

**Kontrollierte Darstellung von Blockcopolymeren durch
Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)
und Untersuchungen der Oberflächenmorphologie
durch Rasterkraftmikroskopie**

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin
Birte Reining
aus Hamburg

Berichter: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Hartwig Höcker
Universitätsprofessor Dr.-Ing. H.-J. Gais

Tag der mündlichen Prüfung: 2. 10. 2000

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Höcker am Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen in der Zeit von Juli 1997 bis Juli 2000 angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Höcker für die interessante Themenstellung und die Betreuung der vorliegenden Arbeit.

Herrn Dr. H. Keul danke ich für die vielen Anregungen und Tips und für die unermüdliche Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Allen Mitarbeitern des Instituts danke ich für die gute Zusammenarbeit, die kollegiale Atmosphäre und die Anregungen und Diskussionen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Für die engagierte Mitarbeit im Rahmen des makromolekular-chemischen Forschungspraktikums danke ich Herrn Frode Nygard.

Frau Elisabeth Delahaye danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei der Aufnahme der AFM-Bilder.

Bei Herrn Martin Hanna und Frau Anita Verbovsek bedanke ich mich für die Aufnahme der MALDI-ToF Massenspektren.

Herrn Peter Pilgram danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Mein besonderer Dank gilt Dirk Achten.

Herrn Prof. Dr. H.-J. Gais danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----|
| Abkürzungsverzeichnis..... | IV |
| Zusammenfassung..... | VII |
| Summary..... | IX |
| | |
| 1. Einleitung..... | 1 |
| 1.1 Lebende Polymerisation..... | 2 |
| 1.2 Freie radikalische Polymerisation..... | 2 |
| 1.3 „Lebende“ radikalische Polymerisation..... | 3 |
| 1.3.1 Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)..... | 5 |
| 1.3.2 Stable Free Radical Polymerization (SFRP)..... | 9 |
| 1.3.3 Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Process (RAFT)..... | 12 |
| 1.4 Blockcopolymere..... | 13 |
| 1.5 Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy AFM)..... | 15 |
| 1.5.1 Methoden zur Abbildung der Topographie..... | 16 |
| 1.5.2 Methoden zur Abbildung von Materialeigenschaften..... | 17 |
| 1.5.2.1 Phase Imaging..... | 17 |
| 1.5.2.2 Chemical Force Microscopy..... | 18 |
| 1.6 Aufgabenstellung..... | 19 |
| | |
| 2. Hauptteil..... | 20 |
| 2.1 Initiatoren für die ATRP von Styrol und Methacrylaten..... | 20 |
| 2.1.1 Darstellung der Modellinitiatoren..... | 20 |
| 2.1.2 Darstellung der Makroinitiatoren..... | 21 |
| 2.1.3 Untersuchung der Initiierungseigenschaften..... | 24 |
| 2.1.4 Polymerisation mit Modellinitiatoren..... | 34 |
| 2.1.5 Polymerisation mit Makroinitiatoren..... | 38 |
| 2.2 Darstellung von PEO- <i>b</i> -PS- und PS- <i>b</i> -PEO- <i>b</i> -PS-Blockcopolymeren..... | 47 |
| 2.2.1 Darstellung von phenylsubstituierten Makroinitiatoren..... | 48 |

| | |
|---|-----|
| 2.2.2 Polymerisation von Styrol mit phenylsubstituierten Makroinitiatoren..... | 49 |
| 2.2.3 Polymerisation von Styrol mit F-PEO-F 20000 (20) in Lösung..... | 68 |
| 2.3 Darstellung von PEO- <i>b</i> -PHEMA- und PHEMA- <i>b</i> -PEO- <i>b</i> -PHEMA- Blockcopolymeren..... | 72 |
| 2.4 Untersuchung der Oberflächenmorphologie von PEO- <i>b</i> -PS- Blockcopolymerfilmen mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopie AFM..... | 84 |
| 2.4 Untersuchung der Oberflächenmorphologie von PEO- <i>b</i> -PHEMA- Blockcopolymerfilmen mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopie AFM..... | 93 |
| 3. Experimenteller Teil..... | 96 |
| 3.1 Instrumentelle Analytik..... | 96 |
| 3.1.1 Gelpermeationschromatographie..... | 96 |
| 3.1.2 NMR-Spektroskopie..... | 97 |
| 3.1.3 MALDI-ToF-Massenspektrometrie..... | 97 |
| 3.1.4 AFM-Messungen..... | 98 |
| 3.1.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)..... | 98 |
| 3.2 Allgemeine Arbeitstechniken..... | 99 |
| 3.2.1 Darstellung von Modellinitiatoren..... | 99 |
| 3.2.1.1 Darstellung von Ethyl-2-chlor-2-phenylacetat (1)..... | 99 |
| 3.2.1.2 Darstellung von 2-[(2-Chlor-2-phenylacetyl)oxy]ethyl-2-chlor-2- phenylacetat (4)..... | 100 |
| 3.2.2 Darstellung von Makroinitiatoren..... | 101 |
| 3.2.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von PEO- Makroinitiatoren..... | 101 |
| 3.2.3 Untersuchung der Initiierungseigenschaften..... | 104 |
| 3.2.4 Polymerisation von Styrol und MMA in Masse mit Modell- und Makroinitiatoren..... | 104 |
| 3.2.5 Reduktive Spaltung der Esterbindung des PEO- <i>b</i> -PS-Blockcopolymeren..... | 105 |
| 3.2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Polymerisation von Styrol mit phenylsubstituierten Makroinitiatoren..... | 105 |
| 3.2.7 Polymerisation von Styrol mit Modellinitiator 1 in Gegenwart von hydroxyfunktionellem mPEO 10000..... | 106 |
| 3.2.8 Polymerisation von Styrol in Lösung..... | 106 |
| 3.2.9 Extraktion von PEO- <i>b</i> -PS- und PS- <i>b</i> -PEO- <i>b</i> -PS-Blockcopolymeren..... | 106 |

| | |
|--|-----|
| 3.2.10 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Polymerisation von HEMA mit phenylsubstituierten Makroinitiatoren..... | 107 |
| 3.2.11 Extraktion von PEO- <i>b</i> -PHEMA- und PHEMA- <i>b</i> -PEO- <i>b</i> -PHEMA-Blockcopolymeren..... | 107 |
| 3.2.12 Funktionalisierung von AFM-Spitzen..... | 107 |
| 3.2.13 Probenpräparation für AFM-Untersuchungen..... | 108 |
| 4. Literaturverzeichnis..... | 109 |
| 5. Tabellenanhang..... | 115 |
| 5.1 Polymerisation von Styrol..... | 115 |
| 5.1.1 Polymerisation von Styrol mit phenylsubstituierten Makroinitiatoren..... | 115 |
| 5.1.2 Polymerisation von Styrol mit phenylsubstituierten Makroinitiatoren zu $\overline{P}_n (x_p = 1) = 454$ | 119 |
| 5.1.3 Polymerisation von Styrol mit F-PEO-F 20000 (20) in Lösung..... | 120 |
| 5.2 Polymerisation von HEMA..... | 122 |
| 5.2.1 Polymerisation von HEMA mit phenylsubstituierten Makroinitiatoren..... | 122 |
| 5.2.2 Polymerisation von HEMA mit phenylsubstituierten Makroinitiatoren mit variierter Komponentenzugabe..... | 124 |
| 5.2.3 Polymerisation von HEMA mit phenylsubstituierten Makroinitiatoren zu $\overline{P}_n (x_p = 1) = 454$ | 126 |
| 6. Spektrenanhang..... | 129 |
| 6.1 ¹ H-NMR-Spektren der dargestellten Modellinitiatoren..... | 129 |
| 6.2 ¹ H-NMR-Spektren der dargestellten Makroinitiatoren..... | 130 |
| 6.3 ¹ H-NMR-Spektren von Mutterlaugen..... | 131 |
| 6.4 MALDI-ToF-Massenspektren der dargestellten Makroinitiatoren..... | 133 |
| 6.5 Fehlerabschätzung der ¹ H-NMR-spektroskopischen Umsatzbestimmung bei der Polymerisation von Styrol..... | 135 |
| 6.6 Gelpermeationschromatogramme..... | 135 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-----------|---|
| A | Monomer A |
| Abb. | Abbildung |
| AFM | Atomic Force Microscopy |
| ATRA | Atom Transfer Radical Addition |
| ATRP | Atom Transfer Radical Polymerization |
| B | Monomer B |
| bipy | 2,2'-Bipyridin |
| BPO | Dibenzoylperoxid |
| br | breit |
| bzw. | beziehungsweise |
| C | Kopplungsreagenz C |
| CFM | Chemical Force Microscopy |
| d | Dublett |
| Dithranol | 1,8,9-Trihydroxyanthracen |
| d. h. | das heißt |
| DMAc | N,N-Dimethylacetamid |
| DMAc I | GPC-Anlage I, Elutionsmittel DMAc |
| DMAc II | GPC-Anlage II, Elutionsmittel DMAc |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| dNbipy | 4,4'-Di-(5-nonyl)-2,2'-bipyridin |
| EE | Essigsäureethylester |
| Ether | Diethylether |
| Fa. | Firma |
| F-PEO-F | bifunktionaler PEO-Makroinitiator |
| Gl. | Gleichung |
| gew.-% | Gewichtsprozent |
| GPC | Gelpermeationschromatographie |
| HEMA | 2-Hydroxyethylmethacrylat |
| HV | Hochvakuum |
| I | Initiator |
| k_a | Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung |
| k_d | Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung |

| | |
|----------------------|---|
| K_{eq} | Gleichgewichtskonstante |
| k_i | Geschwindigkeitskonstante der Initiierung |
| k_p | Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion |
| k_t | Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion |
| L | Ligand |
| LAH | Lithiumaluminiumhydrid |
| m | Multiplett |
| M | Monomer |
| MALDI-ToF-MS | Matrix Assisted Laser Desorption / Ionization Time of Flight Mass Spectrometry |
| min | Minute |
| MMA | Methylmethacrylat |
| M_{Monomer} | Molekulargewicht des Monomeren |
| mPEO | monohydroxyfunktionelles PEO mit Methoxyendgruppe |
| mPEO-F | monofunktionaler PEO-Makroinitiator mit Methoxyendgruppe |
| \overline{M}_n | Zahlenmittel des Molekulargewichts |
| \overline{M}_w | Gewichtsmittel des Molekulargewichts |
| Mt | Metall |
| n. b. | nicht bestimmt |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| PEO | Polyethylenoxid |
| PHEMA | Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) |
| PMI | Polymolekularitätsindex |
| \overline{P}_n | Zahlenmittel des Polymerisationsgrades |
| PS | Polystyrol |
| q | Quartett |
| R | organischer Rest |
| RAFT | Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer |
| RI | Refractive Index |
| RT | Raumtemperatur |
| s | Singulett |
| s. | siehe |
| S. | Seite |

| | |
|--------|-------------------------------------|
| SFRP | Stable Free Radical Polymerization |
| St | Styrol |
| t | Zeit |
| t | Triplett |
| T | Temperatur |
| Tab. | Tabelle |
| TEMPO | 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl |
| T_g | Glasübergangspunkt |
| THF | Tetrahydrofuran |
| T_m | Schmelzpunkt |
| TMS | Tetramethylsilan |
| UV | Ultraviolett |
| vol.-% | Volumenprozent |
| v_p | Wachstumsgeschwindigkeit |
| v_t | Abbruchgeschwindigkeit |
| WE | Wiederholungseinheit |
| X | Halogen |
| x_p | Umsatz |
| x_v | Volumenbruch |
| z. B. | Zum Beispiel |

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Methode zur Darstellung wohldefinierter PEO-*b*-PS- und PS-*b*-PEO-*b*-PS- sowie PEO-*b*-PHEMA- und PHEMA-*b*-PEO-*b*-PHEMA-Blockcopolymeren vorgestellt. Die Methode beruht auf der Darstellung von mono- und bifunktionellen PEO-Makroinitiatoren und deren Verwendung in der ATRP von Styrol und HEMA. Die Oberflächenmorphologie der so dargestellten Blockcopolymeren wurde mit Hilfe von AFM unter Verwendung von Phase Imaging untersucht.

Modellinitiatoren und monofunktionelle PEO-Makroinitiatoren mit Phenyl-, Methyl- und H-Substituenten in α -Position zum entstehenden Radikal wurden auf ihre Eignung als Initiatoren für die ATRP von Styrol und Methacrylaten untersucht. Der phenylsubstituierte Modell- und Makroinitiator zeigt dabei die besten Eigenschaften: der Modellinitiator weist in der ATRP von Styrol bei 60 °C die größte Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung unter den verschiedenen substituierten Modellinitiatoren auf. Die mit dem phenylsubstituierten Modell- und Makroinitiator erhaltenen Polymere aus der ATRP von Styrol und MMA zeigen eine gute Übereinstimmung der theoretischen mit den experimentellen Molekulargewichten und enge Molekulargewichtsverteilungen. Der PEO-Rest im Makroinitiator wirkt sich nivellierend auf die Reaktivität der initiierenden Endgruppe aus.

Zur Darstellung von PEO-*b*-PS- und PS-*b*-PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren wurden durch Umsetzung von hydroxyfunktionellem PEO mit 2-Chlor-2-phenylacetylchlorid phenylsubstituierte monofunktionelle Makroinitiatoren mit Molekulargewichten von 2000, 5000, 10000 und 20000 und ein bifunktioneller Makroinitiator mit einem Molekulargewicht von 20000 hergestellt und als Initiatoren für die ATRP von Styrol in Masse eingesetzt.

Die Polymerisationen von Styrol mit PEO-Makroinitiatoren weisen mit zunehmendem Umsatz, d. h. mit wachsendem PS-Anteil eine Trübung des Polymerisationsansatzes und eine Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit auf. Die Polymolekularitätsindices der in dieser Phase der Polymerisation erhaltenen Polymere liegen zwischen 1,3 und 1,5. Diese Veränderungen wurden auf eine im Polymerisationsansatz auftretende Phasentrennung zurückgeführt. Trotz der Phasentrennung wurden gut definierte PEO-*b*-PS- und PS-*b*-PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren mit kontrollierten Molekulargewichten und mit im Vergleich zur freien radikalischen Polymerisation enger Molekulargewichtsverteilung erhalten.

Bei der Polymerisation von Styrol mit dem bifunktionellen PEO-Makroinitiator in 50 gew.-%iger toluolischer oder Dioxan-Lösung wurde eine komplizierte Kinetik beobachtet. Die erhaltenen Polymere weisen höhere Polymolekularitätsindices auf als die der durch Polymerisation in Masse erhaltenen Polymere. Die Polymerisation in Lösung wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

Der Strukturnachweis für die PEO-*b*-PS- und PS-*b*-PEO-*b*-PS-Blockcopolymere erfolgte durch selektive Extraktion mit Cyclohexan und Wasser und durch reduktive Esterspaltung der Blockcopolymere und Untersuchung der erhaltenen Blöcke.

Durch die Polymerisation von HEMA mit PEO-Makroinitiatoren in 50 gew.-%iger glykolischer Lösung wurden erstmals PEO-*b*-PHEMA- und PHEMA-*b*-PEO-*b*-PHEMA-Blockcopolymere dargestellt, deren über GPC ermittelte Molekulargewichte linear mit dem Umsatz ansteigen und deren Polymolekularitätsindices bei Werten um 1,3 liegen. Die Polymerisation verläuft bis zu hohen Umsätzen kontrolliert. Es wurde eine sehr hohe Polymerisationsgeschwindigkeit der Polymerisation von HEMA beobachtet. Die Initiierungsreaktion mit den Makroinitiatoren ist im Vergleich zur Wachstumsreaktion langsamer. Der Einfluß des PEO-Restes auf die Polymerisation beschränkt sich auf einen Verdünnungseffekt. Ein Hinweis auf die Blockstruktur der PEO-*b*-PHEMA- und PHEMA-*b*-PEO-*b*-PHEMA-Blockcopolymeren wurde über GPC erhalten.

Bei der Vermessung der Blockcopolymeroberflächen mit Hilfe von AFM im Tapping Mode unter Verwendung von Phase Imaging wurden Kontraste im Topographie- und Phasenbild beobachtet. Proben mit hohem PEO-Anteil scheinen durch vollständige Orientierung des PEOs an die Luftgrenzfläche die niedrigste Oberflächenenergie zu erlangen. Bei Polymeren mit höherem PS- oder PHEMA-Anteil wurde das PEO in Domänen in der Matrix der anderen Komponente gefunden. Es überwiegen gyroide oder zylinderartige Strukturen, die hauptsächlich senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet sind. Die Probenpräparation hat großen Einfluß auf die Morphologie der Proben. Die Polymerfilme sind hygroskopisch und verändern bei Exposition an der Luft ihre Oberflächenmorphologie. Durch die chemische Funktionalisierung von AFM-Spitzen und deren Einsatz im Tapping Mode wurde eine erhöhte Auflösung im Topographie- wie im Phasenbild durch starke Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze erreicht.

Summary

In the present thesis a new method for the preparation of well-defined PEO-*b*-PS and PS-*b*-PEO-*b*-PS as well as PEO-*b*-PHEMA and PHEMA-*b*-PEO-*b*-PHEMA block copolymers is presented. The method comprises the preparation of mono- and bifunctional PEO-macroinitiators and their application in the ATRP of styrene and HEMA. The surface morphology of the obtained block copolymers was investigated by means of AFM using Phase Imaging.

Model initiators and monofunctional PEO-macroinitiators with phenyl-, methyl-, and H-substituents in α -position of the initiating radical were investigated with respect to their initiating properties in the ATRP of styrene and MMA. The phenyl-substituted model and macroinitiators exhibit the best properties: In the ATRP of styrene at 60 °C the phenyl-substituted model initiator shows the highest rate of activation of all the model initiators. The molecular weights of the polymers obtained with the phenyl-substituted model and macroinitiators in the ATRP of styrene and MMA are in good agreement with the theoretical ones and the polymers have a narrow molecular weight distribution. The PEO-moiety has a levelling effect on the reactivities of the initiating end groups.

Monofunctional phenyl-substituted PEO-macroinitiators with a molecular weight of 2000, 5000, 10000, and 20000 and a bifunctional PEO-macroinitiator with a molecular weight of 20000 were synthesized by reaction of the respective monohydroxyfunctional and hydroxy-telechelic PEOs with 2-chloro-2-phenylacetylchloride. In order to synthesize PEO-*b*-PS and PS-*b*-PEO-*b*-PS block copolymers, the macroinitiators were applied in the ATRP of styrene in bulk.

For the polymerization of styrene with the PEO-macroinitiators an increase of the rate of polymerization was observed with increasing monomer conversion, i. e. with increasing polystyrene content in the reaction mixture that, subsequently, becomes turbid. The polydispersity indices of the polymers obtained during this phase of the polymerization have values between 1,3 and 1,5. These phenomena were explained by phase separation occurring in the polymerization mixture. Nevertheless, well-defined PEO-*b*-PS and PS-*b*-PEO-*b*-PS block copolymers were obtained with predetermined molecular weights and molecular weight distributions narrower than those of polymers obtained by free radical polymerization.

For the polymerization of styrene with the bifunctional PEO-macroinitiator in a 50 wt.-% solution of toluene or dioxane complex kinetics were observed. The polydispersity indices of the obtained polymers are higher than those of the polymers obtained by polymerization in bulk. Therefore, the polymerization in solution was not further investigated.

Structural evidence for the existence of PEO-*b*-PS- and PS-*b*-PEO-*b*-PS block copolymers was given by selective extraction with cyclohexane and water and by reductive ester cleavage of the copolymer and subsequent investigation of the resulting blocks.

For the first time, PEO-*b*-PHEMA and PHEMA-*b*-PEO-*b*-PHEMA block copolymers were synthesized by ATRP of HEMA with the PEO-macroinitiators. The molecular weights of the obtained polymers were determined by means of GPC and increase linearly with conversion. The polydispersity indices have values of around 1,3. The polymerization proceeds in a controlled way up to high conversions. A high rate of polymerization was observed for the ATRP of HEMA. The initiation reaction is slow compared to the propagation reaction. The effect of the PEO-moiety on the course of the reaction is limited to solvating effects. Evidence for the existence of PEO-*b*-PHEMA- and PHEMA-*b*-PEO-*b*-PHEMA block copolymers was given by GPC.

In the surface analysis of the obtained block copolymers by means of AFM in Tapping Mode using Phase Imaging, contrasts were observed for both the topography image and the phase image. Samples with a high PEO content seem to achieve the lowest surface energy by entirely orientating PEO to the polymer / air interface. Polymers with a higher PS or PHEMA content form matrices in which PEO was found to form domains. Gyroide or rod-like structures perpendicular to the surface dominate. The preparation of the samples has a main impact on the observed morphology. The polymer films are hygroscopic and alter being exposed to air. By functionalization of AFM tips and their application in AFM measurements in Tapping Mode a higher resolution in the topography and the phase images was achieved due to stronger tip-sample interactions compared to those observed with unfunctionalized tips.

1. Einleitung

Die Entwicklung und der Einsatz synthetischer polymerer Werkstoffe mit ihren neuen, sehr variablen Eigenschaften hat seit Beginn des 20. Jahrhunderts zu einer guten Ergänzung herkömmlicher Materialien wie Metall, Holz, Glas, Keramik, Wolle und Baumwolle geführt¹⁾. Diese Eigenschaften umfassen erhöhte mechanische Belastbarkeit²⁾, optische Durchlässigkeit, optisch, elektrisch und mechanisch anisotropes Verhalten³⁾, elektrische Leitfähigkeit⁴⁾, Biokompatibilität⁵⁾ und Bioresorbierbarkeit⁶⁾.

Die Voraussetzung für das Einstellen einer jeden Eigenschaft sind die Kenntnis von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen und adäquate Polymerisationsverfahren, die eine genaue Kontrolle der molekularen Architektur eines Polymeren gewährleisten⁷⁾. Das Ziel, neuartige polymere Werkstoffe zu entwickeln, die ihren Vorgängern in Eigenschaften, Anwendbarkeit und Funktionalität weit überlegen sind, erfordert demnach die Entwicklung selektiver Polymerisationsverfahren, die den Aufbau wohldefinierter Strukturen ermöglichen.

In den letzten Jahren wurden neuartige Produkte mit kontrollierter Primärstruktur durch Polymerisationsverfahren auf Basis von Metallocenkatalysatoren zugänglich⁸⁾, die die etablierten ionischen Verfahren zum Aufbau definierter molekularer Strukturen ergänzen. Im idealen Fall der lebenden Polymerisation sind dabei die Konstitution, die Molekulargewichtsverteilung, die Art und Zahl der Endgruppen und bei der Synthese von Blockcopolymeren die Zahl der Blöcke, die Blocklängen und die Blocklängenverteilung einstellbar⁹⁾.

Ein neues Verfahren zur Darstellung wohldefinierter Polymere ist die „lebende“ oder kontrollierte radikalische Polymerisation, die in der letzten Zeit Gegenstand intensiver Untersuchungen geworden ist¹⁰⁾.

Die folgenden Kapitel der Einführung werden die Eigenschaften der lebenden Polymerisation und die der radikalischen Polymerisation beschrieben. Das Prinzip der „lebenden“ radikalischen Polymerisation und unterschiedliche Verfahren zur „lebend“ radikalischen Polymerisationsführung werden vorgestellt.

Desweiteren werden Strategien zur Darstellung von Blockcopolymeren beschrieben, und die AFM wird als Methode zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie von Blockcopolymeren eingeführt.

1.1 Lebende Polymerisation

Eine lebende Polymerisation nach Szwarc¹¹⁾ ist definiert als eine Kettenreaktion ohne irreversible Übertragungs- oder Abbruchreaktionen, die zu wohl definierten Polymeren führt. Dabei sind folgende Voraussetzungen¹²⁾ zu erfüllen:

1. Die Geschwindigkeitskonstante der Startreaktion ist gleich oder größer der Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums.
2. Die Zahl der aktiven Zentren bleibt während der Polymerisationszeit konstant.
3. Die Kinetik des Kettenwachstums ist erster Ordnung bezüglich der Konzentration des Monomeren und der aktiven Spezies.
4. Die Molekulargewichtsverteilung entspricht im Idealfall der Poisson-Verteilung.

Diese Forderungen wurden bislang nur von anionischen¹³⁾ und mit Einschränkungen von kationischen¹⁴⁾ und Gruppentransfer¹⁵⁾-Polymerisationen unter erheblichem präparativen Aufwand erfüllt. Da bei einer lebenden Polymerisation die Kettenenden auch nach vollständigem Umsatz aktiv bleiben, werden durch sequentielle Zugabe von Monomerem Blockcopolymer¹⁶⁾ und durch gezielten Zusatz von Abbruchreagenzien endfunktionalisierte Polymere¹⁷⁾ zugänglich. Durch lebende Polymerisationen kann so eine Vielzahl komplizierter Polymerarchitekturen wie hochverzweigte, Stern-, Kamm- und Pfropfpolymer sowie Di-, Tri- oder Multi-Blockcopolymer dargestellt werden¹²⁾.

1.2 Freie radikalische Polymerisation

Die freie radikalische Polymerisation ist das gegenwärtig am weitesten verbreitete Verfahren zur Darstellung synthetischer Polymere. Der Anteil an der Polymergesamtproduktion der Vereinigten Staaten betrug 1995 etwa 50%¹⁸⁾. Vor allem *Commodities* wie Polyethylen (LDPE), Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyacrylnitril und Polymethylmethacrylat werden fast ausschließlich durch freie radikalische Polymerisation hergestellt.

Die freie radikalische Polymerisation ist eine Kettenreaktion; als solche beinhaltet sie Kettenstart, Kettenwachstum und Kettenabbruch.

Als Initiatoren werden Verbindungen eingesetzt, die unter Zuführung von Energie Radikale ausbilden, wie z. B. Peroxy- oder Azoverbindungen. Diese Radikale reagieren mit dem Monomeren unter Kettenwachstum.

Die polymerisationsaktive Spezies, die freien Radikale, sind hochreaktive Teilchen, die miteinander annähernd diffusionskontrolliert unter Kombination oder Disproportionierung

reagieren. Eine weitere Reaktion ist die Übertragung des aktiven Zentrums auf z. B. eine andere Kette, ein Monomeres, ein Lösungsmittelmolekül oder einen gezielt eingesetzten Überträger. Die Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktionen k_t ist aufgrund der niedrigen Aktivierungsenergie um ca. 5 Zehnerpotenzen größer als die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion k_p ¹⁹⁾. Die Folge ist im idealen Falle eine wahrscheinlichste oder Schulz-Flory-Verteilung²⁰⁾ mit $1,5 < \text{PMI} < 2$.

1.3 „Lebende“ radikalische Polymerisation

In den letzten zwanzig Jahren ist die Übertragbarkeit der Eigenschaften lebender ionischer Polymerisationen auf die freie radikalische Polymerisation untersucht worden. Durch die Entwicklung neuer Verfahren in den letzten fünf Jahren hat das Interesse an dieser Fragestellung weiter zugenommen²¹⁾.

Man erhofft sich dabei, die Vorteile der lebenden Polymerisation, die zu wohldefinierten Produkten führt, mit den Vorteilen der radikalischen Polymerisation zu vereinen, die sich durch eine Vielzahl von polymerisierbaren, kommerziell zugänglichen Monomeren sowie durch Unempfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen und Wasser auszeichnet²²⁾.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der freien radikalischen Polymerisation ist erster Ordnung in bezug auf die Radikalkonzentration, während die Abbruchreaktionen Kombination und Disproportionierung zweiter Ordnung sind (Gl. 1 und 2).

$$v_p = k_p \cdot [\text{R}\bullet] \cdot [\text{M}] \quad (1)$$

$$v_t = k_t \cdot [\text{R}\bullet]^2 \quad (2)$$

| | | |
|---------------------|---|--|
| v_p | = | Wachstumsgeschwindigkeit (propagation) |
| k_p | = | Wachstumsgeschwindigkeitskonstante |
| $[\text{R}\bullet]$ | = | Radikalkonzentration |
| $[\text{M}]$ | = | Monomerkonzentration |
| v_t | = | Abbruchgeschwindigkeit (termination) |
| k_t | = | Abbruchgeschwindigkeitskonstante |

Der Polymerisationsgrad wird durch das Verhältnis von Wachstumsgeschwindigkeit zu Abbruchgeschwindigkeit kontrolliert (Gl. 3).

$$\overline{P}_n = v_p / v_t \quad (3)$$

$$\overline{P}_n = \text{Zahlenmittel des Polymerisationsgrades}$$

Das Konzept der „lebenden“ radikalischen Polymerisation besteht darin, durch eine verminderte Radikalkonzentration die Abbruchreaktionen zurückzudrängen. Mit abnehmender Radikalkonzentration nimmt die Wahrscheinlichkeit der Abbruchreaktionen im Quadrat (Gl. 2) und die der Wachstumsreaktion nur linear ab (Gl. 1), so daß \overline{P}_n gegen unendlich strebt (Gl. 3). In diesem Fall spricht man von einer kontrollierten oder „lebenden“ radikalischen Polymerisation. Die Abbruchreaktionen finden weiter mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit statt²³⁾, werden aber so stark unterdrückt, daß die Zahl der abgebrochenen Ketten vernachlässigbar klein ist.

Die „lebende“ radikalische Polymerisation ermöglicht so eine Kontrolle des Polymerisationsverlaufes und damit der Architektur des Produktes. Es gelten die für die lebende Polymerisation bekannten Gleichungen für den Polymerisationsgrad (Gl. 4) und die Molekulargewichtsverteilung - ausgedrückt durch den Polymolekularitätsindex PMI - nach Poisson (Gl. 5).

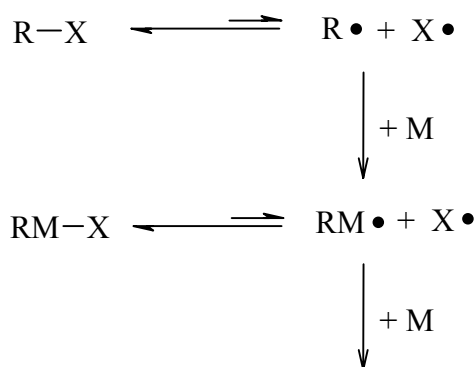
$$\overline{P}_n = \frac{[M]_0}{[I]_0} \cdot x_p \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \overline{P}_n &= \text{Zahlenmittel des Polymerisationsgrades} \\ [M]_0 &= \text{Monomerkonzentration zum Zeitpunkt 0} \\ [I]_0 &= \text{Initiatorkonzentration zum Zeitpunkt 0} \\ x_p &= \text{Umsatz} \end{aligned}$$

$$PMI = 1 + \frac{1}{\overline{P}_n} - \frac{1}{\overline{P}_n^2} \quad (5)$$

$$PMI = \text{Polymolekularitätsindex}$$

Die für eine „lebende“ radikalische Polymerisation notwendige niedrige stationäre Konzentration an Radikalen wird durch das Gleichgewicht zwischen einer aktiven Spezies und einer inaktiven „dormant“ Spezies erreicht, das weit auf der Seite der inaktiven Spezies liegt. Die „dormant“ Spezies ist nicht polymerisationsaktiv, steht aber in einem schnellen reversiblen Austausch mit der aktiven Spezies, die als freies Radikal in einem Wachstumsschritt Monomeres anlagern kann und dann wieder in das Gleichgewicht eintritt (Schema 1).



R-X = inaktive „dormant“ Spezies
 R• = aktive Spezies
 X• = „Gegenradikal“
 M = Monomeres

Schema 1: Prinzip der „lebenden“ radikalischen Polymerisation

Voraussetzung für eine enge Molekulargewichtsverteilung sind eine Austauschgeschwindigkeit zwischen aktiver und inaktiver Spezies, die gleich groß oder größer als die Wachstumsgeschwindigkeit ist, und eine schnelle Startreaktion.

In den nächsten Kapiteln wird eine Auswahl der wichtigsten Verfahren der „lebenden“ radikalischen Polymerisation vorgestellt.

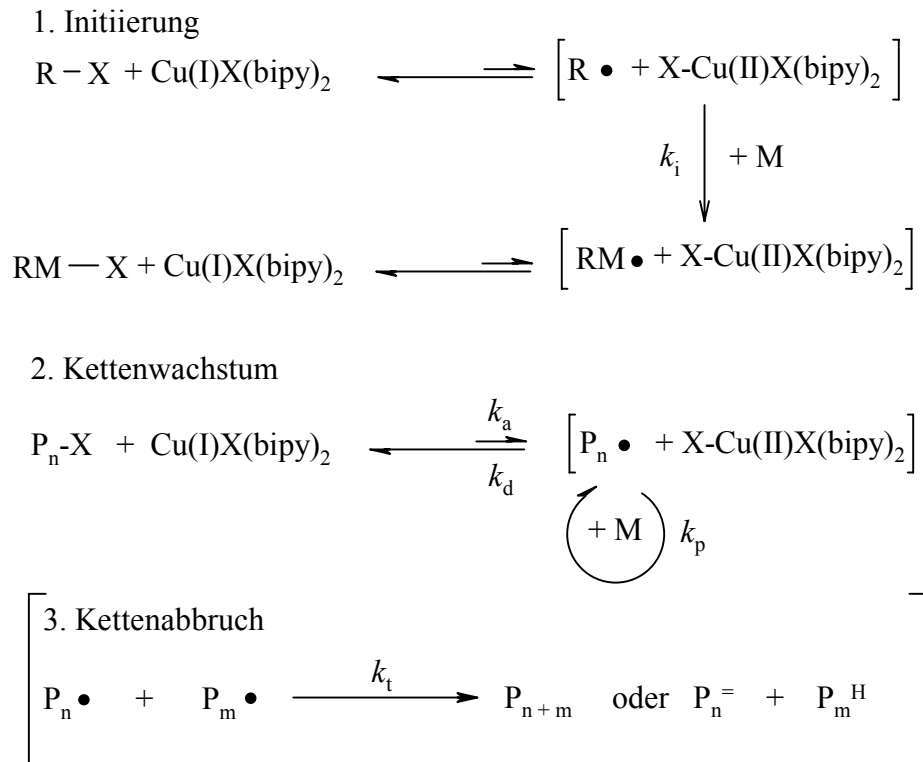
1.3.1 Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)

Die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) basiert auf der in der organischen Chemie bekannten, Übergangsmetallkatalysierten Atom Transfer Radical Addition (ATRA)²⁴⁾ und wurde 1995 von Matyjaszewski erstmals veröffentlicht²⁵⁾.

Seitdem ist dieser Ansatz zur „lebenden“ radikalischen Polymerisation Gegenstand intensiver Untersuchungen und wird unter anderem von Sawamoto et al.²⁶⁾ (Mt = Ru, Fe), Percec et al.²⁷⁾ (Mt = Cu, RX = Arylsulfonylhalogenid), der Fa. Du Pont²⁸⁾ (Mt = Co, Rh) und insbesondere von Matyjaszewski et al.²⁹⁾ (Mt = Cu, Fe) bearbeitet.

Als Monomere für die ATRP sind prinzipiell alle vinylischen Monomere geeignet, deren Doppelbindung mit aktivierenden Resten wie z. B. mit Aromaten, Estern, Nitrilgruppen oder konjugierten Doppelbindungen substituiert ist^{29g)}.

Der Mechanismus der kupferkatalysierten ATRP ist in Schema 2 dargestellt.



Schema 2: Mechanismus der kupferkatalysierten ATRP

Der Kupfer(I)komplex (CuX / 2 bipy) reagiert reversibel mit einem geeigneten Organohalogenid, dem Initiator, durch eine Halogenatomtransferreaktion unter Ausbildung eines freien Radikals. Das freie Radikal lagert im Initiierungsschritt ein Monomermolekül an und wird durch Reaktion mit dem im ersten Schritt entstandenen Kupfer(II)komplex wieder reversibel in ein Organohalogenid überführt.

Das Kettenwachstum erfolgt durch Reaktion des entstandenen Organohalogenids, der „dormant“ Spezies, mit dem Kupfer(I)katalysator zu einem Radikal, das im Wachstumsschritt ein Monomermolekül anlagert. Die neu entstandene aktive Spezies reagiert wiederum mit dem Kupfer(II)komplex zurück zur „dormant“ Spezies.

Gleichung 6 beschreibt das Gleichgewicht zwischen aktiver und „dormant“ Spezies in der kupferkatalysierten ATRP.

$$K_{eq} = \frac{k_a}{k_d} = \frac{[P_n \bullet][X-Cu(II)L_2]}{[P_n-X][Cu(I)L_2]} \quad (6)$$

| | | |
|-----------------|---|---|
| K_{eq} | = | Gleichgewichtskonstante |
| k_a | = | Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung |
| k_d | = | Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung |
| $[P_n \bullet]$ | = | Konzentration der aktiven Spezies |
| $[X-Cu(II)L_x]$ | = | Konzentration des Kupfer(II)komplexes |
| $[P_n-X]$ | = | Konzentration der „dormant“ Spezies |
| $[Cu(I)L_x]$ | = | Konzentration des Kupfer(I)komplexes |

Die Konzentration der aktiven Spezies beträgt z. B. bei der Polymerisation von Styrol bei 110°C in Masse ca. $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ³⁰⁾, die Gleichgewichtskonstante wurde auf $K_{\text{eq}} \approx 10^{-8}$ geschätzt³¹⁾ (Gl. 6). Das Gleichgewicht liegt damit deutlich auf der Seite der „dormant“ Spezies.

Gleichung 7 zeigt den reaktionskinetischen Ansatz für die ATRP.

$$\begin{aligned} -\frac{d[M]}{dt} &= k_p [P_n \bullet][M] \\ \Leftrightarrow -\frac{d[M]}{[M]} &= k_p [P_n \bullet] dt \\ \Rightarrow \ln \frac{[M]_0}{[M]} &= k_{\text{app}} t \end{aligned} \quad (7)$$

- [M] = Monomerkonzentration
- [M]₀ = Monomerkonzentration zum Zeitpunkt 0
- k_p = Wachstumsgeschwindigkeitskonstante (propagation)
- k_{app} = Bruttogeschwindigkeitskonstante (apparent)

Durch Auflösen von Gleichung 6 nach [P_n•] und Einsetzen in Gleichung 7 erhält man Gleichung 8.

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p \frac{k_a [P_n - X] \cdot [Cu(I)L_2]}{k_d [X - Cu(II)L_2]} t \quad (8)$$

Der reaktionskinetische Ansatz (Gl. 8) besagt, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit erster Ordnung in bezug auf die Konzentration der „dormant“ Spezies und die Konzentration der Kupfer(I)spezies ist und invers erster Ordnung in bezug auf die Konzentration der Kupfer(II)spezies.

Bei kinetischen Untersuchungen zur Verifikation von Gl. 8 fanden Matyjaszewski et al. für die Polymerisation von Styrol³⁰⁾ und MMA³²⁾ im homogenen System (Cu(I)X / 4,4'-Di-(5-nonyl)-2,2'-bipyridin (dNbipy)) eine Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit erster Ordnung in bezug auf die eingesetzte Initiatorkonzentration ($[I] = [P_n \bullet] + [P_n - X]$, bei $[P_n \bullet] \ll [P_n - X]$ gilt $[P_n - X] \approx [I]$) und die eingesetzte Kupfer(I)komplexkonzentration, nicht aber die Abhängigkeit invers erster Ordnung in bezug auf die eingesetzte Konzentration der Kupfer(II)spezies.

Bei weiteren kinetischen Untersuchungen z. B. der Polymerisation von MA³³⁾, der Polymerisation von MMA und Styrol durch Percec et al.³⁴⁾ und der homogenen Polymerisation von Styrol in 10 vol.-% DMF durch Pascual et al.³⁵⁾ wurden teils gebrochene Reaktionsordnungen in bezug auf die Initiator-, Kupfer(I)- oder Kupfer(II)-konzentration gefunden, die sich nicht in Einklang mit Gl. 8 befinden.

Die Kinetik der ATRP ist sehr komplex und läßt sich nur durch eine Vielzahl von Faktoren erklären. Die ATRP unterliegt dem von Fischer erstmals beobachteten „persistent radical effect“³⁶⁾:

In der Vorgleichgewichtsphase zu Beginn der Reaktion ist die Konzentration der Radikale und der Kupfer(II)spezies gleich null. Durch das Anspringen der Reaktion nehmen die Konzentrationen der beiden Spezies zu, wobei es sich bei den Radikalen um eine vergängliche „transient“ Spezies handelt, während das „Gegenradikal“, die Kupfer(II)spezies, nur mit der aktiven Spezies reagiert und als beständig oder „persistent“ bezeichnet wird. Während dieser ersten Reaktionsschritte ist die Konzentration an Radikalen sehr hoch und die Geschwindigkeit, mit der die Radikale in die „dormant“ Spezies überführt werden, ist geringer als die Geschwindigkeit der Kombinations- oder Disproportionierungsreaktionen. Mit jeder dieser Abbruchreaktionen nimmt die Konzentration an Radikalen ab und die der Kupfer(II)komplexe zu. Ist eine genügend hohe Konzentration an Kupfer(II)spezies erreicht, so wird die Reaktion zur „dormant“ Spezies schneller als die Abbruchreaktionen und ein „lebender“ Verlauf der Polymerisation wird möglich.

Das in Gl. 6 beschriebene Gleichgewicht ist erreicht und die Polymerisation folgt der in Gl. 8 beschriebenen Kinetik.

Eine endliche Konzentration an Radikalen während der Polymerisation bedeutet, daß Abbruchreaktionen nie vollständig unterdrückt werden können. Da die dabei entstehende Kupfer(II)spezies beständig ist und ihre Konzentration im Laufe der Polymerisation zunimmt, sollte sich das Gleichgewicht immer stärker auf die Seite der „dormant“ Spezies verschieben und die Reaktionen so verlangsamen. Berechnungen von Fischer³⁷⁾ sagen daher eine nichtlineare Kinetik erster Ordnung in bezug auf den Monomerumsatz voraus:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{2}{3} k_p ([RX]_0 [Cu(I)L_2]_0)^{1/3} \left(\frac{k_a}{3k_d 2k_t} \right)^{1/3} t^{2/3} \quad (9)$$

Tatsächlich wird aber bei der Polymerisation von Styrol³⁰⁾ oder MMA³²⁾ im homogenen System ein linearer Zusammenhang gefunden (Gl. 7), was Fischers Berechnungen widerspricht.

Von Matyjaszewski et al.³⁸⁾ durchgeführte Computersimulationen zeigen, daß bei Verwendung einer viskositäts- und kettenlängenabhängigen Abbruchgeschwindigkeitskonstanten eine im Laufe der Polymerisation geringer werdende Abbruchgeschwindigkeit beobachtet wird. Dadurch wird auch die Zunahme an Kupfer(II)spezies verlangsamt, so daß eine annähernd konstante Polymerisationsgeschwindigkeit bis zu hohen Umsätzen in Übereinstimmung mit den experimentell gefunden Daten beobachtet wird.

Die von Fischer vorhergesagte $t^{2/3}$ -Abhängigkeit (Gl. 9) wird in Systemen gefunden, die im Verlauf der Polymerisation eine geringe Veränderung der Viskosität aufweisen, so z. B. bei Polymerisationen in Lösung oder bei Polymerisationen, die durch einen Makroinitiator gestartet und zu geringen Umsätzen polymerisiert werden^{38, 39)}.

Für die Simulation von heterogenen Systemen⁴⁰⁾ wurde eine lineare Kinetik erster Ordnung in bezug auf den Monomerumsatz gefunden, da nach der Vorgleichgewichtsphase die Konzentration der Kupfer(II)spezies durch das Löslichkeitsprodukt bestimmt wird und so auch bei fortlaufenden Abbruchreaktionen konstant bleibt. Dabei muß man davon ausgehen, daß Gleichung 8 die Polymerisationsgeschwindigkeit während der Gleichgewichtsphase der „lebenden“ radikalischen ATRP treffend beschreibt, wenn man nicht von den *eingesetzten*, sondern von den *tatsächlichen* Konzentrationen der an der Polymerisation beteiligten Spezies ausgeht.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit der ATRP hängt also von der Art und Konzentration des verwendeten Initiators ab⁴⁰⁾, da der Initiator direkt den Verlauf der Vorgleichgewichtsphase beeinflusst, von der Reinheit des Kupfer(I)halogenids, das mit Kupfer(II)halogenid verunreinigt sein kann⁴⁰⁾, von dem verwendeten Monomeren und Lösungsmittel⁴⁰⁾, da diese die Löslichkeitsprodukte der Katalysatoren bestimmen und außerdem von äußeren Faktoren, wie der Reihenfolge, in der die Reagenzien zugegeben werden⁴⁰⁾, der Art der Durchmischung und dem Restsauerstoffgehalt im Reaktionsgefäß^{40, 30)}.

So ist es zu erklären, daß die kinetischen Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen zu unterschiedlichen Reaktionsordnungen führen (s. S. 7). Trotzdem wird eine gute bis befriedigende Kontrolle des Polymerisationsverlaufes und damit auch der Polymerisationsprodukte erreicht.

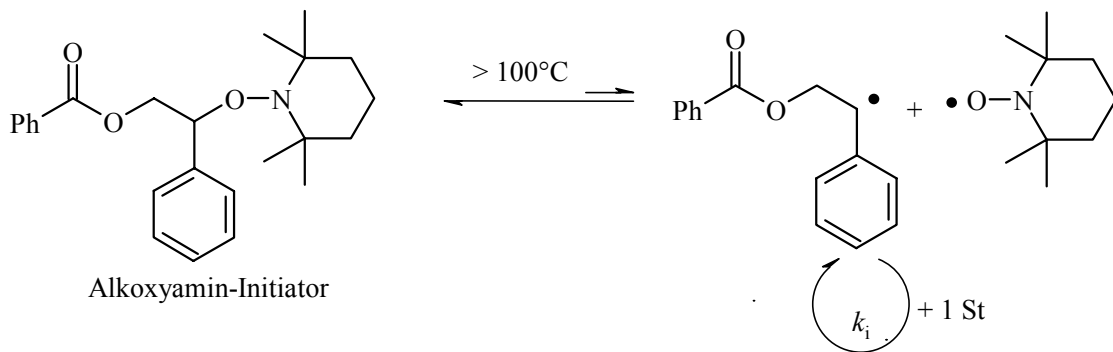
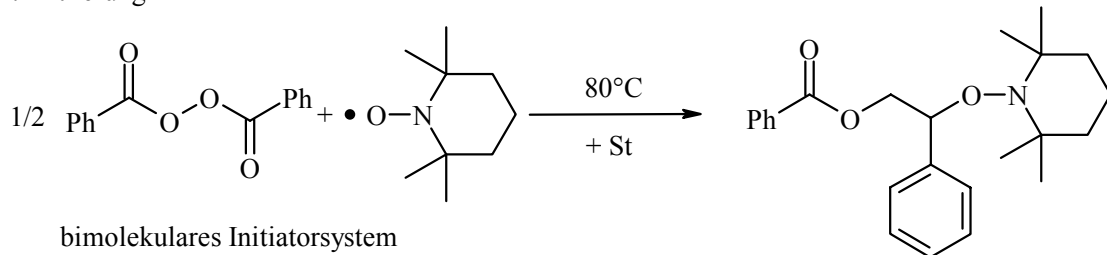
1.3.2 Stable Free Radical Polymerization (SFRP)

Die Stable Free Radical Polymerization (SFRP) beruht auf dem Prinzip eines reversiblen Kettenabbruchs propagierender Polymerketten durch Kombination mit stabilen Radikalen.

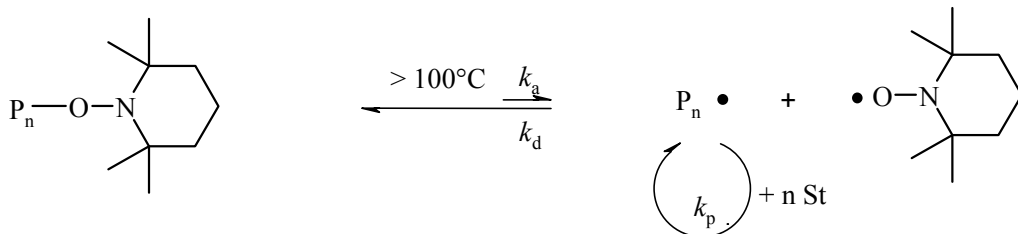
Solomon et al.^{41,42)} nutzten in den achtziger Jahren stabile Radikale auf Basis von linearen oder cyclischen Nitroxiden wie z. B. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) zur Synthese oligomerer Acrylate und Methacrylate. TEMPO ist als stabiles Radikal befähigt, reversibel mit C-zentrierten Radikalen diffusionskontrolliert unter Ausbildung von

Alkoxyaminen zu reagieren. Diese unterliegen bei Temperaturen größer 100°C einer reversiblen Spaltung der C-ON-Bindung unter Rückbildung des C-Radikals und des stabilen Nitroxidradikals. Das Gleichgewicht liegt hierbei weit auf der Seite der „dormant“ Spezies, des Alkoxyamins.

1. Initiierung



2. Kettenwachstum



Schema 3: „Lebende“ radikalische SFRP von Styrol mit einem bimolekularen Initiatorsystem und Alkoxyamininitiator aus Dibenzoylperoxid (BPO) und TEMPO

Dieses Konzept des reversiblen Abbruchs mit Nitroxidradikalen bauten Georges et al.⁴³⁾ sowie Hawker et al.⁴⁴⁾ zu einer praxistauglichen Polymerisationsmethode aus. Zu Beginn wurden die Polymerisationen durch klassische Radikalstarter (BPO, AIBN etc.) initiiert, die in einer Vorgleichgewichtsphase an das Monomere addieren und so die aktive Spezies ausbilden, die *in situ* von TEMPO zum Alkoxyamin abgefangen wird. Bei Temperaturen > 100 °C kann die entstandene C-ON-Bindung reversibel gespalten und Monomeres addiert werden (s. Schema 3).

In späteren Arbeiten⁴⁵⁾ konnte das in der Vorgleichgewichtsphase gebildete Alkoxyamin isoliert werden. Es wurde gezeigt, daß die erhaltenen Alkoxyamine die „lebende“ radikalische SFRP starten und zu einer besseren Kontrolle führen als bimolekular initiierte Eintopfsysteme.

Im Unterschied zur ATRP sind durch die Polymerisation mit TEMPO nur Polystyrol oder Copolymere auf Basis von Styrol zugänglich. Die Homopolymerisation von nicht styrolischen Monomeren gelingt nach Matyjaszewski et al.⁴⁶⁾ und Müllen et al.⁴⁷⁾ mit TEMPO nicht.

Ein Grund dafür ist die bei 125°C sehr kleine Gleichgewichtskonstante ($K_{eq} < 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) für das Gleichgewicht zwischen aktiver und „dormant“ Spezies, die eine sehr geringe Konzentration an aktiven Zentren von ca. $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ⁴⁸⁾ bedingt; das ist eine Größenordnung kleiner als die Konzentration der aktiven Spezies in der ATRP. Die Folge ist eine sehr geringe Polymerisationsgeschwindigkeit.

Bei Temperaturen über 100°C spielt bei der Polymerisation von Styrol die thermische Selbstinitiierung über das Mayo-Dimere⁴⁹⁾ eine Rolle. Unabhängig voneinander fanden Fukuda et al.^{48a)} und Matyjaszewski et al.^{48b)}, daß die Geschwindigkeit des Kettenwachstums bei der SFRP von Styrol unabhängig von der Initiatorkonzentration ist und der Geschwindigkeit einer rein thermisch initiierten Polymerisation entspricht. Die durch thermische Selbstinitiierung gestarteten Ketten nehmen am Gleichgewicht zwischen aktiver und „dormant“ Spezies teil. Erst durch die thermisch initiierten Ketten wird eine akzeptable Polymerisationsgeschwindigkeit erreicht. Ihre absolute Zahl ist im Vergleich zur Anzahl der durch den Initiator vorgegebenen Menge an Ketten gering, und es wird folgerichtig nur ein geringer Effekt auf das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung oder auf die Endgruppendifinition des erhaltenen Polymeren beobachtet⁵⁰⁾.

Neue unsymmetrisch substituierte Nitroxidradikale⁵¹⁾ ermöglichen jetzt die kontrollierte Homopolymerisation von Acrylaten und die kontrollierte Copolymerisation von Methacrylaten mit Styrol. Eine kontrollierte Homopolymerisation von Methacrylaten ist aber immer noch nicht möglich.

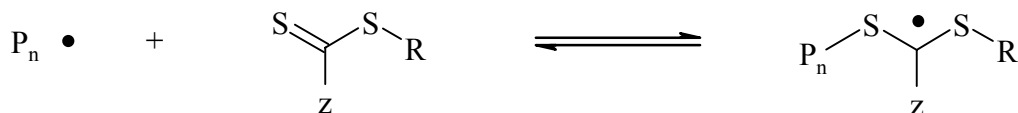
1.3.3 Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Process (RAFT)

Eine weitere vielversprechende Methode, eine kontrollierte Polymerisation von Vinylmonomeren durchzuführen, ist der „Reversible Addition Fragmentation and Chain Transfer (RAFT)“-Prozess⁵²⁾ (Schema 4). Als Initiator für die Polymerisation dienen kleine Mengen von Peroxy- oder Azoinitiatoren, die zu Radikalen zerfallen, die wiederum Monomer addieren und mit einer im großen Überschuss vorhandenen Menge eines substituierten

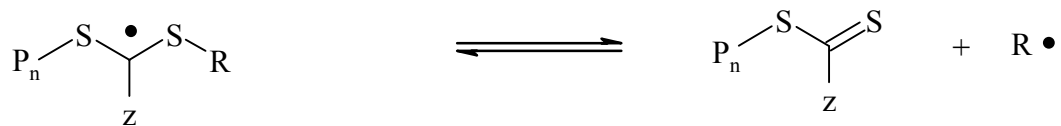
1. Initiierung



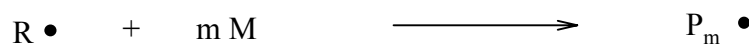
2. Anlagerung (Addition)



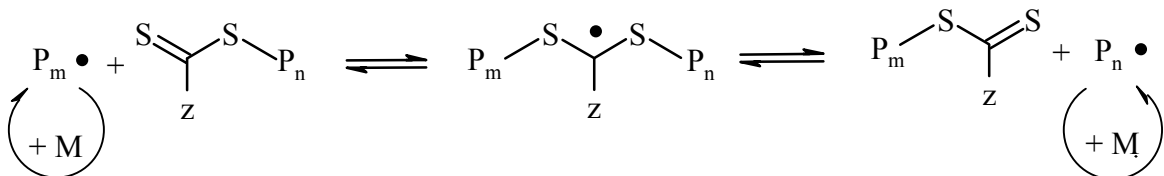
3. Fragmentierung



4. Reinitiiierung



5. Gleichgewicht



Schema 4: Mechanismus des RAFT-Prozesses

Dithioester ($S=C(Ph)S-R$; $R = CH_2Ph, CH(CH_3)Ph, C(CH_3)_2Ph, C(CH_3)(CN)CH_2CH_2CO_2H$) im Sinne einer „radikalischen Umesterung“ reagieren. Die so freiwerdenden Radikale (aktive Spezies) können Monomeres addieren und stehen wiederum in einem schnellen reversiblen Austausch mit ihrer „dormant“ Spezies, dem Dithioester.

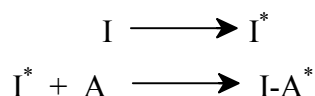
Der Rest R ist eine gute Abgangsgruppe und das resultierende Radikal $R\bullet$ ist ein guter radikalischer Initiator. z ist eine Gruppe, die das Anlagerungsprodukt stabilisiert, so z. B. z = Aryl, NR'_2 , OR' oder SR'. Das Gleichgewicht zwischen aktiver und „dormant“ Spezies wird durch das Verhältnis von Initiator zu Dithioester vorgegeben. Es darf nur eine sehr geringe Menge Initiator eingesetzt werden, wenn ein lebender Polymerisationsverlauf erreicht werden soll. Der Polymerisationsgrad wird durch das Verhältnis der Konzentrationen von Monomer zu Dithioester unter Berücksichtigung des Umsatzes vorbestimmt (Gl. 4).

1.4 Blockcopolymere

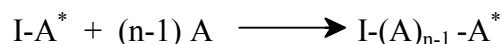
Nach IUPAC bestehen Blockcopolymere aus Blöcken von Homopolymersequenzen, deren Wiederholungseinheiten sich konstitutionell oder konfigurativ von denen der angrenzenden Teile unterscheiden⁵³). Es gibt Di-, Tri- und Multiblockcopolymere⁵⁴), die sich in ihren mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Länge und Art der Sequenzen unterscheiden⁵⁵). Die Koexistenz von Weichsegmenten (T_g von Block A < RT) neben Hartsegmenten (T_g von Block B > RT) führt zur Schlagzähigkeit, einer der industriell wichtigsten Eigenschaften von Blockcopolymeren⁵⁶). Blockcopolymere sind sowohl durch Polykondensationsreaktionen als auch durch Kettenreaktionen mit sequenzieller Monomerzugabe zugänglich. Als Kettenreaktion bieten sich die anionische⁵⁷), kationische⁵⁸), Gruppentransfer⁵⁹)- Polymerisation, die Polymerisation mit Metallocenkatalysatoren⁶⁰) und neuerdings auch die „lebende“ radikalische Polymerisation^{40,61}) an. Eine lebende Reaktionsführung ist dabei die Voraussetzung für definierte Strukturen.

Schema 5 zeigt den Verlauf einer lebenden Polymerisation zu AB-Blockcopolymeren.

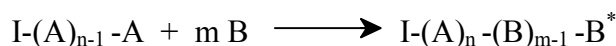
Initiierung:



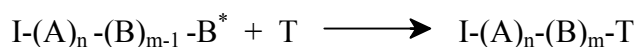
Wachstum A:



Wachstum B:



Abbruch:



Schema 5: Synthese eines AB-Blockcopolymeren über lebende Polymerisation (I = Initiator, A,B = Monomere, T = Terminierungsreagenz)

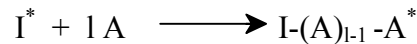
Der Initiator I bildet die polymerisationsaktive Spezies und lagert im Initiierungsschritt ein Monomermolekül A an. In der Wachstumsphase wird weiteres Monomeres A addiert, bis es vollständig verbraucht ist. Durch Zugabe von Monomerem B und dessen Addition wird der B-Block in der zweiten Wachstumsphase aufgebaut. Die lebende Spezies wird in der Abbruchreaktion mit einem Terminierungsreagenz T gezielt umgesetzt und kann bei geeigneter Wahl des Reagenzes so funktionalisiert werden.

Zur Darstellung von ABA- Blockcopolymeren stehen drei Methoden⁵⁴⁾ zur Verfügung:

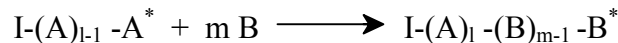
1. Analog zum Aufbau von AB-Blockcopolymeren über lebende Polymerisation wird zuerst Monomeres A, dann Monomeres B und wieder Monomeres A sequenziell zugegeben und polymerisiert.
2. Monomer B wird mit Hilfe eines bifunktionellen Initiator zu einem bifunktionellen Block polymerisiert und Monomeres A wird an beiden Seiten addiert.
3. Es werden AB-Blockcopolymere wie oben beschrieben hergestellt, aber nicht terminiert. Je zwei aktive B-Spezies werden mit einem Kopplungsreagenz C zu dem ABA-Blockcopolymeren umgesetzt.

Schema 6 zeigt die drei Methoden zur Darstellung von ABA-Blockcopolymeren über lebende Polymerisation.

