

Jan-Hendrik Schütz

***Bioinspirierte
Titin-analoge Polymere***

Dissertation

2014

Bioinspirierte Titin-analoge Polymere

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades
„Doctor rerum naturalium“
der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm Chemie
der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Jan-Hendrik Schütz

aus Verden (Aller)

Göttingen, 2014

Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Philipp Vana, MBA *Institut für Physikalische Chemie,
Georg-August-Universität Göttingen*

Prof. Dr. Michael Buback *Institut für Physikalische Chemie,
Georg-August-Universität Göttingen*

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent

Prof. Dr. Philipp Vana, MBA *Institut für Physikalische Chemie,
Georg-August-Universität Göttingen*

Korreferent

Prof. Dr. Michael Buback *Institut für Physikalische Chemie,
Georg-August-Universität Göttingen*

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission

Prof. Dr. Martin Suhm *Institut für Physikalische Chemie,
Georg-August-Universität Göttingen*

Prof. Dr. Burkhard Geil *Institut für Physikalische Chemie,
Georg-August-Universität Göttingen*

Dr. Thomas Zeuch *Institut für Physikalische Chemie,
Georg-August-Universität Göttingen*

Prof. Dr. Alec Wodtke *Institut für Physikalische Chemie,
Georg-August-Universität Göttingen*

Tag der mündlichen Prüfung: 10.06.2014

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Theoretische Grundlagen	9
2.1	Molmassenverteilung und Molmassenbestimmung von Polymeren	9
2.1.1	Molmassenbestimmung mittels GPC	10
2.2	Polymerisationstechniken	12
2.2.1	Lebende Polymerisation	12
2.2.2	Konventionelle radikalische Polymerisation	14
2.2.3	RAFT-Polymerisation	14
2.2.4	Ringexpansionspolymerisation	17
2.3	Ringpolymere	21
2.3.1	Synthese und Eigenschaften von Ringpolymeren	21
2.3.2	Zyklische Blockcopolymere	23
2.4	Click-Chemie	26
2.5	Mechanische Eigenschaften von Polymeren	29
2.5.1	Energieelastizität	30
2.5.2	Entropieelastizität	31
2.5.3	Viskoelastizität	31
2.5.4	Zugdehnungsverhalten	34
2.6	Atomic Force Microscopy	35
2.6.1	Messung mechanischer Eigenschaften mittels AFM	37
2.7	Biomimetische Polymere mit modularer Multidomänenstruktur	38
I	Untersuchung der Ringexpansionspolymerisation von Thiiranen	43
3	Zyklische Homopolymerisation	45
3.1	Überblick	45
3.2	Synthese der Monomere	46
3.3	Bisherige Arbeiten	49
3.4	Polymerisation mit PMT	52
3.4.1	Einfluss von Monomerkonzentration und Temperatur	56
3.4.2	Untersuchung des lebenden Charakters der REP von PMT	59
3.4.3	Einfluss des Monomer-zu-Initiator-Verhältnisses	60
3.5	Polymerisation mit MT	62

3.5.1	Einfluss der Monomerkonzentration	64
3.5.2	Einfluss des Monomer-zu-Initiator-Verhältnisses	65
3.6	Polymerisation mit weiteren Monomeren	66
3.7	Weitere Untersuchung der Ringverschmelzungsreaktion	68
3.7.1	Ringverschmelzung von PMT-basierten Polymeren	69
3.7.2	Ringverschmelzung von MT-basierten Polymeren	76
3.8	Polymerisation mit anderen Initiatoren	78
3.8.1	Synthese der Initiatoren	78
3.8.2	Polymerisationen mit PMT	80
3.8.3	Erklärung des Reaktionsverhaltens mit quantenchemischen Ansätzen	82
3.9	Massenspektrometrische Untersuchung der Polymere	86
3.10	Struktur und Topologie der Ringpolymere	89
3.11	Schlussfolgerungen	93
4	Zyklische Blockcopolymerisation	95
4.1	Überblick	95
4.2	Bildung zyklischer Blockcopolymere durch Hetero-Verschmelzungsreaktion	96
4.3	Zyklische Blockcopolymere durch stufenweise Polymerisation	101
4.3.1	Einführung	101
4.3.2	Synthese zyklischer Blockcopolymere	101
4.3.3	Synthese linearer Blockcopolymere	108
4.4	Schlussfolgerungen	112
II	Synthese und mechanische Eigenschaften bioinspirierter Titin-analoger Polymere	113
5	Synthese der bioinspirierten Polymere	115
5.1	Einführung	115
5.2	Synthese der zyklischen Präpolymere	116
5.2.1	Einleitung	116
5.2.2	Synthese des Alkin-funktionalisierten Initiators PTZDA	117
5.2.3	Synthese des (D,A)-Monomers ETCAA	119
5.2.4	Versuch der Polymerisation mit ETCAA	121
5.2.5	Synthese des (D,A)-Monomers ETBAA	123
5.2.6	Testpolymerisationen mit ETBAA	127
5.2.7	Synthese zyklischer Präpolymere mit ETBAA	131
5.3	Synthese linearer Verknüpfungsagenzien	140
5.3.1	Einleitung	140
5.3.2	Synthese des bifunktionellen RAFT-Agens BDAPT	141
5.3.3	Synthese des monofunktionellen RAFT-Agens DAAD-TTC	142

5.3.4	RAFT-Polymerisation mit BDAPT	143
5.3.5	RAFT-Polymerisation mit DAAD-TTC	145
5.3.6	Synthese des niedermolekularen Verknüpfungsgagens BADD	147
5.4	Synthese der Zielverbindungen mittels Click-Reaktion	148
5.4.1	Einleitung	148
5.4.2	Vorversuche zur Polyaddition von Makromolekülen	148
5.4.3	Polyaddition mit BADD	153
5.4.4	Verknüpfung der zyklischen Präpolymere mit monofunktionellen Polymeren.	159
5.5	Weitere Charakterisierung der Zielverbindungen	163
5.5.1	Kalorimetrische Untersuchungen und Thermogravimetrie	163
5.6	Überblick über die Eigenschaften der bioinspirierten Polymere und Schlussfolgerungen	165
6	Mechanische Eigenschaften	167
6.1	Einführung	167
6.1.1	Herstellung der Prüfkörper für den Zugversuch	167
6.1.2	Durchführung der Zugversuche	167
6.1.3	Bestimmung mechanischer Eigenschaften aus AFM-Untersuchungen	169
6.2	Mechanische Eigenschaften zyklischer und linearer Blockcopolymere	169
6.2.1	Zugversuche	169
6.2.2	AFM-Untersuchungen	176
6.3	Mechanische Eigenschaften der bioinspirierten Polymere	183
6.3.1	Zugversuche der Proben PR-02 und PR-03	183
6.3.2	Zugversuche an der Probe KRK-03	193
6.3.3	AFM-Untersuchungen von PR-02, PR-03 und KRK-03	195
6.3.4	Übersicht über die Eigenschaften der bioinspirierten Polymere	201
7	Schlussbemerkungen und Ausblick	205
8	Experimenteller Teil	209
8.1	Verwendete Chemikalien und Materialien	209
8.1.1	Chemikalien	209
8.1.2	Verbrauchsaterialien	214
8.2	Methoden	215
8.2.1	Gelpermeationschromatographie (GPC)	215
8.2.2	Massenspektrometrie	216
8.2.3	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (DSC)	217
8.2.4	Kernmagnetresonanzspektroskopie (NMR)	217
8.2.5	UV/Vis-Spektroskopie	217
8.2.6	Polymerabtrennung mittels Zentrifugieren	218

8.2.7	Ultraschallbehandlung	218
8.2.8	Thermogravimetrie	218
8.2.9	Untersuchungen mittels <i>atomic force microscopy</i> (AFM)	218
8.2.10	Mechanische Untersuchungen	222
8.3	Synthesen	223
8.3.1	Initiatoren für die Ringexpansionspolymerisation	223
8.3.2	Monomere für die Ringexpansionspolymerisation	227
8.3.3	N ₃ -funktionalisierte RAFT-Agenzien	232
8.3.4	Sonstiges	235
8.4	Polymerisationen	236
8.4.1	Ringexpansionspolymerisation (REP)	236
8.4.2	Lineare Ringöffnungspolymerisation (ROP)	238
8.4.3	RAFT-Polymerisation	238
8.4.4	Umsatzbestimmung der Polymerisationen	239
8.4.5	Charakterisierung der Polymere	239
8.5	Clickreaktionen	239
8.5.1	Bestimmung des Umsatzes der Clickreaktionen	240
Anhang		241
A	Übersicht über die durchgeführten Polymerisationsreihen	243
A.1	Polymerisationen von PMT mit TZD	243
A.2	Polymerisationen von MT mit TZD	245
A.3	Polymerisationen von weiteren Monomeren mit TZD	247
A.4	Polymerisationen von PMT mit anderen Initiatoren	248
A.5	Blockcopolymerisationen von PMT und MT	249
A.6	RAFT-Polymerisationen	250
B	Quantenchemische Rechnungen zur Bestimmung von Partialladungen	251
B.1	Basissätze	251
B.2	Partialladungsbestimmung	251
C	NMR-Spektren ausgewählter Ringpolymere	253
D	Abkürzungsverzeichnis	259
E	Literaturverzeichnis	265

Abstract

Bioinspired polymers imitating the multiple domain structure of the muscular protein Titin on the basis of hydrogen bond bearing cyclic precursor polymers have been synthesized and their mechanical properties have been examined.

Prior to this the Ring Expansion Polymerization (REP) for the synthesis of cyclic polymers based on the living-like Acyl Group Transfer Polymerization of thiiranes by *Nishikubo et al.* was investigated in detail. For this purpose a system consisting of thiirane monomer 2-(phenoxymethyl)thiirane (PMT), 2-methylthiirane (MT), 2-(*tert*-butoxymethyl)thiirane (TBMT) or 2-((*o*-methylphenoxy)methyl)thiirane (MPMT), cyclic initiator 2,4-thiazolidindione (TZD) and derivatives thereof and catalyst tetrabutylammonium chloride (TBAC) in *N*-methylpyrrolidin-2-one (NMP) was investigated. Insertion of MT, TBMT and MPMT in TZD proceeded under good control of degree of polymerization and dispersity although a ring merging reaction under formation of polymer rings in doubled size, in case of PMT even up to quadrupled size was observed. In case of PMT the degree of ring merging decreased with increasing monomer concentration, reaction temperature and molar monomer-to-initiator-ratio, whereas the other monomers did not show such a dependence. By fitting of the molar mass distribution curves of PMT-based polymers obtained by SEC measurements via multiple Gaussian functions the time-dependent relative molar concentration of each ring species was observed. Thus the rate coefficients for the merging reaction at polymer concentrations between 14 and 52 wt-% could be obtained in a range of several orders of magnitude between 10^{-2} and 10^{-6} L mol⁻¹ s⁻¹. Switching the initiator to TZD substituted in 3-position a huge increase of ring merging up to degrees of seven was observed. The cyclic structures of the polymers were verified via mass spectrometry and atomic force microscopy. In addition to homopolymerization cyclic (AB)_n-multiblock copolymers consisting of MT and PMT with up to eight blocks formed via ring merging could be synthesized and were put to tensile-testing. In comparison to linear diblock copolymers with similar composition they exhibited a clearly different behaviour in terms of elongation at break and toughness. Bioinspired polymers were synthesized by combination of linear and cyclic segments and tested on their mechanical properties as well. For this purpose cyclic (ABC)_n-multiblock copolymers with an additional monomer block made from ethyl-2-(4-(thiirane-2-ylmethoxy)-benzamido)acetate (ETBAA) able to form self-complementary hydrogen bonds were synthesized. The cyclic precursor polymers were coupled via 1,3-dipolar cycloaddition according to *Huisgen* with a bifunctional linker or with monofunctional poly(*n*-butyl acrylate) (PBA) or poly(methyl acrylate) (PMA) prepared via RAFT-Polymerization. According to this procedure in the first case polymer with polycyclic topology was obtained whereas in the second case macromolecules with a *chain-ring-chain*-topology were synthesized.

Tensile-testing of the mentioned *chain–ring–chain*-polymer did not show improved material properties compared to linear PMA except a noticeably higher elasticity. However, the poly(ring polymers) revealed a unique stress-strain behavior, a good elasticity behavior and a higher applicable tension compared to unaltered ring polymers due to formation of intra- and intermolecular physical hydrogen bonds. One of the polymers even formed a physical network by reversible crosslinking between hydrogen bonding motifs and exhibited a shape memory and the ability of partial self-healing.

Zusammenfassung

Bioinspirierte Polymere, die die Multidomänenstruktur des Muskelproteins Titin imitieren, wurden auf Grundlage von zuvor synthetisierten, zyklischen Präpolymeren, die Wasserstoffbrückenbindungen-tragende Monomere enthalten, hergestellt und hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften untersucht.

Zunächst wurde die Ringexpansionspolymerisation (REP) zur Erzeugung zyklischer Makromoleküle, die auf einer von *Nishikubo et al.* entwickelten, lebenden Gruppentransfer-Polymerisation von Thiiranmonomeren mit Acylgruppen-tragenden Initiatoren basiert, eingehend untersucht. Im Speziellen wurde ein System, bestehend aus dem zyklischen Initiator 2,4-Thiazolidindion (TZD) und Derivaten desselben, dem Katalysator Tetrabutylammoniumchlorid, verschiedenartig substituierten Thiiranmonomeren 2-(Phenoxymethyl)thiiran (PMT), 2-Methylthiiran (MT), 2-(*tert*-Butoxymethyl)thiiran (TBMT), 2-((*o*-Methylphenoxy)methyl)thiiran (MPMT) und dem Lösungsmittel *N*-Methylpyrrolidin-2-on verwendet. Bei der Insertion der Monomere MT, TBMT und MPMT in TZD, die unter guter Kontrolle des Polymerisationsgrads und der Dispersität stattfand, wurde eine Verschmelzung der Ringe zu größeren Ringstrukturen mit einem Verschmelzungsgrad von bis zu zwei, bei Verwendung von PMT sogar von bis zu vier beobachtet. Der Grad dieser Verschmelzung nahm im Fall von PMT mit zunehmender Monomerkonzentration, zunehmendem molaren Monomer-zu-Initiator-Verhältnis und zunehmender Reaktionstemperatur ab, während er bei den anderen Monomeren keine Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit zeigte. Durch Anpassung der Molmassenverteilungen mittels einer Summe von Gauß-Funktionen im Fall der PMT-Polymere konnte die zeitliche Änderung der molaren Anteile der verschiedenen Ringspezies verfolgt werden. So wurden für Polymerkonzentrationen von 14 bis 52 Gew-% Geschwindigkeitskoeffizienten der Verschmelzung, die sich über Größenordnungen von 10^{-2} bis $10^{-6} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erstrecken, ermittelt. Bei Verwendung von in 3-Position substituierten TZD-Derivaten wurde eine Zunahme der Anzahl verschmolzener Makrozyklen von bis zu sieben festgestellt. Die Bildung zyklischer Strukturen wurde mittels Massenspektrometrie und rasterkraftmikroskopischer (AFM) Aufnahmen gezeigt.

Neben den Homopolymerisationen wurden zyklische $(AB)_n$ -Multiblockcopolymere aus MT und PMT mit bis zu acht aus der Ringverschmelzung resultierenden Blöcken synthetisiert. Sie zeigten im Zugversuch, aufgrund der verschiedenen Topologien, im Vergleich zu linearen Diblockcopolymeren ähnlicher Zusammensetzung, deutliche Unterschiede in der maximalen Zugdehnung und der Zähigkeit.

