könnten auch durch Aggregation mehrerer nicht-zentrosymmetrischer Mizellen (Janus-Mizellen) unter Ausbildung einer Korona mit unterschiedlich hydrophilen Domänen entstanden sein.^[35,36]

Des Weiteren sollte der Einfluss der Blocklängenverhältnisse zwischen permanent hydrophilen, permanent hydrophoben und dem Polyelektrolyt-Block auf die Morphologie der Aggregate untersucht werden. Weiteren Einfluss auf die Selbstorganisation der Aggregate könnte die Änderung der Salzkonzentration haben.

4.2.4 Solubilisierungsexperimente in wässrigen Lösungen von Terblock-Polyelektrolyt-Mizellen

Grundlagen zu den Solubilisierungsexperimenten sind in den **Kapiteln 3.4** und **6.6** beschrieben. Da das Ziel von Solubilisierungsexperimenten von hydrophoben Fluoreszenzsonden in Terblock-Polyelektrolyten einerseits die Untersuchung der ortsspezifischen Solubilisierung in Abhängigkeit von der Art der Gegenionen und andererseits der Vergleich dieser Art der Solubilisierung mit Ergebnissen der Modell-Systemen der thermoresponsiven Blockcopolymeren war, wurde auf eine Untersuchung der Solubilisierungskapazität verzichtet. In **Abbildung 4.9** sind die verwendeten Fluoreszenzsonden abgebildet. Auch auf die Verwendung von ionischen Fluorophoren (z.B. Cyanine^[37] oder Squaraine^[38]) wurde verzichtet, um eine eventuelle Komplexbildung mit den Block-Polyelektrolyten zu verhindern.^[39]

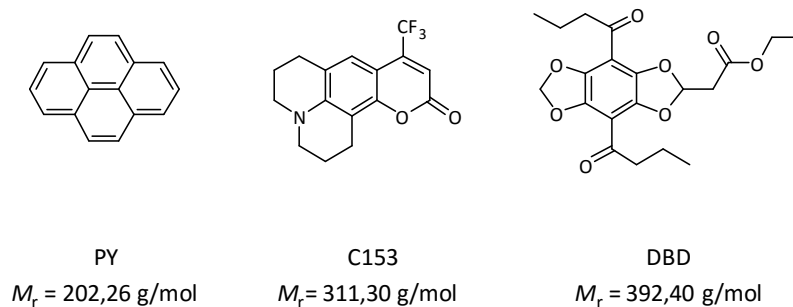


Abbildung 4.9: Modell-System **3** und **4**: hydrophobe Fluoreszenzsonden für die Solubilisierung nach der Methode **N** (siehe **Kapitel 6.6**); PY = Pyren; C153 = 2,3,6,7-Tetrahydro-9-trifluoromethyl-1H,5H-quinolizino(9,1-gh)cumarin bzw. „C153“; DBD = Ethyl 2-(4,7-dibutyroyl[1,3]dioxolo[4,5-f][1,3]benzodioxol)-2-yl)acetat.

4.2.4.1 *Ortsspezifische Solubilisierungsexperimente von Fluoreszenzsonden untersucht mit Fluoreszenzspektroskopie*

In den **Abbildungen 4.10** bis **4.11** ist zusammenfassend exemplarisch die Solubilisierung von Pyren für die Modell-Systeme **3** und **4** (siehe **Tabelle 6.5.4** bis **6.5.7**) mit Ausnahme des **A1B2I_v**-Systems dargestellt. Fehler bei der Präparation der Pyren-**A1B2I_v**-Probe führten vermutlich zu einer Fluoreszenzlöschung (engl.: quenching) durch Luftsauerstoff (ein potentiell Quencher-molekül). Die dadurch stark reduzierte Fluoreszenzintensität führte dazu, dass die Schwingungsbanden I_1 und I_3 nicht mehr eindeutig zugeordnet werden konnten. Damit war eine Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich der ortsspezifischen Solubilisierung nicht mehr möglich.

Die Fluoreszenzintensität von allen verwendeten hydrophoben Fluoreszenzsonden war i.d.R. für die Terblock-Polyelektrolyt-Systeme deutlich niedriger als in den Solubilisierungsexperimenten mit thermoresponsiven Blockcopolymeren. Mögliche Ursache dafür ist die geringere Löslichkeit der Fluoreszenzsonden in den relativ hydrophilen Polyelektrolyt-Segmenten oder Quench-Effekte. Da bei beiden Modell-Systemen für Pyren keine Solubilisierung in den permanent hydrophoben Domänen zu beobachten war, erfolgte die Solubilisierung möglicherweise in einer heterogenen Korona aus permanent hydrophilen und Polyelektrolyt-Polymersegment oder im Grenzbereich zwischen Mizellkern und Korona.

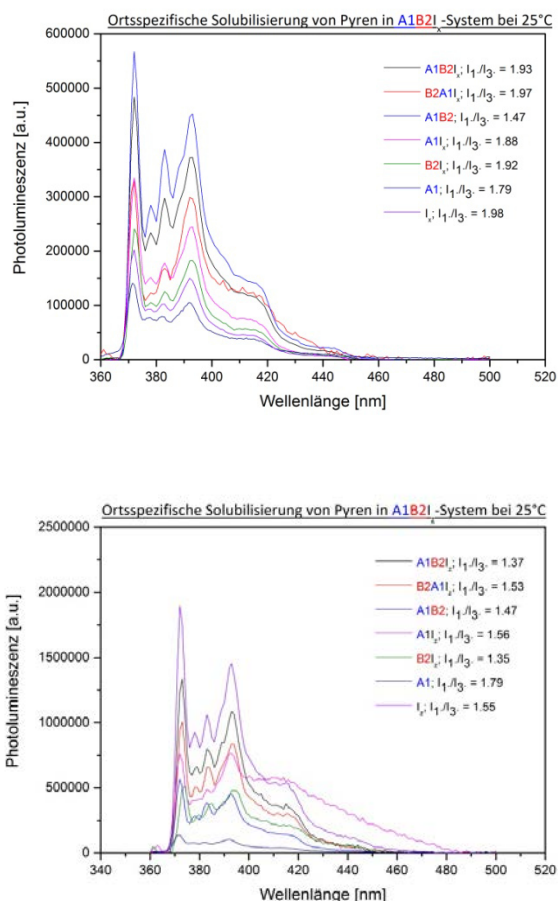


Abbildung 4.10: Solubilisierung von Pyren in micellaren Lösungen von Modell-System 3. Oben: A1B2I_x-System; unten: A1B2I_z-System. Qualitative Analyse anhand des Verhältnisses der Schwingungsbanden I_1/I_3 (siehe Tabellen 6.5.4 und 6.5.6).

Durch Ionenaustausch hin zu stärker chaotropen Kationen im Modell-System 3 (siehe **Abbildung 4.10**) konnte die Fluoreszenzintensität und damit die Solubilisierungskapazität in den micellaren Aggregaten für hydrophobe Fluoreszenzsonden gesteigert werden. Im A1B2I_x-System wurde unabhängig von der Blocksequenz nur eine geringe Solubilisierung von Pyren im Bereich des I_x-Blocks festgestellt. Der hydrophobe Mizellkern wurde wahrscheinlich effektiv durch die heterogene Korona vom Pyren abgeschirmt. Im A1B2I_z-System gab es scheinbar zwei Solubilisierungsorte. Bestand eine chemische Verbindung zwischen den B2- und den I_z-Block, wurde Pyren im Grenzbereich zwischen beiden Blöcken solubilisiert. Andernfalls erfolgte die Solubilisierung im Bereich des I_z-Blocks in der heterogenen Korona. Die Polarität des Solubilisierungsortes im A1B2I_x-System entsprach ungefähr der Lösungsmittelpolarität von DMSO (I_1/I_3 (DMSO) = 1,95).^[40] Für das A1B2I_z-System hingegen wurde durch den Ionenaustausch die Polarität des Solubilisierungsortes auf die Lösungsmittelpolarität von Ethylacetat (I_1/I_3 (EtOAc) = 1,37)^[40] gesenkt. Beide Lösungsmittel sind laut Elutroper Reihe^[41] polare Lösungsmittel, d.h. durch den Ionenaustausch konnte die Hydrophobie des Polyelektrolyt-Blocks erhöht werden und eine neue relativ hydrophobe Domäne wie in den Modell-Systemen 1 und 2 der thermoresponsiven Blockcopolymeren oberhalb der Phasenübergangstemperatur entstehen. Die Ergebnisse gemäß der py scale^[40] können nicht 1:1 auf die Elutroper Reihe übertragen werden.

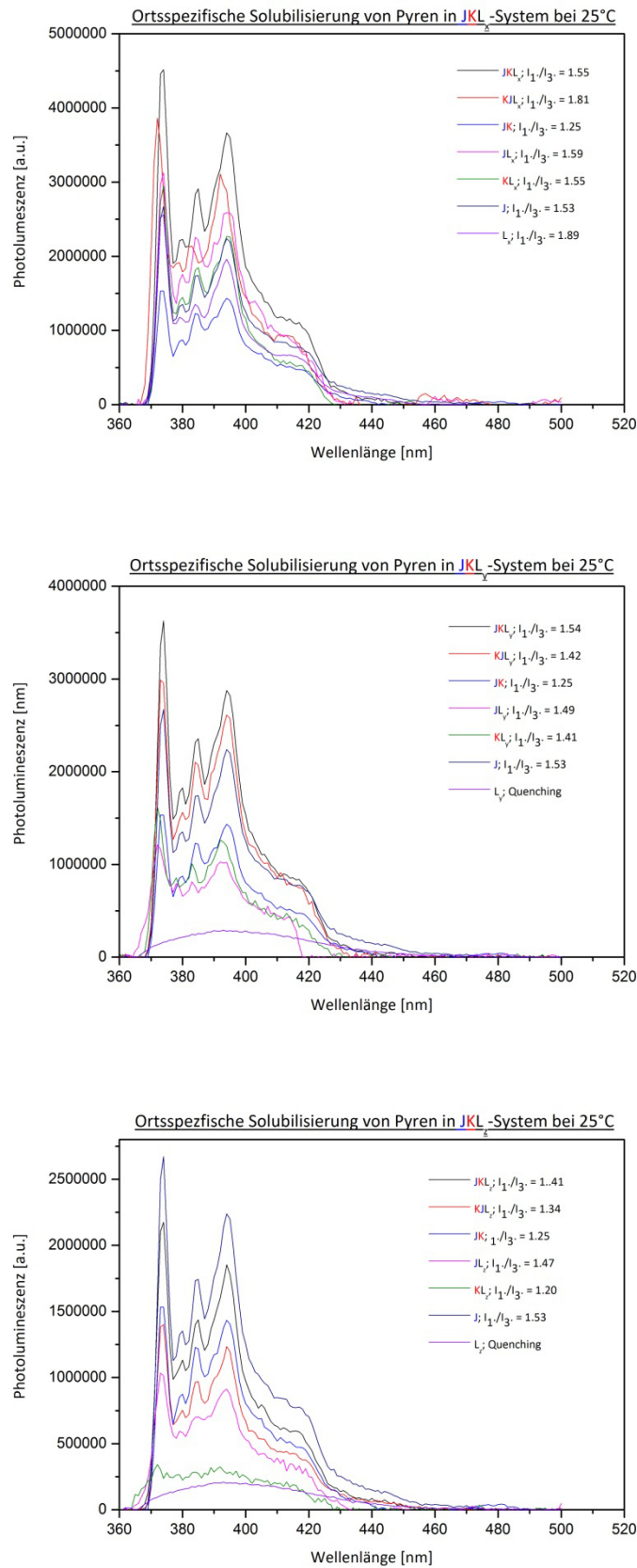


Abbildung 4.11: Solubilisierung von Pyren in Mizellaren Lösungen von Modell-System 4. Oben: JKL_x -System; Mitte: JKL_y -System; unten: JKL_z -System. Qualitative Analyse anhand des Verhältnisses der Schwingungsbanden I_1/I_3 (siehe Tabellen 6.5.5 und 6.5.7).

Aufgrund der erhöhten Affinität des Pyrens zur Solubilisierung im Bereich des Styrol-basierten Polymerrückgrats des Modell-Systems **4** war die Fluoreszenzintensität und damit die Solubilisierungskapazität im Vergleich zu Modell-System **3** höher (siehe **Abbildung 4.11**). Jedoch nahm die Fluoreszenzintensität mit zunehmender Hydrophobie und Größe des Gegenions ab. Die höchsten Intensitäten wurden im Bereich des permanent hydrophilen Blocks **J** gemessen. Wie im **JKL_Z**-System u sehen, könnte die Reduzierung der Fluoreszenzintensität Ergebnis der Änderung des Solubilisierungsortes von **J** bzw. Grenzbereich **J/L_Z** hin zu dem Grenzbereich **K / L_Z** sein. Da Styrol-Derivate auch Fluorophore sind, musste darauf geachtet werden, dass zusätzlich zu der Hintergrundstrahlung, die Signalintensität eines Referenz-Spektrums der wässrigen Polyelektrolyt-Lösung ohne Fluoreszenz-Farbstoff von dem Fluoreszenzspektrum der Farbstoff-Polyelektrolyt-Lösung subtrahiert wurde.

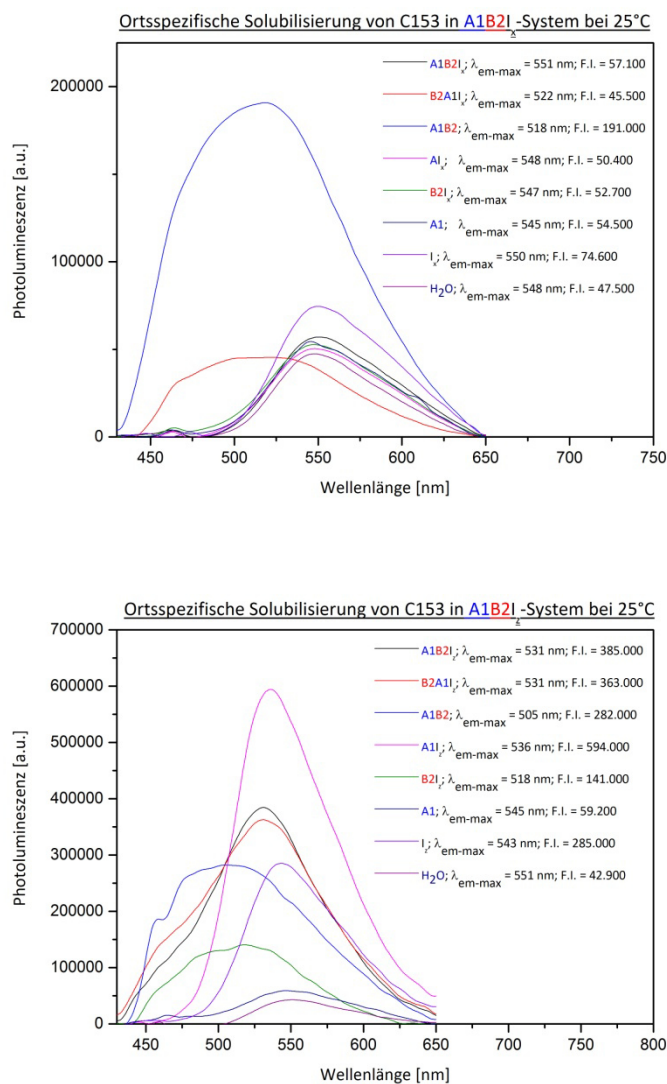


Abbildung 4.12: Solubilisierung von Cumarin 153 (C153) in Mizellaren Lösungen von den Modell-Systemen **3** und **4**. Oben: A1B2I_x-System; unten: A1B2I_z-System; λ_{em-max} = Emissionsmaximum; F.I. = Fluoreszenzintensität I_F (siehe **Tabellen 6.5.4** und **6.5.6**).

In Terblock-Polyelektrolyten mit mittelständigen permanent hydrophilen Block war anzunehmen, dass aufgrund der Morphologie der Aggregate der Grenzbereich **K** / L_2 für Pyren besser zugänglich war. Sie wiesen daher geringere I_1/I_3 -Werte auf. Das JKL_x -System glich in seiner Art Pyren zu solubilisieren weitestgehend dem $A1B2I_x$ -System. Da L_y - und L_z -Polyelektrolytblöcke Gegenionen mit identischen Substituenten hatten, entsprach die Solubilisierung im JKL_y -System eher dem System mit dem höheren Homologen der 5. Hauptgruppe. Für KJL_z konnte der I_1/I_3 -Wert nicht einem Solubilisierungsort zugeordnet werden. Eine Verteilung des Pyrens über mehrere Solubilisierungsorte wäre denkbar. Würde man dem System vor der spektroskopischen Untersuchung noch mehr Zeit zum Einstellen von Gleichgewichtsbedingungen geben, könnte die Anzahl unterschiedlicher Solubilisierungsorte u.U. reduziert werden.

In **Abbildung 4.12** ist die Solubilisierung von Cumarin 153 für Modell-System **3** beschrieben. Die Fluoreszenzintensität stieg mit der Hydrophobie der Gegenionen. Im $A1B2I_x$ -System konnten zwei Solubilisierungsorte identifiziert werden. Der Grenzbereich **A1/B2** sollte der Solubilisierungsort von Cumarin 153 für den $B2A1I_x$ -Terblock-Polyelektrolyten und der $A1B2$ -Diblock-Vorstufe sein. Cumarin 153 wurde in den anderen Fällen im Bereich des I_x -Polyelektrolyt-Blocks solubilisiert, insofern dieser Polyelektrolyt-Block vorlag.

Im $A1B2I_z$ -System wurde Cumarin 153 unabhängig von der Blocksequenz im Grenzbereich **A1**/ I_z solubilisiert.

Die Ergebnisse der ortsspezifischen Solubilisierungsexperimente für die Terblock-Polyelektrolyte der Modell-Systeme **3** und **4** sind in **Tabellen 4.3** und **4.4** zusammengefasst.

Bei teils hohen Verlusten an Fluoreszenzintensität durch verschiedene Arten der Fluoreszenzlöschung konnte für die drei Fluoreszenzsonden am ehesten für Modell-System **4** unterschiedliche Solubilisierungsorte nachgewiesen werden. Je hydrophober das Gegenion, desto eher befand sich das Solubilisat im Grenzbereich zum Mizellkern.

Tabelle 4.3: Vergleich der ortsspezifischen Solubilisierung verschiedener Fluoreszenzsonden in mizellaren Aggregaten von Terblock-Polyelektrolyten des Modell-Systems **3**.

Modell-System 3						
Terblock-Polyelektrolyt	Pyren		Cumarin 135		DBD-Farbstoff	
	I_1/I_3	Solubilisierungsort ^b	λ_{em-max} [nm] ^a	Solubilisierungsort	^a λ_{em-max} [nm]	Solubilisierungsort
$A1B2I_x$	1,93	I_x	551	I_x	627	I_x
$B2A1I_x$	1,97	I_x	522	B2 oder A1	627	I_x
$A1B2I_y$	n.v. ^c	-	546	I_y	610	I_y
$B2A1I_y$	n.v.	-	542	I_y	611	I_y
$A1B2I_z$	1,37	B2 oder I_z	531	A1 oder I_z	602	B2 oder I_z
$B2A1I_z$	1,53	A1 oder I_z	531	A1 oder I_z	603	B2 oder I_z

^a Wellenlänge des Emissionsmaximums; ^b gemäß den Werten der Vorstufen;

^c nicht vorhanden = es liegen keine Ergebnisse vor, da die Untersuchungen wegen starker Reduzierung der Fluoreszenzintensität durch Quench-Effekte nicht ausgewertet werden konnten.

Tabelle 4.4: Vergleich der ortsspezifischen Solubilisierung verschiedener Fluoreszenzsonden in mizellaren Aggregaten von Terblock-Polyelektrolyten des Modell-Systems **4**.

Modell-System 4						
Terblock-Polyelektrolyt	Pyren		Cumarin 135		DBD-Farbstoff	
	I_1/I_3	Solubilisierungsort ^b	λ_{em-max} [nm] ^a	Solubilisierungsort	^a λ_{em-max} [nm]	Solubilisierungsort
JKL _x	1,55	J oder K oder L _x	523	K oder L _x	578	K oder L _x
KJL _x	1,81	L _x	520	JL _x	613	L _x
JKL _y	1,54	L _y	518	J	572	J
KJL _y	1,42	K oder L _y	512	J > J / K	562	K oder L _y
JKL _z	1,41	J oder K oder L _z	512	J oder K	545	K oder L _z
KJL _z	1,34	J oder K oder L _z	500	J oder K	575	J oder L _z

^a Wellenlänge des Emissionsmaximums; ^b gemäß den Werten der Vorstufen.

4.2.4.2 Zusammenfassung – Ortsspezifische Solubilisierungsexperimente an Terblock-Polyelektrolyten

Die Ergebnisse aus **Kapitel 4.2.4** (siehe **Tabellen 4.3** und **4.4**) zeigen zum Teil den qualitativen Nachweis der ortsspezifischen Solubilisierung von hydrophoben Farbstoffsonden in mizellaren Aggregaten von Terblock-Polyelektrolyten. Die Präparationen der Farbstoff-Polyelektrolyt-Lösungen erfolgten gemäß der Methode **N** (siehe **Kapitel 6.6**). Insbesondere für Modell-System **4** ist aufgrund der Strukturähnlichkeit des Polymerrückgrats und der Gegenionen der höheren Homologen der 5. Hauptgruppe der Farbstoffsonde nicht eindeutig ein Solubilisierungsort zuzuordnen. Farbstoffsonden mit größerer Stokes-Verschiebung je nach Polarität der Mikroumgebung könnten zu eindeutigen Ergebnissen führen. Im Gegensatz zu den Modell-Systemen **1** und **2** waren die Ergebnisse bzgl. selektiver Solubilisierung weniger eindeutig.

Da die Art des Gegenions Einfluss auf Hydrophobie des Terblock-Polyelektrolyten hat, handelte sich im weiteren Sinn um polymere ionische Flüssigkeiten (PIL; engl.: *polymeric ionic liquids*).^[42] Die sich in ihrer Polarität, Lage des Dipolmoments und Größe signifikant unterscheidenden Solubilisate waren zum Teil an unterschiedlichen Orten der mizellaren Aggregate lokalisiert. Die mizellaren Aggregate bildeten je nach Gegenion unterschiedliche Mikro-Domänen für Polymer- bzw. Polyelektrolyt-Blöcke aus.

Mit den Solubilisierungsexperimenten sowie den *cryo*-TEM-Aufnahmen konnte der triphile Charakter der Terblock-Polyelektrolyte nachgewiesen werden. Da der Polyelektrolyt-Block selbst bei relativ stark chaotropen Gegenionen wie das Tetraphenylstibonium-Kation eine Polarität, die der Lösungsmittelpolarität von Ethylacetat entspricht,^[40] hatte, sollte man davon ausgehen, dass anstatt im Mizellkern eine Kompartimentierung in der Korona stattfindet.^[35] Solubilisierung im Bereich der Mizellkern oder an der Grenzfläche Mizellkern / Polyelektrolyt-Segment konnte nicht nachgewiesen werden.

Um Multikompartiment-Mizellen, also mizellare Aggregate mit unterschiedlichen Mikro-Domänen im hydrophoben Mizellkern, darzustellen, müsste die Hydrophobie des Gegenions weiter erhöht werden, indem z.B. die aromatischen Substituenten des Gegenions gegen langkettige, aliphatische Substituenten ausgetauscht^[10] oder noch höhere Homologe verwendet werden, um noch chaotropere Gegenionen herzustellen.

Das Styrol-basierte Modell-System **4** bietet für eine Weiterentwicklung den vielversprechenderen Ansatz. Da neben dem Polyelektrolyt-Block ein weiterer Stimuli-responsiver Block mit Poly(4-Vinylbenzyltetrakis(ethylenoxy)methylether) (\rightarrow LCST \sim 40°C) vorliegt, sollte durch Änderung eines externen Stimulus eine Vielzahl verschiedener Morphologien von mizellaren Aggregaten möglich sein.

Die Fluoreszenzintensitäten mit Ausnahme der relativen Intensitäten von Schwingungsbanden für Pyren konnten bei der Untersuchung der selektiven Solubilisierung wegen Fluoreszenzlöschung nicht zur qualitativen Analyse herangezogen werden. Da die Fluoreszenzintensität im Vergleich zu den Modell-Systemen der ternären amphiphilen Blockcopolymeren deutlich reduziert war, wurde dies die Auswertung der Emissionsspektren schwierig.

Der Einfluss der Konzentration der Polyelektrolyt-Lösungen und der Blocklängenverhältnisse auf die Selbstorganisation zu mizellaren Aggregaten sowie der Einfluss der Equilibrierungszeit auf die ortsspezifische Solubilisierung sollten in künftigen Arbeiten zu diesen Modell-Systemen berücksichtigt werden.

Um eine Vorstellung von den Gleichgewichtsbedingungen in wässrigen Farbstoff-Polyelektrolyt-Lösungen zu bekommen, würden Untersuchungen für dynamische Prozesse, wie den Austauschprozess Mizelle $\leftarrow \rightarrow$ Wasser der Solubilisate, benötigt.

4.3 Referenzen

1. Hofmeister, F. Zur Lehre von der Wirkung der Salze. *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* 1888, Bd. 24, S. 247-260.
2. Lottspeich, F., Zorbas, H. *Bioanalytik*. Spektrum Akademischer Verlag, 2006, Bd. 2, S. 20-22.
3. Holder, S.J., Sommerdijk, N.A.J.M. *Polym. Chem.* 2011, Bd. 2, S. 1018-1028.
4. Liu, R., Fraylich, M., Saunders, B.R. *Colloid Polym. Sci.* 2009, Bd. 287, S. 627-643.
5. Dimitrov, I., Trzebicka, B., Müller, A.H.E., Tsvetanov, C.B. *Prog. Polym. Sci.* 2007, Bd. 32, S. 1275-1343.
6. Zhao, B., Li, D., Green, D. *Macromolecules*. 2005, Bd. 38, S. 9509-9517.
7. Tokuda, H., Hayamizu, K., Ishii, K., Bin Hasan Susan, A., Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B.* 2004, Bd. 108, S. 16593-16600.
8. Fredlake, C.P., Crosthwaite, J.M., Hert, D.G., Aki, S., Brennecke, J.F. *J. Chem. Eng. Data.* 2004, Bd. 49, S. 954-964.
9. Moore, W.J. *Physikalische Chemie Teil 1*. Aufl. 4, Berlin: Walter de Gruyter, 1986, S. 546-552.
10. Lu, J., Yan, F., Texter, J. *Prog. Polym. Sci.* 2009, Bd. 34, S. 431-448.
11. Klod, S., Kleinpeter, E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 2001, Bd. 10, S. 1893-1898.
12. Vigilone, R.G., Zanasi, R., Lazzeretti, P. *Org. Letters*. 2004, Bd. 6, S. 2265-2267.
13. Tanaka, Y., Sato, H., Saito, K., Miyashita, K. *Macromol. Rapid Commun.* 1980, Bd. 1, S. 551-555.
14. Soum, A.H., Hogen-Esch, T.E. *Macromolecules*. 1985, Bd. 18, S. 691-694.

15. **Bheda, M.C., Gibson, H.W.** *Macromolecules*. 1991, Bd. 24, S. 2703-2708.
16. **Crowley, J., Teague, G.S., Lowe, J.W.** *J. Paint Tech.* 1966, Bd. 38, S. 269-280.
17. **Willcock, H., O'Reilly, R.K.** *Polym. Chem.* 2010, Bd. 1, S. 149-157.
18. **Barner-Kowollik, C.** *Handbook of RAFT Polymerization*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
19. **Sherington, D.C., Findlay, P.H.** *Macromolecules*. 1999, Bd. 32, S. 5970-5972.
20. **Li, W., Wu, P.** *Polym. Chem.* 2014, Bd. 5, S. 5578-5590.
21. **Eisenberg, A., King, M.** *Ion-Containing Polymers*. New York: Academic, 1977.
22. **Riegler, J.** *J. Therm. Anal.* 1996, Bd. 46, S. 965-972.
23. **Weiss, R.A., Turner, S.R., Lundberg, R.D.** *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1985, Bd. 23, S. 525-533.
24. **Bronich, T.K., Popov, N.M., Eisenberg, A., Kabanov, V.A., Kabanov, A.V.** *Langmuir*. 2000, Bd. 16, S. 481-489.
25. **Förster, S., Hermsdorf, N.** *Macromolecules*. 2002, Bd. 35, S. 4096-4105.
26. **Berret, J.-F., Hervé, P.** *J. Phys. Chem. B*. 2003, Bd. 107, S. 8111-8118.
27. **Bennet, F., Hart-Smith, G., Gruending, T., Davis, T.P., Barker, P.J., Barner-Kowollik, C.** *Macromol. Chem. Phys.* 2010, Bd. 211, S. 1083-1097.
28. **Danino, D.** *Coll. and Surf. A: Physicochem. and Engin. Aspects*. 2001, S. 113-122.
29. **Zehm, D., Laschewsky, A., Gradzielski, M., Prévost, S., Liang, H., Rabe, J.P., Schweins, R., Gummel, J.** *Langmuir*. 2010, Bd. 26, S. 3145-3155.
30. **Zehm, D., Laschewsky, A., Heunemann, P., Gradzielski, M., Prévost, S., Liang, H., Rabe, J.P., Lutz, J.-F.** *Polym. Chem.* 2011, Bd. 2, S. 137-147.
31. **Svensson, B., Olsson, U., Alexandridis, P., Mortensen, K.** *Macromolecules*. 1999, Bd. 32, S. 6725-6733.
32. **Fustin, C.-A., Abetz, V., Gohy, J.-F.** *Eur. Phys. J. E*. 2005, Bd. 16, S. 291-302.
33. **Lysenko, E.A., Kolebyakina, A.I., Chelushkin, P.S.** *Doklady Phys. Chem.* 2011, Bd. 440, S. 187-190.
34. **Gröschel, A.H., Schacher, F.H., Schmalz, H., Borisov, O.V., Zhulina, E.B., Walther, A., Müller, A.H.E.** *Nature Commun.* 2012, Bd. 3, S. 1-10.
35. **Erhardt, R., Böker, A., Zettl, H., Kaya, H., Pyckhout-Hintzen, W., Krausch, G., Abetz, V., Müller A.H.E.** *Macromolecules*. 2001, Bd. 34, S. 1069-1077.
36. **Erhardt, R., Zhang, M., Böker, A., Zettl, H., Abetz, C., Frederik, P., Krausch, G., Abetz, V., Müller A.H.E.** *J. Am. Chem. Soc.* 2003, Bd. 125, S. 3260-3267.
37. **Achyutan, K.E., Bergstedt, T.S., Chen, L., Jones, R.M., Kumaraswamy, S., Kushon, S.A., Ley, K.D., Lu, L., McBranch, D., Mukundan, H., Rininsland, F., Shi, X., Xia, W., Whitten D.G.** *J. Mater. Chem.* 2005, Bd. 15, S. 2648-2656.
38. **Xu, H., Cheng, L., Wang, C., Ma, X., Li, Y., Li, Z.** *Biomaterials*. 2011, Bd. 32, S. 9364-9373.
39. **Tan, C., Atas, E., Müller, J.G., Pinto, M.R., Kleiman, V.D., Schanze, K.S.** *J. Am. Chem. Soc.* 2004, Bd. 126, S. 13685-13694.
40. **Dong, D.C., Winnik, M.A.** *Can. J. Chem.* 1984, Bd. 62, S. 2560-2565.
41. **Wächter, M.** *Chemie-Labor - Einführung in die Laborpraxis. 1. Aufl.*, Weinheim: Wiley-VCH, 2008, S. 87.
42. **Mecerreyes, D.** *Prog. Polym. Sci.* 2011, Bd. 36, S. 1629-1648.

5 Zusammenfassung, Fazit und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, neue Strategien für triphile, fluorkohlenstofffreie Blockcopolymere zu entwickeln. Diese sollten möglichst nicht nur in der Lage sein, sich in wässriger Umgebung zu Mizellaren Aggregaten mit ultrastrukturiertem hydrophoben Mizellkern, zu sogenannten Multikompartiment-Mizellen, selbst zu organisieren. Anstelle der für Multikompartiment-Mizellen etablierten Unterstrukturierung in lipophile Kohlenwasserstoff- und fluorophile Fluorkohlenstoff-Domänen sollte durch den neuen Ansatz eine Unterstrukturierung in apolare und polare Kohlenwasserstoff-Domänen erreicht werden. Insbesondere sollte untersucht werden, ob solche triphilen Systeme auch fähig sind, in den unterschiedlichen Domänen des Mizellkerns selektiv Stoffe aufzunehmen und so als multifunktionelle Carrier zu dienen, in Analogie zu Proteinen wie Humanalbumin.

Die Arbeit umfasste drei miteinander gekoppelte Teilaspekte:

- I. Herstellung neuer triphiler Multiblockcopolymere,
- II. Untersuchung der Bildung mizellarer Aggregate in wässriger Umgebung und ihrer Über- bzw. Ultrastrukturen, mittels Dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Kryogene Transmissions-elektronenmikroskopie (*cryo*-TEM) als abbildender Methode.
- III. Untersuchung einer ortsspezifischen Aufnahme hydrophober Stoffe in den kompartimentierten Mizellkernen durch Solubilisierungsexperimente von solvatochromen Farbstoffen mittels UV/vis und Fluoreszenz-Spektroskopie.

Die neuen triphilen Systeme wurden so konzipiert, dass sie über einen permanent hydrophilen, einen permanent stark hydrophoben und einen dritten Block verfügen, der durch externe Einflüsse, speziell die Induzierung eines thermischen Coil-to-globule-Übergangs bzw. die Zugabe von organischen, hydrophoben Gegenionen von einem wasserlöslichen in einen polar-hydrophoben Block umgewandelt werden kann.

Dazu wurden zwei Typen von triphilen Polymeren in Form von linearen ternären Blockcopolymere entwickelt. Für jeden Typ wurden mittels sequentieller RAFT-Polymerisation 2 Modell-Systeme realisiert, in denen jeweils die Blocksequenzen variiert wurden. Die Verwendung des doppelt markierten RAFT-Agens 4-(Trimethylsilyl)benzyl(3-(trimethylsilyl)propyl)trithiocarbonat mit unterschiedlichen TMS-Endgruppen, die im ^1H -NMR-Spektrum separierte Singulett-Signale zeigen, ermöglichte über kontrollierte Reaktionsbedingungen hinaus auch eine vereinfachte molekulare Charakterisierung der komplexen Copolymere.

Bei dem ersten Polymertyp handelte es sich um amphiphile thermoresponsive Blockcopolymeren. Modell-System **1** bestand aus dem permanent hydrophilen Block Poly(Oligo(ethylenglykol)monomethyletheracrylat) (p(OEGA)), dem permanent hydrophoben Block Poly(1,3-Bis(butylthio)-prop-2-yl-acrylat) (p(BBTA)) und den thermoresponsiven Block Poly(*N,N'*-Diethylacrylamid) (p(DEAm)). Das Modell-System **2** bestand aus dem permanent hydrophilen Block Poly(2-(Methylsulfinyl)ethylacrylat) (p(MSEA)), dem permanent hydrophoben Block Poly(2-Ethylhexylacrylat) (p(EHA)) und wiederum p(DEAm). Dessen LCST-Übergang (LCST lower critical solution temperature) in wässriger Dispersion lag, je nach Blocksequenz und relativen Blocklängen zwischen 50 – 65°C. Entsprechend wurde für die Polymer-Systeme des ersten Typs die Selbstorganisation in wässriger Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Dabei wurde durch die Unterschiede in der Hydrophilie bzw. den sterischen Ansprüchen der gewählten hydrophilen Blöcke sowie durch die Variation der jeweiligen Blocksequenzen die Bildung unterschiedlicher mizellarer Aggregate erreicht.

Der zweite Typ von triphilen Blockcopolymeren umfasste ein Acrylat-basiertes (Modell-System **3**) und ein Styrol-basiertes (Modell-System **4**) Terblock-Polyelektrolyt-System. Modell-System **3** wurde aus dem permanent hydrophilen Block p(OEGA), dem permanent hydrophoben Block p(EHA) sowie dem Polyanion-Block Poly(3-Sulfopropylacrylat) (p(SPA)) aufgebaut, der durch große organische Gegenionen, nämlich Tetrabutylammonium (TBA), Tetraphenylphosphonium (TPP) und Tetraphenylstibonium (TPS), hydrophobisiert wurde. Die hydrophobisierten Polyanionen-Blöcke entsprechen in ihrer Struktur den sogenannten polymeren ionischen Flüssigkeiten. Analog wurde Modell-System **4** aus dem permanent hydrophilen Block Poly(4-Vinylbenzyltetrakis(ethylenoxy)-methylether) (p(VBTEO)), dem permanent hydrophoben Block Poly(*para*-Methylstyrol) (p(PMSt)) und wiederum p(SPA) mit den entsprechenden Gegenionen gebildet. Durch die höhere Kettensteifigkeit des Polymerrückgrats und damit verbunden die höheren Glasübergangstemperaturen der Polystyrol-Derivate in **4** im Vergleich zu **3** wurden auch hier bei der Selbstorganisation der mizellaren Aggregate unterschiedliche Überstrukturen angestrebt.

DSC-Messungen zeigten, dass die Blöcke der vier Modell-Systeme in der Volumen-Phase miteinander unverträglich waren, was eine Selbstorganisation zu kompartimentierten Mizellen erwarten ließ. DLS-Untersuchungen der Modell-Systeme belegten die Bildung von polymeren mizellaren Strukturen in Wasser. Die Untersuchungen von **1** und **2** zeigten auch, dass sich oberhalb der Phasenübergangstemperatur des thermoresponsiven Blocks die Struktur der mizellaren Aggregate änderte, indem der p(DEAm)-Block scheinbar kollabierte und so zusammen mit den permanent hydrophoben Block den jeweiligen Mizellkern bildete. Im Falle der Modell-Systeme **3** und **4** blieb dagegen bei Verwendung der unterschiedlichen hydrophoben Gegenionen die Größe der mizellaren Aggregate näherungsweise unverändert.

Zur Unterstützung von *cryo*-TEM-Untersuchungen der mizellaren Aggregate war im Modell-System **1** der permanent hydrophobe Block p(BBTA) speziell so konzipiert, dass durch den Einbau von Schwefel-Atomen der Elektronendichtekontrast in den angestrebten hydrophoben Kompartimenten der Mizellkerne erhöht wurde. Analoges galt für die Verwendung der Gegenionen TPP und vor allem TPS im Modell-System **4**. Obwohl in den *cryo*-TEM-Aufnahmen sphärische mizellare Aggregate zu sehen waren in Bestätigung der DLS-Messungen, konnten in keinem Modell-System ultrastrukturierte Mizellkerne nachgewiesen werden. Während bei den thermoresponsiven Systemen auch oberhalb des Phasenübergangs kein Hinweis auf Ultrastrukturierung zu erkennen war, deutete sich im Falle von **3** und **4**, die mit dem kontraststärksten Gegenion TPS versehen waren, zwar eine Ultrastruktur an, definitive Aussagen waren aber nicht möglich. Möglicherweise reichte der Unterschied in der Elektronendichte in den Systemen nicht aus, um unterschiedliche hydrophobe Domänen im Mizellkern zu erkennen.

Auch die ortsspezifischen Solubilisierungsexperimente mit solvatochromen Fluoreszenzfarbstoffen lieferten keine eindeutigen Ergebnisse zur Multikompartimentierung. Aufgrund der geringen Mengen an Farbstoff, die für die Solubilisierungsexperimente eingesetzt wurden, zeigten DLS-Untersuchungen keine störenden Effekte der Sonden auf die Größe der mizellaren Aggregate. Jedoch erschwerten Quench-Effekte im Falle der Polyelektrolyt Modell-Systeme **3** und **4** eine klare Interpretation der Daten. Im Falle der Modell-Systeme **1** und **2** waren dagegen deutliche solvatochrome Effekte zwischen der Solubilisierung in den mizellaren Aggregaten unterhalb und oberhalb des Phasenübergangs zu erkennen, also zwischen polymeren Mizellen mit einheitlich hydrophobem und solchen mit anvisierten ultrastrukturierten Multikompartiment-Kern nach Kollaps des thermoresponsiven Blocks. Ohne eine entsprechende Untersetzung durch Informationen aus der Strukturanalyse lässt sich aber nicht definitiv beantworten, ob die Unterschiede auf eine Umverteilung der Sonden von p(BBTA) in neu gebildete, separate polare Nanodomänen von p(DEAm) zurückgehen, oder auf die Bildung von gemischten Mizellkernen mit gemittelter Polarität. Ersteres erscheint unter Berücksichtigung der DSC-Untersuchungen wahrscheinlicher, bleibt aber durch entsprechende strukturanalytische Ergebnisse zu bestätigen.

Zusammenfassend wurden erfolgreich zwei neue Typen triphiler Systeme in Form linearer ternärer Triblock-copolymere entwickelt, die nicht auf dem Einsatz von Fluorkohlenstoffsegmenten beruhen. Die sequentielle RAFT-Polymerisation, speziell mit einem doppelt NMR-markierten RAFT-Agens, erwies sich dafür als sehr gut geeignete Synthesemethode. Die kombinierten Untersuchungen machen die Aggregation der triphilen Systeme zu Multikompartiment-Mizellen mit unpolaren und polaren Kohlenwasserstoff-Domänen wahrscheinlich und weisen zumindest für einige Systeme auch auf eine ortsspezifische Solubilisierung in den unterschiedlichen Domänen hin. Nichtsdestotrotz ließ sich kein eindeutiger Nachweis erbringen. Dafür werden weiterführende detaillierte Strukturuntersuchungen benötigt, z.B. mittels Röntgen- oder Neutronenkleinwinkelstreuung (SAXS, SANS). Weiterhin erscheint es hilfreich, in zukünftigen Modell-Systemen den Kontrast (bzgl. Elektronendichte, H/D etc.) zwischen den anvisierten mikrophasenseparierten hydrophoben Blöcken weiter zu erhöhen, um solche Untersuchungen zu befördern. Da die fluorkohlenstofffreien triphilen Systeme in ihrem chemischen Aufbau sowie ihrer Eigenschaften dem natürlichen Vorbild für ortsspezifische Solubilisierung und Wiederfreisetzung, den Transportproteinen wie z.B. Humanalbumin, relativ ähnlich sind, sollte eine Weiterentwicklung der Systeme, um ihr Anwendungspotenzial für Transport-Systeme von Arzneimitteln bzw. Wirkstoffen zu ermitteln, Aufgabe fortführender Forschungsarbeiten sein.

6. Experimenteller Teil

6.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 6.1.1: benötigte Chemikalien für die Synthese des Kettenüberträgers.

Substanzname	Formel	CAS- Nummer	Molmasse [g/mol]	Hersteller / Anbieter	Reinheitsgrad
Aceton	CH ₃ COCH ₃	67-64-1	58,08	Tech.	technisch
Acetonitril	CH ₃ CN	75-05-8	41,05	Sigma- Aldrich	wasserfrei, 99,8%
Allyltrimethylsilan	H ₂ C=CHCH ₂ Si(CH ₃) ₃	762-72-1	114,26	Alfa Aesar	>98%
Aluminiumoxid (basisch)	Al ₂ O ₃	1344-28-1	101,96	Acros Organics	Brockmann Typ I
2,2'-Azobis (2-methylpropionitril) (AIBN)	(CH ₃) ₂ C(CN)N=NC(CH ₃) ₂ CN	78-67-1	164,21	Fluka	purum, ≥98% (GC)
Calciumchlorid	CaCl ₂	10043-52-4	110,98	Fluka	purum, wasserfrei
Chloroform	CHCl ₃	67-66-3	119,38	Tech.	technisch
deuteriertes Chloroform	CDCl ₃	865-49-6	120,38	Merck	99,8 At. % stabilisiert mit Ag
Dichlormethan	CH ₂ Cl ₂	75-0-2	84,93	Sigma- Aldrich	99,8% Chromasolv®
Diethylether	(CH ₃ CH ₂) ₂ O	60-29-7	74,12	Chem Solute	≥99,8%
2,6-Di- <i>tert.</i> -butyl-4- methylphenol (BHT)	[(CH ₃) ₃ C] ₂ C ₆ H ₂ (CH ₃)OH	128-37-0	220,35	Acros Organics	99%
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	64-17-5	46,07	Tech.	technisch
Kohlenstoffdisulfid	CS ₂	75-15-0	76,14	Sigma- Aldrich	95%
Lithiumaluminiumhydrid	LiAlH ₄	16853-85-3	37,95	Sigma- Aldrich	95%
4-Methoxyphenol (MEHQ)	CH ₃ OC ₆ H ₄ OH	150-76-5	124,14	Acros Organics	99%, stabilisiert, pur 60%ige
Natriumhydrid	NaH	7646-69-7	24,00	Acros Organics	Dispersion in Paraffinöl
Natriumhydroxid Pellets	NaOH	1310-73-2	40,00	Merck	≥96%
Natriumsulfat	Na ₂ SO ₄	7757-82-6	142,04	Merck	wasserfrei
1M Natronlauge	NaOH _(aq)	1310-73-2	40,00	Merck	≥95%
<i>n</i> -Hexan	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	110-54-3	86,18	Merck	≥98,5%
Phenothiazin	C ₁₂ H ₉ NS	92-84-2	199,27	Sigma- Aldrich	≥98%
Phosphorpentoxid	P ₄ O ₁₀	1314-56-3	141,94	Merck	≥97%, reinst
Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	109-99-9	72,11	Merck	≥99,5%
Thioessigsäure	CH ₃ COSH	507-09-5	76,12	Sigma- Aldrich	≥97%
Toluol	C ₆ H ₅ CH ₃	108-88-3	92,14	Merck	≥99,5%
3-(Trimethylsilyl)benzylbromid	BrCH ₂ C ₆ H ₄ Si(CH ₃) ₃	17903-44-5	243,22	SRP0708	destilliert
4-(Trimethylsilyl)benzylbromid	BrCH ₂ C ₆ H ₄ Si(CH ₃) ₃	17903-42-3	243,22	SRP0808	destilliert

Tabelle 6.1.2: zusätzlich benötigte Chemikalien für die Monomersynthesen.