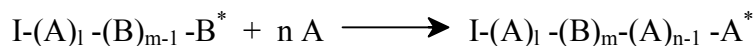
1. Initiierung und Wachstum A:



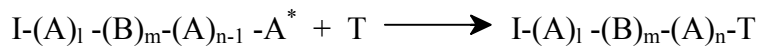
Wachstum B:



Wachstum A:



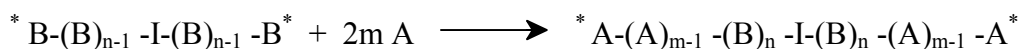
Abbruch:



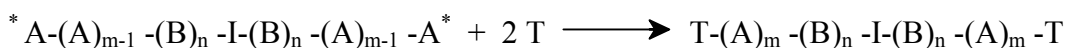
2. Initiierung und Wachstum B:



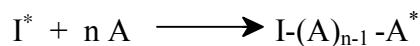
Wachstum A:



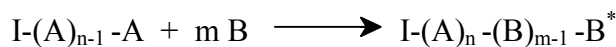
Abbruch:



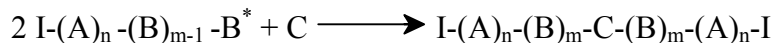
3. Initiierung und Wachstum A:



Wachstum B:



Kopplung:



Schema 6: Drei Methoden zur Darstellung von ABA-Blockcopolymeren durch lebende Polymerisation. 1. Sequentielle Zugabe der verschiedenen Monomere, 2. Darstellung eines bifunktionellen B-Blocks und nachfolgende Addition von Monomer A, 3. Kopplung zweier AB-Blockcopolymeren. (I = Initiator, A, B = Monomere, T = Abbruchreagenz, C = Kopplungsreagenz)

Die Darstellung von Blockcopolymeren durch „lebende“ radikalische Polymerisation und im besonderen durch ATRP hat den Vorteil, daß die „lebenden“, d. h. die halogensubstituierten Ketten isoliert und charakterisiert werden können, bevor sie als Makroinitiatoren für die ATRP von weiteren Monomeren eingesetzt werden. So werden Blockcopolymeren durch diese „sequentielle Monomerzugabe“ zugänglich^{40,61}), aber auch durch Kombination unterschiedlicher Polymerisationsverfahren, wie freie radikalische⁶²), anionische⁶³) und kationische⁶⁴) Polymerisationen mit „lebender“ radikalischer ATRP.

1.5 Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie wurde 1986 von Binnig⁶⁵) als neue Methode zur Untersuchung von Oberflächen eingeführt. AFM bietet eine Vielzahl an neuen Kontrastgebungsmethoden, die auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Probe erfassen können. Neben der Morphologie werden auch mechanische Eigenschaften wie die Viskoelastizität, die Reibung, die Anziehung, elektrostatische Kräfte und sterische Effekte quantitativ zugänglich⁶⁶).

Die Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Eine auf eine in xyz-Richtung bewegbare Piezokeramik aufgelegte Probe wird an eine sehr feine Tastspitze angenähert, die sich am Ende eines Hebelarms befindet, und dann rasterförmig unter der Spitze bewegt. Im Abstand von etwa 50 nm treten die beiden Festkörper über atomare Kräfte in Wechselwirkung. Eine Auslenkung des Hebelarms wird durch das

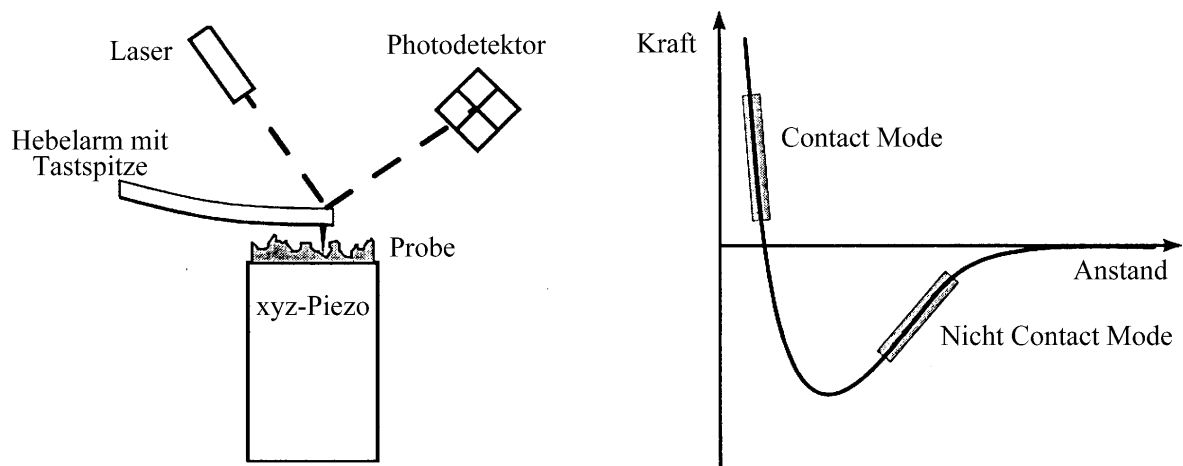


Abb.1: Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops (links: schematischer Aufbau, rechts: Wechselwirkungspotential zwischen Tastspitze und Probe, adhäsiv im Nicht Contact Mode, repulsiv im Contact Mode)

Ausrichten eines Laserstrahls auf das freie Ende des Hebelarms und durch die Detektion des reflektierten Strahls ortsauflösend aufgezeichnet. Die Auslenkung des Hebelarms und somit die Kraft zwischen Spitze und Probe werden während der Messung konstant gehalten. Da die Probe in z-Richtung eine Topographie aufweist, wird die z-Koordinate des Piezoträgers über eine Rückkopplungsschleife zwischen der Photodiode und dem Piezoträger der Topographie entsprechend nachgeführt. Diese Korrekturstrecke in z-Richtung wird als Funktion der xy-Position aufgezeichnet und dreidimensional abgebildet.

1.5.1 Methoden zur Abbildung der Topographie

Zur Charakterisierung von Topographien werden vor allem zwei Methoden eingesetzt, die AFM im Contact Mode und im Tapping Mode.

Im Contact Mode wird die Spitze im direkten Kontakt über die Probe geführt, wobei die Auflagekraft der Spitze ca. 10^{-7} N beträgt. Die Oberfläche weicher Proben kann dadurch leicht beschädigt werden, außerdem erhöhen durch Adsorbatfilme verursachte Kapillarkräfte zusätzlich die Auflagekraft und können zu destruktiven Reibungskräften führen⁶⁷⁾.

Diese Probleme können durch Anwendung von AFM im Tapping Mode überwunden werden. Im Tapping Mode⁶⁸⁾ wird der Hebelarm in eine Schwingung von einigen hundert kHz versetzt, deren Dämpfung aufgrund von interatomaren Wechselwirkungen bei Annäherung der Spitze an die Probe als Regelgröße gemessen wird. Die Schwingungsamplitude wird mit

10-100 nm so gewählt, daß die Spitze bei jeder Schwingung die Probenoberfläche leicht berührt, die Auflagekraft ist hierbei $< 10^{-10}$ N. AFM im Tapping Mode ist eine einfach zu handhabende Betriebsart und gut zur Abbildung von Polymeroberflächen und empfindlichen Proben geeignet.

1.5.2 Methoden zur Abbildung von Materialeigenschaften

1.5.2.1 Phase Imaging

Informationen über die lokalen mechanischen Eigenschaften einer Probe werden zugänglich, wenn im Tapping Mode eine Schwingungsfrequenz nahe der Resonanzfrequenz der entsprechenden Spitzen-Proben-Anordnung gewählt wird⁶⁶⁾. Zusätzlich zur Topographie kann eine Phasenverschiebung beobachtet werden, die auf adhäsiven oder repulsiven Wechselwirkungen zwischen Tastspitze und Probe beruht (Abb. 2). Die Phasenverschiebung wird zur Kontrastgebung genutzt und bildet Bereiche unterschiedlicher mechanischer Eigenschaften ab⁶⁹⁾.

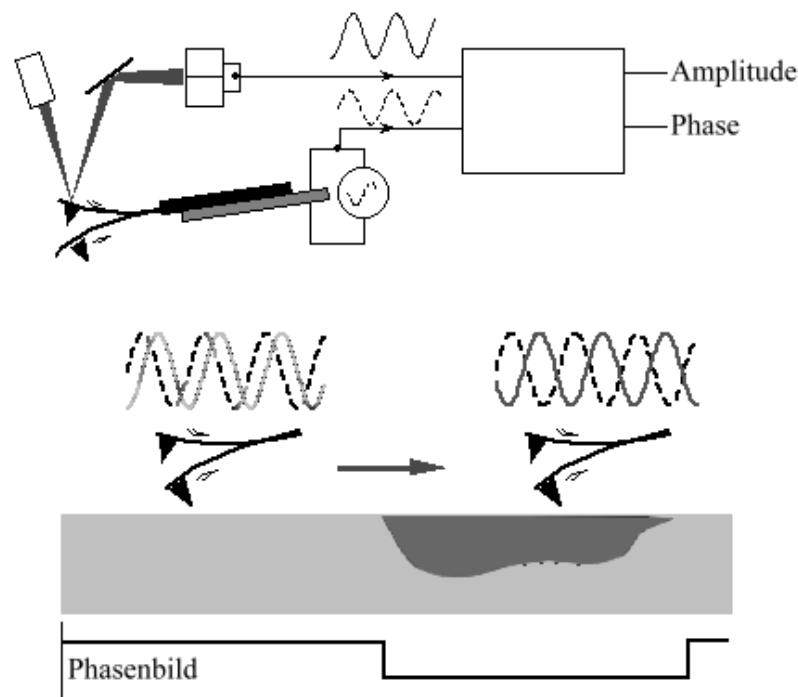


Abb. 2: Schematische Darstellung von AFM mit Phasenkontrastanalyse

1.5.2.2 Chemical Force Microscopy

Chemical Force Microscopy wird zur Detektion chemisch unterschiedlicher Bereiche genutzt⁷⁰⁾. Chemisch modifizierte Tastspitzen werden im Contact Mode (Lateral Force Mode) senkrecht zur Längsachse des Hebelarms über die Probe bewegt, wobei nicht nur die Auslenkung des Hebelarms in z-Richtung, sondern auch die laterale Verdrehung des Hebelarms aufgrund von Reibungskräften optisch detektiert wird (Abb. 3).

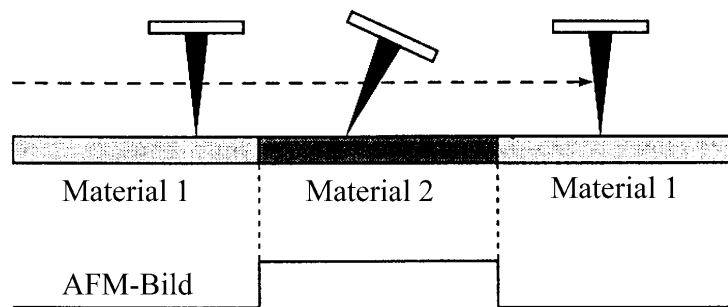


Abb. 3: Schematisch Darstellung der Chemical Force Microscopy im Lateral Force Mode

Die Wechselwirkungen zwischen funktionalisierter Spitze und den funktionellen Gruppen an der Materialoberfläche verursachen unterschiedlich starke Reibungskräfte, die zu einem Kontrast im AFM-Bild führen. Durch die auftretende Reibung und die starken Auflagekräfte im Lateral Force Contact Mode kann eine Beschädigung der Spitze oder der Probenoberfläche nicht ausgeschlossen werden⁶⁶⁾.

Chemical Force Microscopy wird deshalb auch im Tapping Mode durchgeführt. Der Phasenkontrast im Tapping Mode chemisch unterschiedlicher Monolayerbereiche korreliert direkt mit den wirkenden adhäsiven Kräften, zunehmende Adhäsionskräfte führen zu einer Zunahme der Phasenverschiebung⁷¹⁾. Es wurde experimentell bestimmt, daß eine Veränderung von 5 nN in den adhäsiven Kräften eine Phasenverschiebung von ungefähr 2° verursacht⁷²⁾.

1.6 Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit verfolgt das Ziel, wohldefinierte Blockcopolymere mit Hilfe der „lebenden“ radikalischen ATRP darzustellen. Dazu sollen Makroinitiatoren auf PEO-Basis dargestellt und in die ATRP von Styrol und HEMA eingesetzt werden, um PEO-*b*-PS- und erstmals auch PEO-*b*-PHEMA-Blockcopolymere zugänglich zu machen.

Die Verwendung von mehreren verschiedenen substituierten Modell- und Makroinitiatoren in der ATRP von Styrol und Methacrylaten soll Aufschluß über ihre Initiierungseigenschaften in Abhängigkeit von den Substituenten in α -Position zum entstehenden Radikal geben.

Der Einfluß der PEO-Komponente auf die Polymerisation soll erstens durch den Vergleich von Polymerisationen mit Modell- und mit Makroinitiatoren und zweitens durch Variation der PEO-Blocklänge im Makroinitiator erfolgen. Desweiteren sollen mono- und bifunktionelle Initiatoren miteinander verglichen werden.

Zeitabhängige Untersuchungen der ATRP von Styrol und HEMA sollen Aufschluß über den Charakter der Polymerisationen geben. Methoden zur Isolierung und Aufreinigung der Blockcopolymeren sollen erarbeitet werden.

Die erhaltenen Blockcopolymere sollen charakterisiert und ihre Oberflächenmorphologien in Abhängigkeit von den Blocklängenverhältnissen mit Hilfe von Atomic Force Microscopy durch die Bestimmung der Topographie und durch Auflösung der chemisch und mechanisch verschiedenen Domänen untersucht werden. Der Einfluß der Probenpräparation auf die Morphologie soll dabei ebenfalls untersucht werden.

2. Hauptteil

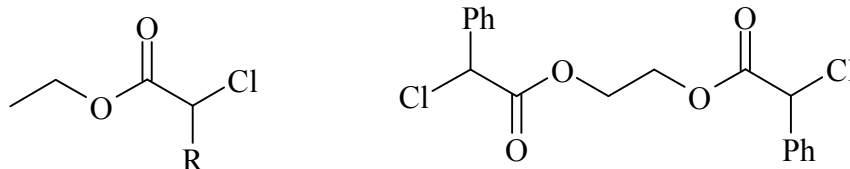
2.1 Initiatoren für die ATRP von Styrol und Methacrylaten

Die Initiierungseffizienz der verwendeten Initiatoren ist von entscheidender Bedeutung für die erfolgreiche Durchführung der ATRP. Geeignete Initiatoren müssen eine Startgeschwindigkeit aufweisen, die größer oder gleich groß der Wachstumsgeschwindigkeit des entsprechenden Monomeren ist und sollten außerdem eine geringe Neigung zu Nebenreaktionen zeigen⁷³⁾.

Zu Beginn dieser Arbeit war wenig über die Eigenschaften von Initiatoren für die ATRP bekannt. Eigene Vorarbeiten⁷⁴⁾ (Diplomarbeit) – soweit sie Eingang in diese Arbeit finden – werden reproduziert und in einem erweiterten Zusammenhang neu bewertet. Die Darstellung von systematisch verschieden substituierten Modellinitiatoren und deren Einsatz in die ATRP von Styrol und MMA soll helfen, die Reaktivitäten der Initiatoren in Abhängigkeit von den verschiedenen Substituenten in α -Position zum entstehenden Radikal abzuschätzen. Die Verwendung entsprechend substituiertes PEO-Makroinitiatoren bei der Polymerisation von Styrol und MMA soll den Einfluß des PEO-Restes auf die Polymerisation zeigen. Mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse soll ein geeigneter Makroinitiator für die Darstellung von Blockcopolymeren ausgewählt werden. Für diese Vorversuche wird MMA als leicht zu handhabendes Methacrylat eingesetzt.

2.1.1 Darstellung der Modellinitiatoren

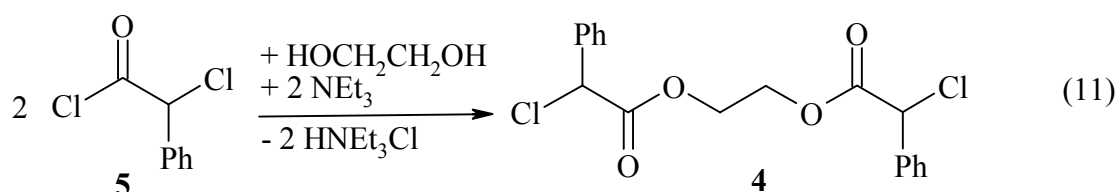
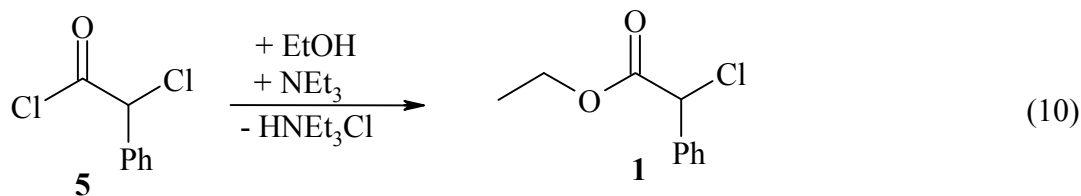
Als Modellinitiatoren werden Ethyl-2-chlor-2-phenylacetat (**1**), Ethyl-2-chlorpropionat (**2**), Ethyl-2-chloracetat (**3**) und 2-[(2-Chlor-2-phenylacetyl)oxy]ethyl-2-chlor-2-phenylacetat (**4**) verwendet.



1 R = C₆H₅; **2** R = CH₃; **3** R = H

4

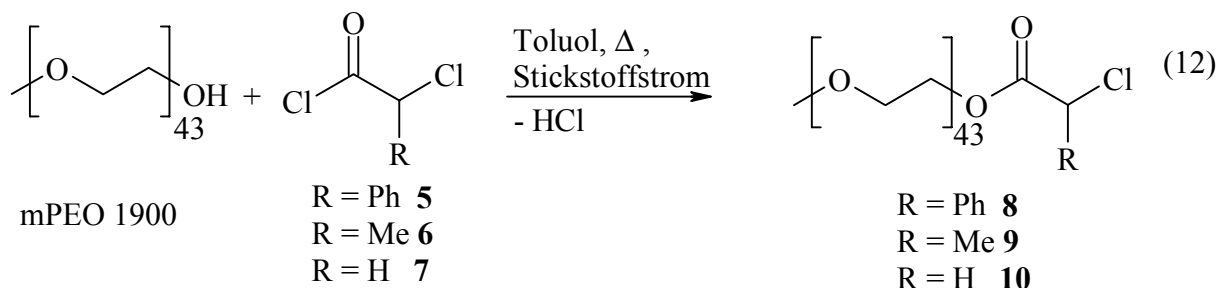
Die Initiatoren **1** und **4** werden durch Umsetzung von 2-Chlor-2-phenylacetylchlorid (**5**) mit Ethanol bzw. Ethylenglykol in Anwesenheit von Triethylamin nach Gl. 10 und 11 zugänglich. Initiatoren **2** und **3** werden käuflich erworben.



Initiator **1** wird nach destillativer Reinigung in 96 %iger Ausbeute erhalten. Initiator **4** wird nach dem Abdestillieren flüchtiger Komponenten mit Hilfe von Säulenchromatographie gereinigt. Wegen der aufwendigen Aufreinigung wird nur ein Teil des Ansatzes aufgearbeitet und die Ausbeute deshalb nicht bestimmt.

2.1.2 Darstellung der Makroinitiatoren

Monohydroxyfunktionelles mPEO mit einem Molekulargewicht von 1900 wird nach azeotroper Trocknung mit Toluol mit den Säurechloriden 2-Chlor-2-phenylacetylchlorid (**5**), 2-Chlorpropionylchlorid (**6**) bzw. 2-Chloracetylchlorid (**7**) zu den Makroinitiatoren **8-10** umgesetzt (Gl. 12).



Die Umsetzung erfolgt in siedendem Toluol und konstantem Stickstoffstrom ohne Basenzusatz, da das entstehende polare Basenhydrochlorid die kinetisch gehemmte Kristallisation von PEO in Toluol beim Abkühlen katalysiert und es so bei der Abtrennung

des Hydrochlorid- / Makroinitiatorgemischs von der toluolischen Reaktionslösung zu hohen Ausbeuteverlusten kommt.

Das Ende der Reaktion ist erreicht, wenn am Bubbler kein HCl mehr im austretenden Gas nachgewiesen wird. Die nach Beendigung der Reaktion eingeengte Reaktionslösung wird mit Methylenchlorid aufgenommen und mit festem Kaliumcarbonat gerührt, um durch eventuelle wäßrige Verunreinigung entstandene Säure abzutrennen. Die im Filtrat enthaltenen Makroinitiatoren werden durch Fällung in Hexan gereinigt und als gelbliche wachsartige Feststoffe mit einer Ausbeute ca. 90 % erhalten. Die Funktionalisierung wird qualitativ mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und MALDI-ToF-MS nachgewiesen (s. S. 102f, 130f).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Makroinitiators **8** z. B. (Abb. 4) weist deutlich Endgruppen auf. Der Hauptpeak, der als Singulett bei $\delta = 3,64$ ppm erscheint, wird den PEO-Wiederholungseinheiten zugeordnet ($\text{H1}'$, $\text{H1}''$, $\text{H1}'''$). Die Methoxyendgruppe des Makroinitiators wird leicht hochfeldverschoben bei $\delta = 3,53$ ppm als Singulett detektiert. Die Methylenprotonen (H1) in α -Position zur Estergruppe sind diastereotop und erscheinen

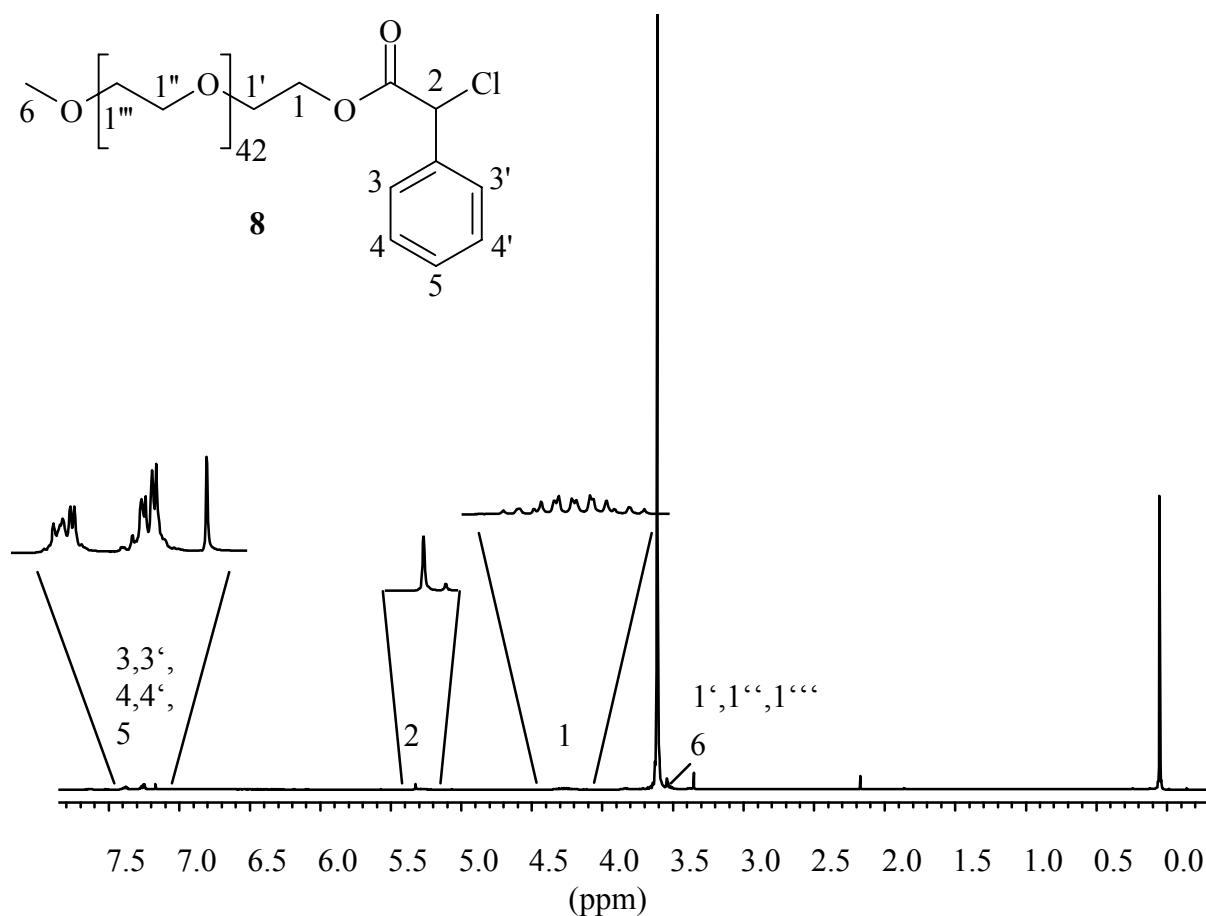


Abb. 4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Makroinitiator **8** (CDCl_3 300 MHz, TMS)

deshalb als Multiplett bei $\delta = 4,32$ ppm. Das Methinproton (H2) wird als Singulett bei $\delta = 5,39$ ppm detektiert, und die aromatischen Protonen (H3, H3', H4, H4', H5) erscheinen bei $\delta = 7,38$ ppm und $\delta = 7,50$ ppm als Multipletts.

Bei dem kritischen Vergleich der Peakintensitäten im Spektrum wird ersichtlich, daß eine quantitative Endgruppenbestimmung durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie kaum noch möglich ist, da man sich an der Nachweisgrenze der Methode bewegt. Die für die Makroinitiatoren **8-10** gefundenen Funktionalisierungen liegen um 100 % (s. S. 102f), was im Rahmen der Meßgenauigkeit eine vollständige Funktionalisierung suggeriert.

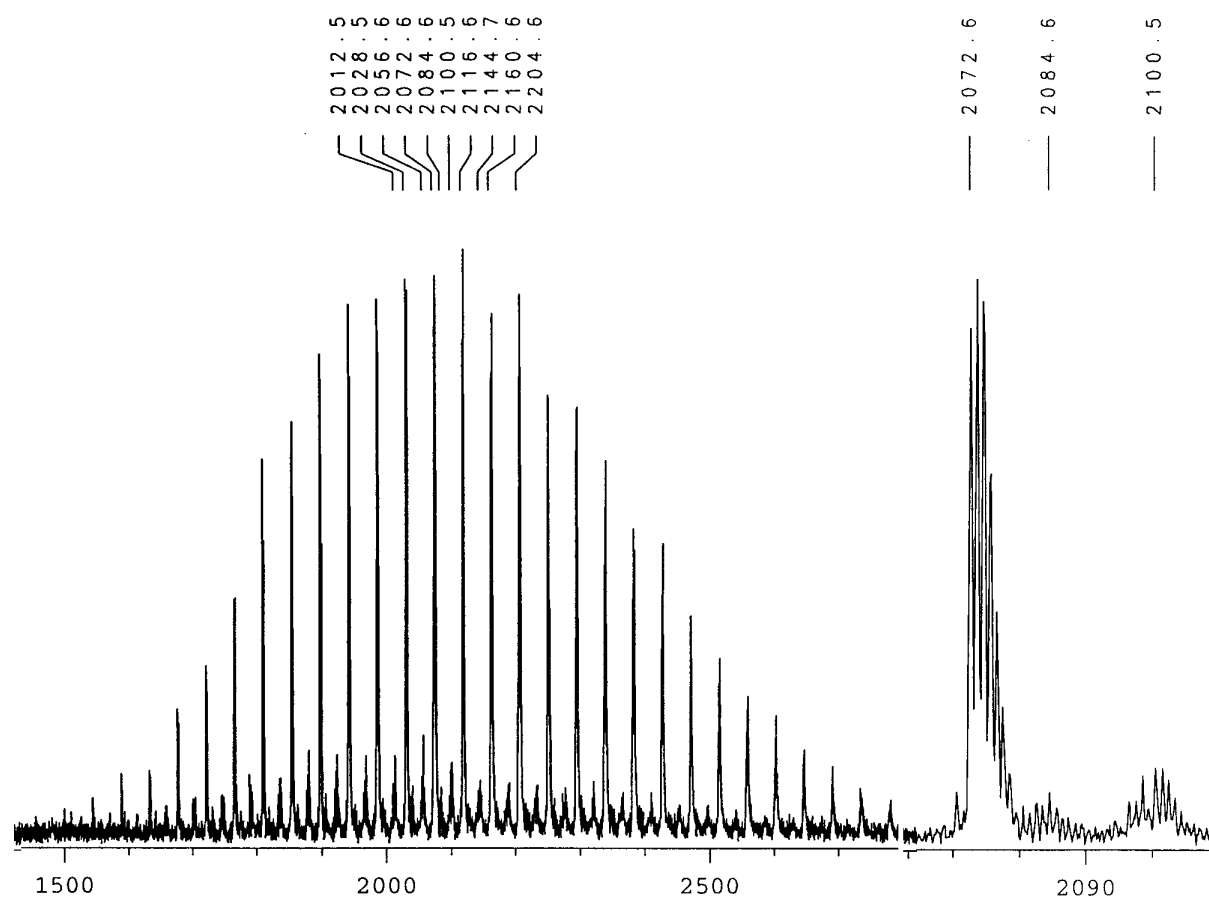


Abb. 5: MALDI-ToF-Massenspektrum von Makroinitiator **8**

Das MALDI-ToF-Massenspektrum des Makroinitiators **8** zeigt eine Hauptpeakreihe mit einer Massendifferenz zwischen den Peaks, die mit 44,1 amu der Masse einer PEO-Wiederholungseinheit ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O}$) entspricht. Die experimentell gefundene Masse von 2072,6 amu kann dem Kaliumaddukt des Makroinitiators **8** zugeordnet werden: $\text{H}_3\text{C-(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_{42}\text{OOCCH(Ph)ClK}^+$ (2073,9 amu). Die Peaks um 2100 amu werden dem Natrium- $\text{H}_3\text{C-(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_{43}\text{OOCCH(Ph)ClNa}^+$ (2101,9 amu) bzw. dem Silberaddukt $\text{H}_3\text{C-(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_{41}\text{OOCCH(Ph)ClAg}^+$ (2098,7 amu) des Initiators **8** zugeordnet. Die vorgeschlagene

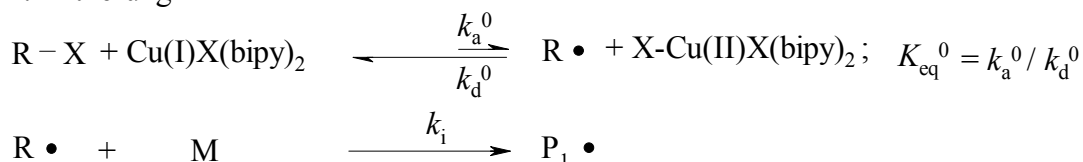
Struktur des Makroinitiators und die Abwesenheit von unfunktionalisiertem mPEO wird damit nachgewiesen.

Die MALDI-ToF-Massenspektren der Makroinitiatoren **9** und **10** bestätigen ebenfalls die qualitative Endgruppenfunktionalisierung (s. S. 133). Unfunktionalisiertes mPEO wird nicht detektiert.

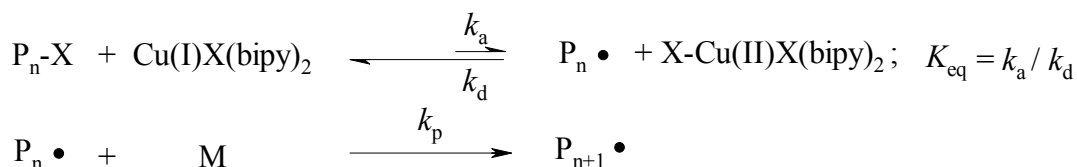
2.1.3 Untersuchung der Initiierungseigenschaften

Die Initiierungs- und Wachstumsreaktion in der ATRP werden durch ihre jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten k_i und k_p und durch ihre Gleichgewichtskonstanten K_{eq}^0 und K_{eq} bestimmt (Schema 7).

1. Initiierung



2. Kettenwachstum



Schema 7: Initiierung und Kettenwachstum in der ATRP

Erst wenn das resultierende Produkt (k_i^{res}) aus Initiierungsgeschwindigkeitskonstante (k_i) und Gleichgewichtskonstante der Initiierung (K_{eq}^0) größer oder gleich dem Produkt (k_p^{res}) von Wachstumsgeschwindigkeitskonstante (k_p) und der Gleichgewichtskonstante der Wachstumsreaktion (K_{eq}) ist

$$k_i^{res} = k_i \cdot K_{eq}^0 \geq k_p^{res} = k_p \cdot K_{eq},$$

kann von einer effektiven Initiierungsreaktion ausgegangen werden⁷³⁾.

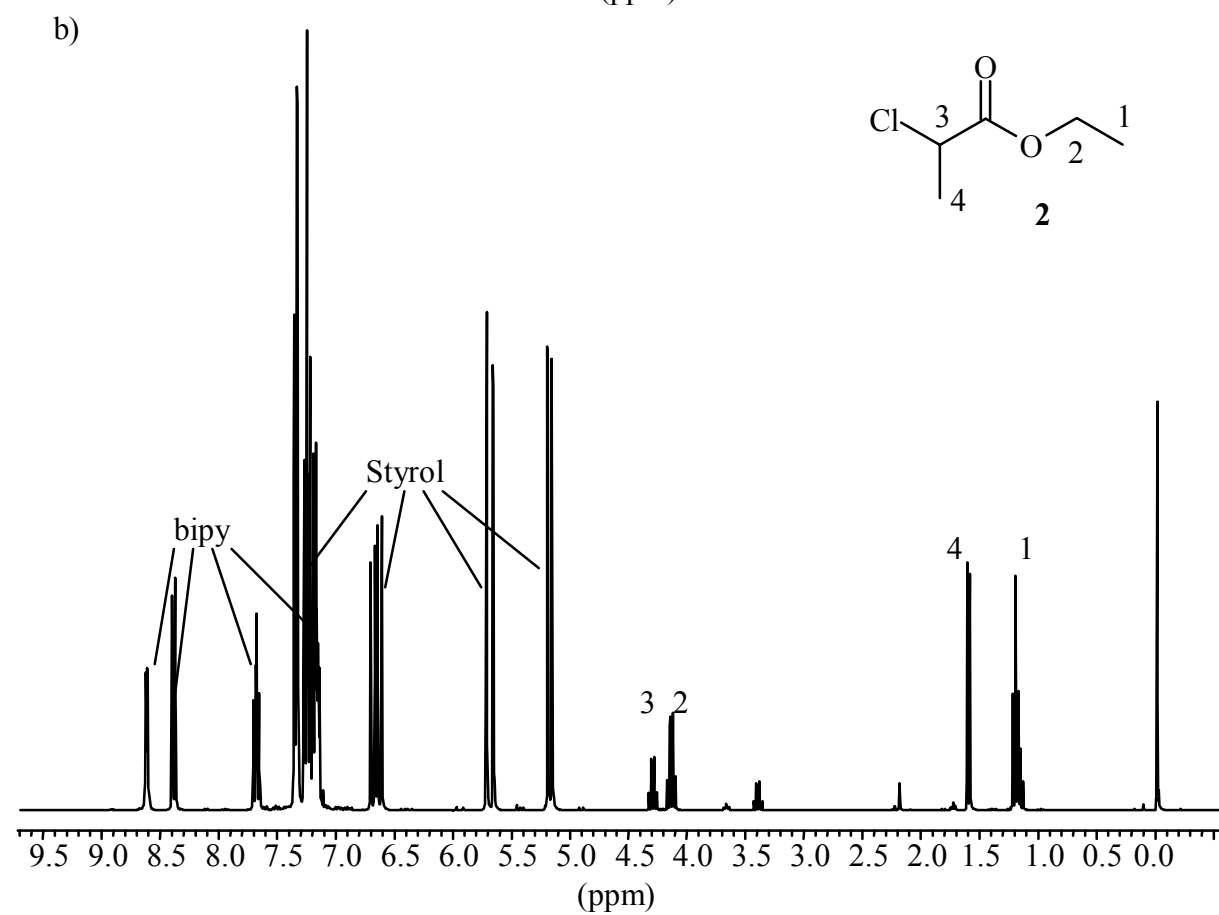
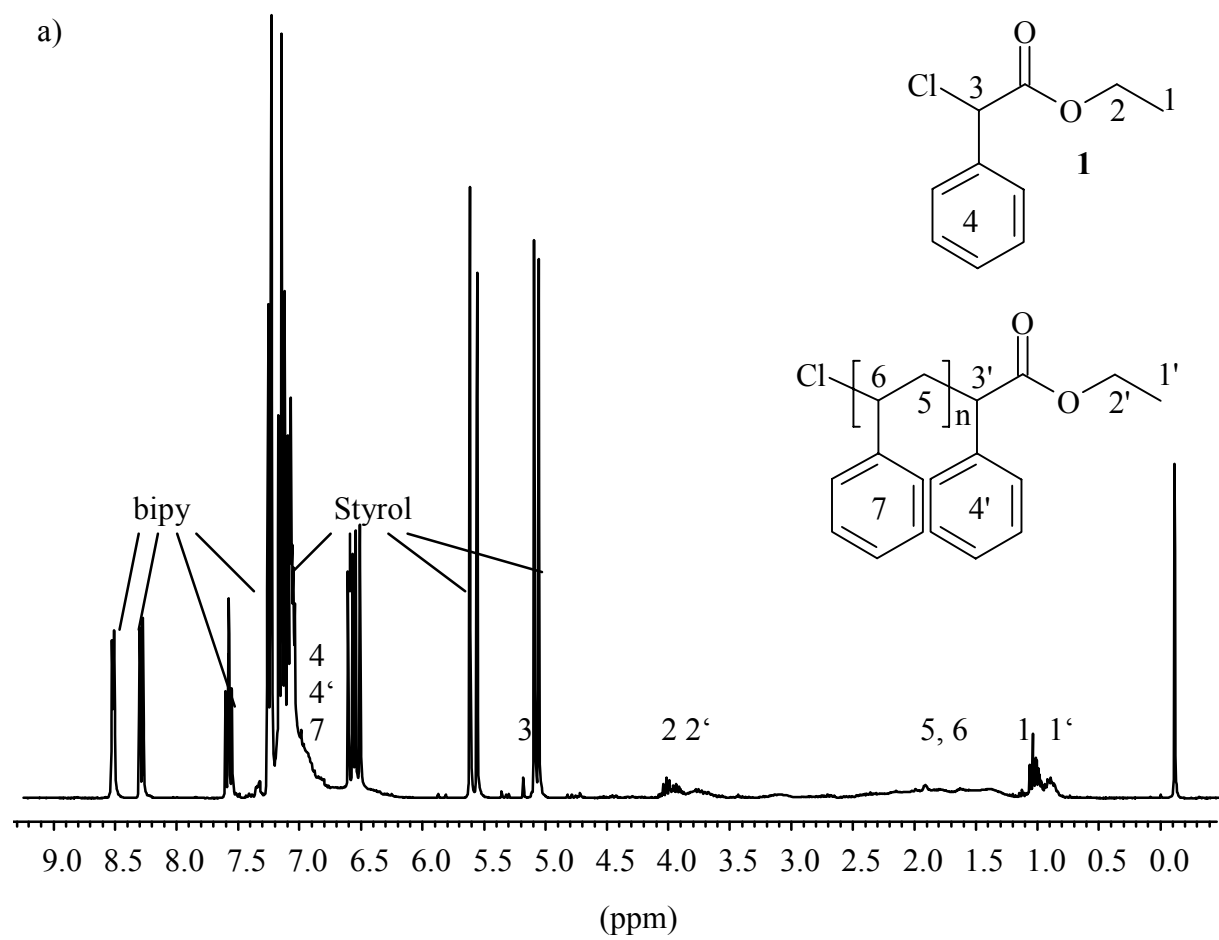
Zu Beginn der Polymerisation wird die Freisetzung von Radikalen durch K_{eq}^0 bestimmt. Die entstehenden Radikale können mit der Geschwindigkeitskonstanten k_i mit einem Monomermolekül reagieren. Nach der Anlagerung des ersten Monomermoleküls wird unter Vernachlässigung des penultimativen Effektes davon ausgegangen, daß die wachsende Kette mit dem Polymerisationsgrad 1 am Gleichgewicht der Wachstumsreaktion K_{eq} teilnimmt und

die aktive Spezies mit der Geschwindigkeitskonstante k_p Monomer anlagert. K_{eq}^0 und K_{eq} bestimmen jetzt die Radikalkonzentration. Erst wenn der Initiator verbraucht ist, wird die Radikalkonzentration durch K_{eq} vorgegeben und die Polymerisationsgeschwindigkeit ist allein von k_p und K_{eq} abhängig (s. Gl. 8).

Die monofunktionellen Modellinitiatoren **1-3** werden auf ihre Initiierungseigenschaften in Abhängigkeit von ihren Substituenten in α -Position zum entstehenden Radikal untersucht. Zu diesem Zweck werden sie für die Polymerisation von Styrol bei 60 °C eingesetzt. Als Reaktionszeit werden 5 min gewählt, da der Versuch auf die Untersuchung der Initiierungsreaktion abzielt, die bei kurzen Reaktionszeiten die Radikalkonzentration bestimmt.

Ein Molverhältnis Styrol / Initiator / CuBr / bipy von 15 / 1 / 1 / 3 wird gewählt, um eine hohe Radikalkonzentration und damit eine hohe Polymerisationsgeschwindigkeit zu erreichen, so daß schon nach kurzen Reaktionszeiten detektierbare Umsätze erhalten werden, die direkt abhängig von der Initiatoreffizienz sind. bipy wird im dreifachen Überschuß gegenüber CuBr eingesetzt, um im heterogenen Reaktionsgemisch eine möglichst hohe Löslichkeit des Katalysators und damit eine möglichst gute Kontrolle der Reaktion zu erreichen¹⁹⁾. Die Polymerisationen werden in Schliffschlenkrohren durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion durch Abschrecken des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur werden die Ansätze in CCl_4 gelöst und bis zur vollständigen Oxidation des löslichen Kupfer(I)komplexes zum unlöslichen Kupfer(II)komplex durch Luftsauerstoff gerührt. Der paramagnetische Kupfer(II)komplex wird durch Filtration abgetrennt, und das Filtrat wird direkt zur 1H -NMR spektroskopischen Umsatzbestimmung verwendet.

Abb. 6 zeigt die 1H -NMR-Spektren der Reaktionsansätze. In allen Ansätzen sind die Signale von bipy im aromatischen Bereich zu sehen ($\delta = 7,25; 7,75; 8,42$ und $8,63$ ppm). Die olefinischen Protonen des Styrols erscheinen bei $\delta = 5,18; 5,70$ und $6,68$ ppm während die aromatischen Protonen im Bereich $7,18 < \delta / \text{ppm} < 7,38$ detektiert werden.



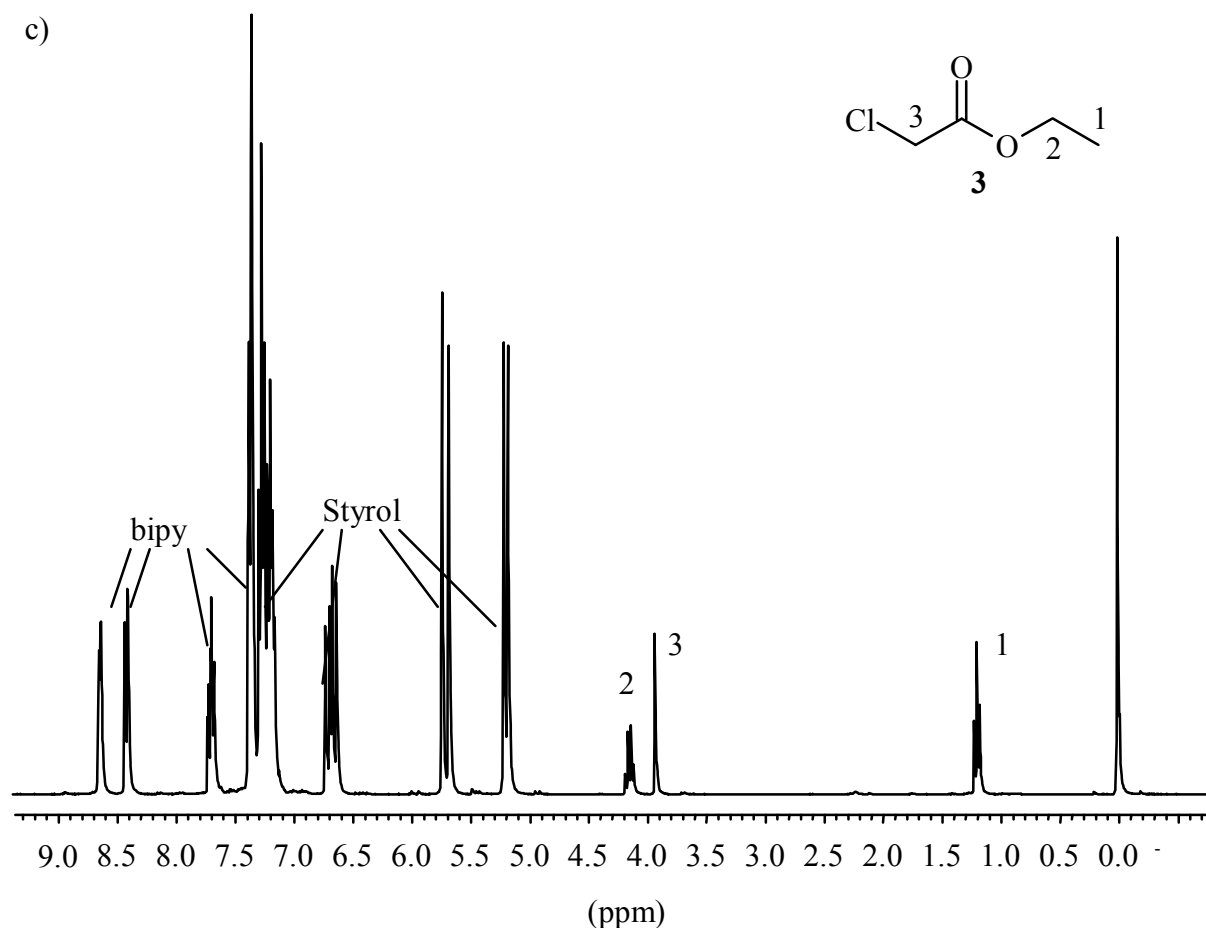


Abb. 6: ^1H -NMR-Spektren der Ansätze mit Initiator **1** (a), **2** (b) und **3** (c) (CDCl_3 , 300 MHz, TMS)

Im ^1H -NMR-Spektrum des mit Initiator **1** initiierten Ansatzes (Abb. 6 a)) ist neben Styrol auch deutlich Polystyrol zu sehen. Die aliphatischen Protonen des Polystyrolrückrates erscheinen als breite Peaks im Bereich $1,4 < \delta / \text{ppm} < 2,5$. Die aromatischen Protonen des Polystyrols werden ebenfalls als breite Peaks im Bereich $6,5 < \delta / \text{ppm} < 7,5$ gefunden.

Neben dem unumgesetzten Initiator – die Methylprotonen (H1) werden dem Triplet bei $\delta = 1,15$ ppm zugeordnet und die Methylenprotonen (H2) dem Multipllett bei $\delta = 4,13$ ppm, das Methinproton (H3) wird bei $\delta = 5,29$ ppm detektiert – werden auch Peaks gefunden, die zu Initiatorendgruppen oder zu Kombinationsprodukten des Initiators gehören können, so die breiten Peaks bei $\delta = 1,00$ ppm und bei $\delta = 3,90$ ppm.

Ein weiterer empfindlicher Hinweis auf eine schnellen Freisetzung von Radikalen ist die Bildung von grünem Kupfer(II)chlorid bei der durch Initiator **1** initiierten Polymerisation, die durch die für die Vorgleichgewichtsphase typischen Radikalkombinationsreaktionen bedingt wird (s. S. 7), während die mit den Initiatoren **2** und **3** versehenen Ansätze nur die für den Kupfer(I)komplex typische tiefbraune Färbung aufweisen.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ansätze mit den Initiatoren **2** und **3** (Abb. 6 b) und c)) sind keinerlei Hinweise auf eine Initiierungsreaktion zu erkennen, es werden außer den Eduktpeaks keine Signale für Polystyrol oder Endgruppen oder für eventuelle Kombinationsprodukte gefunden.

Initiator **1** reagiert offensichtlich schon bei Temperaturen deutlich unterhalb der für die Polymerisation mit Modell- und Makroinitiatoren gewählten Polymerisationstemperatur von 130°C mit dem Kupfer(I)komplex unter Chloratomtransfer und weist demnach die größte Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung k_a^0 der drei Initiatoren auf (s. S. 24).

Die Initiatoren **1-3** werden für eine zeitabhängige Untersuchung der Polymerisation von Styrol und MMA eingesetzt. Die Polymerisationen werden wie die oben beschriebene Polymerisation von Styrol allerdings bei 130°C durchgeführt.

Die durch den phenylsubstituierten Initiator **1** initiierten Polymerisationen von sowohl Styrol wie auch MMA weisen nach kurzen Reaktionszeiten einen grünen Kupfer(II)niederschlag im dunkelbraunen Reaktionsgemisch auf, was auf die schnelle Freisetzung einer so hohen Konzentration an Radikalen hindeutet, daß Kombinationsreaktionen stattfinden und somit sichtbar Kupfer(II)komplex entsteht. Die Polymerisationen, die durch die Initiatoren **2** und **3** initiiert werden, zeigen nur die dunkelbraune Farbe des Kupfer(I)komplexes.

Aus der Auftragung von $\ln ([M]_0 / [M])$ gegen die Zeit werden die resultierenden apparenten Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{app}}^{\text{res}} = k^{\text{res}} \cdot [P\bullet]$ als Steigungen der Ausgleichsgeraden bestimmt (Abb. 7 und 8).

In Abhängigkeit von den Initiierungseigenschaften der Initiatoren betrachten wir in dem gewählten Zeitraum eine Polymerisation, bei der die Initiierungsphase überwiegt (extrem langsame Initiierungsreaktion, z. B. Tab. 1, Nr. 6), bei der Initiierungsphase und Wachstumsreaktion koexistieren (langsame Initiierung, z. B. Tab. 1, Nr. 2) oder bei der die Wachstumsreaktion überwiegt (schnelle Initiierung, z. B. Tab. 1, Nr. 1 und 4). Die aus der Auftragung $\ln ([M]_0 / [M])$ gegen die Zeit erhaltene Steigung wird deshalb $k_{\text{app}}^{\text{res}}$ genannt im Unterschied zu k_{app} der reinen Wachstumsreaktion (Gl. 7).

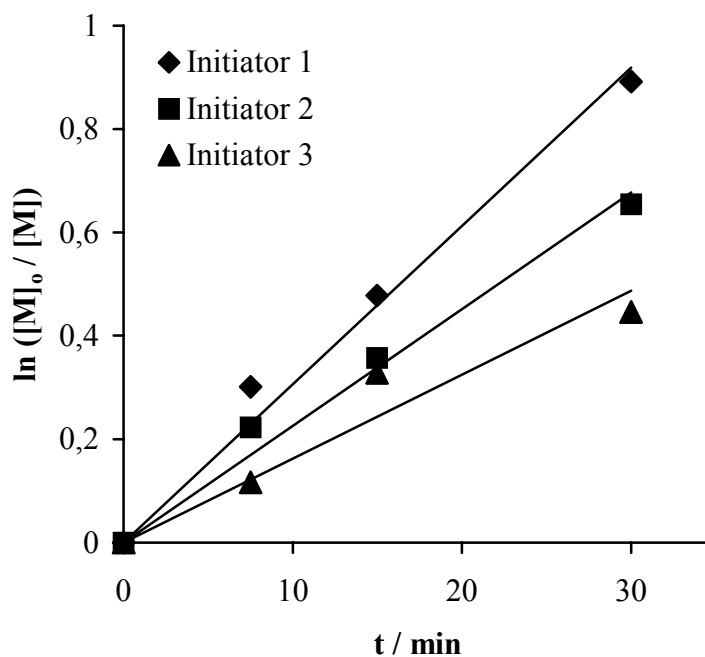


Abb. 7: Auftragung von $\ln([M]_0/[M])$ gegen t für die Polymerisation von Styrol mit den Modellinitiatoren 1-3 (Monomer / Initiator / CuBr / bipy = 15 / 1 / 1 / 3, $T = 130\text{ °C}$)

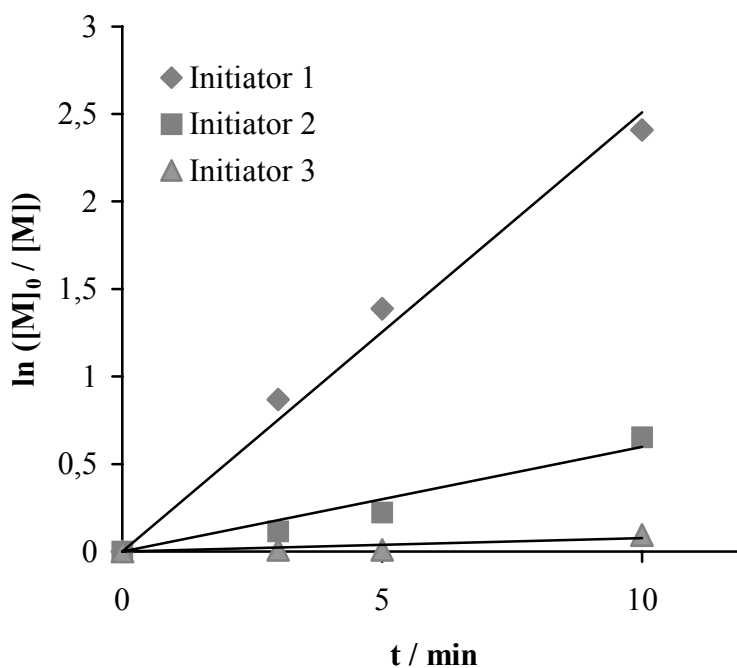


Abb. 8: Auftragung von $\ln([M]_0/[M])$ gegen t für die Polymerisation von MMA mit den Modellinitiatoren 1-3 (Monomer / Initiator / CuBr / bipy = 15 / 1 / 1 / 3, $T = 130\text{ °C}$)

Die Auftragungen in Abb. 7 und 8 erheben nicht den Anspruch, den gesamten Verlauf der betrachteten Polymerisationen nachzuvollziehen, bei denen aufgrund von langsamer Initiierung oder Kombinationsreaktionen eine kompliziertere Abhängigkeit des Umsatzindex $\ln([M]_0 / [M])$ von der Zeit als eine lineare zu erwarten ist. Die Absicht ist vielmehr, die durch den Initiator in die Polymerisation eingetragenen Radikalkonzentrationen miteinander zu vergleichen, um Rückschlüsse auf die Güte der Initiatoren zu ziehen. Die ermittelten $k_{\text{app}}^{\text{res}}$ -Werte dienen dabei als Anhaltspunkte. k^{res} ist eine Konstante, die sich aus k_i und k_p zusammensetzt, es wird also vereinfachend davon ausgegangen, daß die unterschiedlichen ermittelten Steigungen primär durch unterschiedliche Radikalkonzentrationen $[P\bullet]$ verursacht werden.

Tab. 1 Apparente Geschwindigkeitskonstanten für die Polymerisation von Styrol und MMA mit den Modellinitiatoren **1-3** (Monomer / Initiator / CuBr / bipy = 15 / 1 / 1 / 3, T = 130 °C)

| Nr. | Initiator | Monomer | $k_{\text{app}}^{\text{res}} / 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ |
|-----|-----------|---------|--|
| 1 | 1 | St | 5,1 |
| 2 | 2 | St | 3,8 |
| 3 | 3 | St | 2,7 |
| 4 | 1 | MMA | 41,8 |
| 5 | 2 | MMA | 10,0 |
| 6 | 3 | MMA | 1,3 |

Die mit Initiator **1** initiierten Polymerisationen weisen eine sichtbare Menge Kupfer(II)komplex auf. Bei den mit Initiator **2** und **3** initiierten Polymerisationen ist die für den Kupfer(II)komplex charakteristische grüne Färbung nicht zu erkennen. Nur eine genügend hohe Konzentration an Kupfer(II)komplex gewährleistet die Rückreaktion der aktiven zur inaktiven Spezies und damit die Kontrolle der ATRP (s. S. 7).

Für die mit Initiator **1** initiierten Polymerisationen werden die höchsten $k_{\text{app}}^{\text{res}}$ -Werte und damit die größten Radikalkonzentrationen gefunden (Tab. 1). Für die Polymerisationen mit dem unsubstituierten Initiator **3** werden die niedrigsten $k_{\text{app}}^{\text{res}}$ -Werte ermittelt.

Offensichtlich hat der systematisch variierte Rest R einen entscheidenden Einfluß auf die Tendenz des Initiators, mit dem Kupfer(I)komplex unter Chloratomtransfer zu reagieren. Der phenylsubstituierte Initiator **1** reagierte als einziger der Initiatoren schon bei 60 °C und zeigt damit die größte Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung k_a^0 (s. S. 24). Auch die Stabilität des entstehenden Radikals hat einen Einfluß auf K_{eq}^0 . Der phenylsubstituierte Initiator **1** ist durch die Mesomeriestabilisierung des entstehenden Radikals durch die Ester- und die Phenylgruppe in der Lage, eine ausreichende Lebensdauer des Radikals für die Reaktion mit dem ersten Monomermolekül zu gewährleisten.

Das Verhältnis $k_{app}^{res}(\mathbf{1}, \text{Styrol}) / k_{app}^{res}(\mathbf{2}, \text{Styrol}) / k_{app}^{res}(\mathbf{3}, \text{Styrol}) = 1,9 / 1,4 / 1$ ist ungleich dem Verhältnis $k_{app}^{res}(\mathbf{1}, \text{MMA}) / k_{app}^{res}(\mathbf{2}, \text{MMA}) / k_{app}^{res}(\mathbf{3}, \text{MMA}) = 32,2 / 7,7 / 1$. Für die Initiierung von Styrol hat der Rest R des Initiators also einen geringeren Einfluß als auf die Initiierung von MMA. Dieses Ergebnis ist durch die unterschiedlichen Reaktivitäten der Monomere bedingt, Styrol wird von den intermediär entstehenden Radikalen leichter addiert als MMA ($k_i(\text{St}) \geq k_i(\text{MMA})$). Dieses Ergebnis wird durch die Literatur bestätigt⁷³⁾.

Styrol hat im Vergleich zu MMA die geringere Wachstumsgeschwindigkeitskonstante ($k_p(\text{Styrol}, 130^\circ\text{C}) = 2,3 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$ ⁷⁴⁾ $<$ $k_p(\text{MMA}, 130^\circ\text{C}) = 3,17 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$ ⁷⁵⁾). Darüberhinaus ermöglicht MMA als im Vergleich zu Styrol polareres Monomeres eine größere Löslichkeit des Katalysators im Polymerisationsansatz als Styrol und kann nach Matyjaszewski et al. durch Solvation auch das Redoxpotential beeinflussen⁷³⁾. Dementsprechend wurde für die Polymerisation von Styrol bei 90°C eine Gleichgewichtskonstante $K_{eq} = 2 \cdot 10^{-8}$ gefunden, während für die Polymerisation von MMA bei gleichen Bedingungen eine Gleichgewichtskonstante $K_{eq} = 7 \cdot 10^{-7}$ ermittelt wurde³³⁾, das heißt, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit von MMA bei gleichen Polymerisationsbedingungen größer ist als die von Styrol. Praktisch bedeutet das für die Initiierungsreaktion, daß ein Initiator, der für die Initiierung von Styrol geeignet ist, es nicht notwendig auch für die von MMA sein muß⁷³⁾.

Die Bestimmung der k_{app}^{res} -Werte allein kann keine vollständige Bewertung der Initiierungseigenschaften der Initiatoren leisten. Die Initiierungsreaktion hat neben dem Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit auch einen großen Einfluß auf das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung der Polymerisationsprodukte^{23,73)}.

Die Bestimmung der Molekulargewichte und der Molekulargewichtsverteilungen der aus der zeitabhängigen Untersuchung erhaltenen Polymere mit Hilfe von GPC mit DMAc als

Elutionsmittel gestaltet sich schwierig, da im niedermolekularen Bereich ein in seiner Intensität variabler Systempeak (DIN-Norm Entwurf Nr. 55672-2) erscheint, der im Integrationsbereich der Oligomeren liegt. Es wird also der höhermolekulare Bereich bis zum Systempeak integriert, so daß ein niedermolekularer Anteil der Oligomeren unberücksichtigt bleibt. Die ermittelten Werte können bestenfalls einen Trend angeben.