Weiterhin wurden die eingangs erwähnten bioinspirierten Polymere durch Kombination von zyklischen und linearen Segmenten hergestellt und auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurden zyklische $(ABC)_n$ -Multiblockcopolymere, die zusätzlich einen kurzen

Block des Monomers Ethyl-2-(4-(thiiran-2-ylmethoxy)benzamido)acetat (ETBAA) enthielten, der zur Ausbildung selbstkomplementärer Wasserstoffbrückenbindungen in der Lage ist, synthetisiert. Diese Präpolymere wurden mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition in einer Polyadditionsreaktion mit einem niedermolekularen, bifunktionellen Verknüpfungsgens oder mit monofunktionellem Poly-*n*-butylacrylat (PBA) bzw. Polymethylacrylat (PMA), welche mittels RAFT-Polymerisation hergestellt wurden, verknüpft. So konnte im ersten Fall eine Poly-Ringpolymer-Topologie mit bis zu 19 nachgewiesenen Wiederholeinheiten und im zweiten Fall ein Polymer mit *Kette-Ring-Kette*-Topologie erhalten werden.

Untersuchungen der Proben im Zugversuch zeigten beim *Kette-Ring-Kette*-Polymer bis auf eine höhere Elastizität keine verbesserten Materialeigenschaften im Vergleich zum linearen PMA-Präpolymer. Die Poly-Ringpolymere hingegen zeigten im Gegensatz zu den Ringpolymeren ein einzigartiges Spannungs-Dehnungsverhalten, bessere Elastizitätseigenschaften und eine Erhöhung der anwendbaren Spannung bei gleicher Dehnung. Dies wurde durch den Einfluss inter- und intramolekular ausgebildeter physikalischer Bindungen durch die enthaltenen selbstkomplementären Wasserstoffbrückenbindungsmotive hervorgerufen. Eines der untersuchten Poly-Ringpolymere zeigte aufgrund der Ausbildung eines reversiblen physikalischen Netzwerkes sogar ein Formgedächtnis und die Fähigkeit zu einer partiellen Selbstheilung.

1 Einleitung

Das Wort Polymer setzt sich aus den griechischen Begriffen „poly“ und „méros“ zusammen und bedeutet wörtlich übersetzt „viele Teile“. Polymere sind also Verbindungen, die sich aus einer Vielzahl von einzelnen, sich wiederholenden Einheiten zusammensetzen und somit Makromoleküle bilden. Biologische Polymere werden schon seit Jahrtausenden verwendet. Dazu zählen feste Werkstoffe wie Holz oder Horn, diverse Naturfasern wie Hanf, Baumwolle oder Seide oder viskose Substanzen wie Pech oder Naturkautschuk.

Die ersten synthetischen Polymere Polystyrol und Polyvinylchlorid wurden in der Mitte des 19. Jahrhunderts zufällig und nahezu zeitgleich von *E. Simon*^[1] und *H. V. Regnault*^[2] hergestellt. Allerdings wurde ihre Bedeutung zu dieser Zeit noch nicht erkannt. Mit der Erfindung des Gummis durch die Vulkanisation von Naturkautschuk von *Goodyear* wurde erstmals ein Biopolymer derart modifiziert, dass sich deutlich veränderte Materialeigenschaften und eine vielseitigere Nutzbarkeit als für die weiche und plastisch verformbare Ausgangssubstanz ergaben.^[3] Der erste synthetische Hartkunststoff wurde Anfang des 20. Jahrhunderts von *L. H. Baekeland* aus Phenol-Formaldehydharzen unter dem Namen BAKELIT hergestellt.^[4] Seitdem ist die Kunststoffindustrie zu einem der wichtigsten modernen Wirtschaftszweige angewachsen. Allein von 1950 bis 2008 ist die produzierte Kunststoffmenge von 1,5 Mio. Tonnen^[5] auf über 280 Mio. Tonnen^[6] jährlich gewachsen.

Kunststoffe werden heutzutage als kostengünstige und robuste Materialien in vielen verschiedenen Bereichen eingesetzt. Zu den klassischen Einsatzgebieten von Kunststoffen zählen die Bau- und Verpackungsindustrie, in denen Kunststoffe beispielsweise als Dämmmaterialien (Polystyrol) oder Folien (Niederdruck-Polyethylen) verwendet werden.^[7,8] Daneben steigt jedoch auch der Anteil der Spezialanwendungen für synthetische Polymere wie in der Luft- und Raumfahrtindustrie, der Sport- und Freizeitindustrie oder in der Medizintechnik.^[9] Kunststoffe lösen hier aufgrund ihres geringen Gewichts und der vergleichsweise hohen Belastbarkeit häufig traditionelle Materialien wie Stahl oder Aluminium ab. Für Spezialanwendungen sind häufig besondere Materialeigenschaften, beispielsweise hohe Belastbarkeit in unterschiedlichen Temperaturbereichen, gute Formbeständigkeit, eine hohe chemische oder biologische Beständigkeit oder speziell beschaffene Oberflächeneigenschaften erforderlich.^[10] Eine Kombination solcher Eigenschaften in einem Material besitzen herkömmliche Kunststoffe häufig nicht oder nur teilweise. Daher ist das Potential für neuartige Hochleistungspolymere, die für eine spezielle Anwendung maßgeschneidert werden können, sehr groß.^[11]

Die makroskopischen Eigenschaften eines polymeren Materials hängen maßgeblich von seiner mikroskopischen Beschaffenheit ab (ein Überblick ist in Abb. 1.1 auf der nächsten Seite gegeben). Der Schlüssel zur Fertigung von Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaf-

ten ist daher eine gute Kontrolle über die Polymerarchitektur. Die radikalische Polymerisation als etablierte und am meisten verwendete Polymerisationstechnik für industriell gefertigte Kunststoffe^[12] bietet jedoch nur eine schlechte Kontrolle über die mikroskopischen Eigenschaften der Polymere. So liegt statistisch bedingt immer eine hohe Dispersität der Kettenlängen vor. Außerdem kann die Topologie häufig nicht exakt kontrolliert werden, da es neben der Ausbildung linearer Polymerketten zu Verzweigungen kommen kann. Die Materialeigenschaften können so nur durch Auswahl geeigneter Monomere und durch die mittlere Kettenlänge bestimmt werden. Mit Hilfe lebender Polymerisationstechniken wie z.B. der anionischen Polymerisation oder der Gruppentransferpolymerisation, können eng verteilte Kettenlängen erhalten werden. Zudem besteht die Kontrolle über die Zusammensetzung des Makromoleküls sowie die Möglichkeit funktionelle Gruppen einzuführen und komplexere Topologien wie Sternpolymere oder Kammpolymere zu erhalten. Im Fall der radikalischen Polymerisation ist dies über reversibel desaktivierte radikalische Polymerisationstechniken wie z.B. die RAFT-Polymerisation möglich.

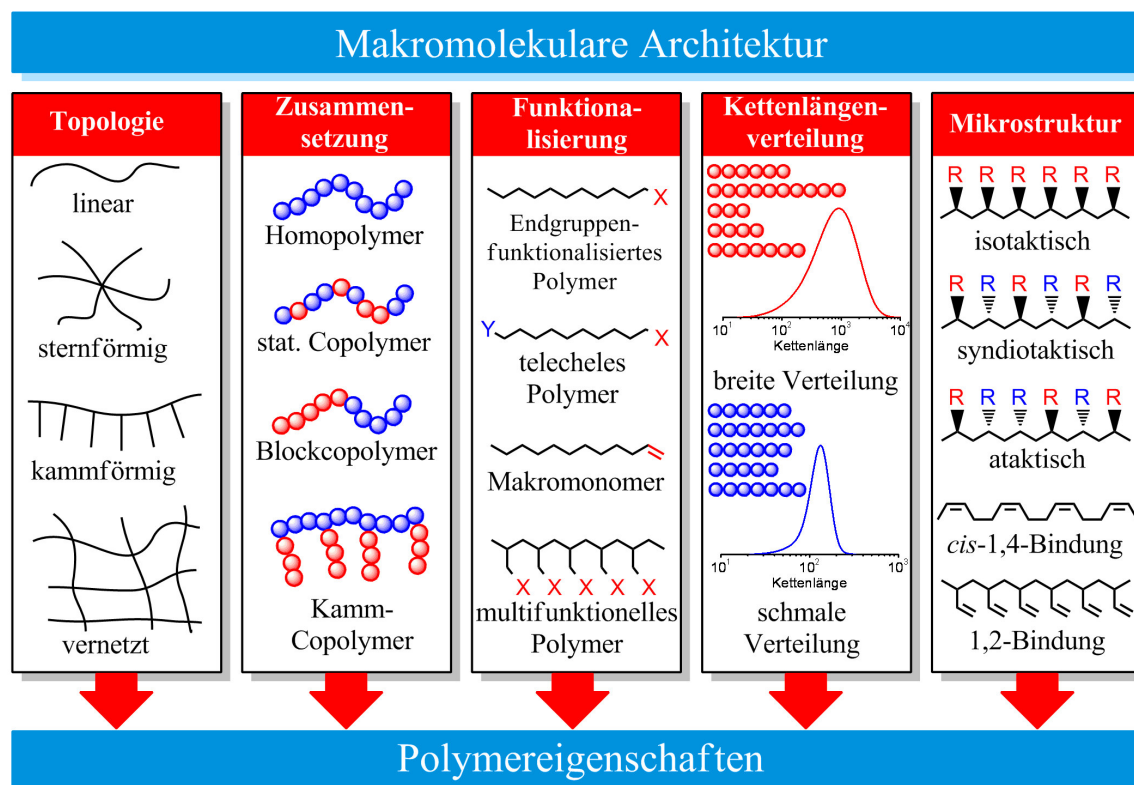


Abb. 1.1: Überblick über die strukturellen Merkmale von Polymeren, die zu verschiedenartigen Materialeigenschaften führen.

Trotz dieser Fortschritte im Bereich der Polymerisationstechniken sind viele biologische Polymere den synthetischen in ihren Materialeigenschaften weit überlegen.^[13] Sie zeichnen sich vor allem durch das Vorhandensein komplementärer Materialeigenschaften aus, die sich aufgrund der Mikrostruktur herkömmlicher Polymermaterialien in der Regel aus-

schließen. So sind z.B. die meisten elastischen Materialien weich und viele steife Materialien spröde und wenig belastbar, d.h. sie besitzen eine geringe Zähigkeit. Beispiele für Biopolymere mit komplementären Materialeigenschaften sind Spinnenseide, Keratin- oder Collagenfasern, oder das im Muskelgewebe enthaltene Titin, die eine hohe Zugfestigkeit bei gleichzeitig vorhandener großer Zähigkeit und Elastizität besitzen. Die Ursache dafür liegt im modularen Aufbau solcher Materialien und ihrer Fähigkeit zur Selbstorganisation. So sind harte, kristalline, oftmals gefaltete Bereiche (z.B. β -Faltblattstrukturen), die sich mit weichen, ungeordnet vorliegenden Bereichen abwechseln, ein häufiges Strukturmotiv (siehe Abb. 1.2).^[14] Bei mechanischer Zugbelastung eines solchen Materials findet ein Aufbrechen der geordneten, kristallinen Bereiche unter hohem Energieeintrag statt, während die weichen Bereiche für die nötige Beweglichkeit des Materials sorgen. Dadurch wird eine große Dehnbarkeit und Zähigkeit erreicht. Die Fähigkeit der harten Bereiche zur Regenerierung ihrer ursprünglichen Struktur, die meist durch reversible physikalische Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen^[15] gegeben ist, sorgt zudem für die Elastizität des Materials.

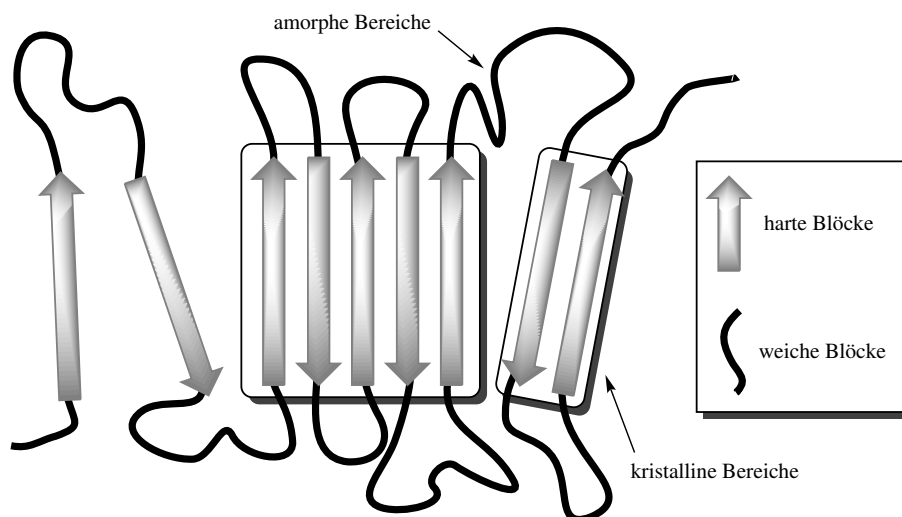
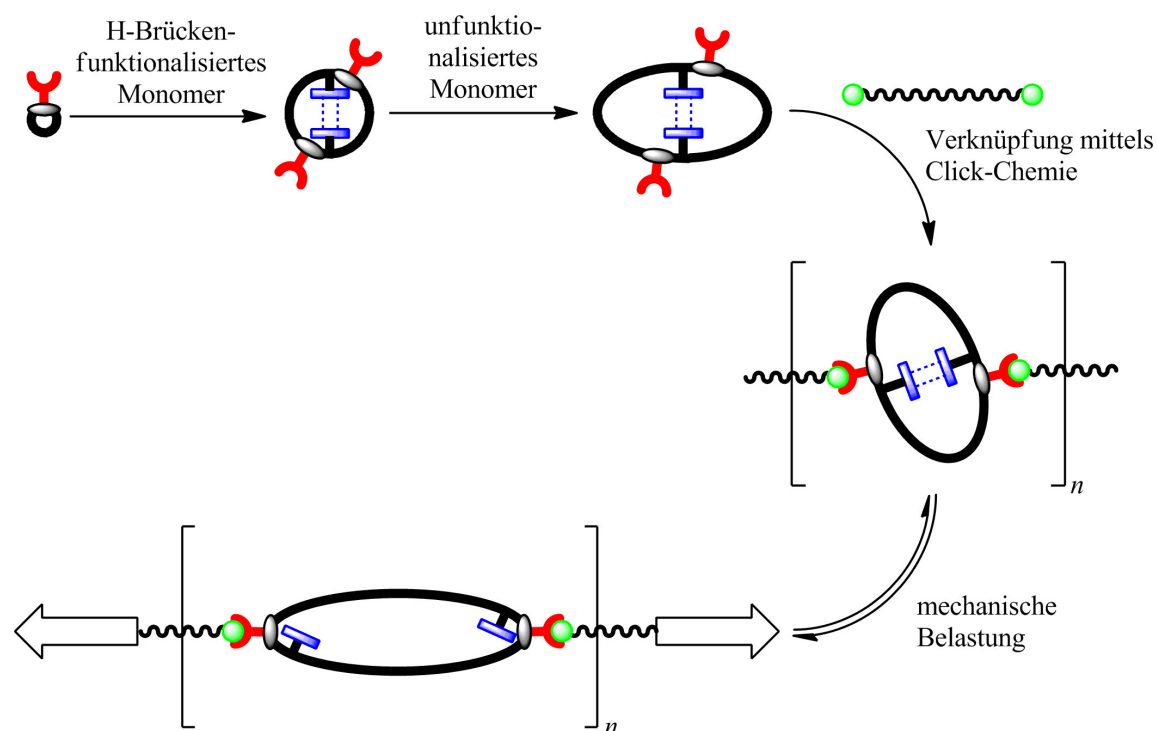


Abb. 1.2: Schematische Darstellung der Anordnung modular aufgebauter Biopolymere aus harten und weichen Blöcken in kristalline und amorphe Bereiche. Die Pfeile deuten eine in der Natur häufig vorkommende antiparallele β -Faltblattstruktur an.