Substanzname	Formel	CAS- Nummer	Molmasse [g/mol]	Hersteller / Anbieter	Reinheitsgrad / Stabilisator
Acrylsäurechlorid	$\text{CH}_2=\text{CHCOCl}$	814-68-6	90,51	Merck	96%
1M Ammoniumchlorid	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq.})}$	12125-02-9	53,49	Roth	$\geq 99,5\%$
Butanthiol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$	109-79-5	90,19	Acros Organics	98%
Dimethylformamid	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	68-12-2	73,09	Merck	getrocknet, ACS Reagenz
Epichlorhydrin	$\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$	106-89-8	92,52	Fluka	$>98\%$
1-Ethylacetat	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	141-78-6	88,11	Merck	$\geq 99,5\%$
Iod	I_2	7553-56-2	253,81	VWR	100%
Iodmethan	CH_3I	74-88-4	141,94	Acros Organics	99%
Kalium-sulfopropylacrylat	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_3\text{K}$	31098-20-1	232,20	Raschig	
Kalium- <i>tert.</i> -butanolat	$(\text{CH}_3)_3\text{COK}$	865-47-4	112,21	Fluka	$\geq 98\%$
LEWATIT® K2621 anionischer Ionenaustauscher	-	-	500,00	Lanxess	-
Magnesiumsulfat	$\text{MgSO}_{4(\text{aq.})}$	7487-88-9	120,37	Alfa Aesar	wasserfrei, $\geq 99,5\%$
2-Mercaptoethanol	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	60-24-2	78,13	Acros Organics	99%
Methanol	CH_3OH	67-56-1	32,04	Fluka	$\geq 99,9\%$
2-(Methylthio)ethanol	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	5271-38-5	92,16	Sigma-Aldrich	99%
2-(Methylthio)ethylacrylat	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$	4836-09-3	146,21	-	-
Natriumchlorid	NaCl	7647-14-5	58,44	Merck	$\geq 99,5\%$
Natriumhydrogencarbonat	NaHCO_3	144-55-8	84,01	Roth	$\geq 99,5\%$
Natriumperiodat	NaIO_4	7790-28-5	213,89	Sigma-Aldrich	$\geq 99,0\%$
Natrium-4-styrolsulfonat	$\text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S}$	27457-28-9	206,19	Sigma-Aldrich	$\geq 90\%$
Tetraethylammonium- hydroxid	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{-N}(\text{OH})$	2052-49-5	259,47	Sigma-Aldrich	40 wt-%. Lösung in Wasser
Tetra(ethylenglykol)mono- methylether	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5$	23783-42-8	208,25	ABCR	98%
Tetrahydrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	109-99-9	72,11	Merck	Getrocknet, Ketyl-Trocknung
Tetraphenylphosphonium- chlorid	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}(\text{Cl})$	2001-45-8	374,84	Alfa Aesar	98%
Tetraphenylstibonium- bromid	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sb}(\text{Br})$	16894-69-2	510,08	Sigma-Aldrich	97%
Triethylamin	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	121-44-8	101,19	Acros Organics	99%
4-Vinylbenzylchlorid	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	1592-20-7	152,62	Fluka	90% 100 ppm BHT

Tabelle 6.1.3: zusätzlich benötigte Chemikalien für die RAFT-Polymerisationen.

Substanzname	Formel	CAS-Nummer	Molmasse [g/mol]	Hersteller / Anbieter	Reinheitsgrad / Stabilisator
Benzol	C_6H_6	71-43-2	78,11	Roth	>99,5%
<i>N,N'</i> -Diethylacrylamid	$C_7H_{13}NO$	2675-94-7	127,18	TCI Europe	>98% (GC) / 100 ppm MEHQ
<i>N,N'</i> -Dimethylacetamid	$CH_3CON(CH_3)_2$	127-19-5	87,12	Sigma-Aldrich	wasserfrei, 99,8% / 300 ppm MEHQ
2-Ethylhexylacrylat	$CH_2=CHCOOCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3$	103-11-7	184,28	Acros Organics	99% / 100 ppm MEHQ
4-Methylstyrol	$CH_3C_6H_4CH=CH_2$	622-97-9	118,18	Alfa Aesar	>98% / 100 ppm MEHQ
Oligo(ethylenglykol)mono-methyl-etheracrylat	$H_2C=CHCO_2(CH_2CH_2O)_{8<n}CH_3$	32171-39-4	~ 480	Sigma-Aldrich	200 ppm BHT / MEHQ (1:1)

Tabelle 6.1.4: Farbstoffe für Solubilisierungsexperimente.

Substanzname	Formel	CAS-Nummer	Molmasse [g/mol]	Hersteller / Anbieter	Reinheitsgrad
3-(2-Benzothiazolyl)-7-(diethylamino)-cumarin, „Cumarin 6“ ¹	$C_{20}H_{18}N_2O_2S$	38215-36-0	350,43	-	-
2-(Dimethylamino)-10-propylacridon	$C_{18}H_{20}N_2O$	-	280,36	MM10 ²	-
1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien	$C_6H_5(CH=CH)_3C_6H_5$	1720-32-7	232,32	Sigma-Aldrich	98%
Ethyl 2-(4,7-dibutyroyl[1,3]dioxolo[4,5-f][1,3]benzodioxol-2-yl)acetat	$C_{20}H_{24}O_8$	-	392,40	MM101 ³	-
Nilrot	$C_{20}H_{18}N_2O_2$	7385-67-3	318,37	Sigma-Aldrich	≥98,0% (HPLC)
Pyren	$C_{16}H_{10}$	129-00-0	202,25	Sigma-Aldrich	puriss., ≥99,0% (GC)
2,3,6,7-Tetrahydro-9-trifluoromethyl-1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -quinolizino(9,1- <i>gh</i>)cumarin „Cumarin 153“	$C_{16}H_{14}F_3NO_2$	53518-18-6	309,28	Sigma-Aldrich	99%

¹ Fluoreszenzfarbstoff von Herrn Dr. Jonas Kölsch, ehem. Mitarbeiter aus AG Laschewsky (Universität Potsdam), bereitgestellt

² Fluoreszenzfarbstoff von Frau Maria Matke, ehem. Masterstudentin aus AG Laschewsky (Universität Potsdam), bereitgestellt.

³ Fluoreszenzfarbstoff von Frau Monique Mertens, Doktorandin aus AG Wessig (Universität Potsdam), bereitgestellt.

Oligo(ethylenglykol)monomethyletheracrylat (OEGA₄₈₀, $M_n \approx 480$ g/mol, 4-Methylstyrol (PMSt), 2-Ethylhexylacrylat (EHA) und *N,N'*-Diethylacrylamid (DEAm) wurden vor der Benutzung über eine kurze Säule gefüllt mit basischem Aluminiumoxid (Brockmann TYP I) filtriert und technisch abrotiert vor Gebrauch, um Inhibitoren wie MEHQ oder BHT zu entfernen. AIBN wurde aus Methanol zweimal umkristallisiert. Dichlormethan wurde über Calciumchlorid getrocknet.^[1] Die Trocknung von Tetrahydrofuran erfolgte nach der Ketyl-Methode mit Natriumspänen als Trocknungsmittel und Benzophenon als Indikator. Alle anderen Chemikalien wurden ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

6.2 Analytische Methoden und verwendete Messinstrumente

^1H / ^{13}C -NMR Spektroskopie: ^1H (300 MHz)- und ^{13}C { ^1H } (75 MHz)-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 300 MHz Spektrometer aufgenommen. In der Regel wurden die Polymere und Monomere in deuteriertem Chloroform gelöst (δ -Wert von CDCl_3 bezogen auf Trimethylsilan TMS: $\delta(^1\text{H})$: 7,26 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$: 77,0 ppm).^[2]

IR Spektroskopie: mit einem Nicolet 6700 FT-IR Spektrometer von Polymeren mit klebriger Konsistenz (Thermo Fisher Scientific, Deutschland) wurden ATR-(engl.: *attenuated total reflection*, dt.: abgeschwächte Totalreflexion)-IR-Spektren aufgenommen. Für niedrigviskose Polymere und Monomere wurden in Form von KBr-Presslingen IR-Spektren mit einem Bruker IFS FT-IR (66/s)-Spektrometer gemessen.

Elementaranalyse: die elementare Zusammensetzung von Monomeren und Polymeren wurde mit einem Vario EL III Elemente-Analysegerät (Elementar) bestimmt.

Massenspektrometrie: Proben wurden bevorzugt mit ESI-(Elektronenspray-Ionisation)-MS-Spektroskopie anhand eines GC-MS Trace DSQ II (Thermo Scientific, Deutschland)-Geräts analysiert. Zusätzlich wurde insbesondere für Monomere die Massen von einzelnen Fragmenten anhand der EI (Elektronenstoß-Ionisation)-Methode bestimmt.

Gel-Permeations-Chromatographie: wenn nicht anders genannt, wurden die Elugramme bei 50°C in DMF (Flussrate: 1,0 mL/min) aufgenommen. Für die jeweiligen Messungen wurden jeweils ein Einkanal-Entgaser (WEG Dr. Bures, Deutschland), eine isokratische Pumpe P 1000 (Spectra Physics, USA) und ein Satz PolarGel Säulen (Guard 7,5 x 75 mm, PolarGel L 7,5 x 300 mm; beides Polymer Laboratory, USA), kombiniert mit einem UV/vis-Detektor SEC-3010 und einem Refraktometer SEC 3010 (beide WEG Dr. Bures) verwendet. Für die konventionelle Kalibrierung der Messkurven wurden lineare Polystyrol-Standards der Firma Polymer Standards Service (PSS, Deutschland) genutzt.

Für Acrylamid-haltige Polymere wurde ein anderes Setup gewählt, indem man bei 25°C *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP; >99%, Fluka) mit 0,05 M LiBr (Flussrate: 0,5 ml/min) als Eluent verwendete. Als Messgerät diente eine TSP Apparatur (Thermo Separation Products, Thermo-Finnigan GmbH, Dreieich, Deutschland), ausgestattet mit einem TSP UV/vis-Detektor SEC-3010 und einem Shodex RI-71 Refraktometer sowie ein Satz PSS GRAM Säulen (Polyester, Porengröße: 100 Å, Partikelgröße: 7,0 µm).

Thermogravimetrische Analyse (TGA): die Massenverlust bei der Zersetzung von Monomeren und ausgewählten Polymeren in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit wurde mit einem mit einer Mikrowaage bestücktem TGA/SDTA 851 Thermoanalyse-System (Mettler Toledo, Schweiz) bestimmt. Als Spülgas im Probenraum wurde Luft verwendet. Die Heizrate betrug 10 K/min und die Probenkammer wurde jeweils bis 700°C erwärmt.

Brechungsindex: die Brechungszahl $n_D^{23,7}$ von Monomeren und des RAFT-Agens CTA1 wurde mit einem Abbé-Refraktometer AR 3 (WEPA, Hillscheid, Deutschland) bestimmt.

Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry DSC): Schmelz- und Glasübergangstemperaturen von Polymeren wurden mit einem DSC 822 Differenzkalorimeter (Mettler Toledo, Schweiz) bestimmt. Der Probenraum wurde während der Messung mit Stickstoff gespült. Abhängig von den Ergebnissen der TGA-Spektren wurden unterschiedliche Messprotokolle für die DSC-Analytik verwendet. Heiz- und Kühlraten variierten zwischen 5 – 20 K/min in einem Temperaturbereich von -100°C – 180°C.

Turbidimetrie: die Trübungspunkte von Polymerlösungen ($c = 2 \text{ g/L}$) in Reinstwasser (Milli-Q® Referenz-System; Gehalt an Ionen (Widerstand): 18,2 MΩ·cm; Gehalt an organischen Kohlenstoff (TOC): 10 ppb; Merck, Darmstadt, Deutschland) wurden mit einem Cary 50 UV/vis-Spektrometer (Varian, USA) (Peltier-Element als Küvettenhalter) bestimmt. Dafür wurde die Transmission der Lösungen bei einer Wellenlänge von 670 nm anhand von i.d.R. zwei Heizkurven und zwei Kühlkurven pro Polymerlösung (Heiz- bzw. Kühlrate: 0,2 K/min) im Temperaturbereich von min. 15°C bis max. 90°C aufgenommen. Vor den Messungen wurden die Polymerlösungen mit Hilfe von Spritzenfiltern aus regenerierter Cellulose (Phenomenex®, Porengröße: 0,45 µm) gefiltert und dann in Quarzglasküvetten (Suprasil®, Hellma, Deutschland; Standard-Schichtdicke: 1,0 cm; Durchlässigkeitsbereich: 200-2500 nm) überführt.

Dynamische Lichtstreuung (DLS): für die Charakterisierung der Selbstorganisation und Aggregation von amphiphilen Blockcopolymeren sowie Homopolymeren in wässriger Lösung wurde ein High Performance Particle Sizer (HPPS-ET, Malvern Instruments, UK) ausgestattet mit einem He-Ne Laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$) und einem Peltier-Element für die Temperaturkontrolle (Temperaturbereich: 10-90°C) verwendet. Die Messungen wurden bei einem von Streuwinkel $\theta = 173^\circ$ („Rückstreuung“) bei 25°C (Phase 1 und 3) bzw. 65°C (Phase 2) durchgeführt. Um die dynamische Kenngröße der Partikel zu ermitteln, wurde das Messsignal mit der Cumulant-Methode^[3] bearbeitet. Anhand dieser Methode konnte der apparente Diffusionskoeffizient D_{app} bestimmt werden. Bei bekannter Viskosität η_0 des Lösungsmittels unter Standardbedingungen lässt sich mit Hilfe von D_{app} über die Stokes-Einstein-Gleichung der hydrodynamische Durchmesser D_h der gemessenen Partikel bestimmen:

$$D_h = \frac{kT}{3\pi\eta_0 D_{\text{app}}} . \quad (6.1)$$

Bei k handelt es sich um die Boltzmann-Konstante. T entspricht der Absolut-Temperatur. Die Aufreinigung der kolloidalen Lösungen erfolgte analog den Trübungsmessungen.

Kryogene Transmissionselektronenmikroskopie (cryo-TEM):^[4] die Messungen wurden in Kooperation durch Herrn Dr. Hans von Berlepsch am Forschungsinstitut für Elektronenmikroskopie (Leiter: PD Dr. Christoph Böttcher), Freie Universität Berlin, durchgeführt. Proben der wässrigen Polymerdispersionen wurden bei Raumtemperatur präpariert. Dabei gibt man ein Tröpfchen (ca. 5 µl) der zu untersuchenden Lösung auf eine Kohle-Lochfolie, die auf einem Elektronenmikroskopie-Kupfernetzchen (Quantifoil „Holey Carbon Films“ R/1; Jena) befestigt ist. Damit die wässrige Lösung die Kohle-Lochfolie auch benetzt, wird deren Oberfläche zuvor durch Plasmabehandlung hydrophiliert (60 s im Argon-Sauerstoff-Strom bei 8 Watt mit einem BALTEC MED-020-Gerät). Um eine durchstrahlbare ultradünne Schicht (ca. 100 nm) der Lösung zu schaffen, die komplett die Löcher der Kohle-Lochfolie überspannt, wird die überschüssige Lösung mittels Filterpapier („Blotten“) entfernt. Unmittelbar danach wird das mit einer Pinzette gehaltene Kupfernetzchen in ein Gefäß mit flüssigem Ethan an seinem Gefrierpunkt (-184°C) eingeschossen. Dieser Vitrifizierungsschritt hat sehr schnell zu erfolgen (notwendige Abkühlrate von etwa 10⁴ K/s), damit eine amorphe Eismatrix entsteht, in der die zu untersuchenden kolloidalen Partikel in Zufallsorientierung und ohne die Partikelmorphologie veränderndem Einfluß der Matrix eingebettet sind. Zur Mikroskopie wurden die vitrifizierten Proben mit einem speziellen Stickstoff-gekühlten Kryo-Halter (Kryo-Halter und -Station der Fa. Gatan, Modell 626; Gatan, USA) in das Mikroskop (benutzt wurde ein Philips CM12 Transmissionselektronenmikroskop) eingeschleust. Die Messung erfolgte bei einer Temperatur von -175 °C im Niedrig-Dosis-Modus des Mikroskops bei einer primären Vergrößerung von 58300. Um den für die Abbildung notwendigen Phasenkontrast zu erzeugen, wurde ein optimaler Defokus von 1,5 µm gewählt.

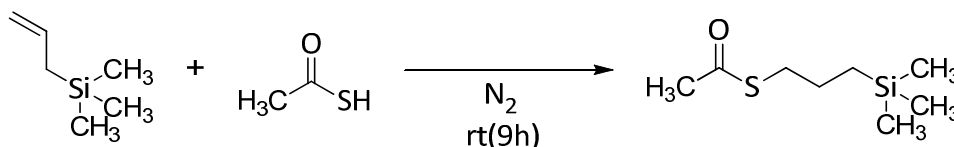
UV/vis-Spektroskopie: die Absorptionsspektren von mit Fluoreszenzfarbstoff gesättigten, in Reinstwasser gelösten Polymerlösungen ($c = 0,1 \text{ wt\%}$; $\frac{c(\text{Polymer})}{c(\text{Fluoreszenzsonde})} \leq 0,1$) wurden mit einem Cary 50 UV/vis-Spektrometer (Varian, USA) bei 25°C (1. und 3. Phase) bzw. 65°C (2. Phase) in Quarzglas-Küvetten oder PMMA-Einweg-Küvetten (VWR, Deutschland; Standard-Schichtdicke: 1,0 cm; Durchlässigkeitsbereich: 280-900 nm) gemessen. Die Aufreinigung der kolloidalen Lösungen erfolgte analog den Trübungsmessungen.

Fluoreszenzspektroskopie: Bei der Fluoreszenzspektroskopie wurde von jedem Element der Modell-Systeme 1 - 4 drei Ansätze parallel präpariert und analysiert, damit die Solubilisierung sowie auch die Selbstorganisation der mizellaren Lösungen unter möglichst identischen Bedingungen stattfanden. Pro Messreihe bzw. pro Kombination Fluoreszenzsonde / Modell gab es für die Messung der Emissionsspektren genau ein Messprotokoll. Emissions- und Anregungsspektren von mit Fluoreszenzfarbstoff gesättigten und ungesättigten, in Reinstwasser gelösten Polymerlösungen wurden mit einem Steady-State Spektralfluorimeter (Fluoromax®-3, HORIBA Jobin Yvon, Japan) bei 25°C (Phase 1 und 3) bzw. 65°C (Phase 2) in PMMA-Einweg-Küvetten gemessen. Das Messinstrument verfügte über eine vertikal angeordnete 150 W Ozon-freie Xenonlichtquelle, sowie Czerny-Turner Monochromatoren und einen R928P Sekundärelektronenvervielfacher mit Photokathode (Wellenlängenbereich: 185-850 nm) als Emissionsdetektor. Die Messung wurden im S/R-Modus bei einer konstanten Spaltbreite von 2,0 nm für Emission und Anregung zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse durchgeführt. Zusätzliche Filter wurden nicht verwendet.

6.3 Synthese des Kettenüberträgers (CTA)

6.3.1 Synthese von 4-(Trimethylsilyl)benzyl(3-(trimethylsilyl)propyl)trithiocarbonat (CTA1)^[5]

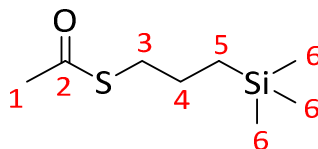
(i) Synthese von 3-(Trimethylsilyl)propylthioacetat



In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Blasenähler, Magnetrührstäbchen, Gummi-Septum und N₂-Gasanschlusshahn wurden 9,00 g (0,079 mol) Allyltrimethylsilan vorgelegt. Anschließend wurde die Apparatur mit N₂-Gas gespült. Danach erfolgte die Zugabe von 6 ml ($\rho = 1,07 \text{ g/cm}^3$, 6,42 g; 0,0843 mol) Thioessigsäure. Nach einigen Minuten reagierte das Gemisch schlagartig und wurde heiß. Daraufhin ließ man das Gemisch für 9 h bei Raumtemperatur rühren. Nach dieser Zeit erhielt man eine klare Lösung mit einem leichten Gelbstich. Zwecks Reinigung destillierte man fraktionsweise die Lösung über eine Knickdestille bei <1 mbar und einer Ölbadtemperatur von 60 °C. Der Siedepunkt des Produktes betrug 46 °C. Man erhielt 13,5 g (0,071 mol) einer klaren Flüssigkeit mit einem leichten Rosastich. Der Rückstand war klar und gelblich gefärbt.

Ausbeute: 13,5 g (89,8%).

Analytik:



Elementaranalyse:

(C₈H₁₈OSSi, $M_r = 190,38$).

Berechnet [%]: C: 50,47; H: 9,53; O: 8,40; S: 16,84; Si: 14,75.

Gefunden [%]: C: 50,20; H: 9,73; S: 16,73.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz):

2,83 (t, 2H, $^3J_{2,3} = 7,3 \text{ Hz}$, 3-H), 2,28 (s, 3H, 1-H), 1,52 (m, 2H, 4-H), 0,53 (s, 2H, 5-H), -0,05 (s, 9H, 6-H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz):

195,7 (2-C), 32,5 (3-C), 30,5 (1-C), 24,4 (4-C), 16,3 (5-C), -1,8 (6-C).

Brechungsindex n_D :

Gemessener Wert: $n_D^{23,7} = 1,4628$.

Literaturwert:^[5] $n_D^{20} = 1,4655$.

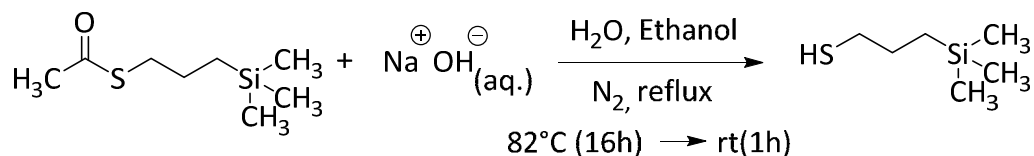
Berechnete Molmasse:

$M = 190,38 \text{ g/mol}$.

ESI(+)-MS-Auswertung:

$m/z = 190 \text{ M}$.

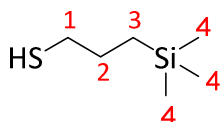
(ii) Synthese von 3-(Trimethylsilyl)-1-propanthiol



Eine Lösung aus 3,5 g (0,0875 mol) Natriumhydroxid in 18,7 ml VE-Wasser und 6,5 g Ethanol wurde in einen 100 ml Einhalskolben mit Rückflusskühler, Blasenähler, Magnetrührstäbchen und Gummi-Septum überführt. Unter kräftigem Rühren wurden 15,9 g (0,082 mol) 3-(Trimethylsilyl)-propylthioacetat hinzu gegeben. Anschließend rührte man die farblose Emulsion für 16 h unter Rückfluss und N₂-Atmosphäre (Ölbadtemperatur: 82°C). Zur Aufarbeitung begann nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches mit der Trennung der organischen und der wässrigen Phase. Die wässrige Phase extrahierte man einmal mit 50 ml Diethylether. Extrakt und organische Phase vereinigte man dann, um sie anschließend mit Natriumsulfat zu trocknen. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wurden die Lösungsmittel (EtOH, Diethylether) am Rotationsverdampfer entfernt.

Zur Reinigung destilliert man das Rohprodukt bei 3 mbar und einer Ölbadtemperatur von 60°C über eine Knickdestille. Um starkes Schäumen des Rohproduktes bei der Destillation zu verhindern, wurde die Wand des Destillationskolbens zusätzlich mit einer Heißluftpistole erhitzt. Das Produkt siedete bei einer Temperatur von 52 °C. Man erhielt 9,2 g (0,062 mol) einer klaren farblosen Flüssigkeit.

Ausbeute: 9,2 g (75,7%).

Analytik:**Elementaranalyse:**

(C₁₀H₁₆SSi, M_r = 148,34).

Berechnet [%]: C: 48,58; H: 10,87; S: 21,62; Si: 18,93.

Gefunden: C: 48,39; H: 11,02; S: 21,43.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz):

2,49 (dt, 2H, ³J_{1,SH} = 7,4 Hz, 1-H), 1,58 (m, 2H, 2-H), 1,31 (t, 1H, ³J_{SH,1} = 7,8 Hz, -SH), 0,56 (m, 2H, 3-H), -0,03 (s, 9H, 4-H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz):

28,9 (1-C), 28,2 (2-C), 15,9 (3-C), -1,8 (4-C).

Brechungsindex n_D:

Gemessener Wert: n_D^{23,7} = 1,4516.

Literaturwert:^[5] n_D²⁰ = 1,4559.

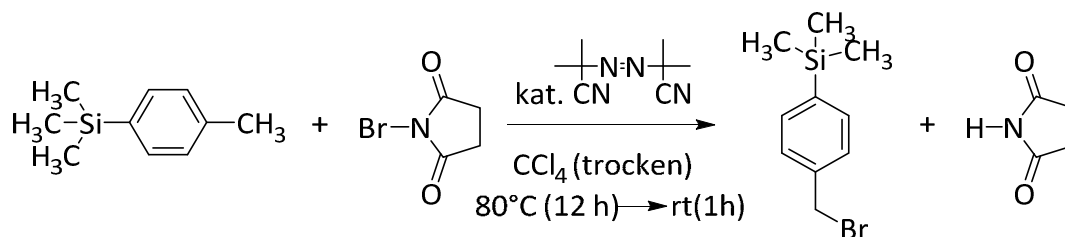
Berechnete Molmasse:

M = 148,34 g/mol.

ESI(+)-MS-Auswertung:

m/z = 148 M.

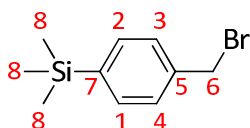
(iii) Synthese von 4-(Trimethylsilyl)benzylbromid



In einem vorher ausgeheizten 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Blasenähler, Magnetrührstäbchen, Tropftrichter, Gummi-Septum und N₂-Gasanschlusshahn wurden 2 g (0,011 mol) *N*-Bromsuccinimid, 0,033 g (2,01 · 10⁻⁴ mol) Azo-bis-(isobutyronitril) in 15 ml trockenem Tetrachlormethan vorgelegt. Anschließend spülte man die Apparatur mit N₂-Gas. Danach erfolgte die Zugabe von 2 g (0,012 mol) 4-Trimethylsilyltoluol in 5 ml trockenem Tetrachlormethan mittels Tropftrichter. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend ließ man das Gemisch bei 80°C für 12 h am Rückfluss kochen.

Zur Aufarbeitung fügte man zunächst 50 ml VE-Wasser hinzu. Die wässrige und die organische Phase wurden getrennt und die wässrige Phase viermal mit 20 ml Tetrachlormethan gewaschen. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel entfernte man am Rotationsverdampfer. Es folgte eine Destillation im Vakuum (ideal: Kugelrohrdestillation). Man erhielt als erste Fraktion Tetrachlormethan (65°C, 700 mbar) gefolgt von 4-Trimethylsilyltoluol (80°C, 0,2 mbar) als zweite Fraktion. Der Rückstand (Produkt) war klar und leicht gelblich gefärbt. Man erhielt 1,67 g 4-Trimethylsilylbenzylbromid.

Ausbeute: 1,67 g (62,4%).

Analytik:**Elementaranalyse:**

(C₁₀H₁₅BrSi, *M_r* = 243,22).

Berechnet [%]: C: 49,38; H: 6,22; Br: 32,85; Si: 11,55.

Gefunden [%]: C: 48,98; H: 6,17.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz):

7,52 (d, 2x1H, ³J_{3,4} = 8,6 Hz, 1,2-H), 7,42 (d, 2x1H, ³J_{4,3} = 8,6 Hz, 3,4-H), 4,52 (s, 2H, 6-H), 0,29 (s, 9H, 8-H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz):

132,1 (1-C, 2-C), 128,5 (3-C, 4-C), 143,6 (5-C), 30,8 (6-C), 138,8 (7-C), -2,2 (6-C).

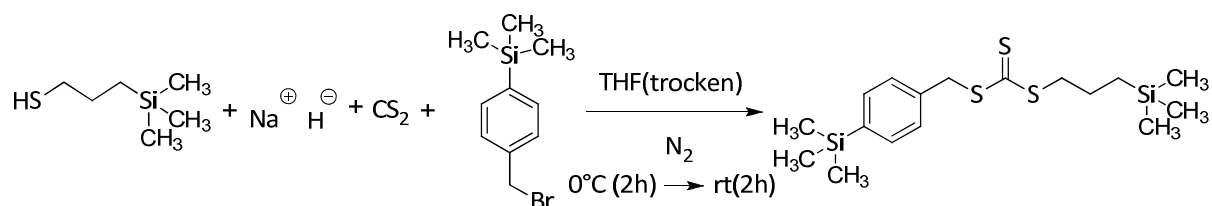
Berechnete Molmasse:

M = 243,22 g/mol.

ESI(+)-MS-Auswertung:

m/z = 243 M.

(iv) Synthese von 4-(Trimethylsilyl)benzyl-3'-(trimethylsilyl)propyl-trithiocarbonat (RAFT-Agens)



In einem ausgeheizten 100 ml Zweihalskolben mit Gummi-Septum, Magnetrührstäbchen, N₂-Gasanschlusshahn und einer Kanüle mit angeschlossenem Blasenähler zum Druckausgleich wurden 0,54 g einer 60%igen feinpulvrigen grauen Natriumhydrid-Dispersion in Paraffinöl unter N₂-Atmosphäre vorgelegt. Dies entspricht 0,324 g ($1,35 \cdot 10^{-2}$ mol) reinem Natriumhydrid. Das Natriumhydrid wurde durch Herauswaschen des Paraffinöls mit viermal 10 ml getrocknetem *n*-Hexan aktiviert. Dazu überführte man *n*-Hexan mit einer Spritze im N₂-Gegenstrom in den Kolben. Die entstehende Suspension rührte man kräftig. Dabei löste sich das Paraffinöl im *n*-Hexan. Nachdem sich der Feststoff abgesetzt hatte, wurde die überstehende Lösung nach jedem Waschgang mit einer Spritze unter N₂-Gegenstrom entfernt. Man erhielt aktiviertes feinpulvriges farbloses Natriumhydrid. Nach der Zugabe von 13 ml getrocknetem THF erfolgte die langsame Zugabe von 1,49 g ($1,01 \cdot 10^{-2}$ mol) 3-(Trimethylsilyl)-1-propanthiol mittels Spritze unter N₂-Gegenstrom. Um eine übermäßige Erwärmung des Reaktionsgemisches zu verhindern, kühlte man den Reaktionskolben in einem Wasserbad. Während der Reaktion trat Gasentwicklung auf. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach erfolgte die Zugabe von 0,76 g (0,60 ml; 0,01 mol) Kohlenstoffdisulfid. Die milchig-trübe Reaktionsmischung veränderte ihren Farbton sofort zu Gelb und erwärmte sich. Das Gemisch wurde für 30 min weitergerührt. Nach dieser Zeit gab man über eine Spritze im N₂-Gegenstrom 1,99 g (1,69 ml; $8,20 \cdot 10^{-3}$ mol) 4-(Trimethylsilyl)-benzylbromid hinzu. Die Reaktionsmischung erwärmte sich leicht und die gelbe Farbe wurde intensiver. Man ließ über Nacht bei Raumtemperatur unter N₂-Atmosphäre weiterrühren.

Zur Aufarbeitung wurden 12 ml Toluol und 20 ml VE-Wasser hinzugegeben. Bei der Zugabe vom VE-Wasser kam es zur Gasentwicklung und das Gemisch erwärmte sich schwach. Am Rotationsverdampfer wurde anschließend das THF entfernt. Danach setzte man 5 ml Toluol hinzu. Die zwei gelben Phasen wurden getrennt. Anschließend extrahierte man die leicht trübe wässrige Phase dreimal mit je 20 ml *n*-Hexan.

Die organische Phase wurde mittels Dünnschichtchromatographie untersucht. Um eine Auftrennung zu erzielen, verwendete man RP-DC-Platten und das Laufmittelgemisch Acetonitril und VE-Wasser im Verhältnis 90:1. Dieses DC zeigte den Umsatz des Eduktes zum Produkt (siehe Abbildung 6.1).

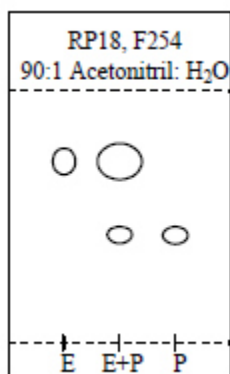
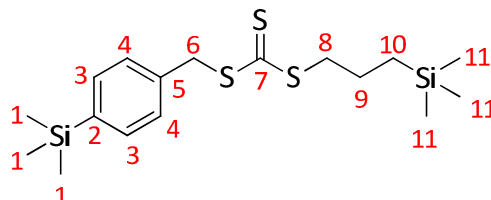


Abbildung 6.1: Dünnschichtchromatogramm vom RAFT-Agens. RP18: verfügt über eine partielle Octadecylmodifizierung, und ist daher für Normalphasen- und Reversible Phasentrennung geeignet mit hohem Wassergehalt von min. 18 V% geeignet. F254: hellblaue Fluoreszenz im kurzwelligem UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$).
E = Edukt; P = Produkt. $R_F(E) = 0,72$; $R_F(P) = 0,42$.

Zur Aufarbeitung wurden die mit der organischen Phase vereinigten *n*-Hexan-Extrakte am Rotationsverdampfer eingengt. Dabei entfernte man die Lösungsmittel *n*-Hexan und Toluol. Die verbliebenen Lösungsmittelreste wurden am Hochvakuum abgetrennt. In dem so erhaltenen Rohprodukt befanden sich noch geringe Anteile an farblosem feinpulvrigen Feststoff. Daher führte man zur weiteren Aufreinigung eine Druckfiltration durch. Dazu bei einem Überdruck von 1 bar. Das *n*-Hexan wurde anschließend am Hochvakuum unter Rühren abgetrennt. Man erhielt 3,16 g ($8,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) einer klaren, gelben, leicht viskosen Flüssigkeit. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Ausbeute: 3,16 g (~100%).

Analytik:



Elementaranalyse:

($\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{S}_3\text{Si}_2$, $M_r = 386,79$).

Berechnet [%]: C: 52,79; H: 7,82; S: 24,87; Si: 14,52.

Gefunden [%]: C: 52,76; H: 7,40; S: 24,21.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz):

7,50 (d, 2x1H, $^3J_{3,4} = 8,0 \text{ Hz}$, 3-H), 7,37 (d, 2x1H, $^3J_{4,3} = 8,0 \text{ Hz}$, 4-H), 4,64 (s, 2H, 6-H), 3,42 (t, 2H, $^3J_{8,9} = 7,4 \text{ Hz}$, 8-H), 1,74 (m, 2H, 9-H), 0,65 (m, 2H, 10-H), 0,29 (s, 9H, 1-H), 0,04 (s, 9H, 11-H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz):

140,0 (5-C), 135,6 (2-C), 133,7 (3-C), 128,6 (4-C), 41,4 (6-C), 40,4 (8-C), 23,0 (9-C), 16,5 (10-C), -1,1 (1-C), -1,8 (11-C).

Berechnete Molmasse:

$M = 386,79 \text{ g/mol}$.

ESI(+)-MS-Auswertung:

$m/z = 386 \text{ M}$.

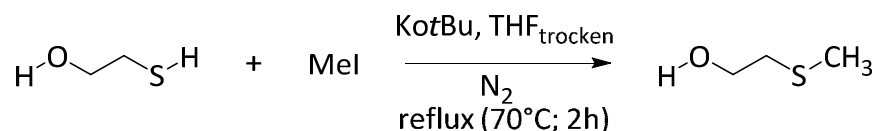
ATR-IR (Wellenzahl [cm^{-1}]):

Ausgewählte Banden: 3070, 3015, 2920, 2895, 1600, 1396, 1247, 1106, 1063, 948, 833, 755, 691.

6.4 Monomersynthesen

6.4.1 Synthese von 2-(Methylsulfinyl)ethylacrylat (MSEA)^[6]

(i) Synthese von 2-(Methylthio)ethanol



In einem ausgeheiztem 250 ml Dreihalskolben mit Gummi(Naturkautschuk)-Septum, Magnetrührstäbchen, Liebigkühler, N₂-Gasanschlusshahn, Tropftrichter und einer Kanüle mit angeschlossenem Blasenähler zum Druckausgleich wurden 30,3 g (0,262 mol) Kalium-*tert.*-butanolat, 19,5 g (0,249 mol) 2-Mercaptoethanol in 60 ml trockenem Tetrahydrofuran unter N₂-Atmosphäre vorgelegt. Mit einem Tropftrichter fügte man langsam 31,9 g (0,225 mol) Iodmethan innerhalb 1 h hinzu. Unter ständigem Rühren wurde Reaktionslösung für 2 h bei 70°C am Rückfluss gekocht.

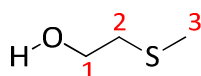
Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wurden die Rückstände der Edukte mittels Büchnertrichter abgetrennt. Nachdem der gesamte Rückstand von der Lösung getrennt wurde, konnte das Lösungsmittel im Vakuum entfernt werden. Das Rohprodukt wurde mit 100 ml VE-Wasser versetzt und fünfmal mit 50 ml Dichlormethan gewaschen. Die kombinierten organischen Phasen trocknete man über Magnesiumsulfat. Anschließend wurde das Produkt filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Der nächste Reinigungsschritt war eine fraktionierte (Vakuum)Destillation oder Kugelrohrdestillation (Siedepunkt (2-(Methylthio)ethanol): 169-171°C / 760 mm Hg).

Man erhielt 18,5 g (2,00 · 10⁻¹ mol) eines farblosen Öls.

Ausbeute: 18,5 g (88,9%).

Analytik:



Elementaranalyse:

(C₃H₈OS, M_r = 92,16).

Berechnet [%]: C: 39,10; H: 8,78; O: 17,36; S: 34,79.

Gefunden [%]: C: 39,05; H: 8,46; S: 33,84.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz):

3,75 (t, 2H, ³J_{1,2} = 7,3 Hz, 1-H), 2,72 (t, 2H, ³J_{2,1} = 7,3 Hz, 2-H), 2,21 (breites s, 1H, -OH), 2,12 (s, 3H, 3-H).

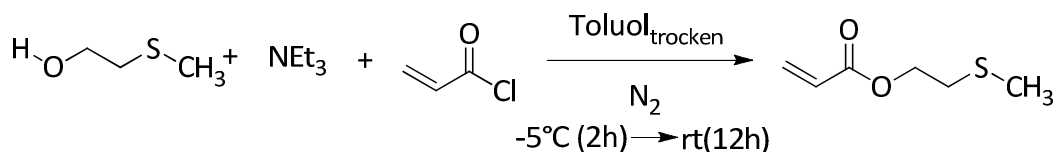
¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz):

61,3 (1-C), 36,7 (2-C), 14,6 (3-C).

Berechnete Molmasse:

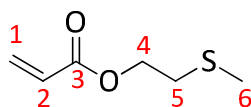
M = 92,16 g/mol.

(ii) Synthese von 2-(Methylthio)ethylacrylat



In einem ausgeheiztem 250 ml Dreihalskolben mit Gummi(Naturkautschuk)-Septum, Magnetrührstäbchen, N₂-Gasanschlusshahn und einer über einem Schlenkhahn mit angeschlossenem Blasenähler zum Druckausgleich wurden 7,00 g ($7,60 \cdot 10^{-2}$ mol) 2-(Methylthio)ethanol in 30 mL Toluol(trocken) unter N₂-Atmosphäre vorgelegt. Anhand eines Ethanol/Trockeneisbades kühlte man das Reaktionsgefäß auf weit unter 0°C. Unter starken Rühren wurde 8,07 g ($7,98 \cdot 10^{-2}$ mol) Triethylamin mit einer Spritze unter N₂-Gegenstrom zugegeben. Durch die langsame Zugabe (ca. 1 h) von 10,3 g ($1,14 \cdot 10^{-1}$ mol) Acrylsäurechlorid^[2] (enthielt ca. 300 ppm MEHQ *p*-Methoxyphenol als Inhibitor) zusammen mit 12 ml Toluol (trocken) mittels Tropftrichter konnte die Reaktion vorsichtig gestartet werden. Man ließ die Reaktionslösung 2h bei ca. -5°C und anschließend 12h bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktionslösung wurde zweimal mit 50 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung, zweimal mit 50 ml gesättigter Na₂CO₃-Lösung und zweimal mit 50 ml H₂O extrahiert. Anschließend trocknete man das Rohprodukt über Magnesiumsulfat. Es folgte die Filtration des Produktes sowie das Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum. Das Produkt wurde erneut in ca. 30 ml Ethylacetat gelöst und zweimal mit 50 ml gesättigter Na₂CO₃-Lösung und zweimal mit 50 ml H₂O extrahiert. Wiederholt trocknete man über Magnesiumsulfat, gefolgt von der Filtration und das Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum. Man erhielt 8,88 g ($6,08 \cdot 10^{-2}$ mol) eines leicht gelblichen Öls.

Ausbeute: 8,88 g (80,0%).

Analytik:**Elementaranalyse:**

(C₆H₁₀O₂S, $M_r = 146,21$).

Berechnet [%]: C: 39,10; H: 8,78; O: 17,36; S: 34,79.

Gefunden [%]: C: 39,05; H: 8,46; S: 33,84.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz):

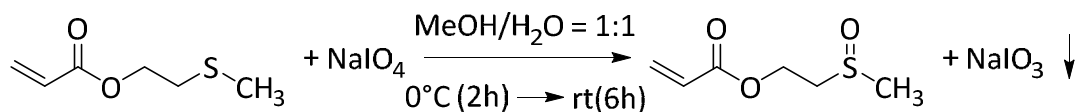
6,41 (dd, 1H, 2-H), 6,16 (dd, 1H, 1a-H), 5,88 (dd, 1H, 1b-H), 4,35 (t, 2H, 4-H), 2,78 (t, 2H, 5-H), 2,18 (s, 3H, 6-H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz):

167,2 (3-C), 130,8 (1-C), 127,1 (2-C), 64,0 (4-C), 32,8 (5-C), 14,6 (6-C).

Berechnete Molmasse:

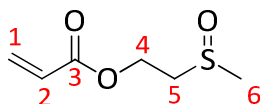
$M = 146,21$ g/mol.

(iii) Synthese von 2-(Methylsulfinyl)ethylacrylat

In einem vorher ausgeheiztem 250 ml Einhalskolben mit Magnetrührstäbchen, Tropftrichter und Stopfen wurden 8,07 g ($3,78 \cdot 10^{-2}$ mol) Natriumperodat in 70 ml VE-Wasser und 50 ml Methanol vorgelegt. Man kühlte mit Hilfe eines Eisbades das Reaktionsgefäß auf ca. 0°C runter. Durch die langsame Zugabe (ca. 1 h) von 4,60 g ($3,15 \cdot 10^{-2}$ mol) 2-(Methylthio)ethylacrylat (enthielt ca. 300 ppm *p*-Methoxyphenol (MEHQ) als Inhibitor vom 2. Syntheseschritt) mittels Tropftrichter wurde die Reaktion gestartet und 2h bei ca. 0°C und dann 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Umsatz der Edukte konnte zwischendurch mittels DC-Chromatographie (Kieselgel; Laufmittel: Hexan / Ethylacetat = 1:3; $R_F(\text{Produkt}) = 0,36$) überprüft werden.

Die Reaktionslösung wurde am Rotationsverdampfer eingengt und anschließend fünfmal mit 100 ml Chloroform extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden noch zweimal mit 50 ml gesättigter NaCl-Lösung und zweimal mit 50 ml dest. Wasser gewaschen. Dann trocknete man das Rohprodukt über Magnesiumsulfat. Schließlich filtrierte man das Produkt nochmal und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhielt 4,34 g ($2,6710^{-2}$ mol) eines leicht gelben Feststoffs.

Ausbeute: 4,34 g (85,0%).

Analytik:**Elementaranalyse:**

($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$, $M_r = 162,21$).

Berechnet [%]: C: 44,43; H: 6,21; O: 29,59; S: 19,77.

Gefunden [%]: C: 43,76; H: 6,40.

 ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz):

6,46 (dd, 1H, 2-H), 6,15 (dd, 1H, 1a-H), 5,91 (dd, 1H, 1b-H), 4,73-4,50 (m, 2H, 4-H), 3,16-2,96 (m, 2H, 5-H), 2,66 (s, 3H, 6-H).

 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz):

165,2 (3-C), 132,3 (1-C), 127,3 (2-C), 58,0 (4-C), 53,8 (5-C), 42,2 (6-C).

Berechnete Molmasse:

$M = 162,21$ g/mol.

ESI(+)-MS-Auswertung:

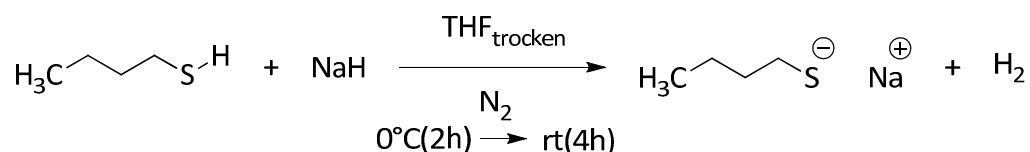
$m/z = 162$ M.

ATR-IR (Wellenzahl [cm^{-1}]):

Ausgewählte Banden: 2988, 2964, 2916, 1715, 1632, 1444, 1405, 1292, 1172, 1031, 993, 976.

6.4.2 Synthese von 1,3-Bis(butylthio)prop-2-yl-acrylat (BBTA)

(i) Synthese von Natriumthiobutylat

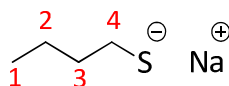


In einem ausgeheiztem 500 ml Dreihalskolben mit Gummi(Naturkautschuk)-Septum, Magnetrührstäbchen, N₂-Gasanschluss und einer Kanüle mit angeschlossenem Blasenähler zum Druckausgleich wurden 9,20 g einer 60%igen feinpulvrigen grauen Natriumhydrid-Dispersion in Paraffinöl unter N₂-Atmosphäre vorgelegt. Dies entsprach 5,52 g (0,230 mol) reinem Natriumhydrid. Das Natriumhydrid wurde durch Herauswaschen des Paraffinöls mit fünfmal 50 ml getrockneten *n*-Hexan (über LiAlH₄ getrocknet) aktiviert. Dazu überführte man *n*-Hexan mit einer Spritze unter N₂-Gegenstrom in den Kolben. Die entstandene Suspension wurde kräftig durchgerührt. Dabei löste sich das Paraffinöl in *n*-Hexan. Nachdem sich der Feststoff abgesetzt hatte, wurde die überstehende Lösung nach jedem Waschgang mit einer Spritze im N₂-Gegenstrom entfernt. Man erhielt aktiviertes feinpulvrige farbloses Natriumhydrid. Nach der Zugabe von 200 ml THF(trocken) erfolgte die langsame Zugabe von 16,6 g (0,184 mol) Butanthiol mittels Spritze im N₂-Gegenstrom. Dabei wurde der Kolben durch ein Eisbad auf ca. 0°C für die Dauer von 2 h gekühlt, um der Erwärmung der Reaktionsmischung vorzubeugen. Anschließend rührte man das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 4 h.

Lösungsmittel- und Eduktreste wurden mittels Büchnertrichter abgetrennt. Der Rückstand wusch man zweimal mit 50 mL *n*-Hexan und viermal mit 50 mL Diethylether. Das Produkt ließ man in Exsikkator über Phosphorpentoxid für 2 d trocknen. Man erhielt 17,16 g (0,1530 mol) einer weißen pulvrigen Substanz. Diese Reaktionsstufe wurde komplett im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

Ausbeute: 17,2 g (85,0%).

Analytik:



Elementaranalyse:

(C₄H₉NaS, M_r = 112,17).

Berechnet: C: 42,83; H: 8,09; S: 28,59; Na: 20,50.

Gefunden: C: 42,44; H: 8,40; S: 27,87.

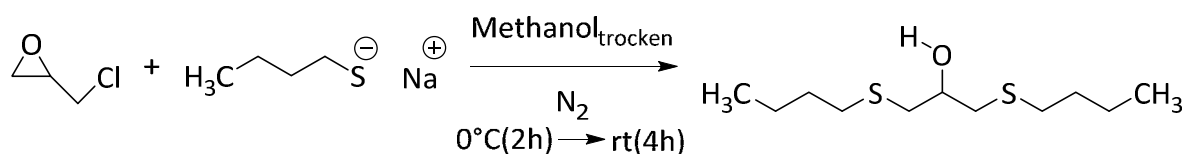
¹H NMR (D₂O, 300 MHz):

2,33 (t, 2H, 4-H), 1,39 (quin., 2H, 3-H), 1,24 (sex., 2H, 2-H), 0,76 (t, 3H, 1-H).

Berechnete Molmasse:

M = 112,17 g/mol.