Die Ergebnisse der Polymerisation von Styrol mit den Modellinitiatoren sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Generell sind sämtliche experimentell bestimmten Molekulargewichte um ca. einen Faktor zwei größer als die theoretisch berechneten, was einerseits durch die beschriebene Fehlerquelle der Bestimmungsmethode und andererseits durch die hohe Konzentration des Initiators im Ansatz bedingt sein kann, die zu Kombinationsreaktionen über die durch den „persistent radical effect“ bedingten hinaus führt (s. S. 7). Die Molekulargewichte steigen wie erwartet mit dem Umsatz. Die Werte für die Polymolekularitätsindices nehmen ebenfalls mit dem Umsatz zu, was auf die Bestimmungsmethode und Kombinationsreaktionen zurückgeführt wird. Die Polymerisationen mit Initiator **1** erreichen die größten Umsätze, und die erhaltenen Polymere weisen die niedrigsten Polymolekularitätsindices auf, was auf eine schnelle Initiierungsreaktion hindeutet.

Tab. 2 Polymerisation von Styrol in Substanz mit Modellinitiatoren (Styrol / Initiator / CuBr / bipy = 15 / 1 / 1 / 3, T = 130 °C)

| Nr. | I | t / min | $x_p^a) / \%$ | $\overline{M}_{n,th}^b)$ | $\overline{M}_{n,exp}^c)$ | PMI ^{c)} |
|-----|----------|---------|---------------|--------------------------|---------------------------|-------------------|
| 1 | 1 | 7,5 | 27 | 480 | 1000 | 1,28 |
| 2 | 1 | 15 | 38 | 670 | 1100 | 1,37 |
| 3 | 1 | 30 | 59 | 1040 | 1400 | 1,45 |
| 4 | 2 | 7,5 | 23 | 390 | 1000 | 1,51 |
| 5 | 2 | 15 | 30 | 510 | 1100 | 1,65 |
| 6 | 2 | 30 | 48 | 820 | 1200 | 1,59 |
| 7 | 3 | 7,5 | 23 | 390 | 1000 | 1,70 |
| 8 | 3 | 15 | 38 | 640 | 1400 | 1,74 |
| 9 | 3 | 30 | 36 | 610 | 1300 | 1,68 |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{Monomer}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc I mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

Die Ergebnisse der Polymerisation von MMA mit den Modellinitiatoren sind in Tab. 3 zusammengefasst. Auch hier führt die Polymerisation mit Initiator **1** zu den größten Umsätzen und die Polymolekularitätsindices der erhaltenen Polymere sind am niedrigsten, steigen aber mit dem Umsatz an. Die experimentell ermittelten Molekulargewichte sind auch hier aus den bereits genannten Gründen um ca. einen Faktor zwei zu groß und steigen wie erwartet mit dem Umsatz an. Initiator **1** scheint demnach eine auch für MMA genügend schnelle Initiierungsreaktion zu bewirken.

Die mit den Initiatoren **2** und **3** erhaltenen Polymere haben Molekulargewichte, die um ein Vielfaches größer als die theoretisch errechneten sind. Die ermittelten Polymolekularitätsindices liegen deutlich über 1,5. Die Initiatoren **2** und **3** scheinen nur eine langsame Initiierungsreaktion zu bewirken und gewährleisten damit keine Kontrolle der ATRP von MMA.

Tab. 3 Polymerisation von MMA in Substanz mit Modellinitiatoren (MMA / Initiator / CuBr / bipy = 15 / 1 / 1 / 3, T = 130 °C)

| Nr. | I | t / min | x_p ^{a)} / % | $\bar{M}_{n,th}$ ^{b)} | $\bar{M}_{n,exp}$ ^{c)} | PMI ^{c)} |
|-----|----------|---------|-------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| 1 | 1 | 3 | 58 | 1000 | 1900 | 1,26 |
| 2 | 1 | 5 | 75 | 1280 | 2200 | 1,28 |
| 3 | 1 | 7 | 81 | 1380 | 2400 | 1,35 |
| 4 | 2 | 3 | 11 | 180 | 12800 | 1,63 |
| 5 | 2 | 5 | 20 | 330 | 18300 | 1,52 |
| 6 | 2 | 7 | 48 | 790 | 20400 | 1,58 |
| 7 | 3 | 3 | 1 | - | 16100 | 1,67 |
| 8 | 3 | 5 | 1 | - | 13900 | 1,75 |
| 9 | 3 | 7 | 9 | 150 | 13300 | 1,70 |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\bar{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{Monomer}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc I mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, PMMA-Eichung)

2.1.4 Polymerisation mit Modellinitiatoren

Die Modellinitiatoren werden für die Polymerisation von Styrol und MMA mit höheren Zielmolekulargewichten und längeren Polymerisationszeiten eingesetzt, um gezielt den Einfluß der Initiierungsgeschwindigkeit auf das Molekulargewicht und den Polymolekularitätsindex der für die Darstellung von Blockcopolymeren relevanten PS- und PMMA- Blöcke zu untersuchen.

Die Polymerisation von Styrol in Substanz wird unter heterogenen Reaktionsbedingungen mit einem Verhältnis Monomer / Initiator / CuBr / bipy von ca. 200 / 1 / 1 / 3 bei 130 °C durchgeführt. Die genaue Einstellung des Monomer / Initiator – Verhältnisses gestaltet sich schwierig, da sich die kleinen Mengen an flüssigem Initiator nur sehr schwer dosieren lassen. Aufgrund von Vorarbeiten in unserer Arbeitsgruppe⁷⁷⁾ wird eine Polymerisationszeit von 24 h gewählt. Die Polymerisationen werden durch rasches Abkühlen der Ansätze auf Raumtemperatur beendet. Die Reaktionsansätze werden in Methylenchlorid gelöst und in einer Mischung von Methanol mit wenig verdünnter Salzsäure gefällt, um Restmonomeres und den Kupferkatalysator abzutrennen. Die Umsatzbestimmung erfolgt gravimetrisch.

Tab. 4 Polymerisation von Styrol in Substanz mit Modellinitiatoren (Initiator / CuBr / bipy = 1 / 1 / 3, T = 130 °C, t = 24 h)

| Nr. | I | [M]/[I] | x_p ^{a)} / % | $\bar{M}_{n,th}$ ^{b)} | $\bar{M}_{n,exp}$ ^{c)} | PMI ^{c)} |
|-----|----------|---------|-------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| 1 | 1 | 192 | 80 | 16000 | 15700 | 1,36 |
| 2 | 2 | 218 | 86 | 19500 | 16700 | 1,75 |
| 3 | 3 | 183 | 84 | 16000 | 36800 | 1,91 |
| 4 | 4 | 192 | 85 | 17000 | 19800 | 1,36 |

a) Umsatz wird gravimetrisch bestimmt.

b) $\bar{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{\text{Monomer}}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc I mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

Das mit Initiator **1** dargestellte Polystyrol zeigt eine gute Übereinstimmung des experimentell ermittelten Molekulargewichts mit dem theoretisch berechneten und weist einen Polymolekularitätsindex von 1,36 auf, was auf eine schnelle Initiierungsreaktion hindeutet (Tab. 4). Das Molekulargewicht des mit Initiator **2** erhaltenen Polymeren ist etwas kleiner als das theoretisch berechnete, der Polymolekularitätsindex ist mit 1,75 deutlich zu hoch für eine

kontrollierte Polymerisation. Dies deutet auf eine langsame Initiierungsreaktion hin, bei der aber der Initiator vollständig initiiert hat. Mit Initiator **3** wird keine Kontrolle der Polymerisation erreicht, das Molekulargewicht des erhaltenen Polymeren ist mehr als doppelt so groß wie das theoretisch berechnete, und der Polymolekularitätsindex beträgt 1,91. Ein solches Ergebnis wird für eine langsame Initiierungsreaktion erwartet, bei der nur ein Teil des Initiators initiiert hat.

Die Literatur bestätigt das hier gefundene Ergebnis, daß sekundäre Alkyhalogenide bessere Initiatoren als primäre Alkylhalogenide sind⁷³⁾.

Das mit Initiator **4** dargestellte Polystyrol zeigt ein gegenüber dem theoretischen Wert etwas zu hohes Molekulargewicht, der Polymolekularitätsindex beträgt wie der des mit Initiator **1** erhaltenen Polymeren 1,36; es wird von einer schnellen Initiierungsreaktion ausgegangen. Das etwas zu hohe Molekulargewicht ist möglicherweise auf Kombinationsreaktionen während der Vorgleichgewichtsphase zurückzuführen, da sich bei dem bifunktionellen Initiator **4** zwei aktive Zentren in unmittelbarer Nähe zueinander befinden können. Dimerisierungsprodukte oder Cyclen können im ¹H-NMR-Spektrum der Mutterlauge vermutlich aufgrund ihrer geringen Konzentration nicht gefunden werden.

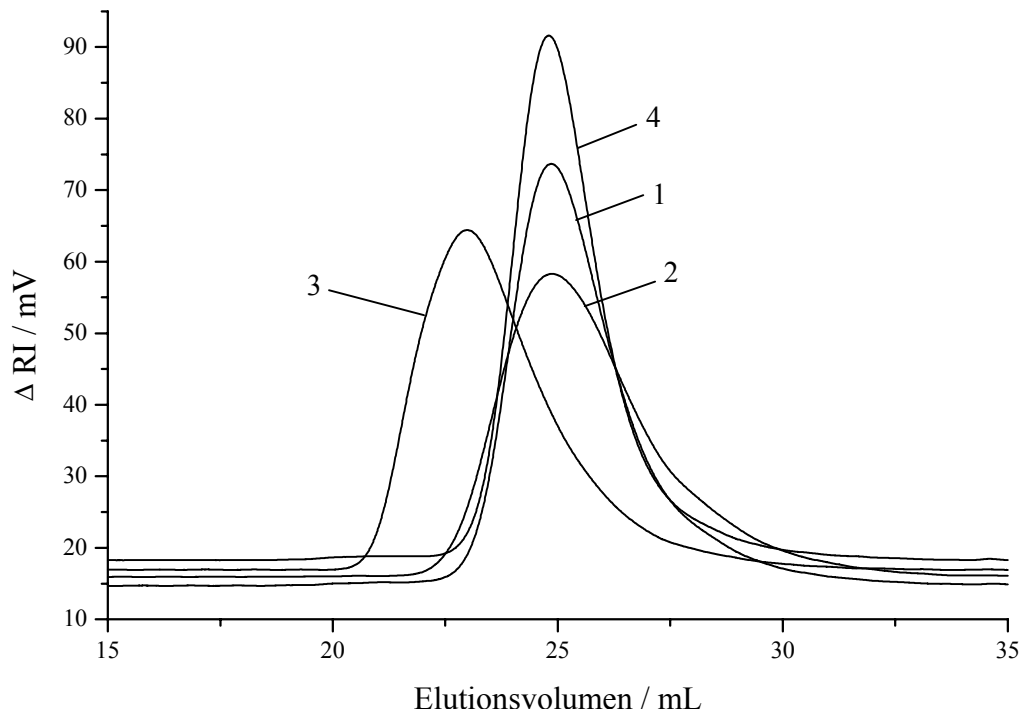


Abb. 9: Gelpermeationschromatogramme der mit Modellinitiatoren erhaltenen Polystyrole (Tab. 4, DMAc I mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

Die GPC-Eluogramme aller erhaltenen Polymere (Abb. 9) weisen ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Tailing im niedermolekularen Bereich auf, das unabhängig von den Initiatoren durch thermische Selbstinitiierung von Styrol bei langen Reaktionszeiten und hohen Reaktionstemperaturen verursacht wird. Die so gestarteten Ketten nehmen am Gleichgewicht der aktiven und inaktiven Spezies teil und wachsen „lebend“ weiter, haben aber ein geringeres Endmolekulargewicht.

Die Polymerisation von MMA in Substanz mit Modellinitiatoren wird prinzipiell wie die Polymerisation von Styrol durchgeführt, aufgrund der größeren Polymerisationsgeschwindigkeit wird aber eine Polymerisationszeit von 2 h gewählt. Die Aufarbeitung der erhaltenen Polymere erfolgt analog zu der von Polystyrol.

Tab. 5 Polymerisation von MMA in Substanz mit Modellinitiatoren (Initiator / CuBr / bipy = 1 / 1 / 3, T = 130 °C, t = 2 h)

| Nr. | I | [M]/[I] | x_p^a / % | $\overline{M}_{n,th}^b$ | $\overline{M}_{n,exp}^c$ | PMI ^{c)} |
|-----|----------|---------|-------------|-------------------------|--------------------------|-------------------|
| 1 | 1 | 213 | 86 | 18300 | 16700 | 1,15 |
| 2 | 2 | 197 | 90 | 17700 | 41400 | 1,38 |
| 3 | 3 | 247 | 25 | 6200 | 59800 | 1,28 |

a) Umsatz wird gravimetrisch bestimmt.

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{\text{Monomer}}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc I mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, PMMA-Eichung)

Allein das mit Initiator **1** erhaltene PMMA weist eine gute Übereinstimmung des experimentellen mit dem theoretischen Molekulargewicht und eine enge Molekulargewichtsverteilung mit einem Polymolekularitätsindex von 1,15 auf (Tab. 5). Das Gelpermeationschromatogramm des Polymeren zeigt einen schmalen symmetrischen Peak (Abb. 10). Initiator **1** zeigt also auch für MMA eine ausreichend schnelle Initiierungsreaktion.

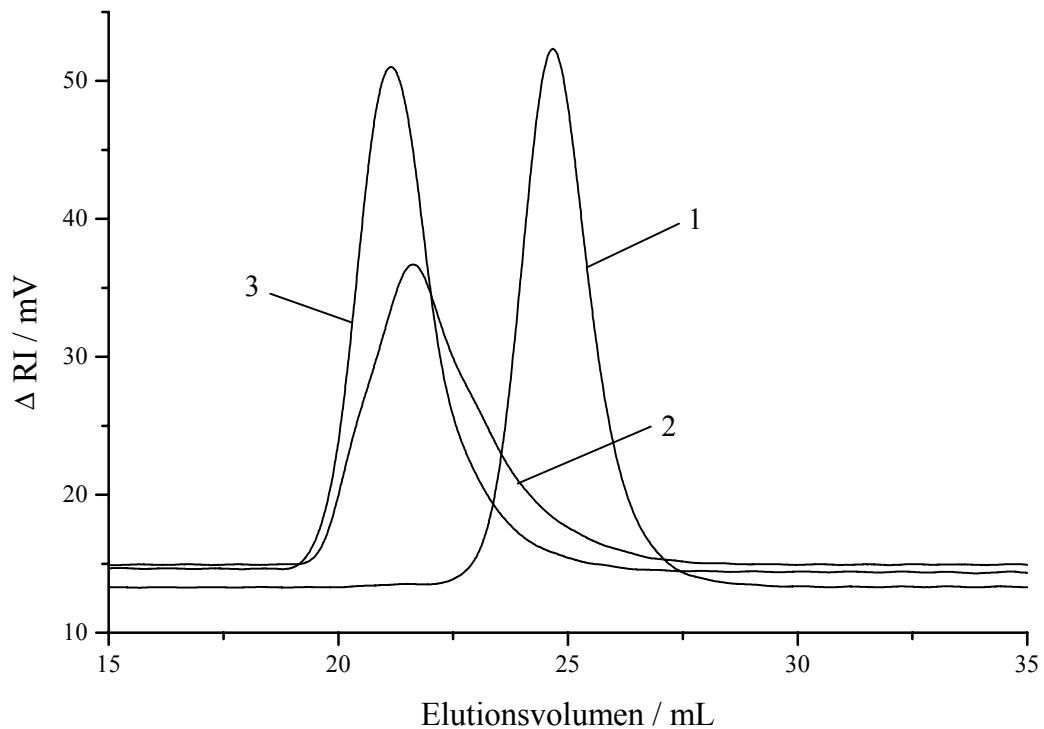


Abb. 10: Gelpermeationschromatogramme der mit Modellinitiatoren erhaltenen PMMAs (Tab. 5, DMAc I mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, PMMA-Eichung)

Das über GPC ermittelte Molekulargewicht des mit Initiator **2** initiierten PMMA ist mehr als doppelt so groß wie das berechnete, das mit Initiator **3** initiierte PMMA weist ein Molekulargewicht auf, das knapp zehnmal so groß wie das theoretisch errechnete ist (Tab. 5). Es muß hier von langsamer und unvollständiger Initiierung ausgegangen werden, die auch von Matyjaszewski et al.⁷³⁾ für die Polymerisation von MMA mit Initiator **3** gefunden wurde. Dennoch haben beide Polymere einen niedrigen Polymolekularitätsindex von 1,38 und 1,28. Untersuchungen über die Effekte von langsamer Initiierung, langsamem Austausch, Abbruch- und Transferreaktionen auf die Kinetik, das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung bei lebenden Kettenpolymerisationen ergaben²³⁾, daß eine langsame Initiierung in Abwesenheit anderer Störgrößen zu Produkten mit einem Polymolekularitätsindex von ca. 1,3 führt. Dies ist hier der Fall.

Fazit: Initiator **1** ist sowohl für die Polymerisation von Styrol als auch für die von MMA geeignet, da er eine gute Kontrolle der Molekulargewichte und der Molekulargewichtsverteilungen der erhaltenen Produkte ermöglicht.

2.1.5 Polymerisation mit Makroinitiatoren

Aufgrund der mit dem phenylsubstituierten Modellinitiator **1** erhaltenen guten Kontrolle der ATRP von Styrol und MMA wird der phenylsubstituierte Makroinitiator **8** für eine zeitabhängige Untersuchung der Polymerisation von Styrol eingesetzt.

Die Polymerisation von Styrol in Substanz mit Makroinitiator **8** erfolgt mit einem Styrol / Initiator / CuBr / bipy Verhältnis von 200 / 1 / 1 / 3 bei 130 °C. Im Laufe der Polymerisation tritt eine Trübung des Reaktionsansatzes auf, was ein Hinweis auf eine Inkompatibilität der PEO- mit der entstehenden PS-Komponente ist, die zu einer Phasentrennung führt. Auch hier wird der in Methylenchlorid gelöste Polymerisationsansatz in Methanol gefällt, um unumgesetztes PEO, Restmonomeres und Katalysator abzutrennen.

Da die Anwesenheit des PEO-Blocks die Bestimmung des Molekulargewichts des Blockcopolymeren mit Hilfe der GPC (DMAc mit 2,441 g LiCl / L) verfälscht – das Molekulargewicht eines mPEO 1900 wird mit Hilfe einer Polystyroleichung zu 4000 bestimmt – wird die Esterbindung zwischen PEO- und Polystyrolblock mit Hilfe von Lithiumaluminiumhydrid reaktiv gespalten und der Polystyrolblock durch Fällung in Methanol isoliert (Gl.13).

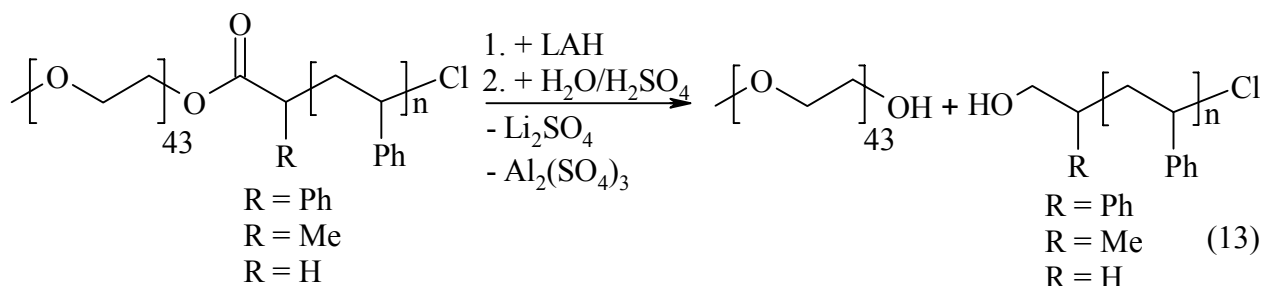


Abb. 11 a) zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren. Die aliphatischen Protonen des Polystyrolrückrates erscheinen im Bereich 1.3 < δ / ppm < 2,5 als breite Peaks und die aromatischen Protonen werden ebenfalls als breite Peaks im Bereich 6,5 < δ / ppm < 7,5 detektiert. Die Protonen des PEO ergeben ein Singulettsignal bei δ = 3,65 ppm.

Das ¹H-NMR-Spektrum des nach reduktiver Spaltung und Fraktionierung erhaltenen Polystyrolblocks aus dem PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren (Abb. 11 b)) weist nur noch ein sehr kleines PEO-Signal auf. Die Methode für die Isolierung des PS-Blocks ist demnach geeignet.

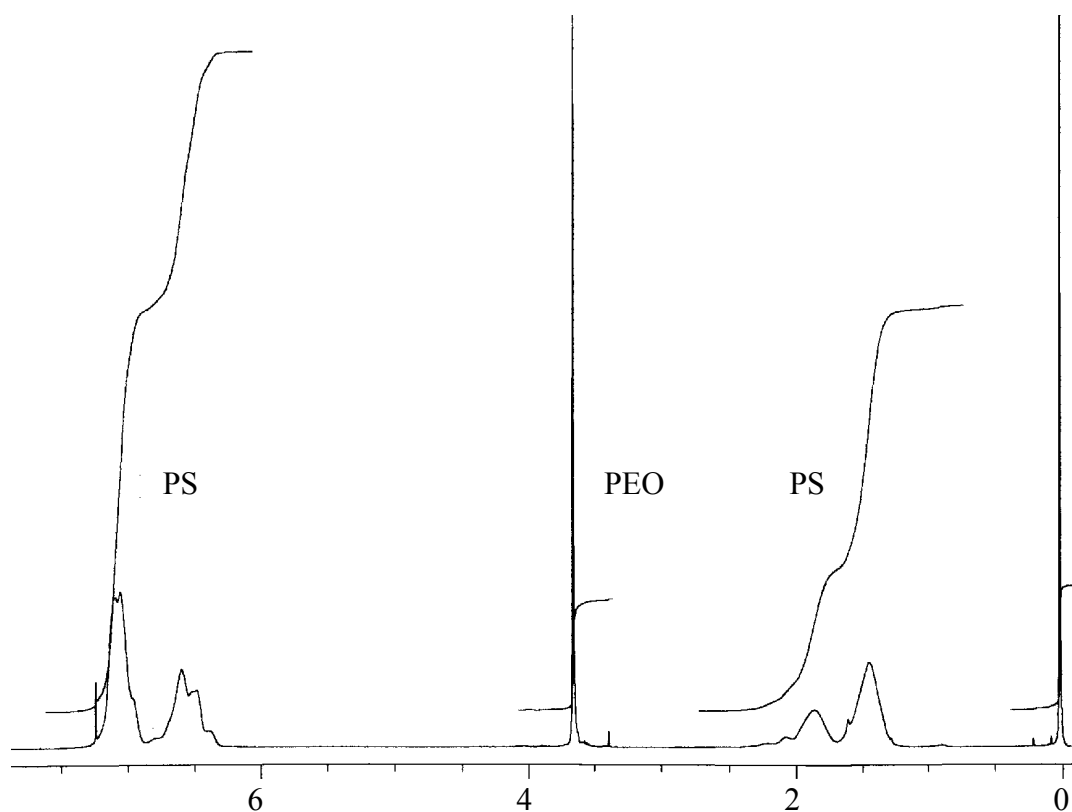


Abb. 11 a): ¹H-NMR-Spektrum des PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren (CDCl₃, 300 MHz, TMS, Nr. 2, Tab. 7))

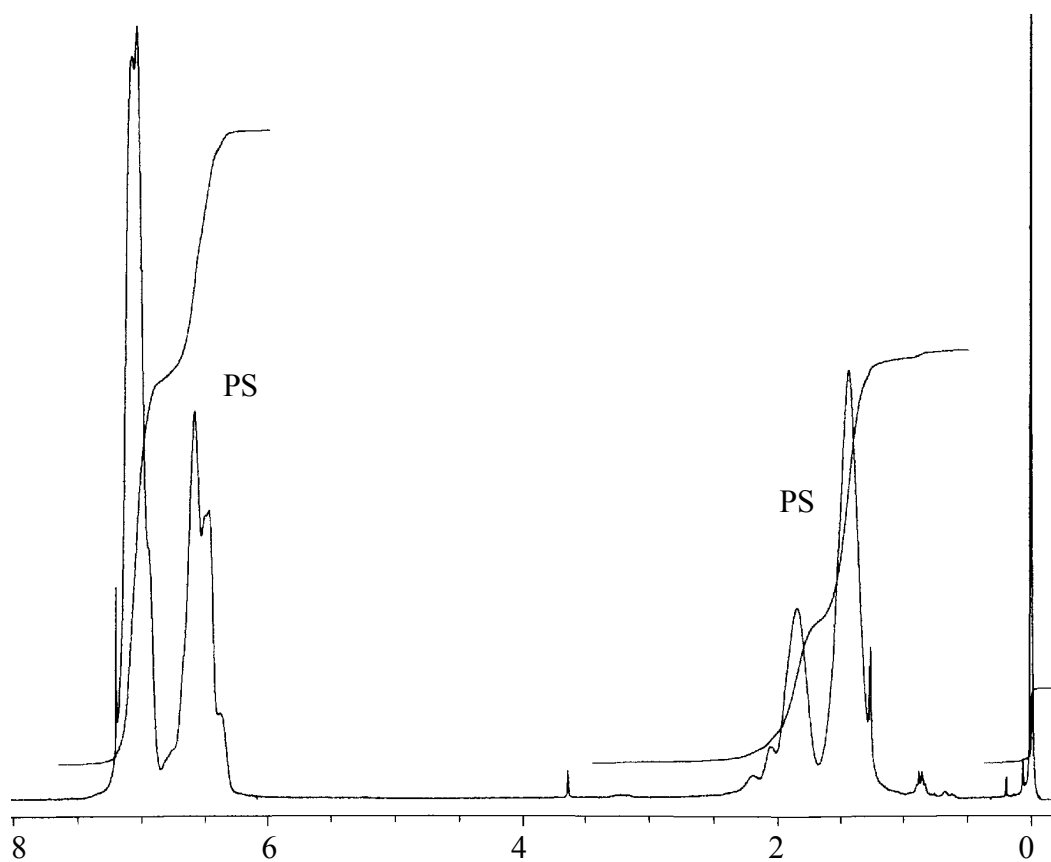


Abb. 11 b): ¹H-NMR-Spektrum des nach reduktiver Spaltung und Fraktionierung erhaltenen PS-Blockes (CDCl₃, 300 MHz, TMS, Nr. 2, Tab. 7)

Es wird so nachgewiesen, daß die Fällung in Methanol eine geeignete Methode ist, um PEO von dem PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren oder von dem reinen Polystyrolblock zu trennen, und damit wird auch der Strukturnachweis für die Existenz von Blockcopolymerem erbracht.

Die GPC Daten der aus der zeitabhängigen Untersuchung der Polymerisation von Styrol mit Makroinitiator **8** erhaltenen Blockcopolymeren und der durch reduktive Spaltung und Fraktionierung erhaltenen PS-Blöcke sind in Tab. 6 aufgeführt. Auf eine gravimetrische Umsatzbestimmung wird verzichtet, da aufgrund des vergleichsweise großen PEO-Anteils im Blockcopolymeren, der durch starke Quellung in Methanol die Filtration erschwert, nur ein Teil des Ansatzes aufgearbeitet wird. Bei späteren Versuchen mit hohem PEO-Anteil im Ansatz wird entsprechend die ¹H-NMR-Spektroskopie zur Umsatzbestimmung herangezogen.

Tab. 6 GPC Daten der PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren und der durch reduktive Spaltung und Fraktionierung erhaltenen PS-Blöcke (Styrol / Initiator / CuBr / bipy = 200 / 1 / 1 / 3, T = 130 °C)

| Nr. | t / h | $\overline{M}_{n,exp}$ ^{a)} | PMI ^{a)} | $\overline{M}_{n,exp}$ ^{a,b)} | PMI ^{a,b)} |
|-----|-------|--------------------------------------|-------------------|--|---------------------|
| | | PEO- <i>b</i> -PS | PEO- <i>b</i> -PS | PS | PS |
| 1 | 3 | 6800 | 1,62 | 4900 | 1,49 |
| 2 | 5 | 10600 | 1,53 | 7400 | 1,41 |
| 3 | 7 | 14700 | 1,42 | 9800 | 1,36 |
| 4 | 9 | 16500 | 1,43 | 12100 | 1,38 |
| 5 | 23 | 21500 | 1,36 | 17200 | 1,29 |

a) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc I mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

b) Diese Werte beziehen sich auf den nach reduktiver Spaltung mit LiAlH₄ erhaltenen Polystyrolblock

Mit zunehmender Reaktionszeit und damit mit zunehmendem Umsatz steigen die experimentell bestimmten Molekulargewichte des PS-Blocks linear an. Der Polymolekularitätsindex des reinen PEO-Makroinitiators beträgt 1,15. Zu Beginn der Polymerisation steigt der Polymolekularitätsindex des Blockcopolymeren (des Polystyrolblocks) auf einen Wert von 1,62 (1,49) an und nimmt im Laufe der Polymerisation wieder kontinuierlich auf einen Endwert von 1,36 (1,29) ab. Wie sein niedermolekulares Analogon **1** gewährleistet auch der phenylsubstituierte Makroinitiator **8** eine gute Kontrolle der ATRP von Styrol.

Der Einfluß des PEO-Restes in den Makroinitiatoren auf die Initiierungs- und Wachstumsreaktion wird untersucht, indem die Makroinitiatoren **8-10** für die Polymerisation von Styrol und MMA eingesetzt werden. Die Polymerisationen erfolgen wie die mit den Modellinitiatoren in Substanz mit einem Monomer / Initiator / CuBr / bipy Verhältnis von 200 / 1 / 1 / 3 bei 130 °C und 24 h bzw. 2 h Reaktionszeit.

Die Ergebnisse der Polymerisation von Styrol mit den Makroinitiatoren **8-10** sind in Tab. 7 zusammengefaßt. Der phenylsubstituierte Makroinitiator **8** ermöglicht die beste Kontrolle der Polymerisation wie durch die gute Übereinstimmung des theoretischen mit dem experimentellen Molekulargewicht sowie durch den niedrigen Polymolekularitätsindex von 1,36 für PEO-*b*-PS und 1,29 für den reinen PS-Block ersichtlich wird.

Die mit den Makroinitiatoren **9** und **10** erhaltenen Blockcopolymeren zeigen mit einem Polymolekularitätsindex von ca. 1,5 eine deutlich engere Molekulargewichtsverteilung und eine geringere Abweichung des experimentellen vom theoretisch berechneten Molekulargewicht als die mit den korrespondierenden Modellinitiatoren erhaltenen Polymere.

Tab. 7 Polymerisation von Styrol in Substanz mit Makroinitiatoren (Initiator / CuBr / bipy = 1 / 1 / 3, T = 130 °C, t = 24 h)

| Nr. | I | [M]/ [I] | $x_p^{a)}$ / % | $\overline{M}_{n,th}^{b)}$ | $\overline{M}_{n,exp}^{c)}$ | PMI ^{c)} | [EO] _o / [M] _o ^{d)} | [EO] _p / [M] _p ^{e)} |
|-----|-----------|-------------|----------------|----------------------------|--------------------------------|------------------------------|---|---|
| 1 | 8 | 192 | 76 | 15200 | 21500 (17200) ^{f)} | 1,36 (1,29) ^{f)} | 0,24 | 0,21 |
| 2 | 9 | 212 | 82 | 18100 | 20200 (16400) ^{f)} | 1,53 (1,47) ^{f)} | 0,22 | 0,21 |
| 3 | 10 | 208 | 65 | 14100 | 20300 (17600) ^{f)} | 1,45 (1,40) ^{f)} | 0,22 | 0,19 |

a) Umsatz wird gravimetrisch bestimmt.

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{\text{Monomer}}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc I mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

d) eingesetzt in den Ansatz

e) bestimmt aus dem Blockcopolymeren mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

f) Diese Werte beziehen sich auf den nach reduktiver Spaltung mit LiAlH₄ erhaltenen Polystyrolblock

Mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wird das Verhältnis von EO/Styrol-Wiederholungseinheiten im Blockcopolymeren bestimmt (Tab. 7). Es werden nur leichte Abweichungen von dem Verhältnis gefunden, das im Ansatz vorgegeben wurde, was ein weiterer Hinweis für eine annähernd vollständige Initiierung durch die Makroinitiatoren **8-10** ist.

Tendenziell werden mit den Makroinitiatoren geringere Umsätze erreicht als mit den Modellinitiatoren. Eine mögliche Erklärung für die bessere Kontrolle des Molekulargewichts, die engere Molekulargewichtsverteilung und die geringeren erhaltenen Umsätze bei der Polymerisation von Styrol mit Makroinitiatoren **9** und **10** könnte in der Natur des Makroinitiators liegen:

Untersuchungen der Kinetik von radikalischen Polymerisationen ergaben, daß die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p kettenlängenabhängig ist, das heißt, daß die ersten Wachstumsschritte ausgehend von einem niedermolekularen Initiator mit einer deutlich größeren Geschwindigkeit erfolgen als die Wachstumsschritte an einer höhermolekularen Kette⁷⁸⁻⁸¹). Dieses Phänomen liegt in der Abnahme der translatorischen und rotatorischen Freiheitsgrade der immer länger werdenden Kette begründet⁷⁹).

Analog ist für die ATRP mit Makroinitiatoren folgendes vorstellbar:

Die Einschränkung der translatorischen und rotatorischen Freiheitsgrade liegt bei der Polymerisation mit Makroinitiatoren bedingt durch den PEO-Rest von Anfang an vor. Zu berücksichtigen ist auch die im Vergleich zu den Polymerisationen mit Modellinitiatoren höhere Viskosität im Reaktionsmedium, die sich nicht nur auf die Beweglichkeit des Kettenendes sondern auch auf die Diffusionskoeffizienten der Kupferkomplexe auswirken kann. Dadurch werden die Aktivierungs- und Deaktivierungsgeschwindigkeitskonstanten k_a und k_d in gleichem Maße reduziert, und die Austauschgeschwindigkeit zwischen aktiver und „dormant“ Spezies wird bei gleichbleibender Gleichgewichtskonstante verringert. Das hat zur Folge, daß sich die Lebensdauer der aktiven Spezies, während der Monomere addiert werden können, verlängert, was zu einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung bei niedrigen Umsätzen führt (s. Tab. 6). Eine langsame Startreaktion würde unter diesen Umständen maskiert.

Andererseits ist durch die Anwesenheit des polaren PEO-Restes im Polymerisationsansatz eine deutlich erhöhte Löslichkeit des Katalysators gegeben. Durch die veränderte Solvation ist auch eine Änderung des Redoxpotentials denkbar⁷³), das eine schnelle Chloratomtransferreaktion auch mit den Initiatoren **9** und **10** ermöglichen könnte.

Die Anwesenheit des PEO-Restes wirkt sich offenbar nivellierend auf die Reaktivitäten der verschiedenen Makroinitiatoren aus. Die Ursachen hierfür sind komplex und werden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Die Gelpermeationschromatogramme der mit den Makroinitiatoren **8-10** erhaltenen Blockcopolymeren zeigen monomodale Peaks mit leichtem Tailing im niedermolekularen Bereich, das - wie oben erwähnt - auf die thermische Selbstinitiiierung von Styrol zurückzuführen ist (Abb. 12).

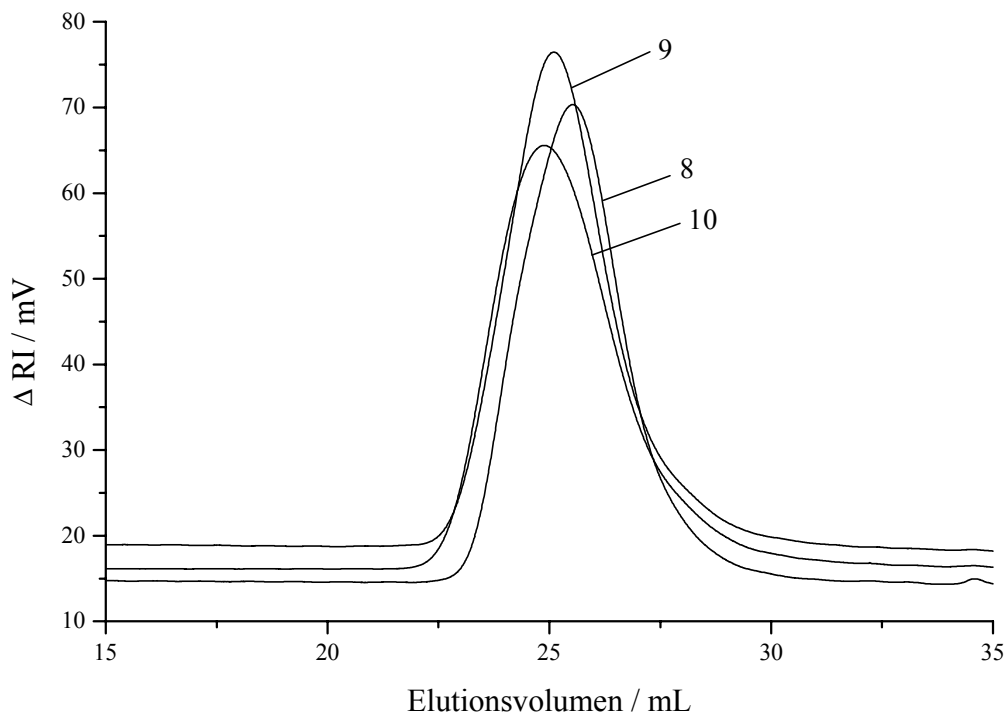


Abb. 12: Gelpermeationschromatogramme der mit Makroinitiatoren erhaltenen PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren (Tab. 7, DMAc I mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

Fazit: Mit dem phenylsubstituierten Initiator **8** ist entsprechend der Aufgabenstellung ein Makroinitiator gefunden, der für die Darstellung von PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren geeignet ist.

Die Polymerisation von MMA mit den Makroinitiatoren **8-10** erfolgt wie oben beschrieben. Im Unterschied zu der Polymerisation von Styrol mit den Makroinitiatoren tritt hier im Verlaufe der Polymerisation keine Trübung des Ansatzes auf, die auf eine Phasentrennung hindeuten könnte, der PEO-Rest scheint in MMA / PMMA-Ansätzen also eine höhere Löslichkeit als in Styrol / PS-Ansätzen aufzuweisen.

Die Bestimmung der Molekulargewichte der durch Polymerisation von MMA mit Makroinitiatoren erhaltenen PEO-*b*-PMMA-Blockcopolymeren mittels GPC (DMAc mit 2,441 g LiCl / L, PMMA-Eichung) wird durch die Anwesenheit des PEO-Blockes erschwert, denn auch mit PMMA-Standard Eichung wird ein ca. doppelt so hohes Molekulargewicht für die Makroinitiatoren gefunden wie für das vom Hersteller angegebene oder mit Hilfe von MALDI-ToF-MS ermittelte. Da eine reduktive Spaltung der Esterbindung zwischen den Blöcken zur Isolierung des PMMA-Blocks aufgrund der ebenfalls anwesenden Esterbindungen in den Wiederholungseinheiten nicht möglich ist, kann nur ein Vergleich des für den PMMA-Block theoretisch berechneten Molekulargewichts mit dem experimentell ermittelten Molekulargewicht des PEO-*b*-PMMA-Blockcopolymeren durchgeführt werden.

Das mit Makroinitiator **8** erhaltene PEO-*b*-PMMA-Blockcopolymeren weist ein experimentell ermitteltes Molekulargewicht auf, das gut mit dem theoretisch berechneten übereinstimmt. Die Molekulargewichtsverteilung mit einem Polymolekularitätsindex von 1,15 ist vergleichbar eng wie die des mit Initiator **1** erhaltenen PMMA (Tab. 8). Der phenylsubstituierte Makroinitiator **8** leistet demnach eine für die kontrollierte Polymerisation von MMA ausreichend schnelle Initiierungsreaktion.

Die Molekulargewichte der mit den Initiatoren **9** und **10** erhaltenen Blockcopolymeren sind wie auch die der mit den Modellinitiatoren **2** und **3** erhaltenen PMMAs deutlich höher als die theoretisch berechneten. Die Polymolekularitätsindices liegen wie auch die der entsprechenden PMMAs um 1,3 und sind das Ergebnis einer langsamen Initiierung ohne weitere Nebenreaktionen (s. S. 37).

Tab. 8 Polymerisation von MMA in Substanz mit Makroinitiatoren (Initiator / CuBr / bipy = 1 / 1 / 3, T = 130 °C, t = 2 h)

| Nr. | I | [M]/ [I] | $x_p^{a)}$ / % | $\bar{M}_{n,th}^{b)}$ | $\bar{M}_{n,exp}^{c)}$ | PMI ^{c)} | $[\text{EO}]_o/$ $[\text{M}]_o^{d)}$ | $[\text{EO}]_p/$ $[\text{M}]_p^{e)}$ |
|-----|----|-------------|----------------|-----------------------|------------------------|-------------------|---|---|
| 1 | 8 | 217 | 91 | 20700 | 20700 | 1,15 | 0,22 | 0,17 |
| 2 | 9 | 199 | 87 | 17300 | 33900 | 1,38 | 0,23 | 0,06 |
| 3 | 10 | 216 | 90 | 19400 | 50100 | 1,28 | 0,21 | 0,03 |

a) Umsatz wird gravimetrisch bestimmt.

b) $\bar{M}_{n,th} = [\text{M}] / [\text{I}] \cdot x_p \cdot M_{\text{Monomer}}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc I mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, PMMA-Eichung)

d) eingesetzt in den Ansatz

e) bestimmt aus dem Blockcopolymeren mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wird das Verhältnis von EO/MMA- Wiederholungseinheiten im Blockcopolymeren bestimmt (Tab. 8). Der PEO-Peak wird bei $\delta = 3,64$ ppm detektiert und wird von den Methoxyprotonen (H3) des PMMA, der bei $\delta = 3,61$ ppm erscheint, nicht basisliniengetrengt aufgelöst. Die Werte geben also nur einen Trend wieder.

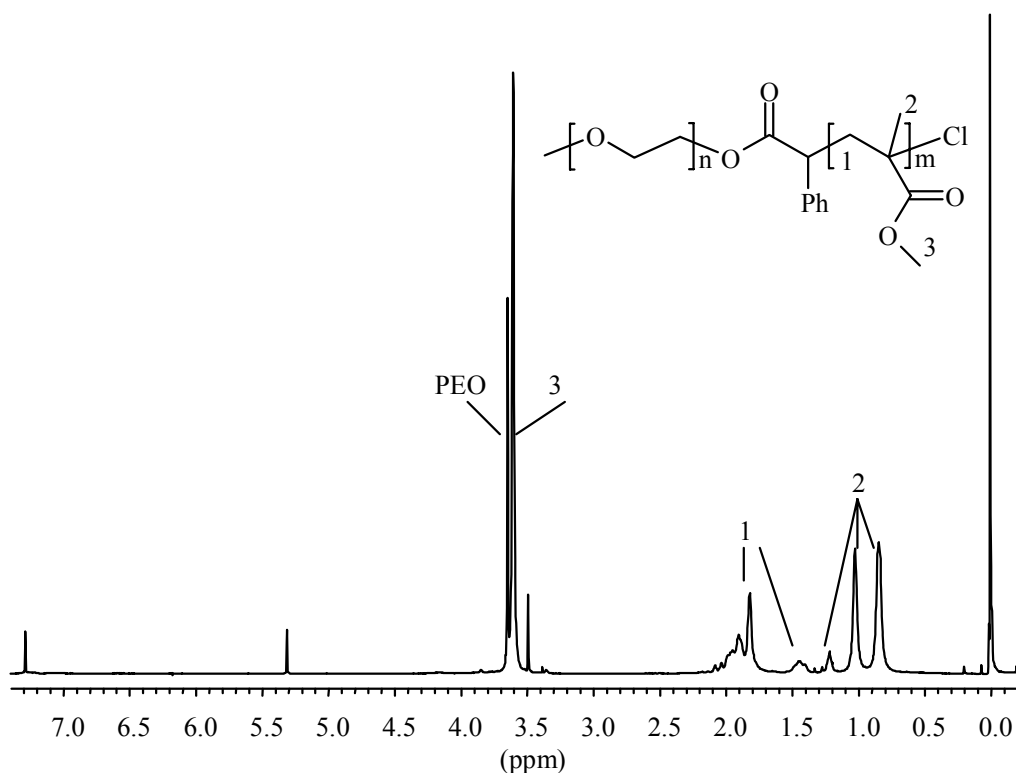


Abb. 13: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines PEO-*b*-PMMA-Blockcopolymeren (CDCl_3 , 300 MHz, TMS, Nr. 1, Tab. 8)

Die Methyl- (H2) und Methylenprotonen (H1) des PMMA-Rückrates werden als breite Peaks in Bereich $0,7 < \delta / \text{ppm} < 2,2$ detektiert (Abb. 13).

Bei dem mit Makroinitiator **8** erhaltenen Blockcopolymeren werden nur leichte Abweichungen von dem EO / MMA -Verhältnis gefunden, das im Ansatz vorgegeben wurde, was ein weiterer Hinweis für eine annähernd vollständige Initiierung ist.

Die mit den Initiatoren **9** und **10** dargestellten Blockcopolymeren enthalten nur sehr wenig PEO, auch dies ist ein Hinweis auf eine langsame und unvollständige Initiierung.

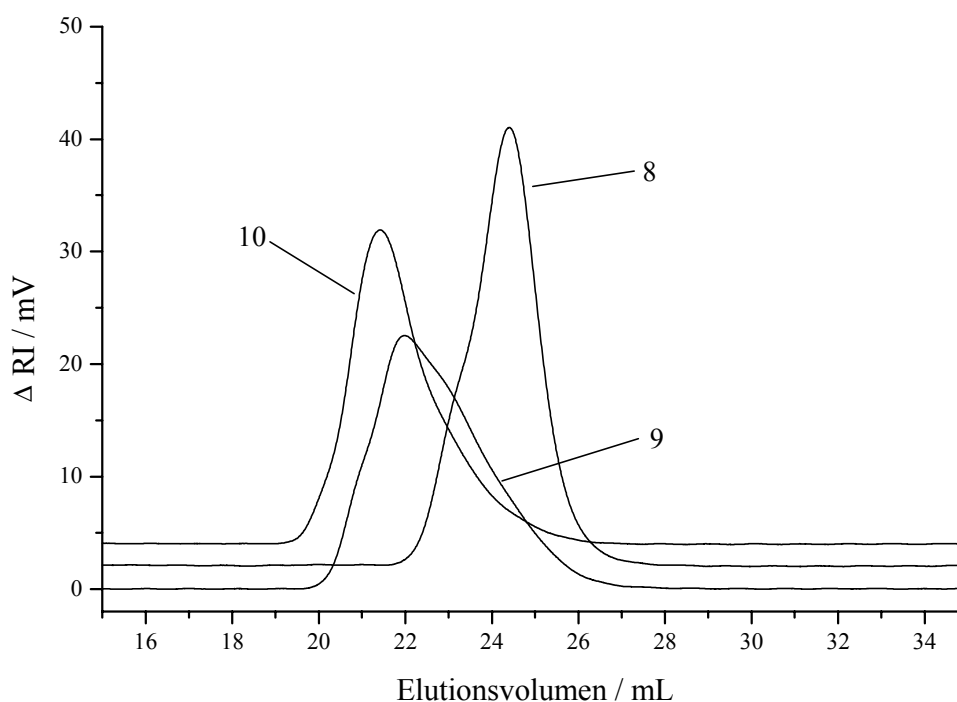


Abb. 14: Gelpermeationschromatogramme der mit Makroinitiatoren erhaltenen PEO-*b*-PMMA-Blockcopolymeren (Tab. 8, DMAc I mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, PMMA-Eichung)

Die Gelpermeationschromatogramme der Blockcopolymeren (Abb. 14) sind in Form der Peaks und Lage zueinander analog den Eluogrammen der mit den Modellinitiatoren erhaltenen PMMAs. Es wird unter Berücksichtigung der verwendeten Analytik und ihrer Grenzen kein Einfluß des PEO-Restes auf die Reaktivität des Makroinitiators im Vergleich zu den Modellinitiatoren bei der Polymerisation von MMA festgestellt.

Fazit: Mit dem phenylsubstituierten Initiator **8** ist entsprechend der Aufgabenstellung ein Makroinitiator gefunden, der für die Darstellung von PEO-*b*-PMMA-Blockcopolymeren geeignet ist.

2.2 Darstellung von PEO-*b*-PS- und PS-*b*-PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren

Amphiphile Blockcopolymeren sind als Materialien mit kombinierten hydrophil-hydrophoben Eigenschaften vielfältig einsetzbar, so z. B. als Emulgatoren, Dispersionsstabilisatoren und als Phasenvermittler. Gerade amphiphile Blockcopolymeren mit einem hydrophoben PS- und einem hydrophilen PEO-Block wurden in der letzten Zeit intensiv auf ihr Phasenverhalten in wässriger Lösung⁸²⁾ und ihre Eigenschaften als polymere Emulgatoren⁸³⁾ hin untersucht.

Bislang sind diese Blockcopolymeren nur durch sequentielle anionische Polymerisation von Styrol mit Ethylenoxid zugänglich⁸⁴⁾. Triblockcopolymeren werden durch die sequentielle Polymerisation von anionisch bifunktionell wachsendem Polystyrol und Ethylenoxid⁸⁵⁾ dargestellt. Triblockcopolymeren mit einem hydrophilen PEO-Block in der Mitte können nur durch aufwendige Kupplungsreaktionen vorgefertigter PEO- und PS-Blöcke dargestellt werden^{84a)}.

Eine neue Methode zur Darstellung dieser Blockcopolymeren ist die ATRP von Styrol unter Verwendung von mono- oder bifunktionellen PEO-Makroinitiatoren. Die Darstellung von PS-*b*-PEO-*b*-PS-Triblockcopolymeren durch Verwendung bifunktioneller PEO-Makroinitiatoren in der ATRP von Styrol gelang erstmals Kops et al.⁸⁶⁾. Die verwendeten Makroinitiatoren wurden auch dort durch Umsetzung eines bishydroxyfunktionellen PEO 2000 mit 2-Brompropionsäurechlorid oder 2-Chlorpropionsäurechlorid dargestellt, es handelt sich also um bifunktionelle methylosubstituierte Makroinitiatoren analog zum Makroinitiator **9** (vgl. Kap. 2.1.4).

Die bisher in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse wurden mit einem gemischten Halogensystem aus chlosubstituierten Initiatoren, z. B. Makroinitiator **9**, und CuBr als Katalysator erhalten. Bei der Polymerisation von Styrol mit Initiator **9** wurde dabei ein Polystyrolblock mit einem Polymolekularitätsindex von ca. 1.5 erhalten (s. Nr. 2, Tab. 7, S. 41). Analoge Versuche von Kops et al.⁸⁶⁾ mit einheitlichen Halogensystemen führten für die Polymerisation von Styrol mit Cl-PEO-Cl / CuCl bei 130 °C und Br-PEO-Br / CuBr bei 110 °C zu Polymeren mit Polymolekularitätsindices von 1,3 bzw. 1,4.

Die Wahl des Halogens in Initiator und Katalysator der ATRP hat also offensichtlich einen Einfluß auf die Molekulargewichtsverteilung der erhaltenen Polymeren.

Das gemischte Halogensystem (chlorsubstituierter Initiator und CuBr als Katalysator) wurde ursprünglich in dieser Arbeit gewählt, um eine gegenüber der ATRP mit dem reinen Chlorsystem höhere Polymerisationsgeschwindigkeit zu erhalten^{19,73}.

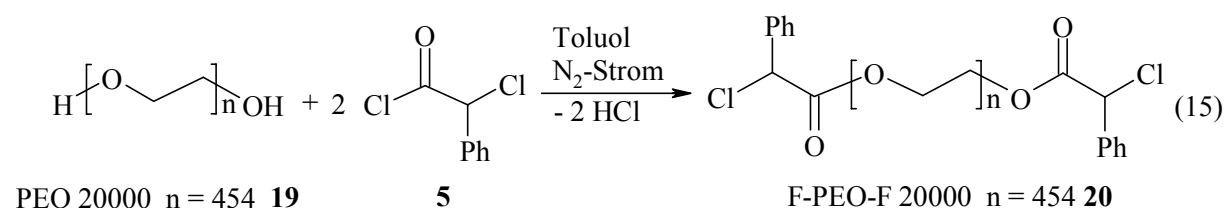
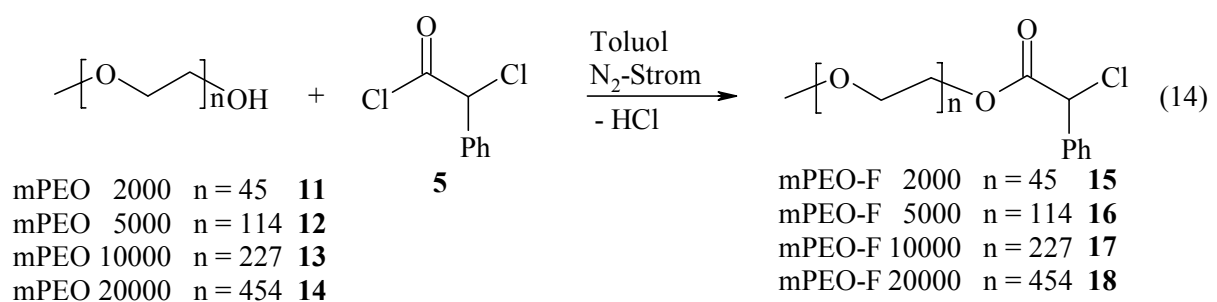
Tatsächlich werden bei der ATRP mit dem gemischten Halogensystem aber schlechter definierte Polymere erhalten als mit den reinen Chlor- oder Bromsystemen (s. o.). Neuere systematische Untersuchungen des Einflusses des Halogens in Initiator und Katalysator auf die ATRP bestätigten diese Ergebnisse⁸⁷.

Da die beste Kontrolle der ATRP von Styrol mit dem reinen Chlorsystem (chlorierter Makroinitiator Cl-PEO-Cl in Gegenwart von CuCl als Katalysator) bei 130 °C erhalten wurde⁸⁶, wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit in Kombination mit den chlorsubstituierten Makroinitiatoren ebenfalls CuCl als Katalysator verwendet.

2.2.1 Darstellung von phenylsubstituierten Makroinitiatoren

Für die Darstellung von PEO-*b*-PS- bzw. PS-*b*-PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren unterschiedlicher Zusammensetzung werden phenylsubstituierte PEO-Makroinitiatoren durch Umsetzung von monohydroxyfunktionellem Poly(ethylenoxid) mit Molekulargewichten von 2000, 5000, 10000 und 20000 (mPEO 2000, 5000, 10000 und 20000) und von bishydroxyfunktionellem Poly(ethylenoxid) 20000 (PEO 20000) mit 2-Chlor-2-phenylacetylchlorid (**5**) wie in Kap. 2.1.2 beschrieben dargestellt (Gl. 14 und 15).

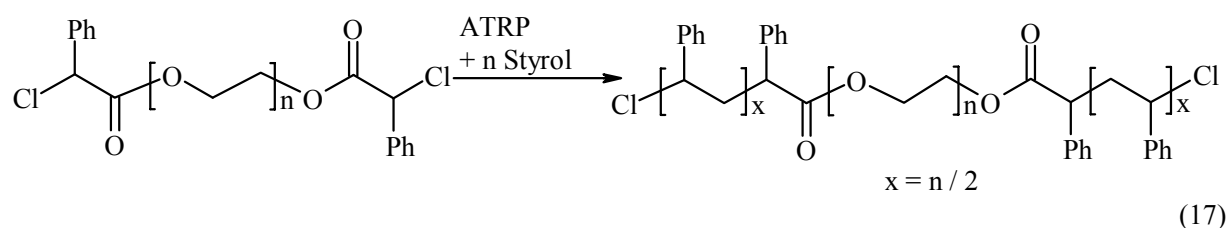
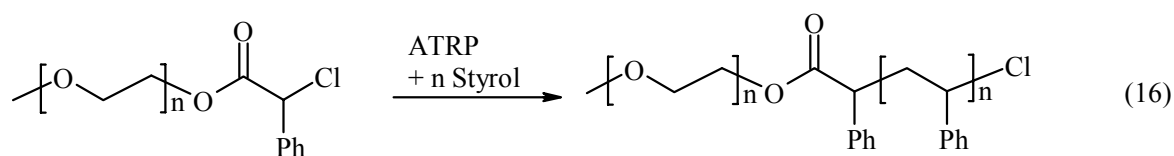
Die Reinigung der so erhaltenen funktionellen Poly(ethylenoxide) (mPEO-F und F-PEO-F) erfolgt durch zweimalige Fällung in kaltem Diethylether. Die Makroinitiatoren werden in ca. 90 %iger Ausbeute als weiße Pulver erhalten.



Ein Nachweis der Funktionalisierung durch Endgruppencharakterisierung ist nur bei den Makroinitiatoren mPEO-F 2000 (**15**) und mPEO-F 5000 (**16**) mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, GPC und MALDI-ToF-MS möglich (s. S. 134f), da bei den höhermolekularen Makroinitiatoren die Nachweisgrenzen der verwendeten Methoden erreicht werden.

2.2.2 Polymerisation von Styrol mit phenylsubstituierten Makroinitiatoren

Die Polymerisation von Styrol mit den Makroinitiatoren erfolgt in Masse bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ (Gl. 16 und 17). Der eingestellte Polymerisationsgrad n bei vollständigem Umsatz entspricht jeweils der Anzahl der Wiederholungseinheiten n im PEO-Makroinitiator, so daß Styrolmonomeres und EO-Wiederholungseinheiten je 1 / 1 in allen folgenden Ansätzen vorliegen. Das molare Initiator / CuCl / 2,2'-Bipyridin Verhältnis beträgt 1 / 1 / 2.



Die Aufarbeitung erfolgt durch Lösen des Ansatzes in Tetrachlorkohlenstoff und anschließendes Rühren bis zur vollständigen Oxidation des Kupfer(I)komplexes zum Kupfer(II)komplex, der im Anschluß durch Filtration über einen Papierfilter abgetrennt wird. Die Umsatzbestimmung erfolgt mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie aus dem Filtrat durch Vergleich der Intensitäten der olefinischen Signale des Styrols mit denen der aromatischen Peaks des Styrols und des Polystyrols. Der Rest des Filtrats wird eingeeengt, das Monomere im HV entfernt und so das Rohprodukt erhalten. Das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung werden mittels GPC bestimmt. Mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wird zusätzlich das Molekulargewicht des PS-Blockes durch Vergleich der Intensitäten der aromatischen Protonensignale des PS mit der des Methylenoxyprotonensignals des PEO-Peaks bestimmt. Eine Fällung in Methanol ist aufgrund des zu hohen PEO-Anteils nicht möglich. Von einer reduktiven Spaltung aller erhaltenen Blockcopolymeren (vgl. Kap. 2.1.4) wird abgesehen, einzelne Proben werden aber mit aqua

dest. und nachfolgend mit Cyclohexan extrahiert, um eventuell anwesendes unfunktionalisiertes mPEO und PEO-Kombinationsprodukte bzw. durch thermische Selbstinitiierung von Styrol entstandenes Polystyrol abzutrennen⁸⁶). Die durch Extraktion gereinigten Blockcopolymeren werden wie oben beschrieben charakterisiert und mit den Rohprodukten verglichen.

Die Ergebnisse der Polymerisation von Styrol mit Makroinitiator mPEO-F 2000 (**15**) und mit mPEO-F 5000 (**16**) sind in den Tab. 14 und 15 zusammengefaßt (s. S. 115). Jeder Datenpunkt repräsentiert einen Polymerisationsansatz. Geringfügige Schwankungen der experimentellen Reaktionsbedingungen zeigen sich in einer leichten Streuung der Meßpunkte.

Die Auftragung von $\ln([M]_0 / [M])$ aus den Polymerisationen mit Initiator **15** und **16** gegen die Zeit zeigt einen linearen Zusammenhang bis zu hohen Umsätzen (Abb. 15). Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden werden die apparenten Geschwindigkeitskonstante $k_{app} = k_p \cdot [P\bullet]$ als ein direktes Maß für die Radikalkonzentration ermittelt (s. Gl. 7) und für die Polymerisation mit mPEO-F 2000 (**15**) zu $1,56 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und für die mit mPEO-F 5000 (**16**) zu $0,42 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Das Verhältnis der apparenten Geschwindigkeitskonstanten zueinander entspricht gut dem Verhältnis der Initiatorkonzentrationen.