Eine große Herausforderung der Polymerchemie ist die vollsynthetische Imitation solcher Struktur motive um vergleichbare oder bessere Materialeigenschaften für zukünftige Hochleistungspolymere zu erhalten. Ein Ansatz dazu ist die Anwendung einer oder die Kombination mehrerer der oben erwähnten Polymerisationstechniken zur Erschaffung einer modularen Polymerarchitektur. In der vorliegenden Arbeit wird daher ein Ansatz zweier Polymerisationstechniken zur Schaffung einer solchen modular aufgebauten Struktur, die dem Protein Titin nachempfunden ist, verfolgt (siehe Schema 1.1 auf der nächsten Seite). Dabei sollen zunächst ringförmige Polymere mit Hilfe einer speziellen Gruppentransferpolymerisation aus einer zyklischen Ausgangsverbindung (Ringexpansionspolymerisation) syntheti-

siert werden. In diese sollen, neben unfunktionalisiertem Monomer, funktionelle Gruppen zur Ausbildung reversibler Wasserstoffbrückenbindungen inseriert werden, um so die harten, gefalteten Bereiche modularer, biologischer Polymere zu imitieren. Des Weiteren sollen weiche, lineare Polymere synthetisiert werden, die die amorphen Bereiche zwischen den harten Blöcken nachbilden. Beide Polymerspezies sollen anschließend über geeignete funktionelle Gruppen mittels Click-Chemie verknüpft werden. Die Materialeigenschaften dieses neuartigen bioinspirierten Polymers sollen anschließend in mechanischen Zugversuchen untersucht werden. Auf diese Weise soll das Vorhandensein der erwähnten komplementären Eigenschaften überprüft werden. Dazu zählen insbesondere eine große Zähigkeit durch die Aufnahme von mechanischer Arbeit beim Bruch der physikalischen Bindungen und gleichzeitig eine hohe Elastizität durch die Rückbildung dieser Bindungen nach Entlastung.



Schema 1.1: Synthesestrategie für die Herstellung eines bioinspirierten Polymers aus zyklischen Makromolekülen, die selbstkomplementäre Wasserstoffbrückenbindungen enthalten (blau gestrichelt). Diese sind durch weiche, lineare Makromoleküle miteinander verknüpft und imitieren so die Struktur des modular aufgebauten Proteins Titin. Bei mechanischer Belastung findet ein Bindungsbruch statt, der bei Entlastung des Makromoleküls wieder rückgängig gemacht wird und dem Material so die komplementären Materialeigenschaften Elastizität und Zähigkeit zugleich verleiht.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Molmassenverteilung und Molmassenbestimmung von Polymeren

Synthetische Polymere besitzen aufgrund statistischen Verhaltens der Monomeraddition an die aktiven Zentren während der Polymerisation immer eine Verteilung verschiedener Kettenlängen und somit eine Verteilung der Molmassen. Die Art und Breite dieser Verteilung hängt dabei von der Polymerisationstechnik ab. So ergibt sich beispielsweise aus einer lebenden anionischen Polymerisation eine schmale Verteilung der Kettenlängen (siehe Abschnitt 2.2.1 auf Seite 12), wohingegen aus konventioneller radikalischer Polymerisation breite Verteilungen resultieren. In Abb. 2.1 auf der nächsten Seite sind eine typische breite und schmale Molmassenverteilung dargestellt, wie sie aus den beiden erwähnten Polymerisationstechniken erhalten werden.

Es lassen sich mehrere Mittelwerte, die die Art und Breite der Verteilung charakterisieren, bestimmen. Das Zahlenmittel der Molmassenverteilung \overline{M}_n ist definiert als

$$\overline{M}_n = \sum x_i M_i = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (2.1)$$

mit Anzahl n_i , Anteil x_i und Molmasse M_i der Ketten mit der Länge i , und beschreibt die nach Häufigkeit der Ketten gewichtete Verteilung. Ein weiterer wichtiger Mittelwert ist das Massenmittel der Molmassenverteilung \overline{M}_w , das folgendermaßen definiert ist:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \sum w_i M_i. \quad (2.2)$$

Dabei beschreibt w_i den Massenanteil der Polymere mit der Kettenlänge i , $n_i M_i$ zur Gesamtmasse der Polymere $\sum n_i M_i$:

$$w_i = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i}. \quad (2.3)$$

Bei breiten Molmassenverteilungen unterscheiden sich \overline{M}_n und \overline{M}_w mitunter stark. Der Quotient beider Mittelwerte minus eins beschreibt daher ihre Uneinheitlichkeit, die im Idealfall gleicher Massen- und Zahlenmittel Null beträgt. Die Dispersität D der Molmassenverteilung ist definiert als Quotient beider Werte

$$D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}. \quad (2.4)$$

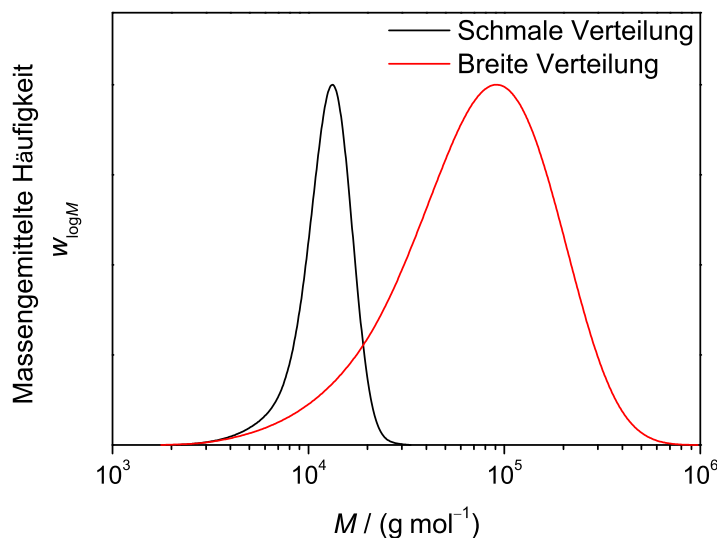


Abb. 2.1: Typische Molmassenverteilungen eines synthetischen Polymers, wie sie mit der Gelpermeationschromatographie (GPC) erhalten wird: schmale Verteilung, z.B. durch kontrollierte radikalische oder anionische Polymerisation (schwarz) und breite Molmassenverteilung durch konventionelle radikalische Polymerisation (rot). Die massengemittelte Häufigkeit ist gegen die logarithmierte Molmasse aufgetragen, wie in der GPC-Analytik üblich.

2.1.1 Molmassenbestimmung mittels Gelpermeationschromatographie^[16]

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) oder SEC (*Size Exclusion Chromatography*) ist die meistverwendete Methode zur Bestimmung der Molmassen und Molmassenverteilungen von Polymeren. Dabei erfolgt die Trennung nach dem Volumen der gelösten Polymere, dem sogenannten hydrodynamischen Volumen, im Größenausschlussprinzip.^[17–20] Der Eluent durchströmt dabei mehrere Säulen gefüllt mit einer stationären Phase aus fein verteilten Kügelchen einer vernetzten Polystyrolmatrix mit unterschiedlichen Porengrößen. Die Trennung erfolgt aufgrund der Diffusion kleinerer Polymermoleküle in die Poren, die für größere Polymere nicht zugänglich sind. Die daraus resultierende Retention dieser Moleküle sorgt dafür, dass die größten Moleküle zuerst und die kleinsten zuletzt eluieren. Die GPC ist eine Relativmethode, da nicht nach absoluten Molmassen, sondern nur nach Molekülgrößen bzw. den hydrodynamischen Radii der zu untersuchenden Makromoleküle in Lösung getrennt wird.^[18,20] Durch Erstellung einer Kalibrierkurve mittels Standards bekannter Molmasse kann ein Zusammenhang zwischen Molmasse und Elutionsvolumen hergestellt werden.^[21] Falls keine Kalibrierkurve für das entsprechende Polymer zur Verfügung steht, kann mittels der Mark-Houwink-Beziehung auf die universelle Kalibrierung zurückgegriffen werden, mit der sich für jedes Polymer absolute Molmassen bestimmen lassen.^[22] Nach Fox und Flory besteht ein universeller Zusammenhang zwischen dem Produkt der Grenzviskosität und Molmasse $[\eta] M$ einer Polymerlösung und dem hydrodynamischen Radius des gelösten Polymers r_G bzw. seinem hydrodynamischen Volumen V_h , unabhängig von der Topologie des

Polymers.^[23] Da das hydrodynamische Volumen logarithmisch mit dem Elutionsvolumen korreliert, kann so eine universelle Kalibrierkurve für eine GPC-Säule erstellt werden. Es gilt der Zusammenhang

$$V_h \propto [\eta] M \quad \text{und somit} \quad [\eta]_1 M_1 = [\eta]_2 M_2 = \dots = [\eta]_k M_k. \quad (2.5)$$

Gleichung (2.5) zeigt, dass bei bekannter Grenzviskosität und Molmasse eines Referenzpolymers und bei bekannter Grenzviskosität eines unbekanntes Polymers dessen absolute Molmasse aus dem Elutionsvolumen bestimmt werden kann.^[24]

Der bereits bekannte Zusammenhang zwischen Grenzviskosität und Molmasse lässt sich auch in der allgemeineren Form

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (2.6)$$

ausdrücken. Mit dieser empirisch gefundenen, sogenannten Mark-Houwink-Beziehung lassen sich für jedes Polymer bei bekannten Parametern K und α in einem bestimmten Lösungsmittel bei einer festgelegten Temperatur die Grenzviskositäten und somit nach Gleichung (2.5) auch die absoluten Molmassen bestimmen. Es gilt also:

$$K_1 M_1^{1+\alpha_1} = K_2 M_2^{1+\alpha_2} = \dots = K_k M_k^{1+\alpha_k} \quad (2.7)$$

Die Grenzviskosität $[\eta]$ einer Polymerlösung bei konstanter Temperatur kann über die Mark-Houwink-Koeffizienten K und α mit der Molmasse des Polymers korreliert werden. Der Koeffizient α gibt dabei an, wie die Polymerkette in Lösung vorliegt. Typischerweise liegen Polymere in Form teildurchspülter Knäuel vor, α liegt zwischen 0,5 und 1. Er kann aber auch deutlich kleiner sein, z.B. bei starren Kugeln, wie beispielsweise Nanopartikeln oder deutlich größer, wie bei stäbchenförmigen Strukturen, z.B. Viren.^[25] Tab. 2.1 gibt einen Überblick über den Zusammenhang zwischen Koeffizient α und der vorliegenden Form des Makromoleküls oder Partikels an.

Tab. 2.1: Übersicht über die Wertebereiche des Koeffizienten α und die zugehörige Erscheinungsform des Makromoleküls/Partikels mit jeweiligem Beispiel.

α	Erscheinungsform	Typischer Vertreter
<0,5	(teilweise) starre Kugel	Nanopartikel, schlecht gelöstes Polymer
0,5	undurchspültes Knäuel	Polymer bei Θ -Temperatur
0,5–1	teilweise durchspültes Knäuel	gut gelöstes Polymer
>1	voll durchspültes Knäuel	Semiflexible Polymere
2	Starres Stäbchen	Tabakmosaikvirus ^[25]

Aufgrund der logarithmischen Beziehung zwischen Molmasse und Elutionsvolumen wird das Chromatogramm in logarithmierter Form erhalten und aufgetragen (siehe nochmals Abb. 2.1 auf der vorherigen Seite). Da die Detektion in der GPC in der Regel mittels

eines Brechungsindex-sensitiven Detektors geschieht (*refractive-index*-Detektor oder kurz RI-Detektor) der die Massenkonzentration der Probe misst, liegt außerdem ein massengewichtetes Chromatogramm vor. Um dieses in eine zahlengewichtete Verteilung $n_{\log M}$ umzurechnen, muss zunächst jeder Anteil der massengewichteten Verteilung $w_{\log M}$ durch seine Molmasse M dividiert werden. Anschließend wird die Fläche unter der Kurve auf eins normiert.^[26] Es gilt allgemein:

$$n_{\log M} \propto \frac{w_{\log M}}{M}. \quad (2.8)$$

Um die entlogarithmierte Verteilung n_M zu erhalten, muss nochmals umgeformt werden. Es gilt:

$$n_{\log M} = \ln(10) \cdot n_M, \quad (2.9)$$

und somit ist

$$n_M \propto \frac{w_{\log M}}{\ln(10) \cdot M^2} \propto \frac{w_{\log M}}{M^2}. \quad (2.10)$$

2.2 Polymerisationstechniken

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen verschiedener in dieser Arbeit verwendeter Polymerisationstechniken und Beispiele für deren Anwendung behandelt.

2.2.1 Lebende Polymerisation

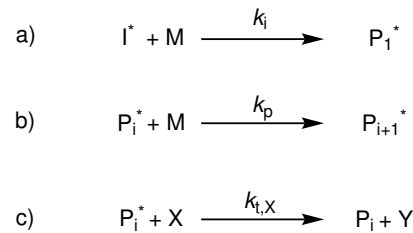
Das Konzept der lebenden Polymerisation wurde 1956 von *Szwarc* zur Beschreibung der anionischen Polymerisation eingeführt.^[27-29] Da die lebende Polymerisation ein Idealfall ist, gelten folgende Voraussetzungen^[30]:

- Es finden keine Abbruch- oder Übertragungsreaktionen statt.
- Alle Ketten initiieren gleichzeitig und addieren Monomer mit der gleichen Rate.

Daraus folgt für die Polymerisationseigenschaften:

- Es resultieren enge Molekulargewichtsverteilungen und kleine Dispersitäten (Poisson-Verteilung).
- Polymerisationsgrad und Molmasse nehmen linear mit dem Umsatz des Monomers zu.
- Eine Kontrolle der Kettenlänge ist über das Einstellen des Monomer-zu-Initiator-Verhältnisses möglich.

Die Kinetik der lebenden Polymerisation umfasst zwei Reaktionsschritte: Der Kettenstart umfasst die Addition des ersten Monomers an den Initiator und die Propagation besteht aus der Addition eines weiteren Monomers an die lebende Kette. Durch Zugabe eines Abbruchagens kann außerdem eine Terminierung und somit ein Abbruch der Polymerisation herbeigeführt werden (siehe Schema 2.1).



Schema 2.1: Reaktionsschema einer idealen lebenden Polymerisation mit a) Kettenstart und b) Kettenwachstum. Die Polymerisation kann durch c) Zugabe eines Abbruchagens X mittels Terminierung beendet werden.

Im Idealfall gehorcht die Polymerisation einer Poisson-Verteilung und die Dispersität D sinkt mit steigendem Polymerisationsgrad \bar{P}_n nach

$$D = 1 + \frac{1}{\bar{P}_n}. \quad (2.11)$$

Für die mittlere Molmasse gilt:

$$\bar{M}_n = \frac{X \cdot c_{0,\text{Mono}}}{c_{\text{Poly}}} M_{\text{Mono}} + M_{\text{Ini}} \quad (2.12)$$

mit dem Umsatz X , der anfänglichen Monomerkonzentration $c_{0,\text{Mono}}$, der Konzentration aktiver Polymerketten c_{Poly} und den Molmassen des Monomers M_{Mono} und des Ketteninitiators M_{Ini} .