(ii) Synthese von 1,3-Bis(butylsulfanyl)-2-propanol



In einem ausgeheiztem 500 ml Dreihalskolben mit Gummi(Naturkautschuk)-Septum, Magnetrührstäbchen, N₂-Gasanschlusshahn und einer über einem Schlenkhahn mit angeschlossenem Blasenähler zum Druckausgleich wurden 17,2 g (0,153 mol) Natriumthiobutylat in 140 ml Methanol(trocken) unter N₂-Atmosphäre vorgelegt. Ein mit NaCl versetztes Eisbad wurde genutzt ,um das Reaktionsgefäß unter 0°C zu kühlen (Überprüfung mit Thermometer). Durch die langsame Zugabe (Dauer: ca. 1 h) von 5,66 g (0,0612 mol) Epichlorhydrin über einen Tropftrichter wurde die Reaktion kontrolliert gestartet und 4h bei ca. 0°C und 3h bei Raumtemperatur gerührt. Zusätzlich erhitze man die Reaktionsmischung für 2 h unter Rückfluss (T = 65°C). Der Umsatz des Butan-1-thiolats überprüfte man mittel DC-Chromatographie (Kieselgel, Laufmittel: Toluol / Ethylacetat = 25:1; Anfärbung mit Iod; R_F(Butan-1-thiolat) = 0,05).

Zur Reaktionslösung gab man 200 ml Wasser sowie 200 ml Diethylether, extrahierte und trennte die wässrige von der organischen Phase. Anschließend wurde die wässrige Phase zweimal mit 100 ml Diethylether gewaschen. Die kombinierten organischen Phasen wurden jeweils fünfmal mit 50 ml Wasser und 50 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend filtrierte man das Produkt und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt.

Das Rohprodukt reinigte man dann säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel 60 (Porengröße 60Å; ~ 230 mesh), Laufmittel: Toluol / Ethylacetat = 25:1, Säule: 4,5 x 30 [cm]) auf. DC-Platten wurden mittels Iod-Kammer angefärbt.

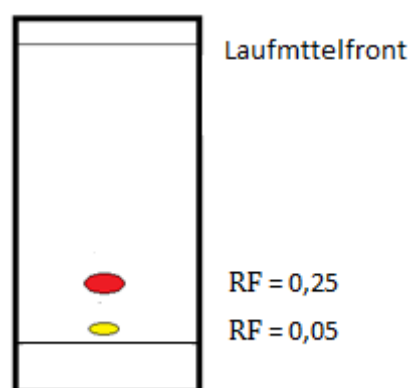
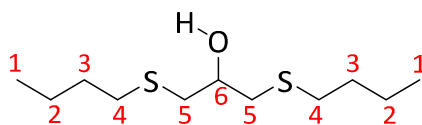


Abbildung 6.2: Dünnschichtchromatogramm von 1,3-Bis(butylsulfanyl)-2-propanol. Laufmittel: Toluol / Ethylacetat = 25:1. R_F(Edukt) = 0,05; R_F(Produkt) = 0,25.

Als Produkt erhält man ein klares Öl (11,1 g, 4,71 · 10⁻² mol).

Ausbeute: 11,1 g (77,0%).

Analytik:



Elementaranalyse:

(C₁₁H₂₄OS₂, M_r = 236,44).

Berechnet [%]: C: 55,88; H: 10,23; O: 6,77; S: 27,12.

Gefunden [%]: C: 55,56; H: 10,36; S: 26,65.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz):

3,77 (quin., 1H, 6-H), 3,58 (s, 1H, -OH), 2,59 (d, 4H, 5-H), 2,44 (t, 4H, 4-H), 1,63 (m, 4H, 3-H), 1,44 (m, 4H, 2-H), 0,90 (t, 6H, 1-H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz):

75,9 (6-C), 44,2 (5-C), 33,2 (4-C), 31,2 (3-C), 21,6 (2-C), 13,4 (1-C).

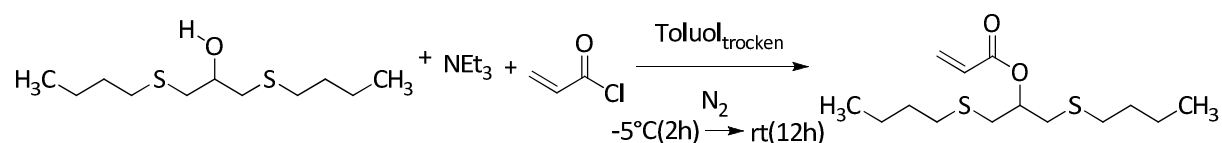
Berechnete Molmasse:

M = 236,44 g/mol.

ESI(+)-MS-Auswertung:

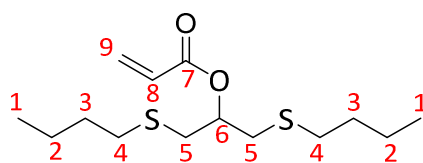
m/z = 236 M.

(iii) Synthese von 1,3-Bis(butylthio)-prop-2-yl-acrylat



In einem ausgeheiztem 500 ml Dreihalskolben mit Gummi(Naturkautschuk)-Septum, Magnetrührstäbchen, N₂-Gasanschlusshahn und einer über einen Schlenkhahn mit angeschlossenen Blasenähler zum Druckausgleich wurden 2,90 g ($1,23 \cdot 10^{-2}$ mol) 1,3-Bis(butylthiosulfanyl)-2-propanol in 260 ml Toluol(trocken) unter N₂-Atmosphäre vorgelegt. Mittels eines Ethanol/Trockeneisbades wurde das Reaktionsgefäß auf weit unter 0°C gekühlt (Überprüfung mit Thermometer). Unter starken Rühren wurde 1,32 g ($1,30 \cdot 10^{-2}$ mol) Triethylamin mit einer Spritze im N₂-Gegenstrom zugegeben. Durch die langsame Zugabe (ca. 1 h) von 2,22 g ($2,45 \cdot 10^{-2}$ mol) Acrylsäurechlorid (enthielt ca. 300 ppm *p*-Methoxyphenol (MEHQ) als Inhibitor) mittels Tropftrichter wurde die Reaktion gestartet und 2h bei ca. -5°C und anschließend 12h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde zweimal mit 50 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung, zweimal mit 50 ml gesättigter Na₂CO₃-Lösung und zweimal mit 50 ml H₂O extrahiert. Anschließend wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das Produkt filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde erneut in ca. 30 ml Ethylacetat gelöst und zweimal mit 50 ml gesättigter Na₂CO₃-Lösung und zweimal mit 50 ml H₂O extrahiert. Erneut wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das Produkt filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt 0,89 g ($3,07 \cdot 10^{-3}$ mol) eines leicht gelblichen Öls.

Ausbeute: 0,89 g (25,0%).

Analytik:**Elementaranalyse:**(C₁₄H₂₆O₂S₂, M_r = 290,49) .

Berechnet [%]: C: 57,89; H: 9,02; O: 11,02; S: 22,08.

Gefunden [%]: C: 57,76; H: 8,88; O: -; S: 21,56.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz):

6,41 (dd, 1H, 9a-H), 6,15 (dd, 1H, 8-H), 5,89 (dd, 1H, 9b-H), 5,15 (m, 1H, 6-H), 2,88 (m, 4H, 5-H), 2,59 (t, 4H, 4-H), 1,59 (m, 4H, 3-H), 1,42 (m, 4H, 2-H), 0,92 (t, 6H, 1-H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz):

165,5 (3-C), 131,2 (1-C), 128,3 (2-C), 72,9 (4-C), 34,5 (5-C), 32,5 (4-C), 31,7 (3-C), 21,9 (2-C), 13,6 (1-C).

Berechnete Molmasse:

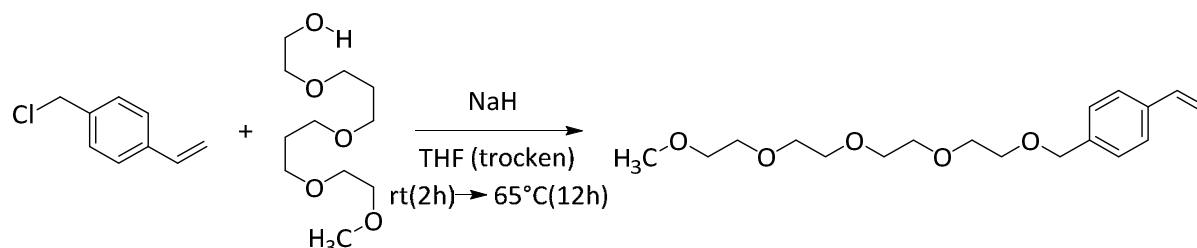
M = 290,49 g/mol.

ESI(+)-MS-Auswertung:

m/z = 291 M.

ATR-IR (Wellenzahl [cm⁻¹]):**Ausgewählte Banden:** 2957, 2927, 2870, 1726, 1633, 1459, 1402, 1269, 1177, 1048, 981, 807.

6.4.3 Synthese von 4-Vinylbenzyltetraakis(ethylenoxy)methylether (VBTEO)^[7]



In einem ausgeheiztem 250 ml Dreihalskolben mit Gummi(Naturkautschuk)-Septum, Magnetrührstäbchen, Liebigkühler, N₂-Gasanschlusshahn, Tropftrichter und einer Kanüle mit angeschlossenem Blasenähler zum Druckausgleich wurden 2,23 g einer 60%igen feinpulvrigen grauen Natriumhydrid-Dispersion in Paraffinöl unter N₂-Atmosphäre vorgelegt. Dies entspricht 1,34 g ($5,57 \cdot 10^{-2}$ mol) reinem Natriumhydrid. Das Natriumhydrid wurde durch Herauswaschen des Paraffinöls mit fünfmal 40 ml getrockneten *n*-Hexan (über LiAlH₄ getrocknet) aktiviert. Dazu überführte man *n*-Hexan mit einer Spritze im N₂-Gegenstrom in den Kolben. Die entstandene Suspension wurde kräftig durchgerührt (z.B.: KPG-Rührwerk). Dabei löste sich das Paraffinöl in *n*-Hexan. Nachdem sich der Feststoff abgesetzt hatte, wurde die überstehende Lösung nach jedem Waschgang mit einer Spritze im N₂-Gegenstrom entfernt. Man erhielt aktiviertes feinpulvriges farbloses Natriumhydrid. Nach der Zugabe von 55 ml THF (trocken) erfolgte die langsame Zugabe von 8,00 g ($3,77 \cdot 10^{-2}$ mol) Tetra(ethylen glykol)monomethylether mittels Spritze im N₂-Gegenstrom. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Durch eine langsame Zugabe (ca. 1 h) von 4,256 g (3,93 ml, $2,789 \cdot 10^{-2}$ mol) 4-Vinylbenzylchlorid (stabilisiert mit 0,05 % 4-*tert*-Butylcatechol und 0,05 % Nitroparaffin) in 25 ml THF (trocken) mittels Tropftrichter wurde die Reaktion gestartet und 2h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für ca. 12 h bei 65 – 70°C am Rückfluss zum Sieden gebracht.

Die Reaktion wurde durch die Zugabe von ca. 100 ml VE-Wasser beendet. Dann wusch man die Reaktionslösung viermal mit 50 ml Chloroform. Die organischen Phasen wurden gesammelt und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet, das Produkt filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Als weiterer Reinigungsschritt wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (stationäre Phase: Kieselgel 60 (Porengröße 60Å; ~ 230 mesh), Laufmittel: Ethylacetat / *n*-Hexan = 10:1, Säule: 6,5 x 30 [cm]) aufgereinigt. Die DC-Platten wurden mittels 1%iger Kaliumpermanganat-Lösung angefärbt (2. Option: DC-Färbemittel-Zusammensetzung: 188 mL dest. Wasser, 9,6 g Ammoniummolybdat, 0,4 g Ammoniumcer(IV)nitrat, 12 g konz. Schwefelsäure) und mit Heizpistole (ca. 120°C) entwickelt.

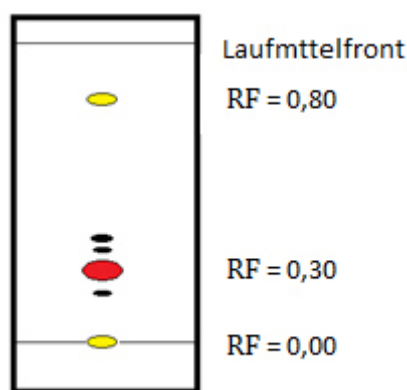
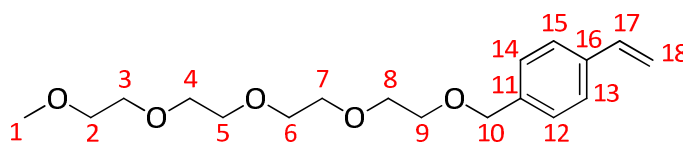


Abbildung 6.3: Dünnschichtchromatogramm von 4-Vinylmethoxybenzyltetrakis(oxyethylen)ether. Laufmittel: Ethylacetat / *n*-Hexan = 10:1. $R_F(\text{Tetra(ethylenglykol)monomethylether}) = 0,80$; $R_F(\text{Produkt}) = 0,30$, $R_F(4\text{-Vinylbenzylchlorid}) = 0,00$.

Als Produkt erhielt man ein leicht gelbliches Öl (6,33 g, $1,95 \cdot 10^{-2}$ mol).

Ausbeute: 6,33g (70,0%).

Analytik:



Elementaranalyse: ($\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_5$, $M_r = 324,41$).

Berechnet [%]: C: 66,64; H: 8,70; O: 24,66.

Gefunden [%]: C: 66,56; H: 8,62.

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 7,39 (d, 2H, $^3J_{13,15;12,14} = 8,3$ Hz, 13,15-H), 7,30 (d, 2H, $^3J_{12,14;13,15} = 8,2$ Hz, 12,14-H), 6,71 (dd, 1H, 17-H), 5,78 (d, 1H, $^3J_{18a;17} = 17,9$ Hz, 18a-H), 5,27 (d, 1H, $^3J_{18b;17} = 10,6$ Hz, 18b-H), 4,57 (s, 2H, 10-H), 3,72-3,61 (m, 14H, Oligo(Ethylenoxid)-Kette), 3,58-3,53 (t, 2H, 2-H), 3,39 (s, 3H, 1-H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): 136,8 (11,16,17-C), 128,3 (13,15-C), 126,7 (12,14-C), 113,9 (18-C), 73,2 (10-C), 72,4 (2-C), 71,1 (4,5,6,7,8,9-C), 69,8 (3-C), 59,4 (1-C).

Berechnete Molmasse: $M = 324,41$ g/mol.

ESI[%]-MS-Auswertung: $m/z = 324$ M.

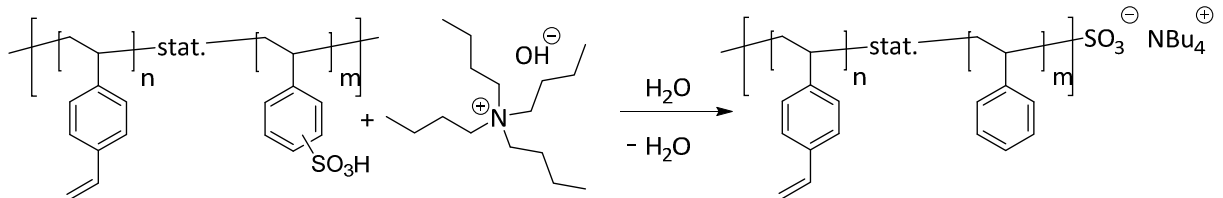
ATR-IR (Wellenzahl [cm^{-1}]): **Ausgewählte Banden:** 3090, 3070, 3035, 2887, 2814, 1478, 1105, 1035, 670.

6.4.4 Synthese von anionischen Monomeren

(i) Synthese mittels Ionenaustauscher

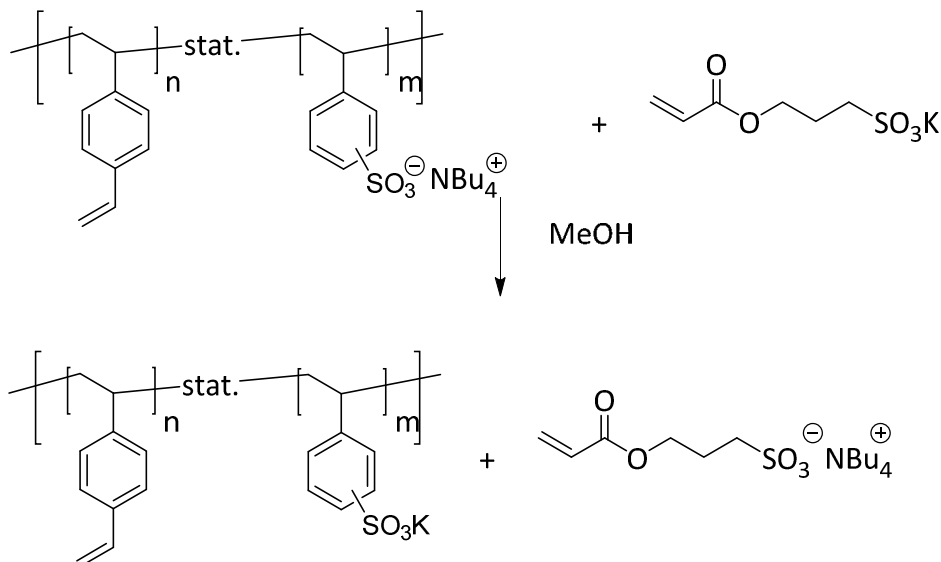
Beispiel: Synthese von Tetrabutylammonium-3-sulfopropylacrylat

1. Modifizierung des Ionenaustauschers:



LEWATIT® K 2621: -„generalisierte Strukturformel“: statistisches Copolymer aus Divinylbenzol und Stryol mit Sulfonsäure-Endgruppe

2. Ionenaustausch am Monomer:



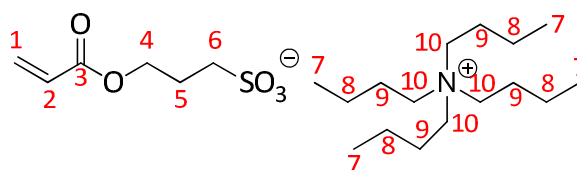
50 g LEWATIT® K 2621 ($\geq 0,10$ mol/eq.) und 72 ml (NBu₄OH_(aq.))-Lösung wurden (0,11 mol) zusammen mit 200 mL hochreinem Wasser (Millipore Qplus Wasseraufreinigungssystem) in einem 500 ml Einhalskolben gegeben und für 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend filtrierte man das Reaktionsgemisch über einem Büchnertrichter und wusch den Rückstand mit 5 x 100 ml Reinstwasser.

Das Rohprodukt (LEWATIT K 2621⁻ NBu₄⁺) ließ man in einem mit Phosphorpentoxid gefüllten Exsikkator für mindestens 2 Tage trocknen. Man erhielt als Zwischenprodukt 45 g eines leicht bräunlichen Feststoffs.

8,0 g des Zwischenprodukts (LEWATIT K 2621⁻ ⁺NBu₄) ($1,08 \cdot 10^{-2}$ mol) wurden in einen 250 ml Einhalskolben zusammen mit 100 ml Methanol (HPLC Grade) gegeben. Unter Rühren wurden 2,25 g Kalium-3-sulfopropylacrylat ($9,69 \cdot 10^{-3}$ mol) zugefügt. Das Reaktionsgemisch rührte man anschließend für 16 h bei Raumtemperatur. Als nächstes wurde das Produkt abfiltriert und der Rückstand mit 5 x 20 ml Methanol (HPLC Grade) gewaschen. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen entfernte man unter Vakuum. Nach mehrstündigem Trocknen an einer Hochvakuumpumpe erhielt man 2,96 g ($6,80 \cdot 10^{-3}$ mol) eines leicht gelblichen, kleberartigen Feststoffs.

Ausbeute: 2,961 g (70,1%).

Analytik:



Elementaranalyse:

(C₂₂H₄₅NO₅S, M_r = 435,66).

Berechnet [%]: C: 60,65; H: 10,41; N: 3,22; O: 18,36; S: 7,36.

Gefunden [%]: C: 59,98; H: 10,67; N: 2,95; O: -; S: 7,04.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz):

6,36 (dd, 1H, 1a-H), 6,01 (dd, 1H, 2-H), 5,77 (dd, 1H, 1b-H), 4,24 (t, 2H, 4-H), 3,25 (t, 8H, 10-H), 2,86 (t, 2H, 6-H), 2,17 (m, 2H, 5-H), 1,62 (m, 8H, 9-H), 1,42 (m, 8H, 8-H), 0,96 (t, 12H, 7-H).

¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz):

167,2 (3-C), 130,8 (1-C), 127,1 (2-C), 64,6 (4-C), 58,2 (10-C), 48,7 (6-C), 26,4 (9-C), 22,5 (5-C), 21,3 (8-C), 14,0 (7-C).

Berechnete Molmasse:

M = 435,66 g/mol.

ESI(+)-MS-Auswertung:

m/z = 436 M.

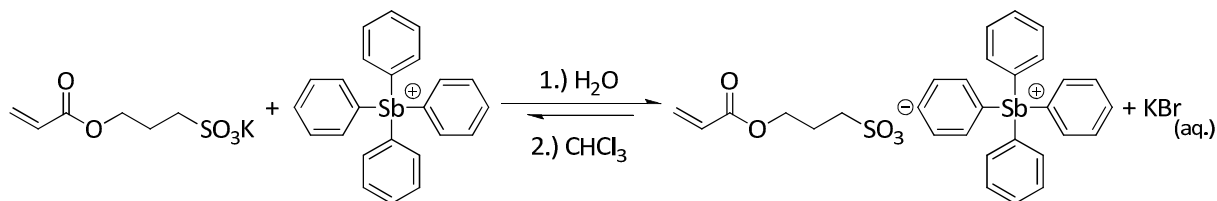
ATR-IR (Wellenzahl [cm⁻¹]):

Ausgewählte Banden: 2963, 2936, 2876, 1731, 1643, 1469, 1382, 1171, 1039, 884, 745, 606.

(ii) Ionenaustausch in Lösung

Ionische Monomere mit Tetraphenylstibonium-Kation als Gegenion wurden durch Ionenaustausch mit Kalium-sulfopropylacrylat bzw. Natrium-4-styrolsulfonat oder deren Tetrabutylammonium-Salzen in wässriger Lösung dargestellt.

Beispiel: Darstellung von Tetraphenylstibonium-3-sulfopropylacrylat

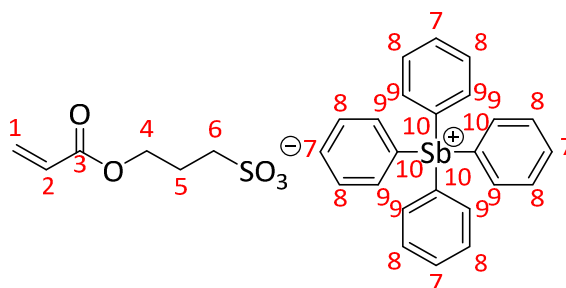


In einem ausgeheiztem 500 ml Einhalskolben mit Glasstopfen und Magnetrührstäbchen wurden in 200 ml Reinstwasser 0,800 g Kalium-sulfopropylacrylat ($3,46 \cdot 10^{-3}$ mol) und 1,76 g Tetrabutylstiboniumbromid ($3,46 \cdot 10^{-3}$ mol) und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann fügte man 50 ml Chloroform hinzu und ließ die Lösung für weitere 2 h rühren. Mit 5 x 50 ml Chloroform extrahierte man die Lösung. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde im Vakuum entfernt. Das Produkt ließ man in einem mit Phosphorpentoxid gefüllten Exsikkator für mindestens 2 Tage trocknen.

Mittels Elementaranalyse überprüfte man den Grad des Ionenaustausches. In der Regel wiederholte man den Ionenaustausch in wässriger Lösung mit jeweils entsprechend noch notwendiger Menge an Tetrabutylstiboniumbromid zweimal. Man erhielt 1,68 g eines weißen Feststoffs.

Ausbeute: 1,68 g (78,3%).

Analytik:



Elementaranalyse:

($C_{30}H_{29}O_5SSb$, $M_r = 623,37$).

Berechnet [%]: C: 57,80; H: 4,69; O: 12,83; S: 5,14; Sb: 19,53.

Gefunden [%]: 1.) C: 56,39; H: 5,08; S: 3,79.
2.) C: 57,02; H: 4,83; S: 4,54.
3.) C: 57,64; H: 4,73; S: 5,04.

1H NMR (CDCl₃, 300 MHz):

7,91-6,69 (m, 8H, 9-H), 7,43-7,63 (m, 12H, 7,8-H), 6,34 (dd, 1H, $^3J_{1a,1b} = 1,6$ Hz, $^3J_{1a,2} = 17,2$ Hz 1a-H), 6,04 (dd, 1H, $^3J_{2,1a} = 17,2$ Hz, $^3J_{2,1b} = 10,4$ Hz, 2-H), 5,81 (dd, 1H, $^3J_{1b,1a} = 1,6$ Hz, $^3J_{1b,2} = 10,4$ Hz, 1b-H), 3,90 (t, 2H, 4-H), 2,23 (t, 2H, 6-H), 1,79 (s breit, 2H, 5-H).

^{13}C NMR (CDCl₃, 75 MHz):

167,0 (3-C), 135,4 (9-C), 131,7-130,5 (7,10-C), 130,5-129,8 (1,8-C), 128,5 (2-C), 63,4 (4-C), 48,2 (6-C), 24,1 (5-C).

Berechnete Molmasse:

$M = 623,37$ g/mol.

EI(+)-MS-Auswertung:

$m/z = 623$ M.

ATR-IR (Wellenzahl [cm⁻¹]):

Ausgewählte Banden: 3145, 3054, 2989, 2962, 2927, 1718, 1632, 1574, 1478, 1432, 1408, 1296, 1183, 1150, 1067, 1033, 995, 731, 689.

6.5 Polymerisationen

6.5.1 Sequentielle RAFT-Polymerisation der thermoresponsiven ternären Blockcopolymere

(i) Synthese von hydrophilen sowie thermoresponsiven Makro-Kettenübertragungsagenzien (Makro-CTAs)

In **Tabelle 6.5.1** sind die Reaktionsbedingungen für die Homo- sowie der Blockcopolymersation von den verwendeten Acrylaten sowie *N,N'*-Diethylacrylamid zusammengefasst. Um den Polymerisationsgrad *DP* zu kontrollieren, wurde der Annahme eines bestimmten Umsatzes *U* die Konzentration $[RAFT]$ von CTA1 wie folgt berechnet:

$$[RAFT] = \frac{M_{\text{Monomer}} \cdot U \cdot [M]_0}{M_n} + M_{\text{RAFT}} \quad (6.2)$$

In einer typischen Versuchsanordnung gab man OEGA (10,0 g, $2,08 \cdot 10^{-2}$ mol), CTA1 (40,3 mg, $1,04 \cdot 10^{-4}$ mol), AIBN (3,40 mg, $2,00 \cdot 10^{-5}$ mol; RAFT/AIBN $\approx 5:1$) und 34,1 ml Benzol in einem 100 ml Einhalsrundkolben mit Gummi-Septum und Magnetrührstäbchen. Die Lösung wurde für 45 min mit N_2 gespült. Anschließend wurde der Kolben für 14 h im auf 70 °C vorgeheizten Ölbad unter ständigem Rühren erhitzt. Die Polymerisation wurde unmittelbar gestoppt, indem man das Gummi-Septum entfernte und damit Luftsauerstoff hinzufügte. Zusätzlich wurde der Einhalsrundkolben in einem Trockeneis/Aceton-Bad gekühlt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Isolieren konnte man das Polymer, indem man das Polymer in einer geringen Menge Benzol löste und anschließend die konz. Polymerlösung in *n*-Hexan fällte ($V(n\text{-Hexan})/V(\text{Benzol}) \approx 100:1$). *n*-Hexan wurde abdekantiert und anschließend ein neuer Fällprozess gestartet. Die Fällung wurde in der Regel viermal wiederholt. Um Lösungsmittelreste zu entfernen, wurde das Polymer in wässriger Lösung lyophilisiert. Man erhielt als Produkt ein leicht gelbliches Öl. Die Ausbeute betrug 9,21 g (91,7%).

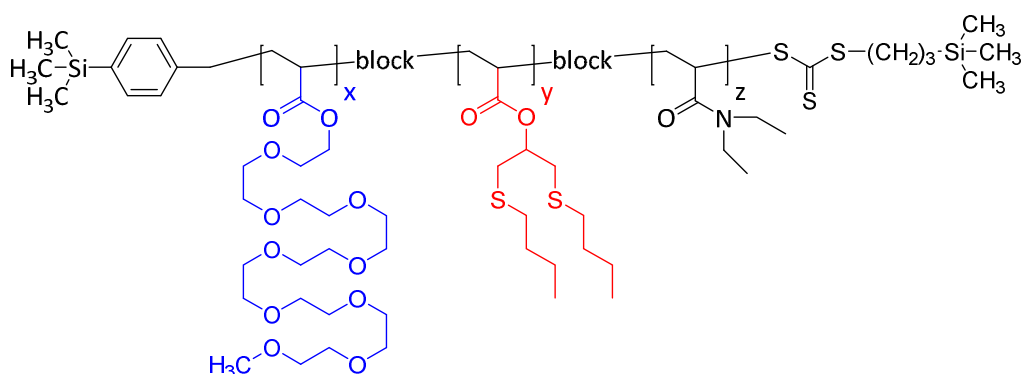
(ii) Synthese von hydrophoben Makro-Kettenübertragungsagenzien

In einer typischen Versuchsanordnung gab man BBTA (611,90 mg, $2,11 \cdot 10^{-3}$ mol), CTA1 (11,27 mg, $2,91 \cdot 10^{-5}$ mol), AIBN (0,97 mg, $5,92 \cdot 10^{-6}$ mol; RAFT/AIBN $\approx 5:1$) und 4,21 ml Benzol in einem 25-ml Einhalsrundkolben mit Gummi-Septum und Magnetrührstäbchen. Die Lösung wurde für 30 min mit N_2 gespült. Anschließend wurde der Kolben für 12 h in einem auf 70 °C vorgeheizten Ölbad unter ständigem Rühren erhitzt. Die Polymerisation wurde analog den hydrophilen Makro-CTAs gestoppt. Reste von Monomer entfernte man durch Fällung des Polymers in durch ein Eisbad gekühlten Methanol ($V(\text{Methanol})/V(\text{Benzol}) \approx 100:1$). Das Polymer wurde dann noch mehrmals mit kaltem Methanol gewaschen. Lösungsmittelreste konnten durch 2-tägiges Trocknen im Trockenschrank bei 40°C und verminderten Druck entfernt werden. Man erhielt als Produkt ein gelbliches, zähflüssiges Öl. Die Ausbeute betrug 521 mg (83,6%).

Tabelle 6.5.1: Polymerisationsbedingungen für die Synthese von Acrylat- und Acrylamid-basierten Homopolymeren; Polymerisationstemperatur $T_{\text{Polym}} = 70^\circ\text{C}$.

Typ	Polymer	Monomer [mmol]	CTA1 [mol · 10 ⁵]	AIBN [mol · 10 ⁵]	Lösungsmittel	Polym.-zeit [h]	R/Z f[%]	Ausbeute [%]
hydrophil	P(OEGA) ₁₂₀	20,83	10,39	2,00	34,10 ml Benzol	14	99	91,7
	P(MSEA) ₁₈₃	6,04	3,83	0,77	10,95 ml Benzol	10	96	78,2
hydrophob	P(BBTA) ₉₄	15,51	14,53	2,95	21,00 ml Benzol	12	94	83,6
	P(EHA) ₆₀	36,42	23,90	4,78	30,50 ml Benzol	6	100	79,4
thermo-responsiv	P(DEAm) ₂₀₃	23,59	18,87	3,77	47,18 ml Benzol	8	98	96,4

(iii) **Synthese von binären und ternären Blockcopolymeren**
 - Beispiel: P(OEGA)_x-*block*-P(BBTA)_y-*block*-P(DEAm)_z → **A1B1C**



In **Tabelle 6.5.2** sind die Polymerisations- und Aufarbeitungsbedingungen für die Synthese von ternären thermoresponsiven Blockcopolymeren und den dazugehörigen Diblock-Vorstufen dargestellt.

In einer typischen Versuchsanordnung gab man den Makro-CTA P(OEGA)₂₁₈ (5,00 g, $4,76 \cdot 10^{-5}$ mol), BBTA (2,15 g, $7,41 \cdot 10^{-3}$ mol), AIBN (2,61 mg, $1,59 \cdot 10^{-5}$ mol; RAFT/AIBN \approx 3:1) und 50,7 ml *N,N*-Dimethylacetamid in einem 100-ml Schlenkcolben mit Magnetrührstäbchen. Die Lösung wurde nach der „freeze-pump-thaw“-Methode in 4 Zyklen entgast. Anschließend wurde der Kolben für 12 h unter N₂ in einem auf 70 °C vorgeheizten Ölbad unter ständigem Rühren erhitzt. Die Polymerisation stoppte man, indem den Kolben öffnete und ihn in ein Trockeneis/Aceton-Bad legte. In diesem Fall konnten die Monomerreste durch mehrmalige Fällung in *n*-Hexan entfernt werden ($V(n\text{-Hexan})/V(\text{Benzol}) \approx 100:1$). Das Polymer wurde für 12 h am Hochvakuum getrocknet. Man erhielt als Produkt ein blass gelbliches, zähflüssiges Öl. Die Ausbeute betrug 6,55 g (90,4%).

Im letzten Polymerisationsschritt wurden P(OEGA)₂₁₈-P(BBTA)₆₂ (2,32 g, $1,89 \cdot 10^{-5}$ mol), DEAm ($6,45 \cdot 10^{-1}$ g, $5,07 \cdot 10^{-3}$ mol), AIBN (1,03 mg, $6,29 \cdot 10^{-6}$ mol; RAFT/AIBN \approx 3:1) und 26ml *N,N*-Dimethylacetamid zusammen in einem 100 ml Schlenkcolben mit Magnetrührstäbchen gegeben. Erneut wurde die Lösung nach der „freeze-pump-thaw“-Methode in 4 Zyklen entgast. Dann wurde der Kolben für 12 h unter N₂ in einem auf 70 °C vorgeheizten Ölbad unter ständigem Rühren erhitzt. Monomer- und kurzkettenige Polymerreste entfernte man, indem man die Polymerlösung 4 d in vorwiegend VE-Wasser dialysierte.

Dafür verwendete man eine Zellultrans Dialysiermembran (Roth, Deutschland) aus regenerierter Cellulose RG mit einem MWCO (Molecular Weight Cut Off)-Wert von ca. 15.000 Dalton. Am ersten Tag der Dialyse wurde noch in einem Wasser/Ethanol(V/V = 4:1)-Lösung dialysiert. Die folgenden Tage wurde ausschließlich VE-Wasser verwendet. Das Dialysebad erneuerte man alle 12 h. Zum Entfernen der Lösungsmittelreste wurde das Polymer in wässriger Lösung lyophilisiert. Man erhielt als Produkt einen weißen, leicht pastösen Feststoff. Die Ausbeute betrug 2,50 g (84,4%).

Die isolierten Blockcopolymeren wurden mittels $^1\text{H-NMR}$, Elementaranalyse, IR-Spektroskopie, DSC und Trübungsphotometrie in Reinstwasser analysiert.

Tabelle 6.5.2: Polymerisationsbedingungen für die Synthese von ternären, thermoresponsiven Blockcopolymeren sowie deren Diblock-Vorstufen (Modell-System 1); Polymerisationstemperatur $T_{\text{Polym}} = 70^\circ\text{C}$.

Mo- dell	Polymer	LC	Monomer [mmol]	Makro-CTA [mol·10 ⁵]	AIBN [mol· 10 ⁵]	Lösungs- mittel	t_{Polym} [h]	R/Z f[%]	Aus- beute [%]	Auf- arbeitung
1	P(OEGA) ₁₁₁ ⁻ P(BBTA) ₃₀	FS318	2,67	P(OEGA) ₁₁₁ 4,81(FS269)	0,96	18,27 ml Benzol	12	97	72,3	Fällung in <i>n</i> -Hexan
	P(OEGA) ₁₃₀ ⁻ P(DEAm) ₇₀	FS452	1,69	P(OEGA) ₁₃₀ 1,94(FS418)	0,65	11,55 ml DMAC a)	18	97	86,5	Dialyse 3 d; RG MWCO 14.000
	P(BBTA) ₉₄ ⁻ P(DEAm) ₅₃₅	FS440	7,06	P(BBTA) ₉₄ 1,27(FS425)	0,42	28,24 ml Benzol/DMAC = 1:1	12	90	85,3	Dialyse 3 d; RG MWCO 14.000
	P(OEGA) ₂₁₈ ⁻ P(BBTA) ₈₂ ⁻ P(DEAm) ₁₈₀	FS405	5,07	P(OEGA) ₂₁₈ ⁻ P(BBTA) ₆₂ 1,89(FS401)	0,63	26,00 ml DMAC	12	92	84,4	Dialyse 3 d; RG MWCO 14.000
	P(BBTA) ₅₄ ⁻ P(OEGA) ₂₅₀ ⁻ P(DEAm) ₁₅₀	FS463	1,48	P(BBTA) ₉₄ ⁻ P(OEGA) ₂₅₀ 0,89(FS451)	0,34	19,40 ml DMAC	16	85	82,1	Dialyse 3 d; RG MWCO 14.000
	P(OEGA) ₁₃₀ ⁻ P(DEAm) ₄₅ ⁻ P(BBTA) ₄₀	FS466	1,40	P(OEGA) ₁₃₀ ⁻ P(DEAm) ₄₅ 4,63(FS452)	1,57	19,10 ml DMAC	16	78	65,2	Fällung in <i>n</i> -Hexan

a) DMAC = *N,N*-Dimethylacetamid; LC = Labor-Code

Tabelle 6.5.3: Polymerisationsbedingungen für die Synthese von ternären, thermoresponsiven Blockcopolymeren sowie deren Diblock-Vorstufen (Modell-System 2); $T_{\text{Polym}} = 70^\circ\text{C}$.

Mo- dell	Polymer	LC	Monomer [mmol]	Makro-CTA [mol·10 ⁵]	AIBN [mol· 10 ⁵]	Lösungs- mittel	t_{Polym} [h]	R/Z f[%]	Aus- beute [%]	Auf- arbeitung
2	P(MSEA) ₁₈₃ ⁻ P(EHA) ₆₀	FS453	3,02	P(MSEA) ₁₈₃ 4,53(FS407)	1,51	12,90 ml DMAC	17	98	93,8	Fällung in <i>n</i> -Hexan
	P(MSEA) ₇₈ ⁻ P(DEAm) ₅₀	FS437	8,52	P(MSEA) ₇₈ 15,34(FS421)	3,83	58,3 ml DMAC	14	92	88,0	Dialyse 4 d; RG MWCO 14.000
	P(EHA) ₁₀₂ ⁻ P(DEAm) ₃₅₀	FS422	13,80	P(EHA) ₁₀₂ 3,57(FS164)	1,19	40,00 ml Benzol	5,5	94	76,4	Dialyse 4 d; RG MWCO 14.000
	P(MSEA) ₁₈₃ ⁻ P(EHA) ₅₂ ⁻ P(DEAm) ₁₂₀	FS415	7,41	P(MSEA) ₁₈₃ ⁻ P(EHA) ₅₂ 4,94(FS410)	1,65	66,4 ml DMAC	16	85	73,3	Dialyse 4 d; RG MWCO 14.000
	P(EHA) ₆₇ ⁻ P(MSEA) ₆₉ ⁻ P(DEAm) ₉₃	FS289	5,10	P(EHA) ₆₇ ⁻ P(MSEA) ₆₉ 5,10(FS286)	2,04	34,90 ml DMAC	13	84	81,8	Dialyse 3 d; RG MWCO 14.000
	P(EHA) ₂₅ ⁻ P(DEAm) ₂₂₉ ⁻ P(MSEA) ₂₅₀	FS454	7,28	P(EHA) ₂₅ ⁻ P(DEAm) ₂₂₉ 2,62(FS429)	0,87	50,90 ml DMAC	16	73	63,4	Dialyse 3 d; RG MWCO 14.000

LC = Labor-Code

6.5.2 Sequentielle RAFT-Polymerisation der ternären Block-Polyelektrolyte

(i) Synthese von Makro-Kettenübertragungsgenzien aus Styrol-Derivaten

Die Synthese von den permanent hydrophilen und hydrophoben Makro-Kettenübertragungsgenzien erfolgte analog zu der Synthese aus den entsprechenden Acrylat-Derivaten. Für die Synthese von Homo-Polyelektrolyten mit Tetrabutylammonium-Kation als Gegenion wurde so verfahren, dass man TBA-StS (1,47 g, $3,45 \cdot 10^{-3}$ mol), CTA1 (13,4 mg, $3,45 \cdot 10^{-5}$ mol), AIBN (2,27 mg, $1,38 \cdot 10^{-5}$ mol; RAFT/AIBN $\approx 2,5:1$) und 6,91 ml *N,N'*-Dimethylacetamid in einem 25-ml Schlenkkolben mit Gummi-Septum und Magnetrührstäbchen gab. Das Reaktionsgemisch deoxigenierte man, indem man 4 Entgasungszyklen nach der „freeze-pump-thaw“-Methode durchführte. Die Polymerisation startete, nachdem man den Schlenkkolben mit N₂ begaste und unter Rühren in einem vorher auf 70°C aufgeheizten Ölbad stellte. Nach 13 h wurde die Polymerisation gestoppt, indem man nach Zugabe von Luftsauerstoff den Kolben in ein Aceton/Trockeneisbad setzte. Die Reaktionslösung wurde am Hochvakuum zunächst eingengt. Monomerreste und Oligomere entfernte man durch viermal wiederholter Fällung in Aceton/EtOAc (V/V = 3:1). Das Produkt wurde anschließend für 5 h am Hochvakuum getrocknet. Man erhielt einen weißen, pastösen Feststoff als Produkt. Die Ausbeute betrug 1,38 g (93,3%).

(ii) Synthese von binären und ternären Blockcopolymeren mit P(TBA-SPA)-Blöcken

Die Synthese erfolgte analog der Synthese von thermoresponsiven Blockcopolymeren. In Tabellen 6.5.4 und 6.5.5 sind die Polymerisationsbedingungen für TBA-SPA- und TBA-StS-Systeme zusammengefasst.

Tabelle 6.5.4: Ionische Polyacrylate mit Tetrabutylammonium-Gegenion: Polymerisationsbedingungen für die Synthese von Homo-Polyelektrolyte, ternären Block-Polyelektrolyte sowie deren Ausgangsverbindungen; Polymerisationstemperatur $T_{\text{Polym}} = 70^\circ\text{C}$.

Polymer	LC	Monomer [mmol]	CTA1 bzw. Makro-CTA [mol · 10 ⁶]	AIBN [mol · 10 ⁶]	Lösungsmittel	Polym.-zeit [h]	R/Z <i>f</i> [%]	Ausbeute [%]	Aufarbeitung
P(TBA-SPA) ₅₆	FS233	11,25	172,46	57,48	22,50 ml Benzol	15	97	85,6	Fällung in Aceton/EtOAc V/V = 3:1
P(OEGA) ₁₇₆ ⁻ P(EHA) ₆₀	FS290	1,67	P(OEGA) ₁₇₆ 22,32 _(FS269)	4,46	10,95 ml Benzol	14	90	93,7	Fällung in <i>n</i> -Hexan
P(OEGA) ₂₁₈ ⁻ P(TBA-SPA) ₉₅	FS375	1,19	P(OEGA) ₂₁₈ 9,52 _(FS358)	3,81	8,14 ml DMAc	16	92	62,1	Fällung in Aceton/EtOAc V/V = 4:1
P(EHA) ₉₂ ⁻ P(TBA-SPA) ₁₈₀	FS403	23,88	P(EHA) ₉₂ 10,61 _(FS164)	3,54	81,70 ml DMAc	12	88	57,8	Fällung in Aceton/EtOAc V/V = 2:1
P(OEGA) ₁₇₆ ⁻ P(EHA) ₆₀ ⁻ P(TBA-SPA) ₉₀	FS448	1,08	P(OEGA) ₁₇₆ ⁻ P(EHA) ₆₀ ⁻ 9,59 _(FS290)	2,40	7,56 ml DMAc	16	92	73,9	Fällung in Aceton/EtOAc V/V = 3:1
P(EHA) ₆₀ ⁻ P(OEGA) ₁₂₀ ⁻ P(TBA-SPA) ₈₀	FS449	1,07	P(EHA) ₆₀ ⁻ P(OEGA) ₁₂₀ ⁻ 10,66 _(FS268)	2,66	7,29 ml DMAc	18	90	67,2	Fällung in Aceton/EtOAc V/V = 3:1

LC = Labor-Code

(iii) Ionenaustausch als Post-Polymerisationsmodifizierung

Ternäre und binäre, polyelektrolytische Blockcopolymeren mit TPP- oder TPS-Gegenion wurden durch Ionenaustausch aus ihren TBA-Derivaten hergestellt.

In einer typischen Versuchsanordnung gab man $P(\text{EHA})_{60}\text{-}P(\text{OEGA})_{120}\text{-}P(\text{TBA-SPA})_{115}$ (500mg, $4,20 \cdot 10^{-6}$ mol), 19,2ml einer wässrigen Tetraphenylphosphoniumchlorid-Stammlösung ($c = 25,1 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $5,17 \cdot 10^{-4}$ mol; $L_{\text{Sol}}\text{PPh}_4\text{Cl}$ in Wasser bei 25°C) = $3,30 \cdot 10^{-3}$ mol/L),^[5] 20 ml Reinstwasser und 40 ml Aceton zusammen in einen 250 ml Einhalsrundkolben mit Glasstopfen und Magnetrührstäbchen. Die Reaktionslösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Aceton entfernte man mit dem Rotationsverdampfer. Anschließend gab man 20 ml Chloroform dazu. Organische und wässrige Phasen wurden voneinander getrennt und die wässrige Phase mit 5 x 20 ml Chloroform gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt am Hochvakuum für mehrere Stunden getrocknet. Man erhielt als Produkt einen weißen Feststoff. Die Ausbeute betrug 492 mg (90,1%).

Tabelle 6.5.5: Ionische Polystyrole mit Tetrabutylammonium-Gegenion: Polymerisationsbedingungen für die Synthese von Homo-Polyelektrolyte, ternären Block-Polyelektrolyte sowie deren Ausgangsverbindungen; Polymerisationstemperatur $T_{\text{Polym}} = 70^\circ\text{C}$.

Polymer	LC	Monomer [mmol]	CTA1 bzw. Makro-CTA [mol · 10 ⁶]	AIBN [mol · 10 ⁶]	Lösungsmittel	Polym.-zeit [h]	R/Z f [%]	Ausbeute [%]	Aufarbeitung
$P(\text{VBTEO})_{101}$	FS433	9,27	62,56	18,95	9,27 ml Benzol	12	99	94,2	Fällung in <i>n</i> -Hexan
$P(\text{PMSt})_{48}$	FS299	12,44	155,48	38,87	10,63 ml Benzol	15	88	92,5	Fällung in Methanol (~ 5°C)
$P(\text{TBA-StS})_{60}$	FS301	3,45	34,33	13,81	6,91 ml DMAc	13	99	75,3	Fällung in Aceton/EtOAc V/V = 3:1
$P(\text{PMSt})_{60}^-$ $P(\text{VBTEO})_{240}$	FS458	29,92	$P(\text{PMSt})_{60}$ 87,26(FS387)	43,63	29,90 ml Benzol	14,5	79	96,3	Fällung in <i>n</i> -Hexan
$P(\text{VBTEO})_{92}^-$ $P(\text{TBA-StS})_{64}$	FS462	0,91	$P(\text{VBTEO})_{92}$ 14,09(FS399)	5,64	3,62 ml DMAc	10	94	90,0	Fällung in Aceton/EtOAc V/V = 4:1
$P(\text{PMSt})_{48}^-$ $P(\text{TBA-StS})_{150}$	FS406	40,02	$P(\text{PMSt})_{48}$ 160,08(FS402)	64,03	41,60 ml DMAc	14,5	88	61,9	Fällung in Aceton/EtOAc V/V = 2:1
$P(\text{VBTEO})_{198}^-$ $P(\text{PMSt})_{28}^-$ $P(\text{TBA-StS})_{60}$	FS464	98,21	$P(\text{TBA-StS})_{60}^-$ $P(\text{PMSt})_{28}$ 32,74 (FS359)	10,91	19,80 ml DMAc	16,5	90	72,4	Fällung in Aceton/EtOAc V/V = 4:1
$P(\text{PMSt})_{48}^-$ $P(\text{VBTEO})_{196}^-$ $P(\text{TBA-StS})_{35}$	FS436	0,48	$P(\text{PMSt})_{48}^-$ $P(\text{VBTEO})_{196}$ 4,53(FS432)	1,81	1,92 ml DMAc	14	85	87,1	Fällung in Aceton/EtOAc V/V = 4:1

Für die TPS-Derivate wurde dementsprechend auch ein Tetraphenylstibonium-Lösung ($c = 17,34 \cdot 10^{-3}$ mol/L; $L_{\text{Sol}}(\text{SbPh}_4\text{Br}$ in Wasser bei 25°C) = $3,30 \cdot 10^{-3}$ mol/L)^[5] verwendet. Die isolierten Blockcopolymeren wurden mittels $^1\text{H-NMR}$, Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und DSC analysiert; LC = Labor-Code.