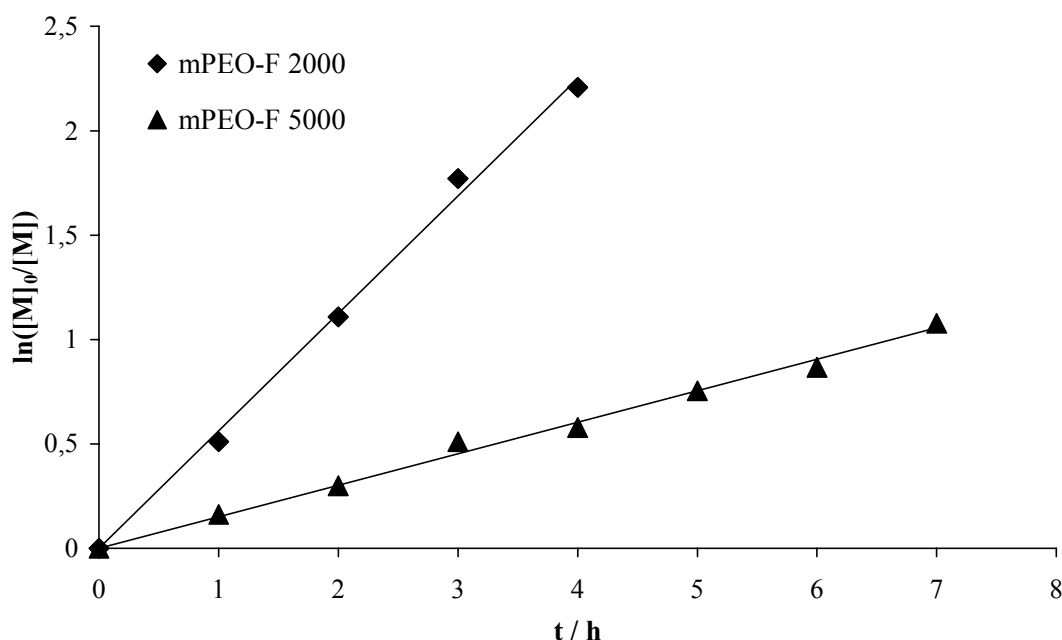


Abb. 15: Auftragung von $\ln([M]_0 / [M])$ aus der Polymerisation von Styrol mit mPEO-F 2000 (**15**) und mPEO-F 5000 (**16**) gegen die Zeit t (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 45 / 1 / 1 / 2 (**15**) und 114 / 1 / 1 / 2 (**16**), $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$)

Die Polymerisationen von Styrol mit mPEO-F 2000 (**15**) ($\overline{P}_n = 45$) und mPEO-F 5000 (**16**) ($\overline{P}_n = 114$) als Initiatoren zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen dem mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie gefundenen Molekulargewicht der Polystyrolblöcke und dem Umsatz (Abb. 16).

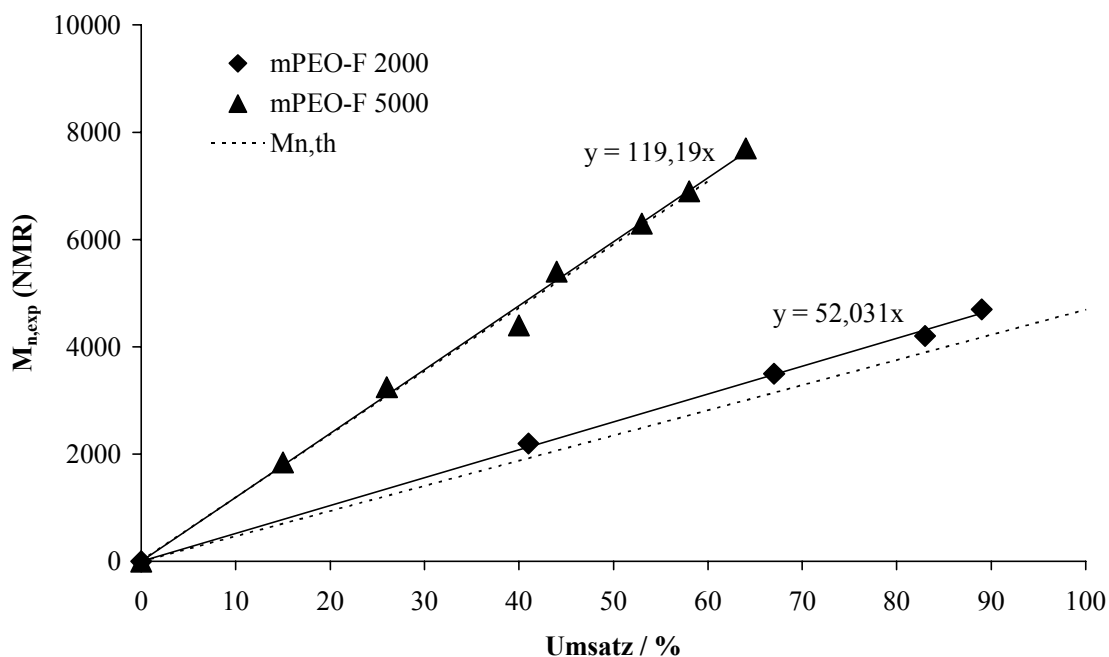


Abb. 16: Auftragung von $\overline{M}_{n,\text{exp}}$ (NMR) des Polystyrolblocks des Rohprodukts aus der Polymerisation von Styrol mit mPEO-F 2000 (**15**) und mPEO-F 5000 (**16**) gegen den Umsatz (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 45 / 1 / 1 / 2 (**15**) und 114 / 1 / 1 / 2 (**16**), T = 130 °C)

Die über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelten Molekulargewichte der Polystyrolblöcke der mit mPEO-F 2000 (**15**) erhaltenen Rohprodukte sind etwas größer als die theoretisch aus dem über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelten Umsatz berechneten. Rechnerisch ergibt sich so eine Initiatoreffizienz von 86%. Dies ist sehr erstaunlich, denn das Verhältnis von PEO zu Polystyrol ist durch die Einwaage an PEO und Styrol unter Berücksichtigung des Polymerisationsumsatzes gegeben. Im filtrierten und eingengten Rohprodukt sollte deshalb das PEO zu 100% wiedergefunden werden.

Eine Erklärung für diese Diskrepanz liegt in Fehlern bei der Bestimmung des Umsatzes oder der Blockcopolymerenzusammensetzung mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie begründet. Bei extrem hohen bzw. extrem niedrigen Umsätzen wird der Fehler der Umsatzbestimmung durch das Vermessen von PS/Styrol-Gemischen bekannter Zusammensetzung zu ca. 5 % bestimmt (s. S. 135). Bei der Bestimmung der Blockcopolymerenzusammensetzung wird ein

größerer Fehler erwartet, da dort die Signale von Protonen verschiedener chemischer Umgebung und damit unterschiedlicher Relaxationszeiten miteinander verglichen werden.

Eine weitere Erklärung ist eine Fraktionierung des Rohproduktes bei der Aufarbeitung: Es ist möglich, daß unfunktionalisiertes mPEO 2000 und PEO-Kombinationsprodukte aufgrund ihrer im Vergleich zum Blockcopolymeren schlechteren Löslichkeit in CCl_4 zusammen mit dem Katalysator abgetrennt werden.

Ein Blockcopolymeres (Nr.1, Tab. 14, S. 115) wird daraufhin gründlich mit aqua dest. und Cyclohexan extrahiert (s. o.). Die anschließende Vermessung ergibt eine Initiatoreffizienz von nur ca. 75 %. Das ist eine noch deutlich geringere Initiatoreffizienz als aufgrund der vorherigen Polymerisationen erwartet. Die Diskrepanz könnte also auch auf Fehler in der ^1H -NMR-Spektroskopie zurückzuführen sein.

Die Molekulargewichte der Polystyrolblöcke der mit mPEO-F 5000 (**16**) dargestellten Rohprodukte stimmen sehr gut mit den theoretisch berechneten überein (Abb. 16). Eine Ursache dafür ist vermutlich die Anwesenheit von Polystyrol, das nach Mayo⁴⁹⁾ thermisch initiiert wurde. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist im Vergleich zur ATRP mit mPEO-F 2000 (**15**) deutlich geringer und damit die Konzentration an Styrol über einen längeren Zeitraum größer. Die Folge ist ein größerer Beitrag an Styrolhomopolymerem im Rohprodukt.

Tatsächlich wird aber auch nach Extraktion eines Blockcopolymeren die Initiatoreffizienz zu ca. 100 % bestimmt (Nr. 3, Tab. 15, S. 115). Dieses Ergebnis ist fragwürdig:

Aus der Literatur ist bekannt, daß bei der ATRP von Styrol (Styrol / Initiator = 100 / 1) bedingt durch den „persistent radical effect“ ca. 6 % des Kupfer(I)chlorids zum „persistent radical“ Kupfer(II)chlorid reagiert⁸⁸⁾. Unter der Annahme, daß das Kupfer(I)chlorid (Fa. Fluka 98%) mit ca. 2 % Kupfer(II)chlorid verunreinigt ist, müssen also immer noch ca. 4 % Kupfer(II)komplex und so auch ca. 4 % unter Kombination reagierter Initiator im Ansatz enthalten sein, da sonst keine Kontrolle der Polymerisation erhalten würde. Dies verdeutlicht, daß die Analytikmethode mit einem Fehler behaftet sein muß: Nach der Abtrennung und Nachweis des kombinierten oder nicht funktionalisierten PEOs und des Polystyrols durch Extraktion (s. S. 131f) müßte eine Initiatoreffizienz kleiner 1 erhalten werden. Dies ist nicht der Fall.

Die über ^1H -NMR Spektroskopie ermittelten Molekulargewichte der Polystyrolblöcke im Rohprodukt geben also bei genauer Betrachtung nur einen Trend wieder.

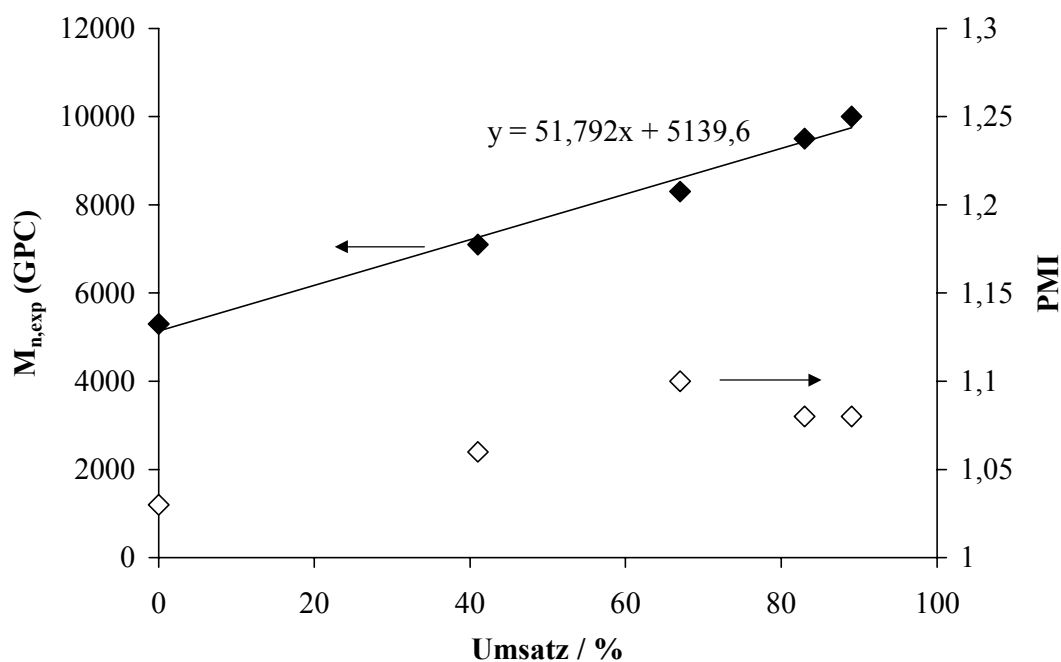


Abb. 17: Auftragung von $\bar{M}_{n,exp}$ (GPC) und PMI (GPC) der Blockcopolymeren aus der Polymerisation von Styrol mit mPEO-F 2000 (15) gegen den Umsatz (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 45 / 1 / 1 / 2, T = 130 °C)

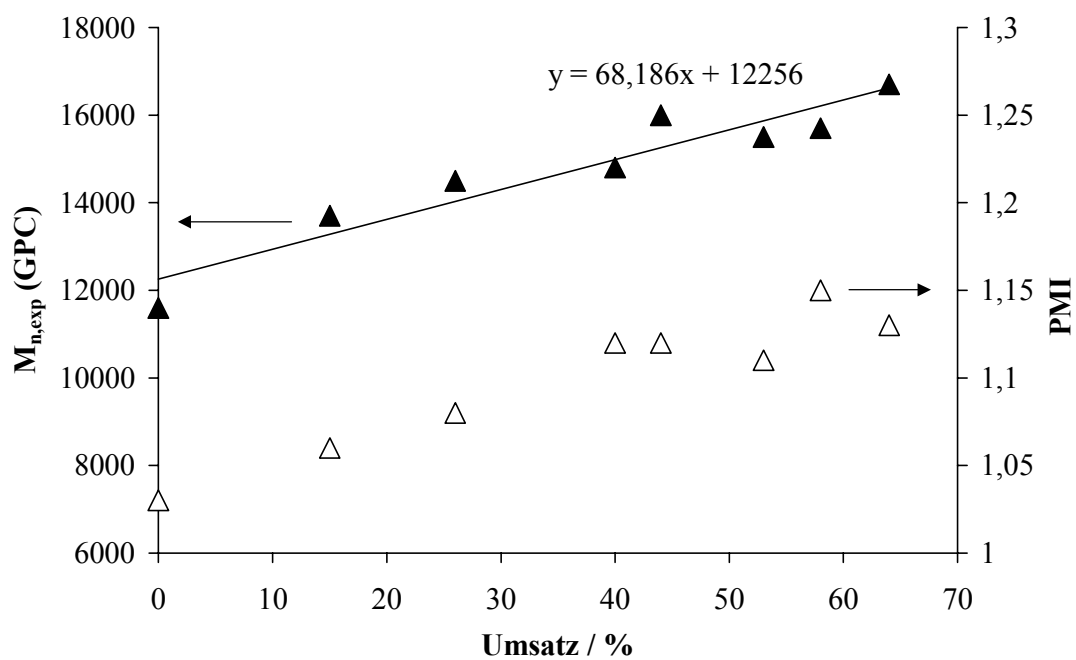


Abb. 18: Auftragung von $\bar{M}_{n,exp}$ (GPC) und PMI (GPC) der Blockcopolymeren aus der Polymerisation von Styrol mit mPEO-F 5000 (16) gegen den Umsatz (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 114 / 1 / 1 / 2, T = 130 °C)

Auch eine Auftragung der über GPC ermittelten Molekulargewichte der Blockcopolymeren gegen den Umsatz ergibt eine lineare Abhängigkeit (Abb. 17 und 18). Die Polymolekularitätsindices der mit mPEO-F 2000 (**15**) erhaltenen Blockcopolymeren liegen zwischen 1,05 und 1,10, die der mit mPEO-F 5000 (**16**) erhaltenen Blockcopolymeren steigen im Laufe der Polymerisation auf einen Wert von 1,15 an.

Die Gelpermeationschromatogramme der mit mPEO-F 2000 (**15**) erhaltenen Blockcopolymeren zeigen symmetrische Peaks, die sich in Richtung kleinerer Elutionsvolumina, d. h. größerer Molekulargewichte verschieben (Abb. 19). Thermische Selbstinitiiertung von Styrol, die ein Tailing verursacht, ist in den Eluogrammen aufgrund der kurzen Reaktionszeiten (1 bis 4 h) nur im Ansatz zu erkennen. Die Gelpermeationschromatogramme der mit mPEO-F 5000 (**16**) erhaltenen Blockcopolymeren zeigen ein ähnliches Bild und sind im Spektrenanhang abgebildet (s. S. 136).

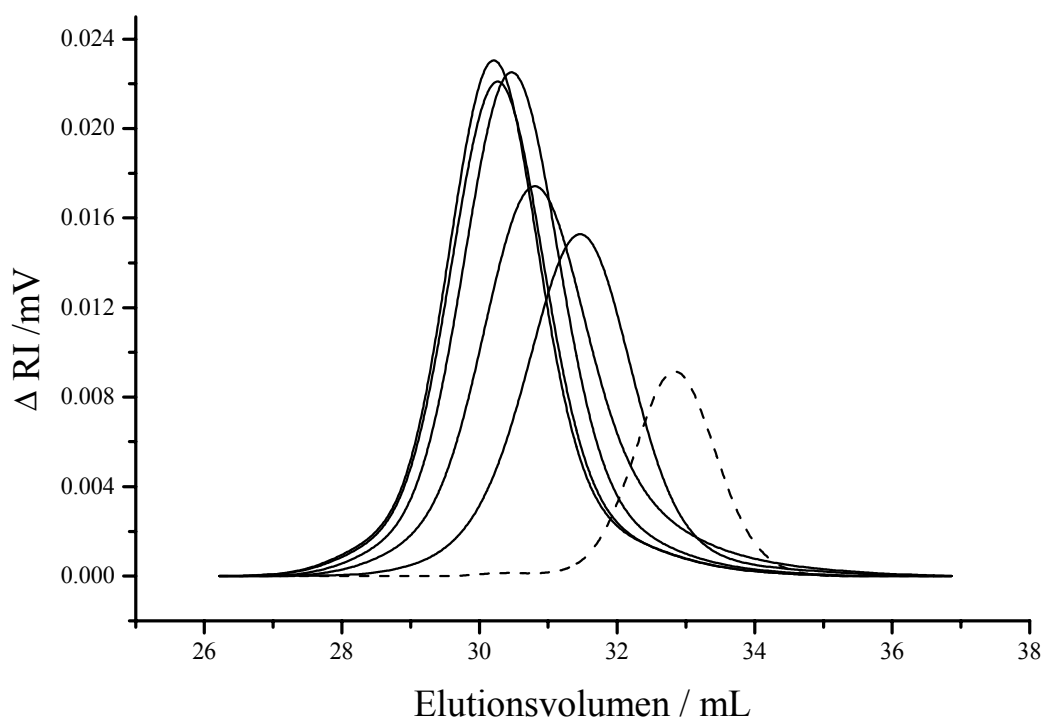


Abb. 19: Gelpermeationschromatogramme der mit mPEO-F 2000 (**15**) erhaltenen Blockcopolymeren (Tab. 12, DMAc II mit 2,441 g LiCl / mL, 80 °C, Polystyroleichung)

Die ATRP von Styrol mit den Makroinitiatoren mPEO-F 2000 (**15**) und mPEO-F 5000 (**16**) ermöglicht die Darstellung von wohldefinierter PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren mit einer guten Kontrolle des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung der Polystyrolblöcke.

Die Ergebnisse der Polymerisation von Styrol mit mPEO-F 10000 (**17**) sind in Tab. 16 (s. S. 116) zusammengefaßt. Die Polymerisationsansätze mit mPEO-F 10000 (**17**) ($\overline{P}_n = 227$) zeigen im Vergleich zu den Ansätzen mit mPEO-F 2000 (**15**) und mPEO-F 5000 (**16**) eine deutlich sichtbar erhöhte Viskosität. Im Laufe der Polymerisation tritt eine Trübung des Polymerisationsansatzes auf (vgl. Kap. 2.1.4).

Die Auftragung von $\ln ([M]_0/[M])$ gegen die Zeit weist reproduzierbar zwei Polymerisationsgeschwindigkeiten auf (Abb. 20). Neben einem aufgrund der Konzentration an initiiierenden Endgruppen erwarteten niedrigen k_{app} -Wert von $1,67 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ wird ein zweiter Wert zu $5,83 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ermittelt, das entspräche einer ca. dreieinhalbmal so hohen Initiatorkonzentration wie tatsächlich im Ansatz verwendet.

Um sicherzustellen, daß Initiator **17** die erwartete Anzahl an initiiierenden Endgruppen in die Polymerisation einträgt, wird ein Kontrollversuch durchgeführt: Analog zu der Polymerisation mit mPEO-F 10000 (**17**) wird eine Polymerisation mit dem niedermolekularen Modellinitiator **1** in Gegenwart der entsprechenden Mengen an hydroxyfunktionalisiertem mPEO 10000 durchgeführt (Abb. 21). Es wird ein k_{app} -Wert von $1,11 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ gefunden, der im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem niedrigeren k_{app} -Wert der Polymerisation von Styrol

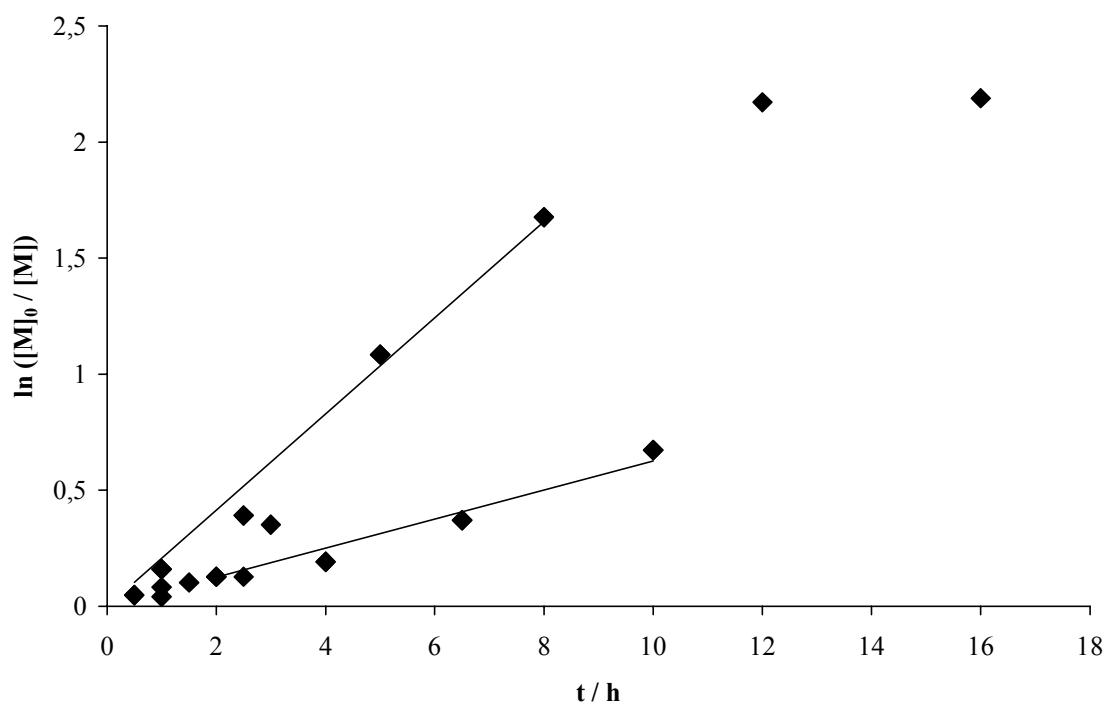


Abb. 20: Auftragung von $\ln ([M]_0/[M])$ aus der Polymerisation von Styrol mit mPEO-F 10000 (**17**) gegen die Zeit t (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 227 / 1 / 1 / 2, $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$)

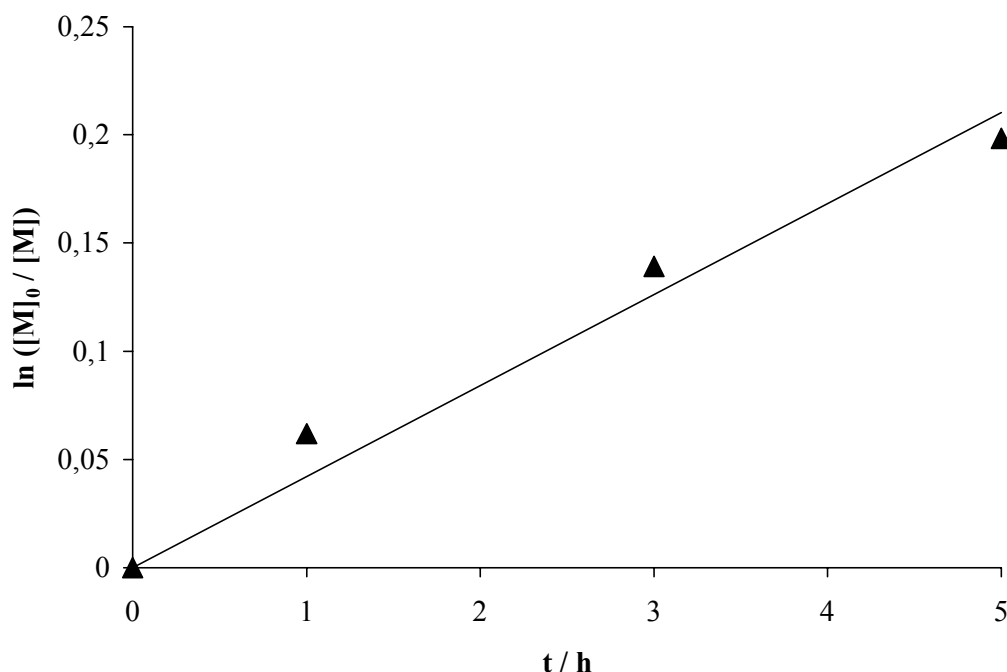


Abb. 21: Auftragung von $\ln ([M]_0/[M])$ aus der Polymerisation von Styrol mit Modellinitiator **1** in Anwesenheit von hydroxyfunktionellem mPEO 10000 gegen die Zeit t (EO / Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 227 / 227 / 1 / 1 / 2, $T = 130$ °C)

mit mPEO-F 10000 (**17**) übereinstimmt, eine fehlerhafte Funktionalisierung oder Endgruppeneffekte sind demnach unwahrscheinlich.

Die beobachtete höhere Polymerisationsgeschwindigkeit ($k_{app} = 5,83 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) sollte mit einem Verlust der Kontrolle einhergehen, dies ist aber nicht der Fall, denn die über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelten Molekulargewichte der Polystyrolblöcke in den Rohprodukten wie auch die mit Hilfe von GPC erhaltenen Molekulargewichte der Blockcopolymeren zeigen eine lineare Abhängigkeit vom Umsatz (Abb. 22 und 23). Die Polymolekularitätsindices der Blockcopolymeren steigen ab einem Umsatz von ca. 30 % zwar auf Werte um 1,3 an, bleiben aber unter dem für die freie radikalische Polymerisation erwarteten Wert von minimal 1,5, so daß man von einer kontrollierten Polymerisation ausgehen kann. Die generell im Vergleich zu den mit mPEO-F 2000 (**15**) und mPEO-F 5000 (**16**) erhaltenen etwas höheren Polymolekularitätsindices der Rohprodukte werden auf einen größeren Beitrag thermischer Selbstinitiiierung aufgrund einer höheren Styrolkonzentration gegenüber der der initiiierenden Endgruppen zurückgeführt (s. o.). Die Initiatoreffizienz wird mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie aus der Zusammensetzung der extrahierten Blockcopolymeren zu ca. 80 % bestimmt (s. o.).

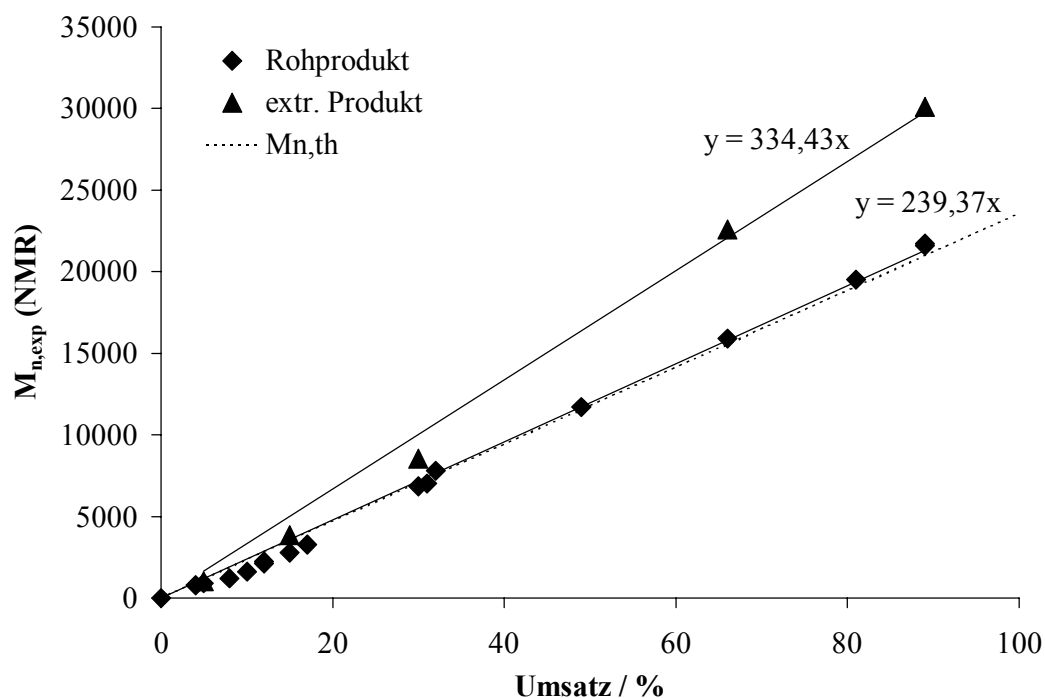


Abb. 22: Auftragung von $\overline{M}_{n,exp}$ (NMR) der Polystyrolblöcke der Rohprodukte und der extrahierten Blockcopolymeren aus der Polymerisation von Styrol mit mPEO-F 10000 (17) gegen den Umsatz (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 227 / 1 / 1 / 2, T = 130 °C)

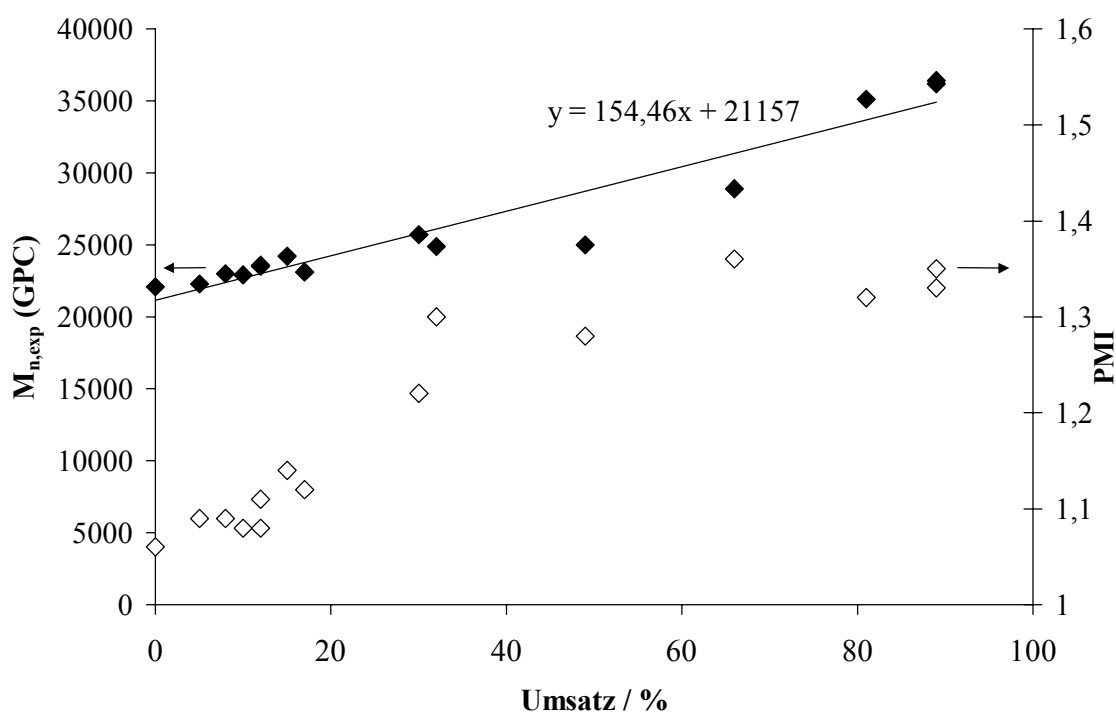


Abb. 23: Auftragung von $\overline{M}_{n,exp}$ (GPC) und PMI (GPC) der Blockcopolymeren aus der Polymerisation von Styrol mit mPEO-F 10000 (17) gegen den Umsatz (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 227 / 1 / 1 / 2, T = 130 °C)

Eine weitere Erklärung für das Auftreten von zwei Polymerisationsgeschwindigkeiten könnte auf eine veränderte Löslichkeit der Katalysatoren im Ansatz zurückgeführt werden:

Im Unterschied zu den Polymerisationen mit den Initiatoren mPEO-F 2000 (**15**) und mPEO-F 5000 (**16**) wird mit Initiator mPEO-F 10000 (**17**) wie beschrieben eine sichtbar erhöhte Viskosität der Ansätze beobachtet, die die vollständige Durchmischung des Ansatzes erschwert. Der Anstieg der Polymolekularitätsindices bei einem Umsatz von 30 % deutet auf eine Veränderung in den Polymerisationsbedingungen hin. Aufgrund der verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften des PEO- und des wachsenden PS-Blockes ist eine im Laufe der Polymerisation auftretende Phasentrennung wahrscheinlich.

Der für die Überführung der aktiven Spezies in ihre inaktive Form zuständige Kupfer(II)komplex ist in einer polaren PEO-Phase besser löslich als in einer unpolaren Polystyrol / Styrol-Phase und würde bei einer Phasentrennung der in der Polystyrol / Styrolphase stattfindenden Polymerisation entzogen. Eine Deaktivierung könnte dann nur noch an der Grenzfläche der Phasen erfolgen, dadurch nähme die Radikalkonzentration in der Polystyrol / Styrolphase zu.

Die Größe der Grenzfläche ist wiederum von der Durchmischung des Polymerisationsansatzes abhängig: durch starkes Rühren würden die PEO-Domänen verkleinert, was eine Vergrößerung der Grenzfläche, dazu proportional eine Zunahme der Zahl an Deaktivierungsreaktionen und damit eine Abnahme der Radikalkonzentration in der Polystyrol / Styrolphase zur Folge hätte.

Diese These wird durch Untersuchungen der Polymerisation von Styrol mit dem bifunktionellen Makroinitiator F-PEO-F 20000 (**20**) ($\overline{P}_n = 454$) überprüft, der die gleiche Radikalkonzentration wie der Initiator mPEO-F 10000 (**17**) in die Polymerisation einbringt, dessen PEO-Block aber das doppelte Molekulargewicht besitzt.

Die Ergebnisse der Polymerisation sind in Tab. 17 (s. S. 117) zusammengefaßt. Während der ersten 4 h der Polymerisation wird ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln([M]_0 / [M])$ und der Zeit gefunden, k_{app} wird zu $2,78 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ermittelt, das ist doppelt so groß wie der k_{app} -Wert, der bei dem Kontrollexperiment - der Polymerisation von Styrol mit Modellinitiator **1** in Anwesenheit von hydroxyfunktionellem mPEO 10000 - ermittelt wird (Abb. 24). Nach 5 h und einem Umsatz von ca. 25% nimmt die Radikalkonzentration weiter zu. Zu diesem Zeitpunkt ist die Viskosität im Polymerisationsansatz so hoch, daß der Magnetrührstab nur noch langsam im Reaktionsgemisch bewegt werden kann.

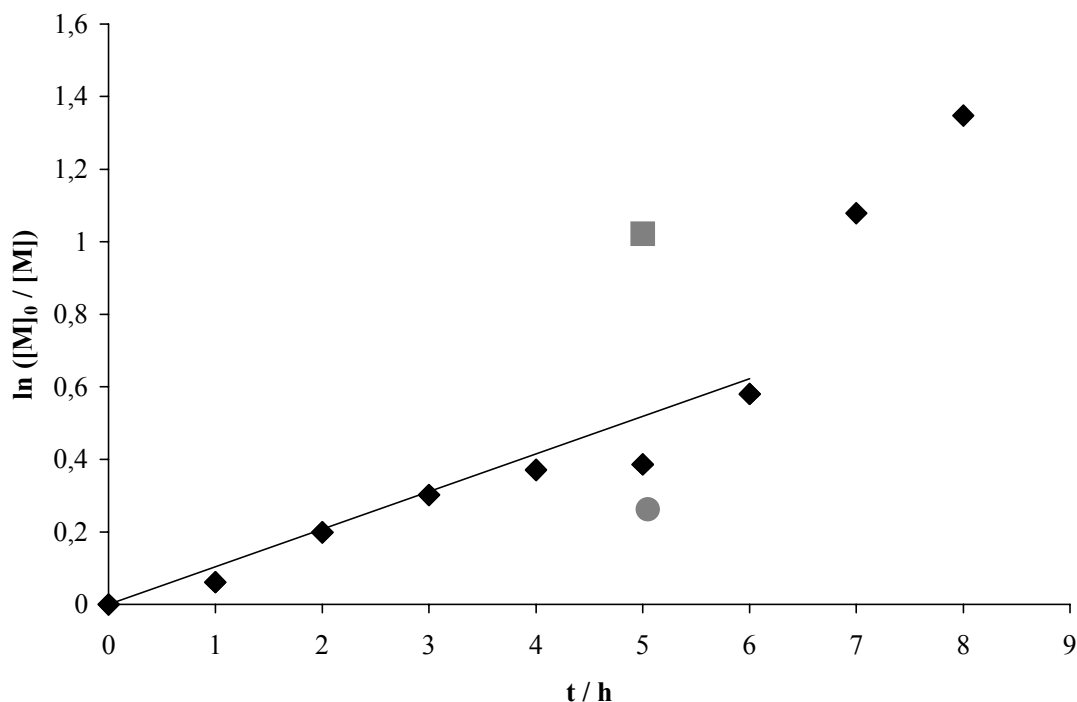


Abb. 24: Auftragung von $\ln ([M]_0 / [M])$ aus der Polymerisation von Styrol mit dem bifunktionellen Initiator F-PEO-F 20000 (**20**) gegen die Zeit t (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$)

Um gezielt den Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf den Umsatz und damit indirekt auf die Radikalkonzentration zu untersuchen, wird ein Polymerisationsansatz so stark wie möglich gerührt, während ein anderer nach anfänglich erfolgter Durchmischung nicht mehr gerührt wird. Die Polymerisationszeit wird auf 5 h angesetzt, da dies die Zeit ist, nach der ein Umsatz von ca. 30 % erreicht wird und der Polymerisationsansatz hochviskos wird.

Der Polymerisationsansatz, der stark gerührt wird, weist nach 5 h einen Umsatz von 23 % auf, während der Ansatz, der nicht gerührt wird, in 5 h einen Umsatz von 64 % erreicht.

Dies stimmt mit den oben aufgeführten Überlegungen über die Effekte einer Phasentrennung auf die ATRP von Styrol mit Makroinitiatoren überein.

Die Auftragung der mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelten Molekulargewichte der Polystyrolblöcke in den mit F-PEO-F 20000 (**20**) erhaltenen Triblockcopolymeren gegen den Umsatz ergibt einen linearen Zusammenhang (Abb. 25). Die aus den unterschiedlich gerührten Ansätzen erhaltenen Polymere zeigen keine abweichenden Eigenschaften. Die Initiatoreffizienz wird aus der Zusammensetzung des rohen Triblockcopolymeren zu 92 % ermittelt und stimmt mit der aus der Zusammensetzung eines extrahierten

Triblockcopolymeren ermittelten Initiatoreffizienz im Rahmen der Meßgenauigkeit mit 93 % sehr gut überein. Dies wird für einen bifunktionellen Initiator auch erwartet, da bei einer auf beide Endgruppen bezogenen ca. 90 %igen Funktionalisierung jede PEO-Kette mindestens eine initiierende Endgruppe tragen sollte und das PEO somit quantitativ als Di- oder Triblockcopolymeres vorliegt.

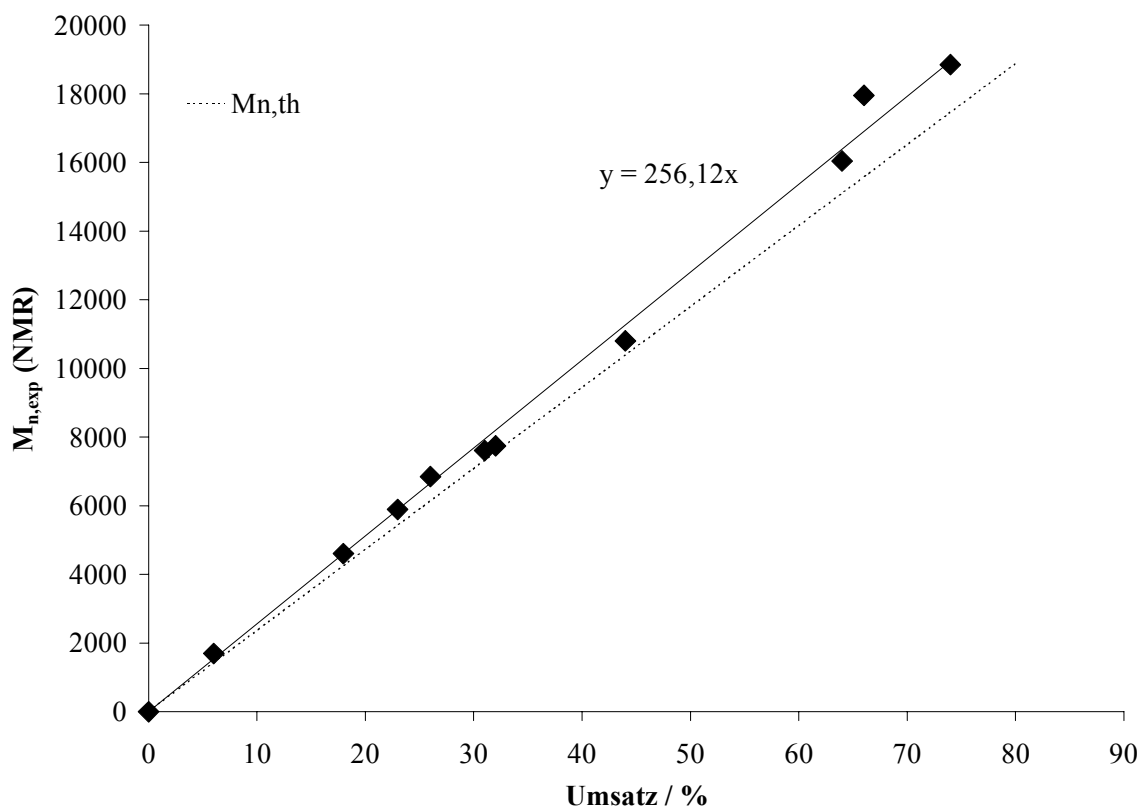


Abb. 25: Auftragung von $\bar{M}_{n,exp}$ (NMR) der Polystyrolblöcke der Triblockcopolymeren aus der Polymerisation von Styrol mit F-PEO-F 20000 (**20**) gegen den Umsatz (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, T = 130 °C)

Die Auftragung des durch GPC ermittelten Molekulargewichts des Triblockcopolymeren gegen den Umsatz gibt ebenfalls einen linearen Zusammenhang (Abb. 26). Die Polymolekularitätsindices liegen aber schon ab 5 % Umsatz zwischen 1,3 und 1,4. Dies wird auf die Tatsache zurückgeführt, daß neben dem bifunktionellen Wachstum zum Triblockcopolymeren auch monofunktionelles Wachstum zum Diblockcopolymeren stattfindet, das im Vergleich zum Triblockcopolymeren ein deutlich niedrigeres Endmolekulargewicht erreicht.

Eine weitere Erklärung ist, daß es in der mit F-PEO-F 20000 (**20**) initiierten Polymerisation von Styrol aufgrund des im Vergleich zu mPEO-F 10000 (**17**) doppelt so großen Molekulargewicht des PEO-Restes schon bei deutlich niedrigeren Umsätzen zu einer

Phasentrennung kommt. Die nochmalige Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit bei einem Umsatz von ca. 25 % ist nach der vorgetragenen Argumentation auf die Vergrößerung (Koagulation) der PEO-Domänen durch das Aussetzen des Rührers bei hoher Viskosität zurückzuführen.

Das Polymere, das aus dem Experiment mit dem geringen Umsatz von 23 % bei starkem Rühren erhalten wird, weist ein Molekulargewicht auf, das deutlich unter dem durch die Ausgleichsgerade vorgegebenen liegt (s. Abb. 26). Der Polymolekularitätsindex liegt mit 1,44 aufgrund thermischer Selbstinitiiierung deutlich über den Polymolekularitätsindices der Polymeren, die bei ähnlichen Umsätzen nach kürzeren Reaktionszeiten erhalten werden (s. Tab. 17). Das Polymere, das ohne Rühren des Reaktionsansatzes mit einem Umsatz von 64 % erhalten wird, weist eine gute Übereinstimmung des experimentellen Molekulargewichts mit dem durch die Ausgleichsgerade vorgegebenen Wert auf und einen Polymolekularitätsindex von 1,42, der nur wenig größer als die der bei ähnlichen Umsätzen erhaltenen Polymeren ist.

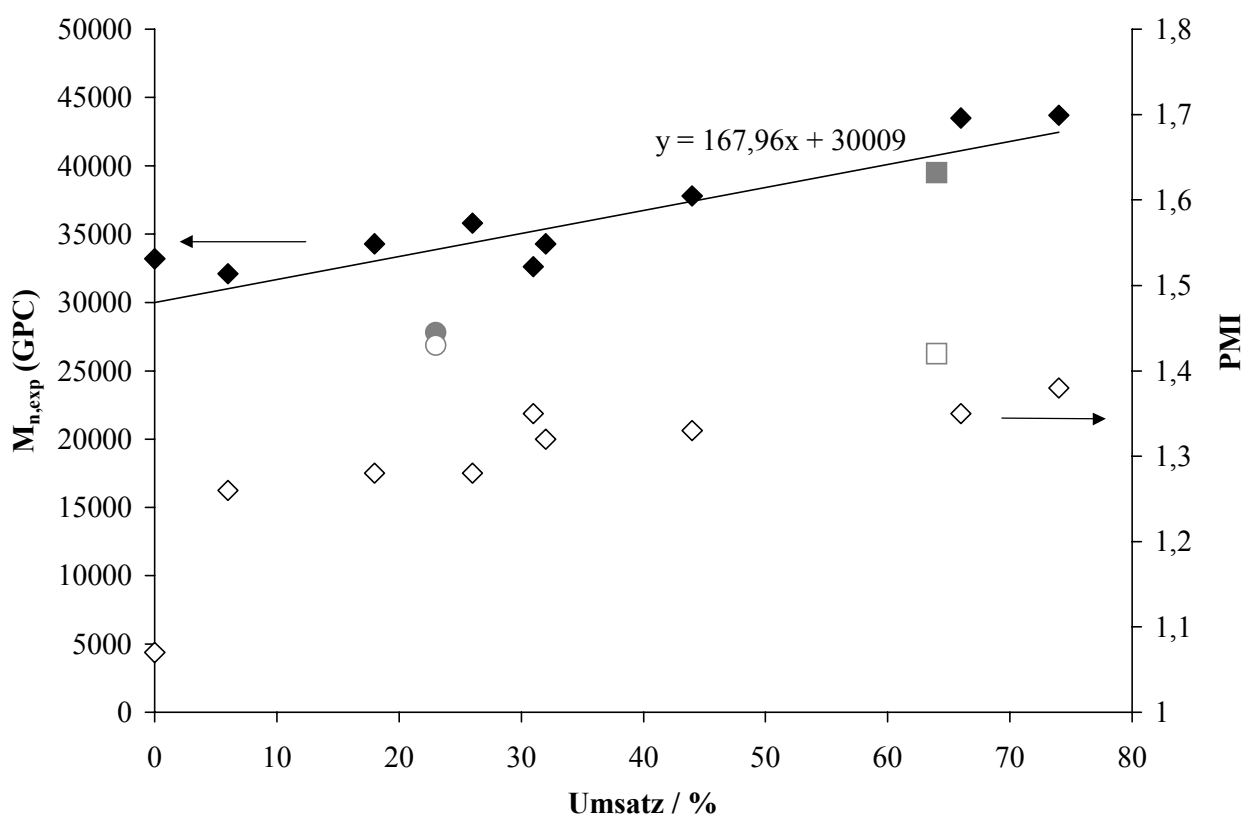


Abb. 26: Auftragung von $\overline{M}_{n,exp}$ (GPC) und PMI (GPC) der Triblockcopolymeren aus der Polymerisation von Styrol mit F-PEO-F 20000 (20) gegen den Umsatz (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, T = 130 °C)

Bei der Polymerisation von Styrol mit mPEO-F 20000 (**18**) ($\overline{P}_n = 454$) wird aus der Auftragung von $\ln ([M]_0 / [M])$ gegen die Zeit ein k_{app} -Wert von $5,56 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ermittelt (Tab. 18, s. S.118). Die Polymerisation mit dem monofunktionellen Initiator mPEO-F 20000 (**18**), die nur die halbe Konzentration an initiiierenden Endgruppen im Vergleich zu der Polymerisation von Styrol mit F-PEO-F 20000 (**20**) im Ansatz enthält, weist eine doppelt so hohe Radikalkonzentration auf (Abb. 27). Die aufgrund der niedrigen Konzentration an initiiierenden Endgruppen erwartete geringe Polymerisationsgeschwindigkeit wird nicht beobachtet. Auch hier wird von einer Phasentrennung ausgegangen. Die Tatsache, daß mit mPEO-F 20000 (**18**) Diblockcopolymeren anstelle von Triblockcopolymeren (s. F-PEO-F 20000 (**20**)) entstehen, verursacht möglicherweise eine schnellere Phasentrennung aufgrund der Bildung von micellaren PEO-Domänen. Die Viskosität der Polymerisationsansätze ist nach 3,5 h und einem Umsatz von 50 % so hoch, daß sich die Ansätze nicht mehr rühren lassen.

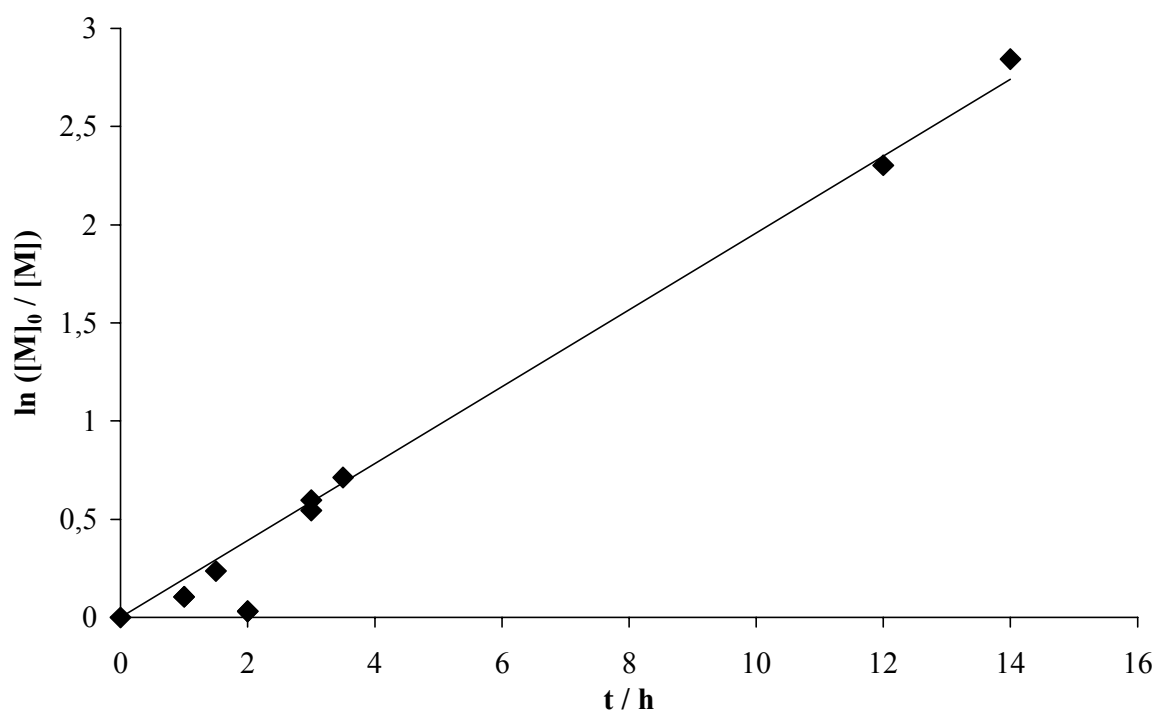


Abb. 27: Auftragung von $\ln ([M]_0 / [M])$ aus der Polymerisation von Styrol mit Initiator mPEO-F 20000 (**18**) gegen die Zeit t (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, $T = 130$ °C)

Auch hier wird eine lineare Abhängigkeit der über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelten Molekulargewichte der Polystyrolblöcke aus den Rohprodukten vom Umsatz gefunden (Abb. 28).

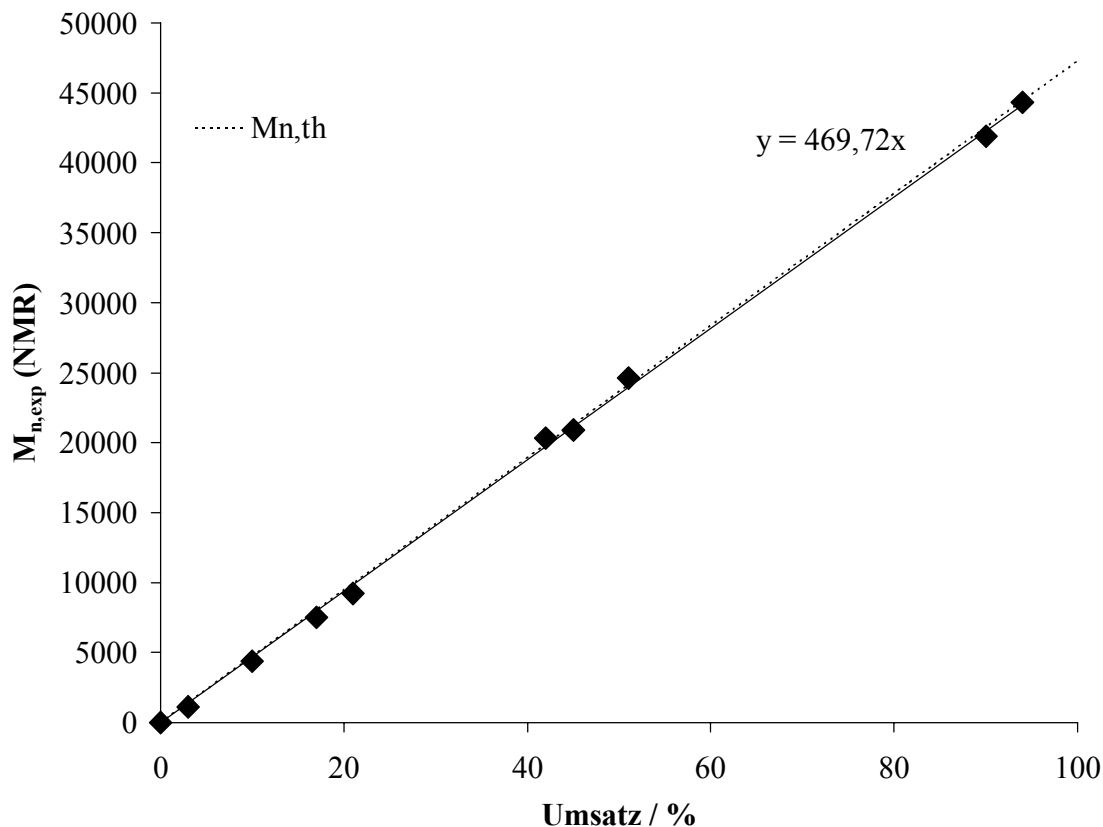


Abb. 28: Auftragung von $\overline{M}_{n,exp}$ (NMR) der Polystyrolblöcke der Blockcopolymeren aus der Polymerisation von Styrol mit mPEO-F 20000 (**18**) gegen den Umsatz (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, T = 130 °C)

Die durch Vergleich der Zusammensetzung eines extrahierten Blockcopolymeren mit dessen Rohprodukt über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte Initiatoreffizienz beträgt 60 %, das ist der bislang niedrigste Wert der hier verwendeten Makroinitiatoren.

Die Auftragung der mit Hilfe von GPC ermittelten Molekulargewichte der Blockcopolymeren gegen den Umsatz zeigt ebenfalls eine lineare Abhängigkeit. Die Polymolekularitätsindizes der erhaltenen Blockcopolymeren der Polymerisationen mit Reaktionszeiten von bis zu 5 h liegen zwischen 1,3 und 1,4 (Abb. 29). Die Polymolekularitätsindizes der durch die Polymerisation zu hohen Umsätzen erhaltenen Blockcopolymeren sind mit 1,8 aber deutlich erhöht. Man kann bei diesen beiden Ansätzen nicht mehr von einer kontrollierten ATRP ausgehen.

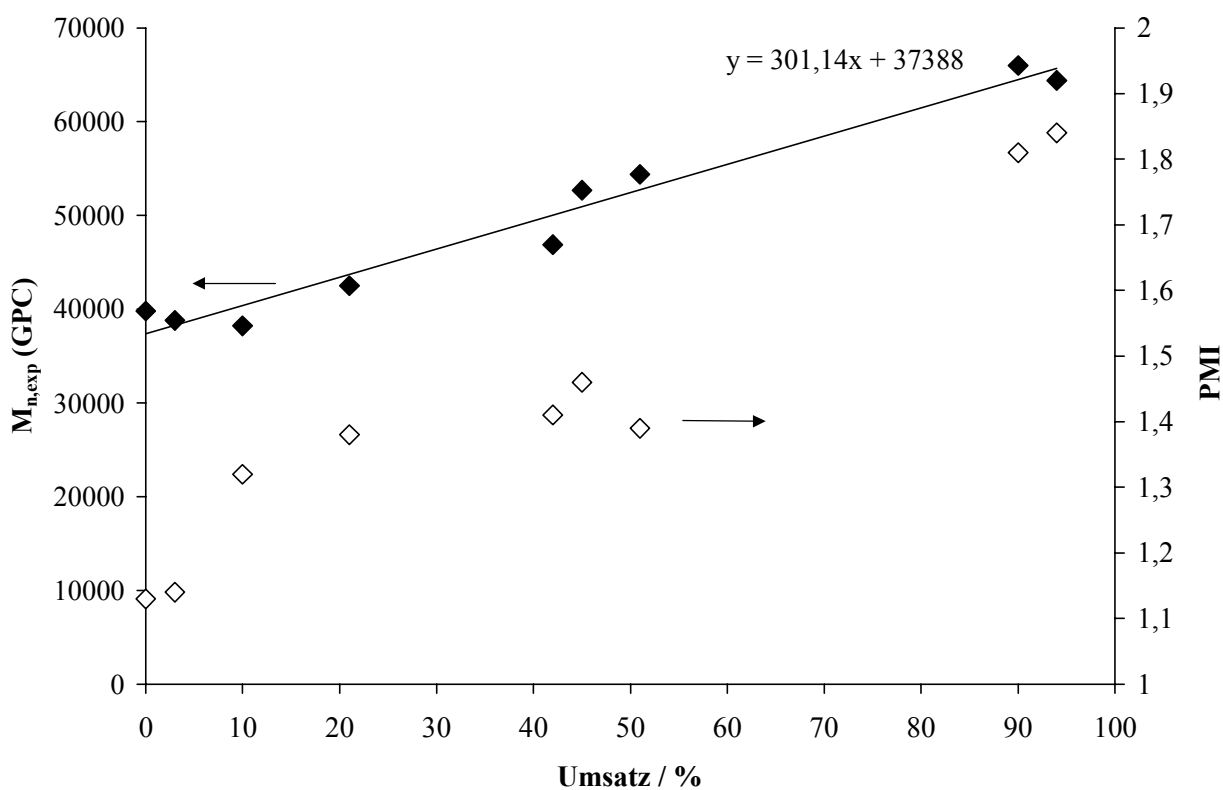


Abb. 29: Auftragung von $\overline{M}_{n,exp}$ (GPC) und PMI (GPC) der Blockcopolymere aus der Polymerisation von Styrol mit mPEO-F 20000 (**18**) gegen den Umsatz (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, T = 130 °C)

Zusammenfassend werden bei den Polymerisationen mit mPEO-F 2000 (**15**) und mPEO 5000 (**16**) keinerlei Anzeichen für eine Störung während der Polymerisation beobachtet (s. Abb. 15). Das könnte daran liegen, daß die eingestellten Zielmolekulargewichte des Polystyrolblocks klein sind und keine Entmischung verursachen. Bei genügend großem Polystyrolanteil sollte auch in Polymerisationen mit Initiator **15** und **16** Phasentrennungen auftreten (vgl. Kap. 2.1.4).