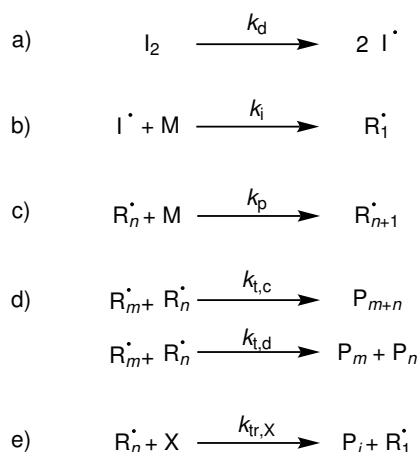
Aufgrund der Tatsache, dass die aktiven Zentren an den Kettenenden nicht durch Terminierung ihre Funktion einbüßen, lässt sich die Polymerisation beliebig fortsetzen, so dass z.B. auch nach Verbrauch des Monomers eine andere Monomersorte hinzugefügt werden kann. So lassen sich beispielsweise Blockcopolymere synthetisieren. Weitere komplexe Polymerarchitekturen werden z.B. durch Bereitstellung mehrerer aktiver Zentren am Initiator oder in der Polymerkette, von denen aus weitere Ketten wachsen können, zugänglich.

Zunächst war die lebende Polymerisation nur mittels anionischer Polymerisation durchzuführen. Diese ist sehr empfindlich gegenüber Wasser und protischen Lösungsmitteln und erfordert einen hohen Reinheitsgrad der Ausgangsverbindung und das Arbeiten unter absolutem Feuchtigkeitsausschluss. Das Konzept konnte aber mit Einschränkungen auch auf andere Polymerisationstechniken wie der kationischen^[31], der koordinativen^[32], der ringöffnenden^[33] und der Gruppentransferpolymerisation^[34] übertragen werden.

2.2.2 Konventionelle radikalische Polymerisation

Unter radikalischer Polymerisation versteht man die Bildung polymerer Spezies durch sukzessive Addition eines reaktiven Monomers an eine (makromolekulare) Radikalspezies. Sie ist eine der meistverwendeten Polymerisationstechniken in der Industrie und vereint viele Vorteile wie schnellen Reaktionsverlauf, gute Ausbeuten, große Vielseitigkeit der einsetzbaren Monomere und kostengünstige Durchführung.

Die radikalische Polymerisation ist eine typische Kettenreaktion mit Initiierungs-, Wachstums- und Abbruchsritt (siehe Schema 2.2). Die Initiierung erfolgt meist thermisch oder photochemisch unter Zerfall des Initiators I_2 (a) und Addition eines Monomers an das Initiatorfragment I^\cdot (b). Der Wachstumsschritt (c) beinhaltet die Addition des Monomers M mit reaktiver Doppelbindung an die wachsende Kette R_n^\cdot unter Weitergabe der Radikalfunktion an das neue Kettenende (Propagation); die Abbruchreaktion (d) erfolgt durch Terminierung zweier radikaltragender Ketten über Rekombination oder Disproportionierung. Ferner können Übertragungsreaktionen (e) der Radikalspezies R_n^\cdot zum Monomer, zum Lösungsmittel, falls vorhanden, zu einer Polymerkette oder zu einem eigens dafür eingesetzten Übertragungssagens X stattfinden.



Schema 2.2: Allgemeine Reaktionsgleichungen für die konventionelle radikalische Polymerisation. a) Initiatorzerfall, b) Initiierung c) Propagation d) Terminierung und e) Übertragungsreaktion.

2.2.3 RAFT-Polymerisation

Die im vorherigen Abschnitt vorgestellte radikalische Polymerisation hat neben den genannten Vorteilen einige eklatante Nachteile. Zum einen liefert sie aufgrund der Statistik des Polymerisationsprozesses nur breite Molmassenverteilungen mit einer Dispersität von zwei bis vier. Die breite Verteilung der Kettenlängen kann zu nachteilhaften Materialeigenschaften führen. Zum anderen ist es durch die hohe Polymerisationsgeschwindigkeit und die Terminierungsreaktion, nach der die Polymerketten nicht weiter polymerisierbar sind,

nahezu unmöglich komplexere Polymerarchitekturen aufzubauen. Gerade im Hinblick auf maßgeschneiderte Polymermaterialien ist dies ein großer Nachteil.

Durch *Otsu et al.* hielt das Konzept einer reversibel desaktivierten Polymerisation Einzug in die radikalische Polymerisation, die ähnlich wie die lebende Polymerisation eine bessere Kontrolle über den Polymerisationsprozess bietet. Mit Hilfe der Iniferter-Polymerisation (*Initiator*, *Transferagens*, *Terminierungsagens* aus derselben Spezies) gelang es erstmals eine reversibel desaktivierte radikalische Polymerisation durchzuführen.^[35,36] Ende der 1980er und Mitte der 1990er Jahre wurden weitere Polymerisationstechniken wie die *Nitroxide Mediated Polymerization*^[37,38] (NMP) oder die *Atom Transfer Radical Polymerization*^[39–41] (ATRP) entwickelt. Sie alle basieren auf dem Prinzip des reversiblen Transfers bzw. der reversiblen Terminierung. Diese führt dazu, dass die aktiven Makroradikale durch ein Kontrollagens in einen inaktiven Zustand überführt werden. Das Gleichgewicht zwischen aktiver und inaktiver Spezies muss, um eine gute Kontrolle zu gewährleisten, weit auf Seiten der inaktiven Form liegen. Dadurch lässt sich ein gleichmäßigeres Wachstum der Ketten und somit eine enge Molmassenverteilung erreichen. Dies hat aber zur Folge, dass während der Polymerisation die Radikalkonzentration in der Regel extrem gering wird, was einerseits die Terminierung, welche im Quadrat von der Radikalkonzentration abhängt, stark unterdrückt, aber andererseits auch die Propagation verlangsamt, so dass die Polymerisation mitunter mehrere Stunden oder Tage statt Sekunden andauert.

Dieses Problem lässt sich mit der *Reversible-Addition-Fragmentation-Chain-Transfer-Polymerization* (RAFT-Polymerisation) umgehen, da sie auf einem degenerativen Kettentransfer basiert. Das bedeutet, dass bei Addition (und somit Inaktivierung) eines Makroradikals an das kontrollierende RAFT-Agens gleichzeitig ein zweites, zuvor gebundenes Radikal freigesetzt (aktiviert) wird, so dass die Gesamtkonzentration an Radikalen durch den RAFT-Prozess im Idealfall nicht beeinträchtigt wird. Allerdings nimmt dadurch auch die Terminierungsrate im Vergleich zur konventionellen radikalischen Polymerisation nicht ab, so dass ein geringer Anteil an totem Polymer in der Reaktionsmischung nicht zu vermeiden ist. In vielen Aspekten ähnelt sie jedoch einer lebenden Polymerisation, z.B. steigt ebenfalls der Polymerisationsgrad linear mit dem Monomerumsatz, so dass eine Kontrolle der Kettenlänge über das Monomer-zu-Initiatorverhältnis möglich ist. Auch die Dispersität \bar{D} verhält sich im Idealfall wie bei einer lebenden Polymerisation (vgl. Gleichung (2.11) auf Seite 13). Die theoretische mittlere Molmasse eines RAFT-Polymers lässt sich nach

$$\bar{M}_{n,\text{theo}} = X M_{\text{Mono}} \frac{c_{0,\text{Mono}}}{c_{0,\text{RAFT}}} + M_{\text{RAFT}} \quad (2.13)$$

berechnen. Dabei bezeichnet X den Monomerumsatz, M_{Mono} und $c_{0,\text{Mono}}$ bzw. M_{RAFT} und $c_{0,\text{RAFT}}$ die Einwaagekonzentrationen und Molmassen von Monomer bzw. RAFT-Agens.^[42] RAFT-Agenzien sind in der Regel Dithioesterverbindungen, welche eine stabilisierende und gleichzeitig aktivierende Z-Gruppe am zentralen Kohlenstoffatom und eine Abgangsgruppe (R-Gruppe) am verbrückenden Schwefelatom besitzen (siehe Abb. 2.2 auf der nächsten Seite).

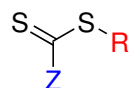
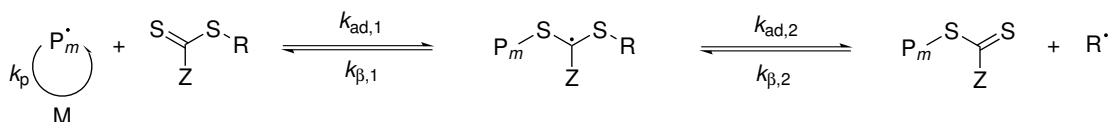


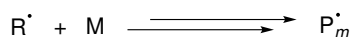
Abb. 2.2: Generelle Strukturformel eines RAFT-Agens mit Abgangsgruppe R und stabilisierender Gruppe Z.

Bei Durchführung einer radikalischen Polymerisation in Anwesenheit eines RAFT-Agens (siehe Schema 2.3) werden die gebildeten Radikale nach einigen Propagationsschritten zunächst anstatt zu terminieren mit dem bezüglich der Radikalkonzentration ca. 10^4 bis 10^5 -mal häufiger vorliegendem RAFT-Agens reagieren, wobei die Dithioesterfunktion unter Ausbildung einer Intermediatspezies angegriffen wird. Diese wiederum kann unter erneuter Freisetzung der Radikalkette oder unter Abspaltung der R-Gruppe fragmentieren. Die abgespaltene R-Gruppe kann unter Reaktion mit dem Monomer selbst reinitiiert werden. Sobald alle R-Gruppen initiiert haben, ist das Vorgleichgewicht durchlaufen und das System befindet sich im Hauptgleichgewicht, in dem nur noch die MakroRAFT-Spezies vorhanden ist, welche letztlich den Großteil aller resultierenden polymeren Verbindungen ausmacht.

Vorgleichgewicht:



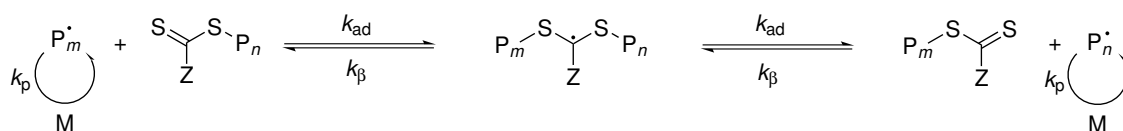
Reinitiiert:



Kettenwachstum:



Hauptgleichgewicht:



Schema 2.3: Schematische Darstellung des RAFT-Mechanismus.

In Abb. 2.3 auf der nächsten Seite ist eine Übersicht über mögliche R- und Z-Gruppen und ihre Eignung im RAFT-Agens zur Polymerisation einiger Monomere dargestellt.^[43] Radikalstabilisierende Z-Gruppen, wie sie im linken Teil der Abbildung dargestellt sind, erhöhen die Stabilität der Intermediatspezies was eine Erhöhung der Additions geschwindigkeit k_{ad} bei gleichzeitiger Absenkung der Fragmentierungsgeschwindigkeit k_{β} zur Folge hat. Mit sinkender Stabilisierung (von links nach rechts) erhöht sich die Fragmentierungsrate bei Absenkung der Additionsrate. Im Fall der R-Gruppe steigt die Fragmentierungsgeschwindigkeit mit sinkender Stabilität (von links nach rechts) des abgespaltene Restes R \cdot nach Fragmentierung.

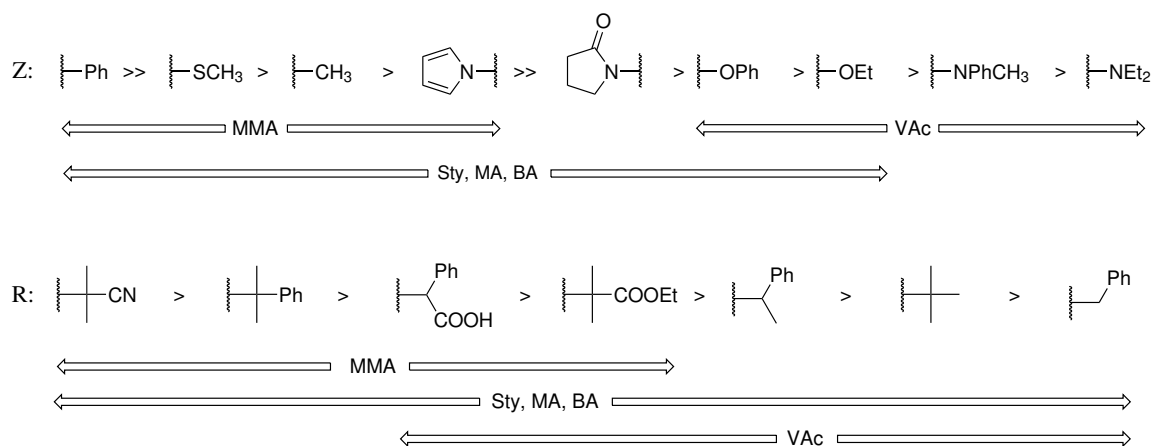


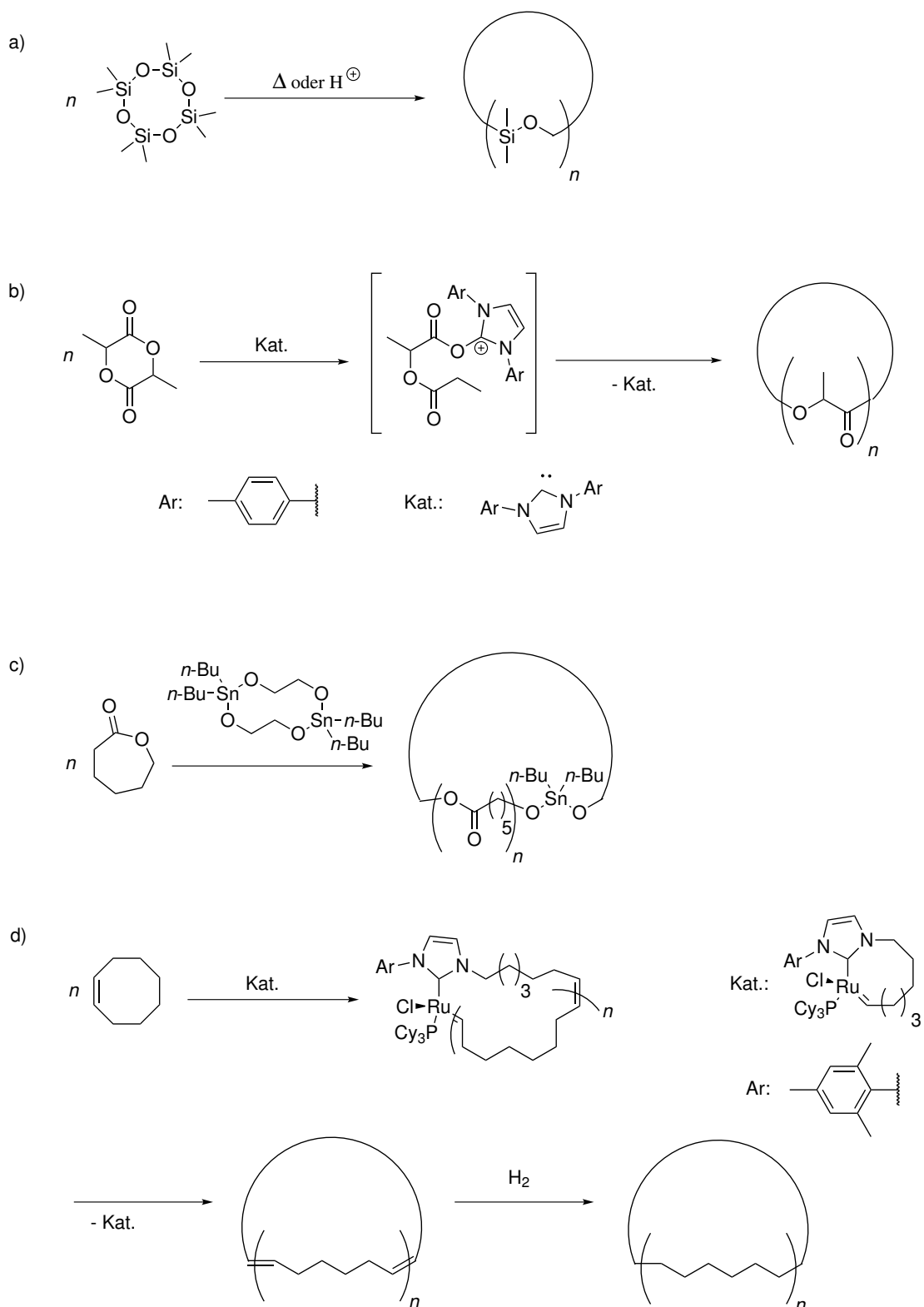
Abb. 2.3: Übersicht über einige gängige R- und Z-Gruppen und ihre Eignung für die Polymerisation diverser Monomere. Für die R- und Z-Gruppen gilt: sinkende Stabilität des RAFT-Addukts von links nach rechts.