Tabelle 6.5.6: Ionische Polyacrylate mit Tetraphenylphosphonium- und Tetraphenylstibonium-Gegenion: Reaktionsbedingungen für die Synthese (\rightarrow Austausch der Anionen) von Homo-Polyelektrolyte, ternären Block-Polyelektrolyte und deren Ausgangsverbindungen; $T_{\text{Polym}} = 70^\circ\text{C}$.

Polymer	LC	Salz / Monomer [mol·10 ⁵]	Makro-CTA / Polymer [mol·10 ⁶]	AIBN [mol·10 ⁶]	Lösungsmittel	T_{Reak} [h]	R/Z f [%]	Ausbeute [%]	Typ _{Polym.}	Aufarbeitung
P(TPP-SPA) ₅₆	FS497	62,06	P(TBA-SPA) ₅₆ 10,34	-	~ 100 ml H ₂ O _{reinst.} /Aceton V/V=1:1	24	78	98,9	PPM ^{a)}	Extraktion in Chloroform
P(TPS-SPA) ₅₆	FS469	74,05	P(TBA-SPA) ₅₆ 12,34	-	~ 100 ml H ₂ O _{reinst.} /Aceton V/V=1:1	24	75	97,9	PPM	Extraktion in Chloroform
P(OEGA) ₁₇₆ ⁻ P(EHA) ₆₀	FS290	1,67	P(OEGA) ₁₇₆ 22,32 _(FS269)	4,46	10,95 ml Benzol	14	99	93,7	BCoP ^{b)}	Fällung in <i>n</i> -Hexan
P(OEGA) ₂₁₈ ⁻ P(TPP-SPA) ₁₂₅	FS489	67,50	P(OEGA) ₂₁₈ ⁻ P(TBA-SPA) ₁₂₅ 5,00	-	~ 100 ml H ₂ O _{reinst.} /Aceton V/V=1:1	24	75	99,1	PPM	Extraktion in Chloroform
P(EHA) ₁₀₂ ⁻ P(TPP-SPA) ₂₅₀	FS492	184,42	P(EHA) ₁₀₂ ⁻ P(TBA-SPA) ₂₅₀ 6,83 _(FS461)	-	~ 80 ml H ₂ O _{reinst.} /Aceton V/V=1:1	24	72	98,6	PPM	Extraktion in Chloroform
P(OEGA) ₁₃₀ ⁻ P(TPS-SPA) ₂₀	FS493	16,46	P(OEGA) ₁₃₀ ⁻ P(TBA-SPA) ₂₀ 7,62 _(FS483)	-	~ 100 ml H ₂ O _{reinst.} /Aceton V/V=1:1	24	63	98,1	PPM via IE	Fällung in <i>n</i> -Hexan
P(EHA) ₁₀₂ ⁻ P(TPS-SPA) ₂₅₀	FS487	33,31	P(EHA) ₁₀₂ ⁻ P(TBA-SPA) ₂₅₀ 1,23	-	~ 80 ml H ₂ O _{reinst.} /Aceton V/V=1:1	24	65	99,1	PPM	Fällung in <i>n</i> -Hexan
P(OEGA) ₁₇₆ ⁻ P(EHA) ₆₀ ⁻ P(TPP-SPA) ₉₀	FS455	123,56	P(OEGA) ₁₇₆ ⁻ P(EHA) ₆₀ ⁻ 10,98 _(FS290)	5,52	16,90 ml DMAc	18	43	73,3	BCoP	Fällung in Toluol
P(EHA) ₆₀ ⁻ P(OEGA) ₁₂₀ ⁻ P(TPP-SPA) ₁₁₅	FS496	51,68	P(EHA) ₆₀ ⁻ P(OEGA) ₁₂₀ ⁻ P(TBA-SPA) ₁₁₅ 4,20 _(FS449)	-	~ 80 ml H ₂ O _{reinst.} /Aceton V/V=1:1	24	25	90,1	PPM	Extraktion in Chloroform
P(OEGA) ₁₇₆ ⁻ P(EHA) ₆₀ ⁻ P(TPS-SPA) ₉₀	FS481	33,30	P(OEGA) ₁₇₆ ⁻ P(EHA) ₆₀ ⁻ P(TBA-SPA) ₉₀ 3,29 _(FS448)	-	~ 100 ml H ₂ O _{reinst.} /Aceton V/V=1:1	24	n.n.	92,2	PPM	Extraktion in Chloroform
P(EHA) ₆₀ ⁻ P(OEGA) ₁₂₀ ⁻ P(TPS-SPA) ₁₁₅	FS482	52,12	P(EHA) ₆₀ ⁻ P(OEGA) ₁₂₀ ⁻ P(TBA-SPA) ₁₁₅ 4,20 _(FS449)	-	~ 100 ml H ₂ O _{reinst.} /Aceton V/V=1:1	24	n.n.	89,8	PPM	Extraktion in Chloroform

a) PPM = Post-Polymerisationsmodifizierung per Ionenaustausch ; b) BCoP = Blockcopolymerisation; LC = Labor-Code; n.n. = R/Z-Verhältnis nicht bestimmbar.

Tabelle 6.5.7: Ionische Polystyrole mit Tetraphenylphosphonium- und Tetraphenylstibonium-Gegenion: Reaktionsbedingungen für die Synthese (\rightarrow Austausch der Anionen) von Homo-Polyelektrolyte, ternären Block-Polyelektrolyte und deren Ausgangsverbindungen; $T_{\text{Polym}} = 70^\circ\text{C}$.

Polymer	LC	Salz / Monomer [mol·10 ⁵]	Makro-CTA / Polymer [mol·10 ⁶]	AIBN [mol·10 ⁶]	Lösungsmittel	t_{Polym} [h]	R/Z f[%]	Ausbeute [%]	Typ _{Polym.}	Aufarbeitung
P(TPP-StS) ₈₅	FS495	125,29	P(TBA-SPA) ₈₅ 13,67 _(FS476)	-	~ 100 ml H ₂ O _{reinst.} /Aceton V/V=1:1	24	77	88,8	PPM	Extraktion in Chloroform
P(TPS-StS) ₈₅	FS491	63,76	P(TBA-SPA) ₈₅ 6,95 _(FS476)	-	~ 80 ml H ₂ O _{reinst.} /Aceton V/V=1:1	24	71	93,3	PPM	Extraktion in Chloroform
P(PMSt) ₆₀ ⁻ P(VBTEO) ₂₄₀	FS458	29,92	P(PMSt) ₆₀ 87,26 _(FS387)	43,63	29,90 ml Benzol	14,5	90	96,3	BCoP	Fällung in <i>n</i> -Hexan
P(VBTEO) ₉₂ ⁻ P(TPP-StS) ₆₄	FS462	73,72	P(VBTEO) ₉₂ ⁻ P(TBA-StS) ₆₄ 10,67 _(FS399)	-	~ 80 ml H ₂ O _{reinst.} /Aceton V/V=1:1	24	45	83,3	PPM	Extraktion in Chloroform
P(PMSt) ₄₈ ⁻ P(TPP-StS) ₁₅₀	FS475	134,62	P(PMSt) ₄₈ ⁻ P(TBA-StS) ₁₅₀ 8,31 _(FS459)	-	~ 120 ml H ₂ O _{reinst.} /Aceton V/V=1:1	24	52	85,2	PPM	Extraktion in Chloroform
P(VBTEO) ₁₀₁ ⁻ P(TPS-StS) ₂₁	FS471	21,93	P(VBTEO) ₁₀₁ ⁻ P(TBA-StS) ₂₁ 9,67 _(FS442)	-	~ 60 ml H ₂ O _{reinst.} /Aceton V/V=1:1	24	51	83,7	PPM	Extraktion in Chloroform
P(PMSt) ₃₀ ⁻ P(TPS-StS) ₆₀	FS477	113,67	P(PMSt) ₃₀ ⁻ P(TBA-StS) ₆₀ 17,54 _(FS309)	-	~ 150 ml H ₂ O _{reinst.} /Aceton V/V=1:1	24	49	78,2	PPM	Extraktion in Chloroform
P(VBTEO) ₁₉₈ ⁻ P(PMSt) ₂₈ ⁻ P(TPP-StS) ₆₀	FS474	21,70	P(VBTEO) ₁₉₈ ⁻ P(PMSt) ₂₈ ⁻ P(TBA-StS) ₆₀ 3,35 _(FS464)	-	~ 80 ml H ₂ O _{reinst.} /Aceton V/V=1:1	24	12	78,8	PPM	Extraktion in Chloroform
P(PMSt) ₄₈ ⁻ P(VBTEO) ₁₉₆ ⁻ P(TPP-StS) ₃₅	FS468	14,06	P(PMSt) ₄₈ ⁻ P(VBTEO) ₁₉₆ ⁻ P(TBA-StS) ₃₅ 3,72 _(FS436)	-	~ 40 ml H ₂ O _{reinst.} /Aceton V/V=1:1	24	n.n.	75,4	PPM	Extraktion in Chloroform
P(VBTEO) ₁₉₈ ⁻ P(PMSt) ₂₈ ⁻ P(TPS-StS) ₆₀	FS473	23,22	P(VBTEO) ₁₉₈ ⁻ P(PMSt) ₂₈ ⁻ P(TBA-StS) ₆₀ 3,58 _(FS464)	-	~ 40 ml H ₂ O _{reinst.} /Aceton V/V=1:1	24	n.n.	85,9	PPM	Extraktion in Chloroform
P(PMSt) ₄₈ ⁻ P(VBTEO) ₁₉₆ ⁻ P(TPS-StS) ₃₅	FS467	13,48	P(PMSt) ₄₈ ⁻ P(VBTEO) ₁₉₆ ⁻ P(TBA-StS) ₃₅ 3,56 _(FS436)	-	~ 40 ml H ₂ O _{reinst.} /Aceton V/V=1:1	24	n.n.	80,9	PPM	Extraktion in Chloroform

LC = Labor-Code; n.n. = R/Z-Verhältnis nicht bestimmbar.

6.6 Präparationen mizellarer und kolloidaler Lösungen

(i) Herstellung der kolloidalen Polymerlösungen

Für die Herstellung von sämtlichen mizellaren und kolloidalen Lösungen wurde Reinstwasser (Milli-Q® Referenz-System; Gehalt an Ionen (Widerstand): 18,2 MΩ·cm; Gehalt an organischen Kohlenstoff (TOC): 10 ppb; Merck, Darmstadt, Deutschland) verwendet. Die Standardkonzentration der Polymere für die Solubilisierungsexperimente war 1,0 g/L. Für die Trübungsmessungen wurden Konzentrationen von 2,0 – 5,0 g/L gewählt. Abhängig vom Längenverhältnis vom hydrophilen zum permanent hydrophoben Polymer-Block wurden verschiedene Methoden für die Präparation verwendet, um Fällung und Sedimentation zu vermeiden.

Methode M: das Polymer wurde direkt in Wasser gelöst. Die Polymerlösung wurde für 2 h auf einem Wippschüttler mit Schüttelplatte zwecks Homogenisierung geschüttelt.

Methode N: ein Zusatzlösungsmittel wie Aceton oder Methanol (~ 20,0 Vol.%) wurde dazugegeben. Diese leicht flüchtigen Lösungsmittel entfernte man, indem die Proben mit einem geringen N₂-Strom unter ständigem Rühren über ca. 8 h gespült wurden. Es wurden die Proben mindestens so lange mit N₂ gespült, bis anhand von Einwaagen der Probengefäße man annehmen konnte, dass sämtliche organische Lösungsmittelreste entfernt wurden. Der dabei entstehende zusätzliche Verlust an Reinstwasser konnte nachträglich korrigiert werden. Zur Homogenisierung wurde die Probe anschließend für 2 h auf einer Schüttelplatte horizontal geschüttelt.

Methode O: es wurde eine 0,2 wt-% Lösung des Polymers hergestellt, indem man 18,4 mg Polymer in 10 ml DMF_(trocken) (ρ = 0,95 g/ml (20°C)) löste und die Lösung für 2h bei Raumtemperatur rührte. Zu der Polymerlösung wurde unter ständigem Rühren mit Hilfe einer Spritzenpumpe (kdsscientific, Wertheim, Deutschland) (Durchflussintervall: 1,00 ml/h) 2,42 ml Reinstwasser (entspricht 25,0 wt-% der Ausgangslösung) dazugegeben. Um DMF zu entfernen, dialysierte man die Lösung in Dialysemembranen aus RG (MWCO = 4.500 – 15.000 Dalton) gegen Reinstwasser für 4 d. Die Polymerlösung wurde anschließend mit Reinstwasser aufgefüllt, um eine 0,1 wt-% Polymerlösung herzustellen.^[8-10]

Vor den Trübungsmessungen und den Messungen an dem DLS- und UV/vis-Messgerät sowie den Fluoreszenz-Spektralfluorimeter wurden die Polymerlösungen mindestens einmal durch einen Spritzenfilteraufsatz aus regenerierter Cellulose (Porengröße: 0,45 µm) filtriert.

Tabelle 6.5.8: Methoden zur Präparation von Mizellaren und kolloidalen Lösungen.

Polymertyp	Methode	Zusatzlösungsmittel
Ternäre thermoresponsive Blockcopolymerer (Modell-System 1); $\frac{P_{L,hydrophil}}{P_{L,hydrophob}} \geq 2$	M	-
Ternäre thermoresponsive Blockcopolymerer (Modell-System 2); $\frac{P_{L,hydrophil}}{P_{L,hydrophob}} \geq 2$	M	-
Acrylat-basierte ternäre Block-Polyelektrolyte (Modell-System 3); $\frac{P_{L,hydrophil}}{P_{L,hydrophob}} \geq 2$	M	-
Hydrophilen Homopolymere (Modell-System 1-3)	M	-
(Homo)-Polyelektrolyte (Modell-System 3)	M	-
Binäre thermoresponsive Blockcopolymerer (Modell-System 1); $\frac{P_{L,hydrophil}}{P_{L,hydrophob}} < 2$	N	Aceton (UVASOL®)
Binäre thermoresponsive Blockcopolymerer (Modell-System 2); $\frac{P_{L,hydrophil}}{P_{L,hydrophob}} < 2$	N	Aceton (UVASOL®)
Acrylat-basierte binäre Block-Polyelektrolyte (Modell-System 3); $\frac{P_{L,hydrophil}}{P_{L,hydrophob}} > 2$	N	Methanol (UVASOL®)
Modell-System 4	O	Dimethylformamid

(ii) Herstellung von Polymer-Farbstoff-Lösungen**Fall 1 : (→Solubilisierungskapazität Ω)**

Zu der 0,1 wt% wässrigen Polymerlösung wurden theoretisch bis zu 0,01 wt% Farbstofflösung hinzugegeben. Als erstes stellte man eine Stammlösung ($c = 0,03$ wt%) eines Fluoreszenzfarbstoffs in Aceton (UVASOL®) her. Dann gab man 1,00 ml der Farbstofflösung in ein Probegläschen aus Braunglas mit Schraubdeckelverschluss aus PTFE. Das Aceton entfernte man vorsichtig (40°C, 450 mbar) am Rotationsverdampfer (Dauer ≈ 3 h). Der Farbstoff befand sich nun als dünner Film auf der Innenwand des Probegläschens. Pro Solubilisierungsansatz wurden 3 Proben zur besseren Vergleichbarkeit angesetzt. In das jeweilige Probegläschen gab man nun 3 ml der wässrigen 0,10 wt% Polymerlösung. Bei Solubilisierungsexperimenten bei 25°C wurden nun die Proben für ca. 48 h auf eine Schüttelplatte mit integriertem Heizblock horizontal agitiert und für 6 h stehen gelassen. Bevor die Polymer-Farbstoff-Lösungen analysiert wurden, filtrierte man durch Spritzenfilter aus regenerierter Cellulose (Porengröße: 0,45 μm), um übergroße Aggregate aus der Lösungen zu entfernen. Für die Solubilisierungsexperimente bei 65°C wurden die mit Farbstoff beschichteten Probegläschen (im Heizblock) und die Polymerlösungen (Trockenschrank) separat für 2 h auf 65°C erhitzt und dann auf der Schüttelplatte in den Proben-Küvetten zusammengefügt. Alle Probe-Küvetten wurden vor der Agitation auf der Schüttelplatte der vorsichtig für 2 min mit Argon gespült (siehe **Abbildung 6.4**).

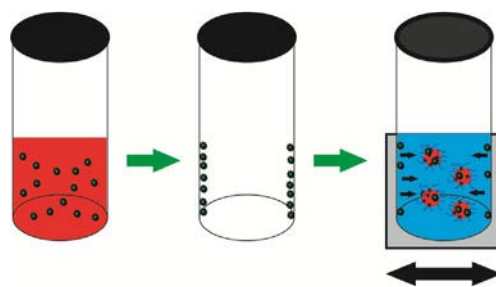


Abbildung 6.4: Schema der Solubilisierung eines hydrophoben Solubilisats in mizellarer Lösung nach der 1. Methode. Links: (●●●) Lösung in Aceton (UVASOL®), (●●●●) Solubilisat; Mitte: Filmbildung an der Glaswand nach Entfernen von Aceton; Rechts: Solubilisierung in Polymerlösung, Sphärische Mizellen und Lösung:(●●●●) hydrophober Block; (●●●●) polarer hydrophober Block; (●●●●) hydrophiler Block (Korona), (●●●●) Wasser; (●●●●) Solubilisat.

Fall 2 : (→ selektive Solubilisierung)

Man stellte zunächst von den Farbstoffen wässrige Stammlösungen ($c(\text{Farbstoff}) = 5,00 \cdot 10^{-7}$ mol/L bzw. $5,00 \cdot 10^{-6}$ mol/L; Richtwert orientiert sich an Löslichkeit von Pyren in Wasser (25°C) = 0,135 mg/L $\rightarrow c(\text{Pyren}) = 6,67 \cdot 10^{-7}$ mol/L) her, indem man analog Methode N jedoch lediglich 5 V% Aceton (UVASOL®) verwendete. 2,70 ml einer Farbstoffstammlösung wurde zusammen mit 0,30 ml einer 1,0 wt% Polymerlösung in ein Probegläschen gegeben und mit einem Schraubdeckel (PTFE) verschlossen. Die Proben (3 pro Solubilisierungsansatz) wurden für 48 h auf einer Schüttelplatte mit integrierten Heizblock agitiert und dann für 6 h stehen gelassen. Das weitere temperaturabhängige Vorgehen entsprach dem Fall 1 (siehe **Abbildung 6.5**).

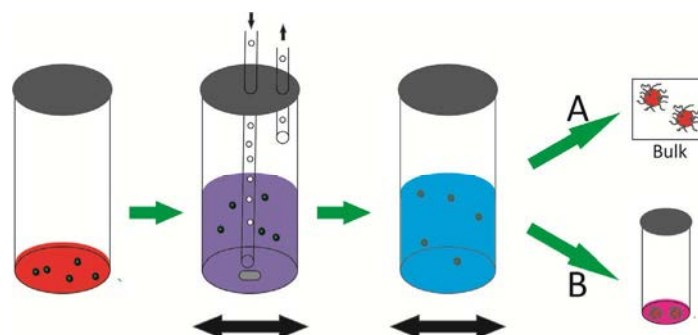


Abbildung 6.5: Schema der Solubilisierung eines hydrophoben Solubilisats in mizellarer Lösung nach der 2. Methode. Links: Lösung in Aceton (UVASOL[®]); Mitte Links: Einleitung von Stickstoff um Aceton zu entfernen; Mitte Rechts: wässrige Stammlösung des Farbstoffs; Rechts: Präparation der Polymerlösung und Solubilisierung des Fluorophors nach Methoden **M** oder **N**.

(iii) Löslichkeitsexperimente

Die Löslichkeit von Monomeren und Homopolymeren in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität wurde überprüft. In einer typischen Versuchsanordnung gab man 8,00 mg eines Monomers oder Homopolymers in ein Eppendorfgefäß (Eppendorf, Hamburg, Deutschland) und fügte 1,60 g eines Lösungsmittels hinzu. Das Eppendorfgefäß wurde für 12 h geschüttelt und anschließend für 12 h stehen gelassen. Mit bloßem Auge überprüfte man, ob eine klare oder trübe Lösung bzw. eine Dispersion erhalten wurde. Bei trüben Lösungen sowie Dispersionen wurde die Lösung für 10 min zentrifugiert, um zu überprüfen, ob ein Niederschlag zurückbleibt.

Als Lösungsmittel wurden verwendet: *n*-Hexan, Diethylether, Tetrachlorethen, Toluol, Benzol, Dichlormethan, Chloroform, Aceton, Dioxan, THF, Methyl-*tert*.-butylether, Dimethylsulfoxid (DMSO), Acetonitril, Pyridin, Ethanol, Methanol, dest. Wasser und *N,N'*-Diethylacetamid.

6.7 Referenzen

1. Williams, D., Bradley, G., Lawton, M. *J. Org. Chem.* 2010, Bd. 75, 24, S. 8351-8354.
2. Gottlieb, H.E. *J. Org. Chem.* 1997, Bd. 62, S. 7512-7515.
3. Povencher, S.W. *Com. Phys. Commun.* 1982, Bd. 27, 3, S. 229-242.
4. Danino, D. *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* 2012, Bd. 17, S. 316-329.
5. Dambowsky, I. *Darstellung und Anwendung von Trimethylsilyl-markierter RAFT-Agenzien*. Diplomarbeit, Universität Potsdam, Dez. 2008.
6. Hennaux, P., Laschewsky, A. *Colloid Polym. Sci.* 2003, Bd. 281, S. 807-814.
7. Zhao, B., Li, D., Hua, F., Green, D.R. *Macromolecules.* 2005, Bd. 38, S. 9509-9517.
8. Muhuri, P.K., Ghosh, S.K., Hazra, D.K. *J. Chem. Eng. Data.* 1993, Bd. 38, S. 242-244.
9. Zhang, L.F., Yu, A., Eisenberg, A. *Science.* 1996, Bd. 272, S. 1777.
10. Tuzar, Z., Kratochvil, P. Micelles of block and graft copolymer in solution. [Buchverf.] Matjevic, E. *Surface and colloid science*. New York: Plenum, 1993, Bd. 13.

Eidesstattliche Erklärung

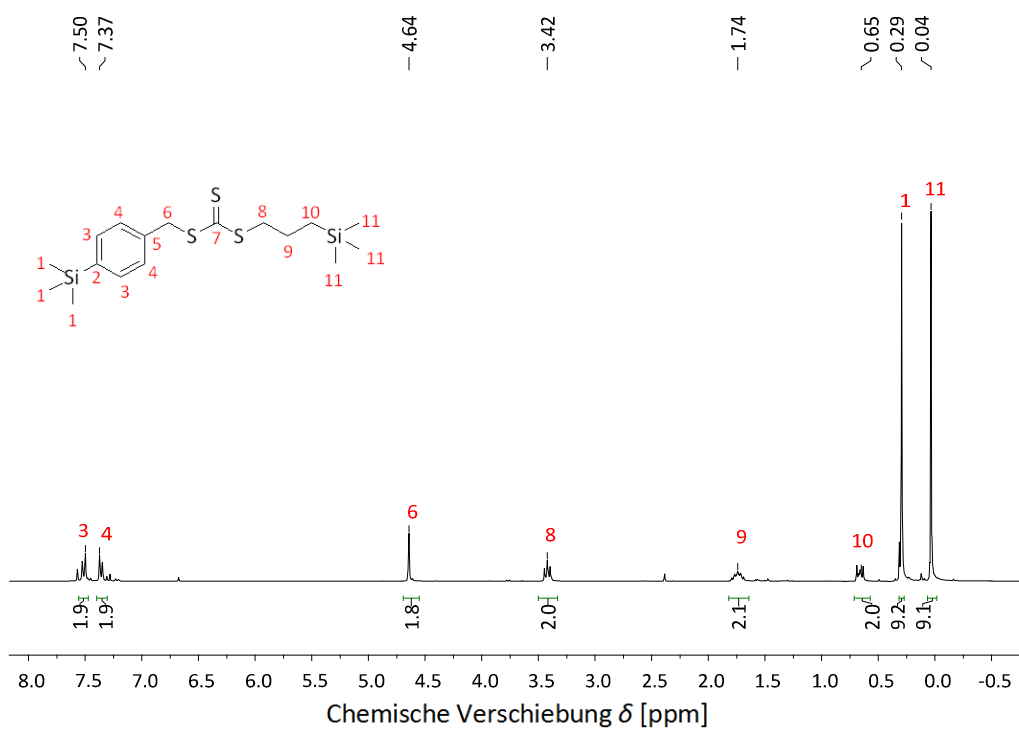
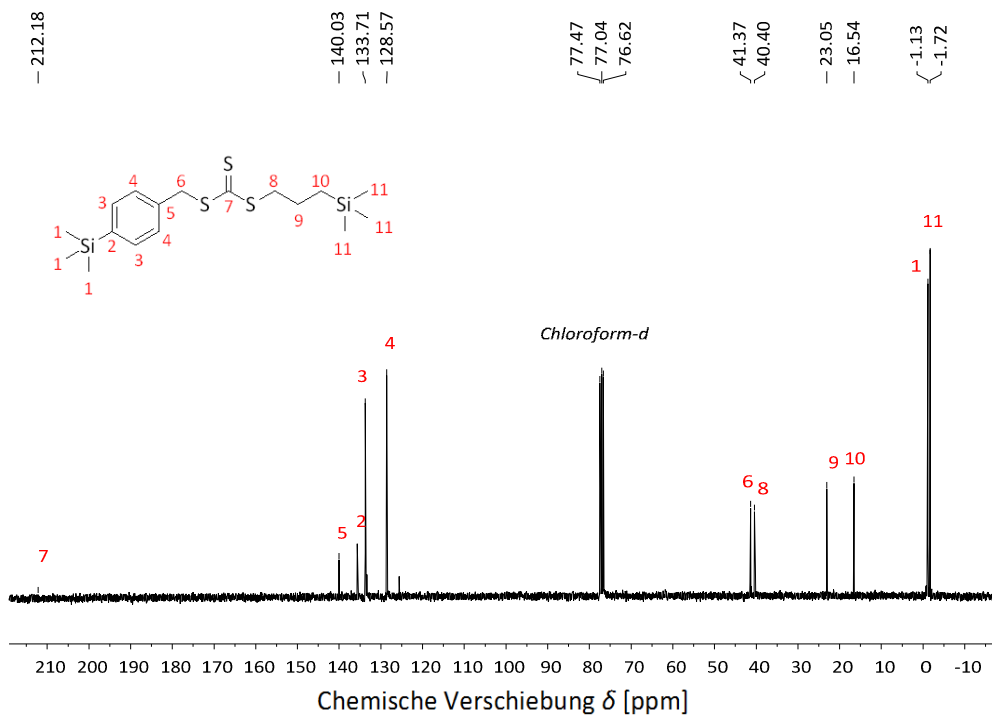
Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Weder diese noch eine andere Arbeit wurde von mir an einer anderen Universität oder Hochschule zum Zwecke der Einleitung eines Promotionsverfahrens vorgelegt.

Potsdam, den

Frank Stahlhut

Anhang 2: ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

(i) NMR-Spektren der verwendeten Monomere und CTA1

Abbildung A-2.1.1: ^1H -NMR-Spektrum von CTA1 in Chloroform-*d*.Abbildung A-2.1.2: ^{13}C -NMR-Spektrum von CTA1 in Chloroform-*d*.

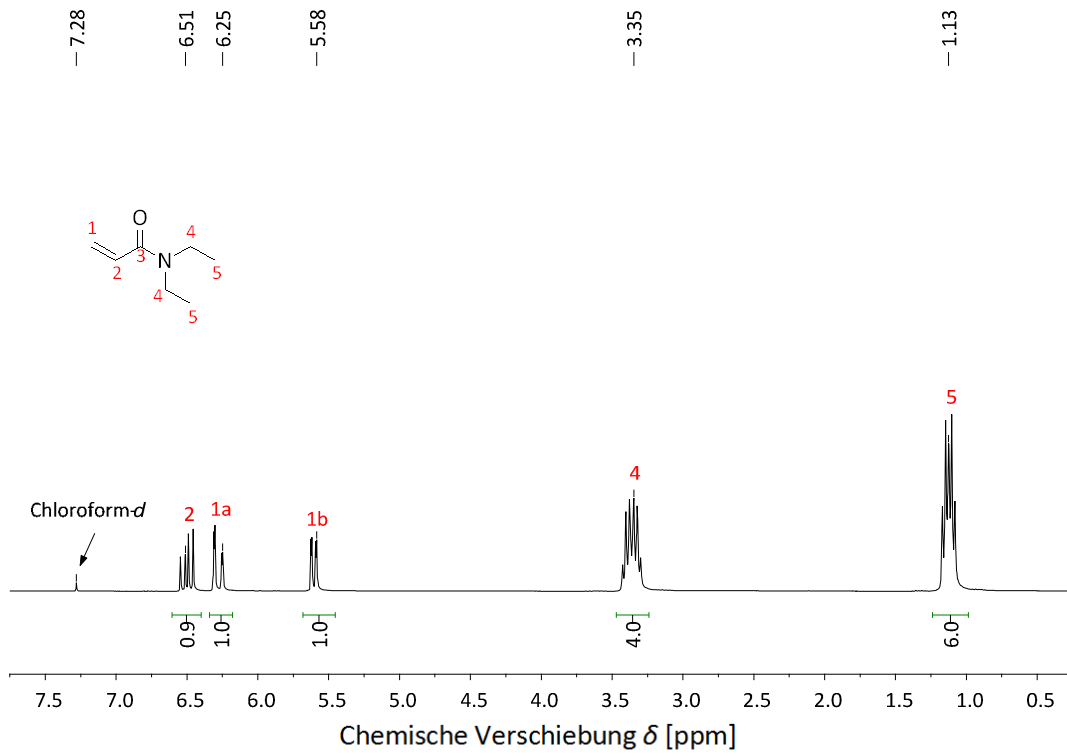


Abbildung A-2.1.3: ¹H-NMR-Spektrum von DEAm in Chloroform-d.

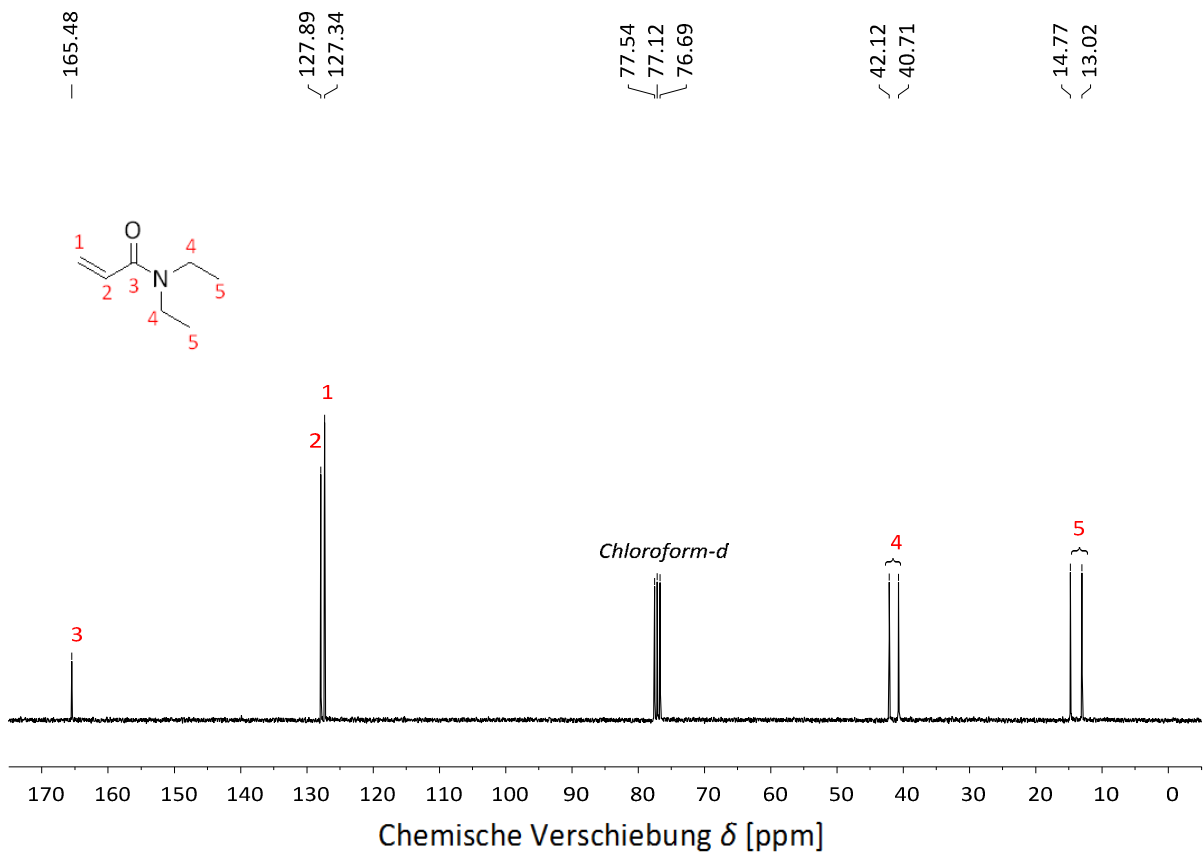
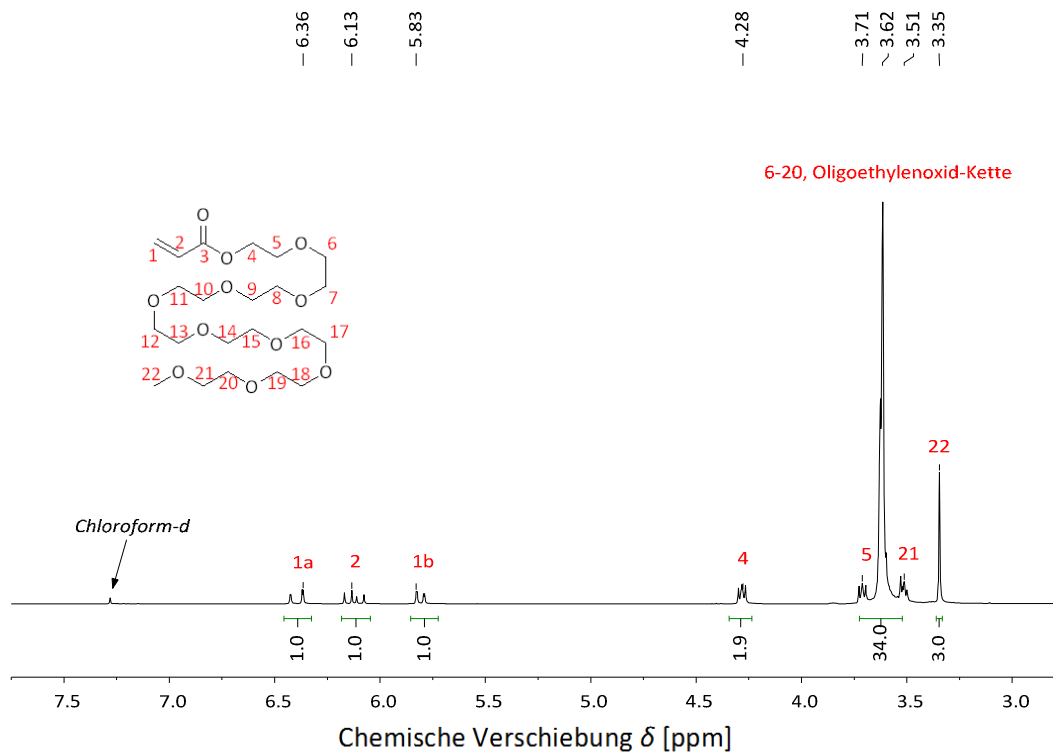
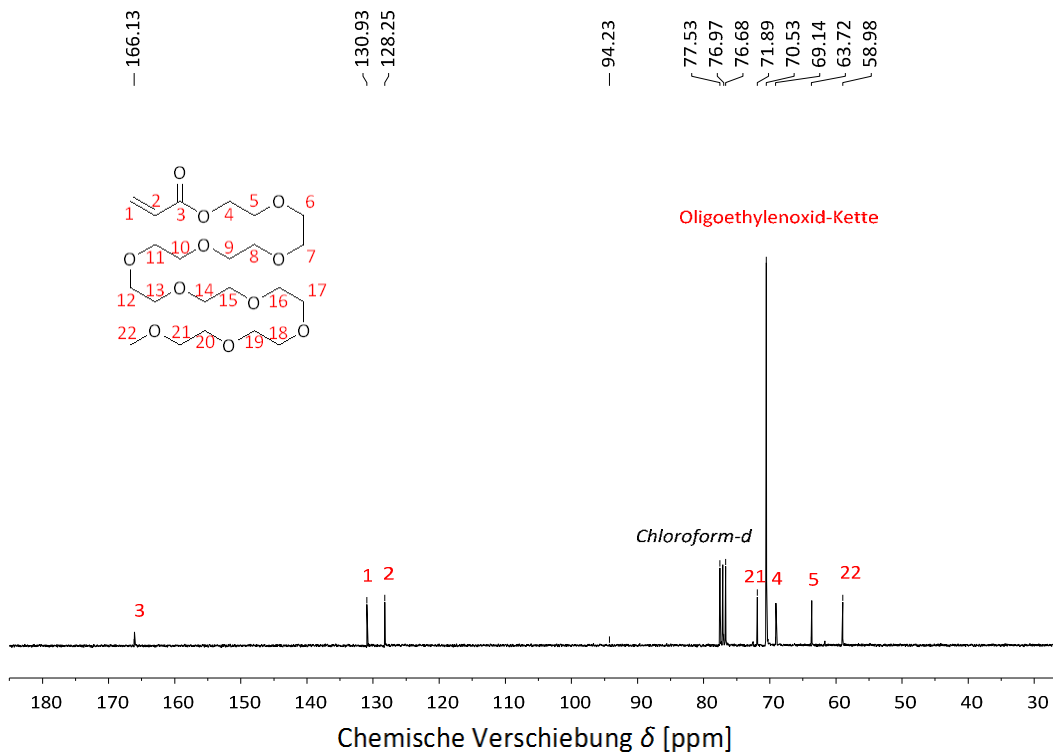
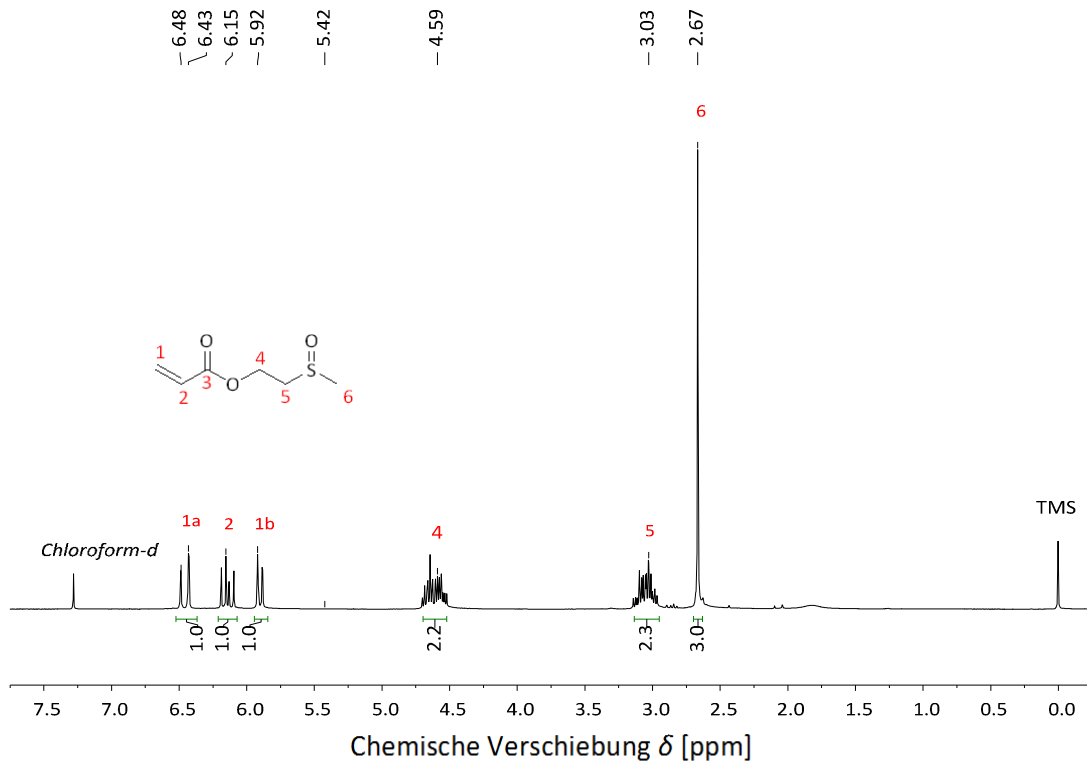
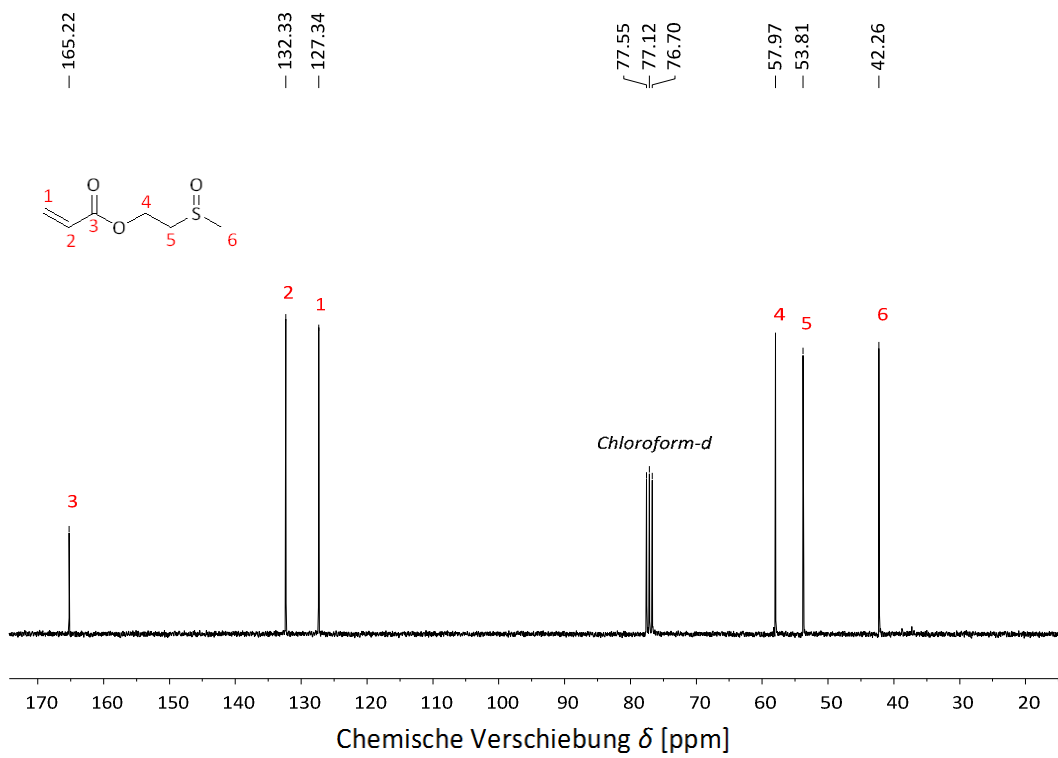
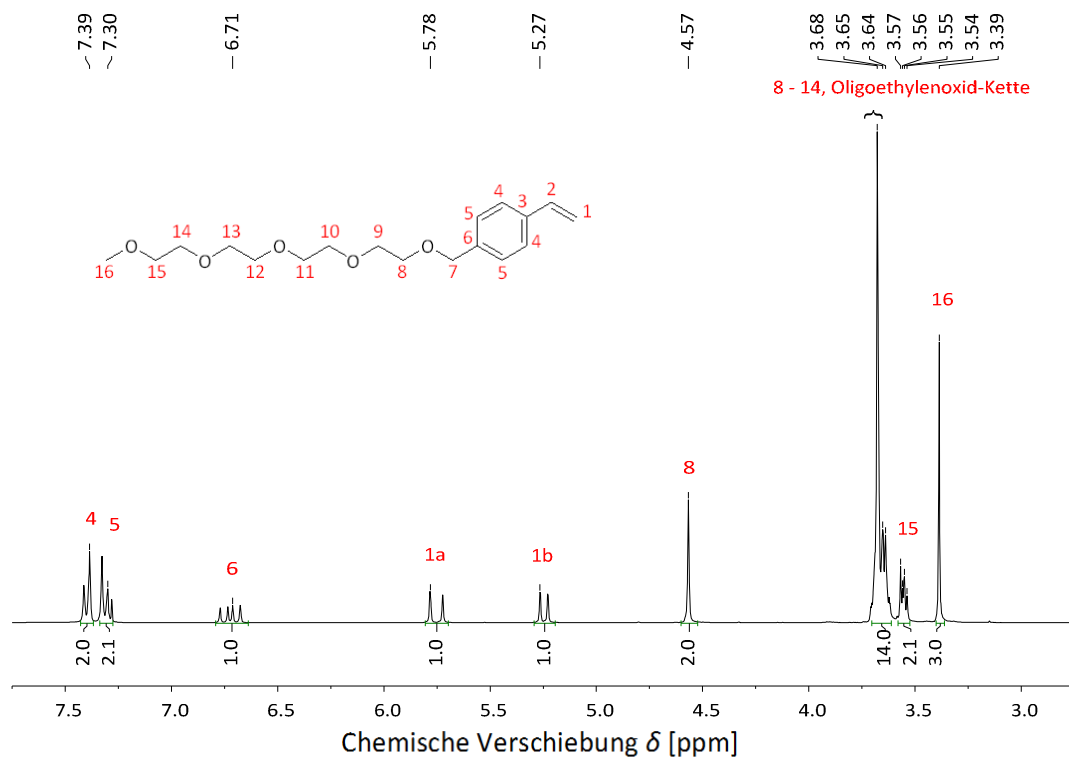
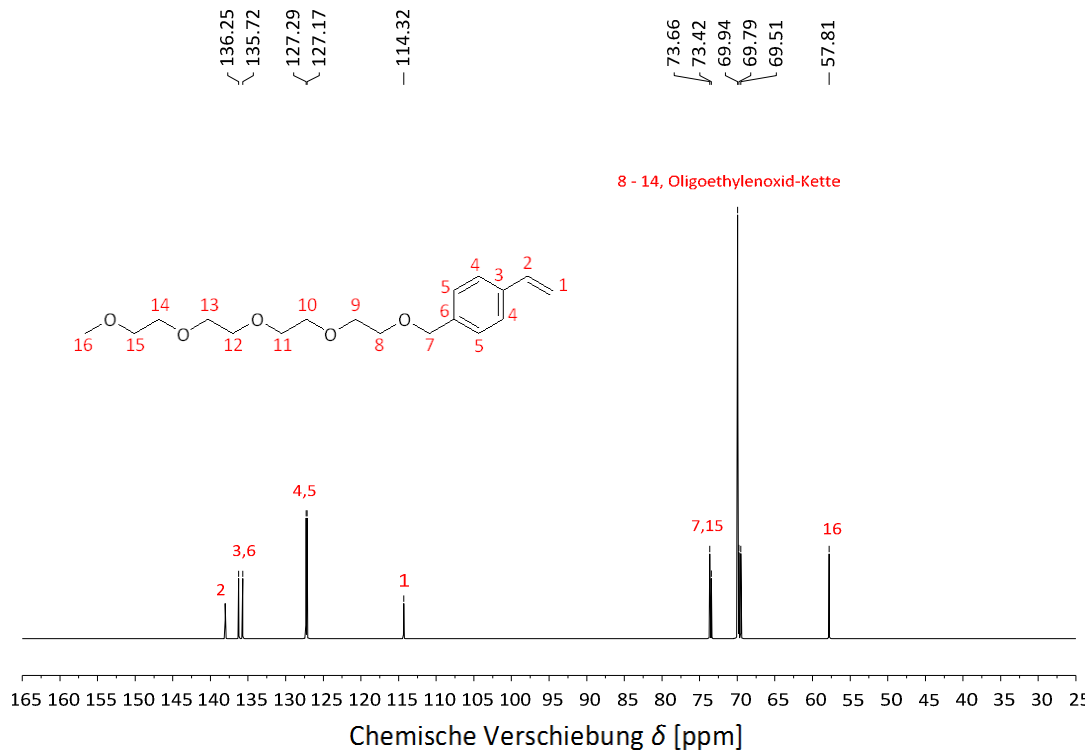


Abbildung A-2.1.4: ¹³C-NMR-Spektrum von DEAm in Chloroform-d.