Um diese Vermutung zu verifizieren werden mPEO-F 2000 (**15**) und mPEO-F 5000 (**16**) zusätzlich für die Polymerisation von Styrol mit einem eingestellten Polymerisationsgrad von 454 (s. Polymerisation mit mPEO-F 20000 (**18**)) eingesetzt (Tab. 19 und 20, S. 119). Bei der

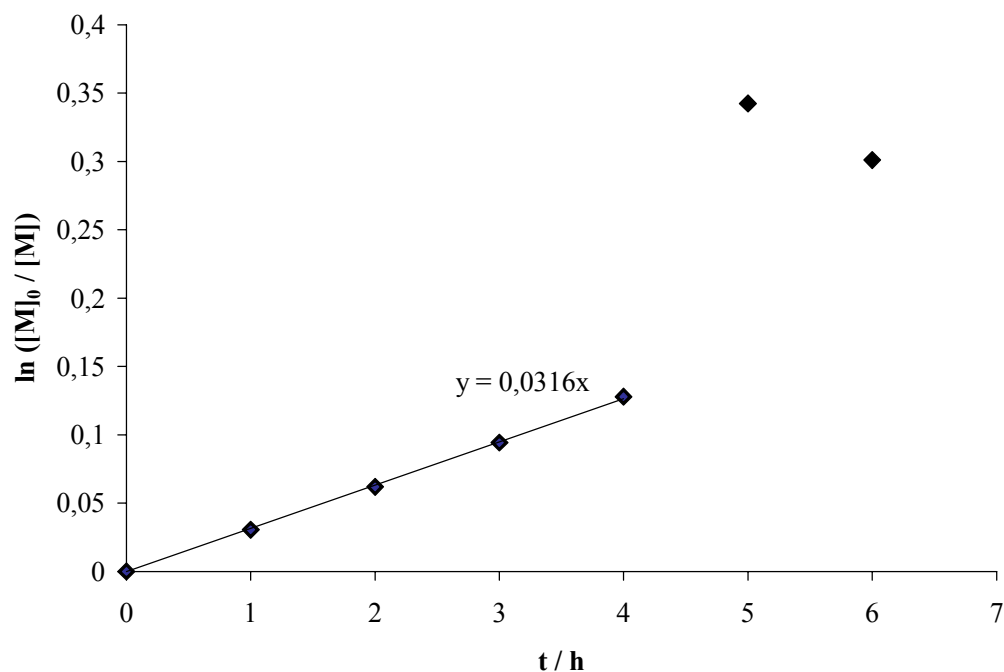


Abb. 30: Auftragung von $\ln([M]_0/[M])$ der Polymerisation von Styrol mit Initiator mPEO-F 2000 (15) gegen die Zeit t (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, $T = 130\text{ °C}$)

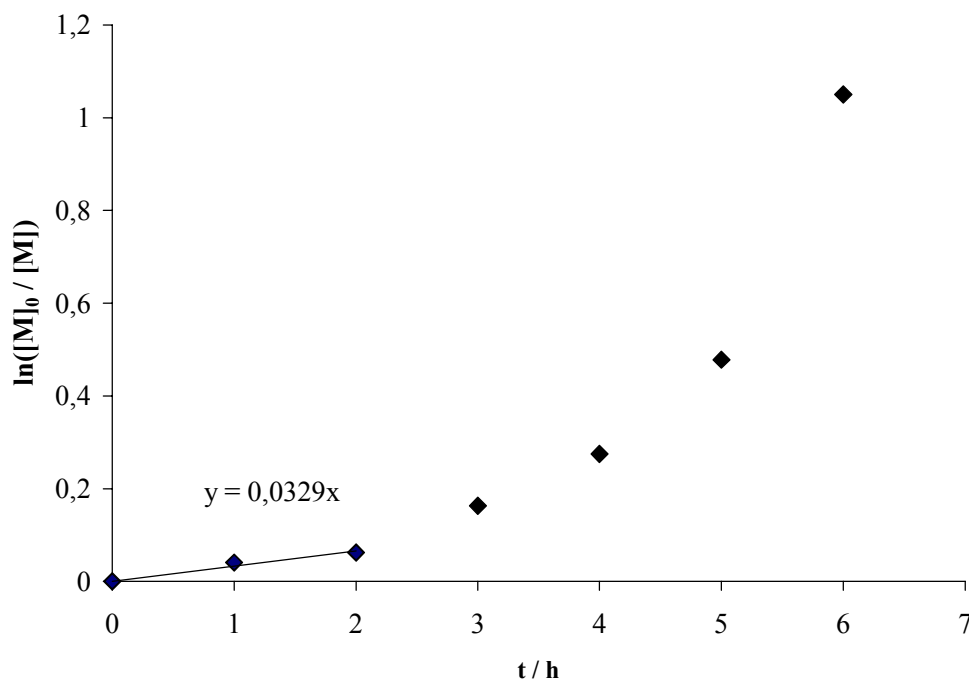


Abb. 31: Auftragung von $\ln([M]_0/[M])$ der Polymerisation von Styrol mit Initiator mPEO-F 5000 (16) gegen die Zeit t (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, $T = 130\text{ °C}$)

Auftragung von $\ln ([M]_0 / [M])$ gegen die Zeit wird in beiden Systemen - wie aufgrund der niedrigen Konzentration an initiierenden Endgruppen erwartet - ein geringer k_{app} -Wert von $0,83 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ gefunden bis nach einem Umsatz von ca. 15 % die Polymerisationsgeschwindigkeit zunimmt (Abb. 30 und 31). Die Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit zeigt sich nach ca. 3 h im Falle der mit mPEO-F 5000 (**16**) initiierten Polymerisation und erst nach 4 h in der durch mPEO 2000 (**15**) gestarteten. Auch hier findet vermutlich eine Phasentrennung statt, die in der Polymerisation mit mPEO-F 5000 (**16**) aufgrund des im Vergleich zu mPEO-F 2000 (**15**) höheren Molekulargewichts des PEO-Blocks schon nach kürzerer Reaktionszeit auftritt.

Synchron mit der auftretenden Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit steigen auch die Polymolekularitätsindices der erhaltenen Blockcopolymere auf einen Wert von ca. 1,3 an.

Die mit Hilfe von GPC ermittelten Molekulargewichte zeigen auch hier einen linearen Zusammenhang mit dem Umsatz (Abb. 32 und 33).

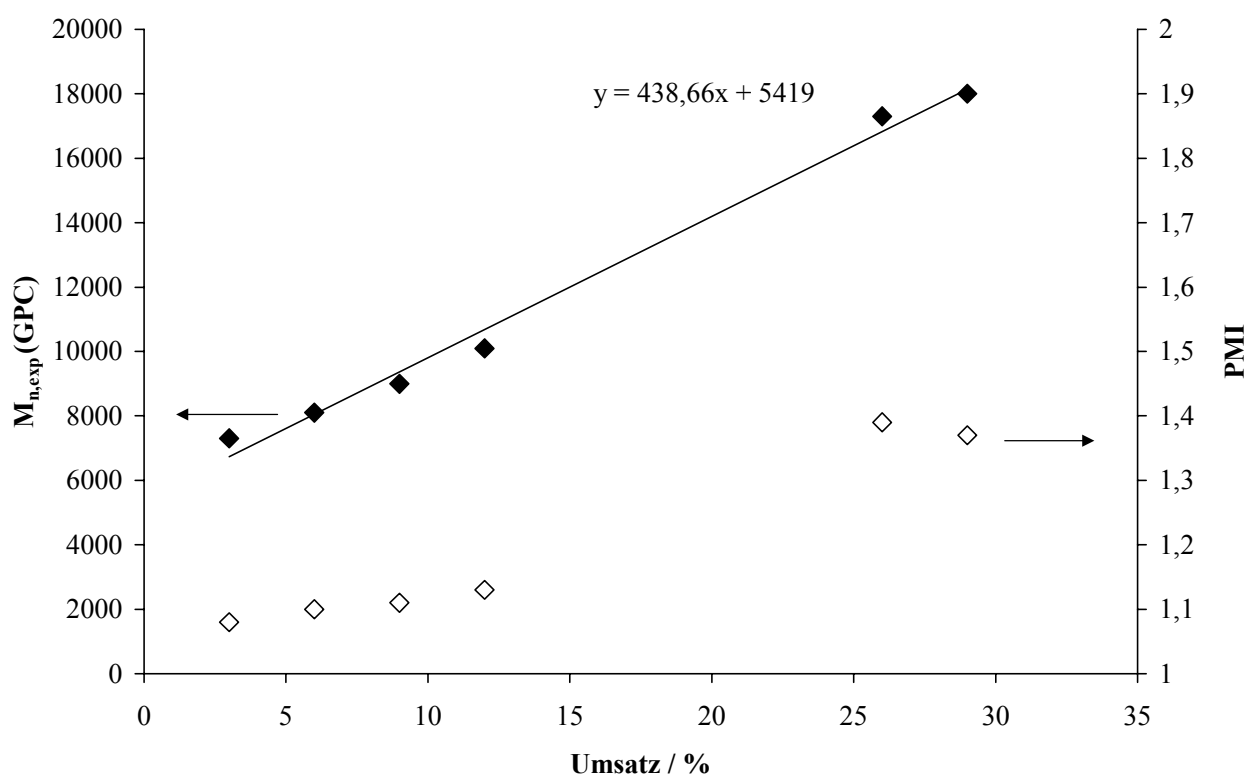


Abb. 32: Auftragung von $\bar{M}_{n,exp}$ (GPC) und PMI (GPC) der Blockcopolymere aus der Polymerisation von Styrol mit mPEO-F 2000 (**15**) gegen den Umsatz (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, T = 130 °C)

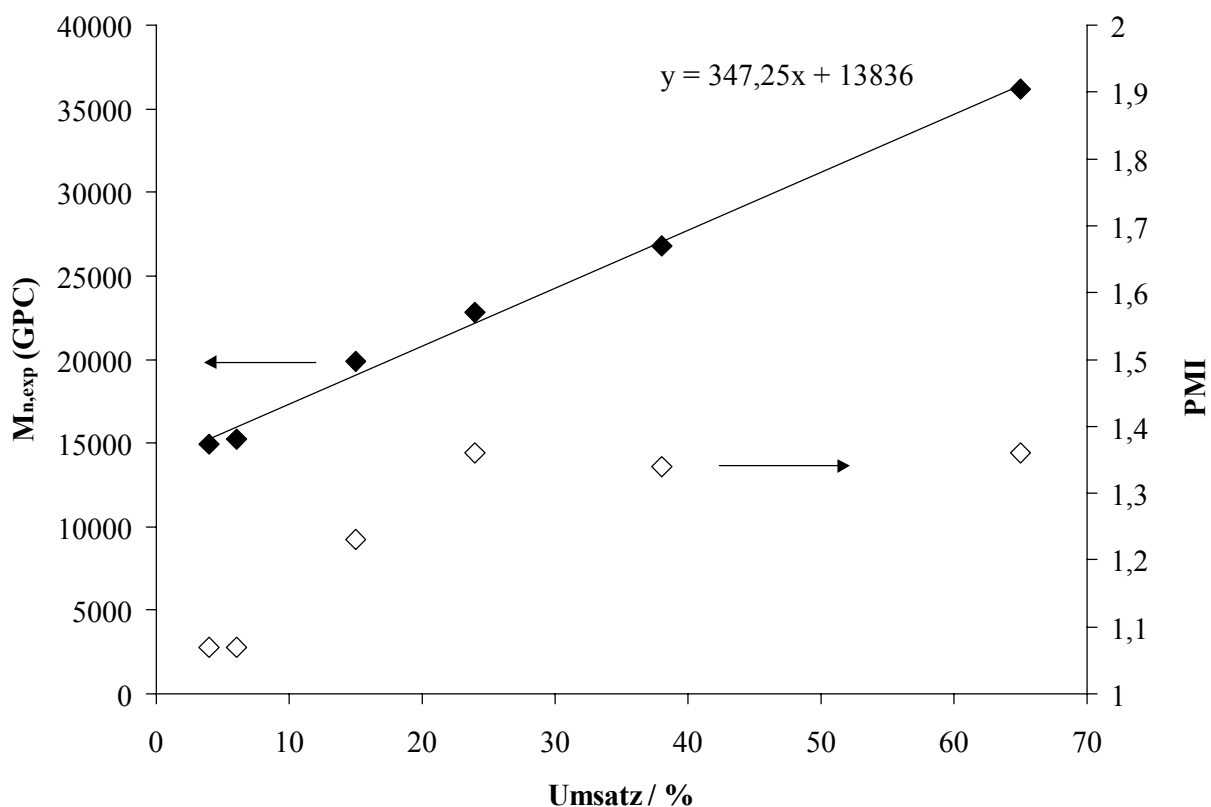


Abb. 33: Auftragung von $\bar{M}_{n,exp}$ (GPC) und PMI (GPC) der Blockcopolymeren aus der Polymerisation von Styrol mit mPEO-F 5000 (**16**) gegen den Umsatz (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, T = 130 °C)

Fazit: Die Polymerisationen von Styrol mit PEO-Makroinitiatoren weisen mit wachsendem PS-Anteil Veränderungen in der äußeren Erscheinung (Trübung), in der kinetischen Auftragung (zwei Polymerisationsgeschwindigkeiten oder steigende Polymerisationsgeschwindigkeit) und in den Eigenschaften der erhaltenen Polymere (Polymolekularitätsindex $\geq 1,3$) auf. Diese Veränderungen werden auf eine im Polymerisationsansatz auftretende Phasentrennung zurückgeführt.

Trotz dieser Schwierigkeiten werden wohldefinierte Blockcopolymeren mit gut kontrolliertem Molekulargewicht und im Vergleich zur freien radikalischen Polymerisation enger Molekulargewichtsverteilung erhalten.

2.2.3 Polymerisation von Styrol mit F-PEO-F 20000 (20) in Lösung

Die Polymerisation von Styrol in Masse mit PEO-Makroinitiatoren weist – wie in Kap. 2.2 beschrieben – mit zunehmendem PS-Anteil Veränderungen auf, die auf eine Phasentrennung im Polymerisationsansatz zurückgeführt werden. Eine Phasentrennung kann durch Verwendung eines Lösungsmittels, das ein gutes Lösungsmittel für beide Komponenten ist, überwunden werden.

Um die ATRP von Styrol mit PEO-Makroinitiatoren in Abwesenheit der störenden Einflüsse einer Phasentrennung zu untersuchen, werden Polymerisationen von Styrol mit dem Makroinitiator F-PEO-F 20000 (20) in 50 gew.-%iger toluolischer und in 50 gew.-%iger Dioxan-Lösung in bezug auf das Monomere durchgeführt.

Toluol und Dioxan werden als Lösungsmittel gewählt, da sie eine chemische Ähnlichkeit mit je einer der Komponenten im Polymerisationssystem aufweisen und gleichzeitig die jeweils andere Komponente lösen.

Die Polymerisationen von Styrol in Lösung werden in geklammerten Schliffschlenkrohren bei 130 °C durchgeführt. Das Verhältnis Styrol / Initiator / CuCl / bipy beträgt wie auch bei der Polymerisation in Masse (s. S. 58) 454 / 1 / 1 / 2 (Tab. 21 und 22, S. 120f). Die Aufarbeitung erfolgt analog zu der der Polymerisation in Masse durch Lösen des Ansatzes in CCl₄, Abfiltrieren des vollständig oxidierten Katalysator und destillative Abtrennung des Lösungsmittels und des Monomeren. Auch hier erfolgt die Umsatzbestimmung ¹H-NMR-spektroskopisch aus der CCl₄-Lösung des Ansatzes durch den Vergleich der Intensitäten der olefinischen Protonenpeaks des Styrols mit denen der Signale der aromatischen Polystyrol/Styrolprotonen unter Berücksichtigung der aromatischen Protonenpeaks des Toluol. Da durch die Anwesenheit des Lösungsmittels die Intensitäten für die zu vergleichenden Signale der Styrol-/Polystyrolprotonen sehr gering sind, muß von einem größeren Fehler bei der Umsatzbestimmung als bei der Polymerisation in Masse ausgegangen werden (s. S. 51).

Die Auftragung von $\ln ([M]_0/[M])$ gegen die Zeit t zeigt für beide Lösungspolymerisationen tendenziell eine leichte Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Zeit (Abb. 34 und 35). Die erhaltenen Werte streuen relativ stark, was auf die Ungenauigkeit bei der Umsatzbestimmung zurückgeführt wird. Obwohl es sich hier um einen komplizierteren Zusammenhang zwischen $\ln ([M]_0/[M])$ und t als einen linearen handelt, wird eine Ausgleichsgerade und damit ein Wert für k_{app} ermittelt, um die Polymerisationsgeschwindigkeit mit der der Massepolymerisation zu vergleichen (s. S. 58).
Für

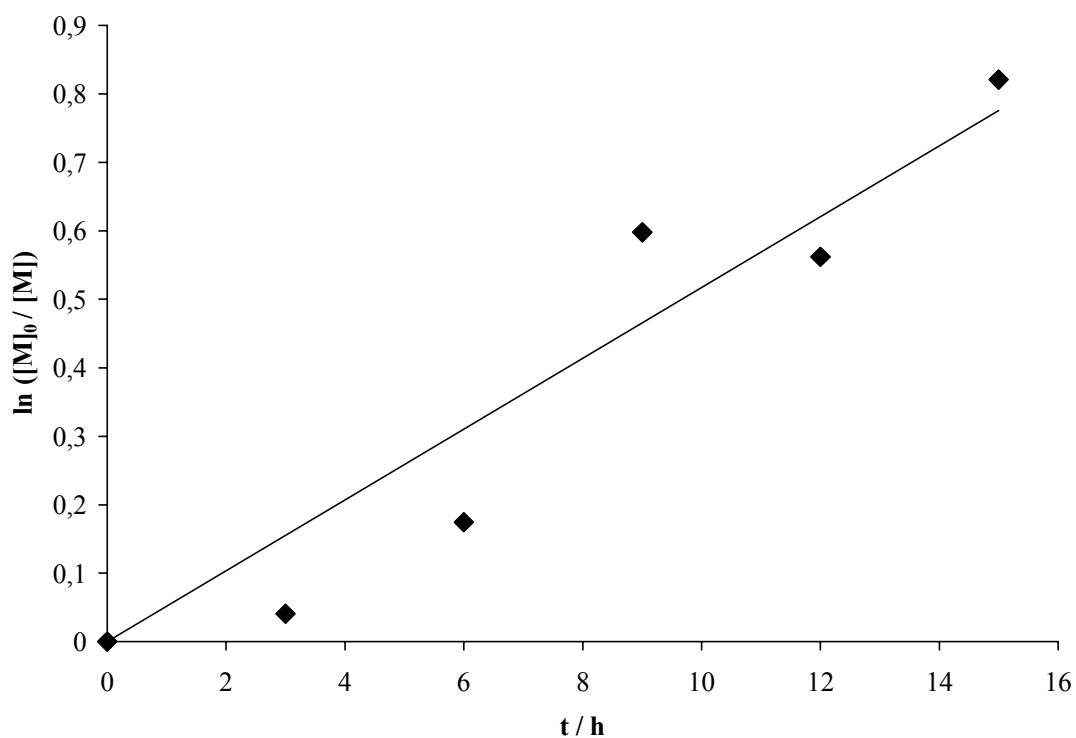


Abb. 34: Auftragung von $\ln([M]_0/[M])$ der Polymerisation von Styrol in 50 gew.-%iger toluolischer Lösung mit Initiator F-PEO-F 20000 (**20**) gegen die Zeit t (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$)

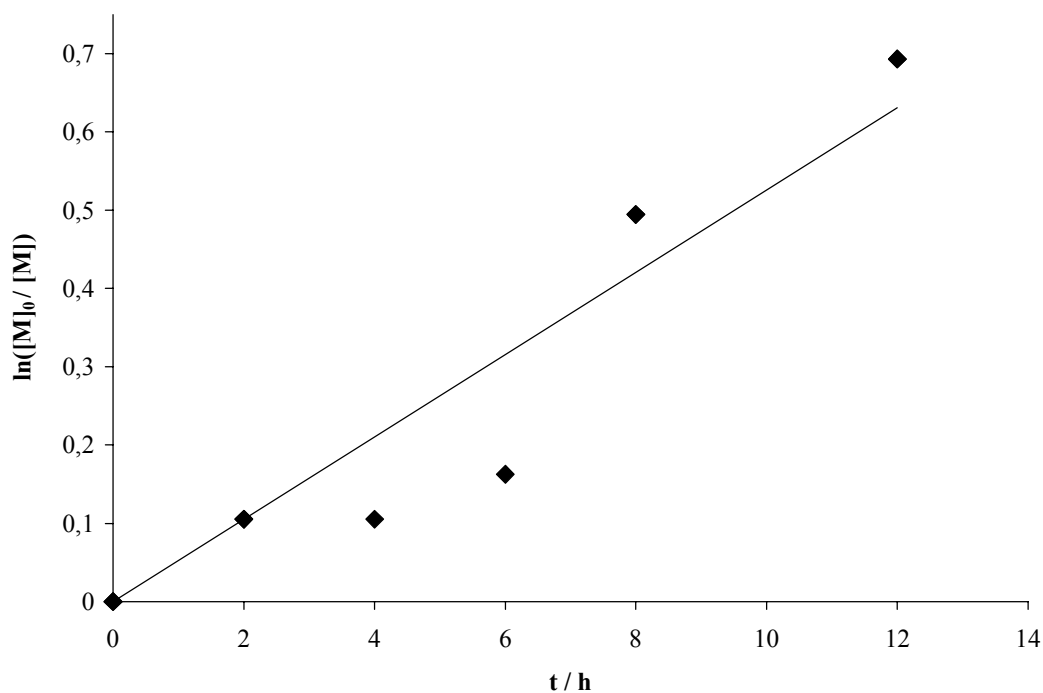


Abb. 35: Auftragung von $\ln([M]_0/[M])$ der Polymerisation von Styrol in 50 gew.-%iger Dioxan-Lösung mit Initiator F-PEO-F 20000 (**20**) gegen die Zeit t (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$)

beide Lösungspolymerisationen wird ein k_{app} -Wert von ca. $1,39 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Das ist unter Berücksichtigung der Verdünnung in guter Übereinstimmung mit dem k_{app} -Wert von $2,78 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, der für die entsprechende Polymerisation von Styrol in Masse gefunden wird.

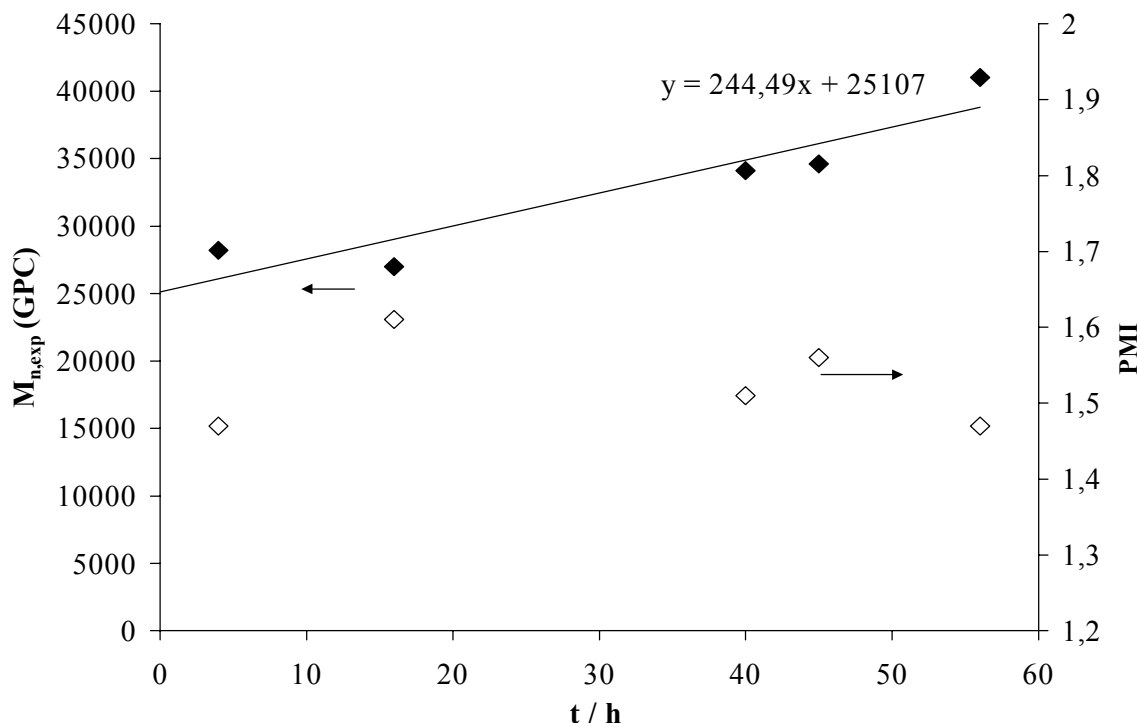


Abb. 36: Auftragung von $\overline{M}_{n,\text{exp}}$ (GPC) und PMI (GPC) der Blockcopolymeren aus der Polymerisation von Styrol in 50 gew.-%iger toluolischer Lösung mit F-PEO-F 20000 (20) gegen den Umsatz (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, T = 130 °C)

Die Auftragung der mit Hilfe von GPC ermittelten Molekulargewichte der durch die Lösungsmittelpolymerisation erhaltenen Blockcopolymeren gegen den Umsatz zeigt einen linearen Zusammenhang (Abb. 36 und 37). Die Polymolekularitätsindizes der Blockcopolymeren nehmen mit dem Umsatz leicht ab, wie es für eine Poisson-Statistik erwartet wird. Mit Werten zwischen 1,5 und 1,6 liegen sie allerdings relativ hoch und damit höher als die der aus der Polymerisation in Masse erhaltenen Blockcopolymeren. Die Ursache hierfür ist unbekannt. In der Literatur werden keine Lösungsmittelpolymerisationen von Styrol mit PEO-Makroinitiatoren beschrieben. Bei der Polymerisation von Styrol in Xylol- und Dioxan-Lösung mit *p*-Methoxybenzylsulfonylechlorid als Initiator und CuCl / bipy = 1 / 3 als Katalysator wurde kein Einfluß des Lösungsmittels auf die Polymolekularitätsindizes der erhaltenen Polymere festgestellt⁹⁶. Die Werte der ermittelten Polymolekularitätsindizes der Polystyrole lagen zwischen 1,3 und 1,5. Übertragungsreaktionen auf das Lösungsmittel

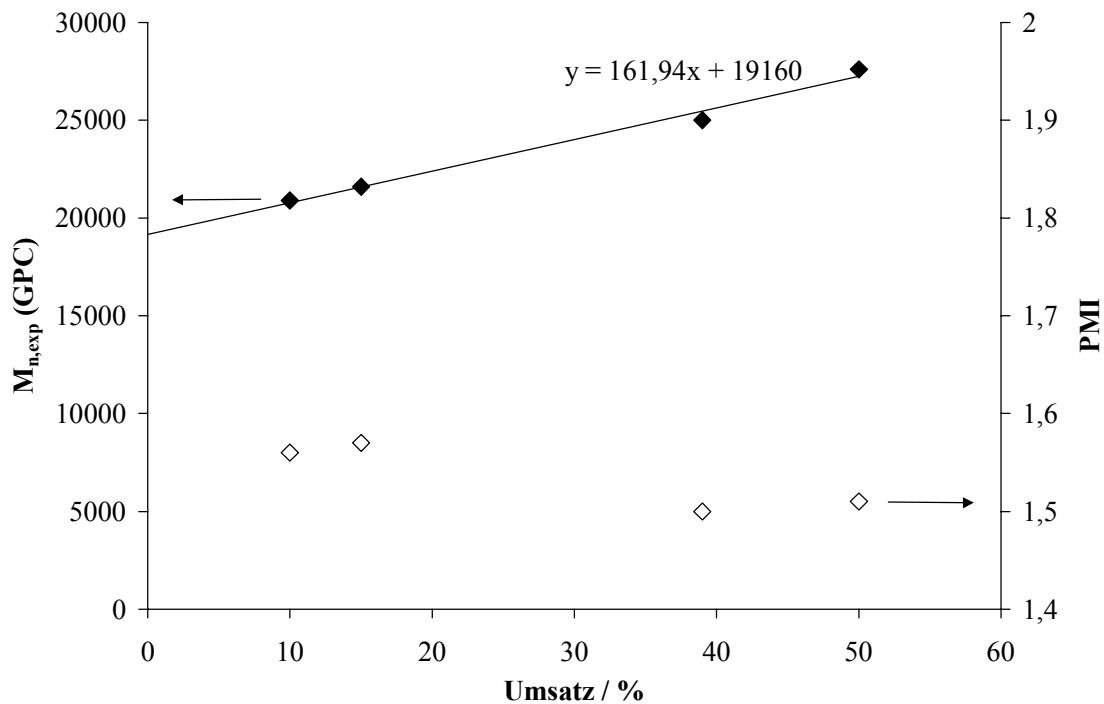


Abb. 37: Auftragung von $\overline{M}_{n,exp}$ (GPC) und PMI (GPC) der Blockcopolymeren aus der Polymerisation von Styrol in 50 gew.-%iger Dioxan-Lösung mit F-PEO-F 20000 (**20**) gegen den Umsatz (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, T = 130 °C)

wurden ausgeschlossen. Weitere Untersuchungen wären nötig, um dieses Phänomen zu verstehen.

Fazit: Das Ziel der Polymerisation von Styrol mit den PEO-Makroinitiatoren in Lösung, die angenommene Phasentrennung in der Massepolymerisation zu überwinden und besser definierte Polymere zu erhalten, wird nicht erreicht. Stattdessen werden durch die Polymerisation in Lösung Blockcopolymeren mit breiterer Molekulargewichtsverteilung erhalten als durch die Polymerisation in Masse. Die Kinetik der Lösungsmittelpolymerisation ist entgegen der Erwartungen kompliziert. Da mit Hilfe der Polymerisation von Styrol in Masse gut definierte Polymere erhalten werden, wird die Polymerisation in Lösung nicht weiter verfolgt.

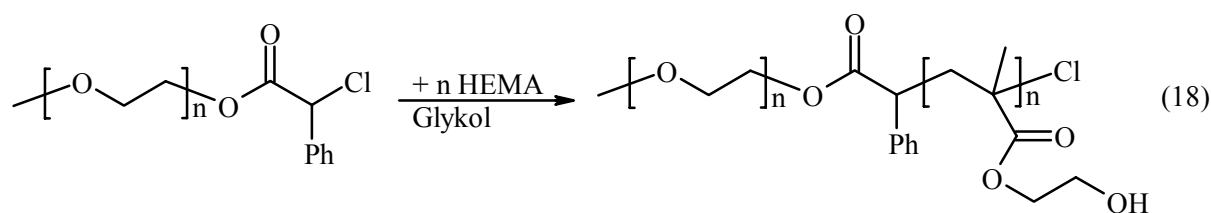
2.3 Darstellung von PEO-*b*-PHEMA- und PHEMA-*b*-PEO-*b*-PHEMA-Blockcopolymeren

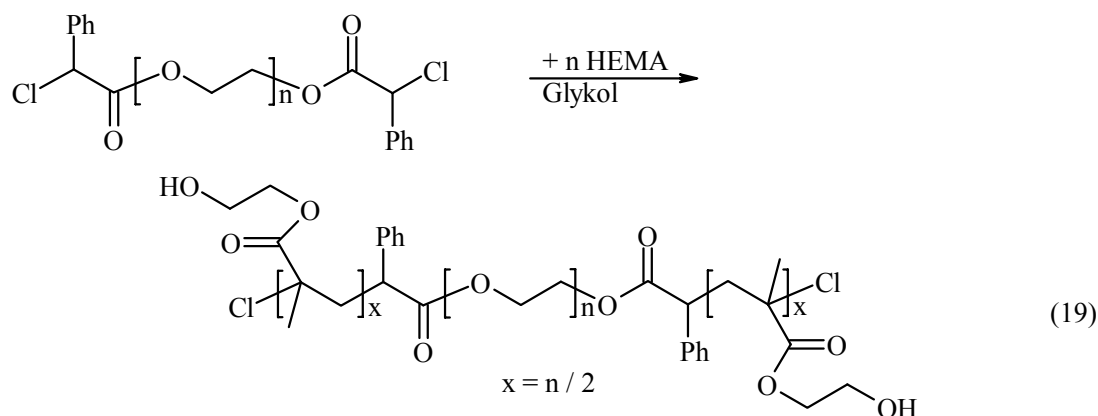
Poly(ethylenoxid) hat in den letzten Jahren weite Anwendung im Bereich der Biotechnologie gefunden⁸⁹⁾. Funktionelle PEOs fanden Einsatz als Reagenzien für die Darstellung von PEO-Proteinaddukten⁹⁰⁾, als *Coatings* für biologisch aktive Oberflächen⁹¹⁾ oder als *Spacer* zur Verankerung von Wirkstoffen auf Oberflächen⁹²⁾.

2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) als funktionelles polares Monomeres ist eine wichtige Komponente in Materialien für Kontaktlinsen, Wirkstoffträger und Hydrogele^{93,94)}. Für die kombinierten Eigenschaften von PEO und PHEMA in einem PEO-*b*-PHEMA-Blockcopolymeren ist eine Vielzahl von Anwendungen denkbar.

Eine kontrollierte Polymerisation von HEMA durch lebende ionische oder Gruppentransfer-Polymerisation ist aufgrund der Hydroxylgruppe im Monomeren nicht möglich. Tatsächlich wurde HEMA erstmals mit Hilfe von ATRP kontrolliert homopolymerisiert⁹⁵⁾. Die Polymerisation wurde in Lösung in einer Mischung aus Ethylmethylketon und 1-Propanol (70 / 30 v / v) bei verschiedenen Temperaturen mit einem gemischten Halogensystem aus einem bromsubstituierten Initiator und CuCl als Katalysator durchgeführt.

Die Darstellung von PEO-*b*-PHEMA- und PHEMA-*b*-PEO-*b*-PHEMA-Blockcopolymeren erfolgt erstmals im Rahmen dieser Arbeit durch Polymerisation von HEMA mit den PEO-Makroinitiatoren in 50 gew.-%iger glykolischer Lösung bei 80 °C (Gl. 18 und 19). Der eingestellte Polymerisationsgrad bei vollständigem Umsatz entspricht wie auch in der Polymerisation von Styrol jeweils der Anzahl der Wiederholungseinheiten im PEO-Makroinitiator, so daß HEMA und EO-Wiederholungseinheiten je 1 / 1 im Ansatz vorliegen. Das Initiator / CuCl / bipy Verhältnis beträgt 1 / 1 / 2.





Vorversuche zur Polymerisation von HEMA in Masse führten innerhalb von Reaktionszeiten von wenigen Minuten zu unlöslichen, vermutlich vernetzten Produkten. Diese Ergebnisse werden durch die Literatur bestätigt⁹⁵⁾. Glykol als Lösungsmittel hat einerseits einen verdünnenden Effekt, andererseits kann es an möglichen Umesterungsreaktionen teilnehmen, ohne die Struktur des Polymeren zu verändern und wird deshalb hier bei der ATRP von HEMA verwendet.

Da die Polymerisationsgeschwindigkeit auch in Lösung bei 130 °C sehr hoch ist, wird eine tiefere Polymerisationstemperatur gewählt. Bei 80 °C Polymerisationstemperatur wird einerseits das heterogene Reaktionsgemisch durch das Aufschmelzen des PEO-Makroinitiators ($T_m = 40-55$ °C) schnell homogenisiert, andererseits ist die Polymerisation bei dieser Temperatur noch beherrschbar.

Die beobachtete hohe Polymerisationsgeschwindigkeit des HEMA ist einerseits auf einen hohen k_p -Wert von 1000 L/mol·s (30 °C)⁹⁷⁾ (vergleiche k_p (MMA) = 248 L/mol·s (30 °C)⁹⁸⁾ und k_p (Styrol) = 52 L/mol·s (30 °C)⁹⁹⁾) zurückzuführen, andererseits auf den von Matyjaszewski et al. beobachteten Einfluß von polaren Komponenten auf die Solvatation und damit auf das Redoxpotential des Katalysatorsystems¹⁰⁰⁾. Der Katalysator ist im Unterschied zu den bislang beschriebenen Polymerisationen im Polymerisationsansatz augenscheinlich löslich.

Die Umsatzbestimmung erfolgt aus dem Rohansatz mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie. Abb. 38 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von HEMA und das eines Polymerisationsansatzes. Die olefinischen Protonen (H1,1') des HEMA erscheinen als Dubletts bei $\delta = 5,64$ ppm und $\delta = 6,06$ ppm. Die Methylprotonen (H2) werden als Singulett bei $\delta = 1,88$ ppm detektiert. Die Methylenprotonen in α -Position zur Estergruppe (H3) werden dem Triplett bei $\delta = 4,11$ ppm

und die in α -Position zur Hydroxylgruppe (H4) dem Dublett eines Triplets bei $\delta = 3,64$ ppm zugeordnet. Das Proton der Hydroxylgruppe erscheint als Triplet bei $\delta = 4,81$ ppm.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Ansatzes werden die Methylenoxyprotonen des Glykols und des PEO nicht basisliniengetreunt und erscheinen bei $3,4 < \delta / \text{ppm} < 3,6$. Die Protonen der Glykolhydroxylgruppen erscheinen als Multipllett bei $\delta = 4,47$ ppm. Die Methylen- und Methylprotonen des PHEMA-Rückrats ($\text{H}1''$, $\text{H}2'$) verursachen aufgrund der unterschiedlichen Resonanzsignale der mm-, mr-, rm- und rr-Triaden breite Signale in den Bereichen $1,4 < \delta / \text{ppm} < 2,1$ und $0,8 < \delta / \text{ppm} < 1,3$. Die Methylenprotonen in α -Position zu den Esterseitengruppen ($\text{H}3'$) erscheinen als breiter Peak bei $\delta = 3,9$ ppm. Dieser Peak wird zur Umsatzbestimmung durch Vergleich seiner Intensität mit der Intensität der olefinischen HEMA-Protonenpeaks verwendet. Die Methylenprotonen in α -Position zur Hydroxylgruppe ($\text{H}4'$) werden dem breiten Peak bei $\delta = 3,63$ ppm zugeordnet und die Hydroxylprotonen ($\text{H}5'$) erscheinen ebenfalls als breiter Peak bei $\delta = 4,8$ ppm.

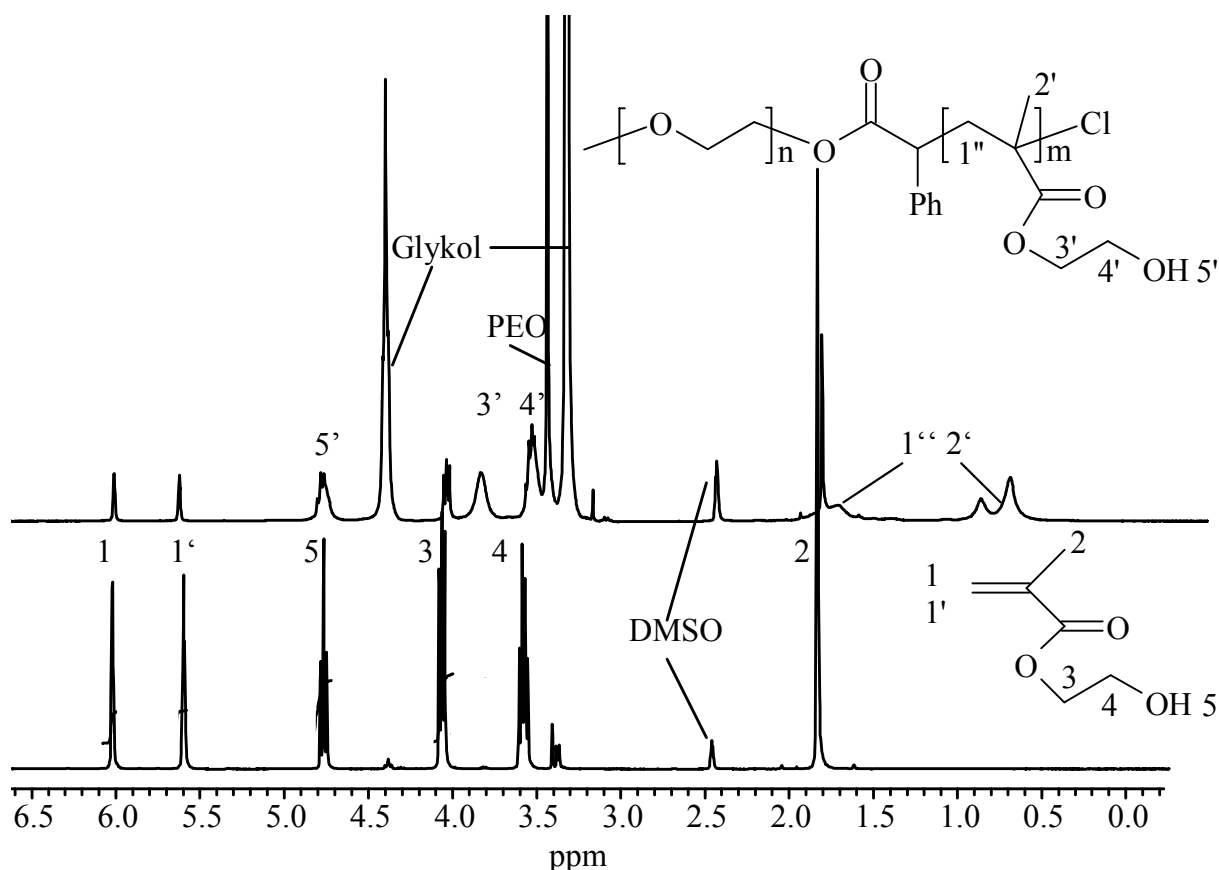


Abb. 38: ^1H -NMR-Spektren von HEMA (unten) und eines Rohpolymerisationsansatzes (Nr. 2, Tab. 28, S. 124) (oben) (DMSO-d_6 , 300 MHz)

Aus dem Rohansatz wird eine weitere Probe für die Bestimmung des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung der erhaltenen Polymeren über GPC entnommen. Danach wird der Reaktionsansatz in einem Wasser/Acetongemisch gelöst und in Membranschläuchen dialysiert. Durch die Dialyse werden der Kupferkatalysator, Glykol und Restmonomeres vom Polymeren getrennt. Unfunktionalisiertes PEO wird durch die Dialyse nicht abgetrennt, wie $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen des Dialysewassers ergeben. Spuren von Polymeren, die in der Mutterlauge gefunden werden, haben nach Vermessung über GPC das gleiche Molekulargewicht wie die aus den entsprechenden Rohansätzen entnommenen. Es wird davon ausgegangen, daß sie über die Verknotungsstellen der Membranschläuche in das Dialysemittel geraten. Der Wasseranteil im Dialysegemisch wird sukzessive erhöht, bis in reinem Wasser dialysiert wird. Proben mit einem hohen PHEMA-Anteil können dabei im Dialyseschlauch ausfallen. Nach beendeter Dialyse wird die wäßrige Polymerlösung gefriergetrocknet. Die erhaltenen Blockcopolymere werden zur Kontrolle noch einmal über GPC vermessen, es wird auch hier keine Fraktionierung durch die Dialyse nachgewiesen.

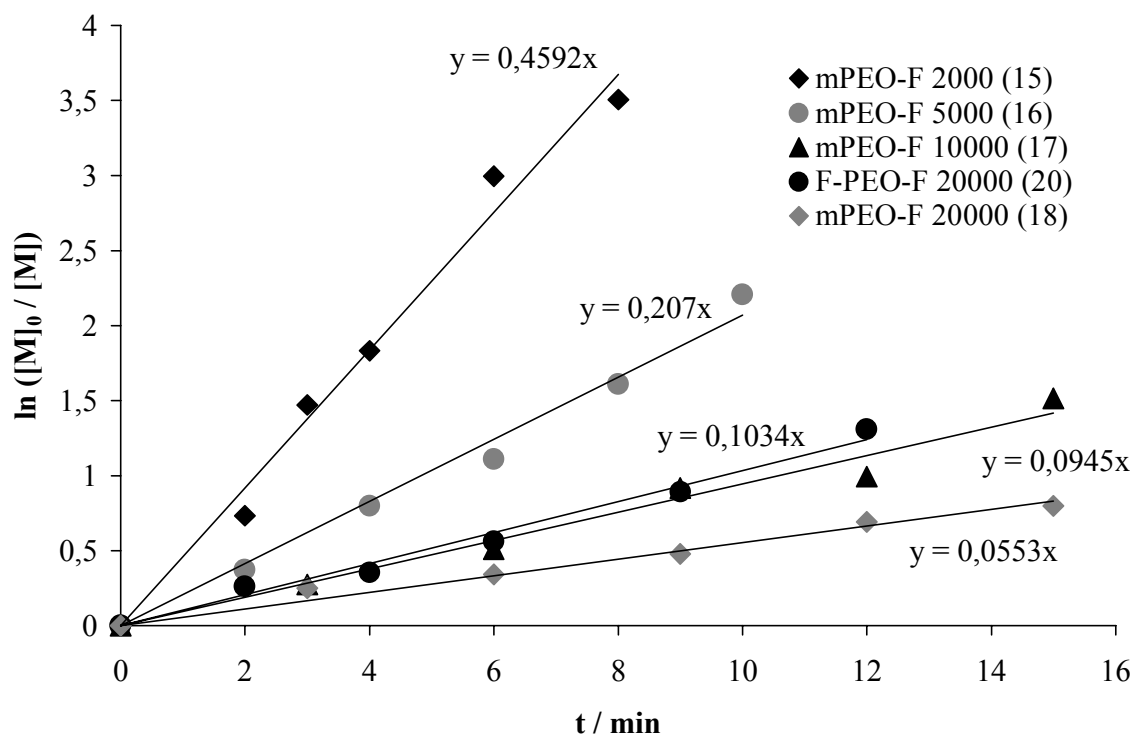


Abb. 39: Auftragung von $\ln ([M]_0 / [M])$ gegen die Zeit t für die Polymerisation von HEMA mit mPEO-F 2000 (15), mPEO-F 5000 (16), mPEO-F 10000 (17), F-PEO-F 20000 (20) und mPEO-F 20000 (18) (50 gew.-%ige glykolische Lösung, HEMA / Initiator / CuCl / bipy = 45 (15), 114 (16), 227 (17), 454 (20), 454 (18) / 1 / 1 / 2, $T = 80\text{ °C}$)

Es werden zeitabhängige Untersuchungen der Polymerisation von HEMA mit den PEO-Makroinitiatoren mPEO-F 2000 (**15**), mPEO-F 5000 (**16**), mPEO-F 10000 (**17**), F-PEO-F 20000 (**20**) und mPEO-F 20000 (**18**) durchgeführt (Tab. 23-27, S. 122ff).

Die Auftragung von $\ln ([M]_0 / [M])$ gegen die Zeit zeigt für alle Initiatoren einen linearen Zusammenhang bis zu hohen Umsätzen (Abb. 39, s. S. 122ff). Die bei der zeitabhängigen Untersuchung der Polymerisation von HEMA mit PEO-Makroinitiatoren ermittelten apparenten Geschwindigkeitskonstanten zeigen ein aufgrund des eingestellten Polymerisationsgrades, d. h. aufgrund der Konzentrationen an initiierenden Endgruppen, erwartetes Verhältnis untereinander (Tab. 9).

Tab. 9 Apparente Geschwindigkeitskonstanten für die Polymerisation von HEMA mit Makroinitiatoren (Initiator / CuBr / bipy = 1 / 1 / 2, T = 80 °C)

| Initiator | P_n | $k_{app} / 10^{-3} s^{-1}$ |
|-----------|-------|----------------------------|
| 15 | 45 | 7,67 |
| 16 | 114 | 3,50 |
| 17 | 227 | 1,67 |
| 20 | 454 | 1,50 |
| 18 | 454 | 1,00 |

Die mit Hilfe von GPC ermittelten Molekulargewichte der PEO-*b*-PHEMA- bzw. PHEMA-*b*-PEO-*b*-PHEMA-Blockcopolymeren steigen linear mit dem Umsatz an, wie repräsentativ für die Initiatoren mPEO-F 10000 (**17**) und F-PEO-F 20000 (**20**) in Abb. 40 dargestellt. Die Ergebnisse für die anderen Polymerisationen sind im Tabellenanhang angefügt.

Die Polymolekularitätsindizes der erhaltenen Polymere weisen Werte zwischen 1,2 und 1,4 auf und steigen mit dem Umsatz langsam an. Dies wird einerseits auf eine langsame Initiierung und andererseits auf im Laufe der Polymerisation auftretende Nebenreaktionen zurückgeführt:

Eine im Vergleich zur Wachstumsgeschwindigkeit langsame Initiierung kann auf die sehr große Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p des HEMA und ein durch die Solvataion des Katalysator verändertes K_{eq}^0 zurückzuführen sein ($k_i^{res} = k_i \cdot K_{eq}^0 \leq k_p^{res} = k_p \cdot K_{eq}$). Eine weitere Erklärung liegt in den experimentellen Schwierigkeiten bei der Handhabung des Makroinitiators: Nach dem Entgasen sind die Makroinitiatoren nicht vollständig im

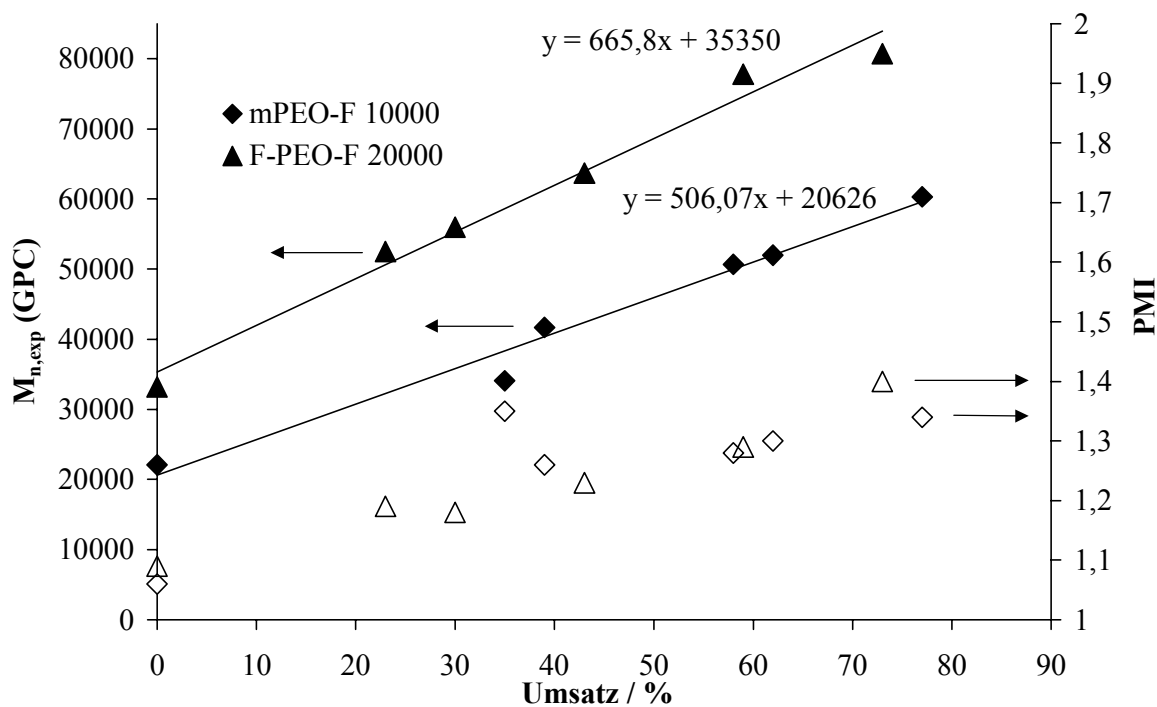


Abb. 40: Auftragung von $\bar{M}_{n,exp}$ (GPC) und PMI (GPC) der Blockcopolymeren aus der Polymerisation von HEMA mit mPEO-F 10000 (**17**) und F-PEO-F 20000 (**20**) gegen den Umsatz (HEMA / Initiator / CuCl / bipy = 227 (**17**), 454 (**20**) / 1 / 1 / 2, T = 80 °C)

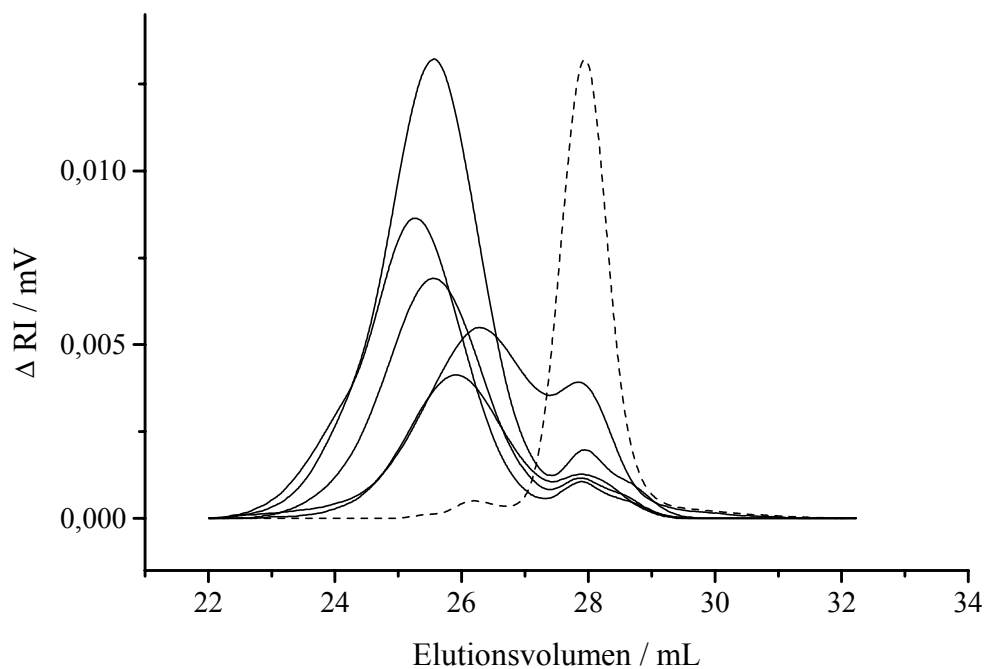


Abb. 41: Gelpermeationschromatogramme der mit mPEO-F 10000 (**17**) erhaltenen Blockcopolymeren (Tab. 25, S. 123, DMAc II mit 2,441 g LiCl / mL, 80 °C, Polystyroleichung)

Reaktionsansatz gelöst, erst bei Zuführung von Wärme (s. o.) gehen die Makroinitiatoren in Lösung. mPEO-F 10000 (**17**) ist augenscheinlich erst nach einer Minute gelöst, F-PEO-F 20000 (**20**) erst nach anderthalb Minuten. Auch in den Gelpermeationschromatogrammen der mit Initiator **17** erhaltenen Blockcopolymeren wird ein Hinweis auf langsame Initiierung gefunden (Abb. 41):

Das Eluogramm des nach 3 min erhaltenen Blockcopolymeren weist eine deutlich bimodale Verteilung auf, dessen niedermolekularer Peak noch von dem mPEO-F 10000 (**17**) Initiator stammt. Bei den Eluogrammen der im weiteren Verlauf der Polymerisation erhaltenen Polymeren wächst der hochmolekulare Peak weiter an, während der Initiatorpeak an Intensität verliert, aber nicht ganz verschwindet. Dieser Restpeak wird durch unfunktionalisiertes PEO hervorgerufen (vgl. Kap. 2.2).

Die Gelpermeationschromatogramme der mit dem bifunktionellen Initiator F-PEO-F 20000 (**20**) erhaltenen Triblockcopolymeren weisen, wie aufgrund der zwei initiierenden Endgruppen erwartet, keine Bimodalität der Peaks bei unvollständiger Funktionalität des Initiators auf (s. Abb. 42, vgl. Kap. 2.2).

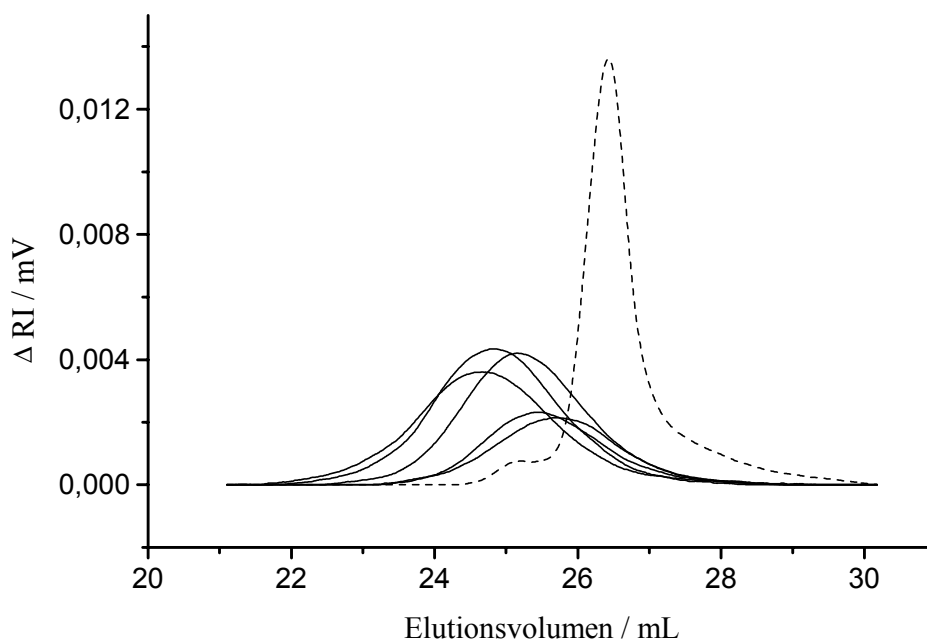


Abb. 42: Gelpermeationschromatogramme der mit F-PEO-F 20000 (**20**) erhaltenen Blockcopolymeren (Tab. 26, S. 123, DMAc II mit 2,441 g LiCl / mL, 80 °C, Polystyroleichung)

Da offensichtlich eine gelpermeationschromatographische Trennung des PEO-Initiators vom entstehenden Polymeren erfolgt und da im niedermolekularen Bereich des Chromatogramms

kein Hinweis auf die Entstehung eines PHEMA-Homopolymeren zu sehen ist, wird davon ausgegangen, daß es sich bei den entstehenden Polymeren um PEO-*b*-PHEMA-Blockcopolymer handelt.

Um die durch experimentelle Schwierigkeiten in Form von ungelöstem Makroinitiator hervorgerufene langsame Initiierung zu beseitigen, wird die Zugabe der Reagenzien variiert (Tab. 28-30, S. 124f): der Makroinitiator wird mit HEMA und Glykol bis zur vollständigen Lösung gerührt und zu diesem Zweck wird das Gemisch auf 40-50 °C erwärmt. Der Katalysator wird dann im Stickstoffgegenstrom zugegeben, der Ansatz wird nochmals entgast und die Polymerisation gestartet. Bei der Polymerisation von HEMA mit mPEO-F 2000 (**15**) und mPEO-F 5000 (**16**) führt dieses Verfahren zur Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit, die k_{app} -Werte werden zu $9,67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($7,67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, s. Tab. 9) für mPEO-F 2000 (**15**) und zu $4,83 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($3,50 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, s. Tab. 9) für mPEO-F 5000 (**16**) bestimmt.