2.2.4 Ringexpansionspolymerisation

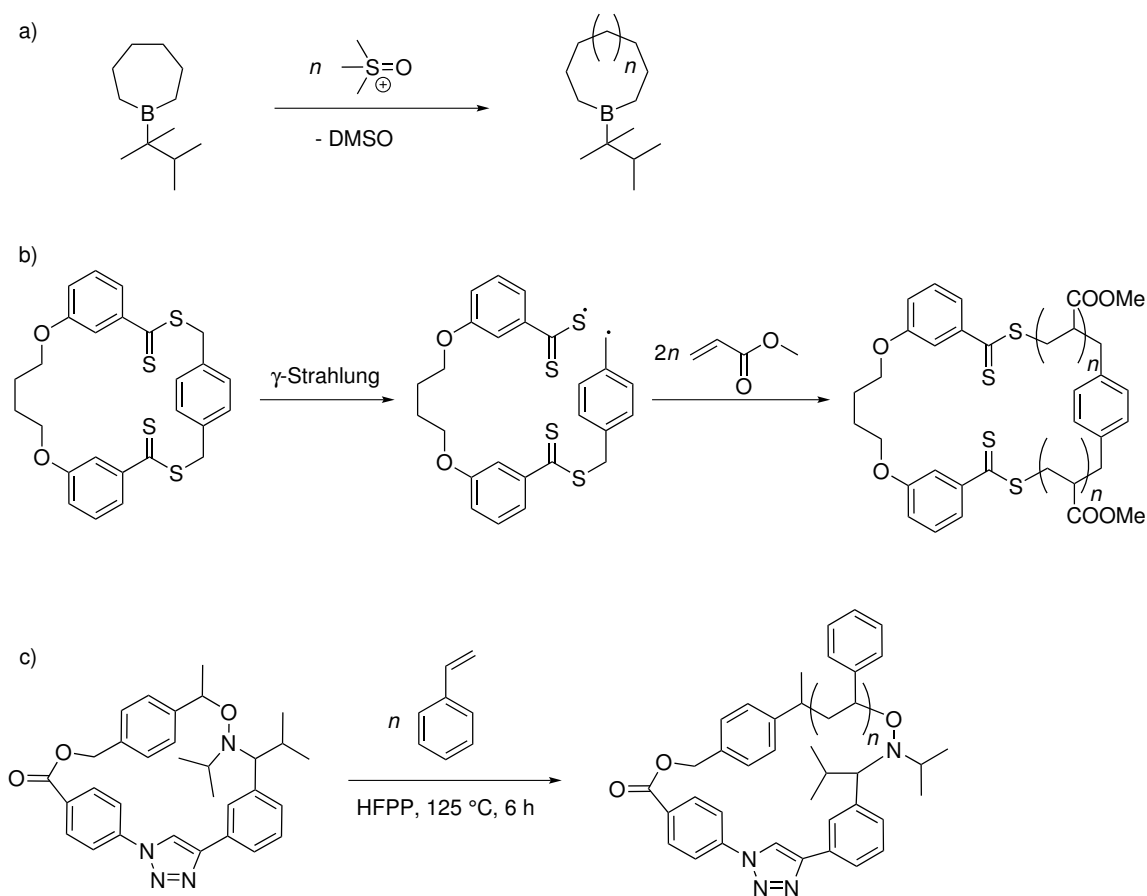
Die Ringexpansionspolymerisation (REP) ist eine spezielle Variante der bekannten und vielfältig genutzten Ringöffnungspolymerisation (ROP). Hierbei werden wie bei der ROP in der Regel Monomere mit einer zyklischen Struktur verwendet, die – im Gegensatz zur Ringöffnungspolymerisation – mit einem zyklischen Initiator oder mit sich selbst makrozyklische Verbindungen bilden. Nach *Kricheldorf* unterscheidet man im Allgemeinen zwischen zwei Arten: der thermodynamisch und der kinetisch kontrollierten REP.^[44,45] An dieser Stelle soll kurz auf beide Polymerisationsarten eingegangen werden.

Die thermodynamisch kontrollierte REP basiert auf Gleichgewichtsreaktionen zwischen verschiedenen Ringen bzw. Ringgrößen. Je nach Wahl der Temperatur verschmelzen Mono- oder Oligomere zu einer polydispersen Mischung verschiedener Makrozyklen, deren mittlere Ringgröße das energetische Minimum repräsentiert. Dabei ist die Ringgröße vor allem entropiekontrolliert. Bei höheren Reaktionstemperaturen wird zwar einerseits die Reaktion der Ringe untereinander begünstigt, andererseits aber auch die intramolekulare Reaktion, welche zur Teilung größerer Ringe führt. Da das Reaktionssystem bestrebt ist, die Entropie zu vergrößern, werden mit steigender Temperatur also eher kleinere Ringe gebildet. Beispiele für die thermodynamisch kontrollierte Ringexpansionspolymerisation sind die Verschmelzung zyklischer Polydimethylsiloxane (siehe Schema 2.4a), die entweder bei erhöhter Temperatur oder durch Verwendung von Katalysatoren wie starken protischen Säuren miteinander reagieren und die Polymerisation von D,L-Lactid mit einem nucleophilen Carben als Katalysator bei Raumtemperatur (siehe Schema 2.4b).^[45]

Bei der kinetisch kontrollierten REP ist im Gegensatz zur thermodynamisch kontrollierten immer ein zyklischer Initiator vorhanden, an den die Monomere unter Ringöffnung addieren. Dies geschieht meist katalysiert, so dass die Ringgröße in der Regel nur vom Monomer/Initiator-Verhältnis abhängt. *Kricheldorf* entwickelte beispielsweise eine Ring-



Schema 2.4: Beispiele für Ringexpansionspolymerisationen mit zyklischen Monomeren: a und b) thermodynamisch kontrolliert, c und d) kinetisch kontrolliert.



HFPP=1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-phenyl-2-isopropanol

Schema 2.5: Beispiele für kinetisch kontrollierte Ringexpansionspolymerisationen mit linearen Monomeren: a) kationisch, b und c) radikalisch.

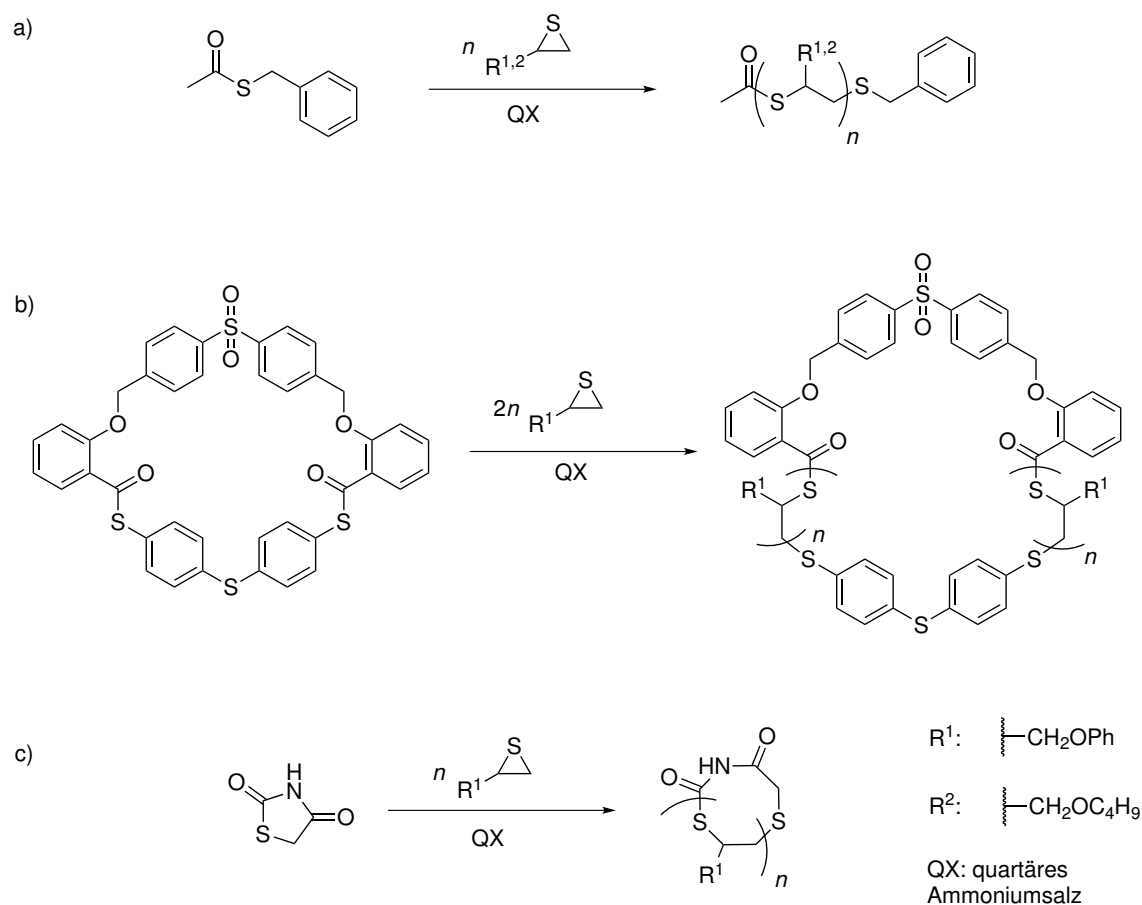
expansionspolymerisation von Lactonen mit zyklischen Zinn-Alkylen.^[46] Die gebildeten Makromoleküle sind aufgrund des enthaltenen reaktiven Zinn-Organyls aber extrem labil gegenüber Wasser (siehe Schema 2.4c). *Grubbs et al.* entwickelten basierend auf ihren Forschungen zur Metathese einen zyklischen Ruthenium-Katalysator womit eine Metathese-Polymerisation von Cycloocten und anderen zyklischen Olefinen möglich ist.^[47] Eine abschließende Hydrierung des Polymers liefert zyklisches Polyethylen (siehe Schema 2.4d). Es wurden auch REPs mit azyklischen Monomeren entwickelt, beispielsweise die Insertion von methyliertem Dimethylsulfoxonium in Borazykloalkane von *Shea et al.*^[48] (siehe Schema 2.5a). *He et al.* entwickelten eine radikalische Polymerisationsmethode, die direkt zyklische Polymere liefert (siehe Schema 2.5b).^[49] Dabei wird ein zyklischer Initiator der zwei Dithioestergruppen enthält konstant mit einer ⁶⁰Co- γ -Quelle bestrahlt, um eine kontinuierliche homolytische Bindungsspaltung der labilen C–S-Bindung zu ermöglichen. In Anwesenheit von Vinyl-Monomeren wie Methylacrylat findet eine konstante Insertion des Monomers und intramolekulare Rekombination der gebildeten radikalischen Ketten-enden

statt, so dass die zyklische Struktur erhalten bleibt. Eine ähnliche Methode wurde mittels *Nitroxide Mediated Polymerization* (siehe Abschnitt 2.2.3 auf Seite 14) auf Basis eines zyklischen *N*-Oxid-Initiators von *Binder et al.* entwickelt.^[50] Mit ihr konnten zyklische Polymere ebenfalls mit klassischen Vinylmonomeren wie Styrol und einer mittleren Molmasse von bis zu $150\,000\text{ g mol}^{-1}$ synthetisiert werden (siehe Schema 2.5c).

Ringexpansionspolymerisation von Thiiranen

Die Möglichkeit, Thiirane zu polymerisieren, ist seit langem bekannt. Aufgrund der hohen Ringspannung und ihres nucleophilen Charakters eignen sich Thiirane ideal als Monomere, die sowohl thermisch als auch basisch oder nucleophil initiieren können. Bereits in den 1980er Jahren fanden *Bonnans-Plaisance et al.*, dass die bekannte Basen- oder Nucleophil-initiierte lebende anionische Polymerisation von Thiiranen durch Zugabe von katalytischen Mengen quartärer Ammoniumsalze schneller und unter Bildung weniger Nebenprodukte ablief.^[51,52] In den 1990er Jahren untersuchten *Nishikubo et al.* die Addition von Thiiranen an Carbonsäurederivaten mittels katalytischer Mengen quartärer Ammoniumsalze.^[53] Die Verwendung von Thioestern erbrachte statt eines einfachen Addukts ein polymeres Reaktionsprodukt (siehe Schema 2.6a). Dies ist unter relativ milden und vergleichsweise unreinen Bedingungen, verglichen mit denen der anionischen Polymerisation, möglich. Da nach jedem Insertionsschritt die Thioesterfunktionalität beibehalten wird, liegt hier eine lebende Polymerisation vor. Außerdem konnte eine Regioselektivität für die β -Addition bei der Insertion nachgewiesen werden, so dass die Monomerkonfiguration im Makroring stets dieselbe ist.^[54]

Diese Polymerisationsmethode kann ebenfalls für die Ringexpansionspolymerisation durch Verwendung zyklischer Thioester^[55] oder Thiourethane^[56] als Initiatoren verwendet werden. Das erstgenannte System (siehe Schema 2.6b) zeigt neben der Monomerinsertion ebenfalls eine Ringverschmelzungsreaktion, d.h. eine Reaktion der Ringe untereinander. Aufgrund seines Potentials zur einfachen Herstellung von Ringpolymeren wurde es dabei in einer vorangegangenen Arbeit des Autors bereits eingehend untersucht.^[57,58] Es zeigte sich, dass es sich bei der Verschmelzungsreaktion um eine entropiekontrollierte Reaktion handelt, so dass der Grad der Verschmelzung und die Ringgrößen maßgeblich von der eingestellten Reaktionstemperatur abhängen. Ferner konnte eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur und Katalysatorkonzentration festgestellt werden, wobei die Verschmelzungsreaktion weitestgehend unabhängig von der Katalysatorkonzentration ist, was auf eine Gleichgewichtsreaktion im Falle der Ringverschmelzung hindeutet. Die Untersuchung des zweitgenannten Systems (siehe Schema 2.6c) ist ein wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Arbeit und wird ausführlich in Kapitel 3 behandelt.



Schema 2.6: Beispiele für Polymerisationen mit Thiiranen: a) Lineare Acylgruppentransferpolymerisation (AGTP) und Ringexpansionspolymerisationen mit b) Thioestern und c) Thiourethanen.