Abbildung A-2.1.5: ^1H -NMR-Spektrum von OEGA in Chloroform-*d*.Abbildung A-2.1.6: ^{13}C -NMR-Spektrum von OEGA in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.7: ¹H-NMR-Spektrum von MSEA in Chloroform-d.Abbildung A-2.1.8: ¹³C-NMR-Spektrum von MSEA in Chloroform-d.

Abbildung A-2.1.9: ^1H -NMR-Spektrum von VBTEO in Chloroform- d .Abbildung A-2.1.10: ^{13}C -NMR-Spektrum von VBTEO in Deuteriumoxid.

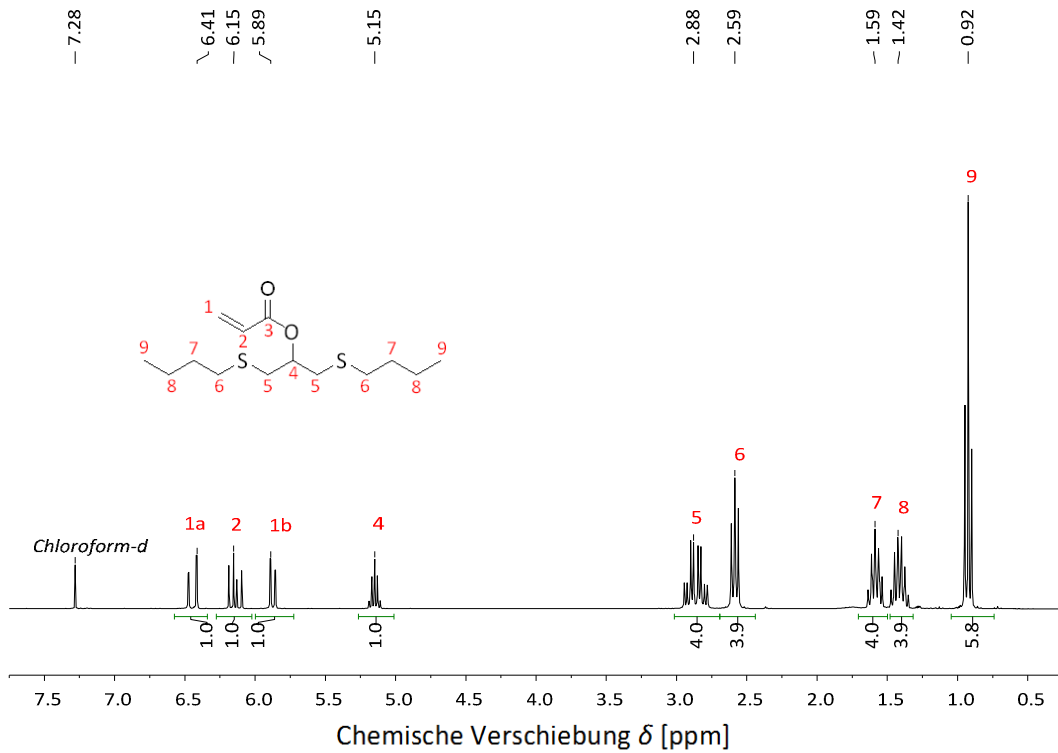


Abbildung A-2.1.11: ^1H -NMR-Spektrum von BBTA in Chloroform- d .

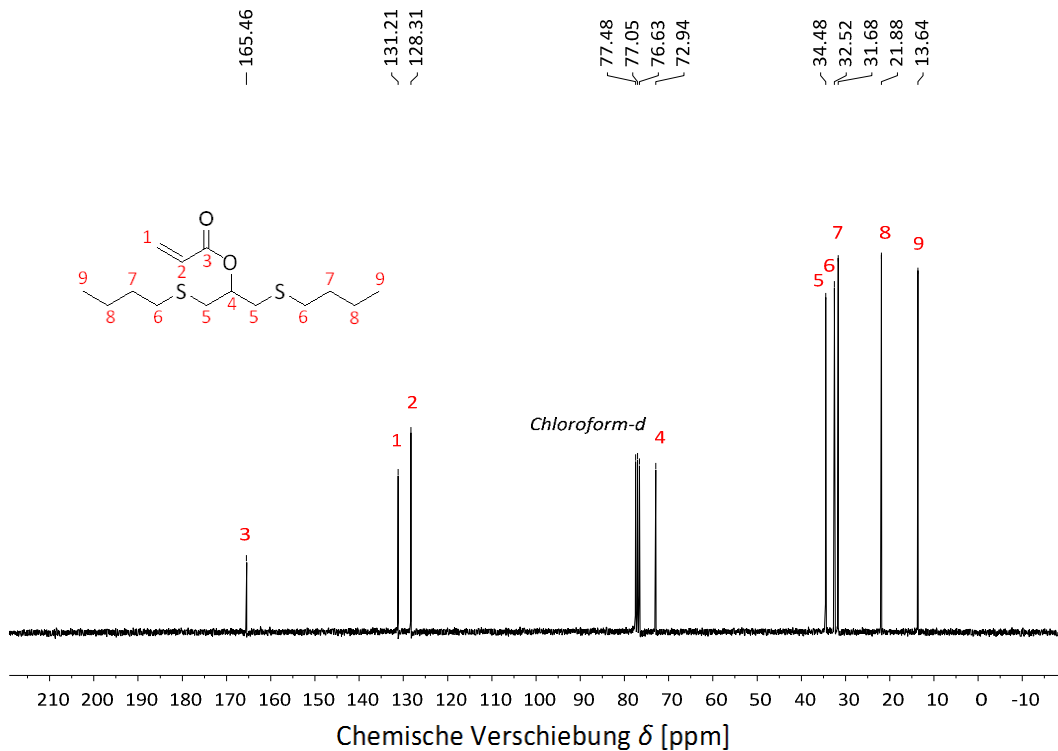
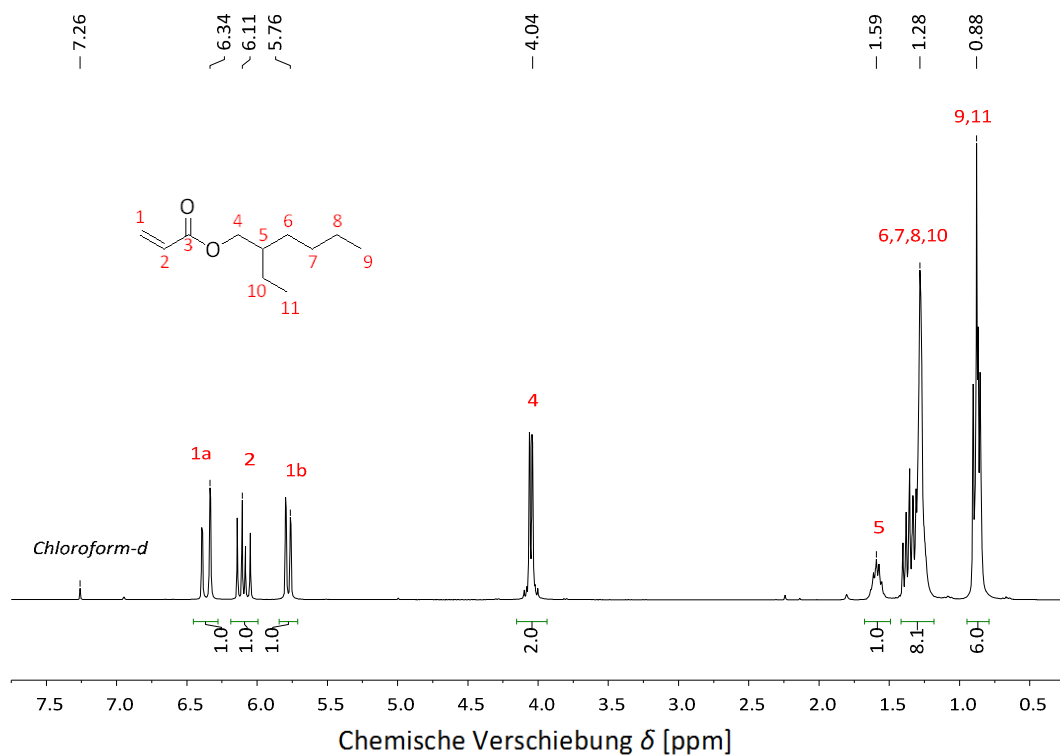
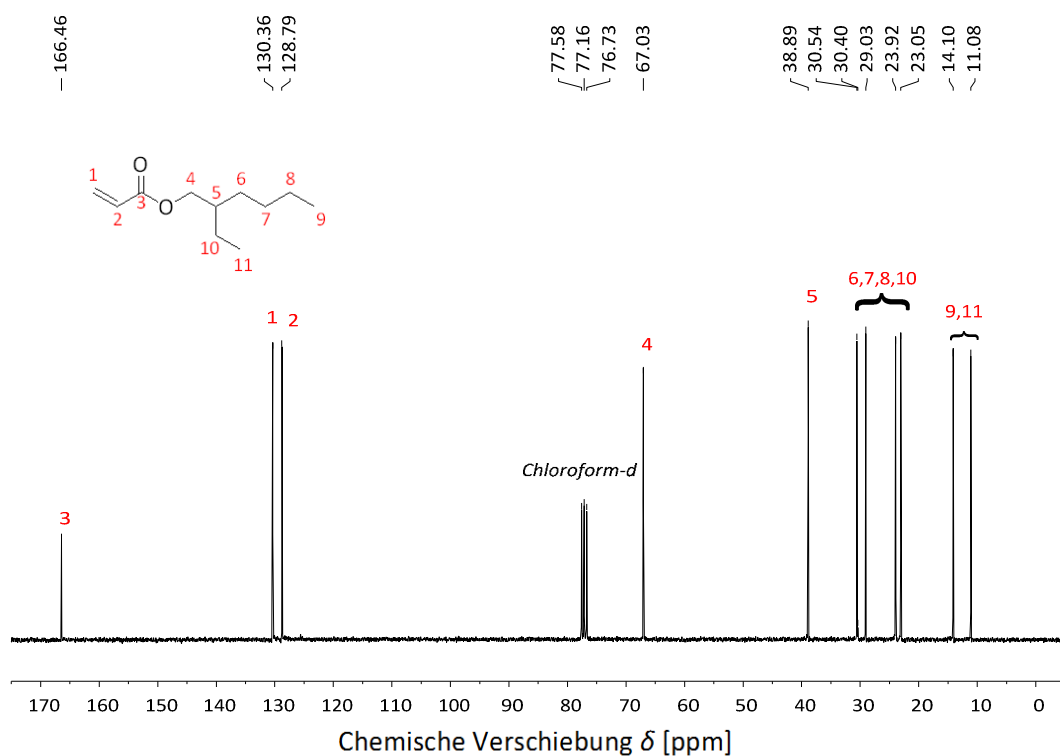


Abbildung A-2.1.12: ^{13}C -NMR-Spektrum von BBTA in Chloroform- d .

Abbildung A-2.1.13: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von EHA in Chloroform-d .Abbildung A-2.1.14: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von EHA in Chloroform-d .

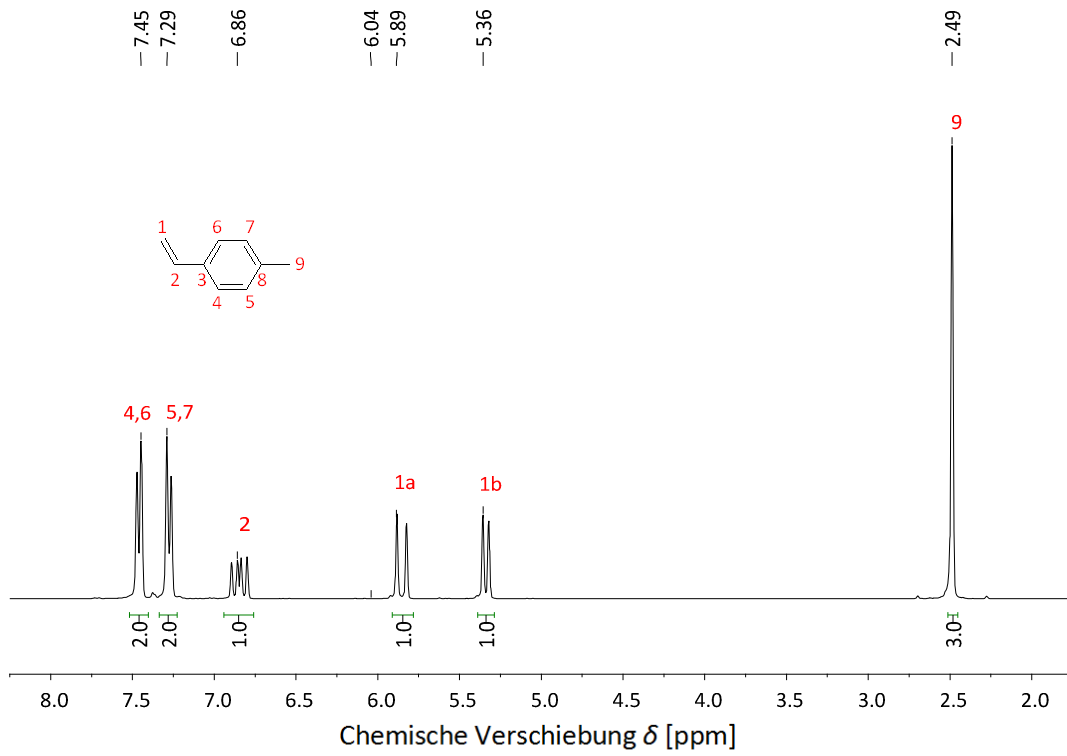


Abbildung A-2.1.15: ^1H -NMR-Spektrum von PMSt in Chloroform-*d*.

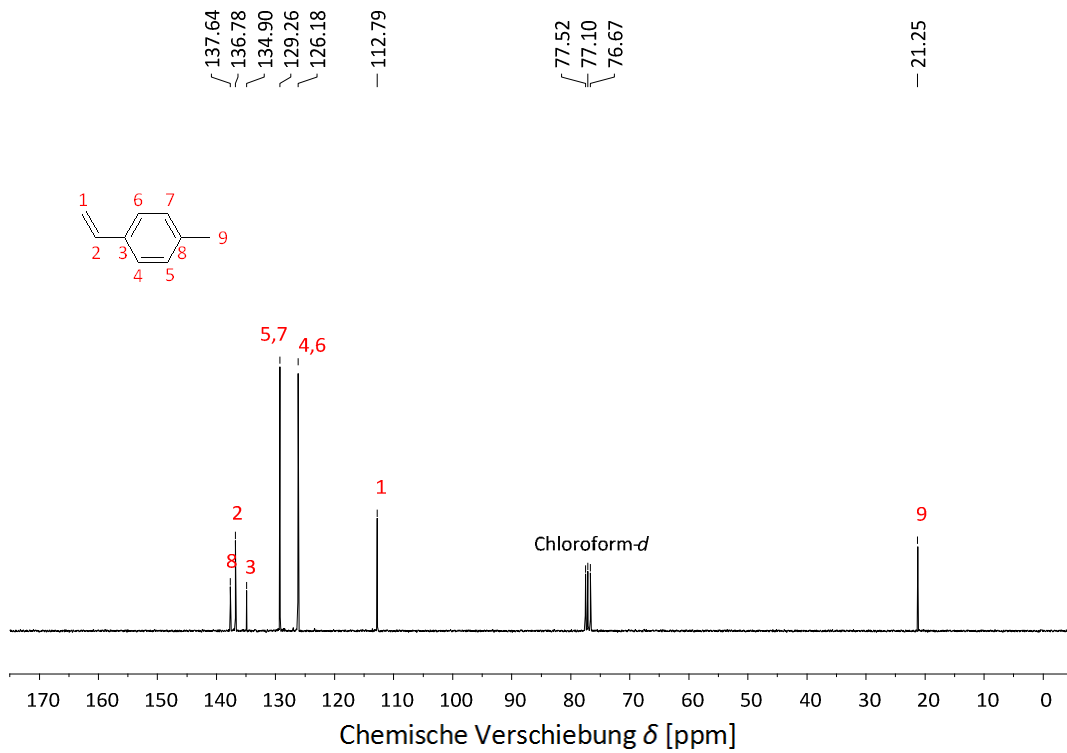
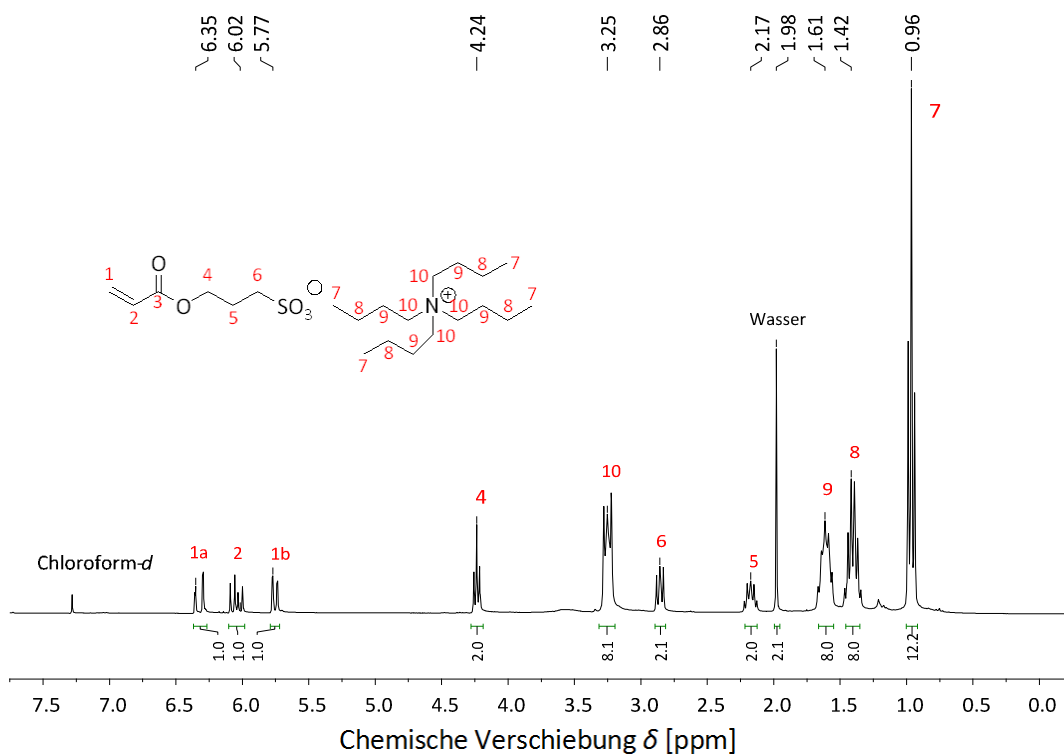
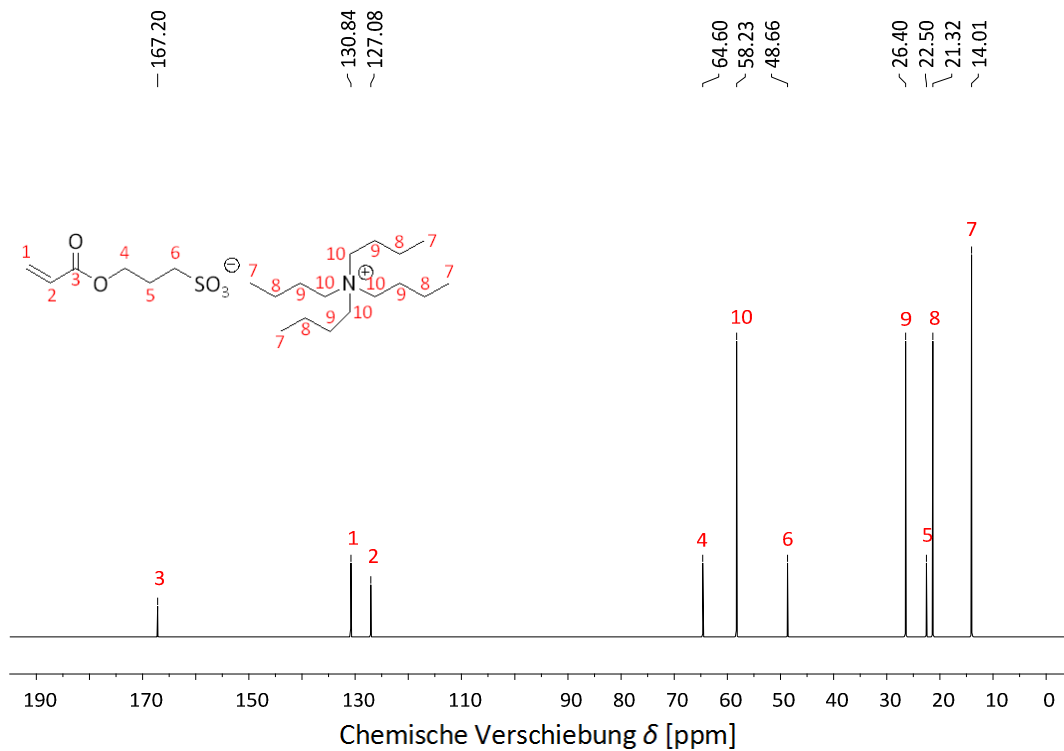


Abbildung A-2.1.16: ^{13}C -NMR-Spektrum von PMSt in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.17: ^1H -NMR-Spektrum von TBA-SPA in Chloroform-*d*.Abbildung A-2.1.18: ^{13}C -NMR-Spektrum von TBA-SPA in Chloroform-*d*.

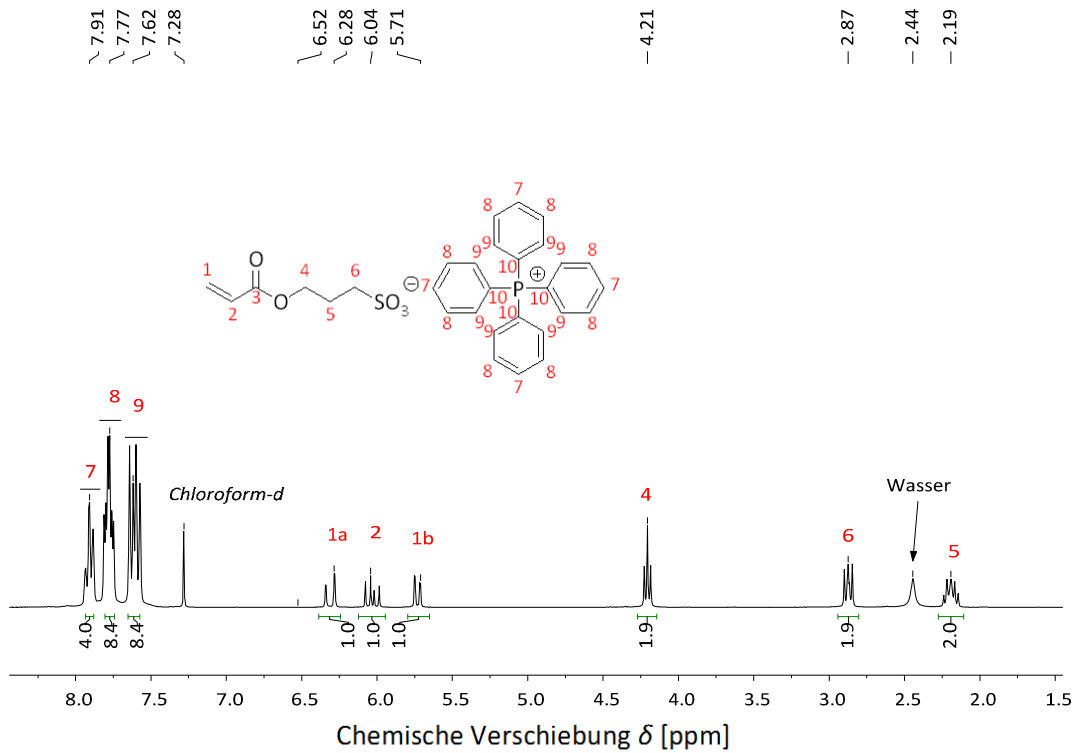


Abbildung A-2.1.19: ^1H -NMR-Spektrum von TPP-SPA in Chloroform- d .

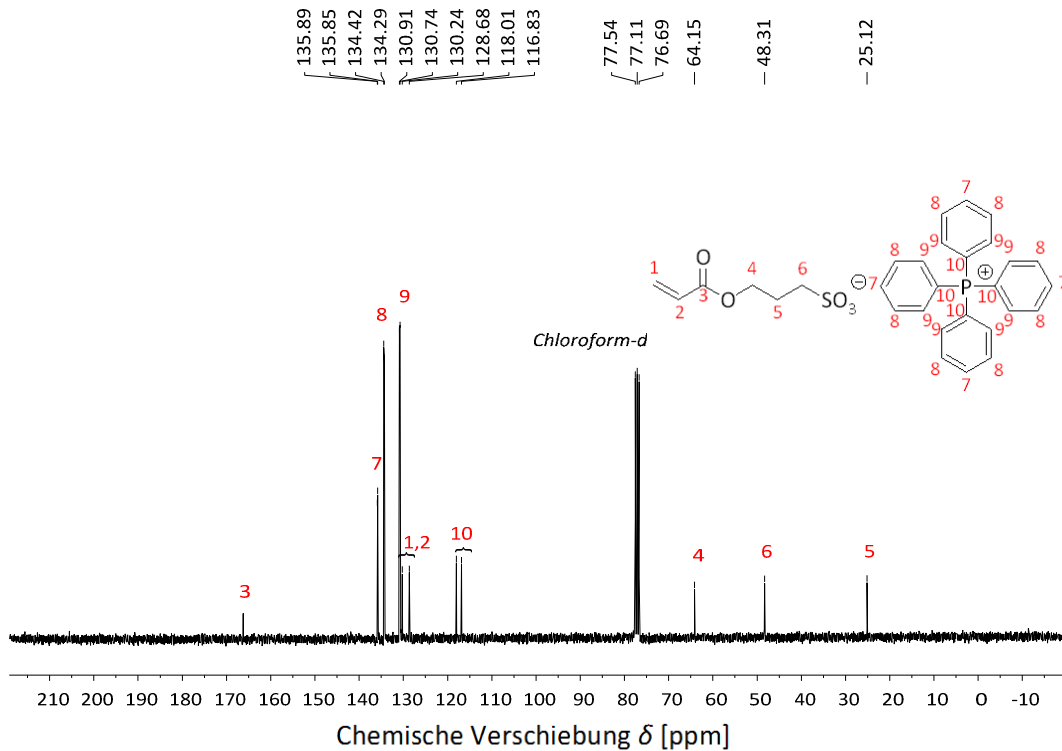
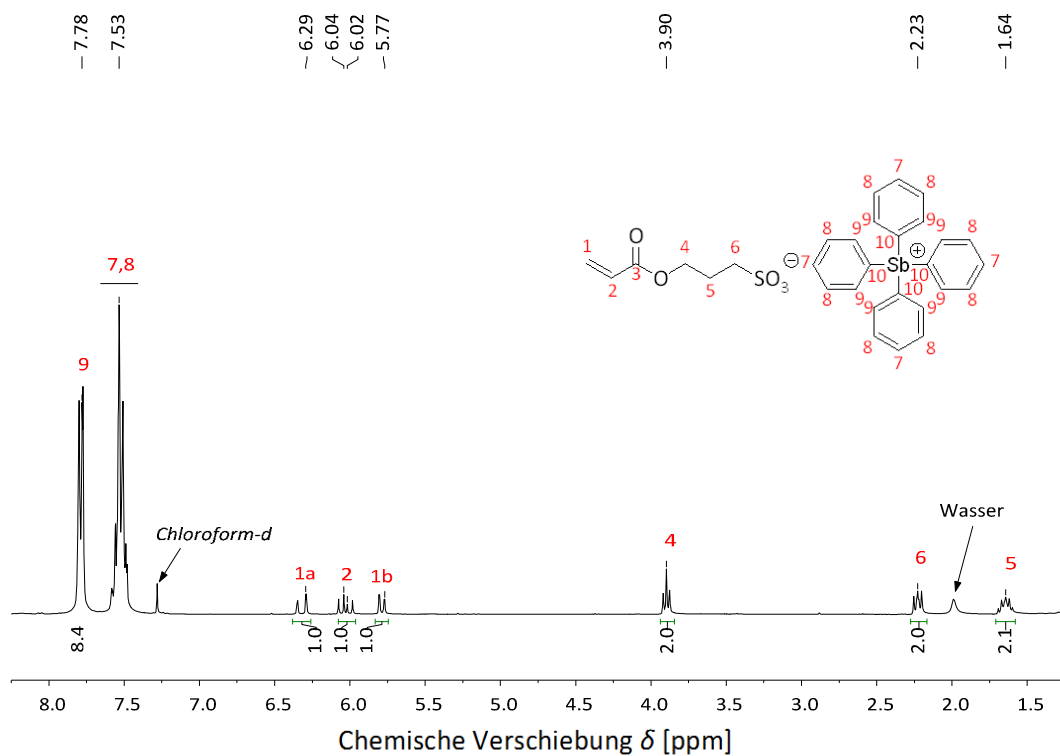
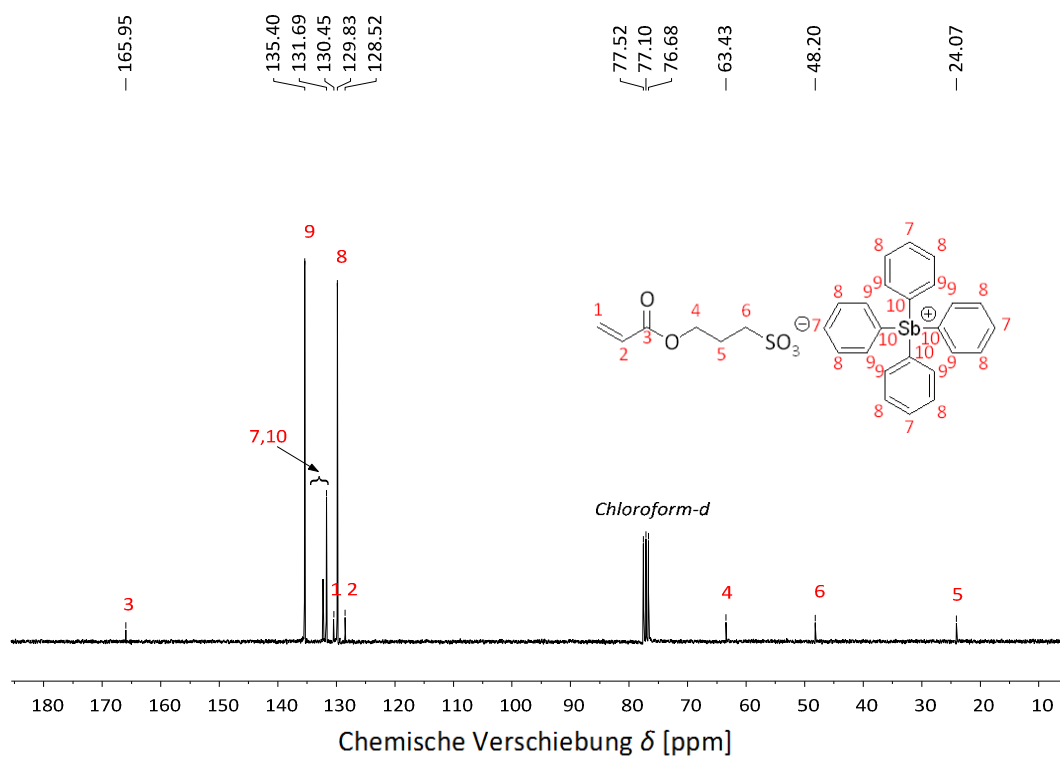


Abbildung A-2.1.20: ^{13}C -NMR-Spektrum von TPP-SPA in Chloroform- d .

Abbildung A-2.1.21: ^1H -NMR-Spektrum von TPS-SPA in Chloroform- d .Abbildung A-2.1.22: ^{13}C -NMR-Spektrum von TPS-SPA in Chloroform- d .

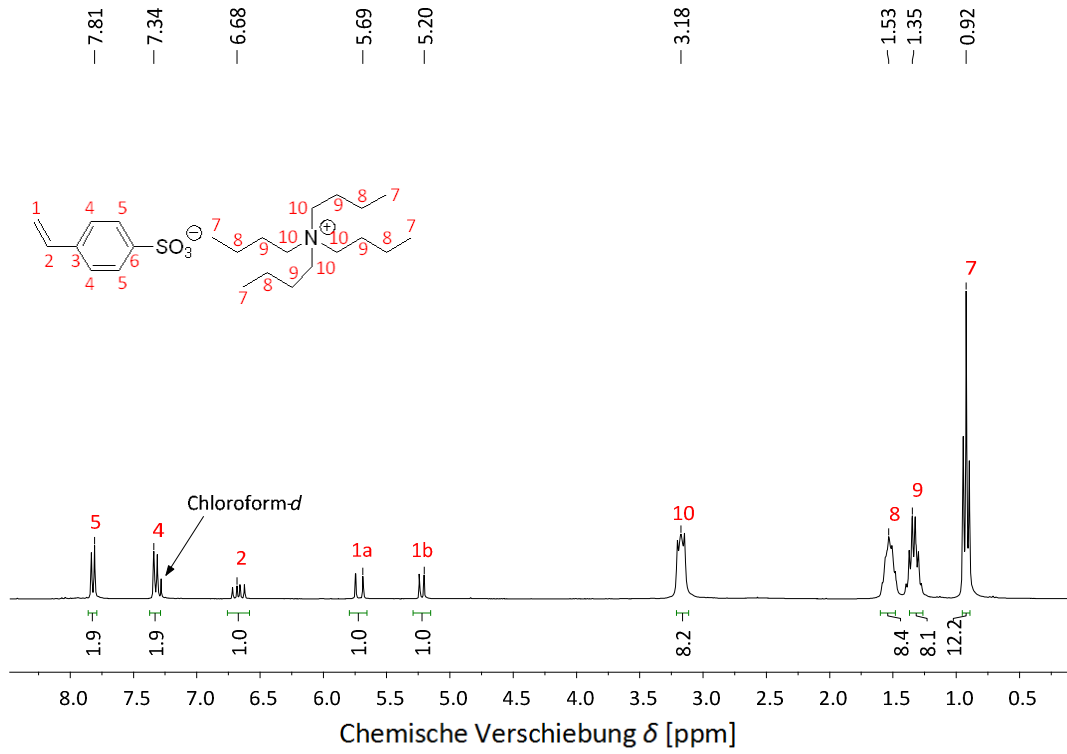


Abbildung A-2.1.23: ^1H -NMR-Spektrum von TBA-StS in Chloroform- d .

AV300_Sep04-2014-fs
FS-435-TBA-StS

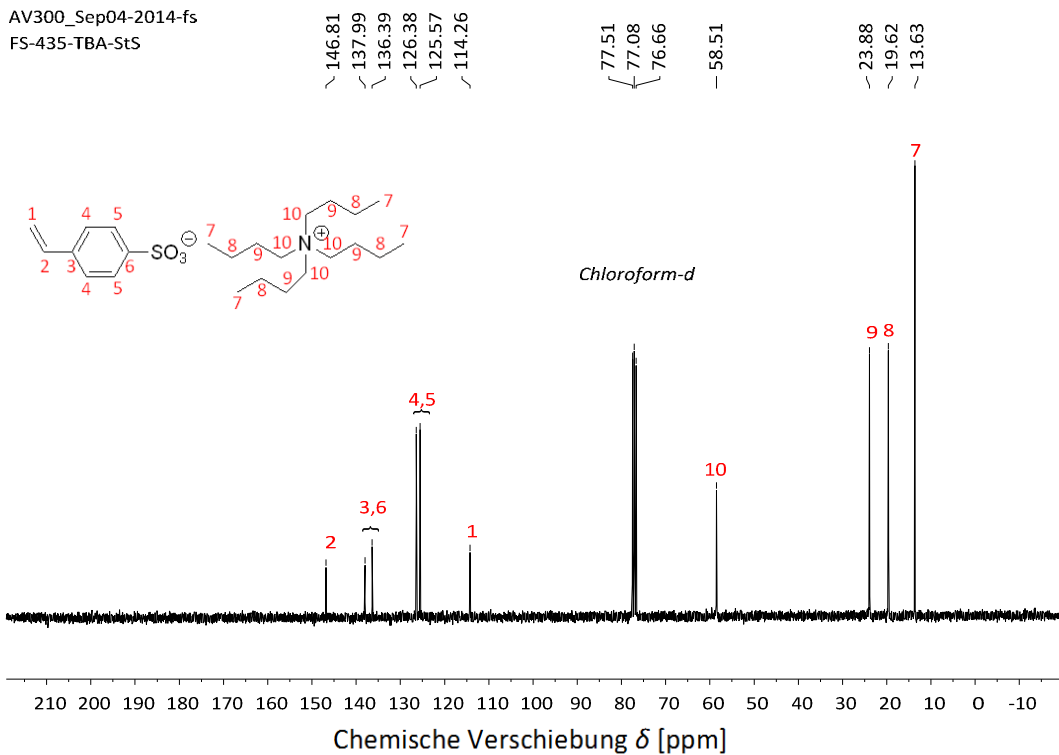
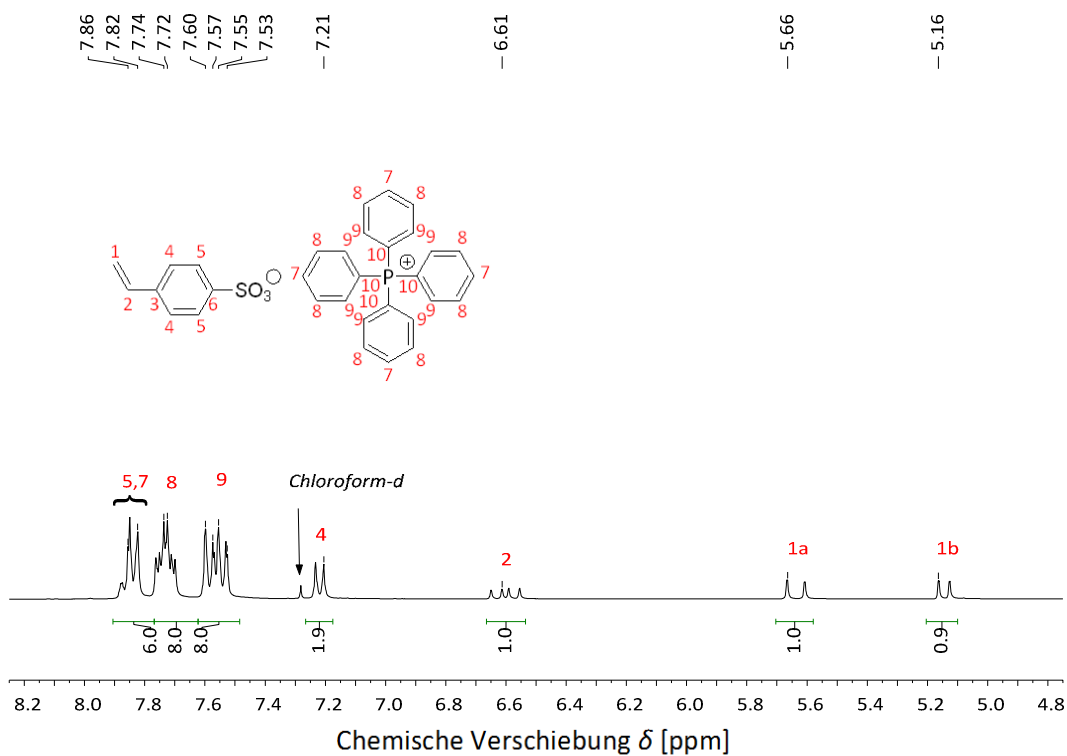
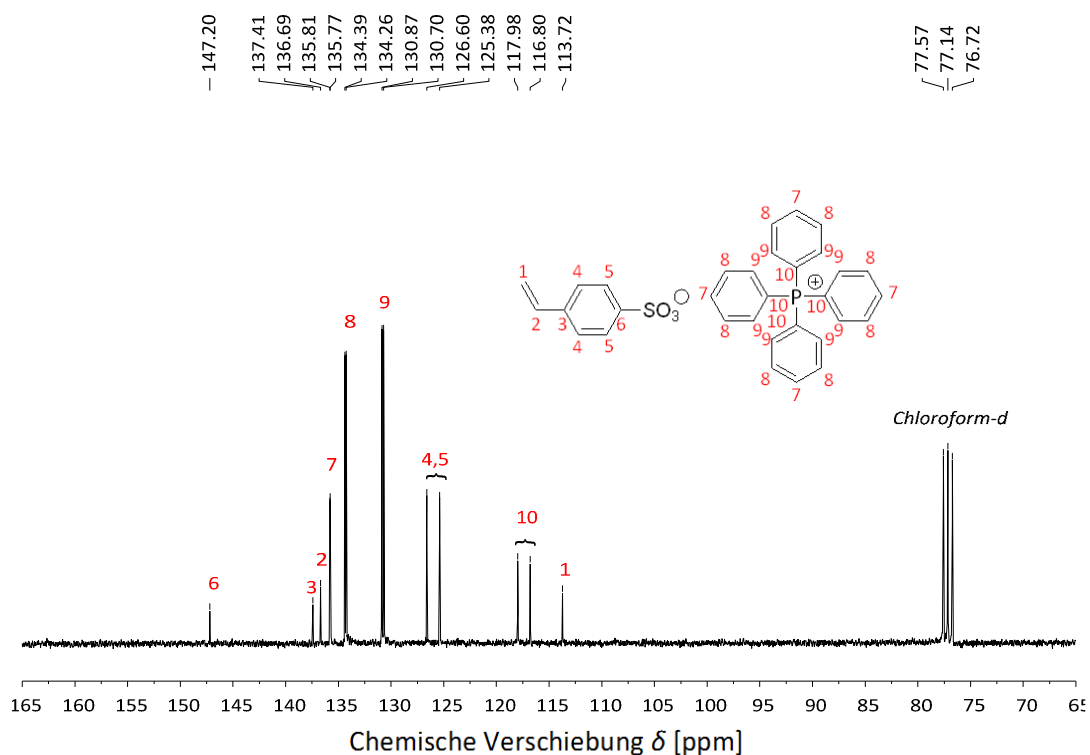


Abbildung A-2.1.24: ^{13}C -NMR-Spektrum von TBA-StS in Chloroform- d .

Abbildung A-2.1.25: ^1H -NMR-Spektrum von TPP-StS in Chloroform-*d*.Abbildung A-2.1.26: ^{13}C -NMR-Spektrum von TPP-StS in Chloroform-*d*.

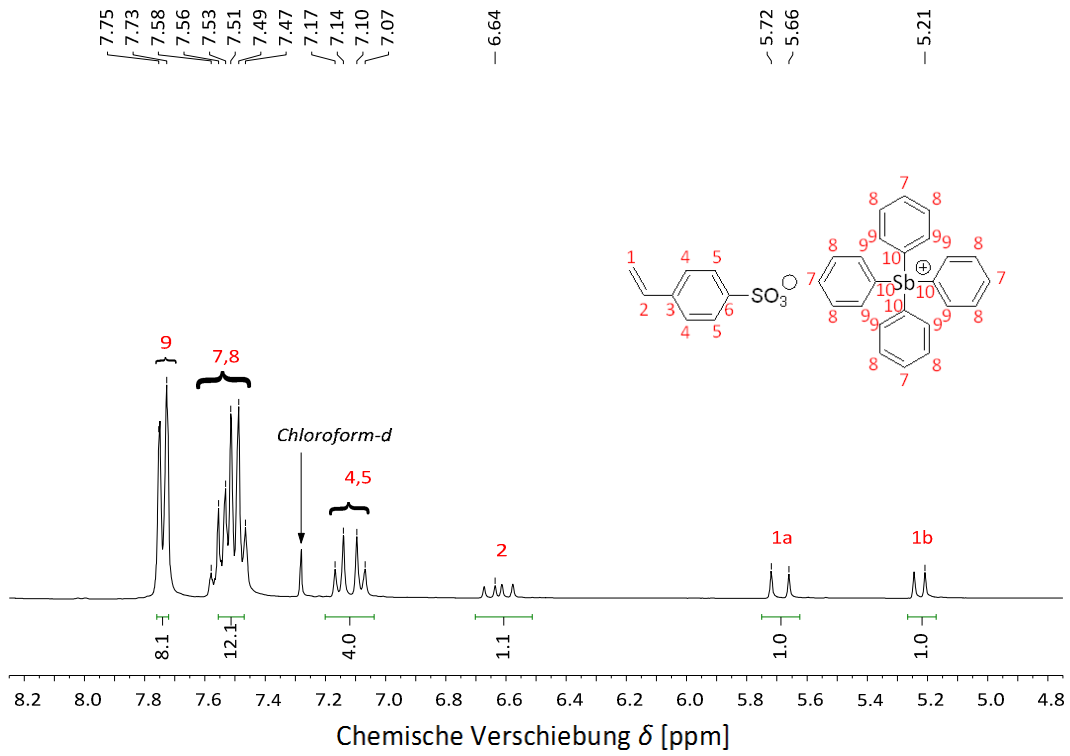


Abbildung A-2.1.27: ^1H -NMR-Spektrum von TPS-St in Chloroform-*d*.