Bei Verwendung von mPEO-F 10000 (**17**) und höhermolekularen Makroinitiatoren kommt es zum vorzeitigen Gelieren des Ansatzes während des Entgasens. Das Gel wird bei 80 °C nur

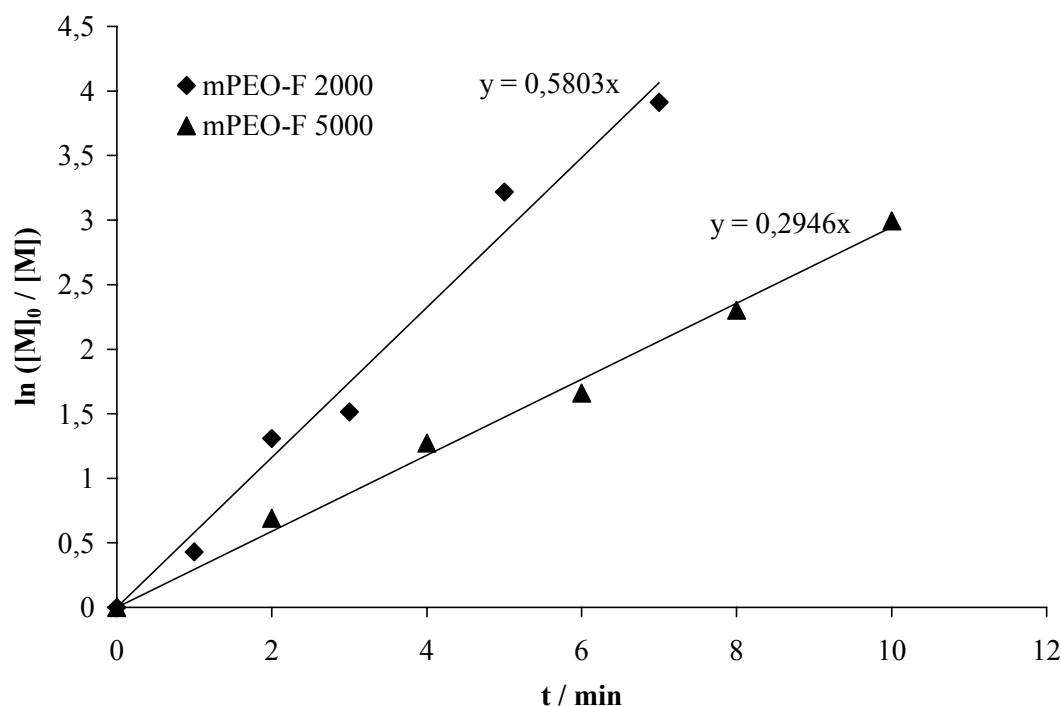


Abb. 43: Auftragung von $\ln ([M]_0 / [M])$ gegen die Zeit t für die Polymerisation von HEMA mit mPEO-F 2000 (**15**) und mPEO-F 5000 (**16**) mit variierter Komponentenzugabe (50 gew.-%ige glykolische Lösung, HEMA / Initiator / CuCl / bipy = 45 (**15**), 114 (**16**) / 1 / 1 / 2, $T = 80 \text{ °C}$)

sehr langsam aufgelöst. In diesem Polymerisationszeitraum wird eine Durchmischung des Ansatzes verhindert. Eine Erklärung wäre die physikalische Vernetzung des PEOs im Ansatz durch die Komplexbildung der Kupfersalze.

Die Untersuchung des durch die ATRP von HEMA mit PEO-Makroinitiatoren erhaltenen PHEMA-Blöcke im Blockcopolymeren gestaltet sich schwierig.

Die mit Hilfe von GPC (DMAc mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung) bestimmten Molekulargewichte der Blockcopolymeren sind wahrscheinlich höher als die tatsächlich vorliegenden. Für ein PHEMA-Homopolymeres wurde in der Literatur der Fehler bei der Molekulargewichtsbestimmung über GPC (DMF, Polystyroleichung) auf einen Faktor 2 abgeschätzt⁹⁵). Bei den hier diskutierten Blockcopolymeren muß zusätzlich die Anwesenheit des LiCl-Zusatzes im Eluenten und die des PEO-Blocks im Polymeren berücksichtigt werden. Es ist unter den gegebenen Umständen nur eine relative Aussage durch Vergleich der mit Hilfe von GPC ermittelten Molekulargewichte untereinander zulässig.

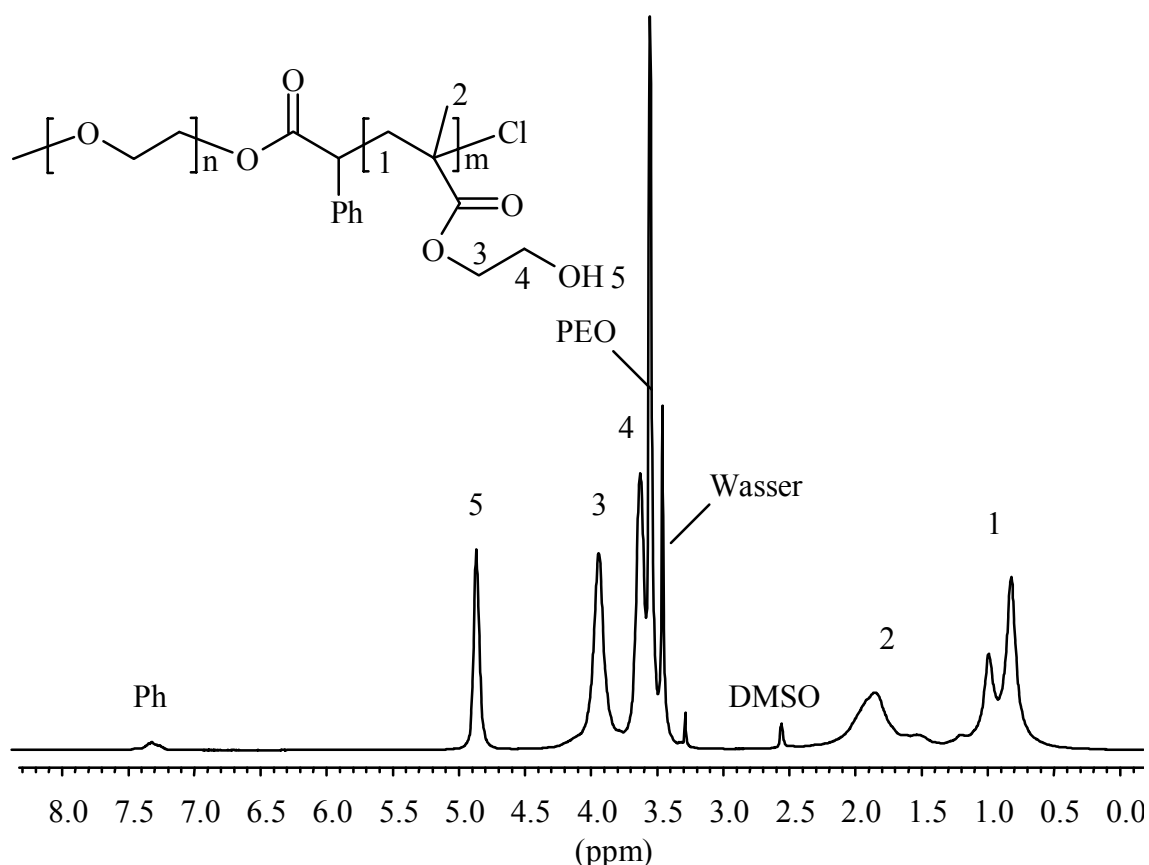
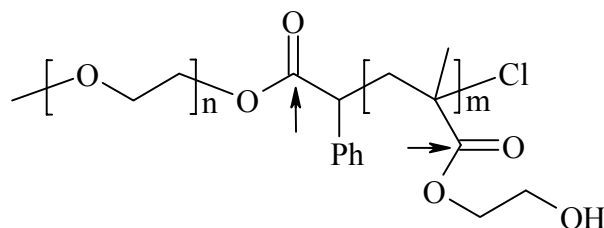


Abb. 44: ¹H-NMR-Spektrum eines PEO-*b*-PHEMA-Blockcopolymeren nach 100 h Trocknung im HV (Nr. 3, Tab. 26, S. 124, DMSO-d₆, 300 MHz)

Eine Bestimmung des Molekulargewichtes des PHEMA-Blocks mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ist nicht möglich, da die nicht basisliniengetrennten Peaks der PEO-Protonen und der Methylenprotonen in α -Position zur Hydroxylgruppe des PHEMA sich noch zusätzlich mit einem Wasserpeak überschneiden (Abb. 44). Das Wasser wird durch die Dialyse in das Polymere eingebracht und ist durch Trocknung im HV über mehr als 100 h nicht zu entfernen. Auch der Versuch, das Polymere in DMSO-d_6 zu lösen und die hochviskose Lösung mit Hilfe von Molsieb zu trocknen, führt nicht zum Erfolg. Die Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mehrerer am HV getrockneter Polymerproben führt zu Werten für das Molekulargewicht der PHEMA-Blöcke, die höher als die theoretisch berechneten sind und zusätzlich sehr stark streuen (Tab. 23 u. 26, S. 122 u. 124). Da die kinetischen Daten und die Entwicklung des über GPC bestimmten Molekulargewichtes keine Hinweise auf Unregelmäßigkeiten während der Polymerisation geben, die eine solche Schwankung der Werte rechtfertigen würde, wird davon ausgegangen, daß die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie als Methode zur Bestimmung der Copolymerzusammensetzung ungeeignet ist. Eine Extraktion des Blockcopolymeren mit verschiedenen Lösungsmitteln (vgl. Kap. 2.2) gestaltet sich ebenfalls schwierig. Methylenchlorid ist das einzige Lösungsmittel, in dem PEO löslich und PHEMA nahezu unlöslich ist. Der PHEMA-Block im Blockcopolymeren quillt stark auf, so daß eine Trennung der PEO-Lösung vom Blockcopolymeren durch Filtration unmöglich wird. Alternativ wird die Suspension in einen Scheidetrichter überführt und die untenstehende annähernd klare Lösung von dem sich oben absetzenden gequollenen Blockcopolymeren abgetrennt. Das Blockcopolymeren wird mehrmals mit Methylenchlorid versetzt und die unten sich absetzende Lösung abgetrennt. Die gequollenen Anteile werden isoliert und getrocknet. Die vereinigten Methylenchloridlösungen werden eingeengt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Da die kolloid verteilten Blockcopolymeren sich nicht komplett abtrennen lassen, wird zwar eine Anreicherung von unfunktionalisiertem PEO in der Methylenchloridphase erreicht aber keine saubere Trennung (s. S. 132).

Eine Spaltung der Blockcopolymeren ist ebenfalls problematisch, da zusätzlich zu der die beiden Blöcke verbindenden Esterfunktion noch die Estergruppen in der Seitenkette des HEMA vorliegen. Es werden Versuche zur Spaltung eines PEO-*b*-PHEMA-Blockcopolymeren in Glykol als Lösungsmittel in der Gegenwart von Natriumglykolat bei 100 °C und mehreren Stunden Reaktionszeit durchgeführt. Die behandelten Polymere werden danach dem oben beschriebenen Methylenchloridextraktionsverfahren unterworfen, aber schon beim Rühren des Polymeren wird eine Quellung sichtbar, die nur durch im Blockcopolymeren enthaltenes PEO hervorgerufen werden kann. Es ist möglich, daß die für

die Spaltung entscheidende Esterbindung sterisch durch den Phenylrest abgeschildert wird und die Wahrscheinlichkeit einer Spaltung dadurch noch weiter abnimmt.



Die Existenz von PEO-*b*-PHEMA- bzw. PHEMA-*b*-PEO-*b*-PHEMA-Blockcopolymeren wird demnach also nur indirekt durch die Gelpermeationschromatographie bewiesen (s. o.).

Bei der Polymerisation von Styrol mit PEO-Makroinitiatoren wird ein großer Einfluß des PEO-Restes auf den Verlauf der Polymerisation beobachtet. Bei der Polymerisation von HEMA ist dies bislang nicht der Fall. Um den Einfluß des PEO-Restes auf die Polymerisation systematisch zu untersuchen, werden der Modellinitiator **1** und alle monofunktionellen PEO-

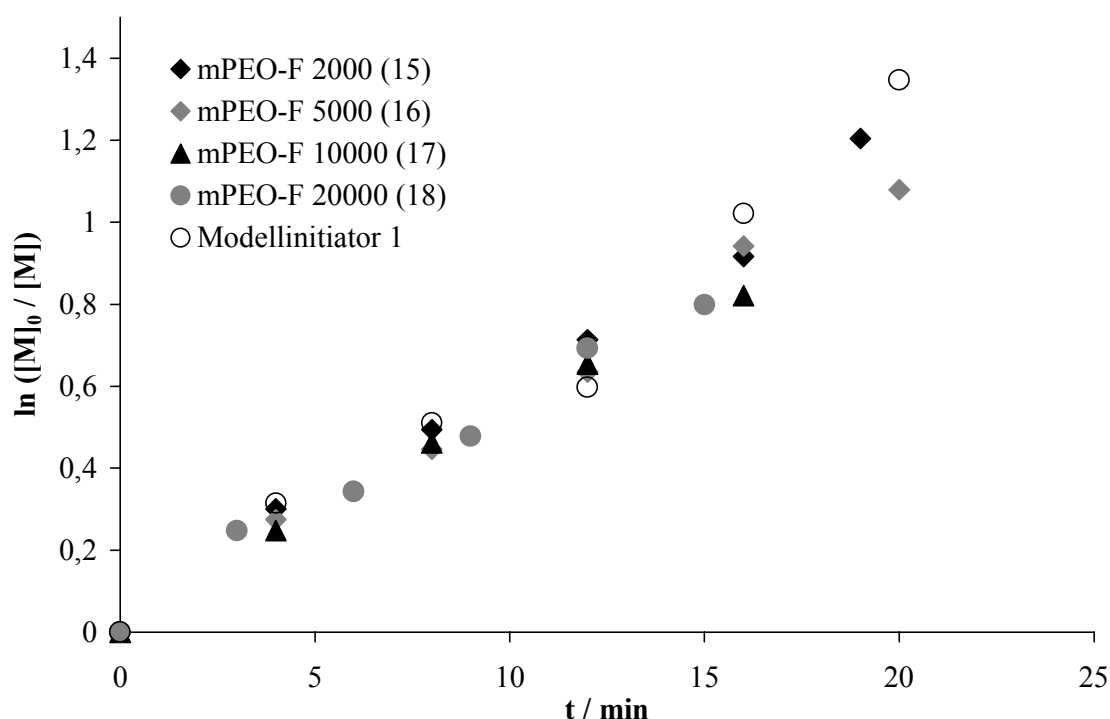


Abb. 45: Auftragung von $\ln([M]_0/[M])$ gegen die Zeit t für die Polymerisation von HEMA mit Modellinitiator **1**, mPEO-F 2000 (**15**), mPEO-F 5000 (**16**), mPEO-F 10000 (**17**) und mPEO-F 20000 (**18**) (50 gew.-%ige glykolische Lösung, HEMA / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, $T = 80\text{ °C}$)

Makroinitiatoren für die Polymerisation von HEMA mit dem gleichen Zielmolekulargewicht eingesetzt, so daß sich die Ansätze nur durch ihren PEO-Gehalt unterscheiden.

Die Auftragung von $\ln ([M]_0 / [M])$ gegen die Zeit zeigt bei allen Ansätzen einen linearen Zusammenhang (Abb. 45, Tab. 31-35, S. 126ff).

Die apparenten Geschwindigkeitskonstanten für die Polymerisation von HEMA mit den verschiedenen Initiatoren sind in Tab. 10 zusammengefaßt. Die Werte liegen alle in derselben Größenordnung. Mit zunehmender Anzahl der EO-Wiederholungseinheiten im Ansatz wird eine geringe Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet. Die Polymerisation mit dem Modellinitiator, deren k_{app} -Wert mit $1,06 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ am größten ist, zeigt, daß der PEO-Rest keinen entscheidenden Einfluß auf die Solvation des Katalysators hat und daß die PEO-Komponente den Ansatz offensichtlich nur verdünnt.

Tab. 10 Apparente Geschwindigkeitskonstanten für die Polymerisation von HEMA in Abhängigkeit vom PEO-Rest (HEMA / Initiator / CuBr / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, T = 80 °C)

| Initiator | \overline{P}_n (Initiator) | $k_{app} / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ |
|-----------|------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 0 | 1,06 |
| 15 | 45 | 1,02 |
| 16 | 114 | 0,93 |
| 17 | 227 | 0,89 |
| 18 | 454 | 0,92 |

Fazit: Die Polymerisation von HEMA mit PEO-Makroinitiatoren macht PEO-*b*-PHEMA- und PHEMA-*b*-PEO-*b*-PHEMA-Blockcopolymere zugänglich, deren über GPC ermittelte Molekulargewichte linear mit dem Umsatz ansteigen und deren Polymolekularitätsindices bei Werten um 1,3 liegen. Die sehr hohe Polymerisationsgeschwindigkeit von HEMA wird auf einen hohen Wert für k_p und auf die Verschiebung von K_{eq} aufgrund der Solvation des Katalysators durch die polaren Komponenten zurückgeführt (s. S. 73). Die Initiierungsreaktion mit den Makroinitiatoren ist im Vergleich zur Wachstumsreaktion langsamer. Der Einfluß des PEO-Restes auf die Polymerisation beschränkt sich auf einen Verdünnungseffekt. Die Darstellung von PEO-*b*-PHEMA- und PHEMA-*b*-PEO-*b*-PHEMA-Blockcopolymeren im Sinne der Aufgabenstellung ist gelungen.

2.4 Untersuchungen der Oberflächenmorphologie von PEO-*b*-PS-Blockcopolymerfilmen mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Untersuchung der Oberflächenmorphologie von Blockcopolymeren ist von akademischem und praktischem Interesse für die biomedizinische Forschung und ihre Anwendungen wie z. B. die Antikoagulationsausrüstung¹⁰¹⁾ von Implantatoberflächen oder Zellteilung¹⁰²⁾ und -ansiedlung an Oberflächen.

Die Morphologie von Blockcopolymeren im Feststoff in Abhängigkeit von den Blocklängen und damit den Volumenanteilen der Komponenten ist schematisch in Abb. 46 dargestellt.

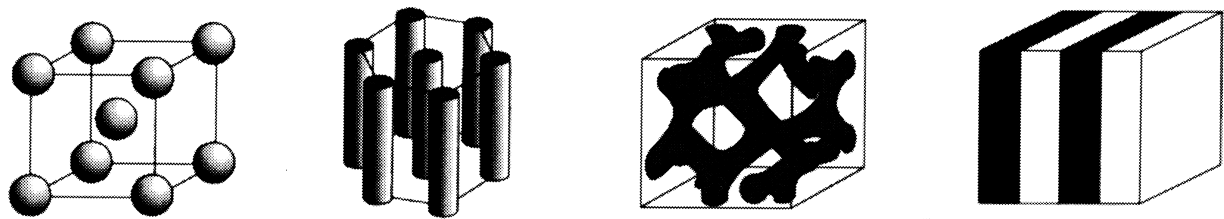


Abb. 46: Schematische Darstellung der Morphologie von Blockcopolymeren mit zunehmendem Anteil der schwarzen Komponente (Sphären (kubisch), Zylinder (hexagonal), gyroide Strukturen (kubisch), Lamellen (kubisch))

Generell unterscheiden sich die Strukturen und Morphologien der Blockcopolymeren in der Nähe zu einer Grenzfläche, z. B. zur Oberfläche (Luft) oder zum Träger (Silizium), von der in „bulk“¹⁰³⁾. So wurde bei der Untersuchung der Oberfläche eines Polystyrol-*b*-Polyisopren-Blockcopolymeren ausschließlich Polyisopren an der Grenzfläche mit Luft gefunden¹⁰⁴⁾, während sich bei PS-*b*-PMMA-Blockcopolymeren vorzugsweise das Polystyrol an der Grenzfläche zur Luft befindet¹⁰⁵⁾. Dafür verantwortlich sind die freie Oberflächenenergie¹⁰⁴⁾ der Komponenten und die Wechselwirkungen mit dem Grenzflächenmedium oder dem Träger¹⁰⁶⁾. Die Tatsache, daß die PEO-Komponente in den hier untersuchten Blockcopolymeren teilkristallin ist, während die PS- oder PHEMA-Komponenten amorph vorliegen, sollte ebenfalls einen Effekt auf die Morphologie der Oberflächen haben.

Phase Imaging ist eine Methode, die empfindlich auf die mechanischen Eigenschaften verschiedener Bereiche einer Oberfläche reagiert (vgl. Kap. 1.5.2.1). Es können die Unterschiede in der Steifigkeit oder den Dämpfungseigenschaften chemisch verschiedener Komponenten aufgelöst werden und auch die einer chemisch einheitlichen Probe, in der kristalline und amorphe Bereiche koexistieren⁶⁶⁾.

Aus diesem Grund wird ein Phasenbild von hydroxyfunktionellem mPEO 10000 erstellt. Die Probenpräparation erfolgt durch das langsame Abdampfen einer ca. 5 %igen Lösung von mPEO 10000 in Methylenchlorid auf einem polierten Siliziumträger. Der erhaltene Film wird auf dem Träger im HV getempert, um Reste des Lösungsmittels abzuziehen und um eine Oberflächenrauigkeit von < 10 nm zu erreichen, die Voraussetzung für ein Phasenbild ist. Abb. 47 zeigt das Topographie- und das Phasenbild (0-1 μm). Im Phasenbild (rechts) sind ca. 50 nm breite lamellare Strukturen der PEO-Sphärolithe klar zu erkennen, im Topographiebild (links) dagegen nur schemenhaft. PEO verursacht aufgrund seiner Teilkristallinität also auch in Abwesenheit einer anderen Komponente einen Phasenkontrast.

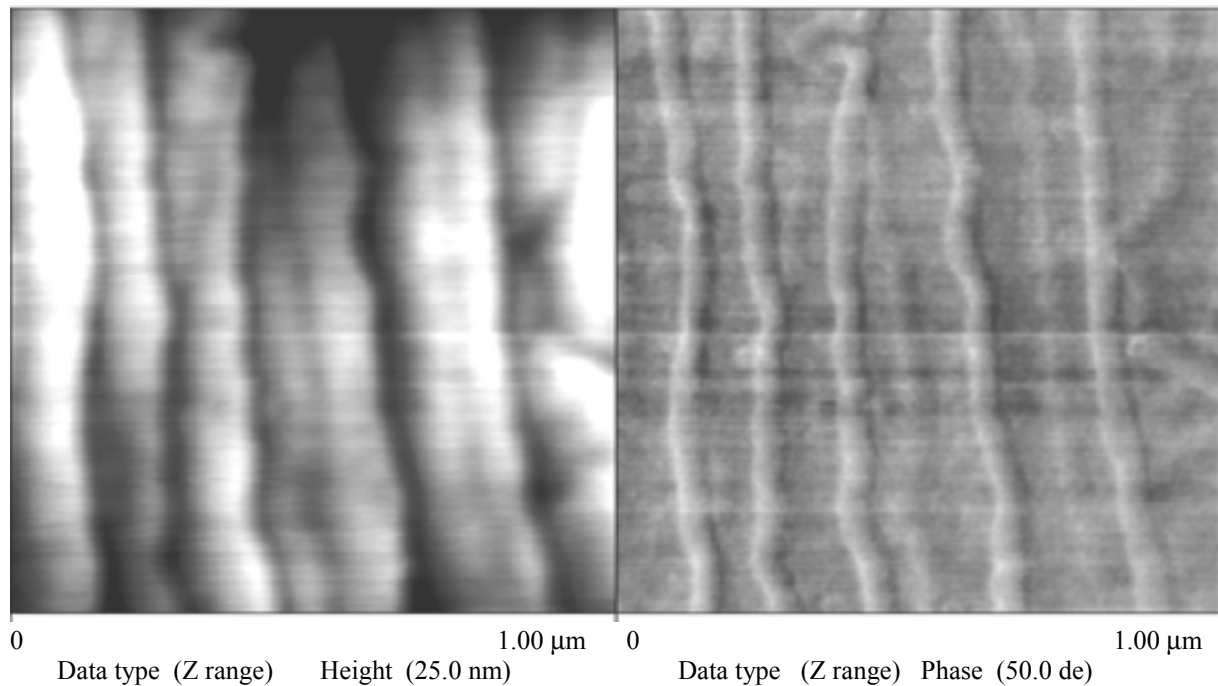


Abb. 47: Topographie- (links) und Phasenbild (rechts) von mPEO 10000 (Präparationsvariante 1, 0-1 μm , Topographie: Z range)

Die Präparation der PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren erfolgt analog zu der des PEO-Homopolymeren. Es werden mit aqua dest. und Cyclohexan extrahierte Polymerproben verwendet. Die Volumenbrüche der Komponenten werden über die mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelte Zusammensetzung der Blockcopolymeren unter Berücksichtigung ihrer Dichte ($\rho(\text{PEO}) = 1,13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (teilkristallin), $\rho(\text{PS}) = 1,05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (amorph), $\rho(\text{PHEMA}) = 1,15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (amorph) bestimmt. Die Genauigkeit der Methode ist in Kap. 2.2 diskutiert.

Die Oberfläche eines PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren sollte bei Koexistenz beider Komponenten mechanisch unterschiedliche Bereiche aufweisen, die mit Hilfe von Phase Imaging detektierbar sind. Tatsächlich werden bei Blockcopolymeren mit einem hohen PEO-Anteil keine Hinweise auf die Anwesenheit von Polystyrol an der Oberfläche gefunden.

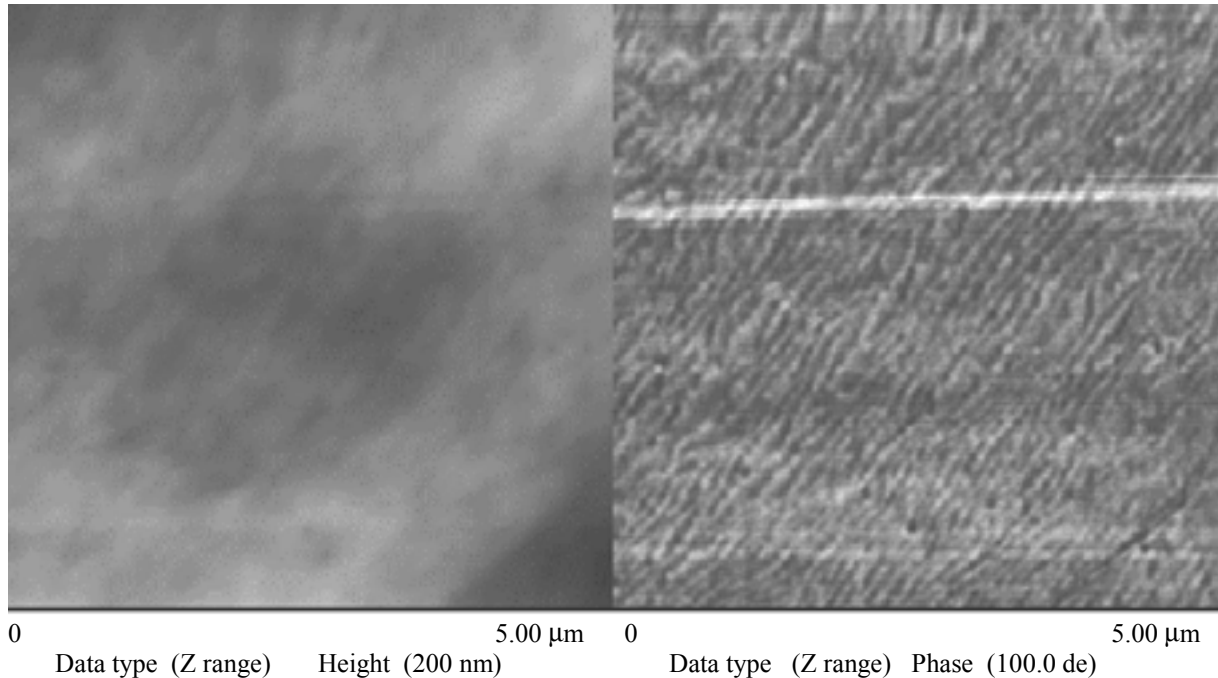


Abb. 48: Topographie- (links) und Phasenbild (rechts) eines PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren ($X_{V(\text{PEO})} = 0,90$, $X_{V(\text{PS})} = 0,10$, Nr. 1, Tab. 16, Präparationsvariante 1, 0-5 μm)

In Abb. 48 ist die Oberfläche eines PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren mit einem Volumenanteil an PEO von $X_{V(\text{PEO})} = 0,90$ abgebildet. In dem Fall, daß die Oberflächenmorphologie der im Feststoff entspricht, würden hier PS-Sphären in einer PEO-Matrix erwartet. Im Topographiebild ist nichts zu erkennen, im Phasenbild (0-5 μm) sind die für PEO typischen Lamellen mit einer Dicke von 50-60 nm zu sehen. Dieses Ergebnis ist insofern erstaunlich, als eine Orientierung des hydrophoben Polystyrolblocks an der Grenzfläche zur hydrophoben Luft erwartet wird. Tatsächlich scheint das Blockcopolymer durch vollständige Orientierung des im Vergleich zu Polystyrol hydrophilen PEOs an der Oberfläche seine niedrigste Oberflächenenergie anzustreben. In der Literatur wurde die Adhäsion von PEO an hydrophobe Oberflächen und an Wasser/Luft-Grenzflächen beobachtet^{82b),107)}. Dieses Phänomen wurde mit dem amphiphilen Charakter der Ethylenoxid-Wiederholungseinheit erklärt. Obwohl PEO in Wasser oder anderen polaren Lösungsmitteln löslich ist, können sich die hydrophoben Methylengruppen an gleichartigen Grenzflächen orientieren. Dies scheint hier der Fall zu sein.

Daraufhin wird die Probenpräparation variiert. Durch langsames Abdampfen einer Blockcopolymerlösung in einem flachen Glaskolben wird ein Film erhalten, der im HV getrocknet wird. Die Luftseite des Films weist eine große Rauigkeit auf, die die Aufnahme von Phasenbildern verhindert. Die Glasseite dagegen zeigt einen Phasenkontrast (Abb. 49).

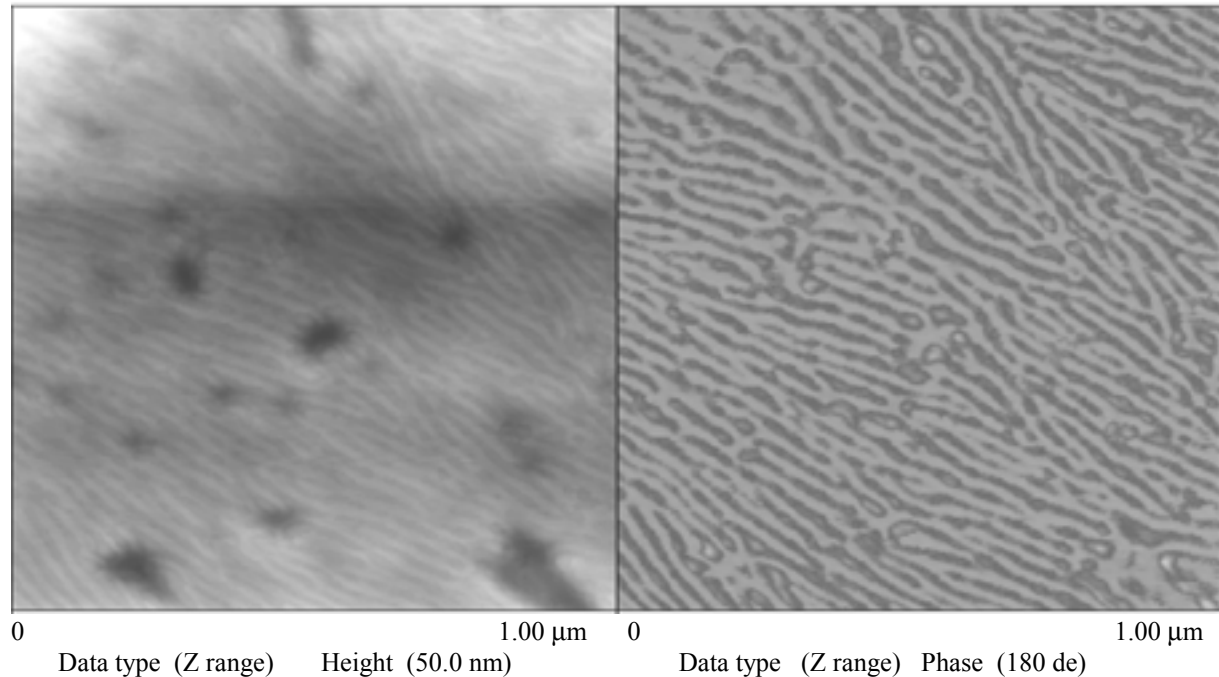


Abb. 49: Topographie- (links) und Phasenbild (rechts) eines PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren (Glasseite, $X_{V(\text{PEO})} = 0,85$, $X_{V(\text{PS})} = 0,15$, Nr. 5, Tab. 16, Präparationsvariante 2, 0-1 μm)

In dem Topographiebild sind neben der Andeutung von Lamellen auch Unregelmäßigkeiten wie Löcher in der Oberfläche zu erkennen, die auf Trocknungsprozesse zurückgeführt werden⁶⁶⁾. Im Phasenbild (0-1 μm) sind diese topographischen Löcher nicht zu sehen. Statt dessen werden Lamellen beobachtet, die einen deutlich geringeren Durchmesser von ca. 30 nm im Vergleich zu den reinen PEO-Lamellen mit einem Durchmesser von 50-60 nm aufweisen (s. Abb. 47 und 48). Zusätzlich werden kugelförmige Domänen von 20-30 nm Durchmesser beobachtet, die entweder von Fehlstellen der Lamellen oder von phasensepariertem Polystyrol herrühren können. Für das Auftreten von Polystyrol-domänen spricht, daß die PEO-Lamellen einen Durchmesser von 30 nm aufweisen, zu dem sie durch die Anwesenheit der Polystyrol-domänen gezwungen sein könnten.

Andererseits ist das Auftreten von hydrophobem Polystyrol an der hydrophilen Glasseite unerwartet. Eine mögliche Erklärung wäre, daß die Probe sich aufgrund eines zu schnellen Abdampfens des Lösungsmittels nicht in ihrem thermodynamisch günstigsten Zustand befindet. Ähnliches wurde in der Literatur für PS-*b*-PMMA-Blockcopolymeren beobachtet, die

durch das Abdampfen des Lösungsmittels unorientierte Domänen bildeten, die sich erst durch das Tempern der Probe in lamellare Schichten ausrichteten¹⁰⁵⁾. Das Tempern der Filme kann demnach einen Einfluß auf die Morphologie der Proben haben.

Die Oberflächenmorphologie eines PEO-*b*-PS-Blockcopolymerfilms mit einem PEO-Anteil von $X_{V(\text{PEO})} = 0,52$ weist nach Tempern im HV eine ungeordnete Struktur auf (Abb. 50). Das Topographiebild ist schlecht aufgelöst. Im Phasenbild sind deutlich helle Domänen in einer dunklen Matrix zu erkennen. Der PS-Anteil im Blockcopolymeren ist jetzt so groß, daß sich keine PEO-Lamellen ausbilden. Aufgrund der Zusammensetzung des Blockcopolymeren würden für die Feststoffmorphologie lamellare Schichten beider Komponenten erwartet. Tatsächlich werden helle Domänen mit ca. 30 nm Durchmesser an der Oberfläche beobachtet, die sich senkrecht zur Oberfläche in der Matrix in gyroide Strukturen zu verbreitern scheinen.

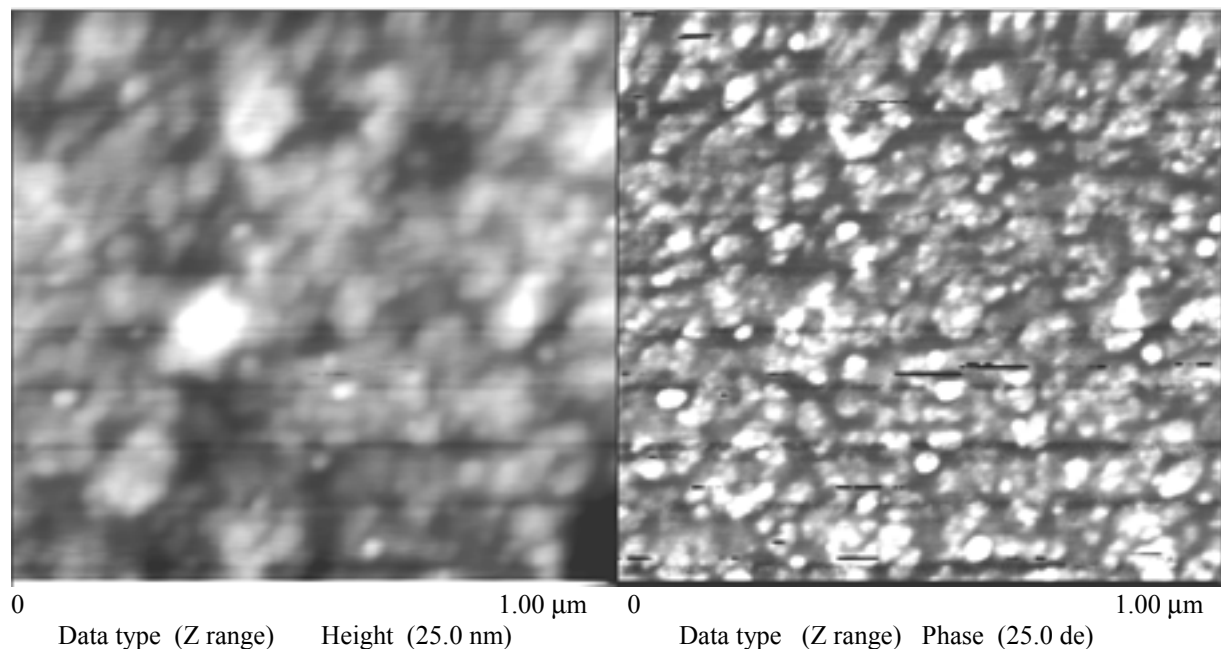


Abb. 50: Topographie- (links) und Phasenbild (rechts) eines PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren ($X_{V(\text{PEO})} = 0,52$, $X_{V(\text{PS})} = 0,48$, Nr. 9, Tab. 16, Präparationsvariante 3, 0-1 µm)

Eine Erklärung ist eine Packungsinkompatibilität des teilkristallinen PEOs mit dem amorphen PS bei der Bildung der Morphologie, die zu einer senkrechten Ausrichtung der Blöcke zur Oberfläche führen kann, wie in der Literatur für ein hydriertes Polybutadien-*b*-Polyethylenoxid-Blockcopolymeres gefunden wurde¹⁰⁸⁾.

Eine weitere Erklärung ist, daß die Methode zur Bestimmung des Volumenbruchs mit einem Fehler behaftet ist und daß das Blockcopolymer eine Zusammensetzung hat, für die eine gyroide Struktur zu erwarten ist.

PEO-*b*-PS-Blockcopolymerfilmen mit geringem PEO-Gehalt ($X_{V(\text{PEO})} = 0,29$) sind spröde und hart. Während des Temperns dieser vormals glatten Filme scheint der PEO-Anteil an einigen Stellen aus dem Film an die Oberfläche auszutreten und bildet beim Abkühlen Kristalle auf der Oberfläche. Deshalb wird ein neuer Film auf Cellophanfolie gegossen, nach dem Abdampfen des Lösungsmittels von der Folie gelöst und im HV sorgfältig getrocknet. Im Topographiebild der an Luft grenzenden Oberfläche sind andeutungsweise kugelförmige bzw. zylindrische Strukturen erkennbar (Abb. 51). Diese Strukturen sind im Phasenbild sehr deutlich zu erkennen. Aufgrund der Polymerzusammensetzung wird von einer dunklen Polystyrolmatrix ausgegangen, in der sich helle PEO-Kugeln oder PEO-Zylinder größtenteils

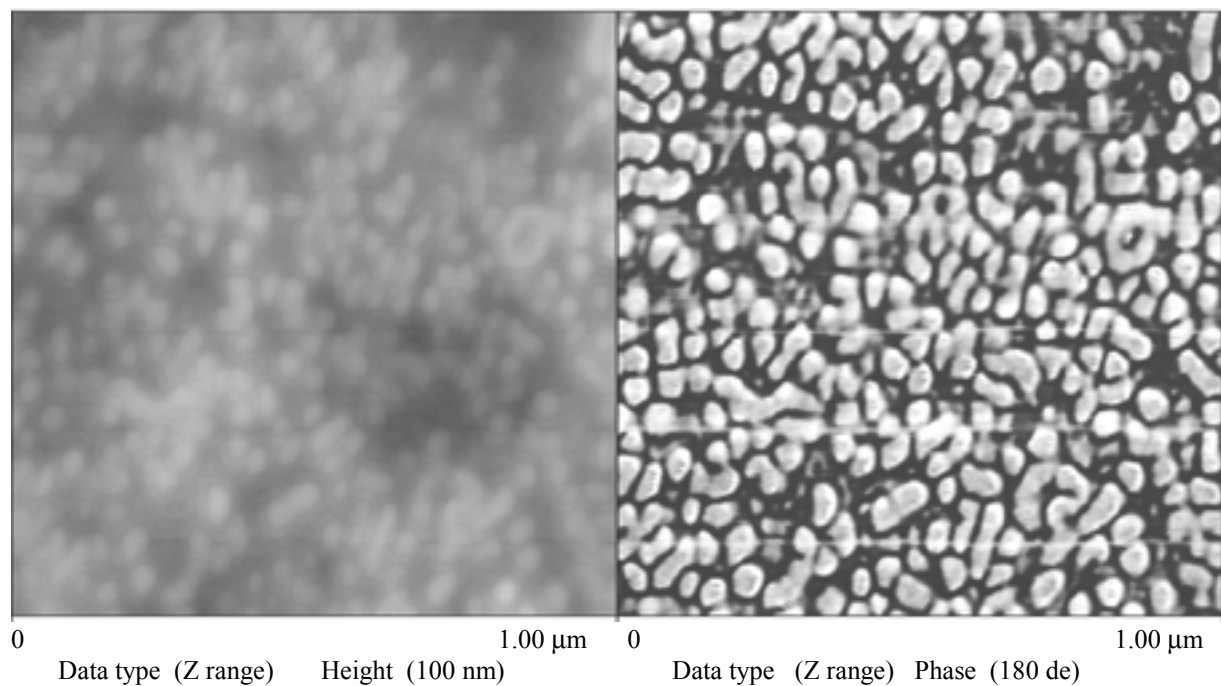


Abb. 51: Topographie- (links) und Phasenbild (rechts) eines PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren ($X_{V(\text{PEO})} = 0,29$, $X_{V(\text{PS})} = 0,71$, Nr. 11, Tab. 16, Präparationsvariante 4, 0-1 µm)

senkrecht und teils parallel zur Oberfläche („Würmchen“) mit einem Durchmesser von ca. 30 nm befinden.

Bei mehrmaligem Vermessen der Probe wird ein Aufweichen der Probenoberfläche beobachtet, das auf Adsorption von Wasser und nachfolgende Quellung der amorphen

Bereiche des PEO zurückgeführt wird. Abb. 52 zeigt die AFM-Bilder (0-1 μm) nach 30 min an der Luft. Es sind im Phasenbild nur noch verschwommen breite hellere Bereiche mit einem Durchmesser von 100-150 nm zu erkennen. Ähnliches wird auch für Proben anderer Zusammensetzung beobachtet.

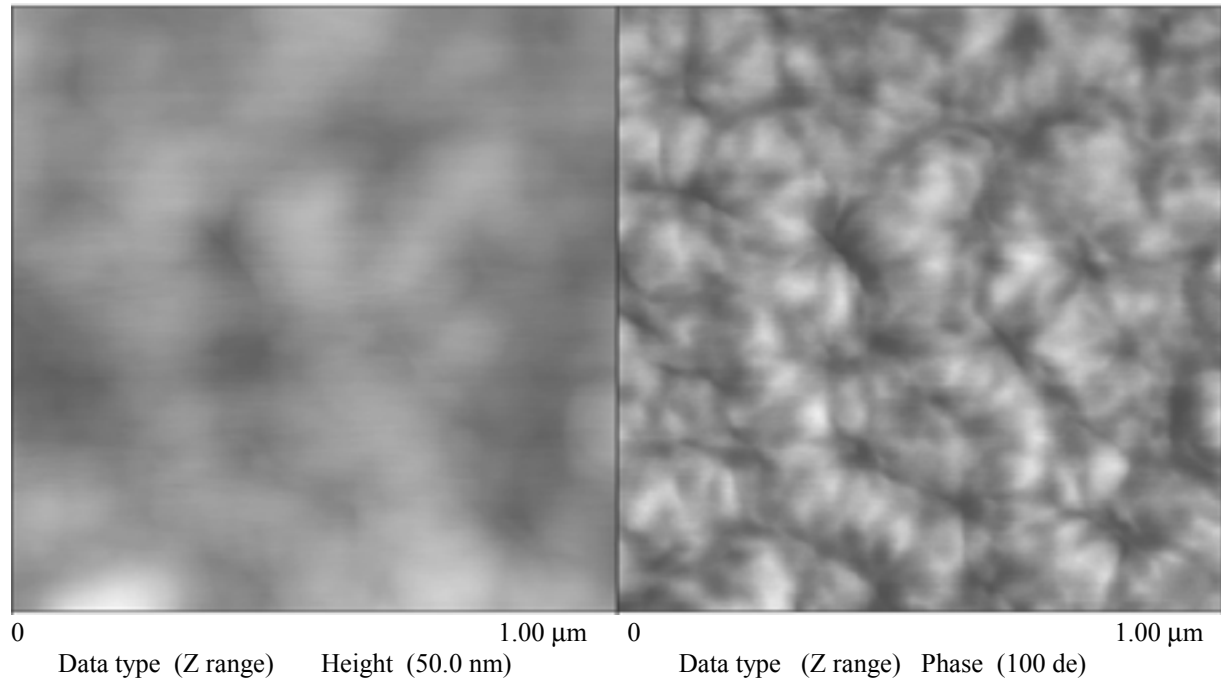


Abb. 52: Topographie-(links) und Phasenbild (rechts) des PEO-*b*-PS Blockcopolymeren aus Abb. 51 ($X_{V(\text{PEO})} = 0,29$, $X_{V(\text{PS})} = 0,71$, Nr. 11, Tab. 16, Präparationsvariante 4, 0-1 μm) nach 30 min an der Luft

Chemical Force Microscopy ist eine weitere Methode zur Auflösung chemisch und damit mechanisch verschiedener Bereiche einer Polymeroberfläche (vgl. Kap. 1.5.2.2). Chemical Force Microscopy wird mit funktionalisierten AFM-Spitzen durchgeführt. Die Spitzen werden mit einer ca. 30 nm dicken Goldschicht versehen und mit funktionellen Mercaptanen, wie z. B. 11-Mercaptoundekanol funktionalisiert. Die Funktionalisierung wird mit Hilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) nachgewiesen (Tab. 11).

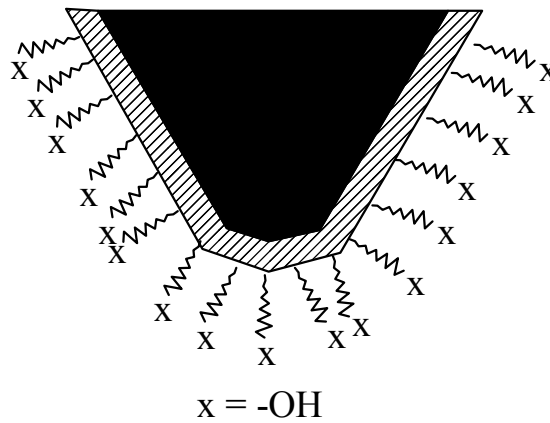


Abb. 53: Schematische Darstellung einer funktionalisierten AFM-Spitze

Tab. 11 Mit Hilfe von XPS ermittelte Zusammensetzung der Oberfläche einer mit Gold beschichteten und mit 11-Mercaptoundekanol umgesetzten AFM-Spitze

| Element | Zusammensetzung in Atom-% |
|---------|---------------------------|
| Au | 29,5 |
| S | 2,7 |
| C | 59,8 |
| O | 8,0 |

Die Zusammensetzung weist einen höheren Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt auf als aufgrund der Menge des gefundenen Schwefels erwartet. Dies wird auf eine in geringem Maße stattfindende Oxidation des Goldes (Sauerstoff) und auf die Anwesenheit von geringfügigen Verunreinigungen zurückgeführt. Generell kann von einer gelungenen Funktionalisierung der AFM-Spitze ausgegangen werden.

Die funktionalisierte Spitze wird für die Untersuchung einer PEO-*b*-PS-Blockcopolymerprobe mit einem PEO-Gehalt von $X_{V(\text{PEO})} = 0,52$ im Tapping Mode verwendet, deren Oberfläche bei der Vermessung mit AFM ohne funktionalisierte Spitze keinen zufriedenstellenden Kontrast in Topographie- oder Phasenbild aufweist (Abb. 54). Dagegen weisen das mit der funktionalisierte Spitze erhaltene Topographie- und Phasenbild Strukturen auf (Abb. 55). Es werden diffuse gyroide bis lamellare Strukturen mit einem Durchmesser von ca. 50-60 nm beobachtet. Aufgrund der scharf aufgelösten Aufnahmen, die mit diesem Blockcopolymeren erhalten werden (Abb. 50), wird davon ausgegangen, daß die Oberfläche dieser Probe durch Exposition an der Luft angequollen ist, weshalb hier größere und diffusere Domänen beobachtet werden. Die Verwendung funktionalisierter Spitzen ermöglicht – wie hier gezeigt – eine Erhöhung der Auflösung in Topographie- und Phasenbild auch angequollener Probenoberflächen.

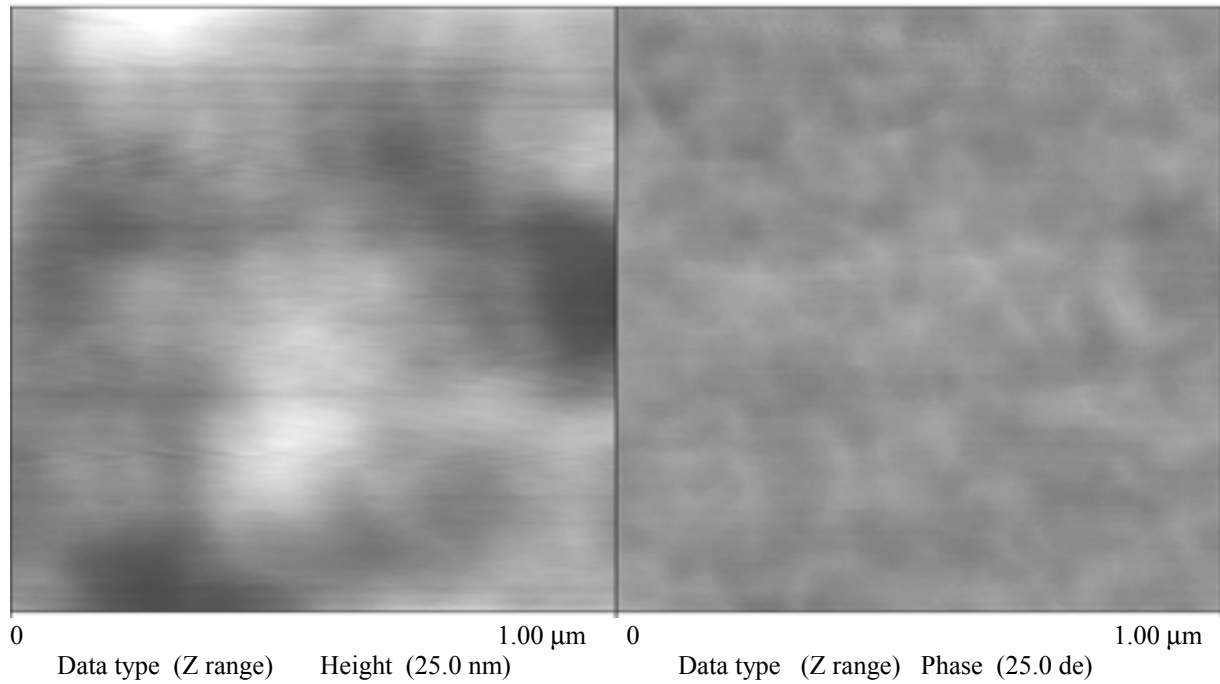


Abb. 54: Topographie-(links) und Phasenbild (rechts) eines PEO-*b*-PS Blockcopolymeren ($X_{V(\text{PEO})} = 0,52$, $X_{V(\text{PS})} = 0,48$, Nr. 9, Tab. 16, Präparationsvariante 1, 0-1 μm) ohne funktionalisierte Spitze

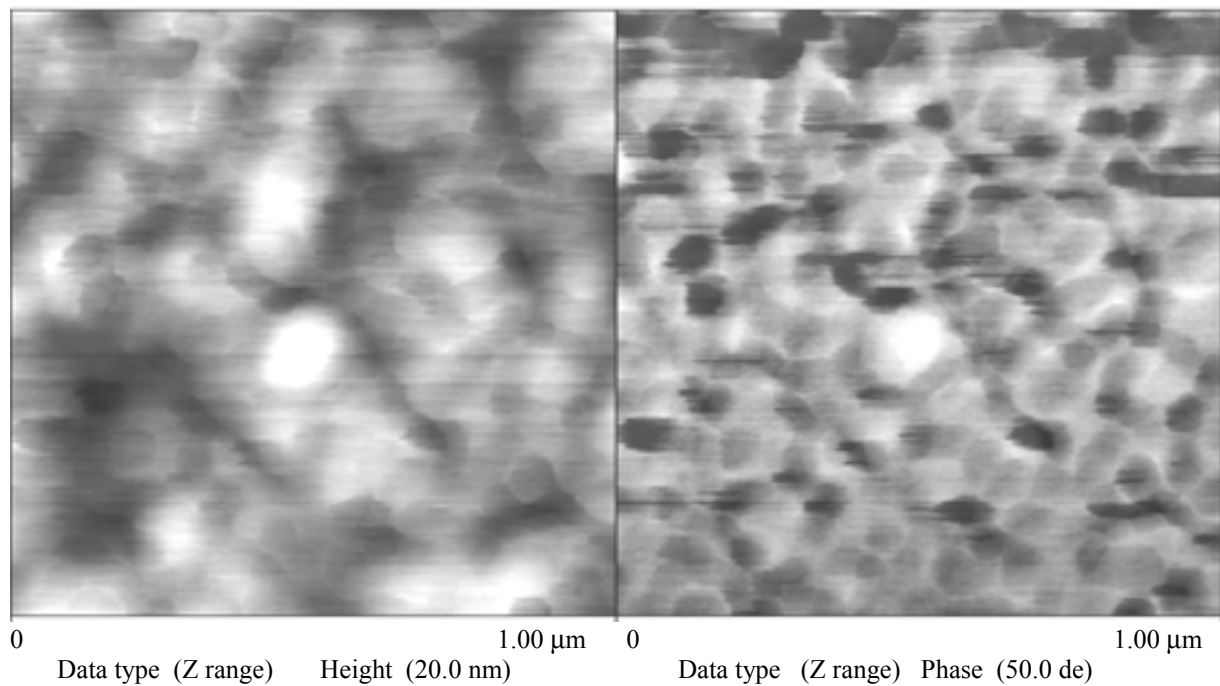


Abb. 55: Topographie- (links) und Phasenbild (rechts) eines PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren ($X_{V(\text{PEO})} = 0,52$, $X_{V(\text{PS})} = 0,48$, Nr. 9, Tab. 16, Präparationsvariante 1, 0-1 μm) mit funktionalisierter Spitze

2.6 Untersuchungen der Oberflächenmorphologie von PEO-*b*-PHEMA-Blockcopolymerfilmen mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Probenpräparation der PEO-*b*-PHEMA-Blockcopolymeren erfolgt durch das Abdampfen einer ca. 5 %igen Polymerlösung in Methanol auf einem polierten Siliziumträger und nachfolgendes Tempern der Proben im HV. Es werden mit Methylenchlorid extrahierte Blockcopolymeren verwendet (vgl. Kap. 2.4).

Die in Kap. 2.4 diskutierten Eigenschaften des Blockcopolymeren machen eine genaue Bestimmung der Zusammensetzung nur schwer möglich. Die Zusammensetzung des hier untersuchten Blockcopolymeren wird auf einen PEO-Gehalt von ca. $X_{V(\text{PEO})} = 0,4$ abgeschätzt (Abb. 56).

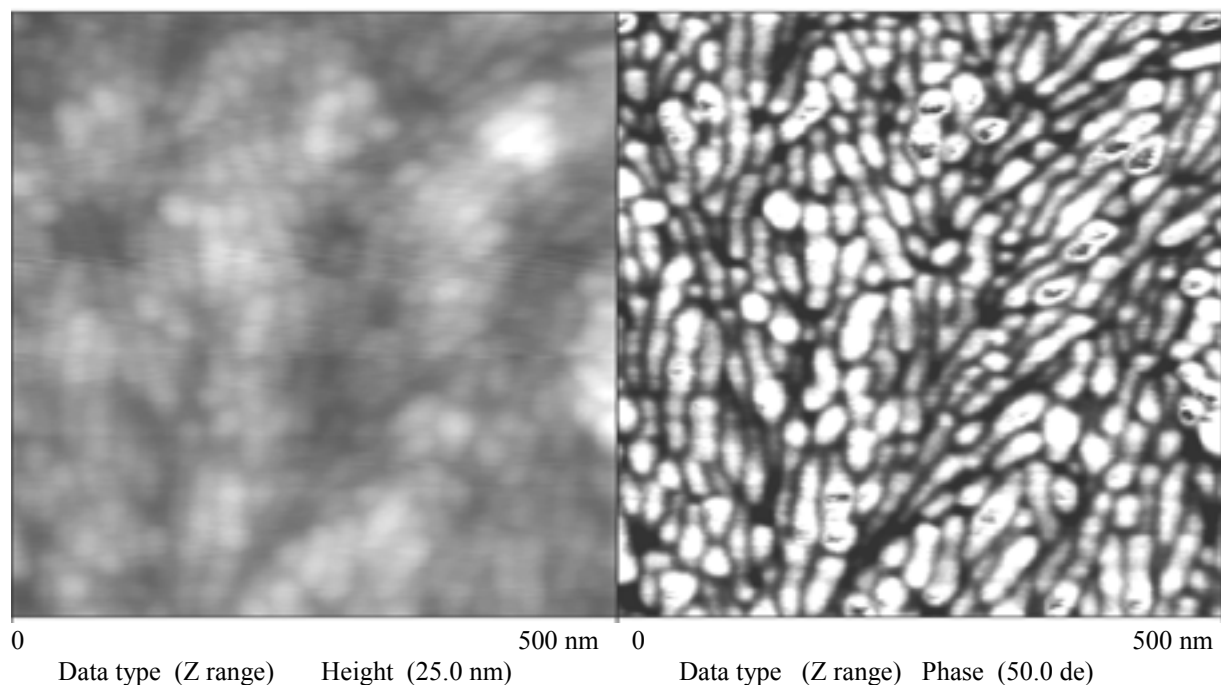


Abb. 56: Topographie- (links) und Phasenbild (rechts) eines PEO-*b*-PHEMA-Blockcopolymeren ($X_{V(\text{PEO})} = 0,4$, $X_{V(\text{PHEMA})} = 0,6$, Nr. 5, Tab. 27, Präparationsvariante 1, 0-0,5 μm)

Im Topographiebild (0-0,5 μm) sind schemenhaft kugel- und zylinderförmige Strukturen zu erkennen, die im Phasenbild klar aufgelöst werden. Aufgrund der Zusammensetzung des Polymeren würde eine lamellare bis gyroide Morphologie im Festkörper erwartet. Hier scheinen – wie auch bei den PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren beobachtet – PEO-Zylinder vor allem senkrecht und wenige parallel zur Oberfläche in einer PHEMA-Matrix eingebettet zu sein. Im Unterschied zu den Oberflächenmorphologien der PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren hat

die hier untersuchte Probe noch eine grätenartige Überstruktur, die ansatzweise in Abb. 56, im Phasenbild einer geringeren Auflösung (0-10 μm) aber gut zu erkennen ist (Abb. 57).