2.3 Ringpolymere

2.3.1 Synthese und Eigenschaften von Ringpolymeren

Zyklische Polymere sind bereits seit mehreren Jahrzehnten bekannt, jedoch traten sie zunächst nur als unerwünschte Nebenprodukte bei der Synthese linearer Polymere auf. Beispielsweise werden bei Polyadditionen und Polykondensationen in geringem Maße zyklische Makromoleküle durch intramolekulare Reaktion der Kettenenden erhalten. Die erste Erwähnung ringförmiger Polymere stammt bereits aus den 1950er Jahren des vorherigen Jahrhunderts.^[59] Die dort erhaltenen zyklischen Polymere sind durch Ring-Ketten-Gleichgewichtsreaktionen entstanden, bei denen durch eine Backbiting-Reaktion Makrozyklen mit geringer Monomerzahl gebildet werden. Die ersten gezielten Synthesen fanden in den 1970er Jahren statt^[60–64] und wurden mittels Ringschlussreaktion linearer Polymere durchgeführt. Eine neuere Methode zur Synthese zyklischer Polymere ist die Ringexpansionspolymerisation, auf die bereits eingegangen wurde (siehe Abschnitt 2.2.4 auf Seite 17). Generell wird zwischen drei verschiedenen Arten der Synthese unterschieden:

- a) **Bimolekulare Zyklisierung:** Es werden α, α' -homobifunktionelle Polymere verwendet, deren identische Endgruppen mit einem niedermolekularen bifunktionellen Verknüpfungsgagens mit komplementären Endgruppen Bindungen ausbilden (siehe Abb. 2.4a).
- b) **Unimolekulare Zyklisierung:** Es werden α, ω -heterofunktionelle Polymere verwendet, die nach einem Aktivierungsschritt oder durch Zugabe eines Katalysators mittels intramolekularer Verknüpfungsreaktion Ringe bilden (siehe Abb. 2.4b).
- c) **Ringexpansionspolymerisation:** In einer speziellen Variante der Ringöffnungspolymerisation können (zyklische) Monomere untereinander oder mit einem zyklischen Initiator unter Ausbildung größerer Ringmoleküle miteinander reagieren.

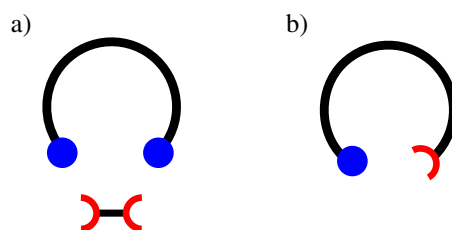


Abb. 2.4: Mögliche Ringschlussreaktionen zur Synthese eines Ringpolymers aus einem linearen Makromolekül: a) Bimolekularer Ringschluss, b) unimolekularer Ringschluss.

Der Vorteil der Ringschlussreaktionen besteht darin, dass die Synthese der linearen Vorstufe mit etablierten Methoden, z.B. mit Hilfe der anionischen Polymerisation, durchgeführt werden kann, wodurch sich eine gute Kontrolle der Molmasse und Dispersität ergibt. Somit kann im Prinzip ebenfalls die Größe und Einheitlichkeit der Polymerringe gesteuert werden. Nachteile bestehen allerdings einerseits in der Notwendigkeit einer hohen Verdünnung (die Konzentration sollte geringer als $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ sein) und somit niedriger Reaktionsraten bei der Verknüpfungsreaktion, da ansonsten Polyaddukte bzw. -kondensate als primäre Produkte auftreten. Andererseits sind für die gezielte Endgruppenfunktionalisierung in der Regel weitere Reaktionen am Polymer erforderlich, vor allem die Heterobifunktionalisierung ist aufgrund der Notwendigkeit verschiedener Endgruppen aufwändiger.^[65–67]

Ringpolymere besitzen einige besondere Eigenschaften, die sie von ihren linearen Analoga unterscheiden. Der auffälligste strukturelle Unterschied zu linearen Polymeren und zu den auf ihnen basierenden Topologien, wie verzweigten, stern- oder kammförmigen Polymeren besteht in der Abwesenheit von Endgruppen. Dadurch sind alle Monomereinheiten chemisch und physikalisch äquivalent. Durch die ringförmige Struktur sind außerdem die intramolekularen Wechselwirkungen erhöht und aufgrund fehlender Kettenenden und deren Möglichkeit der Verschränkung die intermolekularen Kräfte verringert, was sich in einem kleineren zweiten Virialkoeffizienten^[68] und einer geringeren Viskosität^[69] widerspiegelt. Ihr viskoelastisches Fließverhalten ist deutlich ausgeprägter, da sie durch die geringeren

intermolekularen Wechselwirkungen einfacher aneinander vorbeigleiten können (amöbenartiges Fließverhalten), wohingegen Ketten zu größerer Verschränkung neigen, so dass sich ein schlangenartiges Fließverhalten (Reptation) ergibt.^[70] Im Festkörper besitzen zyklische Polymere außerdem eine höhere Dichte^[69,71], einen höheren Brechungsindex^[71] und eine etwas erhöhte Glasübergangstemperatur^[72,73]. Interessanterweise bleibt diese mit abnehmender Molmasse zunächst konstant und nimmt bei sehr niedrigen Molmassen stark zu, wohingegen sie bei linearen Polymeren ab ca. 20 000 g mol⁻¹ kontinuierlich abnimmt.^[74] In Lösung zeigen Ringpolymere ein kleineres hydrodynamisches Volumen und eine geringere Grenzviskosität^[75-78] als ihre linearen Analoga mit äquivalenter Molmasse.

2.3.2 Zyklische Blockcopolymere

Synthese

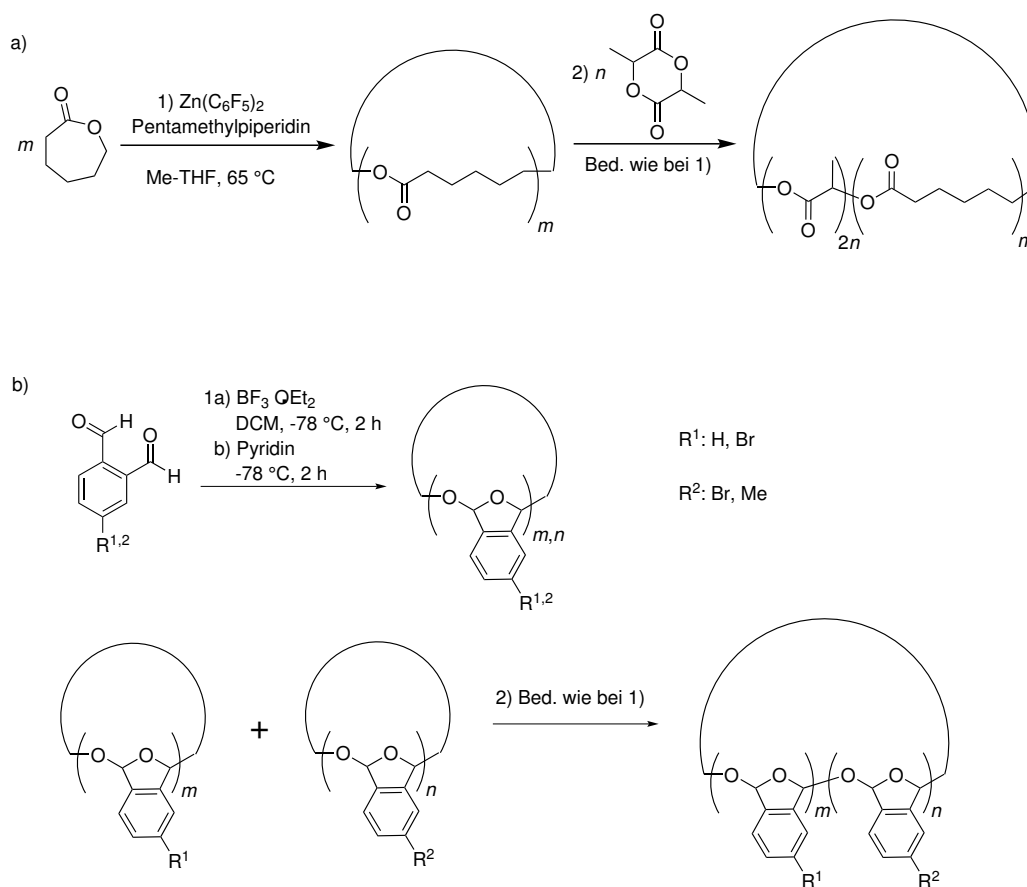
Zyklische Blockcopolymere finden in der Literatur bislang nur wenig Erwähnung. Die erste Synthese eines solchen Ringpolymers wurde 1992 von *Hogen-Esch et al.* durchgeführt.^[79] Sie verwendeten lebendes Polystyrol mit zwei aktiven Kettenenden als ersten Block und polymerisierten mit Hexamethyltrisiloxan unter Ringöffnung, um ein Triblockcopolymer zu erhalten, dessen Kettenenden mittels Dichlordimethylsilan verknüpft wurden. Die Ringschlussreaktion ist die meistverwendete Methode zur Darstellung zyklischer Homo- und auch Blockcopolymere.^[80-83] *Bourissou* erwähnte 2013 erstmals eine Methode,^[84] ein zyklisches Blockcopolymer mittels Lewis-Säure-katalysierter Ringexpansionspolymerisation von Lactonen zu synthetisieren (siehe Schema 2.7a, zur Ringexpansionspolymerisation siehe Abschnitt 2.2.4 auf Seite 17). *Moore et al.* verfolgten einen anderen Ansatz^[85] und konnten zwei verschiedene, durch kationische Polymerisation hergestellte, zyklische Homopolymere zur Reaktion miteinander bringen, so dass sie ein ringförmiges Diblockcopolymer bildeten (siehe Schema 2.7b).

Physikalische Eigenschaften

Zu den interessantesten physikalischen Eigenschaften von Blockcopolymeren zählt vor allem ihre Neigung zur Mikrophasenseparation. Phasenseparation ist an sich ein makroskopisches, thermodynamisches Phänomen, das bei Gemischen von Stoffen z.B. aufgrund unterschiedlicher Polarität auftritt. Diese sind bei niedriger Temperatur bestrebt, sich nur mit ihresgleichen zu mischen, so dass im Falle zweier Komponenten ein binäres Gemisch vorhanden ist. In allen Systemen findet oberhalb einer charakteristischen Temperatur eine Vermischung der Phasen statt, denn nach Gibbs gilt:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}, \quad (2.14)$$

mit der Änderung der freien Mischungsenthalpie ΔG_{mix} , die bei spontan ablaufenden, exergonischen Prozessen stets negativ ist, der Änderung der Mischungsenthalpie ΔH_{mix} und der Änderung der Mischungsentropie ΔS_{mix} bei gegebener Temperatur T . Bei positiver freier



Schema 2.7: Beispiele für die Synthese zyklischer Diblockcopolymerer: a) mittels stufenweiser Polymerisation, b) mittels Vermischung zweier Homopolymere.

Mischungsenthalpie findet somit immer eine spontane Entmischung statt, also sobald der Betrag des negativen, temperaturabhängigen Entropieterms – in der Regel aufgrund fallender Temperatur – den des Enthalpieterms unterschreitet.

Bei Polymermischungen herrscht nur ein geringer Entropiegewinn durch die Vermischung, da viel weniger Teilchen als in niedermolekularen Systemen vorhanden sind und somit der Entropiegewinn pro Polymerkette mit steigender Kettenlänge immer geringer ausfällt.^[86] Hier nimmt vor allem der Enthalpiegewinn durch die Wechselwirkung zwischen den Monomereinheiten oder im Fall von Lösungen zwischen Monomer und Lösungsmittelmolekül Einfluss auf das Löslichkeitsverhalten. In der Regel ist die Löslichkeit von Polymeren verglichen mit niedermolekularen Verbindungen deutlich herabgesetzt. Auch Polymergemische tendieren eher zu Phasenseparation als Gemische niedermolekularer Verbindungen. Im Falle von Diblockcopolymeren sorgt die chemische Verknüpfung zweier eigentlich nicht mischbarer Blöcke für ein makroskopisch homogenes Material, das aber Separation der Phasen im mikroskopischen Bereich aufweist. Dabei bilden sich charakteristische Strukturen heraus, die von der Temperatur und Blocklänge des Polymers abhängen (siehe Abb. 2.5 auf der

nächsten Seite). Die Interaktion zweier homogener Polymerketten oder Blöcke A und B lässt sich mit Hilfe des Flory-Huggins-Parameters

$$\chi_{AB} = \left(\frac{z}{k_B T} \right) \left[\epsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \right] \quad (2.15)$$

beschreiben. Dabei ist z die Anzahl direkt benachbarter Monomereinheiten pro Monomer in einer Polymerkette, $k_B T$ ist die thermische Energie und ϵ_{AA} , ϵ_{BB} und ϵ_{AB} sind die Interaktionsenergien zwischen den jeweiligen Monomeren, wobei negative Werte für anziehende, positive für abstoßende Wechselwirkung stehen. Die freie Mischungsenthalpie und Mischungsentropie lässt sich nun durch die Beziehungen

$$S_{\text{mix}} = -R \left(\frac{f_A}{N_A} \ln f_A + \frac{f_B}{N_B} \ln f_B \right) \quad (2.16)$$

und

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT \left(\frac{f_A}{N_A} \ln f_A + \frac{f_B}{N_B} \ln f_B + f_A f_B \chi \right) \quad (2.17)$$

beschreiben. Dabei bezeichnen N_A und N_B die Anzahl der Monomereinheiten des jeweiligen Blocks und f_A bzw. f_B seinen Volumenanteil an der gesamten Polymerkette.

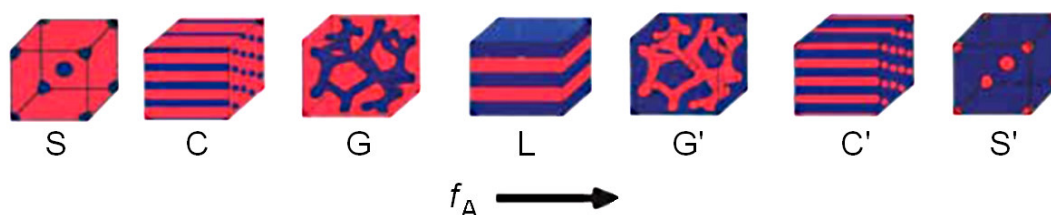


Abb. 2.5: Typische Strukturen, die bei Mikrophasenseparation von Diblockcopolymeren auftreten, geordnet von niedriger zu hoher Blocklänge von A (blau). Die Buchstaben bezeichnen die Morphologien (siehe Abb. 2.6 auf der nächsten Seite). Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von *Ward et al.*^[87]. Copyright 2004 The Royal Society of Chemistry.

In Abb. 2.6 auf der nächsten Seite sind typische theoretische Phasendiagramme solcher Blockcopolymere dargestellt. Aufgetragen ist das Produkt aus Kettenlänge N und Flory-Huggins-Parameter χ gegen den Volumenanteil f von Monomer A im Polymer. Bei geringen Kettenlängen herrscht noch eine gute Mischbarkeit. Bei längeren Ketten hingegen sinkt die Mischungsentropie und die Phasenseparation wird bevorzugt, wie aus den Gleichungen 2.16 und 2.17 zu erkennen ist.