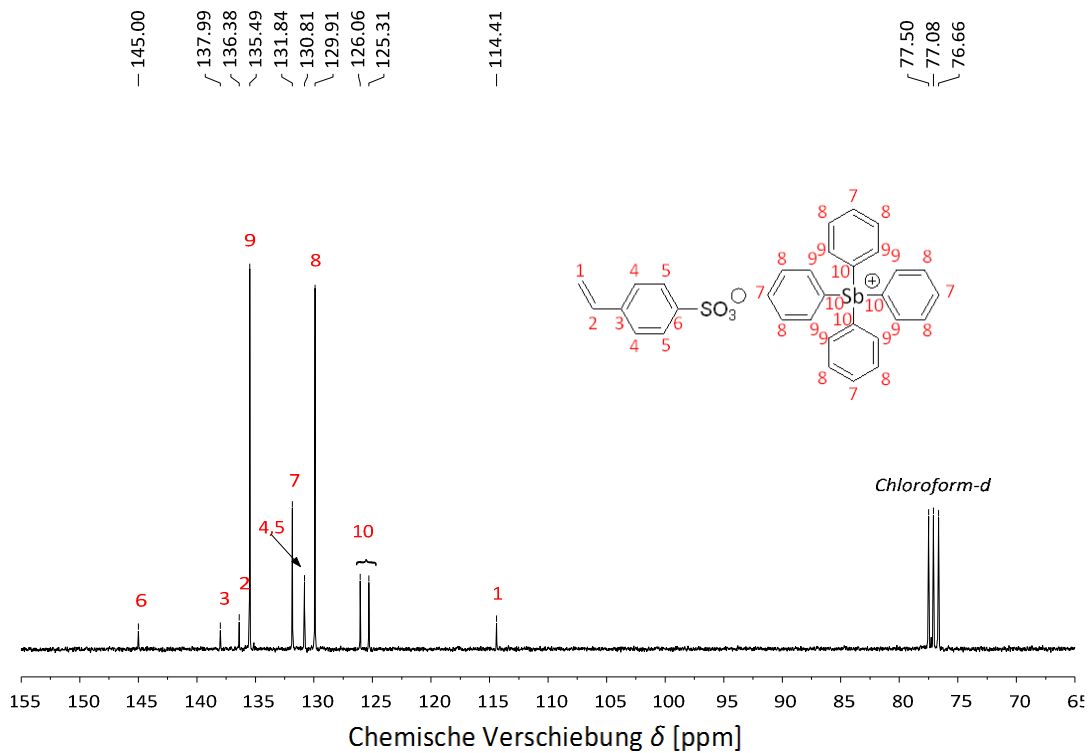
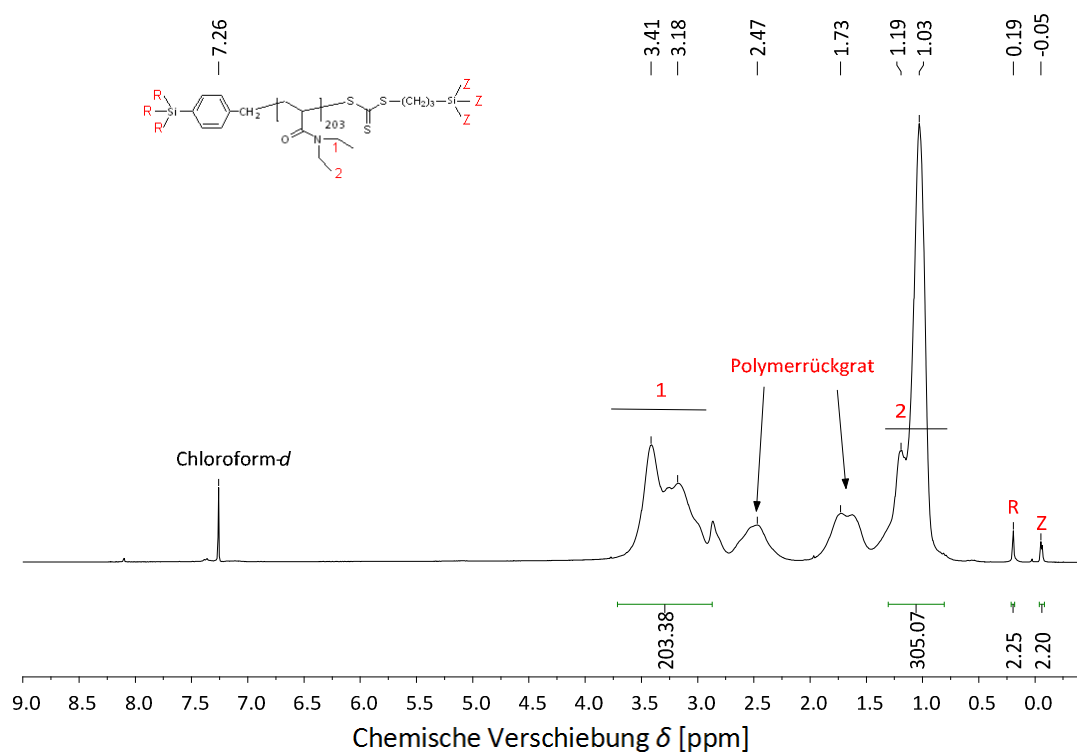
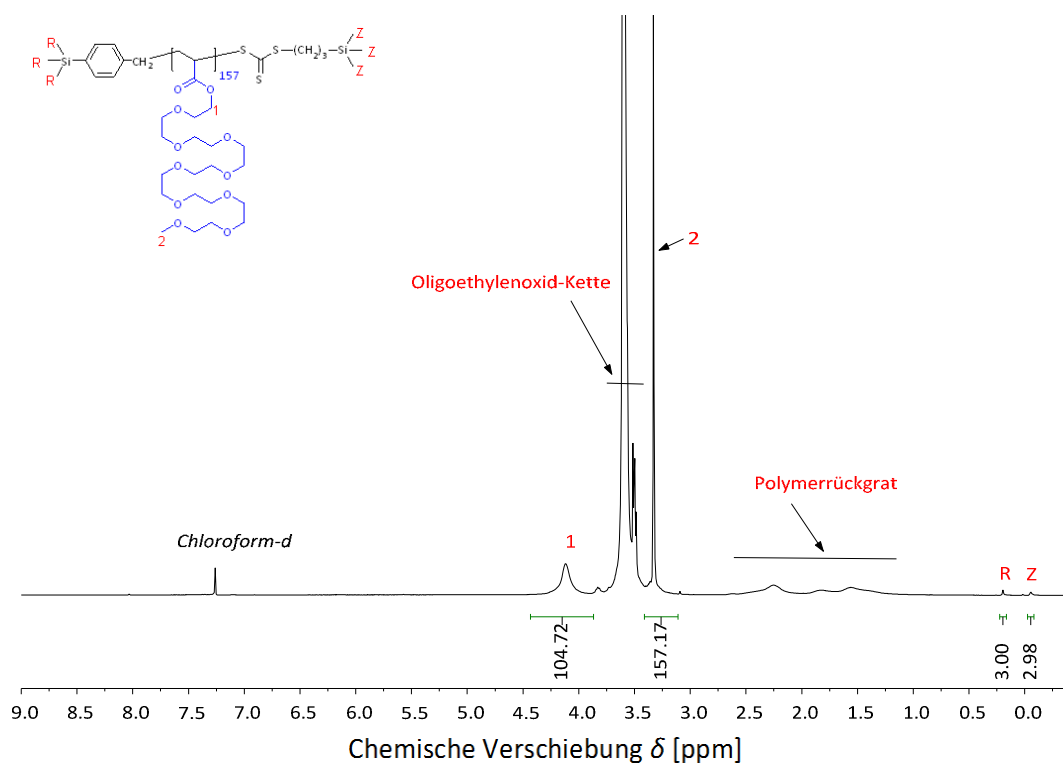


Abbildung A-2.1.28: ^{13}C -NMR-Spektrum von TPS-St in Chloroform-*d*.

(ii) Vergleich: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der verwendeten Homo- und BlockcopolymerenAbbildung A-2.2.1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{p}(\text{DEAM})_{203}$ in Chloroform- d ; Endgruppenfunktionalität $f = 98\%$.Abbildung A-2.2.2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{p}(\text{OEGA})_{157}$ in Chloroform- d ; Endgruppenfunktionalität $f = 99\%$.

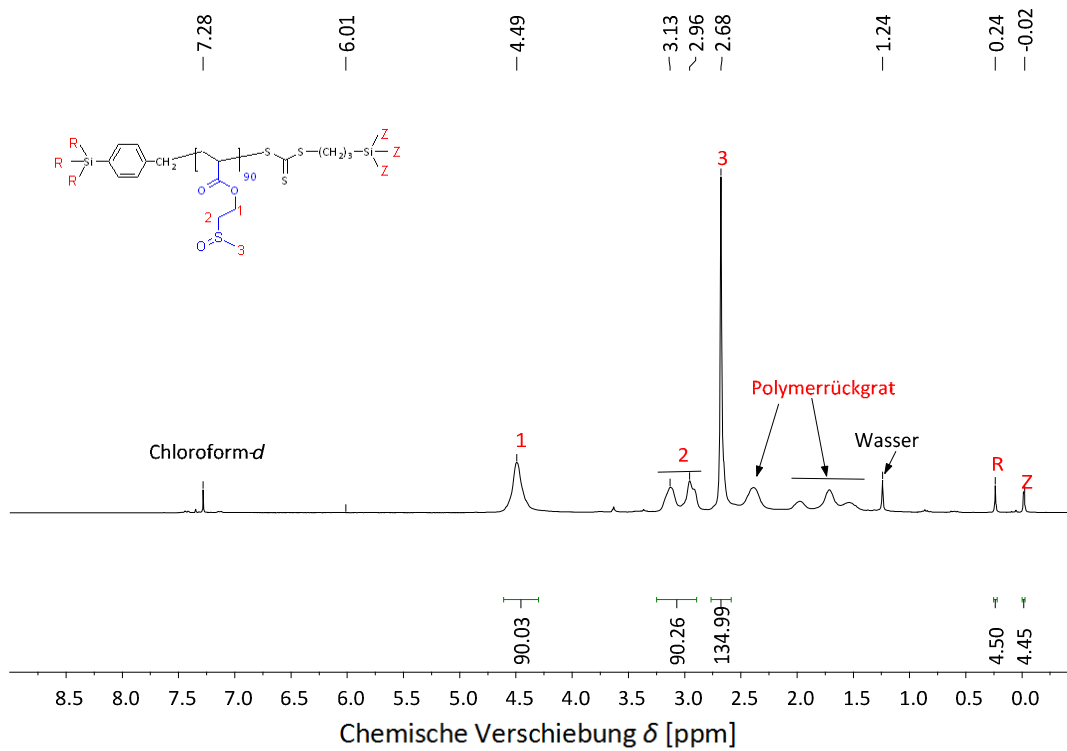


Abbildung A-2.2.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von p(MSEA)_{90} in Chloroform- d ; Endgruppenfunktionalität $f = 99\%$.

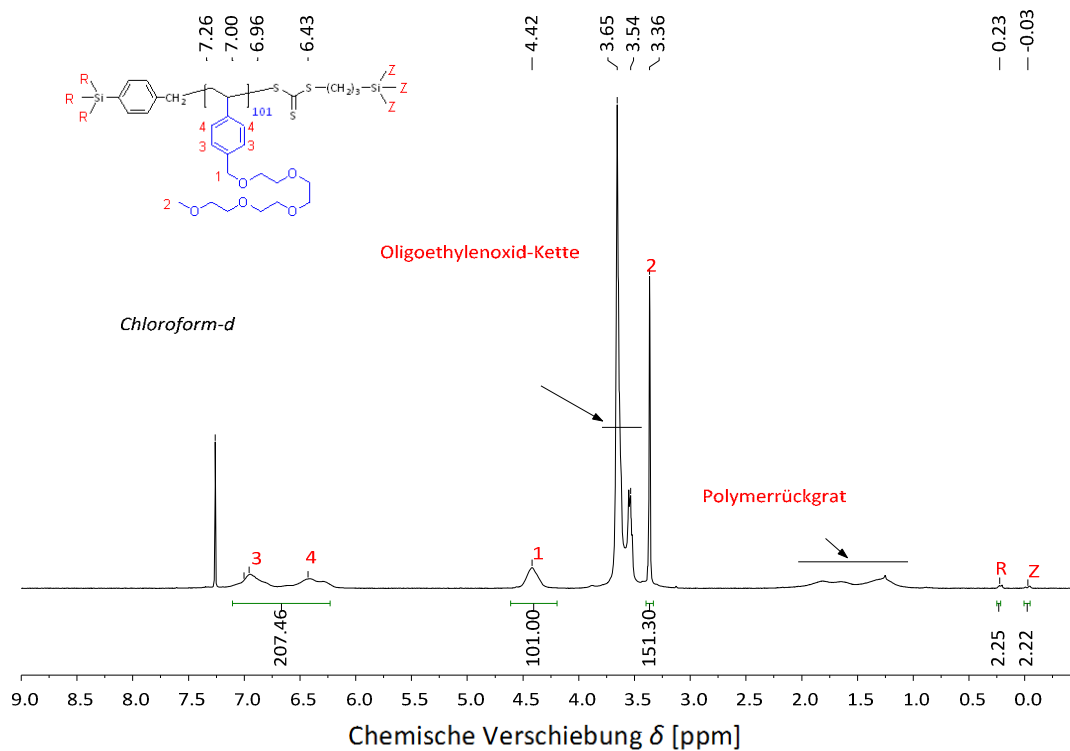


Abbildung A-2.2.4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von p(VBTEO)_{101} in Chloroform- d ; Endgruppenfunktionalität $f = 99\%$.

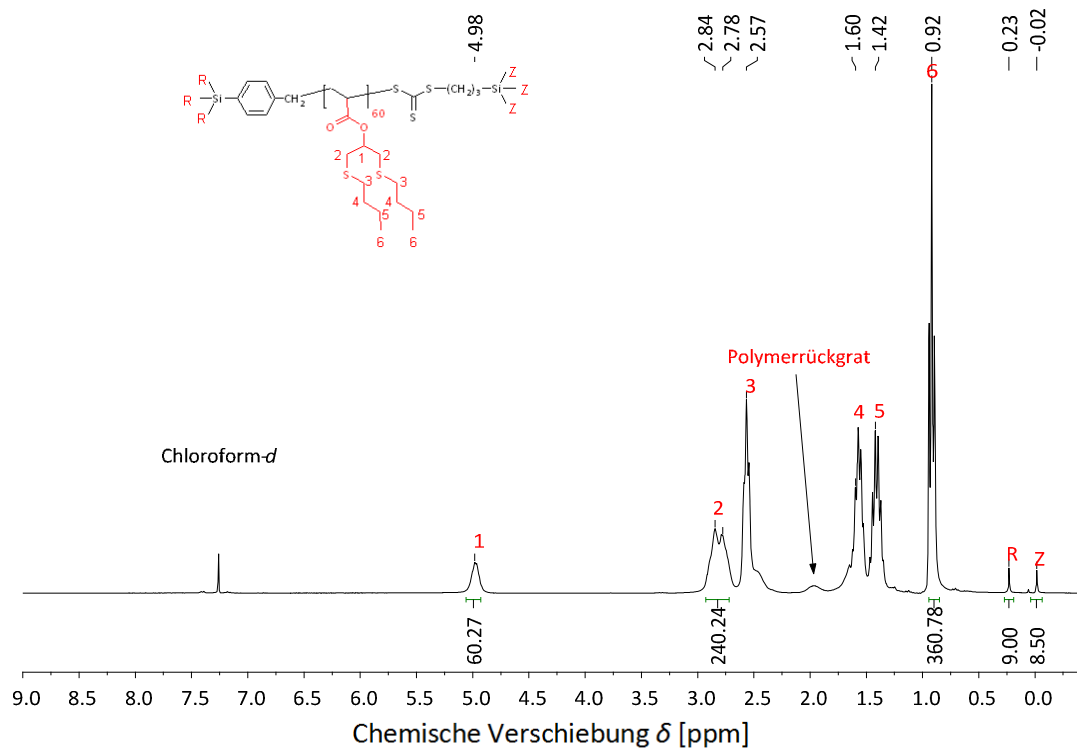


Abbildung A-2.2.5: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von p(BBTA)_{60} in Chloroform- d ; Endgruppenfunktionalitat $f = 94\%$.

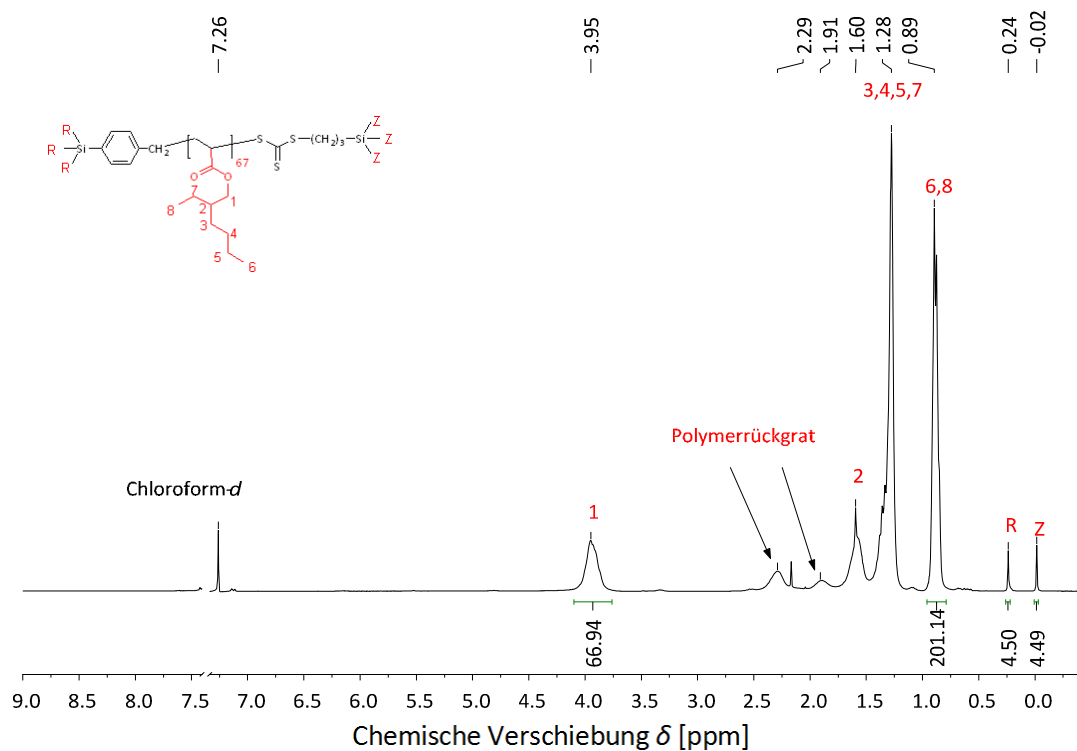


Abbildung A-2.2.6: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von p(EHA)_{67} in Chloroform- d ; Endgruppenfunktionalitat $f = 100\%$.

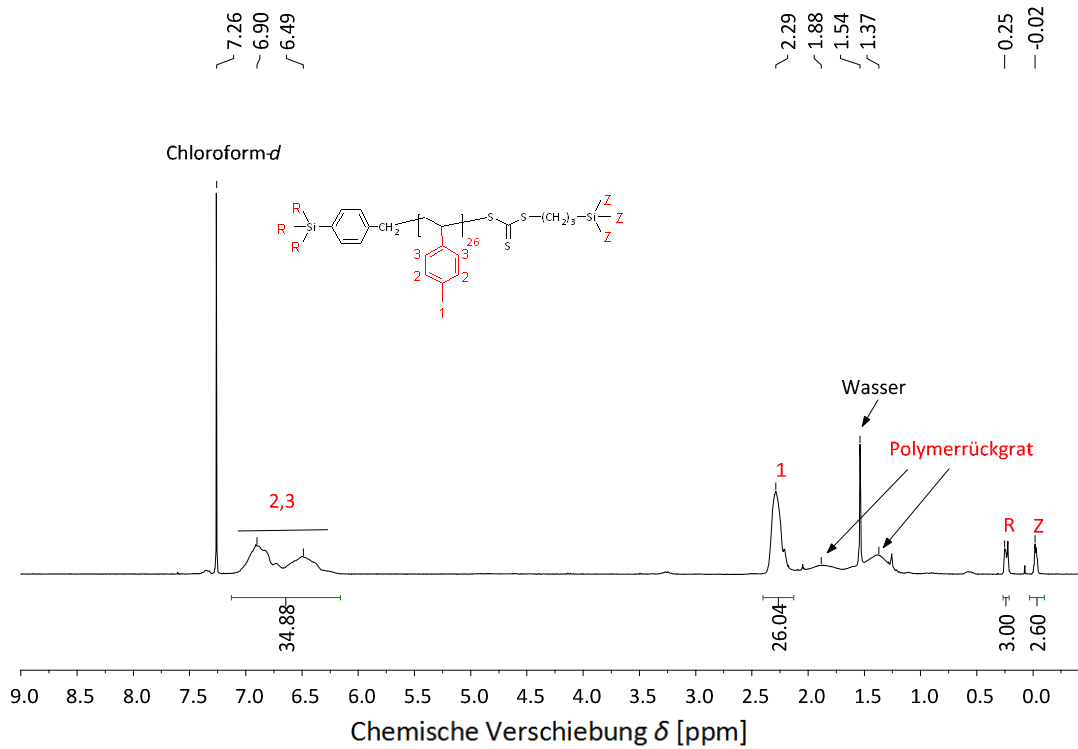


Abbildung A-2.2.7: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $p(\text{PMSt})_{26}$ in Chloroform- d ; Endgruppenfunktionalität $f = 87\%$.

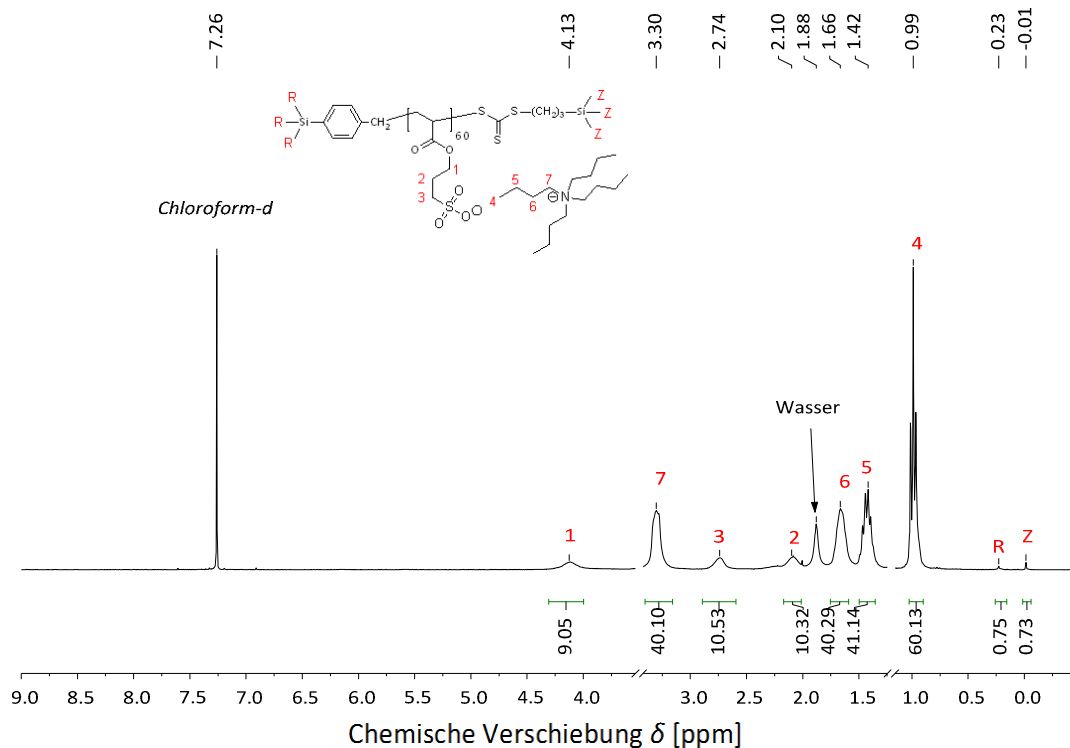
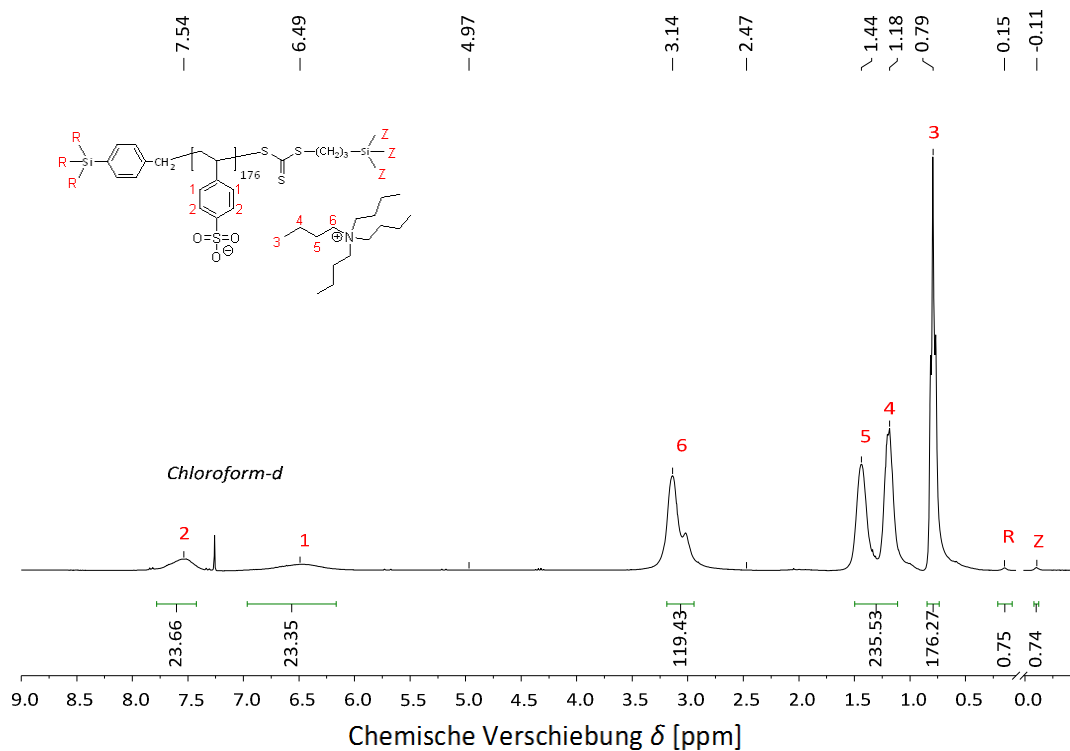
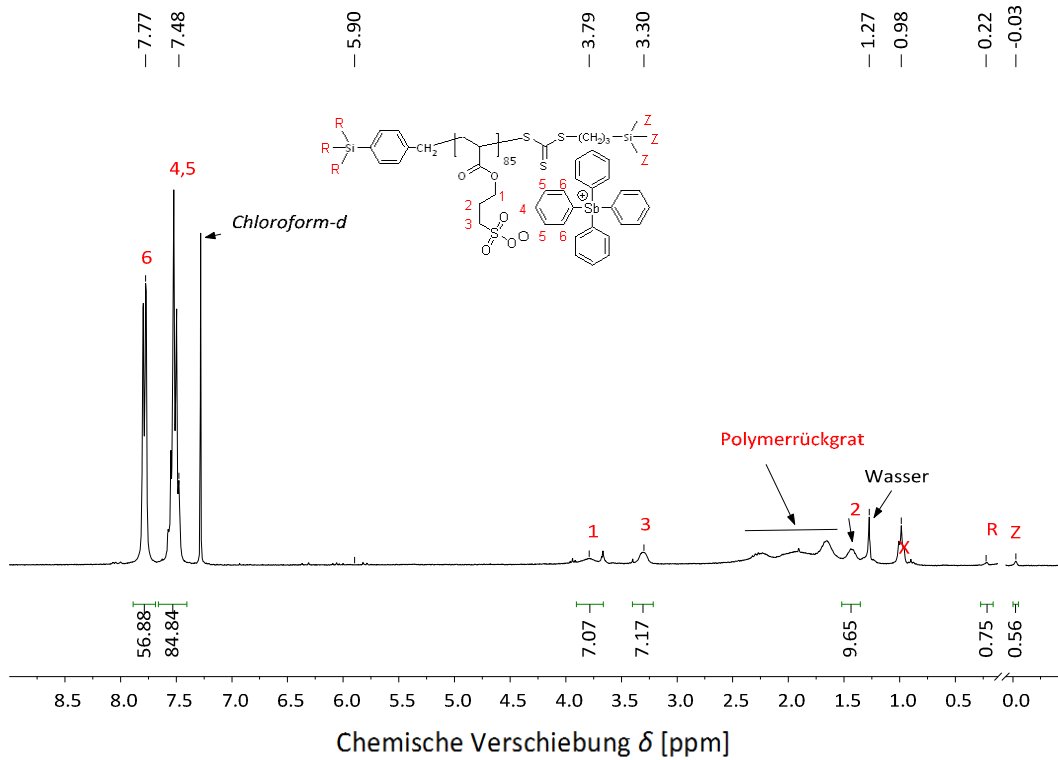


Abbildung A-2.2.8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $p(\text{TBA-SPA})_{60}$ in Chloroform- d ; Endgruppenfunktionalität $f = 97\%$.



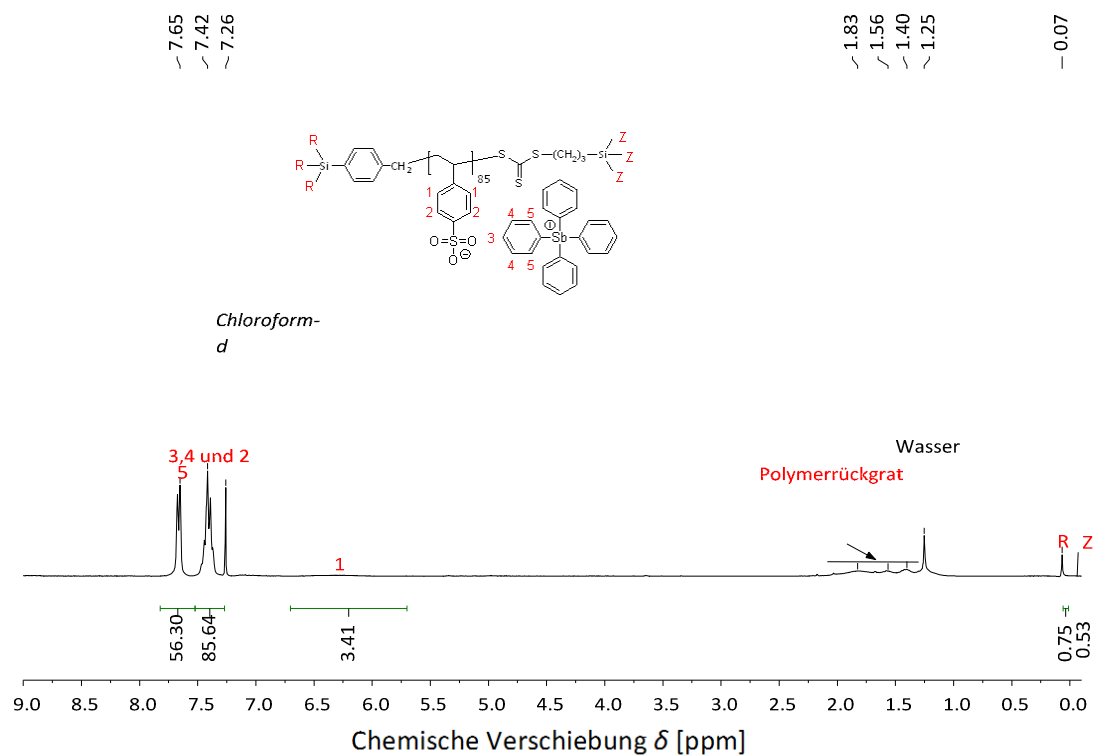


Abbildung A-2.2.11: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $p(\text{TPS-St})_{85}$ in Chloroform-d ; Endgruppenfunktionalität $f = 76\%$.

Anhang 3: IR-Spektren

(i) IR-Spektren der verwendeten Monomere und CTA1

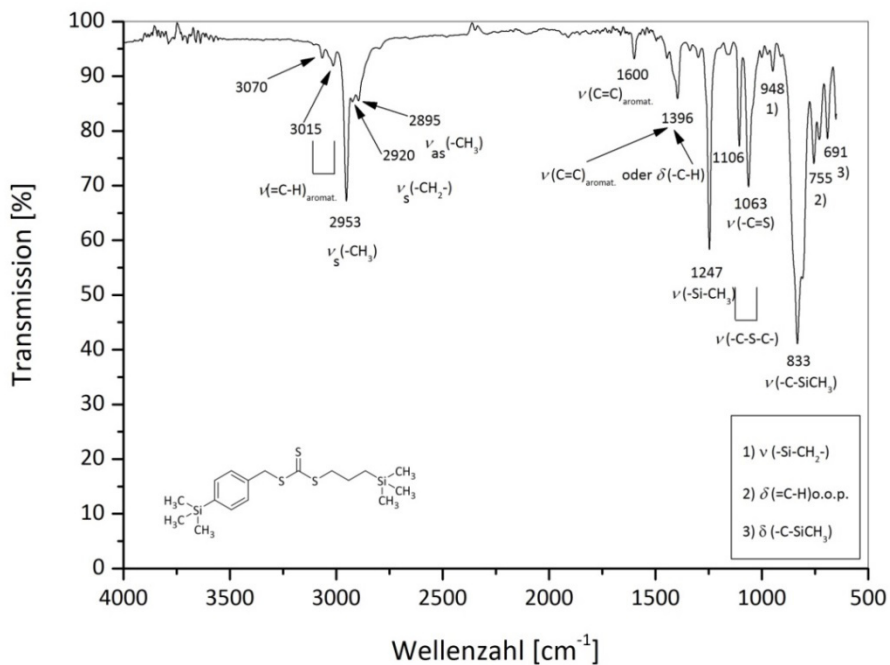


Abbildung A-3.1.1: FT-IR-Spektrum von CTA1 (ATR-IR).

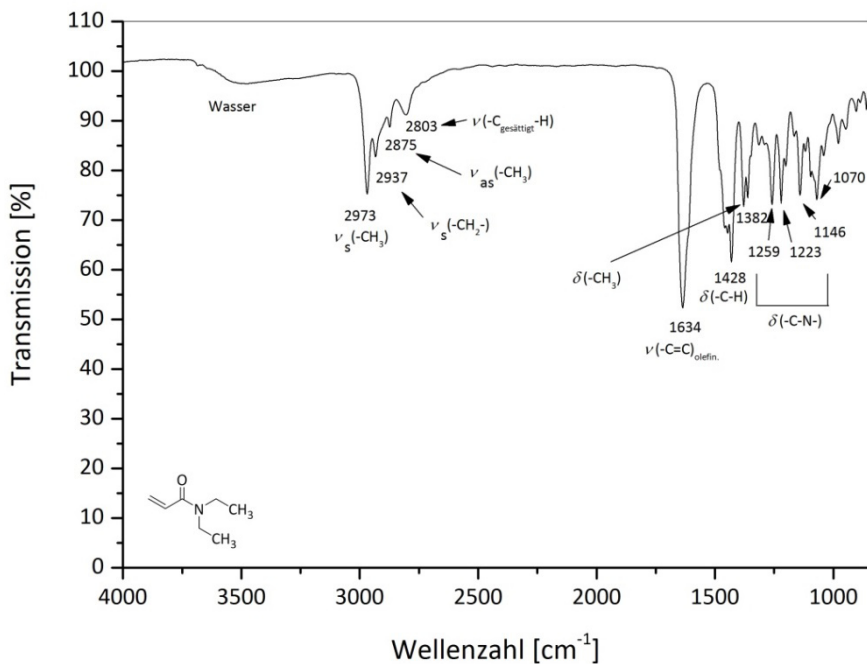


Abbildung A-3.1.2: FT-IR-Spektrum von DEAm (ATR-IR).

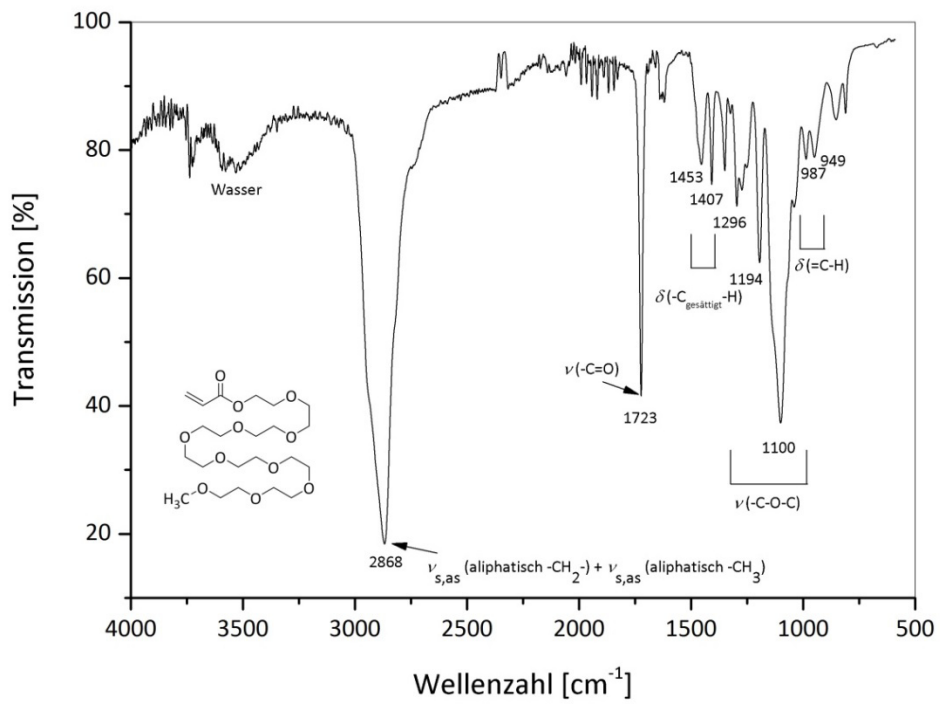


Abbildung A-3.1.3: FT-IR-Spektrum von OEGA (ATR-IR).

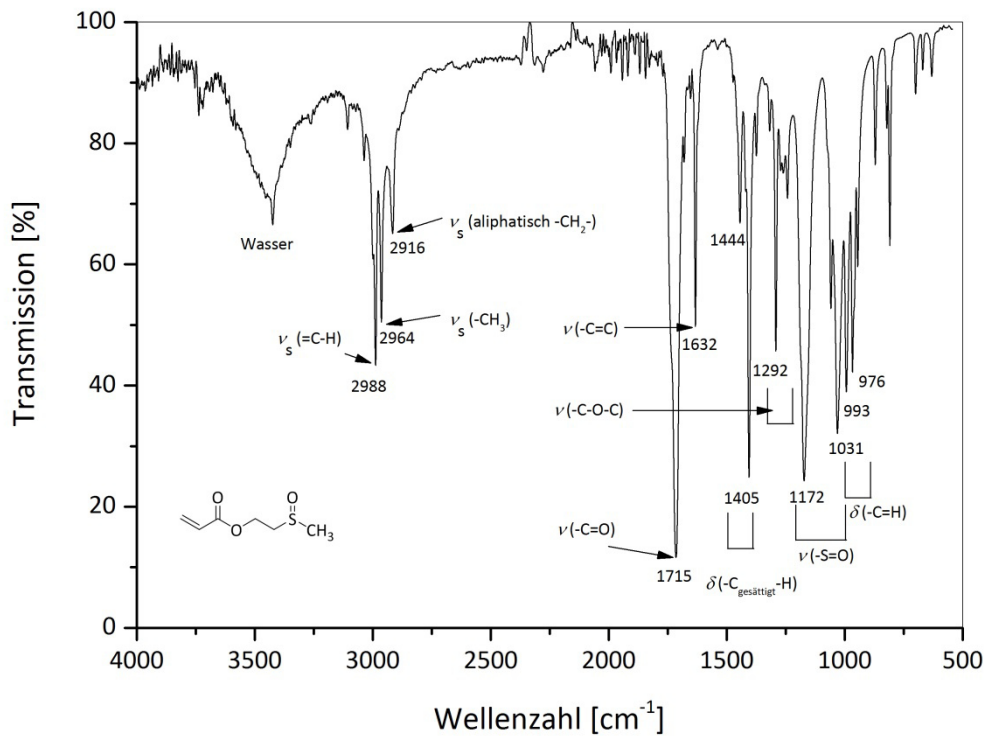


Abbildung A-3.1.4: FT-IR-Spektrum von MSEA (ATR-IR).

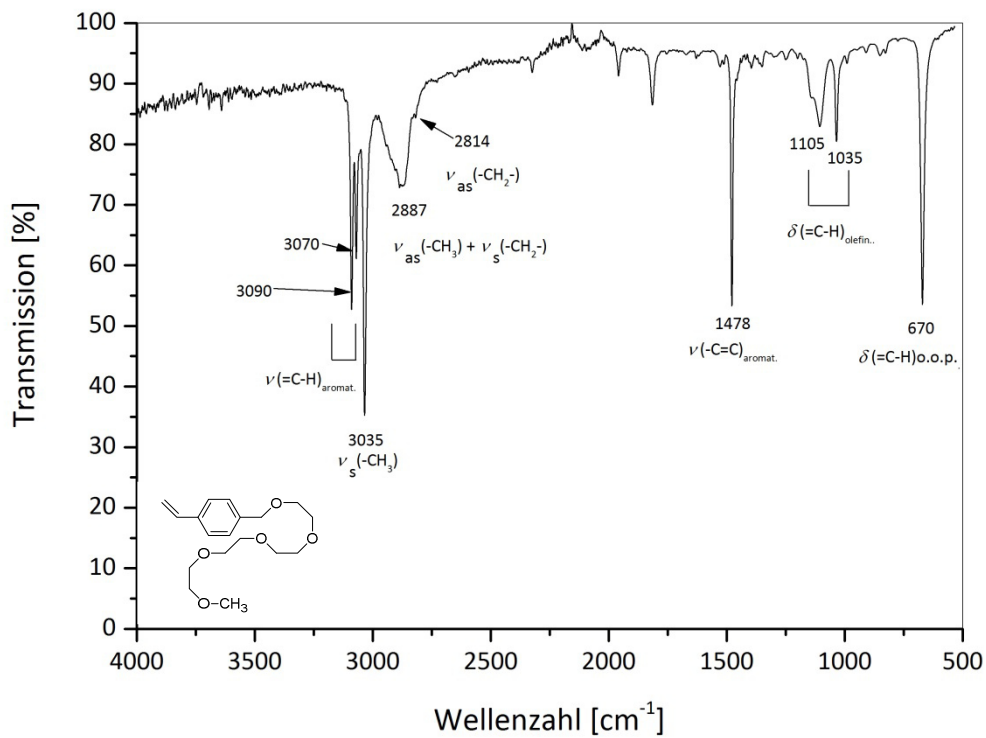


Abbildung A-3.1.5: FT-IR-Spektrum von VBTEO (ATR-IR).

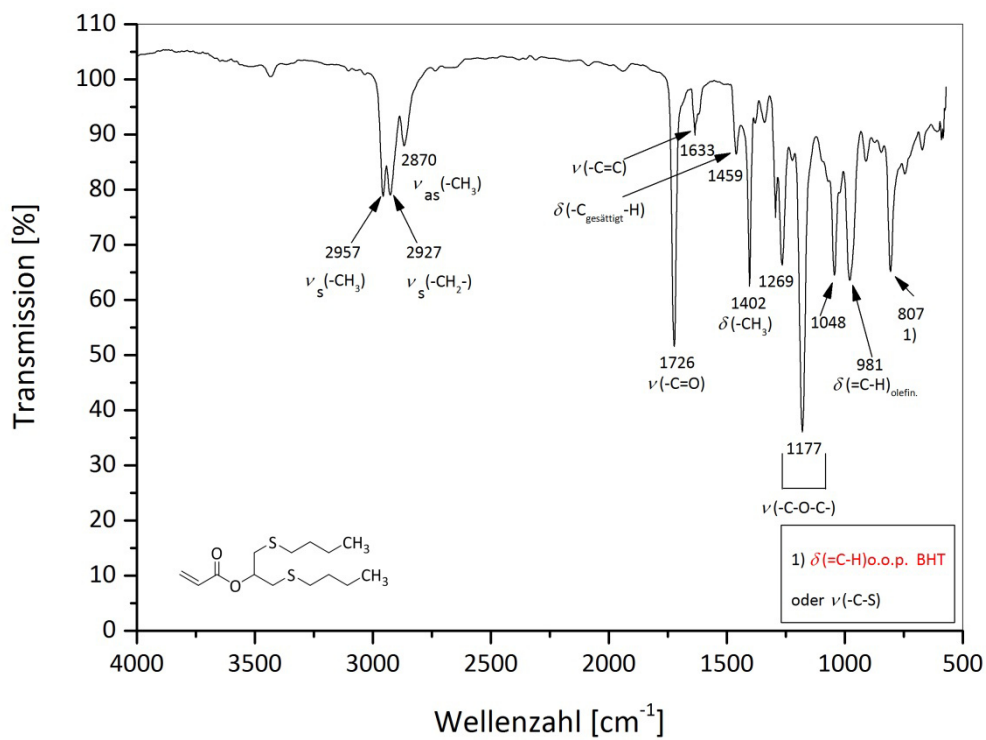


Abbildung A-3.1.6: FT-IR-Spektrum von BBTA (ATR-IR).

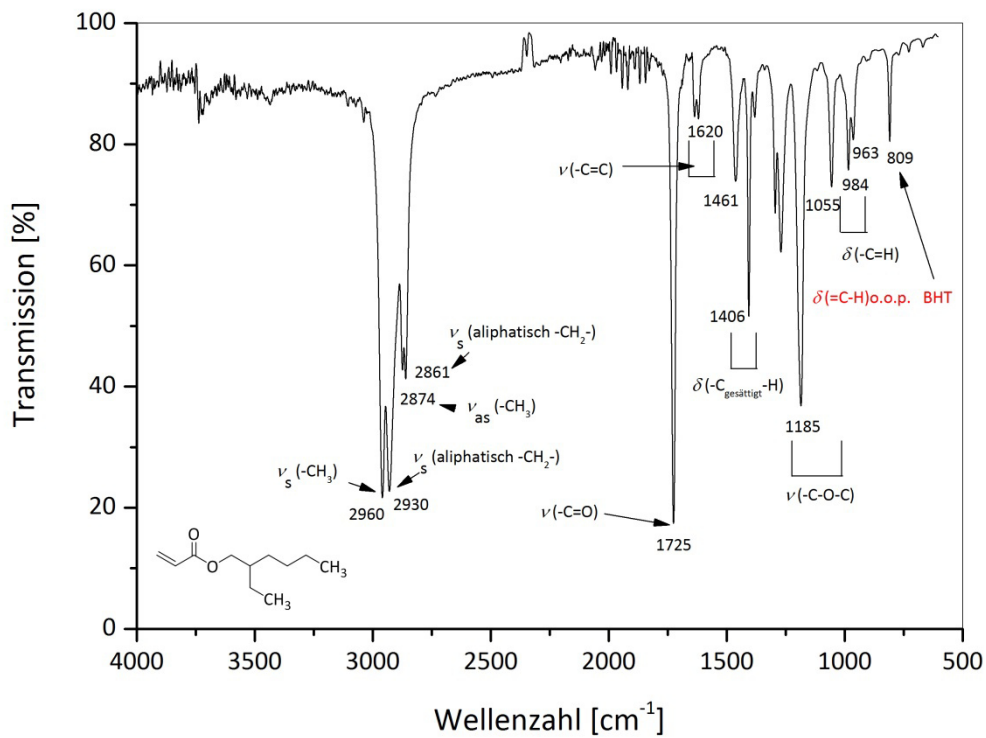


Abbildung A-3.1.7: FT-IR-Spektrum von EHA (ATR-IR).