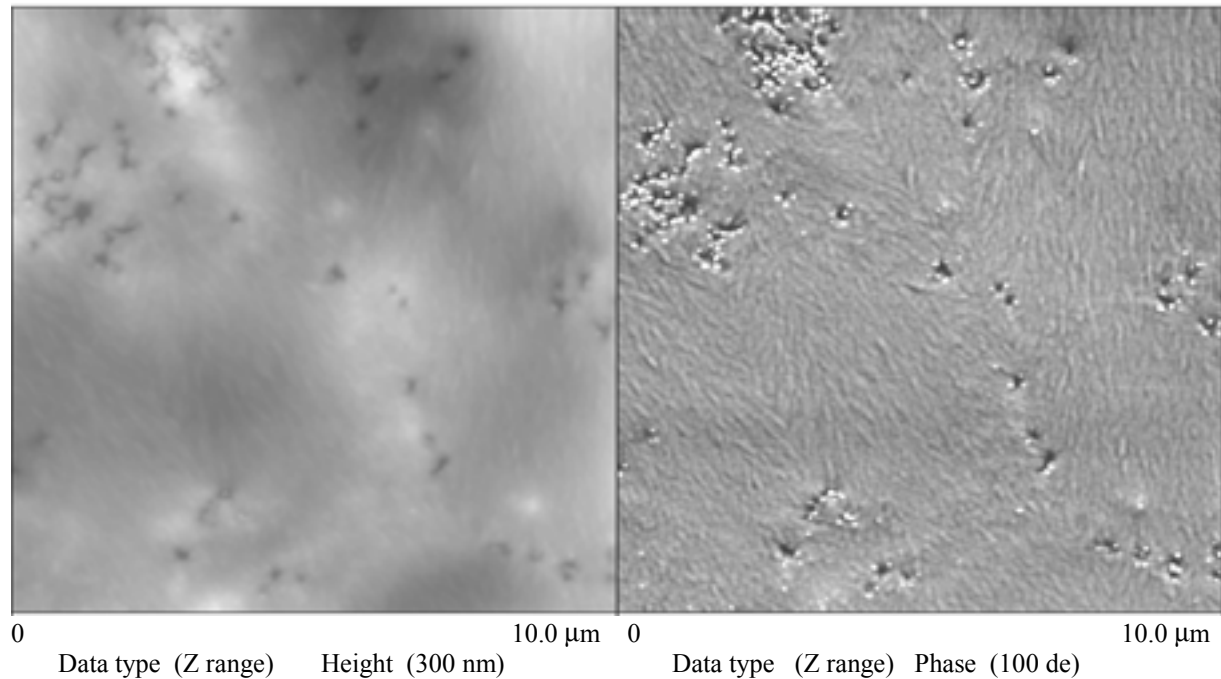


Abb. 57: Topographie- (links) und Phasenbild (rechts) eines PEO-*b*-PHEMA-Blockcopolymeren ($X_{V(\text{PEO})} = 0,4$, $X_{V(\text{PHEMA})} = 0,6$, Nr. 5, Tab. 27, Präparationsvariante 1, 0-10 μm)

Es ist deutlich, daß diese Überstrukturen nicht den bei hohem PEO-Gehalt beobachteten Lamellen ähneln (Abb. 47 und 48). Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen sind Strukturveränderungen aufgrund von Trocknungsvorgängen, da bei dieser Probe Trocknungsrisse und -löcher im Topographie- und Phasenbild zu erkennen sind.

Wie auch bei den PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren wird bei den PEO-*b*-PHEMA-Probenoberflächen eine Veränderung bei Exposition an der Luft festgestellt. Auch hier findet vermutlich eine Quellung und Aufweichung der Oberfläche durch absorbiertes Wasser statt.

Fazit: Die Untersuchung der Blockcopolymeroberflächen mit Hilfe von AFM im Tapping Mode unter Verwendung von Phase Imaging ist erfolgreich. Proben mit hohem PEO-Anteil scheinen durch vollständige Orientierung des PEOs an die Luftgrenzfläche die niedrigste Oberflächenenergie zu erreichen. Bei Polymeren mit höherem PS- oder PHEMA-Anteil wird das PEO in Domänen mit einem Durchmesser von ca. 30 nm in die Matrix der anderen

Komponente eingebettet. Dabei überwiegen gyroide oder zylinderartige Strukturen, die senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet sind (vgl. ref.¹⁰⁸). Die Probenpräparation hat großen Einfluß auf die Morphologie der Proben. Die Polymerfilme sind hygroskopisch und verändern bei Exposition an der Luft ihre Oberflächenmorphologie. Die Verwendung von funktionalisierten Spitzen in der Chemical Force Microscopy im Tapping Mode führt zu einer Erhöhung der Auflösung im Topographie- wie im Phasenbild.

3. Experimenteller Teil

3.1 Instrumentelle Analytik

3.1.1 Gelpermeationschromatographie

DMAc Anlage

| | |
|------------------|---|
| Elutionsmittel | über CaH ₂ destilliertes DMAc mit 2,441 g LiCl / L |
| Autosampler | Bischoff 728 |
| Injektionsventil | EPS-120 der Fa. Bischoff mit Rotationshochdruckventil der Fa. Rheodyne, Injektionsvolumen: 200 µL |
| HPLC-Pumpe | Bischoff |
| RI-Detektor | Waters 410 Millipore |
| UV-Detektor | Micro UVIS 20 Carlo Erba Instruments (254 nm) |

DMAc I

Jordi Gel DVB (d = 10 mm, l = 50 mm) 500 Å (Vorsäule)
Jordi Gel DVB (d = 10 mm, l = 250 mm) 100 Å
Jordi Gel DVB (d = 10 mm, l = 250 mm) 500 Å
Jordi Gel DVB (d = 10 mm, l = 250 mm) 1000 Å
Jordi Gel DVB (d = 10 mm, l = 250 mm) 10000 Å

Flußrate: 0,5 mL / min

DMAc II

MZ Gel (d = 8 mm, l = 50 mm) 100 Å (Vorsäule)
MZ Gel (d = 8 mm, l = 300 mm) 100 Å
MZ Gel (d = 8 mm, l = 300 mm) 100 Å
MZ Gel (d = 8 mm, l = 300 mm) 1000 Å
MZ Gel (d = 8 mm, l = 300 mm) 10000 Å

Flußrate: 0,8 mL / min

Molekulargewichtseichung:

Die Eichung erfolgt mit Polystyrolstandards der Fa. PSS Mainz und mit PMMA-Standards der Fa. PL. Als Meßaufnahme- und Auswertungssoftware wird das Programmpaket Vulcanus / Janus in Version 1,4 (DMAc I) und Win-GPC 5.0.1 (DMAc II) benutzt.

3.1.2 NMR-Spektroskopie

Gerät: Bruker DPX 300

Meßfrequenzen: ^1H -NMR-Spektroskopie 300 MHz,

^{13}C -NMR-Spektroskopie 75 MHz

Meßtemperatur: RT

Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard angegeben.

Die Kopplungskonstanten J werden in Hertz (Hz) angegeben.

Die ^{13}C -NMR Spektren sind ^1H entkoppelt.

Die Beschreibung der Multiplizität der Signale erfolgt durch Abkürzungen mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multipllett), br (breit).

3.1.3 MALDI-ToF Massenspektrometrie

Die MALDI-ToF-Massenspektren werden mit einem Bruker BiflexTM III MALDI-Flugzeitmassenspektrometer (Bruker-Franzen Analytik GmbH, Bremen, Deutschland) aufgenommen, das mit einer MultiPROBE-Ionenquelle, einem Ionenspiegel (Reflektor) und *microchannel-plate*-Detektoren ausgerüstet ist.

Die Matrixanregung erfolgt über einen Stickstofflaser mit einer Wellenlänge von 337 nm und einer Pulsdauer von 3 ns. Der Druck im Massenanalysator beträgt ca. $2 \cdot 10^{-7}$ mbar. Die Beschleunigungsspannung liegt bei 20 kV. Zur gitterlos verzögerten Ionenextraktion wird in einem Aufbau ohne Gitter (*gridless delayed extraction*, GDE) ein Potentialunterschied von 6 kV mit einem Zeitverzug von 150-200 ns nach jedem Laserimpuls zwischen Ionenquelle und die Extraktionslinse gelegt.

Ionen kleinerer Masse werden durch das Feld ausgeblendet.

Die *microchannel-plate*-Detektoren werden sowohl für den Linear- als auch für den Reflektormodus (mit 23,5 kV Reflektorspannung) mit einer 2 kV Nachbeschleunigungsspannung betrieben.

Die dargestellten Massenspektren zeigen die Summe der von 100-250 Laserimpulsen erzeugten Ionensignale.

Zur externen / internen Kalibrierung der Massen werden Protein- (Fa. SIGMA) oder Polymerstandards (Fa. PSS Mainz) unter denselben Desorptions- und Ionisationsbedingungen bei gleichen Geräteparametern vermessen. Kalibriert werden diese Spektren über mehrere externe Ionensignale der Matrix ($m/z = 568,13; 855,10; 1060,10$) und bekannter Proteine (für $[M + 2H]^{2+}$ $m/z = 1586,14$; für $[M + H]^+$ $m/z = 2163,057$).

Für alle MALDI-ToF-MS-Analysen wird Dithranol als organische Matrix verwendet. Sowohl die Kationisierungsagenzien LiTFA, NaTFA und KTFA als auch die Lösungsmittel Ethanol und Methanol sind von p.a. Qualität und werden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Die Polymerproben werden als Stammlösung mit einer Konzentration von 5 mg / mL angesetzt. Die Polymerlösungen werden 1:10 mit der Matrixlösung gemischt. 1 μ L dieser Mischung wird auf dem Probenhalter präpariert und an der Luft getrocknet.

3.1.4 AFM Messungen

Die Messungen werden mit einem Extended Multimode NanoScope IIIa von Digital Instrument Inc. unter Verwendung der Software Version 4.23r3 (1997) durchgeführt. Es wird ein Vertical Engaged 120 μ m Scanner (JV-Scanner) verwendet.

Tapping-Mode Messungen werden mit 125 μ m TESP Si-Spitzen von Digital Instruments bei Frequenzen von 200 – 400 kHz und Federkonstanten f von 20-100 N/m durchgeführt.

3.1.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Messung erfolgt in einem X-Probe Spektrometer, Modell 206 der Firma Surface Science Instruments (Mountain View CA., USA). Zur Aufnahme der Spektren werden die Proben mit monochromatischer Al-K $\alpha_{1,2}$ -Strahlung (1486,6 eV) mit einer Gesamtleistung von 120 W angeregt. Die Aufladungskorrektur der Spektren erfolgt über die C1s-Photolinie des aliphatischen Kohlenstoffs, dessen Bindungsenergielage auf 285,0 eV festgesetzt wird.

Die spektrale Auflösung, d.h. die an einer Goldprobe bestimmte Halbwertsbreite der Au-4f $_{7/2}$ -Photolinie beträgt bei der Aufnahme der Übersichtsspektren 1,55 eV, bei den Elementspektren 0,90 eV. Die Konzentration der Elemente wird in Atom-% angegeben, Wasserstoff und Helium werden nicht erfaßt.

Die Fläche der gemessenen Peaks im Elementspektrum wird unter Annahme einer Gauß-
Peakform bestimmt. Die Elemente werden aufgrund ihrer chemischen Verschiebung
identifiziert.

3.2 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeiten in Schutzgasatmosphäre werden in ausgeheizten Glasgeräten mit Stickstoff als
Schutzgas (Fa. Linde, Reinheit 5,0) unter Wasser- und Luftausschluß durchgeführt. Der
Stickstoff wird vor der Verwendung über Molsieb (4 Å) und feinverteiltem Kalium auf
Aluminiumoxid getrocknet. Schliffverbindungen werden mit silikonfreiem Schliffett der Fa.
Apiezon abgedichtet.

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel werden nach den für die Substanzen
üblichen Methoden gereinigt und nach der Aufbereitung unter Schutzgas gelagert.

Styrol und MMA werden durch Säulenchromatographie über basisches Aluminiumoxid
entstabilisiert. Styrol wird vor der Verwendung umkondensiert.

Eine 25 vol.-%ige Lösung von HEMA in entsalztem Wasser wird viermal mit je 200 mL
Hexan extrahiert. Durch Zusatz von NaCl wird das Monomere ausgesalzen, in einem
Scheidetrichter von der Salzlösung getrennt, mit Na₂SO₄ getrocknet und im Hochvakuum
umkondensiert. HEMA wird in einem Schlenkgefäß unter Stickstoff bei -78 °C gelagert.

Alle übrigen Substanzen werden von den Firmen Merck, Aldrich, Fluka und ABCR bezogen
und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3.2.1 Darstellung von Modellinitiatoren

3.2.1.1 Darstellung von Ethyl-2-chlor-2-phenylacetat (1)

In 30 mL Ethanol werden in Stickstoffatmosphäre 9,36 g ($4,95 \cdot 10^{-2}$ mol) 2-Chlor-2-
phenylacetylchlorid gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren werden langsam 5,01 g ($4,95 \cdot$
 10^{-2} mol) Triethylamin zugetropft. Der Ansatz wird 60 h am Rückfluß erhitzt. Das beim
Abkühlen ausgefallene Triethylaminhydrochlorid wird abfiltriert, das Filtrat mit 100 mL
Ether versetzt, um das Triethylaminhydrochlorid vollständig zu fällen, und erneut filtriert.

Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand bei 70 °C und 0,05 mbar destilliert. Die Ausbeute beträgt 9,50 g, das entspricht 97 % der theoretischen Ausbeute.

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS):

$\delta = 1,21$ ppm (t, $J = 5,99\text{Hz}$, 3H, 1,) $\delta = 13,92$ ppm (C-1)

4,19 ppm (m, 2H, 2)

59,12 ppm (C-4)

5,34 ppm (s, 1H, 4)

62,43 ppm (C-2)

7,33 ppm (m, 3H, 6, 6', 7)

127,93 ppm (C-7)

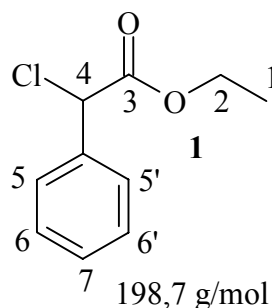
7,47 ppm (m, 2H, 5, 5')

128,52 ppm (C-6, C-6')

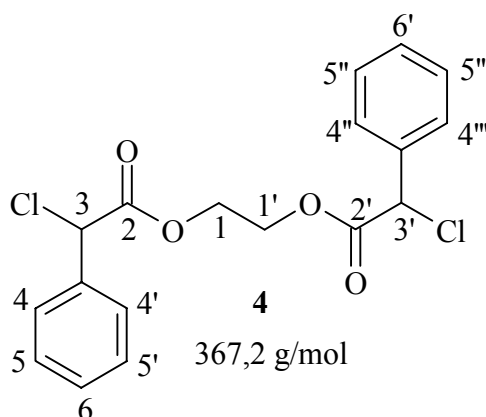
128,95 ppm (C-5, C-5')

135,91 ppm (ipso C)

168,30 ppm (C-3)

**3.2.1.2 Darstellung von 2-[(2-Chlor-2-phenylacetyl)oxy]ethyl-2-chlor-2-phenylacetat (4)**

Glycol wird mit Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. 30,4 g ($1,61 \cdot 10^{-1}$ mol) 2-Chlor-2-phenylacetylchlorid und 5,00 g ($0,81 \cdot 10^{-1}$ mol) Ethylenglycol werden in 200 mL abs. Toluol vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Zu der Lösung werden 16,3 g ($1,61 \cdot 10^{-1}$ mol) Triethylamin langsam unter Rühren zutropft und der Ansatz 3 h auf 90 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird ausgefallenes Triethylaminhydrochlorid abfiltriert, das Filtrat mit 500 mL Ether versetzt, um das Triethylaminhydrochlorid vollständig zu fällen, und erneut filtriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand auf 200 °C im HV erhitzt; dabei werden die Edukte abdestilliert und noch vorhandenes Triethylaminhydrochlorid absublimiert. Ein Teil des teerartigen Rückstandes wird durch Säulenchromatographie mit Kieselgel als stationärer und EE : Hexan 1:4 (v:v) als mobiler Phase gereinigt. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS):

$\delta = 4,28$ ppm (m, 4H, 1, 1')
 5,27 ppm (d, $J = 3,00$ Hz, 2H, 3, 3')
 7,33 ppm (m, 6H, 6, 6', 5, 5', 5'', 5''')
 7,43 ppm (m, 4H, 4, 4', 4'', 4''')

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS):

$\delta = 58,72$ ppm (C-3, C-3')
 63,29 ppm (C-1, C-1')
 127,89 ppm (C-6, C-6')
 128,85 ppm (C-5, C-5', C-5'', C-5''')
 129,29 ppm (C-4, C-4', C-4'', C-4''')
 135,39 ppm (ipso C)
 167,94 ppm (C-2, C-2')

3.2.2 Darstellung der Makroinitiatoren**3.2.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von PEO-Makroinitiatoren**

PEO wird in einer ca. 10 gew.-%igen toluolischen Lösung am Wasserabscheider 12 h azeotrop entwässert und die toluolische Lösung in Stickstoffatmosphäre abgekühlt. 4 Äquivalente Säurechlorid bezogen auf die Hydroxyfunktionalität des PEO werden zugesetzt und der Ansatz 24 h im Stickstoffstrom unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Abkühlen in Stickstoffatmosphäre wird das Toluol und ein Teil des Säurechlorids destillativ entfernt. Der Rückstand wird mit Methylenchlorid aufgenommen und mit festem K₂CO₃ gerührt, um eventuell entstandene Säure abzutrennen. Durch Filtrieren über eine Schutzgasfritte wird das K₂CO₃ abgetrennt.

Aufarbeitung 1: Das Filtrat wird in Hexan getropft und so der mPEO-Makroinitiator ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und im HV getrocknet. Eine 10 gew.-%ige Lösung des monofunktionalisierten mPEO in Toluol wird durch Erwärmen auf 45 °C hergestellt, auf RT abgekühlt und in Hexan getropft. Der Niederschlag wird abfiltriert und im HV bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

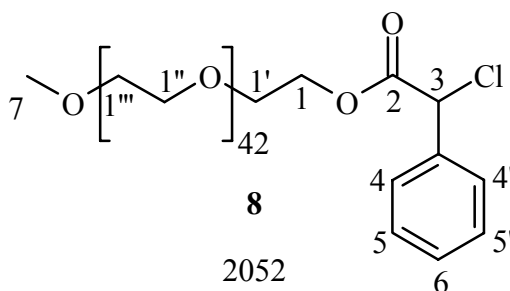
Aufarbeitung 2: Das Filtrat wird eingeeengt und der Rückstand in warmem Toluol gelöst. Die 10 gew.-%ige toluolische Lösung wird mit Hilfe der Spritzentechnik in Stickstoffatmosphäre in 1.5 L kalten Ether getropft (- 50 °C). Der Niederschlag wird mit Hilfe einer gekühlten Schutzgasfritte abfiltriert und erst im Membranpumpenvakuum, dann im Hochvakuum getrocknet. Der Fällungsvorgang wird wiederholt und der erhaltene Niederschlag bis zur Gewichtskonstanz im HV getrocknet.

Tab. 12 Angaben zur Darstellung von Makroinitiatoren^a

| Nr. | Säurechlorid | mPEO / mmol | Ausbeute / % |
|-----|-------------------------------|-------------|--------------|
| 1 | 2-Chlor-2-phenylacetylchlorid | 1,55 | 90 |
| 2 | 2-Chlorpropionsäurechlorid | 7,07 | 90 |
| 3 | Chloracetylchlorid | 7,07 | 75 |

^a Aufarbeitung 1**Analytik:**

1.)

**¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS):** $\delta = 3,64$ ppm (s, 173H, 1', 1'', 1''', 7)

4,32 ppm (m, 2H, 1)

5,39 ppm (s, 1H, 3)

7,38 ppm (m, 3H, 5, 5', 6)

7,50 ppm (m, 2H, 4, 4')

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 70,57$ ppm (PEO)

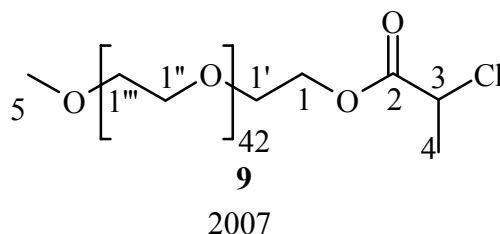
Endgruppen werden aufgrund ihrer geringen Konzentration nicht detektiert.

Funktionalität (bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie): 107 %**MALDI-ToF-MS:**

Molekulargewicht des gefundenen Peakmaximums: 2072,6 amu

Theoretische Masse von H₃C-(OCH₂-CH₂)₄₂-O-CO-CH(C₆H₅)-Cl/K⁺ 2073,9 amu

2.)

**¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS):** $\delta = 1,70$ ppm (d, 3H, 4, J = 5,99 Hz)

3,65 ppm (s, 173H, 1', 1'', 1''', 5)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 70,56$ ppm (PEO)

Endgruppen werden aufgrund ihrer geringen

4,32 ppm (m, 2H, 1)

Konzentration nicht detektiert.

4,43 ppm (q, 1H, 3, J = 6,89 Hz)

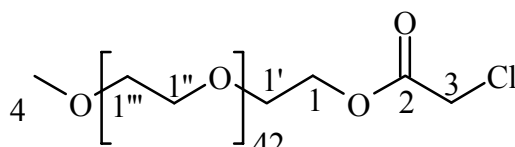
Funktionalität (bestimmt mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie): 96 %

MALDI-ToF-MS:

Molekulargewicht des gefundenen Peakmaximums: 2127,1 amu

Theoretische Masse von $\text{H}_3\text{C}-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_{45}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Cl}/\text{Na}^+$: 2127,8 amu

3)

**10**

1976

 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 3,65$ ppm (s, 173 H, 1', 1'', 1''', 4)

4,11 ppm (s, 2H, 3)

4,34 ppm (m, 2H, 1)

Funktionalität (bestimmt mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie): 100 %

MALDI-ToF-MS:

Molekulargewicht des gefundenen Peakmaximums: 2272,7 amu

Theoretische Masse von $\text{H}_3\text{C}-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_{49}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{Cl}/\text{Li}^+$: 2273,9 amu**Tab. 13** Darstellung von Makroinitiatoren mit 2-Chlor-2-phenylacetylchlorid^a

| Nr. | PEO | PEO / mmol | Ausbeute / % |
|-----|------------|------------|--------------|
| 1 | mPEO 2000 | 15,44 | 90 |
| 2 | mPEO 5000 | 6,19 | 94 |
| 3 | mPEO 10000 | 3,03 | 96 |
| 4 | PEO 20000 | 1,51 | 95 |
| 5 | mPEO 20000 | 1,51 | 94 |

^a Aufarbeitung 2

MALDI-ToF-MS:

mPEO-F 2000 (15)

Molekulargewicht des gefundenen Peakmaximums: 2160,2 amu

Theoretische Masse von $\text{H}_3\text{C}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{44}\text{OOCCH}(\text{Ph})\text{Cl}/\text{K}^+$ 2161,9 amu

mPEO-F 5000 (16)

Molekulargewicht des gefundenen Peakmaximums: 5599,2 amu

Theoretische Masse von $\text{H}_3\text{C}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{122}\text{OOC}-\text{CH}(\text{Ph})\text{Cl} / \text{K}^+$ 5598,2 amu

3.2.3 Untersuchung der Initiierungseigenschaften

In ein Schliffschlenkrohr werden 0,59 mmol Initiator, 0,59 mmol CuBr, 1,76 mmol bipy und 8,82 mmol Monomer in einem molaren Verhältnis von 1/1/3/15 gefüllt, durch drei Einfrier-Auftauzyklen entgast, danach mit Stickstoff begast und in ein $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ (s. S. 25) und $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$ (s. S. 28) heißes Ölbad überführt. Nach einer Zeit t wird der Reaktionsansatz schnell auf RT abgekühlt, in 20 mL CCl_4 gelöst und über eine kurze Aluminiumoxidsäule filtriert, um den Katalysator abzutrennen. Das Filtrat wird ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht und so der Umsatz bestimmt.

3.2.4 Polymerisation von Styrol und MMA in Masse mit Modell- und Makroinitiatoren

In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden ein Äquivalent (0,181 mmol) CuBr und 3 Äquivalente (0,543 mmol) bipy in Stickstoffatmosphäre vorgelegt.

Variante 1: Ein Äquivalent (0,181 mmol) flüssiger Initiator wird eingewogen und zusammen mit 35 mmol entstabilisierten Monomeren in das Schlenkrohr überführt.

Variante 2: Ein Äquivalent (0,181 mmol) Makroinitiator wird zugegeben, und es wird Hochvakuum an das Reaktionsgefäß angelegt. Das Schlenkrohr wird mit Stickstoff begast und 35 mmol entstabilisiertes Monomeres im Stickstoffgegenstrom zugegeben.

Der Ansatz wird durch drei Einfrier-Auftauzyklen entgast und anschließend mit Stickstoff belüftet. Durch Einbringen des Schlenkrohres in ein 130°C heißes Ölbad wird die Reaktion gestartet. Die Reaktion wird durch Abschrecken auf RT abgebrochen. Das Polymerisat wird in 50 mL Methylenchlorid gelöst und in einer Lösung aus 550 mL Methanol und 15 mL 5%iger HCl-Lösung gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im HV getrocknet. Bei Verwendung von Makroinitiatoren wird das Filtrat eingengt und ^1H -NMR spektroskopisch untersucht.

3.2.5 Reduktive Spaltung der Esterbindung des PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler werden 68 mg (1,8 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 100 mL abs. THF vorgelegt. Das Blockcopolymer, das ca. 0,45 mmol Ester enthält, wird in 50 mL abs. THF gelöst und zugetropft. Der Ansatz wird 24 h unter Rückfluß erhitzt, auf 0°C gekühlt und mit wenig Eiswasser versetzt. Es werden ca. 30 mL 10%ige H₂SO₄ zugetropft bis aller Niederschlag gelöst ist. Anschließend wird gesättigte NaHCO₃-Lösung zugegeben bis die Lösung neutral reagiert. Die organische THF / H₂O-Phase wird am Rotationsverdampfer eingeengt und dann mit Methylenchlorid extrahiert. Die wäßrige Phase wird ebenfalls mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wird in 50 mL Methylenchlorid aufgenommen und in einer Lösung aus 550 mL Methanol und 15 mL 5%iger HCl-Lösung gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im HV getrocknet.

Die Mutterlauge wird im Rotationsverdampfer eingeengt und ¹H-NMR spektroskopisch auf PEO-Rückstände untersucht. PEO wird durch die Reduktion und anschließendes fraktioniertes Fällern weitestgehend vom PS-Block abgetrennt.

3.2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Polymerisation von Styrol mit phenylsubstituierten Makroinitiatoren

In ein Schlenkrohr werden ein Äquivalent CuCl, zwei Äquivalente bipy und ein Äquivalent Makroinitiator gefüllt, und das Schlenkrohr wird evakuiert. Das Schlenkrohr wird mit Stickstoff begast, und 2 g (19,2 mmol) Styrol werden im Stickstoffgegenstrom eingefüllt. Das Reaktionsgemisch wird durch drei Einfrier-Auftauzyklen entgast, mit Stickstoff belüftet und in ein auf 130°C geheiztes Ölbad überführt. Die Polymerisation wird nach einer Zeit t durch rasches Abkühlen auf RT beendet. Das Reaktionsgemisch wird mit 40 mL CCl₄ versetzt und solange bei RT an der Luft gerührt, bis der Kupferkatalysator vollständig oxidiert ist. Der Ansatz wird über ein Cellulosefilterpapier filtriert und der Umsatz durch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Filtrats bestimmt. Das Filtrat wird dann im HV eingeengt und getrocknet.

3.2.7 Polymerisation von Styrol mit Modellinitiator 1 in Gegenwart von hydroxyfunktionellem mPEO 10000

In ein Schlenkrohr werden 8,4 mg ($8,44 \cdot 10^{-5}$ mol) CuCl, 26,4 mg ($1,68 \cdot 10^{-4}$ mol) bipy und 0,844 g ($8,44 \cdot 10^{-5}$ mol) hydroxyfunktionelles mPEO 10000 gefüllt und das Schlenkrohr evakuiert. Das Schlenkrohr wird mit Stickstoff begast, und 2 g (19,2 mmol) Styrol vermischt mit 16,8 mg ($8,44 \cdot 10^{-5}$ mol) Ethyl-2-chlor-2-phenylacetat (**1**) werden im Stickstoffgegenstrom eingefüllt.

Die Durchführung der Polymerisation und Aufarbeitung entspricht der in der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Polymerisation von Styrol mit phenylsubstituierten Makroinitiatoren beschriebenen.

3.2.8 Polymerisation von Styrol in Lösung

Die Polymerisation von Styrol in Lösung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Polymerisation von Styrol mit phenylsubstituierten Makroinitiatoren, mit der Einschränkung, daß 2 g (19,2 mmol) Styrol mit 2 g (21,7 mmol) Toluol bzw. 2 g (22,7 mmol) Dioxan vermischt und dann zugegeben werden.

3.2.9 Extraktion von PEO-*b*-PS- und PS-*b*-PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren

0,5 g des Blockcopolymeren werden gemörsert und in 25 mL aqua dest. suspendiert und 12 h gerührt.

Variante 1: Die Suspension wird dreimal mit Methylenchlorid extrahiert, die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt und getrocknet. Die wäßrige Phase wird eingengt und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

Variante 2: Die Suspension wird über eine Glasfritte Porengröße G4 filtriert, der Feststoff mit aqua dest. gewaschen und getrocknet. Das wäßrige Filtrat wird eingengt und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

Der erhaltene Feststoff wird gemörsert, in 25 mL Cyclohexan suspendiert und 12 h gerührt. Die Suspension wird über eine Glasfritte Porengröße G4 filtriert, der Feststoff mit etwas Cyclohexan gewaschen und getrocknet. Das Filtrat wird eingengt und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

3.2.10 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Polymerisation von HEMA mit phenylsubstituierten Makroinitiatoren

In ein Schlenkrohr werden ein Äquivalent CuCl, zwei Äquivalente bipy und ein Äquivalent Makroinitiator gefüllt und das Schlenkrohr evakuiert. Das Schlenkrohr wird mit Stickstoff begast, und 2 g (32,2 mmol) Ethylenglykol und 2 g (15,4 mmol) HEMA werden im Stickstoffgegenstrom eingefüllt. Das Reaktionsgemisch wird durch drei Einfrier-Auftauzyklen entgast, mit Stickstoff belüftet und in ein auf 80 °C geheiztes Ölbad überführt. Die Polymerisation wird nach einer Zeit t durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff beendet. Aus dem Reaktionsgemisch werden Proben für die GPC und für eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Bestimmung des Umsatzes entnommen. Das Reaktionsgemisch wird in einer Aceton/Wassermischung (1/1 v/v) gelöst und in einen Dialyseschlauch überführt. Das Dialysemedium besteht aus 600 mL aqua dest. und 200 mL Aceton. Im Verlauf der Dialyse wird der Wasseranteil sukzessive erhöht, bis das Medium am Ende aus reinem aqua dest. besteht. Der Inhalt des Dialyseschlauches wird gefriergetrocknet, und das Blockcopolymer wird als weißes Pulver erhalten.

3.2.11 Extraktion von PEO-*b*-PHEMA und PHEMA-*b*-PEO-*b*-PHEMA Blockcopolymeren

0,5 g des Blockcopolymeren werden gemörsert, in 25 mL Methylenchlorid aufgenommen und 12 h gerührt. Die Suspension wird in einen Scheidetrichter überführt und die untenstehende klare Lösung von dem sich oben absetzenden gequollenen Blockcopolymeren abgetrennt. Das Blockcopolymer wird mehrmals mit Methylenchlorid versetzt und wie oben beschrieben extrahiert. Die gequollenen Anteile werden abgetrennt und getrocknet. Die vereinigten Methylenchloridlösungen werden eingeeengt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht.

3.2.12 Funktionalisierung von AFM-Spitzen

125 μm TESP Si-Spitzen werden bis zu einer Schichtdicke von ca. 30 nm mit Gold beschichtet und sofort in einen Erlenmeyerschiffkolben mit einer 2-3 mmol Lösung eines entsprechenden Mercaptans in abs. Ethanol überführt. Die Funktionalisierung erfolgt unter langsamem Schwenken auf einem Schüttelbrett über 12 h. Die Spitzen werden mit abs.

Ethanol gewaschen, im Stickstoffstrom getrocknet und im Exsikkator über Phosphorpentoxid aufbewahrt. Die Funktionalisierung wird mit Hilfe von XPS nachgewiesen.

3.2.13 Probenpräparation für AFM-Untersuchungen

Die Probenpräparation der PEO-*b*-PS-Blockcoplymere erfolgt aus einer ca. 5 gew.-%igen Lösung in Methylenchlorid. Es werden extrahierte Polymerproben verwendet (s. o.).

Variante 1: Die Polymerlösung wird direkt auf einen polierten Siliziumwafer aufgetragen, abdampfen gelassen und im HV bei 160 °C 100 h getempert.

Variante 2: Die Polymerlösung wird langsam in einem Schlenkkolben im Stickstoffstrom abdampfen gelassen. Der erhaltene Polymerfilm wird im HV getrocknet und vorsichtig aus dem Kolben gelöst. Die Oberflächenmorphologie der Glas- und der Luftseite wird mit Hilfe von AFM untersucht.

Variante 3: Stücke der erhaltenen Polymerfilme werden auf einen polierten Siliziumträger aufgebracht und bei 160 °C im HV 100 h getempert. Die Oberflächenmorphologie der Probe wird mit Hilfe von AFM untersucht.

Variante 4: Die Polymerlösung wird in ein durch Cellophanfolie auf einer Seite verschlossenes Glasrohr gegossen und im Stickstoffstrom langsam abdampfen gelassen. Die Polymerfilme werden von der Folie abgelöst und 100 h im HV getrocknet.

Die Probenpräparation der PEO-*b*-PHEMA-Blockcoplymere erfolgt aus einer ca. 5 gew.-%igen Lösung in Methanol. Es werden extrahierte Polymerproben verwendet (s. o.).

Die Probenpräparation der PEO-*b*-PHEMA-Blockcoplymere erfolgt nach Variante 3.

Alle erhaltenen Proben werden unter Stickstoff oder in einem Exsikkator über Phosphorpentoxid aufbewahrt.

4. Literaturverzeichnis

- ¹⁾ J. Alper, G. L. Nelson, *Polymeric Materials*; American Chemical Society: Washington, DC, 1989; Chapter 1
- ²⁾ H. G. Wussow, *Kunststoffe* **80**, 1197 (1990)
- ³⁾ (a) G. Kämpf, D. Freitag, W. Witt, *Angew. Makromol. Chem.* **183**, 243 (1990)
(b) E. Baer, *Spektrum der Wissenschaft*, **12**, 150 (1986)
- ⁴⁾ M. B. Armand, „*Polymer Electrolyte Reviews-1*“, J. R. McCallum, C. A. Vincent. (Eds.), Elsevier, London, New York 1987, S. 1 ff.
- ⁵⁾ (a) H. Höcker, *Macromol. Symp.* **100**, 15 (1995)
(b) R. A. Fuller, J. J. Rosen, *Spektrum der Wissenschaft*, **12**, 86 (1986)
- ⁶⁾ F. Jonas, H. M. Meier, H. Pielartzik, D. Freitag, *Kunststoffe* **85**, 8 (1995)
- ⁷⁾ D. Greszta, D. Mardare, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **27**, 638 (1994)
- ⁸⁾ (a) A. M. Thayer, *Chemical and Engineering News* **11**, 30 (1995)
(b) A. Todo, N. Nashiwa, *Macromol. Symp.* **101**, 301 (1996)
(c) W. Roll, H. H. Brintzinger, B. Rieger, R. Zolk, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **29**, 279 (1990)
- ⁹⁾ H. Höcker, *Macromol. Symp.* **101**, 1 (1996)
- ¹⁰⁾ (a) A. Tomanek, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **45**, 198 (1997)
(b) A. Tomanek, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **44**, 202 (1996)
- ¹¹⁾ M. Szwarc, *Nature* (London) **176**, 1168 (1956)
- ¹²⁾ O. W. Webster, *Science* **251**, 887 (1991)
- ¹³⁾ M. Szwarc, *Adv. Polym. Sci.* **49**, 1 (1983)
- ¹⁴⁾ R. Faust, J.P. Kennedy, *Polym. Bull.* **15**, 37 (1986)
- ¹⁵⁾ D. Y. Sogah, W. R. Herther, O. W. Webster, G. M. Cohen, *Macromolecules* **20**, 1473 (1987)
- ¹⁶⁾ M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Trends Polym. Sci.* **2**, 66 (1995)
- ¹⁷⁾ (a) B. Keoshkerian, M. K. Georges, D. Boils-Boissiers, *Macromolecules* **28**, 6381 (1995)
(b) B. Keoshkerian, M. K. Georges, D. Boils-Boissiers, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **35** (2), 675 (1994)
- ¹⁸⁾ *Chem. Eng. News* **75**, 48 (1997)
- ¹⁹⁾ J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **28**, 7901, (1995)
- ²⁰⁾ H. G. Elias, „*Makromoleküle*“, Band 1 Grundlagen, Hüthig&Wepf Verlag Basel, 5.

Auflage 1990, S. 441

- ²¹⁾ D. Colombani, *Prog. Polym. Sci.* **22**, 1649 (1997)
- ²²⁾ J. Qiu, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **32**, 2872 (1999)
- ²³⁾ K. Matyjaszewski, *J. Phys. Org. Chem.* **8**, 197 (1995)
- ²⁴⁾ (a) D. P. Curran, *Synthesis* 489 (1988).
(b) D. P. Curran, „*Comprehensive Organic Synthesis*“, Pergamon, Oxford 1991, Vol. 4.
- ²⁵⁾ J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5614 (1995)
- ²⁶⁾ (a) M. Sawamoto, *Macromolecules* **28**, 1721 (1995)
(b) M. Sawamoto, *Macromolecules* **29**, 1070 (1996)
- ²⁷⁾ V. Percec, H. J. Kim, B. Barboiu, *Macromolecules* **28**, 7970 (1995)
- ²⁸⁾ Fa. Du Pont, WO -Patent 95/25765
- ²⁹⁾ (a) T. Grimaud, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **30**, 2216 (1997)
(b) K. Matyjaszewski, S. C. Scott, G. Gaynor, M. Wie, B. E. Woodworth, *Macromolecules* **30**, 7348 (1997)
(c) Y. Nakagawa, P. J. Miller, K. Matyjaszewski, *Polymer* **39**, 5163 (1998)
(d) K. Matyjaszewski, M. Wie, J. Xia, S. G. Gaynor, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 2289 (1998)
(e) K. Matyjaszewski, WO -Patent 96/30421
(f) K. Matyjaszewski, WO -Patent 97/18247
(g) K. Matyjaszewski, S. M. Jo, H. J. Paik, S. G. Gaynor, *Macromolecules* **30**, 6398 (1997)
- ³⁰⁾ K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 674 (1997)
- ³¹⁾ K. Matyjaszewski, *Macromol. Symp.* **111**, 47 (1996)
- ³²⁾ J.-L. Wang, T. Grimaud, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **30**, 6507 (1997)
- ³³⁾ K. A. Davis, H.-J. Paik, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **32**, 1767 (1999)
- ³⁴⁾ V. Percec, B. Barboiu, H.-J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 305 (1998)
- ³⁵⁾ S. Pascual, B. Coutin, M. Tardi, A. Polton, J.-P. Vairon, *Macromolecules* **32**, 1432 (1999)
- ³⁶⁾ H. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3925 (1986)
- ³⁷⁾ H. Fischer, *Macromolecules* **30**, 5666 (1997)
- ³⁸⁾ D. A. Shipp, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **32**, 2948 (1999)
- ³⁹⁾ D. A. Shipp, J.-L. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **31**, 8005 (1998)
- ⁴⁰⁾ D. A. Shipp, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **33**, 1553 (2000)
- ⁴¹⁾ D. H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cavioli, US-Patent 4581429
- ⁴²⁾ E. Rizzardo, *Chem. Aust.* **54**, 32 (1987)

- 43) (a) M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hammer, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **68**, 6 (1993)
(b) US -Patent 5322912, US -Patent 5412047, US -Patent 5449724
(c) WO -Patent 94/11412, WO -Patent 95/26987, WO -Patent 95/31484
- 44) (a) C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 11185 (1994)
(b) C. J. Hawker, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **28**, 2993 (1995)
- 45) (a) C. J. Hawker, G. G. Barclay, A. Orellana, J. Dao, W. Devonport, *Macromolecules* **29**, 5245 (1996)
(b) J. M. Catala, F. Bubel, S. O. Hammouch, *Macromolecules* **28**, 8441 (1995)
(c) D. Wang, Z. Wu, *Macromolecules* **31**, 6727 (1998)
- 46) D. Greszta, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **29**, 7661 (1996)
- 47) M. Steenbock, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 763 (1998)
- 48) (a) D. Greszta, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **29**, 7661 (1996)
(b) T. Fukuda, T. Terauchi, A. Goto, K. Ohno, Y. Tsuji, T. Miyamoto, *Macromolecules* **29**, 6393 (1996)
- 49) (a) F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 6133 (1953)
(b) F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1289 (1968)
- 50) D. Achten, Dissertation RWTH Aachen 1999
- 51) D. Benoit, V. Chaplinski, R. Brauslau, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3904 (1999)
- 52) (a) T. P. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, WO -Patent 98/01478
(b) J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **31**, 5559 (1998)
(c) Y. K. Chong, P. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **32**, 2071 (1999)
- 53) (a) IUPAC Commission on Macromolecular Nomenclature, *Pure Appl. Chem.* **57**, 1427 (1985)
(b) Basic Definitions of Terms Relating to Polymers 1974, *Pure Appl. Chem.* **40**, 479 (1974)
- 54) R. Quirk, D. J. Kinning, L. J. Fetters, „*Comprehensive Polymer Science*“, Eds. G. Allen, J. C. Bevington, Pergamon Press, Oxford 1989, Bd. 7, 1
- 55) (a) G. E. Molau, „*Colloidal and Morphological Behaviour of Block Copolymers*“, Plenum Press (1971)
(b) D. J. Kinning, E. L. Thomas, D. B. Alward, L. J. Fetters, D. L. Handlin,

- Macromolecules* **19**, 1288 (1986)
- (c) E. L. Thomas, D. B. Alward, D. J. Kinning, D. C. Martin, D. L. Handlin, L. J. Fetters, *Macromolecules* **19**, 2197 (1986)
- (d) D. S. Herman, D. J. Kinning, E. L. Thomas, L. J. Fetters, *Macromolecules* **20**, 2940 (1987)
- ⁵⁶⁾ M. J. Folkes, „*Processing, Structure and Properties of Block Copolymers*“, Elsevier Applied Science Publishers, London and N. Y. 1985
- ⁵⁷⁾ M. Morton, „*Anionic Polymerization: Principles and Practice*“, Academic Press, N. Y. 1983
- ⁵⁸⁾ E. J. Goethals, „*Cationic Polymerization and Related Processes*“, Academic Press, N. Y. 1984
- ⁵⁹⁾ O. W. Webster, „*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*“, Ed. J. Kroschwitz, Wiley N. Y. 1986, 2. Auflage, Bd. 7, 580,
- ⁶⁰⁾ Y. Doi, T. Keii, *Adv. Polym. Sci.* **73/74**, 201 (1986)
- ⁶¹⁾ (a) A. Mühlebach, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **31**, 6046 (1998)
(b) X. Zhang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **32**, 1763 (1999)
- ⁶²⁾ H.-J. Paik, M. Teodorescu, J. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **32**, 7023 (1999)
- ⁶³⁾ (a) M. H. Acar, K. Matyjaszewski, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 1094 (1999)
(b) P. J. Miller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **32**, 8760 (1999)
- ⁶⁴⁾ (a) A. Kajiwara, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **31**, 3489 (1998)
(b) X. Chen, B. Iván, J. Kops, W. Batsberg, *Macromol. Rapid Commun.* **19**, 585 (1998)
(c) B. Iván, X. Chen, J. Kops, W. Batsberg, *Macromol. Rapid Commun.* **19**, 15 (1998)
- ⁶⁵⁾ G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986)
- ⁶⁶⁾ S. S. Sheiko, *Adv. Polym. Sci.* **151**, 61 (2000)
- ⁶⁷⁾ M. Heuberger, G. Dietler, Schlapbach, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 1289 (1996)
- ⁶⁸⁾ Digital Instruments Inc. Santa Barbara, CA, USA
- ⁶⁹⁾ S. N. Magonov, V. Elings, M.-H. Whangbo, *Surface Science Letters* **375**, 385 (1997)
- ⁷⁰⁾ A. Noy, C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai, M. S. Wrighton, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 7943 (1995)
- ⁷¹⁾ A. Noy, C. H. Sanders, D. V. Vezenov, S. S. Wong, C. M. Lieber, *Langmuir* **14**, 1508 (1998)
- ⁷²⁾ J. Tamayo, R. García, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2394 (1997)
- ⁷³⁾ K. Matyjaszewski, J.-L. Wang, T. Grimaud, D. A. Shipp, *Macromolecules* **31**, 1527 (1998)
- ⁷⁴⁾ B. Reining, Diplomarbeit RWTH-Aachen, 1997

- 75) Wert extrapoliert aus R. A. Hutchinson, M. T. Aronson, J. R. Richards, *Macromolecules* **26**, 6410 (1993)
- 76) R. A. Hutchinson, M. T. Aronson, J. R. Richards, *Macromolecules* **26**, 6410 (1993)
- 77) A. Neumann, Dissertation RWTH-Aachen, 1999
- 78) G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, A. L. J. Beckwith, *Polym. Bull. (Berlin)* **29**, 647 (1992)
- 79) J. P. A. Heuts, R. G. Gilbert, L. Radom, *Macromolecules* **28**, 8771 (1995)
- 80) D. Griller, in *Landolt-Bornstein, New Series*; H. Fischer Ed., Springer-Verlag Berlin 1984; Vol. II/13a, S. 5
- 81) M. Walbiner, J. Q. Wu, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **78**, 910 (1995)
- 82) (a) K. Yu, A. Eisenberg, *Macromolecules* **29**, 6359 (1996)
(b) I. Szleifer, M. A. Carignano, *Macromol. Rapid Commun.* **21**, 423 (2000)
- 83) G. L. Jialanella, E. M. Firer, I. Piirma, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **30**, 1025 (1992)
- 84) (a) G. Finaz, P. Rempp, J. Parrod, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 262 (1962)
(b) J. J. O'Malley, R. H. Marchessault, *Macromol. Synth.* **4**, 35 (1972)
(c) R. P. Quirk, J. Kim, C. T. Kausch, M. Chun, *Polym. Int.* **39**, 3 (1996)
- 85) D. H. Richards, M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 1644 (1959)
- 86) K. Jankova, X. Chen, J. Kops, W. Batsberg, *Macromolecules* **31**, 538 (1998)
- 87) K. Matyjaszewski, D. A. Shipp, J.-L. Wang, T. Grimaud, T. E. Patten, *Macromolecules* **31**, 6836 (1998)
- 88) K. Matyjaszewski, A. Kajiwara, *Macromolecules* **31**, 548 (1998)
- 89) Y. Mori, S. Nagaoka, H. Takiuchi, T. Kikuchi, N. Noguchi, H. Tanzawa, Y. Noishiki, *Transactions of the American Society of Artificial Internal Organs*, **28**, 459 (1982)
- 90) (a) S. Zalipsky, F. Albericio, G. Barany in „*Peptides: Structure and Function, 9th American Peptide Symposium*“, C. M. Dreber, V. J. Hruby, K. D. Kopple, Eds., Pierce Chemical, Rockford, IL, 1985, S. 257
(b) K. Yoshinaga, S. G. Shafer, J. M. Harris, *J. Bioact. Compat. Polym.* **2**, 49 (1987)
(c) K. Yoshinaga, J. M. Harris, *J. Bioact. Compat. Polym.* **4**, 17 (1989)
- 91) (a) E. W. Merrill, E. W. Salzman, *J. Am. Soc. Artific. Intern. Organs* **6**, 60 (1983)
(b) J. D. Andrade, S. Nagaoka, S. Cooper, T. Okano, S. W. Kim, *J. Am. Soc. Artific. Intern. Organs* **10**, 75 (1987)
- 92) (a) K. Yoshinaga, J. M. Harris, *J. Bioact. Compat. Polym.* **4**, 281 (1989)
(b) D. W. Grainger, S. W. Kim, J. Feijen, *J. Biomed. Mater. Res.* **22**, 231 (1988)

- (c) H. A. Jacobs, T. Okano, S. W. Kim, *J. Biomed. Mater. Res.* **23**, 611 (1989)
- (d) J. L. Torres, R. Guzman, R. G. Carbonell, P. K. Kilpatrick, *Anal. Biochem.* **171**, 411 (1988)
- ⁹³⁾ J.-P. Montheard, M. Chatzopoulos, D. Chappard, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C32**, 1 (1992)
- ⁹⁴⁾ S. Dumitriu, „*Polymeric Biomaterials*“, Marcel Dekker, New York 1994
- ⁹⁵⁾ K. L. Beehrs, S. Boo, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **32**, 5772 (1999)
- ⁹⁶⁾ V. Percec, B. Barboiu, A. Neumann, J. C. Ronade, M. Zhao, *Macromolecules* **29**, 3665 (1996)
- ⁹⁷⁾ M. D. Goodner, H. R. Lee, C. N. Bowman, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 1247 (1997)
- ⁹⁸⁾ L. Valentine, Thesis, Aberdeen 1949 als Zitat in: G. M. Burnett, „*Mechanism of Polymer Reactions*“ Interscience Publishers, New York 1954, S. 230, 233
- ⁹⁹⁾ H. W. Melville, L. Valentine, *Trans. Faraday. Soc.* **46**, 976 (1950)
- ¹⁰⁰⁾ K. Matyjaszewski, Y. Nakagawa, C. B. Jasieczek, *Macromolecules* **31**, 1535 (1998)
- ¹⁰¹⁾ D. J. Lyman, K. Knuston, B. McNeill, *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs* **21**, 49 (1975)
- ¹⁰²⁾ K. Kataoka, T. Okano, Y. Sakurai, T. Nishimura, S. Inoue, T. Watanabe, A. Murayama, T. Tsuruta, *Eur. Polym. J.* **19**, 979 (1983)
- ¹⁰³⁾ S. N. Magonov, M.-H. Whangbo, „*Surface Analysis with STM and AFM*“ VCH Weinheim 1996, S. 279
- ¹⁰⁴⁾ J. Coutandin, D. Ehlich, H. Sillescu, C.-H. Wang, *Macromolecules* **18**, 589 (1985)
- ¹⁰⁵⁾ G. Coulon, T. P. Russell, V. R. Deline, P. F. Green, *Macromolecules* **22**, 2581 (1989)
- ¹⁰⁶⁾ B. Collin, D. Chatenay, G. Coulon, D. Ausserre, Y. Gallot, *Macromolecules* **25**, 1621 (1992)
- ¹⁰⁷⁾ (a) H. D. Bijsterbusch, V. O. Dehaan, A. W. Degraaf, M. Mellema, F. A. M. Leermakers, M. A. C. Stuart, A. A. Vanwell, *Langmuir* **11**, 4467 (1995)
- (b) M. C. Faure, P. Bassereau, M. A. Carignano, I. Szleifer, Y. Gallot, D. Andelman, *Eur. Phys. J. B* **3**, 365 (1998)
- (c) J. Malewski, T. L. Kuhl, M. C. Gerstenberg, J. N. Israelachivili, G. S. Smith, *J. Phys. Chem. B* **101**, 3122 (1997)
- (d) T. L. Kuhl, J. Malwski, J. W. Wong, S. Steinberg, D. E. Leckband, J. N. Israelachivili, G. S. Smith, *Biophys. J.* **75**, 2352 (1998)
- ¹⁰⁸⁾ G. Reiter, G. Castelein, P. Hoerner, G. Riess, A. Blumen, J.-U. Sommer, eingereicht bei Science (1999)

5. Tabellenanhang

5.1 Polymerisation von Styrol

5.1.1 Polymerisation von Styrol mit phenylsubstituierten Makroinitiatoren

Tab. 14 Ergebnisse der Polymerisation von Styrol mit mPEO-F 2000 (**15**) (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 45 / 1 / 1 / 2, T = 130 °C)

| Nr. | t / h | $x_p^a) / \%$ | $\overline{M}_{n,th}^b)$ | $\overline{M}_{n,exp}^c)$ | PMI ^{c)} | $\overline{M}_{n,exp}^d)$ |
|-----|-------|---------------|--------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1 | 1 | 41 | 1950 | 7100 (7200) ^{e)} | 1,06 (1,08) ^{e)} | 2200 (2600) ^{e)} |
| 2 | 2 | 67 | 3100 | 8300 | 1,10 | 3500 |
| 3 | 3 | 83 | 3900 | 9500 | 1,08 | 4200 |
| 4 | 4 | 89 | 4200 | 10000 | 1,08 | 4700 |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{\text{Monomer}}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc II mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

d) bestimmt aus dem Blockcopolymeren mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

e) Blockcopolymeren nach Extraktion mit aqua dest. und Cyclohexan

Tab. 15 Ergebnisse der Polymerisation von Styrol mit mPEO-F 5000 (**16**) (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 114 / 1 / 1 / 2, T = 130 °C)

| Nr. | t / h | $x_p^a) / \%$ | $\overline{M}_{n,th}^b)$ | $\overline{M}_{n,exp}^c)$ | PMI ^{c)} | $\overline{M}_{n,exp}^d)$ |
|-----|-------|---------------|--------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1 | 1 | 15 | 1800 | 13700 | 1,06 | 1850 |
| 2 | 2 | 26 | 3100 | 14500 | 1,08 | 3250 |
| 3 | 3 | 40 | 4800 | 14800 (15800) ^{e)} | 1,12 (1,13) ^{e)} | 4400 (4800) ^{e)} |
| 4 | 4 | 44 | 5200 | 16200 | 1,11 | 5400 |
| 5 | 5 | 53 | 6300 | 14800 | 1,11 | 6300 |
| 6 | 6 | 58 | 6900 | 15400 | 1,15 | 6900 |
| 7 | 7 | 64 | 7600 | 15200 | 1,13 | 7700 |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{\text{Monomer}}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc II mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

d) bestimmt aus dem Blockcopolymeren mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

e) Blockcopolymeren nach Extraktion mit aqua dest. und Cyclohexan

Tab. 16 Ergebnisse der Polymerisation von Styrol mit mPEO-F 10000 (**17**) (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 227 / 1 / 1 / 2, T = 130 °C)

| Nr. | t / h | x_p ^{a)} / % | $\overline{M}_{n,th}$ ^{b)} | $\overline{M}_{n,exp}$ ^{c)} | PMI ^{c)} | $\overline{M}_{n,exp}$ ^{d)} |
|-----|-------|-------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 0,5 | 5 | 1200 | 21700 (20900) ^{e)} | 1,09 (1,17) ^{e)} | 900 (1400) ^{e)} |
| 2 | 1 | 4 | 950 | 20100 | 1,32 | 800 |
| 3 | 1 | 8 | 1900 | 22000 | 1,09 | 1200 |
| 4 | 1 | 15 | 3500 | 22600 (19900) ^{e)} | 1,13 (1,23) ^{e)} | 2800 (3900) ^{e)} |
| 5 | 1,5 | 10 | 2700 | 21800 | 1,08 | 1600 (1650) ^{e)} |
| 6 | 2 | 12 | 2800 | 21900 | 1,11 | 2100 |
| 7 | 2,5 | 12 | 2800 | 23800 | 1,08 | 2300 |
| 8 | 2,5 | 32 | 7600 | 24100 | 1,29 | 7800 |
| 9 | 3 | 30 | 7100 | 24000 (23100) ^{e)} | 1,21 (1,20) ^{e)} | 6900 (8600) ^{e)} |
| 10 | 4 | 17 | 4000 | 23100 | 1,12 | 3300 |
| 11 | 5 | 66 | 15600 | 27100 (28600) ^{e)} | 1,35 (1,29) ^{e)} | 15900 (22600) ^{e)} |
| 12 | 6,5 | 31 | 7300 | n.b. | n.b. | 7000 |
| 13 | 8 | 81 | 19100 | 32000 | 1,31 | 19500 |
| 14 | 10 | 49 | 11600 | 25000 | 1,28 | 11700 |
| 15 | 12 | 89 | 21000 | 33100 | 1,33 | 21600 |
| 16 | 16 | 89 | 21000 | 32700 (31700) ^{e)} | 1,31 (1,26) ^{e)} | 21700 (30100) ^{e)} |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{\text{Monomer}}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc II mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

d) bestimmt aus dem Blockcopolymeren mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

e) Blockcopolymeren nach Extraktion mit aqua dest. und Cyclohexan

Tab. 17 Ergebnisse der Polymerisation von Styrol mit F-PEO-F 20000 (**20**) (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, T = 130 °C)

| Nr. | t / h | $x_p^a) / \%$ | $\overline{M}_{n,th}^b)$ | $\overline{M}_{n,exp}^c)$ | PMI ^{c)} | $\overline{M}_{n,exp}^d)$ |
|------------------|-------|---------------|--------------------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|
| 1 | 1 | 6 | 2800 ^{h)} | 32000 | 1,27 | 3400 ^{h)} |
| | | | 1400 ⁱ⁾ | | | 1700 ⁱ⁾ |
| 2 | 2 | 18 | 8500 ^{h)} | 31800 | 1,35 | 9200 ^{h)} |
| | | | 4250 ⁱ⁾ | | | 4600 ⁱ⁾ |
| 3 | 3 | 26 | 12300 ^{h)} | 34000 | 1,33 | 13700 ^{h)} |
| | | | 6150 ⁱ⁾ | | | 6850 ⁱ⁾ |
| 4 | 4 | 31 | 14700 ^{h)} | 30300 | 1,43 | 15200 ^{h)} |
| | | | 7350 ⁱ⁾ | | | 7600 ⁱ⁾ |
| 5 | 5 | 32 | 15100 ^{h)} | 31100 | 1,42 | 15500 ^{h)} |
| | | | 7550 ⁱ⁾ | | | 7750 ⁱ⁾ |
| 6 | 6 | 44 | 20800 ^{h)} | 37200 | 1,35 | 21600 ^{h)} |
| | | | 10400 ⁱ⁾ | | | 10800 ⁱ⁾ |
| | | | (40000) ^{e)} | | | (1,38) ^{e)} |
| 7 | 7 | 66 | 31200 ^{h)} | 42900 | 1,37 | 35900 ^{h)} |
| | | | 15600 ⁱ⁾ | | | 17950 ⁱ⁾ |
| 8 | 8 | 74 | 35000 ^{h)} | 44200 | 1,37 | 37700 ^{h)} |
| | | | 17500 ⁱ⁾ | | | 18850 ⁱ⁾ |
| 9 ^{f)} | 5 | 23 | 10900 ^{h)} | 27800 | 1,44 | 11800 ^{h)} |
| | | | 5450 ⁱ⁾ | | | 5900 ⁱ⁾ |
| 10 ^{g)} | 5 | 64 | 30300 ^{h)} | 39500 | 1,42 | 32100 ^{h)} |
| | | | 15150 ⁱ⁾ | | | 16050 ⁱ⁾ |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{Monomer}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc II mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

d) bestimmt aus dem Blockcopolymeren mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

e) Blockcopolymere nach Extraktion mit aqua dest. und Cyclohexan

f) Ansatz stark gerührt

g) Ansatz nicht gerührt

h) bezogen auf den Styrolgesamtumsatz

i) bezogen auf den Polystyrolblock

Tab. 18 Ergebnisse der Polymerisation von Styrol mit mPEO-F 20000 (**17**) (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, T = 130 °C)

| Nr. | t / h | x_p ^{a)} / % | $\overline{M}_{n,th}$ ^{b)} | $\overline{M}_{n,exp}$ ^{c)} | PMI ^{c)} | $\overline{M}_{n,exp}$ ^{d)} |
|-----|-------|-------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|
| 1 | 0,5 | 17 | 8000 | 45500 | 1,57 | 7500 |
| 2 | 1 | 10 | 4700 | 36300 | 1,31 | 4400 |
| 3 | 1,5 | 21 | 9900 | 41900 | 1,38 | 9200 |
| 4 | 2 | 3 | 1400 | 37800 | 1,14 | 1100 |
| 5 | 3 | 45 | 21300 | 51400 | 1,45 | 20900 |
| | | | | (45400) ^{e)} | (1,57) ^{e)} | (36350) ^{e)} |
| 6 | 3 | 42 | 19900 | 46500 | 1,42 | 20300 |
| | | | | | | (38700) ^{e)} |
| 7 | 3,5 | 51 | 24100 | 53800 | 1,4 | 24600 |
| 8 | 12 | 90 | 42600 | 64500 | 1,80 | 41900 |
| 9 | 14 | 94 | 44500 | 63900 | 1,84 | 44300 |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{Monomer}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc II mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

d) bestimmt aus dem Blockcopolymeren mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

e) Blockcopolymeren nach Extraktion mit aqua dest. und Cyclohexan

5.1.2 Polymerisation von Styrol mit phenylsubstituierten Makroinitiatoren zu

$$\overline{P}_n (x_p = 1) = 454$$

Tab. 19 Ergebnisse der Polymerisation von Styrol mit mPEO-F 2000 (**15**) (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, T = 130 °C)

| Nr. | t / h | $x_p^a) / \%$ | $\overline{M}_{n,th}^b)$ | $\overline{M}_{n,exp}^c)$ | PMI ^{c)} |
|-----|-------|---------------|--------------------------|---------------------------|-------------------|
| 1 | 1 | 3 | 1400 | 7300 | 1,08 |
| 2 | 2 | 6 | 2800 | 8100 | 1,10 |
| 3 | 3 | 9 | 4300 | 9000 | 1,11 |
| 4 | 4 | 12 | 5700 | 10100 | 1,13 |
| 5 | 5 | 29 | 13700 | 18000 | 1,37 |
| 6 | 6 | 26 | 12300 | 17300 | 1,39 |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{Monomer}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc II mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