Die Eigenschaften zyklischer Blockcopolymere wurden bisher nur wenig untersucht. Im Prinzip verhalten sie sich ähnlich wie ihre linearen Analoga, d.h. je nach Blocklänge, Temperatur und Flory-Huggins-Interaktionsparameter findet eine Phasenseparation in die verschiedenen Mikrophasen wie bei linearen Polymeren statt.^[80–82,91] Allerdings ist aus simulierten und experimentell ermittelten Phasendiagrammen ersichtlich, dass zwei neue Tripelpunkte zwischen der zylindrischen, der gyroiden und der ungeordneten Phase auftreten, wodurch

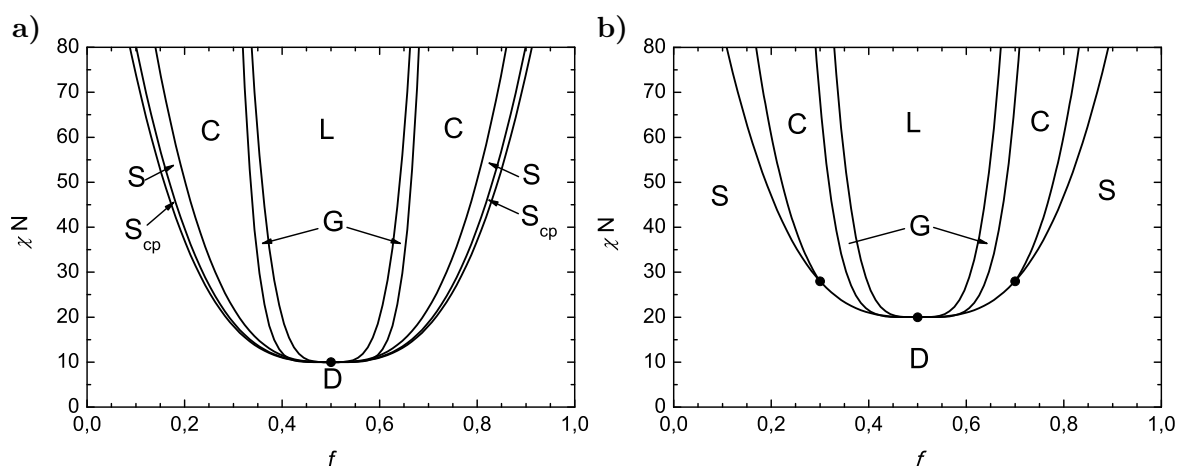


Abb. 2.6: Simulierte Phasendiagramme eines a) linearen und b) zyklischen AB-Diblockcopolymers. Die Buchstaben bezeichnen die verschiedenen Morphologien der Mikrophasen: S_{cp} = sphärisch (hexagonal dichteste Packung), S = spärlich (kubisch raumzentriert), C = zylindrisch, G = gyroid, L = lamellar, D = ungeordnet.^[88,89]



Abb. 2.7: Mizellenbildung gleichlanger linearer und zyklischer Diblockcopolymere aus Poly(Ethylenglycol-*b*-Caprolacton). Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von Zhang *et al.*^[90]. Copyright 2013 American Chemical Society.

ein direkter Übergang zwischen Gyroidstruktur und ungeordneter Phase möglich wird (siehe Abb. 2.6b).^[89] Außerdem fällt auf, dass ein deutlich größerer Term χN , sprich eine größere Kettenlänge bei gleichem Interaktionsparameter vonnöten ist, um eine Phasenseparation herbeizuführen.^[89,92,93] Dies liegt an der zyklischen Struktur, welche im Prinzip dafür sorgt, dass ein Polymerring ähnlich wie zwei halb so lange, nebeneinanderliegende lineare Ketten erscheint.^[91,94] Daher ist eine größere Blocklänge vonnöten, um Phasenseparation hervorzurufen. Beispielhaft ist dies anhand der Mizellenbildung linearer und zyklischer Diblockcopolymere in Abb. 2.7 dargestellt.

2.4 Click-Chemie

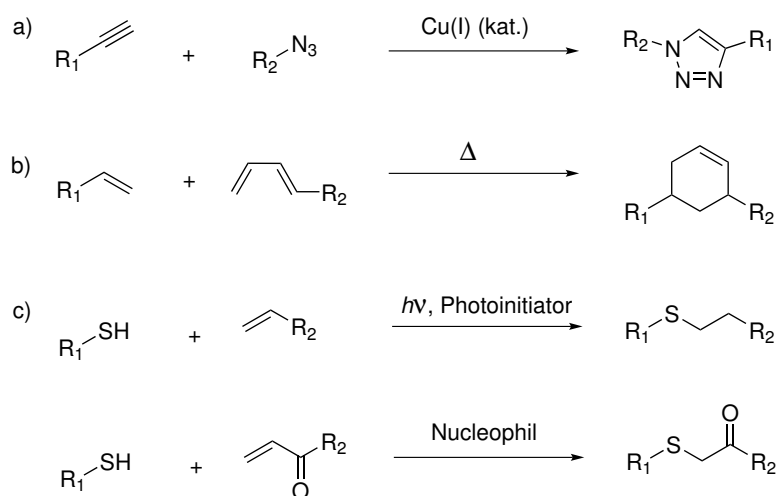
Der Begriff „Click-Chemie“ wurde 2002 von Sharpless eingeführt^[95] und beschreibt einfach handhabbare organisch-chemische Reaktionen zur modularen Verknüpfung organischer

Komponenten, häufig unter Ausbildung heteroatomarer Bindungen. Diese Reaktionen sollten im Allgemeinen die folgenden Kriterien erfüllen:^[96,97]

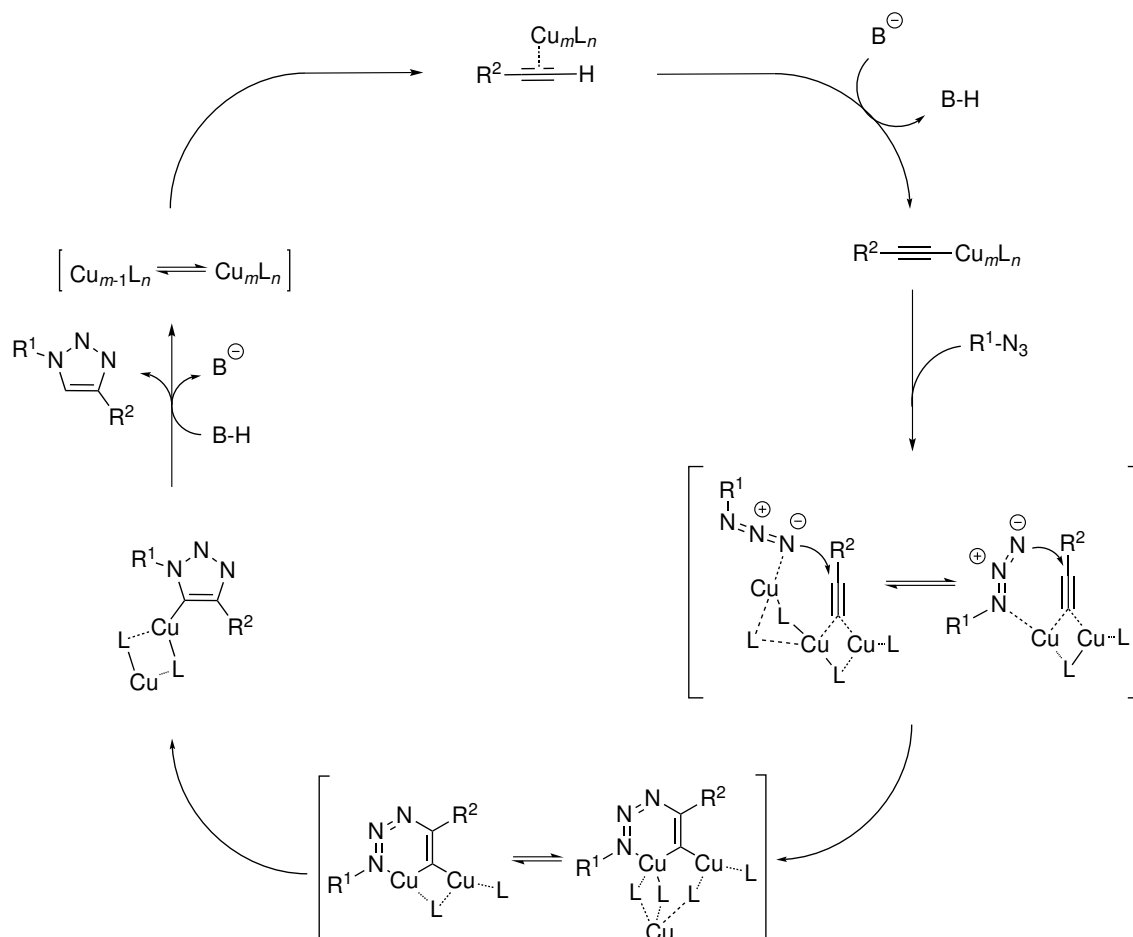
- **Modularität**, d.h. der Aufbau großer Moleküle aus einer Vielzahl kleinerer Syntheseinheiten sollte möglich sein.
- **Breite Anwendbarkeit**, d.h. Toleranz gegenüber einer Vielzahl von funktionellen Gruppen sollte gegeben sein.
- **Hohe Ausbeute**. Selektivität und Umsatz sollten möglichst groß sein, dabei sollten keine oder nur unproblematische Nebenprodukte hinsichtlich der Separierbarkeit (z.B. Salze) gebildet werden.
- **Einfache Startmaterialien**. Verfügbare oder einfach herstellbare Edukte sollten einsetzbar sein.
- **Stereoselektivität**. Erhalt oder Bildung von stereospezifischen Bindungen (müssen nicht enantioselektiv sein).
- **Lösungsmittelunabhängigkeit**. Durchführbarkeit in billigem und/oder leicht entfernbarem Lösungsmittel (bsp. Wasser) oder lösungsmittelfrei sollte gegeben sein.
- **Einfache Reaktionsbedingungen** Es sollten möglichst einfache und milde Reaktionsbedingungen vorliegen (idealerweise Unempfindlichkeit gegenüber Wasser und Sauerstoff; die Reaktion ist bei Raumtemperatur durchführbar).
- **Einfache Produktaufarbeitung**, d.h. Aufarbeitung sollte ohne chromatographische Prozesse möglich sein.

Diese Reaktionen zeichnen sich häufig durch eine hohe thermodynamische Triebkraft ($\geq 20 \text{ kJ mol}^{-1}$) aus, welche für eine hohe Selektivität und gleichzeitig gute Umsätze bei kurzen Reaktionszeiten sorgt. Im Folgenden sind die gängigsten Reaktionen, die diesen Kriterien entsprechen, aufgelistet:

- a) **Nucleophile Substitutionsreaktionen**. Dazu zählen insbesondere Ringöffnungsreaktionen gespannter Ringe (z.B. Oxirane, Thiirane und Aziridine)
- b) **Cycloadditionsreaktionen ungesättigter Spezies**. Insbesondere die 1,3-dipolare Cycloaddition aber auch die Diels-Alder-Cycloaddition spielen hier eine große Rolle.
- c) **Carbonylchemie**, die nicht „aldolartig“ ist, beispielsweise Bildung von Harnstoff- oder Thioharnstoffderivaten, aromatischen Heterocyclen oder Amidinen.
- d) **Additionen an C–C-Mehrfachbindungen**, entweder oxidativ, wie bspw. Epoxidierung oder Aziridierung, aber auch Michael-Additionen wie z.B. die Thiol-En-Reaktion.



Schema 2.8: Übersicht über die gängigsten Click-Reaktionen.



Schema 2.9: Darstellung des Katalysezyklus der kupferkatalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition.

Einige Beispiele für die oben erwähnten Reaktionen sind in Schema 2.8 auf der vorherigen Seite dargestellt.

Eine der wichtigsten Click-Reaktionen ist die 1,3-dipolare Cycloaddition nach *Huisgen*.^[98,99] Hierbei wird unter Verwendung einer Alkin- und einer Azidfunktion ein Triazol gebildet. Dieses ist jedoch nur unter harschen Bedingungen möglich (Reaktionstemperatur bei 120 °C), außerdem ist die Reaktion nicht regiospezifisch, da sowohl das 1,4- als auch das 1,5-verknüpfte Regioisomer gebildet werden. Um dies zu umgehen wurde 2002 von *Sharpless* eine kupferkatalysierte Variante dieser Reaktion eingeführt, welche es erlaubt ausschließlich das 1,4-Regioisomer in quantitativen Mengen zu erhalten.^[95] Dabei läuft die Reaktion etwa 10^5 mal schneller ab als die unkatalysierte Variante und kann somit auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Der Katalysezyklus für diese spezielle Variante ist gut erforscht^[95,100–102] und in Schema 2.9 auf der vorherigen Seite dargestellt.

Durch die gute Selektivität, Ausbeute und den schnellen Reaktionsverlauf ist diese Reaktion auch für die Verknüpfung von makromolekularen Verbindungen geeignet, deren aktiven Zentren häufig sterisch abgeschirmt sind.^[103,104] In der Literatur wird eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten beschrieben, darunter die Verknüpfung verschiedener Homopolymere zu Blockcopolymeren^[105–107], die Polyaddition spezieller Monomere^[108–113], der Aufbau komplexer Architekturen wie Dendrimere,^[114,115] Kammpolymere^[116,117] oder auch die Verknüpfung zwischen synthetischen und biologischen Makromolekülen.^[118–120]

2.5 Mechanische Eigenschaften von Polymeren

Unter den mechanischen Eigenschaften eines Stoffes versteht man generell die Reaktion auf verschiedenartige äußere mechanische Einwirkungen. So verursachen Zug-, Schub- oder Scherkräfte entsprechende charakteristische Deformationen in Festkörpern. Diese können je nach Stärke der Einwirkung reversibel (elastische Verformung) oder irreversibel (plastische Verformung) sein und zu Rissbildung und schließlich zum Bruch des Körpers führen. Unter Belastungen versteht man Kräfte oder Spannungen (entspricht der Kraft per Querschnittsfläche, Einheit [Pa]), die verschiedenartig auf einen Körper einwirken können und Längen- oder Formänderungen hervorrufen. Tab. 2.2 gibt eine Übersicht über die Begrifflichkeiten.^[121]

Tab. 2.2: Übersicht über die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Typen mechanischer Spannungen, Deformationen und der zugehörigen Moduln.

wirkende Spannung	Deformation	Zugehöriger Modul ^a
Zugspannung σ	Dehnung ϵ	Elastizitätsmodul E
Druckspannung σ^b	Stauchung ϵ^b	Kompressionsmodul K
Scherspannung τ	Scherung γ	Schermodul G

^aDiese beschreiben den linearen Zusammenhang zwischen Spannung und Deformation. Sie gelten nur im Bereich elastischer Deformation.

^bFür die Stauchung vollzieht σ lediglich einen Vorzeichenwechsel und ϵ nimmt Werte < 1 an.

Polymere lassen sich wie alle Materialien in verschiedene Klassen bezüglich ihres mechanischen Verhaltens einordnen. Dieses hängt maßgeblich von ihrer Zusammensetzung, ihrem Glas- bzw. Schmelzpunkt und der Topologie ab. Außerdem spielt die Umgebungstemperatur eine maßgebliche Rolle für das mechanische Verhalten. Generell lassen sich Polymere drei verschiedenen Klassen zuordnen^[121]:

- a) **Energieelastische Polymere.** Diese Polymere liegen bei der zu untersuchenden Temperatur unterhalb ihres Glaspunktes bzw. bei teilkristallinen Polymeren unterhalb ihres Erweichungspunktes vor. Ihre Elastizitätsmoduln liegen bei 10^3 bis 10^5 MPa, sie sind bis etwa 1–2 % reversibel dehnbar. Darunter fallen beispielsweise Polystyrol oder diverse Polyurethane.
- b) **Entropieelastische Polymere.** Diese vernetzten Polymere besitzen eine Glas-temperatur unterhalb der zu untersuchenden Temperatur. Ihre Elastizitätsmoduln liegen bei 0,1 bis 10 MPa und sie sind in einem großen Bereich (50 bis 100 %) reversibel dehnbar.
- c) **Viskoelastische Polymere.** Diese unvernetzten Polymere liegen oberhalb ihres Glaspunktes oder im Falle teilkristalliner Polymere als Schmelzen vor. Viskoelastisches Verhalten tritt außerhalb des elastischen Verformungsbereichs auf und beschreibt einen Mischfall von elastischem (idealer Festkörper) und viskosem Verhalten (newtonsche Flüssigkeit). Solche Stoffe reagieren typischerweise auf schnelle Krafteinwirkung mit elastischem Verhalten und auf langsame Krafteinwirkung mit irreversibler Verformung.

Im Folgenden wird genauer auf die drei Verhaltensweisen eingegangen.