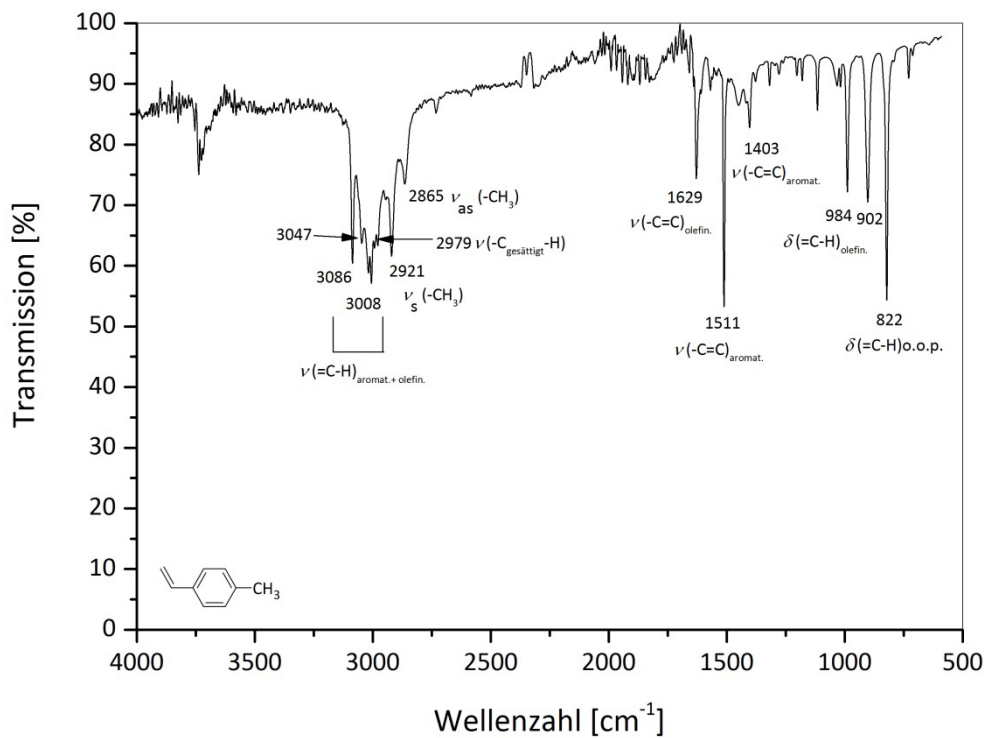


Abbildung A-3.1.8: FT-IR-Spektrum von PMSt (ATR-IR).

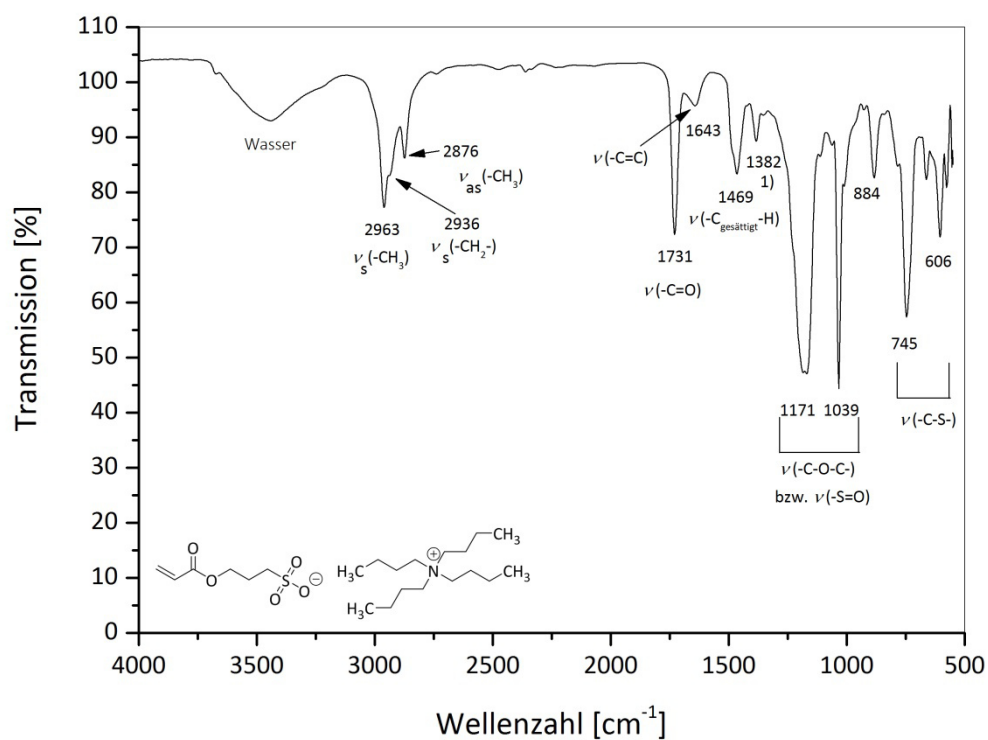


Abbildung A-3.1.9: FT-IR-Spektrum von TBA-SPA (ATR-IR).

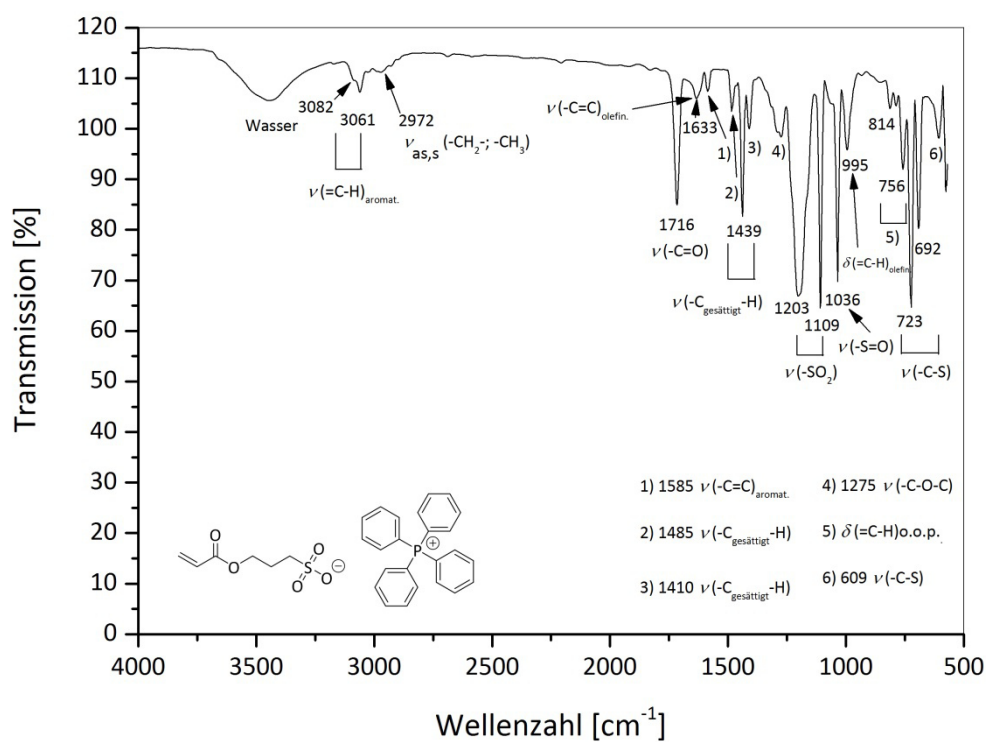


Abbildung A-3.1.10: FT-IR-Spektrum von TPP-SPA (ATR-IR).

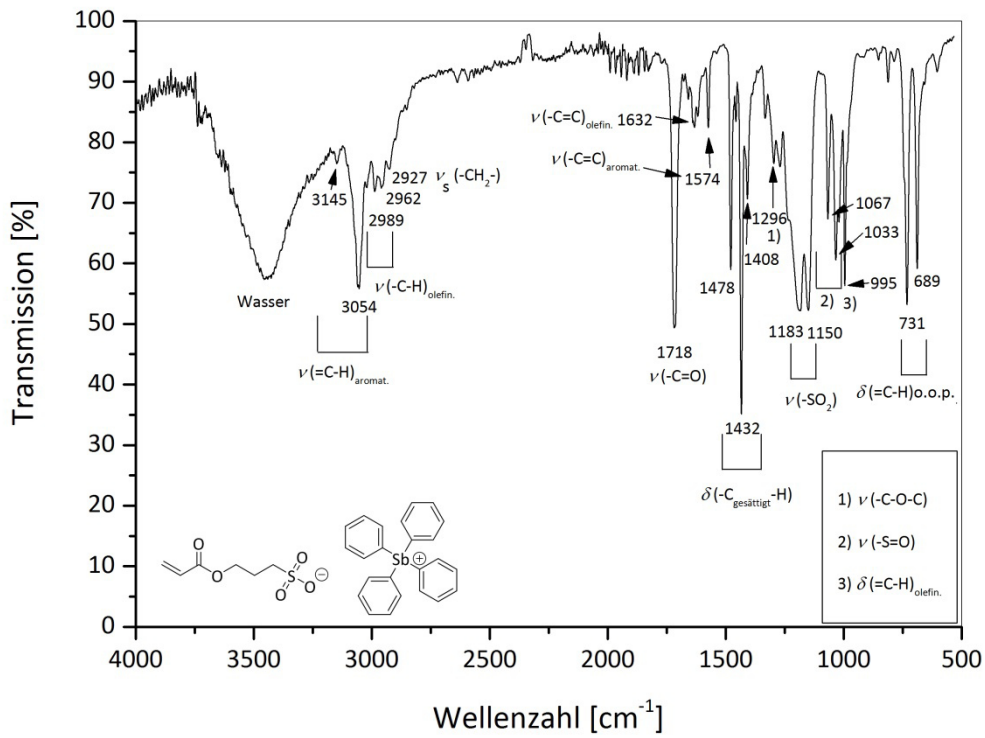


Abbildung A-3.1.11: FT-IR-Spektrum von TPS-SPA (ATR-IR).

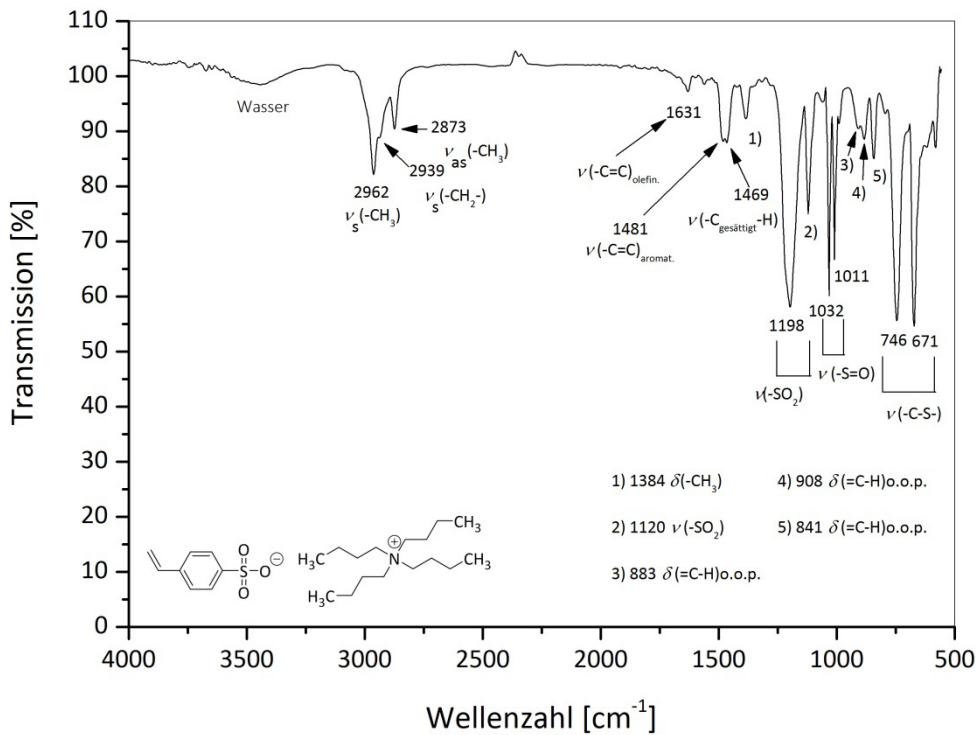


Abbildung A-3.1.12: FT-IR-Spektrum von TBA-StS (ATR-IR).

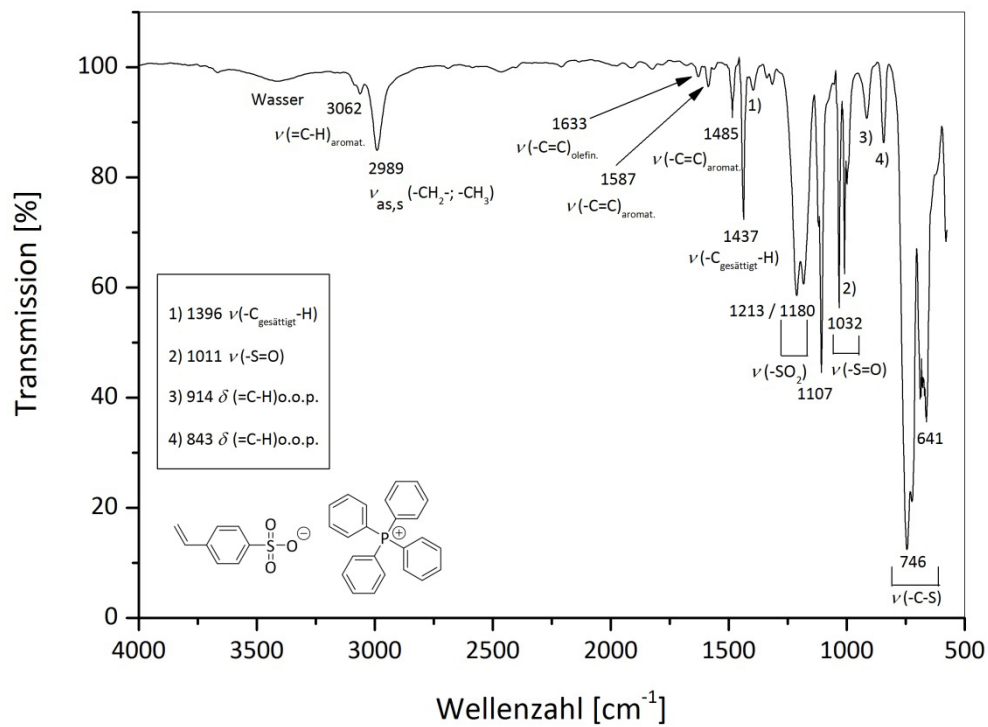


Abbildung A-3.1.13: FT-IR-Spektrum von TPP-StS (ATR-IR).

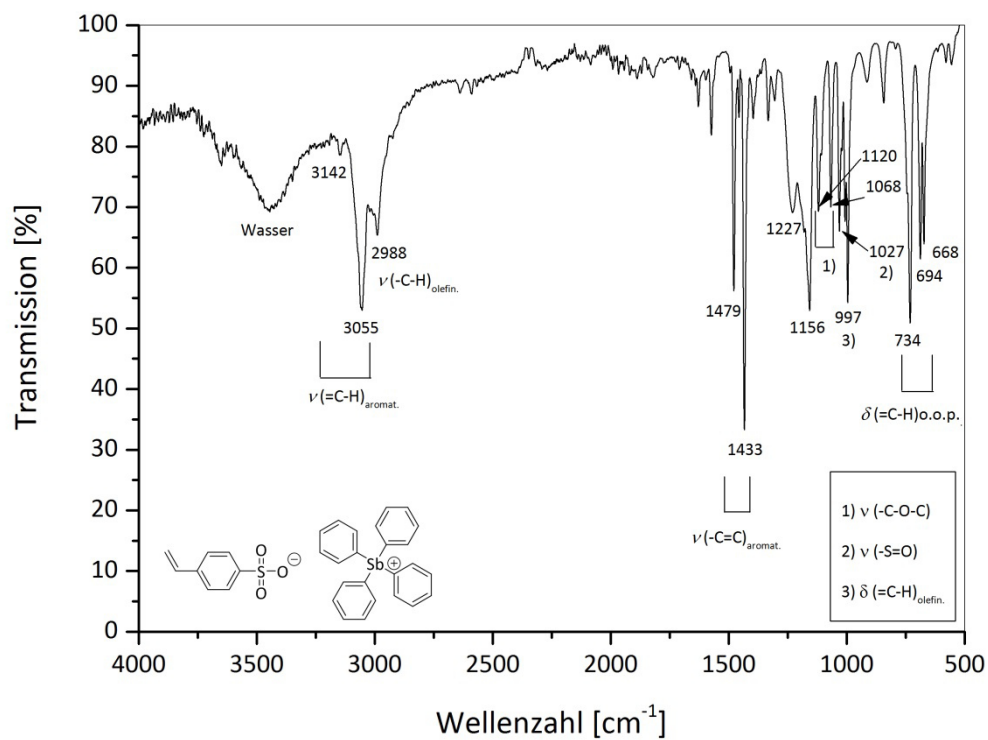


Abbildung A-3.1.14: FT-IR-Spektrum von TPS-StS (ATR-IR).

(ii) Vergleich von IR-Spektren: Post-Polymerisationsmodifizierung von ternären polyelektrolytischen Blockcopolymeren

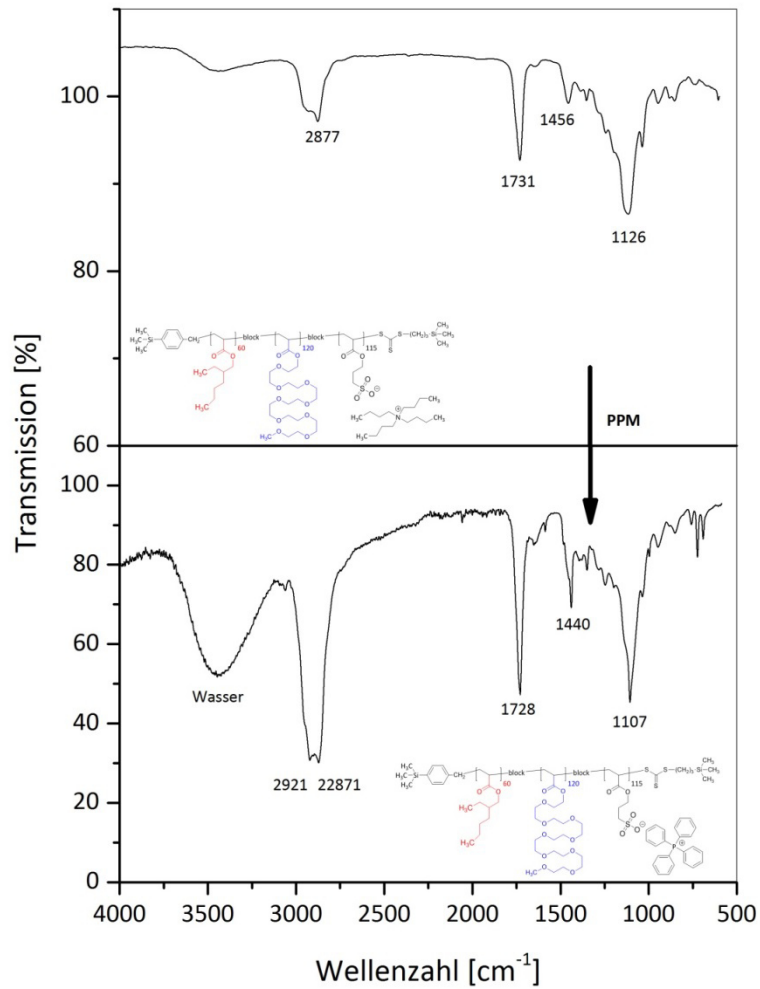


Abbildung A-3.2.1: FT-IR-Spektren der Post-Polymerisationsmodifizierung von $\text{p}(\text{EHA})_{60}\text{-block-p}(\text{OEGA})_{120}\text{-block-p}(\text{TBA-SPA})_{115}$ zu $\text{p}(\text{EHA})_{60}\text{-block-p}(\text{OEGA})_{120}\text{-block-p}(\text{TPP-SPA})_{115}$ (jeweils ATR-IR).

Anhang 4: Übersicht: Glasübergangstemperaturen T_g

Tabelle A-4.1: DSC-Messungen zur Charakterisierung von thermoresponsiven, amphiphilen Terblock-copolymer-Systemen (Modell-System 1).

Modell	Polymer			Glasübergangstemperatur T_g (ONSET)	
	Code	Abkürzung	Struktur	2. Heizlauf	3. Heizlauf
1	P1	A1	p(OEGA) ₁₅₇	$T_g(A) = -67^\circ\text{C}$	$T_g(A) = -68^\circ\text{C}$
	P2	B1	p(BBTA) ₆₀	$T_g(B) = -73^\circ\text{C}$	$T_g(B) = -72^\circ\text{C}$
	P3	C	p(DEAm) ₂₀₃	$T_g(C) = 90^\circ\text{C}$	$T_g(C) = 88^\circ\text{C}$
	P4	A1B1	p(OEGA) ₁₁₁ -b- p(BBTA) ₃₀	$T_g(A) = -67^\circ\text{C}$ $T_g(B) = -67^\circ\text{C}$	$T_g(A) = -69^\circ\text{C}$ $T_g(B) = -69^\circ\text{C}$
	P5	A1C	p(OEGA) ₁₃₀ -b- p(DEAm) ₇₀	$T_g(A) = -67^\circ\text{C}$ $T_g(C) = \text{n.v.}$	$T_g(A) = -67^\circ\text{C}$ $T_g(C) = 92^\circ\text{C}$
	P6	B1C	p(BBTA) ₉₄ -b- p(DEAm) ₅₃₅	$T_g(B) = -70^\circ\text{C}$ $T_g(C) = 66^\circ\text{C}$	$T_g(B) = -72^\circ\text{C}$ $T_g(C) = 66^\circ\text{C}$
	P7	A1B1C	p(OEGA) ₂₁₈ -b- p(BBTA) ₆₂ -b- p(DEAm) ₁₈₀	$T_g(A) = -66^\circ\text{C}$ $T_g(B) = -66^\circ\text{C}$ $T_g(C) = 82^\circ\text{C}$	$T_g(A) = -68^\circ\text{C}$ $T_g(B) = -68^\circ\text{C}$ $T_g(C) = 84^\circ\text{C}$
	P8	B1A1C	p(BBTA) ₉₄ -b- p(OEGA) ₂₅₀ -b- p(DEAm) ₁₅₀	$T_g(A) = -66^\circ\text{C}$ $T_g(B) = -66^\circ\text{C}$ $T_g(C) = \text{n.v.}$	$T_g(A) = -68^\circ\text{C}$ $T_g(B) = -68^\circ\text{C}$ $T_g(C) = 93^\circ\text{C}$
	P9	A1CB1	p(OEGA) ₁₃₀ -b- p(DEAm) ₄₅ -b- p(BBTA) ₄₀	$T_g(A) = -67^\circ\text{C}$ $T_g(B) = -67^\circ\text{C}$ $T_g(C) = \text{n.v.}$	$T_g(A) = -68^\circ\text{C}$ $T_g(B) = -68^\circ\text{C}$ $T_g(C) = 88^\circ\text{C}$

n.v. = nicht vorhanden

Tabelle A-4.2: DSC-Messungen zur Charakterisierung von thermoresponsiven, amphiphilen Terblock-copolymer-Systemen (Modell-System 2).

Modell	Polymer			Glasübergangstemperatur T_g (ONSET)	
	Code	Abkürzung	Struktur	2. Heizlauf	3. Heizlauf
2	P10	A2	p(MSEA) ₉₀	$T_g(A2) = 5^\circ\text{C}$	$T_g(A2) = 3^\circ\text{C}$
	P11	B2	p(EHA) ₆₀	$T_g(B2) = -68^\circ\text{C}$	$T_g(B2) = -70^\circ\text{C}$
	P12	A2B2	p(MSEA) ₁₈₃ -b- p(EHA) ₆₀	$T_g(A2) = 20^\circ\text{C}$ $T_g(B2) = -79^\circ\text{C}$	$T_g(A2) = 23^\circ\text{C}$ $T_g(B2) = -78^\circ\text{C}$
	P13	A2C	p(MSEA) ₇₈ -b- p(DEAm) ₅₀	$T_g(A2) = 31^\circ\text{C}$ $T_g(C) = 94^\circ\text{C}$	$T_g(A2) = 30^\circ\text{C}$ $T_g(C) = 93^\circ\text{C}$
	P14	B2C	p(EHA) ₁₀₂ -b- p(DEAm) ₃₅₀	$T_g(B2) = -70^\circ\text{C}$ $T_g(C) = 81^\circ\text{C}$	$T_g(B2) = -74^\circ\text{C}$ $T_g(C) = 78^\circ\text{C}$
	P15	A2B2C	p(MSEA) ₁₈₃ -b- p(EHA) ₅₂ -b- p(DEAm) ₁₂₀	$T_g(A2) = 28^\circ\text{C}$ $T_g(B2) = -78^\circ\text{C}$ $T_g(C) = \text{n.v.}$	$T_g(A2) = 27^\circ\text{C}$ $T_g(B2) = -67^\circ\text{C}$ $T_g(C) = 90^\circ\text{C}$
	P16	B2A2C	p(EHA) ₆₇ -b- p(MSEA) ₆₉ -b- p(DEAm) ₉₃	$T_g(A2) = 27^\circ\text{C}$ $T_g(B2) = -63^\circ\text{C}$ $T_g(C) = \text{n.v.}$	$T_g(A2) = 27^\circ\text{C}$ $T_g(B2) = -70^\circ\text{C}$ $T_g(C) = 91^\circ\text{C}$
	P17	B2CA2	p(EHA) ₂₅ -b- p(DEAm) ₂₂₉ -b- p(MSEA) ₂₅₀	$T_g(A2) = 32^\circ\text{C}$ $T_g(B2) = -69^\circ\text{C}$ $T_g(C) = 91^\circ\text{C}$	$T_g(A2) = 32^\circ\text{C}$ $T_g(B2) = -66^\circ\text{C}$ $T_g(C) = 88^\circ\text{C}$

n.v. = nicht vorhanden

Tabelle A-4.3: DSC-Messungen zur Charakterisierung von amphiphilen, ternären Block-Polyelektrolyt-Systemen aus Acrylat-Derivaten des TBA- und TPP-Typs.

Polymer				Glasübergangstemperatur T_g (ONSET)	
Modell	Code	Abkürzung	Struktur	2. Heizlauf	3. Heizlauf
3	P18	I_x	p(TBA-SPA) ₅₆	1. $T_g(I_x) = 31^\circ\text{C}$ 2. $T_g(I_x) = 97^\circ\text{C}$	1. $T_g(I_x) = 34^\circ\text{C}$ 2. $T_g(I_x) = 100^\circ\text{C}$
	P19	A1B2	p(OEGA) ₁₇₆ -b- p(EHA) ₆₀	$T_g(A) = -62^\circ\text{C}$ $T_g(B2) = -62^\circ\text{C}$	$T_g(A) = -64^\circ\text{C}$ $T_g(B2) = -64^\circ\text{C}$
	P20	A1 I_x	p(OEGA) ₂₁₈ -b-p(TBA-SPA) ₉₅	$T_g(A) = -67^\circ\text{C}$ $T_g(I_x) = \text{n.v.}$ $T_g(B2) = \text{n.v.}$	$T_g(A) = -69^\circ\text{C}$ $T_g(I_x) = 99^\circ\text{C}$ $T_g(B2) = -69^\circ\text{C}$
	P21	B2 I_x	p(EHA) ₉₂ -b- p(TBA-SPA) ₁₈₀	1. $T_g(I_x) = 14^\circ\text{C}$ 2. $T_g(I_x) = \text{n.v.}$	1. $T_g(I_x) = 14^\circ\text{C}$ 2. $T_g(I_x) = 99^\circ\text{C}$
	P22	A1B2 I_x	p(OEGA) ₁₇₆ -b- p(EHA) ₆₀ -b- p(TBA-SPA) ₉₀	$T_g(A) = -64^\circ\text{C}$ $T_g(B2) = -64^\circ\text{C}$ $T_g(I_x) = \text{n.v.}$	$T_g(A) = -65^\circ\text{C}$ $T_g(B2) = -65^\circ\text{C}$ $T_g(I_x) = 86^\circ\text{C}$
	P23	B2A1 I_x	p(EHA) ₆₀ -b- p(OEGA) ₁₂₀ -b- p(TBA-SPA) ₈₀	$T_g(A) = -57^\circ\text{C}$ $T_g(B2) = -57^\circ\text{C}$ $T_g(I_x) = \text{n.v.}$	$T_g(A) = -60^\circ\text{C}$ $T_g(B2) = -60^\circ\text{C}$ $T_g(I_x) = 101^\circ\text{C}$
	P24	I_y	p(TPP-SPA) ₅₆	$T_g(I2) = 48^\circ\text{C}$	$T_g(I2) = 43^\circ\text{C}$
	P25	A1 I_y	p(OEGA) ₂₁₈ -b- p(TPP-SPA) ₁₂₅	$T_g(A) = -68^\circ\text{C}$ $T_g(I_y) = \text{n.v.}$	$T_g(A) = -67^\circ\text{C}$ $T_g(I_y) = 84^\circ\text{C}$
	P26	B2 I_y	p(EHA) ₁₀₂ -b-p(TPP-SPA) ₂₅₀	$T_g(B2) = -64^\circ\text{C}$ $T_g(I_y) = \text{n.v.}$	$T_g(B2) = -68^\circ\text{C}$ $T_g(I_y) = 97^\circ\text{C}$
	P27	A1B2 I_y	p(OEGA) ₁₇₆ -b- p(EHA) ₆₀ -b- p(TPP-SPA) ₉₀	$T_g(A) = -66^\circ\text{C}$ $T_g(B2) = -66^\circ\text{C}$ $T_g(I_y) = \text{n.v.}$	$T_g(A) = -66^\circ\text{C}$ $T_g(B2) = -66^\circ\text{C}$ $T_g(I_y) = 87^\circ\text{C}$
P28	B2A1 I_y	p(EHA) ₆₀ -b- p(OEGA) ₁₂₀ -b- p(TPP-SPA) ₁₁₅	$T_g(A) = -65^\circ\text{C}$ $T_g(B2) = -65^\circ\text{C}$ $T_g(I_y) = \text{n.v.}$	$T_g(A) = -67^\circ\text{C}$ $T_g(B2) = -67^\circ\text{C}$ $T_g(I_y) = 84^\circ\text{C}$	

n.v. = nicht vorhanden

Tabelle A-4.4: DSC-Messungen zur Charakterisierung von amphiphilen, ternären Block-Polyelektrolyt-Systemen aus Acrylat-Derivaten des TPS-Typs.

Polymer				Glasübergangstemperatur T_g (ONSET)	
Modell	Code	Abkürzung	Struktur	2. Heizlauf	3. Heizlauf
3	P29	I_z	p(TPS-SPA) ₈₅	$T_g(I_z) = 54^\circ\text{C}$	1. $T_g(I_z) = 46^\circ\text{C}$ 2. $T_g(I_z) = 88^\circ\text{C}$
	P30	A1 I_z	p(OEGA) ₁₃₀ -b- p(TPS-SPA) ₂₀	$T_g(A) = -62^\circ\text{C}$ $T_g(I_z) = \text{n.v.}$	$T_g(A) = -62^\circ\text{C}$ $T_g(I_z) = 83^\circ\text{C}$
	P31	B2 I_z	p(EHA) ₁₀₂ -b- p(TPS-SPA) ₂₅₀	$T_g(B2) = -61^\circ\text{C}$ $T_g(I_z) = \text{n.v.}$	$T_g(B2) = -61^\circ\text{C}$ $T_g(I_z) = 91^\circ\text{C}$
	P32	A1B2 I_z	p(OEGA) ₁₇₆ -b- p(EHA) ₆₀ -b- p(TPS-SPA) ₉₀	$T_g(A) = -65^\circ\text{C}$ $T_g(B2) = -65^\circ\text{C}$ $T_g(I_z) = \text{n.v.}$	$T_g(A) = -64^\circ\text{C}$ $T_g(B2) = -64^\circ\text{C}$ $T_g(I_z) = \text{n.v.}$
	P33	B2A1 I_z	p(EHA) ₆₀ -b- p(OEGA) ₁₂₀ -b-p(TPS-SPA) ₁₁₅	n.v.	$T_g(A) = -65^\circ\text{C}$ $T_g(B2) = -65^\circ\text{C}$ $T_g(I_z) = \text{n.v.}$

n.v. = nicht vorhanden

Tabelle A-4.5: DSC-Messungen zur Charakterisierung von amphiphilen, ternären Block-Polyelektrolyt-Systemen aus Styrol-Derivaten des TBA- und TPP-Typs.

Polymer				Glasübergangstemperatur T_g (ONSET)	
Modell	Code	Abkürzung	Struktur	2. Heizlauf	3. Heizlauf
4	P34	J	p(VBTEO) ₁₀₁	n.v.	$T_g(J) = -69^\circ\text{C}$
	P36	L _x	p(TBA-StS) ₁₇₆	$T_g(L_x) = -27^\circ\text{C}$	$T_g(L_x) = -26^\circ\text{C}$
	P37	KJ	p(PMSt) ₆₀ -b- p(VBTEO) ₂₄₀	$T_g(J) = -68^\circ\text{C}$ $T_g(K) = 52^\circ\text{C}$	$T_g(J) = -70^\circ\text{C}$ $T_g(K) = \text{n.v.}$
	P38	JL _x	p(VBTEO) ₉₂ -b- p(TBA-StS) ₆₄	$T_g(J) = -66^\circ\text{C}$ $T_g(L_x) = \text{n.v.}$	$T_g(J) = -67^\circ\text{C}$ $T_g(L_x) = 97^\circ\text{C}$
	P39	KL _x	p(PMSt) ₄₈ -b- p(TBA-StS) ₁₅₀	$T_g(K) = 95^\circ\text{C}$ $T_g(L_x) = \text{n.v.}$	$T_g(K) = 90^\circ\text{C}$ $T_g(L_x) = \text{n.v.}$
	P40	JKL _x	p(VBTEO) ₁₉₈ -b- p(PMSt) ₂₈ -b- p(TBA-StS) ₆₀	$T_g(J) = -70^\circ\text{C}$ $T_g(K) = \text{n.v.}$ $T_g(L_x) = 104^\circ\text{C}$	$T_g(J) = -69^\circ\text{C}$ $T_g(K) = \text{n.v.}$ $T_g(L_x) = 100^\circ\text{C}$
	P41	KJL _x	p(PMSt) ₄₈ -b- p(VBTEO) ₁₉₆ -b- p(TBA-StS) ₃₅	$T_g(J) = -70^\circ\text{C}$ $T_g(K) = 104^\circ\text{C}$ $T_g(L_x) = \text{n.v.}$	$T_g(J) = -69^\circ\text{C}$ $T_g(K) = \text{n.v.}$ $T_g(L_x) = \text{n.v.}$
	P42	L _y	p(TPP-StS) ₈₅	1. $T_g(L_y) = -20^\circ\text{C}$ 2. $T_g(L_y) = \text{n.v.}$	1. $T_g(L_y) = -20^\circ\text{C}$ 2. $T_g(L_y) = 87^\circ\text{C}$
	P43	JL _y	p(VBTEO) ₉₂ -b- p(TPP-StS) ₆₄	$T_g(J) = -67^\circ\text{C}$ $T_g(L_y) = 96^\circ\text{C}$	$T_g(J) = -66^\circ\text{C}$ $T_g(L_y) = 91^\circ\text{C}$
	P44	KL _y	p(PMSt) ₃₀ -b- p(TPP-StS) ₆₀	n.v.	$T_g(K) = 92^\circ\text{C}$ $T_g(L_y) = -24^\circ\text{C}$
	P45	JKL _y	p(VBTEO) ₁₉₈ -b- p(PMSt) ₂₈ -b- p(TPP-StS) ₆₀	$T_g(J) = -69^\circ\text{C}$ $T_g(K) = 86^\circ\text{C}$ $T_g(L_2) = \text{n.v.}$	$T_g(J) = -69^\circ\text{C}$ $T_g(K) = 86^\circ\text{C}$ $T_g(L_y) = \text{n.v.}$
	P46	KJL _y	p(PMSt) ₄₈ -b- p(VBTEO) ₁₉₆ -b- p(TPP-StS) ₃₅	$T_g(J) = -67^\circ\text{C}$ $T_g(K) = 100^\circ\text{C}$ $T_g(L_y) = \text{n.v.}$	$T_g(J) = -70^\circ\text{C}$ $T_g(K) = 100^\circ\text{C}$ $T_g(L_y) = \text{n.v.}$

n.v. = nicht vorhanden

Tabelle A-4.6: DSC-Messungen zur Charakterisierung von amphiphilen, ternären Block-Polyelektrolyt-Systemen aus Styrol-Derivaten des TPS-Typs.

Polymer				Glasübergangstemperatur T_g (ONSET)	
Modell	Code	Abkürzung	Struktur	2. Heizlauf	3. Heizlauf
	P47	L _z	p(TPS-StS) ₈₅	1. $T_g(L_z) = 63^\circ\text{C}$	1. $T_g(L_z) = 64^\circ\text{C}$ 2. $T_g(L_z) = 135^\circ\text{C}(?)$
	P48	JL _z	p(VBTEO) ₁₀₁ -b- p(TPS-StS) ₂₁	$T_g(J) = -62^\circ\text{C}$ $T_g(L_z) = \text{n.v.}$	$T_g(J) = -62^\circ\text{C}$ $T_g(L_z) = 100^\circ\text{C}[?]$
	P49	KL _z	p(PMSt) ₃₀ -b- p(TPS- StS) ₆₀	$T_g(K) = 65^\circ\text{C}$ $T_g(L_z) = \text{n.v.}$	$T_g(K) = \text{n.v.}$ $T_g(L_z) = 98^\circ\text{C}$
	P50	JKL _z	p(VBTEO) ₁₉₈ -b- p(PMSt) ₂₈ -b- p(TPS- StS) ₆₀	$T_g(J) = -56^\circ\text{C}$ $T_g(K) = \text{n.v.}$ $T_g(L_z) = \text{n.v.}$	$T_g(J) = -52^\circ\text{C}$ $T_g(K) = \text{n.v.}$ $T_g(L_z) = 97^\circ\text{C}[?]$
	P51	KJL _z	p(PMSt) ₄₈ -b- p(VBTEO) ₁₉₆ -b- p(TPS-StS) ₃₅	$T_g(J) = -58^\circ\text{C}$ $T_g(K) = \text{n.v.}$ $T_g(L_z) = 62^\circ\text{C}$	$T_g(J) = -56^\circ\text{C}$ $T_g(K) = \text{n.v.}$ $T_g(L_z) = 67^\circ\text{C}$

Anhang 5: Cryo-TEM-Aufnahmen der Modell-Systeme 1-4

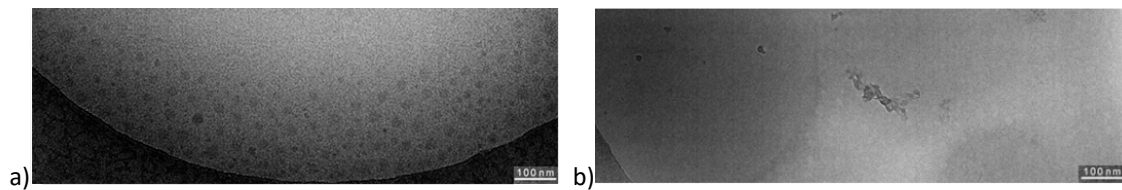


Abbildung A-5.1 a+b: cryo-TEM- Aufnahme einer 0,5 wt% wässrigen Lösung von $p(\text{EHA})_{79}\text{-block-p}(\text{OEGA})_{550}\text{-block-p}(\text{DEA})_{635}$. a) $T = 25^\circ\text{C}$: bimodale Größenverteilung mit großen und mittelgroßen Partikeln mit durchschnittlichen Durchmessern von 100 nm und 110 nm. b) $T = 50^\circ\text{C}$: sehr große kolloidale Aggregate ($D_{\text{av.}} > 0,5 \mu\text{m}$) nach Tempern für 2 d.

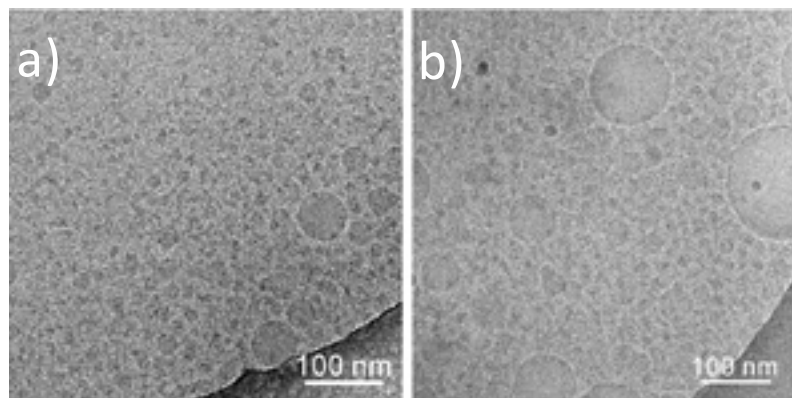


Abbildung A-5.2 a+b: cryo-TEM-Aufnahmen der micellaren Aggregate des thermoresponsiven Terblockcopolymers $p(\text{MSEA})_{129}\text{-}b\text{-}p(\text{EHA})_{76}\text{-}b\text{-}p(\text{DEAm})_{120}$ (Typ: Modell-System 2) ; a) bei Raumtemperatur vitrifiziert und b) bei 58°C (oberhalb des LCST-Übergangs) vitrifiziert.

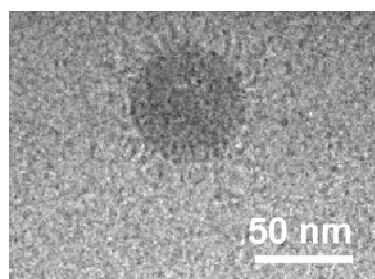


Abbildung A-5.3: cryo-TEM- Aufnahme einer 1,0 wt% wässrigen Lösung von $p(\text{EHA})_{61}\text{-block-p}(\text{OEGA})_{104}\text{-block-p}(\text{TPS-SPA})_{67}$.

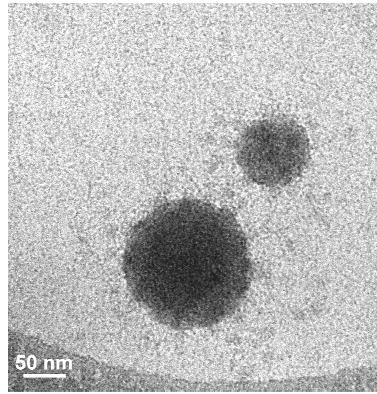


Abbildung A-5.4: cryo-TEM- Aufnahme einer 1,0 wt% wässrigen Lösung von $p(\text{OEGA})_{119}\text{-block-p}(\text{EHA})_{39}\text{-block-p}(\text{TPS-SPA})_{75}$. Bimodale Größenverteilung mit großen und mittelgroßen Partikeln mit durchschnittlichen Durchmessern von 120 nm und 180 nm.

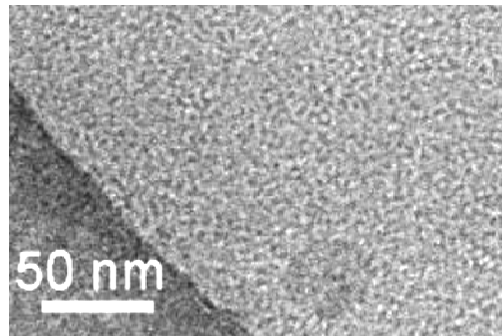


Abbildung A-5.5: cryo-TEM-Aufnahme einer 1,0 wt% wässrigen Lösung von $p(\text{PMSt})_{48}\text{-block-p}(\text{VBTEO})_{196}\text{-block-p}(\text{TPP-StS})_{35}$.

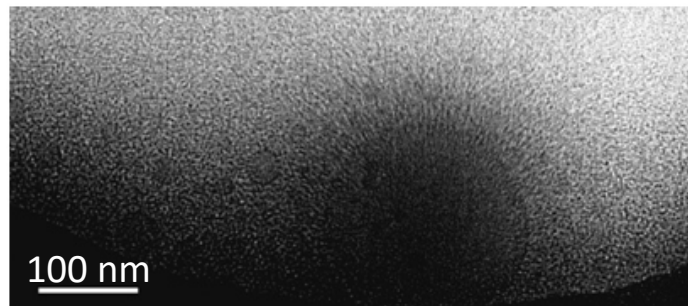


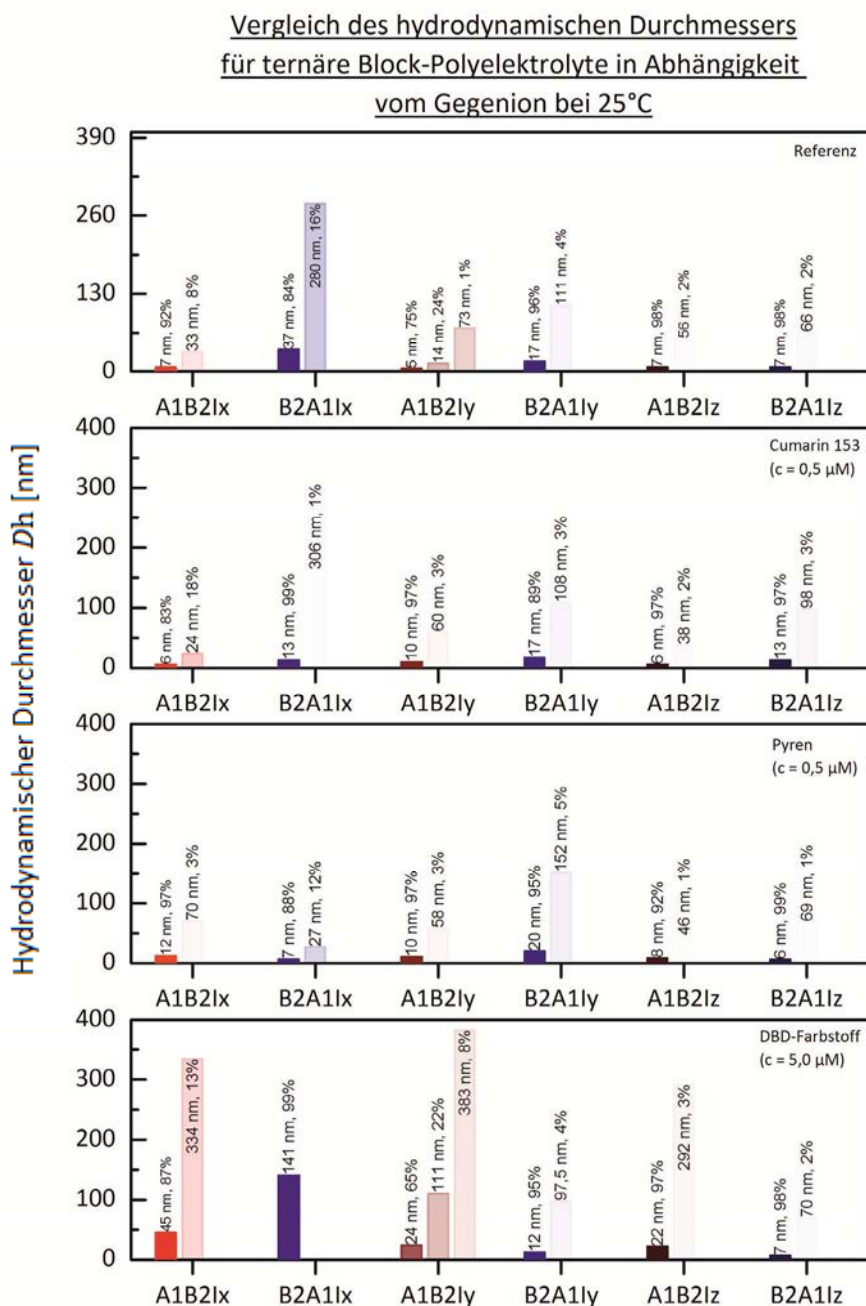
Abbildung A-5.6: cryo-TEM-Aufnahme einer 1,0 wt% wässrigen Lösung von $p(\text{PMSt})_{48}\text{-block-p}(\text{VBTEO})_{196}\text{-block-p}(\text{TPS-StS})_{35}$. Bimodale Größenverteilung mit großen und mittelgroßen Partikeln mit durchschnittlichen Durchmessern von 45 nm und 70 nm; einzelne große Partikel mit Konturlänge der Korona $L_{\text{Korona}} \approx 60$ nm.