Tab. 20 Ergebnisse der Polymerisation von Styrol mit mPEO-F 5000 (**16**) (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, T = 130 °C)

| Nr. | t / h | $x_p^a) / \%$ | $\overline{M}_{n,th}^b)$ | $\overline{M}_{n,exp}^c)$ | PMI ^{c)} |
|-----|-------|---------------|--------------------------|---------------------------|-------------------|
| 1 | 1 | 4 | 1900 | 14900 | 1,07 |
| 2 | 2 | 6 | 2800 | 15200 | 1,07 |
| 3 | 3 | 15 | 7100 | 19900 | 1,23 |
| 4 | 4 | 24 | 11400 | 22800 | 1,36 |
| 5 | 5 | 38 | 18000 | 26800 | 1,34 |
| 6 | 6 | 65 | 30700 | 36200 | 1,36 |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{Monomer}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc II mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

5.1.3 Polymerisation von Styrol mit F-PEO-F 20000 (20) in Lösung

Tab. 21 Ergebnisse der Polymerisation von Styrol mit F-PEO-F 20000 (20) in 50 gew.-%iger toluolischer Lösung (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, T = 130 °C)

| Nr. | t / h | x_p ^{a)} / % | $\overline{M}_{n,th}$ ^{b)} | $\overline{M}_{n,exp}$ ^{c)} | PMI ^{c)} |
|-----|-------|-------------------------|--|--------------------------------------|-------------------|
| 1 | 3 | 4 | 1900 ^{d)} 950 ^{e)} | 28200 | 1,47 |
| 2 | 6 | 16 | 7600 ^{d)} 3800 ^{e)} | 27000 | 1,61 |
| 3 | 9 | 45 | 21300 ^{d)} 10650 ^{e)} | 34600 | 1,56 |
| 4 | 12 | 40 | 18900 ^{d)} 9450 ^{e)} | 34100 | 1,51 |
| 5 | 15 | 56 | 26500 ^{d)} 13250 ^{e)} | 41000 | 1,47 |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{\text{Monomer}}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc II mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

d) bezogen auf den Styrolgesamtumsatz

e) bezogen auf den Polystyrolblock

Tab. 22 Ergebnisse der Polymerisation von Styrol mit F-PEO-F 20000 (**20**) in 50 gew. %iger Dioxan-Lösung (Styrol / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, T = 130 °C)

| Nr. | t / h | $x_p^{a)}$ / % | $\overline{M}_{n,th}^{b)}$ | $\overline{M}_{n,exp}^{c)}$ | PMI ^{c)} |
|-----|-------|----------------|--|-----------------------------|-------------------|
| 1 | 2 | 10 | 4700 ^{d)} 2350 ^{e)} | 20900 | 1,56 |
| 2 | 4 | 10 | 4700 ^{d)} 2350 ^{e)} | n.b. | n.b. |
| 3 | 6 | 15 | 7100 ^{d)} 3550 ^{e)} | 21600 | 1,57 |
| 4 | 8 | 39 | 18500 ^{d)} 9250 ^{e)} | 25000 | 1,5 |
| 5 | 12 | 50 | 23700 ^{d)} 11850 ^{e)} | 27600 | 1,51 |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{\text{Monomer}}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc II mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

d) bezogen auf den Styrolgesamtumsatz

e) bezogen auf den Polystyrolblock

5.2 Polymerisation von HEMA

5.2.1 Polymerisation von HEMA mit phenylsubstituierten Makroinitiatoren

Tab. 23 Ergebnisse der Polymerisation von HEMA mit mPEO-F 2000 (**15**) in 50 gew.-%iger glykolischer Lösung (HEMA / Initiator / CuCl / bipy = 45 / 1 / 1 / 2, T = 80 °C)

| Nr. | t / min | $x_p^{a)}$ / % | $\overline{M}_{n,th}^{b)}$ | $\overline{M}_{n,exp}^{c)}$ | PMI ^{c)} | $\overline{M}_{n,exp}^{d)}$ |
|-----|---------|----------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|
| 1 | 2 | 50 | 3000 | 13400 | 2,21 | 12600 |
| 2 | 3 | 78 | 4600 | 17800 | 1,83 | 9800 |
| 3 | 4 | 84 | 5000 | 18700 | 1,57 | 10700 |
| 4 | 6 | 95 | 5600 | 22800 | 2,69 | 26300 |
| 5 | 8 | 97 | 5700 | 20700 | 1,47 | 8700 |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{\text{Monomer}}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc II mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

d) bestimmt aus dem Blockcopolymeren mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

Tab. 24 Ergebnisse der Polymerisation von HEMA mit mPEO-F 5000 (**16**) in 50 gew.-%iger glykolischer Lösung (HEMA / Initiator / CuCl / bipy = 114 / 1 / 1 / 2, T = 80 °C)

| Nr. | t / min | $x_p^{a)}$ / % | $\overline{M}_{n,th}^{b)}$ | $\overline{M}_{n,exp}^{c)}$ | PMI ^{c)} |
|-----|---------|----------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------|
| 1 | 2 | 31 | 4600 | 48800 | 1,59 |
| 2 | 4 | 55 | 8200 | 39100 | 1,25 |
| 3 | 6 | 67 | 9900 | 41700 | 1,23 |
| 4 | 8 | 80 | 11800 | 46100 | 1,19 |
| 5 | 10 | 89 | 13200 | 47200 | 1,20 |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{\text{Monomer}}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc II mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

Tab. 25 Ergebnisse der Polymerisation von HEMA mit mPEO-F 10000 (**17**) in 50 gew.-%iger glykolischer Lösung (HEMA / Initiator / CuCl / bipy = 227 / 1 / 1 / 2, T = 80 °C)

| Nr. | t / min | $x_p^a)$ / % | $\overline{M}_{n,th}^b)$ | $\overline{M}_{n,exp}^c)$ | PMI ^{c)} |
|-----|---------|--------------|--------------------------|---------------------------|-------------------|
| 1 | 3 | 35 | 10300 | 46400 | 1,61 |
| 2 | 6 | 39 | 11500 | 56600 | 1,48 |
| 3 | 9 | 58 | 17100 | 60900 | 1,35 |
| 4 | 12 | 62 | 18300 | 61600 | 1,32 |
| 5 | 15 | 77 | 22700 | 67000 | 1,36 |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{Monomer}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc II mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

Tab. 26 Ergebnisse der Polymerisation von HEMA mit F-PEO-F 20000 (**20**) in 50 gew.-%iger glykolischer Lösung (HEMA / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, T = 80 °C)

| Nr. | t / min | $x_p^a)$ / % | $\overline{M}_{n,th}^b)$ | $\overline{M}_{n,exp}^c)$ | PMI ^{c)} |
|-----|---------|--------------|--------------------------|---------------------------|-------------------|
| 1 | 2 | 23 | 6700 | 52500 | 1,19 |
| 2 | 4 | 30 | 8700 | 56000 | 1,18 |
| 3 | 6 | 43 | 12500 | 63700 | 1,23 |
| 4 | 9 | 59 | 17100 | 77800 | 1,29 |
| 5 | 12 | 73 | 21200 | 80700 | 1,40 |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{Monomer}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc II mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

Tab. 27 Ergebnisse der Polymerisation von HEMA mit mPEO-F 20000 (**18**) in 50 gew.-%iger glykolischer Lösung (HEMA / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, T = 80 °C)

| Nr. | t / min | $x_p^a) / \%$ | $\overline{M}_{n,th}^b)$ | $\overline{M}_{n,exp}^c)$ | PMI ^{c)} | $\overline{M}_{n,exp}^d)$ |
|-----|---------|---------------|--------------------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|
| 1 | 3 | 22 | 13000 | 61900 | 1,35 | - |
| 2 | 6 | 29 | 17100 | 70700 | 1,29 | - |
| 3 | 9 | 38 | 22400 | 81400 | 1,28 | - |
| 4 | 12 | 50 | 29500 | 94700 | 1,33 | - |
| 5 | 15 | 55 | 32500 | 102000 | 1,35 | 26900 ^{e)} |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{Monomer}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc II mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

d) bestimmt aus dem Blockcopolymeren mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

e) Blockcopolymeren nach Extraktion mit Methylenchlorid

5.2.2 Polymerisation von HEMA mit phenylsubstituierten Makroinitiatoren mit variiertes Komponentenzugabe

Tab. 28 Ergebnisse der Polymerisation von HEMA mit mPEO-F 2000 (**15**) in 50 gew.-%iger glykolischer Lösung (HEMA / Initiator / CuCl / bipy = 45 / 1 / 1 / 2, T = 80 °C, variiertes Komponentenzugabe)

| Nr. | t / min | $x_p^a) / \%$ | $\overline{M}_{n,th}^b)$ | $\overline{M}_{n,exp}^c)$ | PMI ^{c)} | $\overline{M}_{n,exp}^d)$ |
|-----|---------|---------------|--------------------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|
| 1 | 1 | 35 | 2100 | 14300 | 1,41 | 7850 |
| 2 | 2 | 73 | 4300 | 21800 | 1,4 | 8840 |
| 3 | 3 | 78 | 4600 | 22300 | 1,36 | 8520 |
| 4 | 5 | 96 | 5700 | 25100 | 1,33 | 8980 |
| 5 | 7 | 98 | 5900 | 25500 | 1,36 | n.b. |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{Monomer}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc II mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

d) bestimmt aus dem Blockcopolymeren mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

Tab. 29 Ergebnisse der Polymerisation von HEMA mit mPEO-F 5000 (**16**) in 50 gew.-%iger glykolischer Lösung (HEMA / Initiator / CuCl / bipy = 114 / 1 / 1 / 2, T = 80 °C, variierte Komponentenzugabe)

| Nr. | t / min | $x_p^{a)}/\%$ | $\overline{M}_{n,th}^{b)}$ | $\overline{M}_{n,exp}^{c)}$ | PMI ^{c)} |
|-----|---------|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------|
| 1 | 2 | 50 | 7400 | 34300 | 1,38 |
| 2 | 4 | 72 | 10700 | 41300 | 1,22 |
| 3 | 6 | 81 | 12000 | 43100 | 1,21 |
| 4 | 8 | 90 | 13300 | 44200 | 1,37 |
| 5 | 10 | 95 | 14100 | 48500 | 1,2 |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{\text{Monomer}}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc II mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

Tab. 30 Ergebnisse der Polymerisation von HEMA mit mPEO-F 10000 (**17**) in 50 gew.-%iger glykolischer Lösung (HEMA / Initiator / CuCl / bipy = 227 / 1 / 1 / 2, T = 80 °C, variierte Komponentenzugabe)

| Nr. | t / min | $x_p^{a)}/\%$ | $\overline{M}_{n,th}^{b)}$ | $\overline{M}_{n,exp}^{c)}$ | PMI ^{c)} |
|-----|---------|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------|
| 1 | 2 | 27 | 8000 | 43400 | 1,32 |
| 2 | 5 | 43 | 12700 | 46200 | 1,33 |
| 3 | 8 | 49 | 14500 | 59300 | 1,27 |
| 4 | 11 | 50 | 14800 | 46600 | 1,27 |
| 5 | 14 | 67 | 19800 | 61000 | 1,28 |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{\text{Monomer}}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc II mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

5.2.3 Polymerisation von HEMA mit phenylsubstituierten Makroinitiatoren zu

$$\overline{P}_n (x_p = 1) = 454$$

Tab. 31 Ergebnisse der Polymerisation von HEMA mit dem Modellinitiator **1** in 50 gew.-%iger glykolischer Lösung (HEMA / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, T = 80 °C)

| Nr. | t / min | $x_p^{a)}/\%$ | $\overline{M}_{n,th}^{b)}$ | $\overline{M}_{n,exp}^{c)}$ | PMI ^{c)} |
|-----|---------|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------|
| 1 | 4 | 27 | 15900 | 54300 | 3,35 |
| 2 | 8 | 40 | 23600 | 68400 | 1,64 |
| 3 | 12 | 45 | 26600 | 72500 | 1,51 |
| 4 | 16 | 64 | 37800 | 91900 | 1,47 |
| 5 | 20 | 74 | 43700 | 94200 | 1,56 |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{Monomer}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc II mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

Tab. 32 Ergebnisse der Polymerisation von HEMA mit mPEO-F 2000 (**15**) in 50 gew.-%iger glykolischer Lösung (HEMA / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, T = 80 °C)

| Nr. | t / min | $x_p^{a)}/\%$ | $\overline{M}_{n,th}^{b)}$ | $\overline{M}_{n,exp}^{c)}$ | PMI ^{c)} |
|-----|---------|---------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------|
| 1 | 4 | 26 | 15300 | 53600 | 1,41 |
| 2 | 8 | 39 | 23000 | 67100 | 1,22 |
| 3 | 12 | 51 | 30100 | 78300 | 1,25 |
| 4 | 16 | 60 | 35400 | 86300 | 1,27 |
| 5 | 19 | 70 | 41300 | 90800 | 1,33 |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{Monomer}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc II mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

Tab. 33 Ergebnisse der Polymerisation von HEMA mit mPEO-F 5000 (**16**) in 50 gew.-%iger glykolischer Lösung (HEMA / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, T = 80 °C)

| Nr. | t / min | x_p ^{a)} / % | $\overline{M}_{n,th}$ ^{b)} | $\overline{M}_{n,exp}$ ^{c)} | PMI ^{c)} | $\overline{M}_{n,exp}$ ^{d)} |
|-----|---------|-------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|--------------------------------------|
| 1 | 4 | 24 | 14200 | 47600 | 1,37 | - |
| 2 | 8 | 36 | 21200 | 59600 | 1,29 | 19600 |
| 3 | 12 | 47 | 27700 | 75800 | 1,25 | - |
| 4 | 16 | 61 | 36000 | 88400 | 1,26 | - |
| 5 | 20 | 66 | 38900 | 94400 | 1,29 | - |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{\text{Monomer}}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc II mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

d) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

Tab. 34 Ergebnisse der Polymerisation von HEMA mit mPEO-F 10000 (**17**) in 50 gew.-%iger glykolischer Lösung (HEMA / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, T = 80 °C)

| Nr. | t / min | x_p ^{a)} / % | $\overline{M}_{n,th}$ ^{b)} | $\overline{M}_{n,exp}$ ^{c)} | PMI ^{c)} |
|-----|---------|-------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|
| 1 | 4 | 22 | 13000 | 61500 | 1,37 |
| 2 | 8 | 37 | 21800 | 89300 | 1,33 |
| 3 | 12 | 48 | 28300 | 100200 | 1,32 |
| 4 | 16 | 56 | 33000 | 119100 | 1,38 |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{\text{Monomer}}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc II mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

Tab. 35 Ergebnisse der Polymerisation von HEMA mit mPEO-F 20000 (**18**) in 50 gew.-%iger glykolischer Lösung (HEMA / Initiator / CuCl / bipy = 454 / 1 / 1 / 2, T = 80 °C)

| Nr. | t / min | $x_p^{a)}$ / % | $\overline{M}_{n,th}^{b)}$ | $\overline{M}_{n,exp}^{c)}$ | PMI ^{c)} |
|-----|---------|----------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------|
| 1 | 3 | 22 | 13000 | 61900 | 1,35 |
| 2 | 6 | 29 | 17100 | 70700 | 1,29 |
| 3 | 9 | 38 | 22400 | 81400 | 1,28 |
| 4 | 12 | 50 | 29500 | 94700 | 1,33 |
| 5 | 15 | 55 | 32500 | 102000 | 1,35 |

a) bestimmt mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie

b) $\overline{M}_{n,th} = [M] / [I] \cdot x_p \cdot M_{Monomer}$

c) bestimmt mit Hilfe von GPC (DMAc II mit 2,441 g LiCl / L, 80 °C, Polystyroleichung)

6. Spektrenanhang

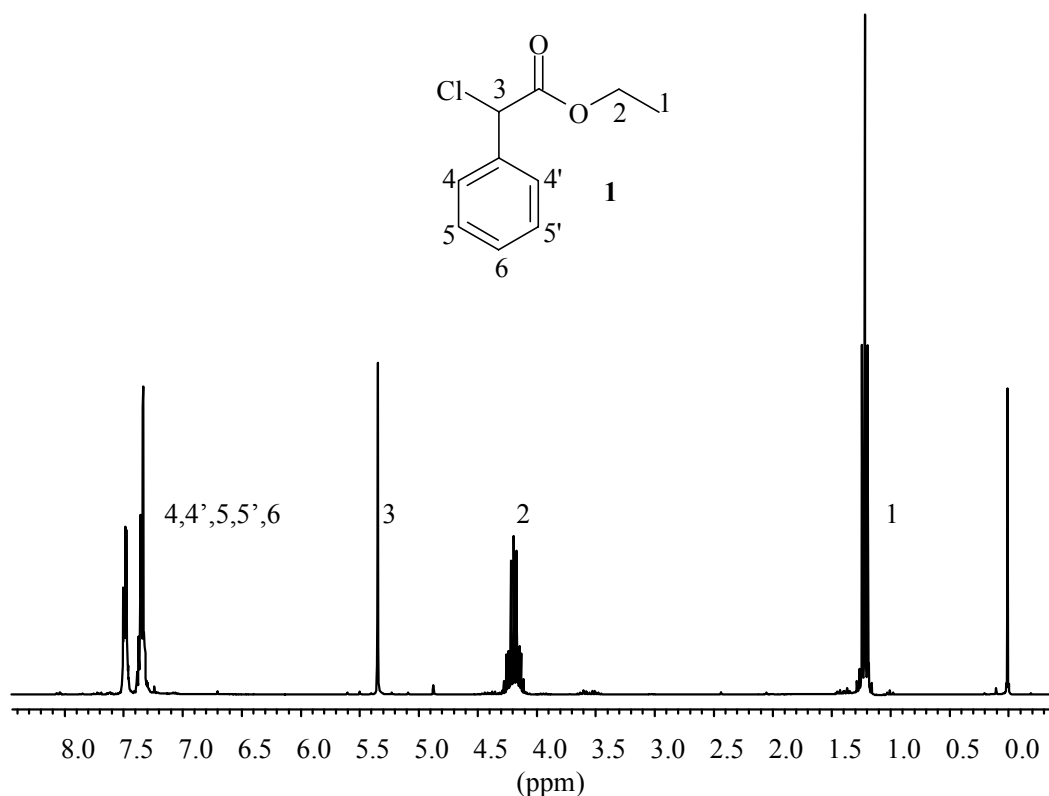
6.1 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der dargestellten Modellinitiatoren

Abb. 58: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Ethyl-2-chlor-2-phenylacetat (**1**) (CDCl_3 , 300 MHz, TMS)

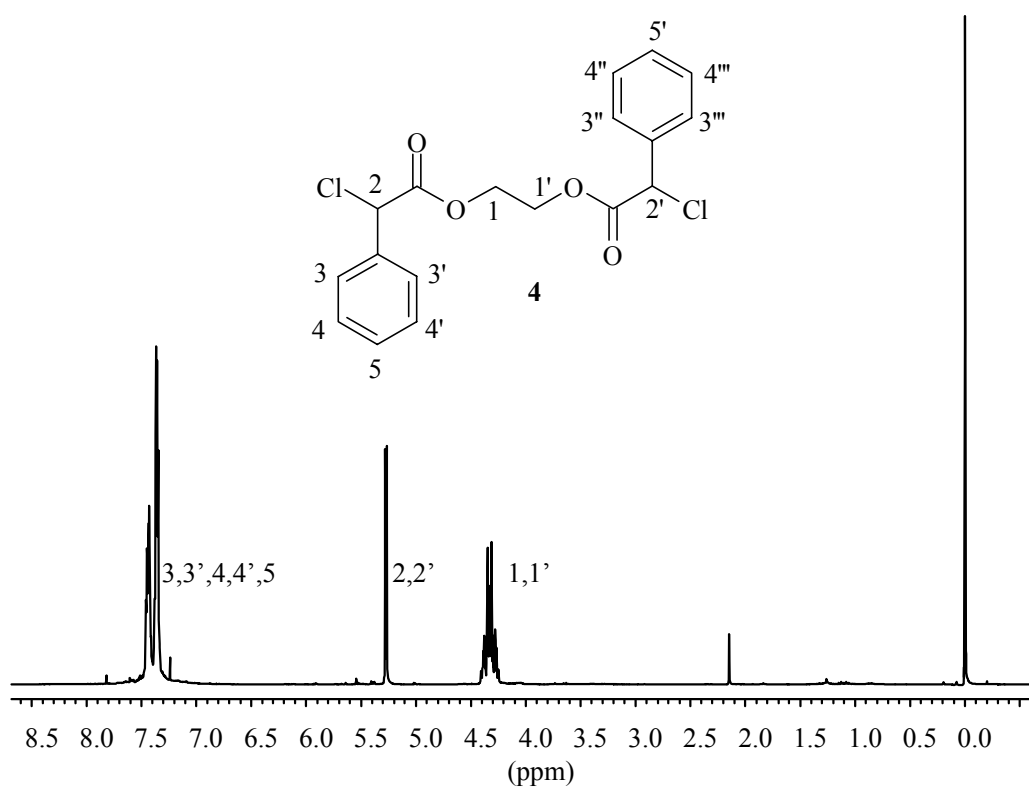
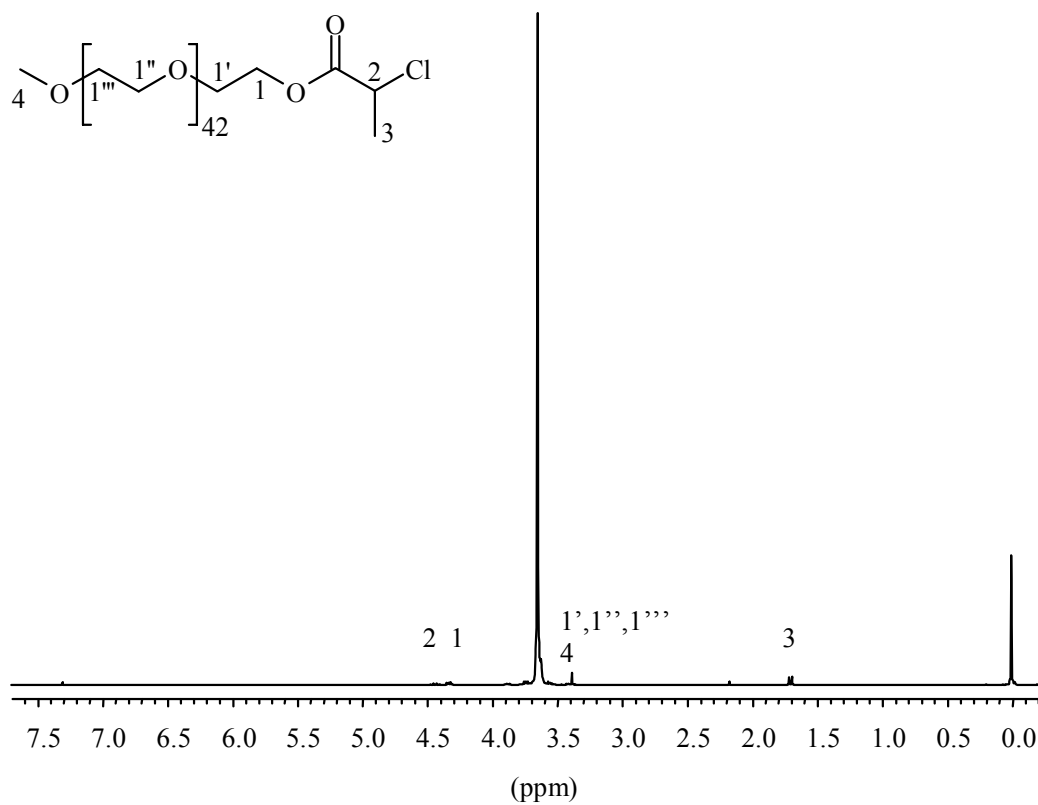
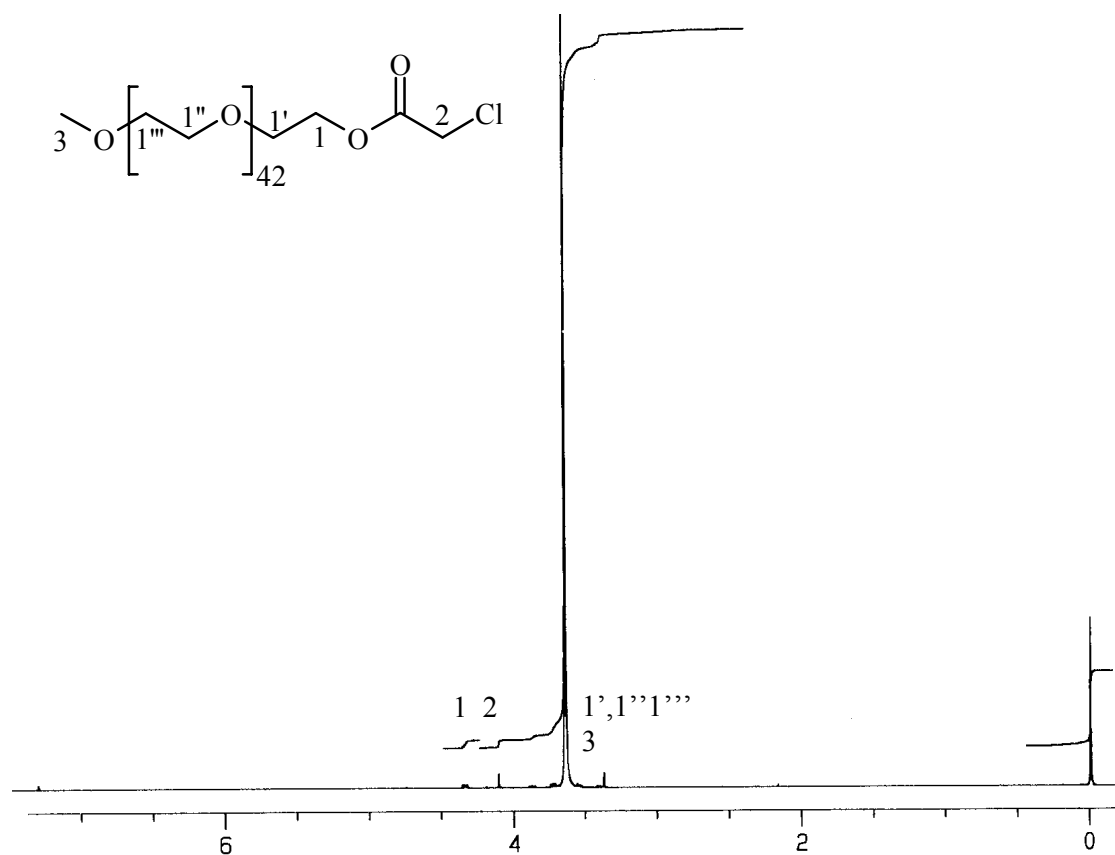


Abb. 59: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2-[(2-Chlor-2-phenylacetyl)oxy]ethyl-2-chlor-2-phenylacetat (**4**)

6.2 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der dargestellten Makroinitiatoren**Abb. 60:** $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Makroinitiator **9** (CDCl_3 , 300 MHz, TMS)**Abb. 61:** $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Makroinitiator **10** (CDCl_3 , 300 MHz, TMS)

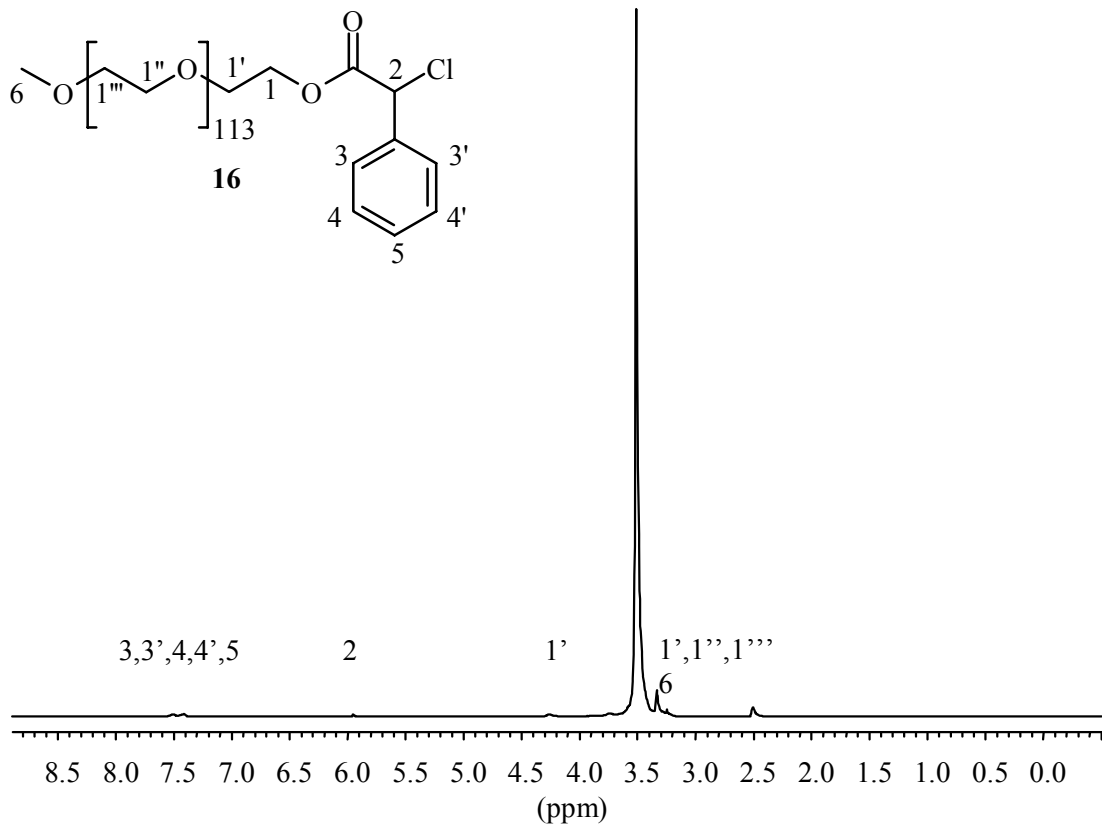


Abb. 62: ^1H -NMR-Spektrum von Makroinitiator mPEO-F 5000 (**16**) (DMSO- d_6 , 300 MHz)

6.3 ^1H -NMR-Spektren von Mutterlaugen

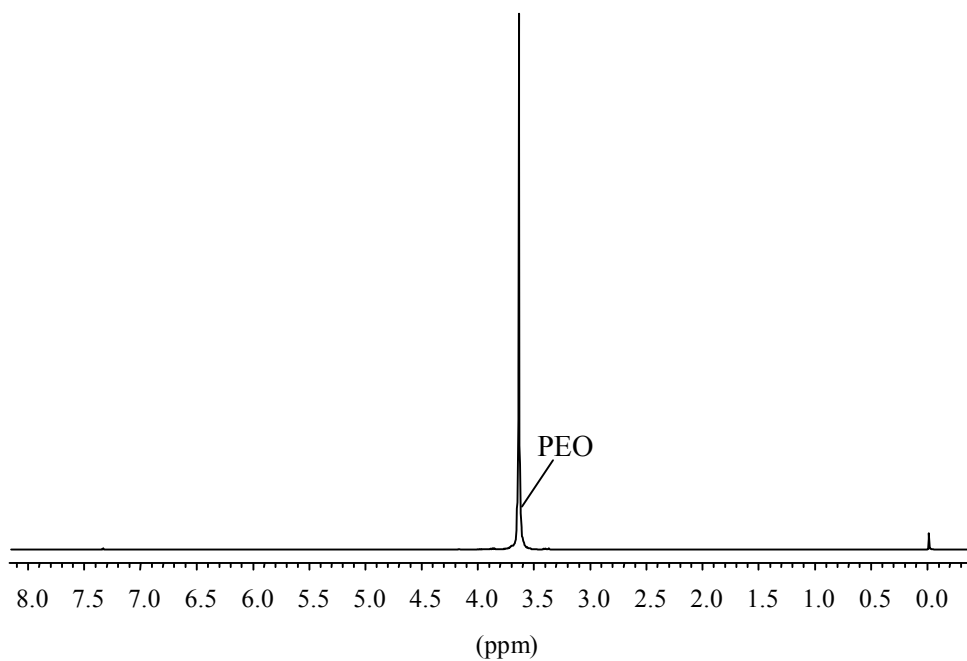


Abb. 63: ^1H -NMR-Spektrum der wässrigen Mutterlauge aus der Extraktion eines PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren (Nr. 5, Tab. 16, S. 118, CDCl_3 , 300 MHz, TMS)

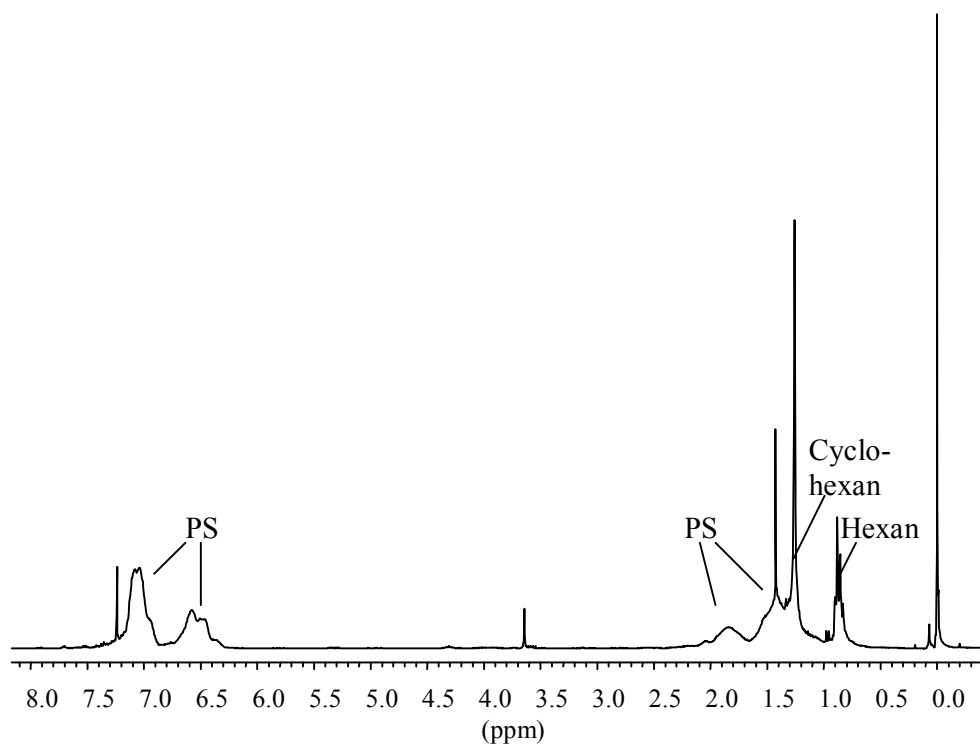


Abb. 64: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Cyclohexan-Mutterlauge aus der Extraktion eines PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren (Nr. 5, Tab. 16, S. 118, CDCl_3 , 300 MHz, TMS)

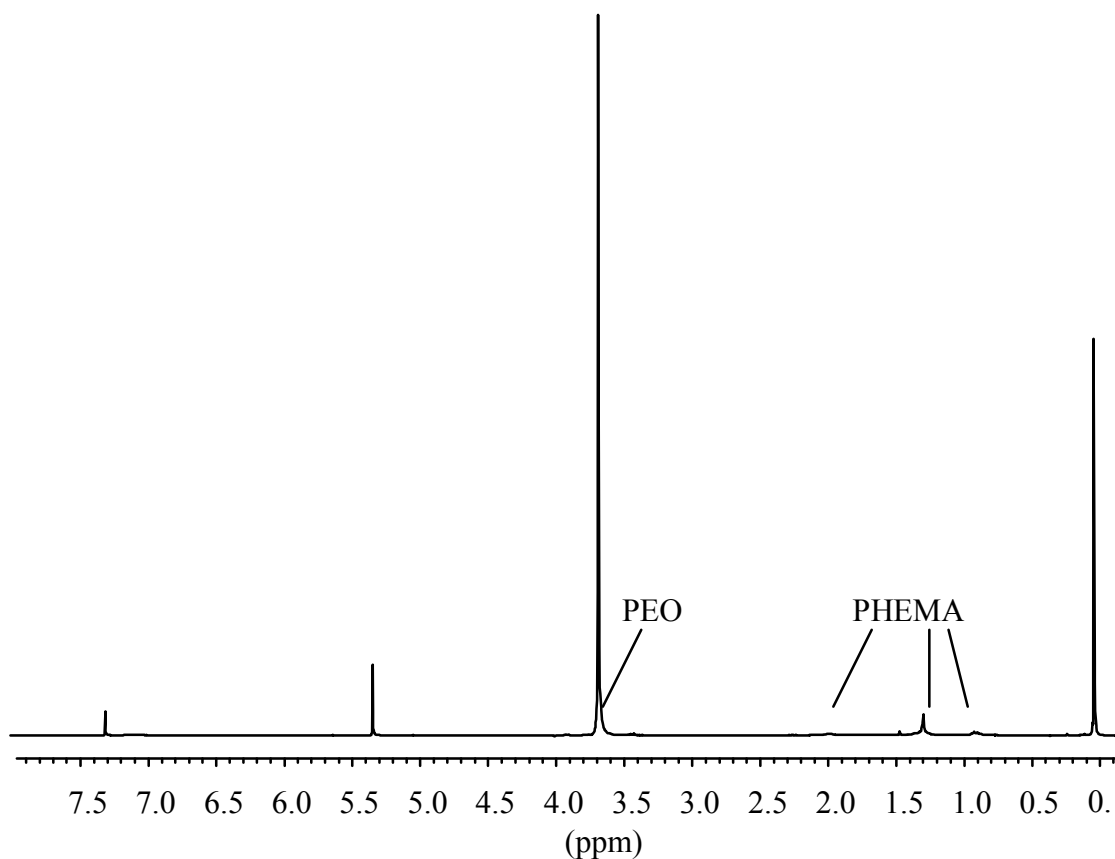


Abb. 65: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Methylenchlorid-Mutterlauge aus der Extraktion eines PEO-*b*-PHEMA-Blockcopolymeren (Nr. 5, Tab. 25, S. 124, CDCl_3 , 300 MHz, TMS)

6.4 MALDI-ToF-Massenspektren der dargestellten Makroinitiatoren

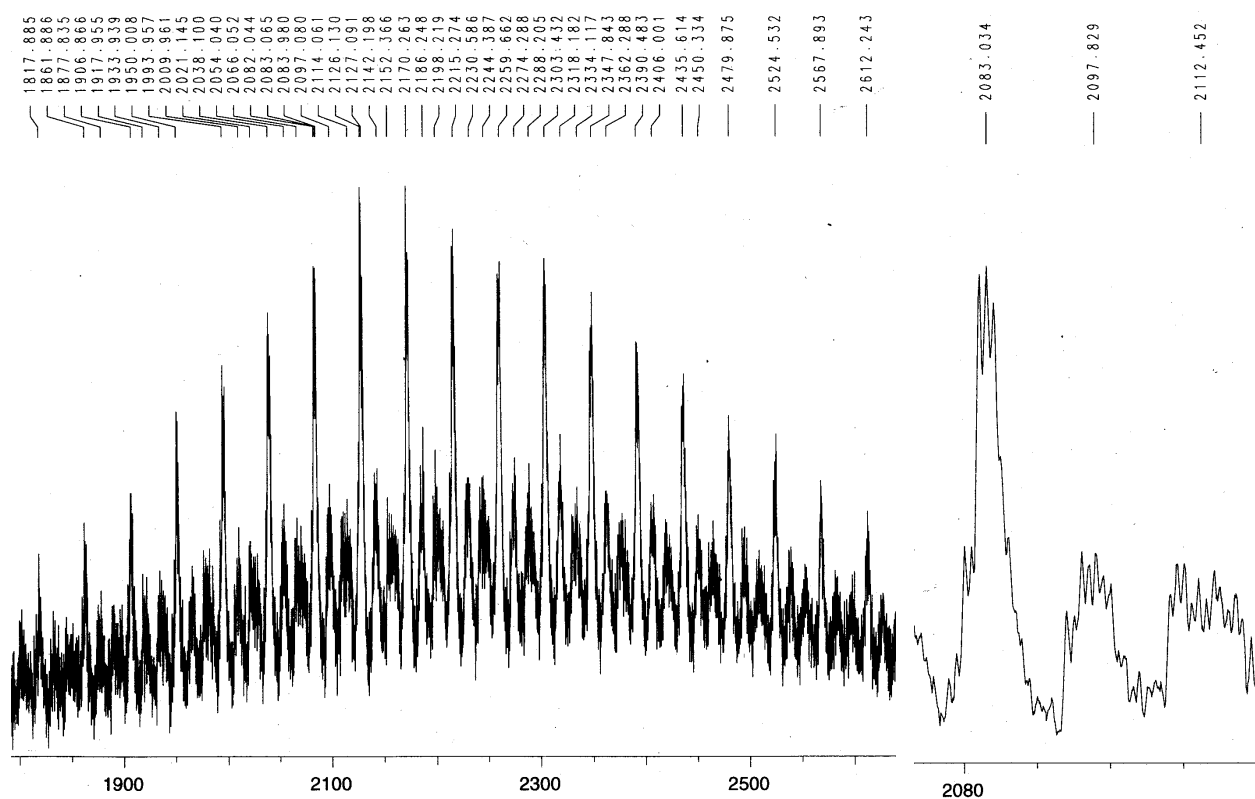


Abb. 66: MALDI-ToF-Massenspektrum des Makroinitiators **9** (Matrix: Dithranol, $\text{H}_3\text{C}-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_{45}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Cl}/\text{Na}^+$: 2127,8 amu, s. S. 103)

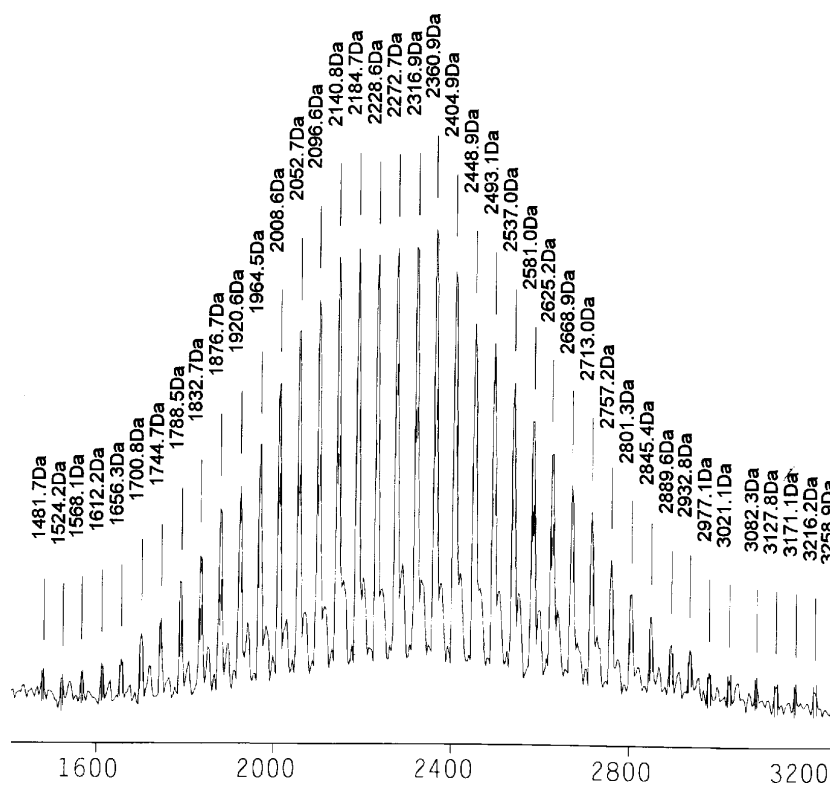


Abb. 67: MALDI-ToF-Massenspektrum des Makroinitiators **10** (Matrix: Dithranol, $\text{H}_3\text{C}-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_{49}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{Cl}/\text{Li}^+$: 2273,9 amu, s. S. 103)

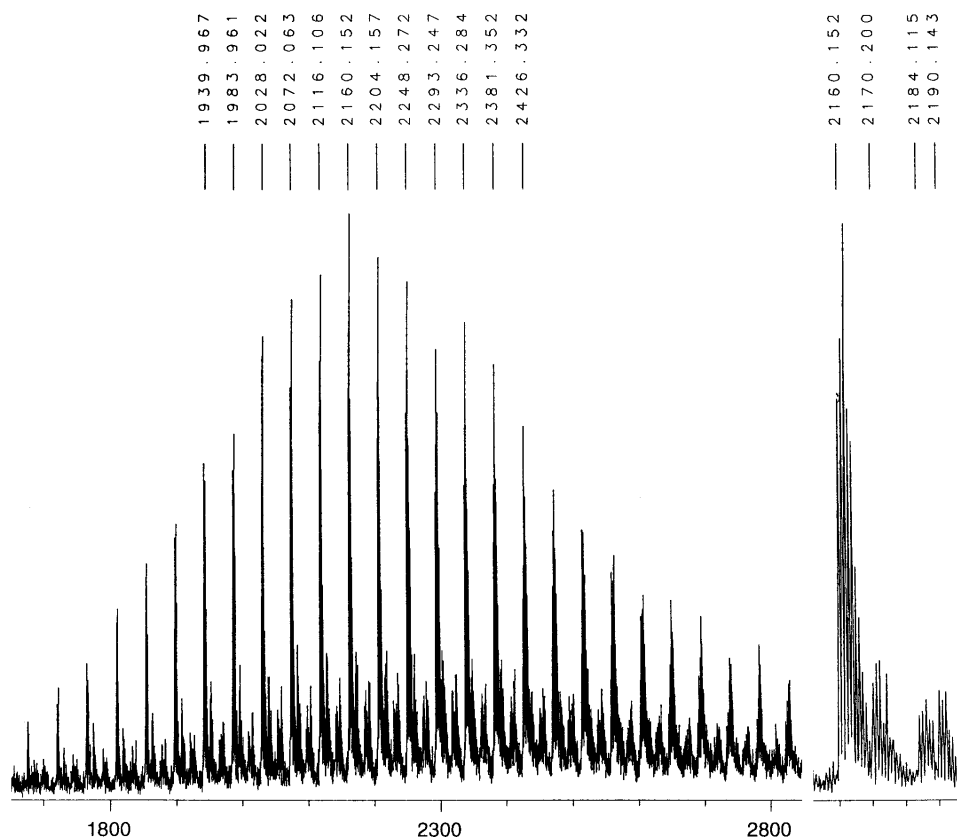


Abb. 68: MALDI-ToF-Massenspektrum des Makroinitiators mPEO-F 2000 (**15**) (Matrix: Dithranol, $\text{H}_3\text{C}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{44}\text{OOCCH}(\text{Ph})\text{Cl}/\text{K}^+$ 2161,9 amu, s. S. 104)

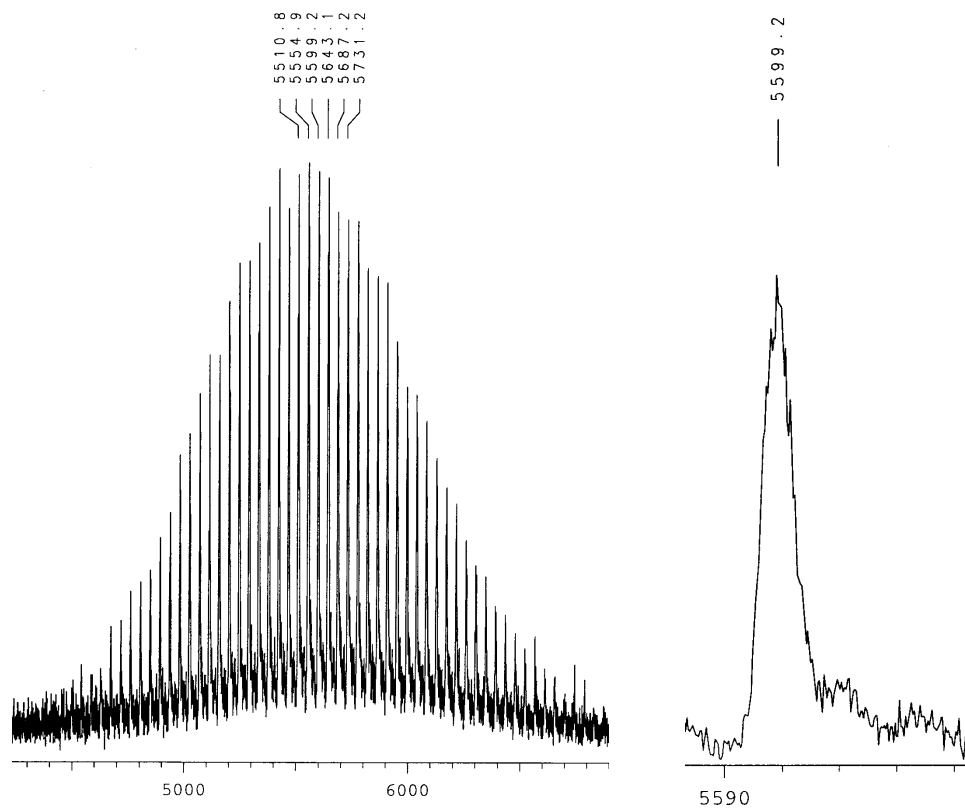


Abb. 69: MALDI-ToF-Massenspektrum des Makroinitiators mPEO-F 5000 (**16**) (Matrix: Dithranol, $\text{H}_3\text{C}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{122}\text{OOC}-\text{CH}(\text{Ph})\text{Cl} / \text{K}^+$ 5598,2 amu, s. S. 104)

6.5 Fehlerabschätzung der ^1H -NMR-spektroskopischen Umsatzbestimmung bei der Polymerisation von Styrol

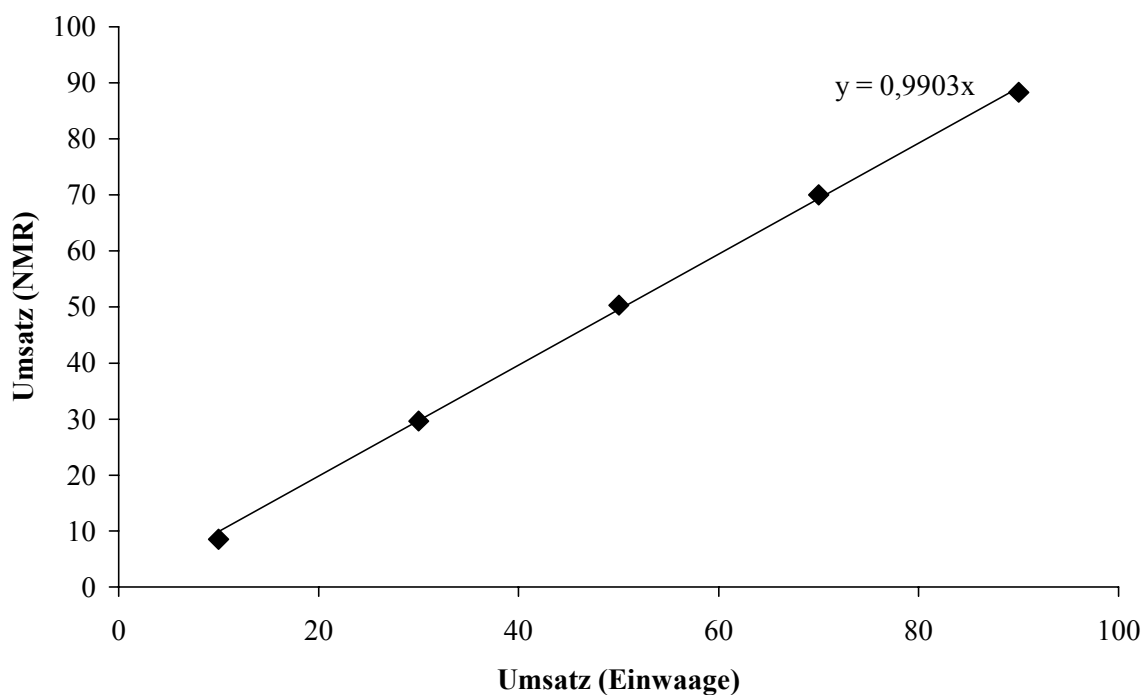


Abb. 70: Auftragung des experimentell ermittelten Umsatzes gegen den theoretischen Umsatz

6.6 Gelpermeationschromatogramme

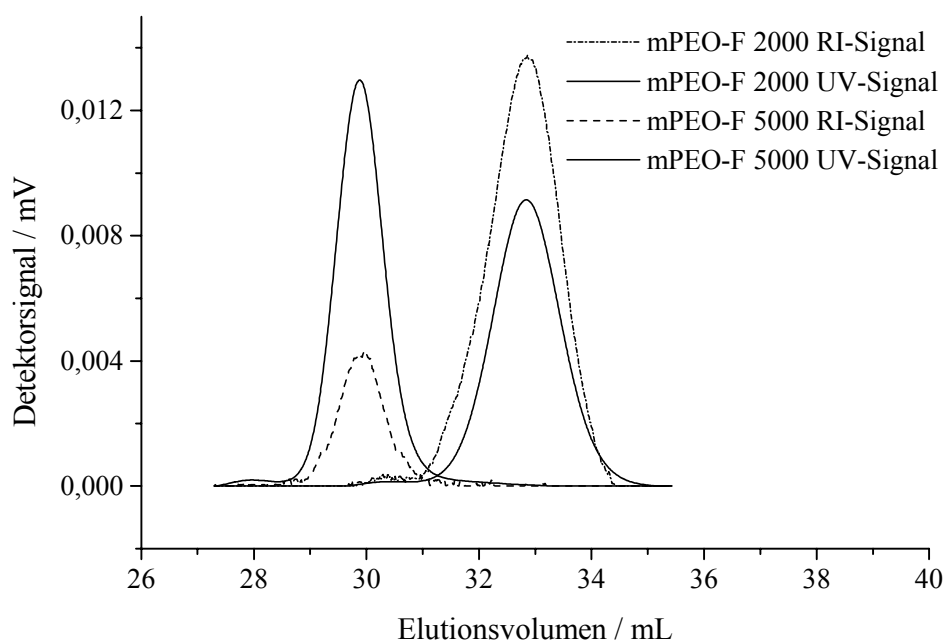


Abb. 71: Gelpermeationschromatogramme der Makroinitiatoren mPEO-F 2000 (15) und mPEO-F 5000 (16) (DMAc II mit 2,441 g LiCl / mL, 80 °C, Polystyroleichung)

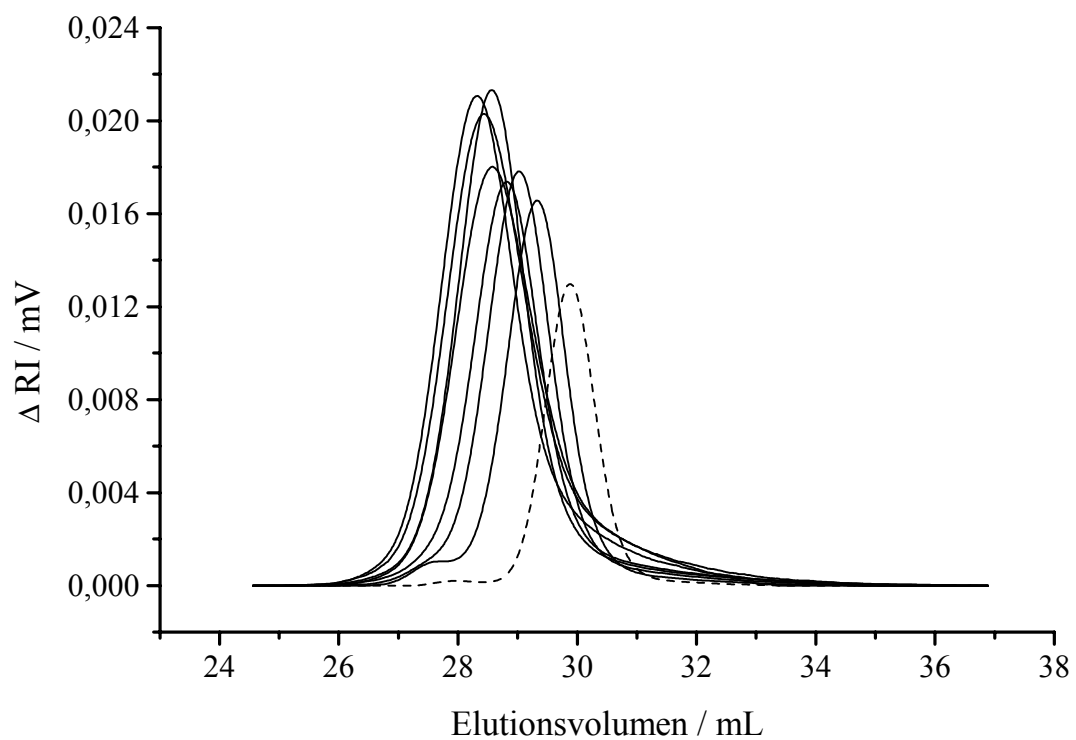


Abb. 72: Gelpermeationschromatogramme der mit mPEO-F 5000 (**16**) erhaltenen PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren (Tab. 13, DMAc II mit 2,441 g LiCl / mL, 80 °C, Polystyroleichung)

Lebenslauf

Name: Birte Reining

Geburtsdatum: 6. Juni 1972

Geburtsort: Hamburg

Familienstand: ledig

Schulbildung: 08/1978-07/1982 Grundschule Schulkamp in Hamburg
08/1982-06/1991 Gymnasium Hochrad in Hamburg

Schulabschluß: 10.06.1991

Studium: seit WS 1991 Studium an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule in Aachen

Studiengang: Chemie-Diplom

Diplom-Vorprüfung: 27.04.1994

Diplom-Hauptprüfung: 26.06.1997

Diplomarbeit: „Makroinitiatoren für die „lebende“ radikalische Polymerisation von Vinylmonomeren“ durchgeführt bei Prof. Dr. H. Höcker am Lehrstuhl für Textilchemie und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen von Januar 1997 bis Juni 1997

Dissertation: „Kontrollierte Darstellung von Blockcopolymeren durch Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) und Untersuchungen der Oberflächenmorphologie durch Rasterkraftmikroskopie“ bei Prof. Dr. H. Höcker am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen, Beginn Juli 1997

Köln, den 03.02.2001

Birte Reining