Anhang 6: Trübungsmessungen ausgewählter Homo- und Blockcopolymerer /-polyelektrolyte

Tabelle A-6.1: Trübungsmessungen zur Charakterisierung von amphiphilen Blockcopolymer-Systemen und Block-Polyelektrolyt-Systemen mit thermoresponsiven Blöcken.

Code	Abkürzung	Struktur	Konzentration des Polymers [wt%]	Trübungspunkt T_c Heizlauf [°C]	Trübungspunkt T_c Kühllauf [°C]
P3	C	p(DEAm) ₁₁₂	0,1	29,6	26,9
P5	AC	p(OEGA) ₁₃₀ -b-p(DEAm) ₇₀	0,1	53,6	50,7
P6	BC	p(BBTA) ₉₄ -b-p(DEAm) ₅₃₅	0,1	39,1	35,7
P7	ABC	p(OEGA) ₂₁₈ -b-p(BBTA) ₆₂ -b-p(DEAm) ₁₈₀	0,1	61,7	60,3
P8	BAC	p(BBTA) ₉₄ -b-p(OEGA) ₂₅₀ -b-p(DEAm) ₁₅₀	0,1	61,3	58,2
P9	ACB	p(OEGA) ₁₃₀ -b-p(DEAm) ₄₅ -b-p(BBTA) ₄₀	0,1	56,2	53,6
P13	A2C	p(MSEA) ₇₈ -b-p(DEAm) ₅₀	0,1	41,5	38,1
P14	B2C	p(EHA) ₁₀₂ -b-p(DEAm) ₃₅₀	0,1	30,2	27,5
P15	A2B2C	p(MSEA) ₁₈₃ -b-p(EHA) ₅₂ -b-p(DEAm) ₁₂₀	0,1	45,0	41,9
P16	B2A2C	p(EHA) ₆₇ -b-p(MSEA) ₆₉ -b-p(DEAm) ₉₃	0,1	54,9	52,9
P34	J	p(VBTEO) ₁₀₁	1,0	33,7	29,5
P40	JKL1	p(VBTEO) ₁₉₈ -b-p(PMSt) ₂₈ -b-p(TBA-StS) ₆₀	1,0	37,7	41,6
P41	JKL2	p(PMSt) ₄₈ -b-p(VBTEO) ₁₉₆ -b-p(TBA-StS) ₃₅	0,5	46,8	45,6

Anhang 7: Ortsspezifische Solubilisierungsexperimente: Vergleich der des hydrodynamischen Durchmessers für die Modell-Systeme 3 und 4



Modell-System 3: Acrylat-basierte ternäre Block-Polyelektrolyte

Abbildung A-7.1 : Vergleich des hydrodynamischen Durchmessers D_h von Mizellen der $A1B2I_{x/y/z}$ -Terblock-Polyelektrolyten vor und nach der Solubilisierung von C153, PY und DBD bei $T = 25^\circ\text{C}$.

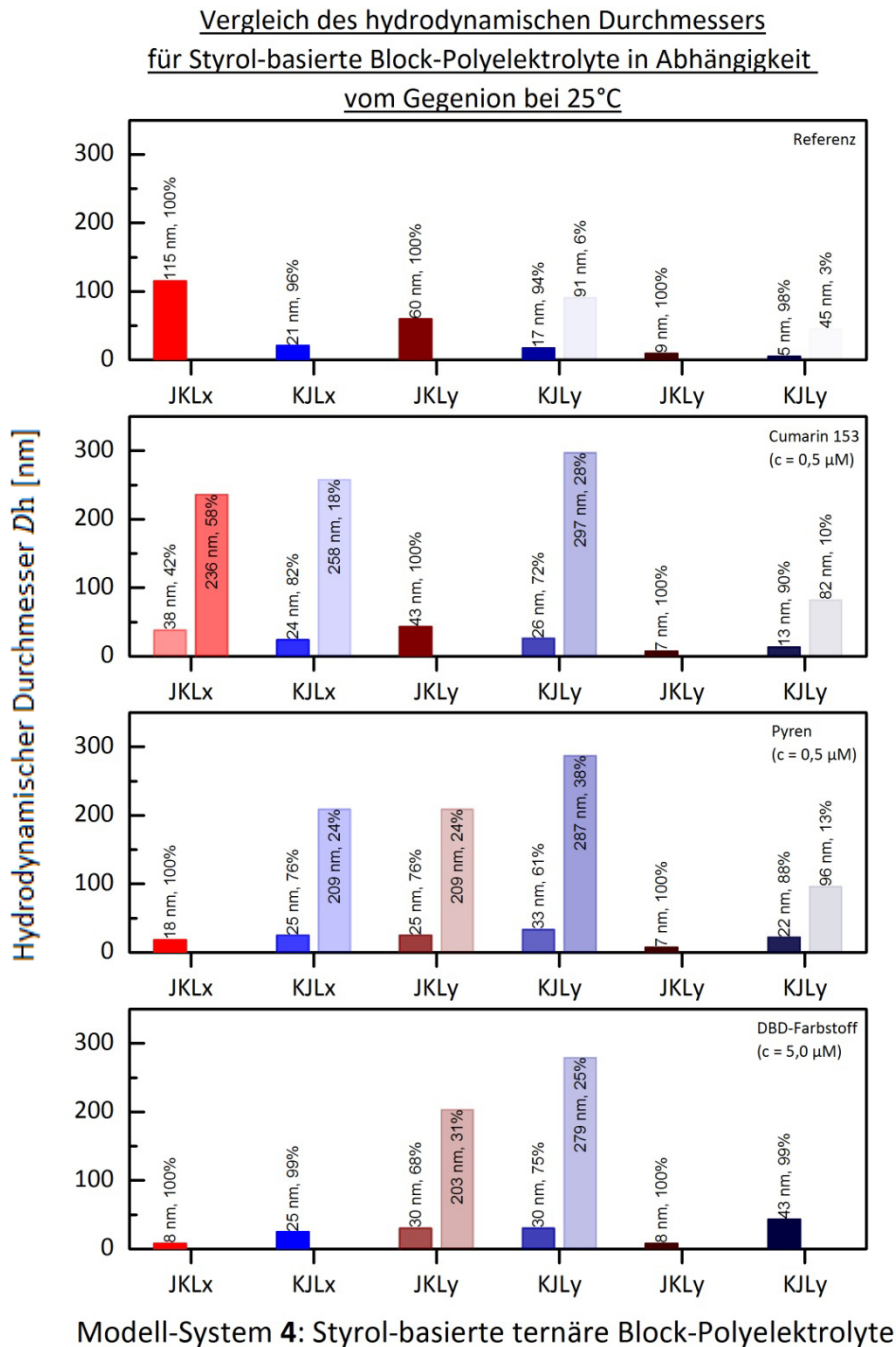


Abbildung A-7.2:

Vergleich des hydrodynamischen Durchmessers D_h von Mizellen der $JKL_{x/y/z}$ -Terblock-Polyelektrolyten vor und nach der Solubilisierung von C153, PY und DBD bei $T = 25^\circ\text{C}$.

Anhang 8: DLS-Analyse von Modell-System 1

Tabelle A-8.1: DLS-Analyse 0,1 wt% wässriger Lösungen thermoresponsiver Terblockcopolymerer des Modell-Systems 1

Polymer	Temperatur [°C]	Phase	Z-Av, ^b [nm]	PD ^c	D _h , ^d [nm]
A1B1C	25	1.	251	0,24	208
	65	2.	109	0,23	52
	25	3a.	276	0,20	193
	25	3b. ^a	273	0,20	192
B1A1C	25	1.	120	0,15	34
	65	2.	156	0,16	36
	25	3a.	124	0,15	34
	25	3b. ^a	111	0,15	34
B1CA1	25	1.	142	0,25	106
	65	2.	227	0,24	70
	25	3a.	150	0,22	157
	25	3b. ^a	148	0,21	153

^a Gesamt-Equilibrierungszeit $T_{\text{Equi.}}$ von 18 d; ^b Z-Average; ^c Polydispersität; ^d hydrodynamische Durchmesser bezogen auf die Volumenfraktion (in jedem Fall ~ 100%); Phase 1: $T = 25^\circ\text{C}$, $T_{\text{Equi.}} = 1$ d; Phase 2: $T = 65^\circ\text{C}$, $T_{\text{Equi.}} = 1$ d, Start: 3 d nach Phase 1; Phase 3a: $T = 25^\circ\text{C}$, $T_{\text{Equi.}} = 4$ d, Start: 1 d nach Phase 2.

Anhang 9: Übersicht: Abbildungen

- Abbildung 1.1:** typische Überstrukturen von linearen amphiphilen ABC Blockcopolymeren mit zwei hydrophoben Blöcken in wässriger Lösung; ●●● = Wasser, ●●●● = hydrophil, ●●●●● = permanent hydrophob, ●●●●●● = hydrophob (im Fall von Multikompartiment-Mizellen inkompatibel mit ●●●●●).
- Abbildung 1.2:** *cryo*-TEM-Mikroaufnahme (rechts) von mizellaren Aggregaten in 0,5 wt% wässriger Lösung von p(EHA)₁₂₀-*b*-p(OEGA)₅₀-*b*-p(FA)₄₀; gelöst bei 25°C; EHA = 2-Ethylhexylacrylat; OEGA Oligo(ethylenglykol)methyletheracrylat; FA = 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-Perfluorodecylacrylat; Maßstabsskala = 100 nm.
- Abbildung 1.3:** Modell-Systeme für die Synthese neuer triphiler Blockcopolymerer. Links: lineare thermoresponsive Terblockcopolymerer (LTT-BCoP) und in dieser Arbeit verwendete Permutationen der Blöcke; A = hydrophiler Block; B = permanent hydrophober Block; C = thermoresponsiver Block. *Links unten:* Thermoresponsivität des C-Blocks. Rechts: lineare Terblock-Polyelektrolyte (LT-BPE) und verwendete Permutationen der Blöcke; I-x,y,z = ionischer Block mit X-, Y,- bzw. Z-Gegenion. *Rechts unten:* Einfluss des Gegenions auf die Hydrophobie.
- Abbildung 2.1:** ABC-ähnliche Polymere aus telechelen Polymeren mit jeweils einer kovalent gebundenen Fluorkohlenstoff-Endgruppe F und einer kovalent gebundenen hydrophoben Kohlenwasserstoff-Endgruppe L mit variabler Länge (Variation von C₆-Baustein bis C₁₈-Baustein möglich); m = 25 oder 50.
- Abbildung 2.2:** Konzept der KRP.
- Abbildung 2.3:** Schema des Vor- und Hauptgleichgewichts der RAFT-Polymerisation.
- Abbildung 2.4:** Links: Schematische Darstellung der Selbstorganisation von Diblockcopolymeren; Rechts: (A-C): *cryo*-TEM-Mikroaufnahmen von assoziierten Aggregaten von PB-*b*-PEO-Blockcopolymeren; (D-F): *cryo*-TEM-Mikroaufnahmen von assoziierten Aggregaten von PB-*b*-PAA-Blockcopolymeren. A und D zeigen Vesikel bzw. Polysome, B und E zeigen Zylindermizellen; C und E zeigen sphärische Mizellen.
- Abbildung 2.5:** schematische Darstellung von sphärischen Mizellen: Stern-Typ und „crew-cut“.
- Abbildung 2.6:** Molekulare Strategien für Multikompartiment-Mizellen und einige Beispiele für deren Morphologie.
- Abbildung 2.7:** LCST- und UCST-Verhalten eines Polymers; LCST > UCST; ϕ = Molenbruch. Polymere lösen sich in einem Lösungsmittel, wenn die Änderung der Gibbs-Energie ΔG_{mix} negativ ist.
- Abbildung 2.8:** Schema für einen Phasenübergang am Beispiel des thermoresponsiven Homopolymers PMDEGA Poly(Methyl-di(ethylenglykol)acrylat).
- Abbildung 2.9:** Strukturen und Literaturwerte für den LCST-Wert einiger Acrylamid-Homopolymere.
- Abbildung 2.10:** *cryo*-TEM-Mikroaufnahmen eines Diblock-Polyelektrolyten (PEE-PSSH) bei einer NaCl-Konzentration von a) 0,003 mol/L und b) 3,0 mol/L; Maßstabsskala = 100 nm.
- Abbildung 2.11:** Einfluss des pH-Effekts auf die Größe von Mizellen; (PS = Kern, P2VP = Schale bzw. innere Polymerketten (hellblau), PEO = Korona bzw. äußere Polymerketten (schwarz)).
- Abbildung 2.12:** Reihenfolge der Hydrophobie der kationischen Gegenionen; X = Tetrabutylammonium-Kation, Y = Tetraphenylphosphonium-Kation, Z = Tetraphenylstibonium-Kation.
- Abbildung 2.13:** Oben: freie radikalische Polymerisation von Trisbutylhexylphosphonium-3-sulfopropylmethacrylat. Unten: reversibler Flüssigkeit-Gel-Übergang beim Erhitzen einer wässrigen, 20 wt% Polymerlösung.
- Abbildung 2.14:** Absorptionsspektren von PY, NFH und PY & NFH in 0,5wt% wässrigen mizellaren Lösungen von EO, OF und μ -EOF; Vorhersage (theoretisches Modell) für PY & NFH in μ -EOF.

- Abbildung 2.15:** Strukturformel von Ethyl 2-(4,7-dibutyroyl[1,3]dioxolo[4,5-f][1,3]benzodioxol)-2-yl)acetat bzw. DBD = F5.
- Abbildung 3.1:** Struktur des TMS-markierten RAFT-Agens 4-(Trimethylsilyl)benzyl(3-(trimethylsilyl)-propyl)trithiocarbonat.
- Abbildung 3.2:** ^1H -NMR-Spektrum von p(EHA)₆₇ in Chloroform-*d*; Endgruppenfunktionalität $f = 99\%$; EHA = 2-Ethylhexylacrylat.
- Abbildung 3.3:** Modell-Systeme für thermo-responsive ternäre Blockcopolymerer; die Permutationen ABC, BAC und ACB wurden untersucht.
- Abbildung 3.4:** Löslichkeitsstudien von BBTA und MSEA: ●●●● = Homopolymer ist unlöslich; ●●●● = Homopolymer ist aufgequollen; ●●●● = Homopolymer ist bis zu 80 wt% der ursprünglichen eingesetzten Menge des Polymers löslich (ungelöster Rückstand wurde ausgewogen); ●●●● = Homopolymer ist löslich; Zahlen in [] = Hildebrand- Löslichkeitsparameter δ [$\text{cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$, ^[23,24]], je geringer die Transparenz eines Kreissektors desto niedriger ist δ .
- Abbildung 3.5:** Schema der sequentiellen RAFT-Synthese am Beispiel von p(MSEA)₁₈₃-*b*-p(EHA)₅₂-*b*-p(DEAm)₁₂₀ (Modell 2; A2B2C = P15); DMAc = *N,N*-Dimethylacetamid.
- Abbildung 3.6:** ^1H -NMR-Analyse zur Molmassenbestimmung. Bestimmung des Polymerisationsgrads DP der Blöcke und Bestimmung der Endgruppenfunktionalität f für die sequentielle RAFT-Synthese von p(MSEA)₁₈₃-*block*-p(EHA)₅₂-*block*-p(DEAm)₁₂₀ (Modell-System 2; A2B2C = P15; siehe Anhang: Tabelle A-4.5); von oben nach unten: 1. bis 3. Schritt der Synthese mittels RAFT-Prozess.
- Abbildung 3.7:** DSC-Analyse von p(MSEA)₁₈₃-*b*-p(EHA)₅₂-*b*-p(DEAm)₁₂₀ (A2B2C) und p(EHA)₂₅-*b*-p(DEAm)₂₂₉-*b*-p(MSEA)₂₅₀ (B2CA2).
- Abbildung 3.8:** Temperaturabhängige Transmission einer wässrigen Lösung (0,1 wt% p(DEAm)₁₁₂-Lösung = C) bei 670 nm; Heiz- bzw. Kühlraten: 0,2 K / min; T_c = Trübungspunkt.
- Abbildung 3.9:** Untersuchung des thermo-responsive Verhaltens 0,1 wt% wässriger Lösungen von Diblockcopolymeren des Modells 1 mittels Turbidimetrie bei 670 nm (Anregungswellenlänge): a) p(OEGA)₁₃₀-*b*-p(DEAm)₇₀ (A1C); b) p(BBTA)₉₄-*b*-p(DEAm)₅₃₅ (B1C); Heiz- bzw. Kühlraten: 0,2 K / min; T_c = Trübungspunkt.
- Abbildung 3.10:** Untersuchung des thermo-responsive Verhaltens 0,1 wt% wässriger Lösungen von Terblockcopolymeren der Modell-Systeme 1 und 2 mittels Turbidimetrie bei 670 nm (Anregungswellenlänge): a) p(OEGA)₂₁₈-*b*-p(BBTA)₆₂-*b*-p(DEAm)₁₈₀ (A1B1C); b) p(OEGA)₁₃₀-*b*-p(DEAm)₄₅-*b*-p(BBTA)₄₀ (A1CB1); c) p(MSEA)₁₈₃-*b*-p(EHA)₅₂-*b*-p(DEAm)₁₂₀ (A2B2C); d) p(EHA)₁₀₂-*b*-p(MSEA)₁₉₀-*b*-p(DEAm)₅₅ (B2A2C); Heiz- bzw. Kühlraten: 0,2 K / min; T_c = Trübungspunkt.
- Abbildung 3.11:** Untersuchung des thermo-responsive Verhaltens 0,5 wt% wässriger Lösungen von triphilen Terblockcopolymeren. a) Turbidimetrie (Heizlauf): (---) p(EHA)₆₇-*b*-p(MSEA)₆₉-*b*-p(DEAm)₉₃ (B2A2C; Typ: Modell-System 2; $T_c = 42^\circ\text{C}$); (—) p(EHA)₆₅-*b*-p(OEGA)₂₁₆-*b*-p(DEAm)₉₀ (B2A1C; $T_c = 48^\circ\text{C}$). b) DLS: (xxx) p(EHA)₆₇-*b*-p(MSEA)₆₉-*b*-p(DEAm)₉₃; (+++) p(EHA)₆₅-*b*-p(OEGA)₂₁₆-*b*-p(DEAm)₉₀.
- Abbildung 3.12:** temperaturabhängige D_h -Werte für Modell-System 1. a) Phase 1: $T_{\text{Start}} = 25^\circ\text{C}$; 2 d Equilibrierungszeit; b) Phase 2: $T_{\text{Heiz}} = 65^\circ\text{C}$; 2 d Equilibrierungszeit; c) Phase 3: $T_{\text{Kühl}} = 25^\circ\text{C}$; 4 d Equilibrierungszeit. Beschriftung der Säulen: D_h , Volumenanteil
- Abbildung 3.13:** temperaturabhängige D_h -Werte für Modell-System 2. a) Phase 1: $T_{\text{Start}} = 25^\circ\text{C}$; 2 Equilibrierungszeit; b) Phase 2: $T_{\text{Heiz}} = 65^\circ\text{C}$; 2 d Equilibrierungszeit; c) Phase 3: $T_{\text{Kühl}} = 25^\circ\text{C}$; 4 d Equilibrierungszeit. Beschriftung der Säulen: D_h , Volumenanteil.
- Abbildung 3.14:** cryo-TEM-Aufnahmen der mizellaren Aggregate des thermo-responsive Terblockcopolymeres p(MSEA)₁₂₉-*b*-p(EHA)₇₆-*b*-p(DEAm)₁₂₀ (Typ: Modell-System 2); a) bei Raumtemperatur vitrifiziert und b) bei 58°C (oberhalb des LCST-Übergangs) vitrifiziert.

- Abbildung 3.15:** Cryo-TEM-Aufnahmen der mizellaren Aggregate der thermoresponsiven Terblockcopolymeren ($(EHA)_{65}-b-p(OEGA)_{216}-b-p(DEAm)_{90}$ (Typ: Modell-System **1**); c) bei Raumtemperatur vitrifiziert und d) bei 58°C (oberhalb des LCST-Übergangs) vitrifiziert.
- Abbildung 3.16:** Solubilisierungsorte in Multikompartiment-Mizellen: (●●●●) hydrophober Block; (●●●●) polarer hydrophober Block; (●●●●) hydrophiler Block (Korona), (●●●●) Wasser; (●●●●) Solubilisat.
- Abbildung 3.17:** hydrophobe Farbstoffsonden für die Solubilisierung nach der Methode **M**; NR = Nilrot; BDC = 3-(2-Benzothiazolyl)-7-(diethylamino)cumarin bzw. „Cumarin 6“; DPH = 1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien.
- Abbildung 3.18:** Modell-System **1** und **2**: hydrophobe Fluoreszenzsonden für die Solubilisierung nach der Methode **N**; PY = Pyren; C153 = 2,3,6,7-Tetrahydro-9-trifluoromethyl-1H,5H-quinolizino(9,1-gh)cumarin bzw. „C153“; DBD = Ethyl 2-(4,7-dibutyryl[1,3]dioxolo[4,5-f][1,3]benzodioxol)-2-yl)acetat; PAA = 2-(Dimethylamino)-10-propylacridon.
- Abbildung 3.19:** -Erstsolubilisierung- Solubilisierung von Cumarin 153 in mizellaren Lösungen von Modell-System **2**. Oben: Vergleich der Terblockcopolymeren; Mitte: Vergleich der Diblockcopolymer-Vorstufen; Unten: wasserlösliche Homopolymere und Wasser. Zahlen hinter den Abkürzungen = relative Blocklängenverhältnisse (normiert auf den 1. Block); F.I. = Fluoreszenzintensität I_F .
- Abbildung 3.20:** $-T > 65^\circ\text{C} > \text{LCST}$ - Solubilisierung von Cumarin 153 in mizellaren Lösungen von Modell-System **2**. Links oben: Vergleich der Terblockcopolymeren; rechts oben: Vergleich der Diblockcopolymer-Vorstufen; Mitte unten: wasserlösliche Homopolymere und Wasser; F.I. = Fluoreszenzintensität I_F .
- Abbildung 3.21:** -Regenerierung- Solubilisierung von Cumarin 153 in mizellaren Lösungen von Modell **2**. Links oben: Vergleich der Terblockcopolymeren; rechts oben: Vergleich der Diblockcopolymer-Vorstufen; Mitte unten: wasserlösliche Homopolymere und Wasser; F.I. = Fluoreszenzintensität I_F ; Anregungswellenlänge $\lambda_A = 400 \text{ nm}$; $c(\text{C153}) = 0,5 \mu\text{M}$.
- Abbildung 3.22:** Vergleich der Emissionsmaxima λ_{em-max} für C153, PAA und DBD für Modell-System **1** in allen 3 Phasen des Temperaturprogramms (untersuchte Homo- und Blockcopolymeren: siehe Tabellen 6.5.1 und 6.5.2).
- Abbildung 3.23:** Vergleich der Emissionsmaxima λ_{em-max} für C153, PAA und DBD für Modell-System **2** in allen 3 Phasen des Temperaturprogramms (untersuchte Homo- und Blockcopolymeren: siehe Tabellen 6.5.1 und 6.5.2); DBD: Messwert für Phase 3 des Temperaturprogramms von A2C fehlt.
- Abbildung 3.24:** -Erstsolubilisierung- Solubilisierung von Pyren in mizellaren Lösungen von Modell-System **1** für Diblock- und Terblockcopolymeren. Links oben: Vergleich der Terblockcopolymeren; rechts oben: Vergleich der Diblockcopolymer-Vorstufen; Mitte unten: wasserlösliche Homopolymere und Wasser. Qualitative Analyse anhand des Verhältnisses der Schwingungsbanden I_1/I_3 .
- Abbildung 3.25:** Vergleich der Emissionsmaxima λ_{em-max} für Pyren für Modell-System **1** in allen 3 Phasen des Temperaturprogramms.
- Abbildung 3.26:** Vergleich des hydrodynamischen Durchmessers D_h von Mizellen des A1B1C-Terblockcopolymeren vor und nach der Solubilisierung von PAA, C153, PY und DBD in allen 3 Phasen des Temperaturprogramms.
- Abbildung 4.1:** Modell-Systeme für ternäre Block-Polyelektrolyte; die Permutationen A1B2Ix/y/z und B2A1Ix/y/z sowie JKL_{x/y/z} und KJL_{x/y/z} wurden untersucht.
- Abbildung 4.2:** Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der R- und Z-Gruppe (CTA1) für die Homopolymere **J** und **A1**; links: **J** = p(VBTEO)_x; rechts: **A1** = p(OEGA)_x.

- Abbildung 4.3:** Ionenaustausch als Post-Polymerisationsmodifizierung zur Herstellung von $p(\text{VBTEO})_{198}\text{-block-p}(\text{PMSt})_{28}\text{-block-p}(\text{TPP-StS})_{60}$ bzw. $p(\text{VBTEO})_{198}\text{-block-p}(\text{PMSt})_{28}\text{-block-p}(\text{TPS-StS})_{60}$ (Modell-System **4**; $\text{JKL}_y = \text{P45}$ bzw. $\text{JKL}_z = \text{P50}$ siehe **Anhang: Tabelle A-4.5** bzw. **A-4.6**) aus $p(\text{VBTEO})_{198}\text{-block-p}(\text{PMSt})_{28}\text{-block-p}(\text{TBA-StS})_{60}$ (Modell-System **4**; $\text{JKL}_x = \text{P40}$; siehe **Anhang: Tabelle A-4.5**).
- Abbildung 4.4:** $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zur Molmassenbestimmung in CDCl_3 . Bestimmung des Polymerisationsgrades DP der Blöcke und ggf. Bestimmung der Endgruppenfunktionalität f für die sequentiellen RAFT-Synthese von $p(\text{VBTEO})_{198}\text{-block-p}(\text{PMSt})_{28}\text{-block-p}(\text{TBA-StS})_{60}$ (Modell-System **4**; $\text{JKL}_x = \text{P40}$; siehe **Anhang: Tabelle A-4.5**); von oben nach unten: 1. bis 3. Schritt der Synthese mittels RAFT-Prozess.
- Abbildung 4.5:** DSC-Analyse von [oben: Modell-System **3**: $p(\text{OEGA})_{176}\text{-b-p}(\text{EHA})_{60}\text{-b-p}(\text{TBA-SPA})_{90}$ (**A2B2I_x**) und $p(\text{EHA})_{60}\text{-b-p}(\text{OEGA})_{120}\text{-b-p}(\text{TBA-SPA})_{250}$ (**B2A1I_x**)] sowie [unten: Modell-System **4**: $p(\text{VBTEO})_{198}\text{-b-p}(\text{PMSt})_{28}\text{-b-p}(\text{TBA-StS})_{60}$ (JKL_x) und $p(\text{EHA})_{48}\text{-b-p}(\text{OEGA})_{196}\text{-b-p}(\text{TBA-SPA})_{35}$ (KJL_x) 2. Glasübergang gilt für K und L_x].
- Abbildung 4.6:** cryo-TEM-Aufnahme einer 1,0 wt% wässrigen Lösung von $p(\text{EHA})_{61}\text{-block-p}(\text{OEGA})_{104}\text{-block-p}(\text{TPS-SPA})_{67}$.
- Abbildung 4.7:** cryo-TEM-Aufnahme einer 1,0 wt% wässrigen Lösung von $p(\text{OEGA})_{119}\text{-block-p}(\text{EHA})_{39}\text{-block-p}(\text{TPS-SPA})_{75}$. Bimodale Größenverteilung mit großen und mittelgroßen Partikeln mit durchschnittlichen Durchmessern von 120 nm und 180 nm.
- Abbildung 4.8:** cryo-TEM-Aufnahme einer 1,0 wt% wässrigen Lösung von $p(\text{PMSt})_{48}\text{-block-p}(\text{VBTEO})_{196}\text{-block-p}(\text{TPS-StS})_{35}$. Bimodale Größenverteilung mit großen und mittelgroßen Partikeln mit durchschnittlichen Durchmessern von 45 nm und 70 nm; einzelne große Partikel mit Konturlänge der Korona $L_{\text{Korona}} \approx 60$ nm.
- Abbildung 4.9:** Modell-System **3** und **4**: hydrophobe Fluoreszenzsonden für die Solubilisierung nach der Methode **N** (siehe **Kapitel 6.6**); PY = Pyren; C153 = 2,3,6,7-Tetrahydro-9-trifluoromethyl-1H,5H-quinolizino(9,1-gh)cumarin bzw. „Cumarin 153“; DBD = Ethyl 2-(4,7-dibutyroyl[1,3]dioxolo[4,5-f][1,3]benzodioxol)-2-yl)acetat.
- Abbildung 4.10:** Solubilisierung von Pyren in Mizellaren Lösungen von Modell-System **3**. Oben: **A1B2I_x**-System; unten: **A1B2I_z**-System. Qualitative Analyse anhand des Verhältnisses der Schwingungsbanden I_1/I_3 .
- Abbildung 4.11:** Solubilisierung von Pyren in Mizellaren Lösungen von Modell-System **4**. Oben: JKL_x -System; Mitte: JKL_y -System; unten: JKL_z -System. Qualitative Analyse anhand des Verhältnisses der Schwingungsbanden I_1/I_3 .
- Abbildung 4.12:** Selektive Solubilisierung von Cumarin 153 (C153) in Mizellaren Lösungen von den Modell-Systemen **3** und **4**. Oben: **A1B2I_x**-System; unten: **A1B2I_z**-System; $\lambda_{\text{em-max}}$ = Emissionsmaximum; F.I. = Fluoreszenzintensität I_F .
- Abbildung 6.1:** Dünnschichtchromatogramm vom RAFT-Agens. RP18: verfügt über eine partielle Octadecylmodifizierung, und ist daher für Normalphasen- und Reversible Phasentrennung geeignet mit hohem Wassergehalt von min. 18 V% geeignet. F254: hellblaue Fluoreszenz im kurzwelligigen UV-Licht ($\lambda = 254$ nm). E = Edukt; P = Produkt. $R_F(\text{E}) = 0,72$; $R_F(\text{P}) = 0,42$.
- Abbildung 6.2:** Dünnschichtchromatogramm von 1,3-Bis(butylsulfanyl)-2-propanol. Laufmittel: Toluol / Ethylacetat = 25:1. $R_F(\text{Edukt}) = 0,05$; $R_F(\text{Produkt}) = 0,25$.
- Abbildung 6.3:** Dünnschichtchromatogramm von 4-Vinylmethoxybenzyltetrakis(oxyethylen)ether. Laufmittel: Ethylacetat / *n*-Hexan = 10:1. $R_F(\text{Tetra(ethylenglykol)monomethylether}) = 0,80$; $R_F(\text{Produkt}) = 0,30$, $R_F(4\text{-Vinylbenzylchlorid}) = 0,00$.
- Abbildung 6.4:** Schema der Solubilisierung nach der 1. Methode eines hydrophoben Solubilisats in mizellarer Lösung. Links: (●●●●) Lösung in Aceton (UVASOL[®]), (●●●●) Solubilisat; Mitte: Filmbildung an der Glaswand nach Entfernen von Aceton; Rechts: Solubilisierung in Polymerlösung, Sphärische Mizellen und Lösung: (●●●●) hydrophober Block; (●●●●) polarer hydrophober Block; (●●●●) hydrophiler Block (Korona), (●●●●) Wasser; (●●●●) Solubilisat.

Abbildung 6.5: Schema der Solubilisierung nach der 2. Methode eines hydrophoben Solubilisats in mizellarer Lösung. Links: Lösung in Aceton (UVASOL[®]); Mitte Links: Einleitung von Stickstoff um Aceton zu entfernen; Mitte Rechts: wässrige Stammlösung des Farbstoffs; Rechts: Präparation der Polymerlösung und Solubilisierung des Fluorophors nach Methoden **M** oder **N**.

Abbildung A-1.1: Übersicht über die Strukturformeln und der Codierung der verwendeten Monomere, des RAFT-Agens und der Fluoreszenzsonden.

Abbildung A-2.1.1: ¹H-NMR-Spektrum von CTA1 in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.2: ¹³C-NMR-Spektrum von CTA1 in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.3: ¹H-NMR-Spektrum von DEAm in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.4: ¹³C-NMR-Spektrum von DEAm in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.5: ¹H-NMR-Spektrum von OEGA in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.6: ¹³C-NMR-Spektrum von OEGA in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.7: ¹H-NMR-Spektrum von MSEA in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.8: ¹³C-NMR-Spektrum von MSEA in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.9: ¹H-NMR-Spektrum von VBTEO in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.10: ¹³C-NMR-Spektrum von VBTEO in Deuteriumoxid.

Abbildung A-2.1.11: ¹H-NMR-Spektrum von BBTA in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.12: ¹³C-NMR-Spektrum von BBTA in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.13: ¹H-NMR-Spektrum von EHA in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.14: ¹³C-NMR-Spektrum von EHA in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.15: ¹H-NMR-Spektrum von PMSt in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.16: ¹³C-NMR-Spektrum von PMSt in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.17: ¹H-NMR-Spektrum von TBA-SPA in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.18: ¹³C-NMR-Spektrum von TBA-SPA in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.19: ¹H-NMR-Spektrum von TPP-SPA in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.20: ¹³C-NMR-Spektrum von TPP-SPA in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.21: ¹H-NMR-Spektrum von TPS-SPA in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.22: ¹³C-NMR-Spektrum von TPS-SPA in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.23: ¹H-NMR-Spektrum von TBA-StS in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.24: ¹³C-NMR-Spektrum von TBA-StS in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.25: ¹H-NMR-Spektrum von TPP-StS in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.26: ¹³C-NMR-Spektrum von TPP-StS in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.27: ¹H-NMR-Spektrum von TPS-StS in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.1.28: ¹³C-NMR-Spektrum von TPS-StS in Chloroform-*d*.

Abbildung A-2.2.1: ¹H-NMR-Spektrum von p(DEAM)₂₀₃ in Chloroform-*d*; Endgruppenfunktionalität $f = 98\%$.

Abbildung A-2.2.2: ¹H-NMR-Spektrum von p(OEGA)₁₅₇ in Chloroform-*d*; Endgruppenfunktionalität $f = 99\%$.

Abbildung A-2.2.3: ¹H-NMR-Spektrum von p(MSEA)₉₀ in Chloroform-*d*; Endgruppenfunktionalität $f = 99\%$.

Abbildung A-2.2.4: ¹H-NMR-Spektrum von p(VBTEO)₁₀₁ in Chloroform-*d*; Endgruppenfunktionalität $f = 99\%$.

Abbildung A-2.2.5: ¹H-NMR-Spektrum von p(BBTA)₆₀ in Chloroform-*d*; Endgruppenfunktionalität $f = 94\%$.

Abbildung A-2.2.6: ¹H-NMR-Spektrum von p(EHA)₆₇ in Chloroform-*d*; Endgruppenfunktionalität $f = 100\%$.

Abbildung A-2.2.7: ¹H-NMR-Spektrum von p(PMSt)₂₆ in Chloroform-*d*; Endgruppenfunktionalität $f = 87\%$.

Abbildung A-2.2.8: ¹H-NMR-Spektrum von p(TBA-SPA)₆₀ in Chloroform-*d*; Endgruppenfunktionalität $f = 97\%$.

- Abbildung A-2.2.9:** $^1\text{H-NMR-Spektrum von } p(\text{TPS-SPA})_{85} \text{ in Chloroform-}d; \text{ Endgruppenfunktionalität } f = 75\%; X = \text{Verunreinigung durch Schliiffett.}$
- Abbildung A-2.2.10:** $^1\text{H-NMR-Spektrum von } p(\text{TBA-StS})_{176} \text{ in Chloroform-}d; \text{ Endgruppenfunktionalität } f = 99\%.$
- Abbildung A-2.2.11:** $^1\text{H-NMR-Spektrum von } p(\text{TPS-StS})_{85} \text{ in Chloroform-}d; \text{ Endgruppenfunktionalität } f = 76\%.$
- Abbildung A-3.1.1:** FT-IR-Spektrum von **CTA1 (ATR-IR).**
- Abbildung A-3.1.2:** FT-IR-Spektrum von **DEAm (ATR-IR).**
- Abbildung A-3.1.3:** FT-IR-Spektrum von **OEGA (ATR-IR).**
- Abbildung A-3.1.4:** FT-IR-Spektrum von **MSEA (ATR-IR).**
- Abbildung A-3.1.5:** FT-IR-Spektrum von **VBTEO (ATR-IR).**
- Abbildung A-3.1.6:** FT-IR-Spektrum von **BBTA (ATR-IR).**
- Abbildung A-3.1.7:** FT-IR-Spektrum von **EHA (ATR-IR).**
- Abbildung A-3.1.8:** FT-IR-Spektrum von **PMSt (ATR-IR).**
- Abbildung A-3.1.9:** FT-IR-Spektrum von **TBA-SPA (ATR-IR).**
- Abbildung A-3.1.10:** FT-IR-Spektrum von **TPP-SPA (ATR-IR).**
- Abbildung A-3.1.12:** FT-IR-Spektrum von **TBA-StS (ATR-IR).**
- Abbildung A-3.1.13:** FT-IR-Spektrum von **TPP-StS (ATR-IR).**
- Abbildung A-3.1.14:** FT-IR-Spektrum von **TPS-StS (ATR-IR).**
- Abbildung A-3.2.1:** FT-IR-Spektren der Post-Polymerisationsmodifizierung von **$p(\text{EHA})_{60}\text{-block-}p(\text{OEGA})_{120}\text{-block-}p(\text{TBA-SPA})_{115}$ zu $p(\text{EHA})_{60}\text{-block-}p(\text{OEGA})_{120}\text{-block-}p(\text{TPP-SPA})_{115}$ (jeweils ATR-IR).**
- Abbildung A-5.1 a+b:** cryo-TEM- Aufnahme einer 0,5 wt% wässrigen Lösung von **$p(\text{EHA})_{79}\text{-block-}p(\text{OEGA})_{550}\text{-block-}p(\text{DEA})_{635}$** . a) $T = 25^\circ\text{C}$: bimodale Größenverteilung mit großen und mittelgroßen Partikeln mit durchschnittlichen Durchmessern von 100 nm und 110 nm. b) $T = 50^\circ\text{C}$: sehr große kolloidale Aggregate ($D_{\text{av.}} > 0,5 \mu\text{m}$) nach Tempern für 2 d.
- Abbildung A-5.2 a+b:** cryo-TEM-Aufnahmen der mizellaren Aggregate des thermoresponsiven Terblockcopolymers **$p(\text{MSEA})_{129}\text{-}b\text{-}p(\text{EHA})_{76}\text{-}b\text{-}p(\text{DEAm})_{120}$** (Typ: Modell-System 2); a) bei Raumtemperatur vitrifiziert und b) bei 58°C (oberhalb des LCST-Übergangs) vitrifiziert.
- Abbildung A-5.3:** cryo-TEM- Aufnahme einer 1,0 wt% wässrigen Lösung von **$p(\text{EHA})_{61}\text{-block-}p(\text{OEGA})_{104}\text{-block-}p(\text{TPS-SPA})_{67}$** .
- Abbildung A-5.4:** cryo-TEM- Aufnahme einer 1,0 wt% wässrigen Lösung von **$p(\text{OEGA})_{119}\text{-block-}p(\text{EHA})_{39}\text{-block-}p(\text{TPS-SPA})_{75}$** . Bimodale Größenverteilung mit großen und mittelgroßen Partikeln mit durchschnittlichen Durchmessern von 120 nm und 180 nm.
- Abbildung A-5.5:** cryo-TEM-Aufnahme einer 1,0 wt% wässrigen Lösung von **$p(\text{PMSt})_{48}\text{-block-}p(\text{VBTEO})_{196}\text{-block-}p(\text{TPP-StS})_{35}$** .
- Abbildung A-5.6:** cryo-TEM-Aufnahme einer 1,0 wt% wässrigen Lösung von **$p(\text{PMSt})_{48}\text{-block-}p(\text{VBTEO})_{196}\text{-block-}p(\text{TPS-StS})_{35}$** . Bimodale Größenverteilung mit großen und mittelgroßen Partikeln mit durchschnittlichen Durchmessern von 45 nm und 70 nm; einzelne große Partikel mit Konturlänge der Korona $L_{\text{Korona}} \approx 60 \text{ nm}$.
- Abbildung A-7.1 :** Vergleich des hydrodynamischen Durchmessers D_h von Mizellen der **$A_1B_2I_{x/y/z}$** -Terblock-Polyelektrolyten vor und nach der Solubilisierung von C153, PY und DBD bei $T = 25^\circ\text{C}$.

Abbildung A-7.2: Vergleich des hydrodynamischen Durchmessers D_h von Mizellen der $JKL_{x/y/z}$ -Terblock-Polyelektrolyten vor und nach der Solubilisierung von C153, PY und DBD bei $T = 25^\circ\text{C}$.

Anhang 10: Übersicht: Tabellen

- Tabelle 2.1:** Abhängigkeit der Mikrostrukturgröße R_{Mikro} und der Aggregationszahl Z_{Agg} von dem Gesamtpolymerisationsgrad N_{AB} für $Na \cdot \chi_{ab} \geq 10$.
- Tabelle 2.2:** photophysikalische Eigenschaften des DBD-Farbstoffs Ethyl 2-(4,7-dibutyroyl[1,3]dioxolo[4,5-f][1,3]benzodioxol)-2-yl)acetat.
- Tabelle 3.1:** $^1\text{H-NMR}$ -Analyse von Modell-Systemen **1** und **2**.
- Tabelle 3.2:** Thermoanalyse der Modell-Systeme **1** und **2** mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie.
- Tabelle 3.3:** DLS-Analyse 0,1 wt% wässriger Lösungen thermoresponsiver Terblockcopolymerer des Modell-Systems **2**.
- Tabelle 3.4:** UV/Vis-Spektroskopie-Daten der Fluoreszenzsonden in ausgewählten Lösungsmitteln.
- Tabelle 3.5:** Solubilisierung von Nilrot in den thermoresponsiven Blockcopolymer-Systemen der Modell-Systeme **1** und **2**.
- Tabelle 4.1:** $^1\text{H-NMR}$ -Analyse von Modell-Systemen **3** und **4**.
- Tabelle 4.2:** Vergleich der Kettenübertragungskoeffizienten für PS und PMMA für die Homopolymerisation bzw. der Blockcopolymerisation mit Polystyrolen.[†]
- Tabelle 4.3:** Vergleich der ortsspezifischen Solubilisierung verschiedener Fluoreszenzsonden in mizellaren Aggregaten von Terblock-Polyelektrolyten des Modell-Systems **3**.
- Tabelle 4.4:** Vergleich der ortsspezifischen Solubilisierung verschiedener Fluoreszenzsonden in mizellaren Aggregaten von Terblock-Polyelektrolyten des Modell-Systems **4**.
- Tabelle 6.1.1:** benötigte Chemikalien für die Synthese des Kettenüberträgers.
- Tabelle 6.1.2:** zusätzlich benötigte Chemikalien für die Monomersynthesen.
- Tabelle 6.1.3:** zusätzlich benötigte Chemikalien für die **RAFT**-Polymerisationen.
- Tabelle 6.1.4:** Farbstoffe für Solubilisierungsexperimente.
- Tabelle 6.5.1:** Polymerisationsbedingungen für die Synthese von Acrylat- und Acrylamid-basierten Homopolymeren; Polymerisationstemperatur $T_{\text{Polym}} = 70^\circ\text{C}$.
- Tabelle 6.5.2:** Polymerisationsbedingungen für die Synthese von ternären, thermoresponsiven Blockcopolymeren sowie deren Diblock-Vorstufen (Modell-System **1**); Polymerisationstemperatur $T_{\text{Polym}} = 70^\circ\text{C}$.
- Tabelle 6.5.3:** Polymerisationsbedingungen für die Synthese von ternären, thermoresponsiven Blockcopolymeren sowie deren Diblock-Vorstufen (Modell-System **2**); $T_{\text{Polym}} = 70^\circ\text{C}$.
- Tabelle 6.5.4:** Ionische Polyacrylate mit Tetrabutylammonium-Gegenion: Polymerisationsbedingungen für die Synthese von Homo-Polyelektrolyte, ternären Block-Polyelektrolyte sowie deren Ausgangsverbindungen; Polymerisationstemperatur $T_{\text{Polym}} = 70^\circ\text{C}$.
- Tabelle 6.5.5:** Ionische Polystyrole mit Tetrabutylammonium-Gegenion: Polymerisationsbedingungen für die Synthese von Homo-Polyelektrolyte, ternären Block-Polyelektrolyte sowie deren Ausgangsverbindungen; Polymerisationstemperatur $T_{\text{Polym}} = 70^\circ\text{C}$.
- Tabelle 6.5.6:** Ionische Polyacrylate mit Tetraphenylphosphonium- und Tetraphenylstibonium-Gegenion: Reaktionsbedingungen für die Synthese (\rightarrow Austausch der Anionen) von Homo-Polyelektrolyte, ternären Block-Polyelektrolyte und deren Ausgangsverbindungen; $T_{\text{Polym}} = 70^\circ\text{C}$.

-
- Tabelle 6.5.7:** Ionische Polystyrole mit Tetraphenylphosphonium- und Tetraphenylstibonium-Gegenion: Reaktionsbedingungen für die Synthese (→ Austausch der Anionen) von Homo-Polyelektrolyte, ternären Block-Polyelektrolyte und deren Ausgangsverbindungen; $T_{\text{Polym}} = 70^{\circ}\text{C}$.
- Tabelle 6.5.8:** Methoden zur Präparation von mizellaren und kolloidalen Lösungen.
- Tabelle A-4.1:** DSC-Messungen zur Charakterisierung von thermoresponsiven, amphiphilen Terblockcopolymer-Systemen (Modell-System **1**).
- Tabelle A-4.2:** DSC-Messungen zur Charakterisierung von thermoresponsiven, amphiphilen Terblockcopolymer-Systemen (Modell-System **2**).
- Tabelle A-4.3:** DSC-Messungen zur Charakterisierung von amphiphilen, ternären Block-Polyelektrolyt-Systemen aus Acrylat-Derivaten des TBA- und TPP-Typs.
- Tabelle A-4.4:** DSC-Messungen zur Charakterisierung von amphiphilen, ternären Block-Polyelektrolyt-Systemen aus Acrylat-Derivaten des TPS-Typs.
- Tabelle A-4.5:** DSC-Messungen zur Charakterisierung von amphiphilen, ternären Block-Polyelektrolyt-Systemen aus Styrol-Derivaten des TBA- und TPP-Typs.
- Tabelle A-4.6:** DSC-Messungen zur Charakterisierung von amphiphilen, ternären Block-Polyelektrolyt-Systemen aus Styrol-Derivaten des TPS-Typs.
- Tabelle A-8.1:** DLS-Analyse 0,1 wt% wässriger Lösungen thermoresponsiver Terblockcopolymerer des Modell-Systems **1**.