2.5.1 Energieelastizität^[121]

Bei geringer Verformung verhalten sich Polymere ähnlich wie ideale elastische Festkörper. Dies liegt daran, dass zunächst die Anordnung der verknäulten Ketten im Festkörper nicht verändert wird, sondern die angelegte Spannung direkte Auswirkungen auf Bindungslängen und -winkel hat, so dass die Spannung nach dem Hooke'schen Gesetz linear mit der Deformation ansteigt. Für die Zugspannung σ gilt:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.18)$$

mit der Kraft F und der Querschnittsfläche A zum Zeitpunkt der Dehnung. Der Einfachheit halber wird häufig nur die technische Zugspannung angegeben, bei der durch die ursprüngliche Querschnittsfläche A_0 dividiert wird:

$$\sigma_{\text{tech}} = \frac{F}{A_0} \quad (2.19)$$

Für die Zugdehnung ϵ gilt:

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2.20)$$

mit der Ausgangslänge des Prüfkörpers l_0 und der Länge nach Dehnung l . σ und ϵ sind direkt proportional zueinander. Der zugehörige Proportionalitätsfaktor ist der Elastizitätsmodul (E -Modul). Es gilt:

$$\sigma = E \cdot \epsilon. \quad (2.21)$$

Daraus folgt für den E -Modul:

$$E = \frac{F \cdot l_0}{A_0 \cdot \Delta l}. \quad (2.22)$$

Dieser Zusammenhang lässt sich gut auf spröde, glasartig erstarrte Polymere anwenden. Für amorphe, vernetzte oder teilkristalline Polymere gilt diese Beschreibung nur bei geringen Zugdehnungen. Bei größerer Dehnung beginnt im Falle von Viskoelastomeren der Bereich plastischer Verformung bzw. der entropieelastische Bereich bei Elastomeren.

2.5.2 Entropieelastizität^[121]

Entropie- oder Gummielastizität zeigt sich bei vernetzten amorphen Polymeren oberhalb des Glaspunkts. Ihre E -Moduln sind in der Regel eher niedrig (um 1 MPa) und sie lassen sich reversibel auf das fünf- bis zehnfache ihrer Ursprungslänge dehnen. Der Grund hierfür liegt in der makromolekularen Netzwerktopologie, in der zu Beginn alle Ketten in verknäuelter Form vorliegen. Bei Anlegen einer Zugspannung findet eine Ausrichtung der Ketten und damit einhergehend durch die höhere Ordnung eine Verringerung der Entropie statt. Bei Wegnahme der Zugspannung strebt das System wieder dem Zustand der höheren Unordnung des Anfangszustands, also der Verknäuelung der Ketten entgegen. Im Gegensatz zur plastischen Verformung, bei der sich die gestreckten Ketten durch Fließvorgänge in ihrer neuen Position entropisch günstig anordnen können (Kriechen) und so die gedehnte Form des Körpers erhalten, werden die Ketten hier durch die Vernetzung in ihre ursprüngliche Position zurückgezwungen. Da dieser Vorgang kaum die innere Energie, aber in großem Maße die Entropie verändert, spricht man von Entropieelastizität.

2.5.3 Viskoelastizität^[121,122]

Viskoelastische Körper zeigen ein Materialverhalten, das zwischen dem vollelastischer Materialien wie z.B. Metallen und dem viskoser Newton'scher Flüssigkeiten liegt. Vollelastische Körper zeigen Hooke'sches Verhalten, d.h. ihre Dehnung ist der angelegten Spannung proportional (siehe Gleichung (2.21)). Viskose Flüssigkeiten hingegen sind in ihrer Dehngeschwindigkeit der angelegten Spannung gegenüber proportional. Es gilt der Zusammenhang

$$\sigma = \eta \frac{d\epsilon}{dt} \quad (2.23)$$

mit der Viskosität der Flüssigkeit η . Viskoelastische Materialien lassen sich durch Kombination von elastischem und viskosem Verhalten beschreiben. Um sie zu charakterisieren,

können Messungen a) der Spannungsrelaxation oder b) des Kriechverhaltens durchgeführt werden. Dafür wird im Falle von a) die Dehnung konstant gehalten, wobei ein Abklingen der Spannung auftritt, oder im Fall von b) die Spannung, so dass eine allmähliche Abnahme der Dehnung bis zur Einstellung einer konstanten Länge eintritt. Zur theoretischen Beschreibung der Viskoelastizität wurden verschiedene Modelle entwickelt. Diese sind grafisch in Abb. 2.8 dargestellt. Dabei stellt die Sprungfeder den elastischen und der Stempel den viskosen Teil dar.

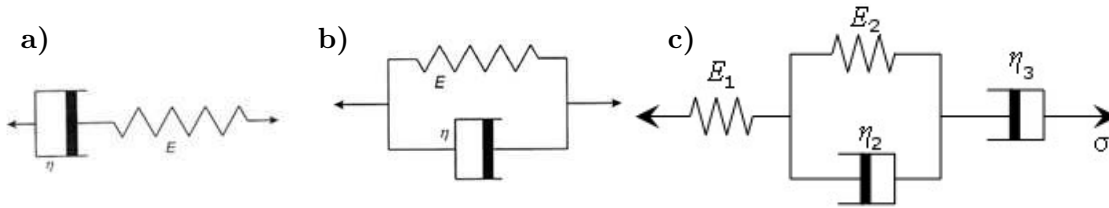


Abb. 2.8: Schematische Darstellung dreier viskoelastischer Modelle: a) Maxwell-Modell b) Voigt-Modell und c) Burgers-Modell. Die Sprungfeder stellt jeweils den elastischen und der Stempel den viskosen Teil dar. Abbildung frei nach^[121].

a) Maxwell-Modell. Hier werden beide Grenzfälle als „in Reihe geschaltet“ betrachtet (siehe Abb. 2.8a). Dadurch addieren sich die Deformationen zu $\epsilon_{\text{ges}} = \epsilon_{\text{Newton}} + \epsilon_{\text{Hooke}}$, während die Spannung $\sigma_{\text{ges}} = \sigma_{\text{Hooke}} = \sigma_{\text{Newton}}$ über das gesamte System konstant bleibt. Durch Ableiten von Gleichung (2.21) auf der vorherigen Seite nach t und Addition von Gleichung (2.23) auf der vorherigen Seite gilt der Zusammenhang

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (2.24)$$

Bei konstanter Spannung, also $\sigma = \text{const}$ würde also

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{\sigma_0}{\eta} \quad (2.25)$$

gelten, die dem Newton'schen Fluss und nicht dem viskoelastischen Polymerverhalten entspricht. Im Gegensatz dazu wird der Fall bei konstanter Dehnung ($\epsilon = \epsilon_0$) korrekt beschrieben. Es folgt nach Umformen von Gleichung (2.24)

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{E}{\eta} dt. \quad (2.26)$$

Integration mit den Randbedingungen $\sigma = \sigma_0$ zur Zeit $t_0 = 0$ ergibt

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{Et}{\eta}\right), \quad (2.27)$$

also eine exponentielle Abnahme der Spannung, die dem Experiment qualitativ recht gut entspricht. Das Maxwell-Modell eignet sich also nur zur Beschreibung der Spannungsrelaxation.

- b) **Voigt-Modell.** In diesem Fall werden die Grenzfälle als „parallel geschaltet“ betrachtet (siehe Abb. 2.8b), was einer Addition der Spannungen $\sigma_{\text{ges}} = \sigma_{\text{Hooke}} + \sigma_{\text{Newton}}$ bei gleichzeitig konstanten Dehnungen $\epsilon_{\text{ges}} = \epsilon_{\text{Newton}} = \epsilon_{\text{Hooke}}$ entspricht. Durch Addition von Gleichung (2.21) auf Seite 31 und Gleichung (2.23) auf Seite 31 gilt

$$\sigma = E\epsilon + \eta \frac{d\epsilon}{dt} \quad (2.28)$$

bzw.

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} - \frac{E\epsilon}{\eta}. \quad (2.29)$$

Bei konstanter Dehnung entspricht die linke Seite der Gleichung 0 und es folgt das Hooke'sche Gesetz. Dieses Modell beschreibt also die Spannungsrelaxation nicht korrekt. Bei konstanter Spannung $\sigma = \sigma_0$ dagegen folgt aus der obigen Gleichung

$$\frac{d\epsilon}{dt} + \frac{E\epsilon}{\eta} = \frac{\sigma_0}{\eta} \quad (2.30)$$

Nach Integration wird

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} \left[1 - \exp\left(-\frac{Et}{\eta}\right) \right] \quad (2.31)$$

erhalten, was das Kriechverhalten als asymptotisch verlaufende Funktion gegen den Grenzwert σ_0/E recht gut beschreibt. Das Voigt-Modell beschreibt also nur das Kriechverhalten eines Viskoelastomers.

- c) **Komplexere Modelle.** Um beide Verhaltensweisen ausreichend zu beschreiben sind komplexere Modelle nötig. Beispiele sind das Burgers-Modell (siehe Abb. 2.8c) oder der Standard-Linear-Festkörper. In diesen sind wiederum Voigt- und Maxwell-Modell auf verschiedene Weise miteinander kombiniert.

Für die Beschreibung der Spannungsrelaxation wird häufig das Kohlrausch-Williams-Watts-Modell^[123,124] (KWW-Modell) verwendet. Es bietet eine gute quantitative Beschreibung, da eine reine exponentielle Beschreibung wie nach dem Maxwell-Modell zwar den qualitativen Verlauf der Spannungsrelaxation wiedergibt, jedoch für die Kurvenanpassung an eine reale Relaxationskurve nicht geeignet ist. Im KWW-Modell wird stattdessen von einer empirisch gefundenen, gebrochenen Exponentialfunktion ausgegangen. Zusätzlich wird noch eine Basislinienkorrektur eingeführt, da das Material häufig nicht komplett relaxiert. Es gilt

$$\sigma(t) = \sigma_{\infty} + \sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right) \quad (2.32)$$

mit der Zugspannung nach unendlicher Relaxationszeit σ_∞ , der Zugspannung zu Beginn σ_0 und dem material- und temperaturabhängigen Exponenten β .

2.5.4 Zugdehnungsverhalten der Polymere^[122,125]

Ein typisches Experiment um das Zugdehnungsverhalten von Materialien zu ermitteln ist der Zugversuch. Aus ihm lassen sich eine Vielzahl wichtiger Informationen über das zu untersuchende Material gewinnen. In Abb. 2.9 ist das Zugdehnungsverhalten unterschiedlicher Polymere dargestellt.

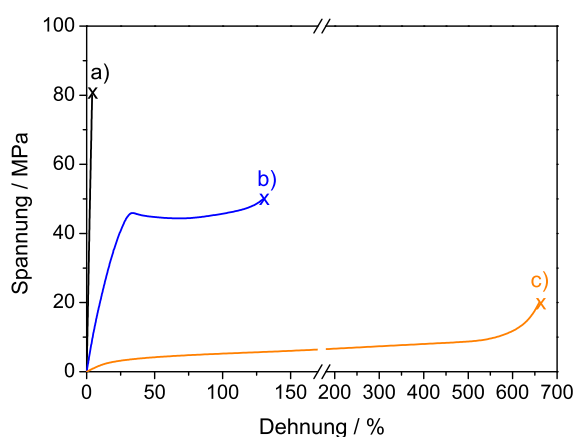


Abb. 2.9: Typische Spannungs-Dehnungsdiagramme von Polymeren. a) Glasartig erstarrtes Polymer, b) teilkristallines Polymer oberhalb des Glaspunkts und c) Elastomer. Die Kreuze markieren den Bruch des Materials.

Im typischen Zugversuch wird eine Probe bei konstanter Dehngeschwindigkeit bis zum Bruch gestreckt. Dabei verhalten sich Materialien je nach ihrer Beschaffenheit sehr unterschiedlich.

Glasartig erstarrte Polymere (siehe Abb. 2.9a) zeichnen sich durch einen steilen, nahezu linearen Verlauf aus, können also große Spannungen bei geringer Verformung verkraften. Allerdings brechen sie schon bei geringer Dehnung. Hier zeigt die Probe fast im gesamten Bereich bis zur Bruchdehnung energieelastisches Verhalten. Solch ein Kurvenverlauf ist typisch für ein sprödes Material.

Bei weichen, teilkristallinen oder amorphen Polymeren oberhalb des Glaspunkts kann die Zugdehnungskurve in mehrere Bereiche unterteilt werden (siehe Abb. 2.9b). Zunächst findet auch hier eine elastische Dehnung statt. Anschließend knickt die Kurve ab und durchläuft ein Maximum, die sogenannte obere Fließgrenze. Danach nimmt die scheinbare Spannung ab, da es zur Einschnürung der Probe kommt, bei der sich der Querschnitt stark verringert. Dies ist der Bereich plastischer Verformung. Durch die Einschnürung findet eine Ausrichtung der Polymerketten im Material statt, die sogenannte Kaltver Streckung. Nach vollständiger

Verstreckung nimmt die Spannung durch die nun nahezu parallel ausgerichteten Ketten wieder zu, bis es schließlich zum Bruch kommt.

Vernetzte Polymere, die entropieelastisches Verhalten zeigen, besitzen zu Beginn nahezu keinen linearelastischen Bereich und gehen sehr schnell in einen flachen Kurvenverlauf über, der bis zum Bruch stetig ansteigt (siehe Abb. 2.9c).

Die Fläche unterhalb der Zugdehnungskurve bis zur Bruchdehnung ϵ_b entspricht der Energie, die das Material bis zum Bruch aufnehmen kann. Sie ist ein Maß für die Zähigkeit τ und lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$\tau = \int_0^{\epsilon_b} \sigma d\epsilon. \quad (2.33)$$

Spröde Polymere besitzen eine große Steifigkeit, aber reißen schon nach geringer Dehnung, wohingegen Elastomere weit gedehnt werden können, jedoch schon bei geringer Spannung verformt werden, also weich sind. Beide besitzen in der Regel also nur eine geringe Zähigkeit. Amorphe oder teilkristalline Polymere, die sich plastisch über einen weiten Bereich verformen lassen und trotzdem eine gewisse Steifigkeit aufweisen, besitzen häufig eine größere Zähigkeit.

2.6 Atomic Force Microscopy

Die Atomkraftmikroskopie oder Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy*, AFM) wurde 1986 von *Binnig* als Nachfolger der *scanning tunneling microscopy* (STM) entwickelt.^[126] Die STM nutzt einen konstanten Tunnelstrom, um einen Messkopf mit konstantem Abstand über eine leitende Oberfläche zu bewegen, so dass durch Abrastern einer bestimmten Fläche über die Höhen und Lageposition des Messkopfes die Oberflächenstruktur des Materials sichtbar gemacht werden kann. Mit der AFM konnte diese Technik auch auf nichtleitende Oberflächen ausgeweitet werden, so dass letztlich fast jede Oberfläche charakterisiert werden kann.

Das grundlegende Prinzip beruht auf Wechselwirkungen zwischen Messkopf und Probe, welche registriert werden und somit Informationen über die Topographie der Probenoberfläche geben. Der Aufbau ist in Abb. 2.10 auf der nächsten Seite dargestellt. Die Probe befindet sich auf einem in *xyz*-Richtung beweglichen Probenstisch, der über piezoelektrische Elemente gesteuert wird. Der Messkopf besteht an der Vorderseite aus einem starr befestigten biegsamen Balken mit einer spitz zulaufenden Messspitze an der Unterseite und wird Cantilever genannt. Bei Wechselwirkung der Spitze mit der in *x*- und *y*-Richtung bewegten Probe biegt sich dieser Balken, was durch Ablenkung eines von der Cantilevrvorderseite reflektierten Laserstrahls auf einen Photodetektor detektiert wird. Der Cantilever besteht üblicherweise aus Silizium- oder Siliziumnitrid und seine Ablenkung δ_c erfolgt gemäß dem Hooke'schen Gesetz

$$F = k_c \delta_c \quad (2.34)$$

mit der Federkonstante des Cantilevers k_c und der Wechselwirkung F .

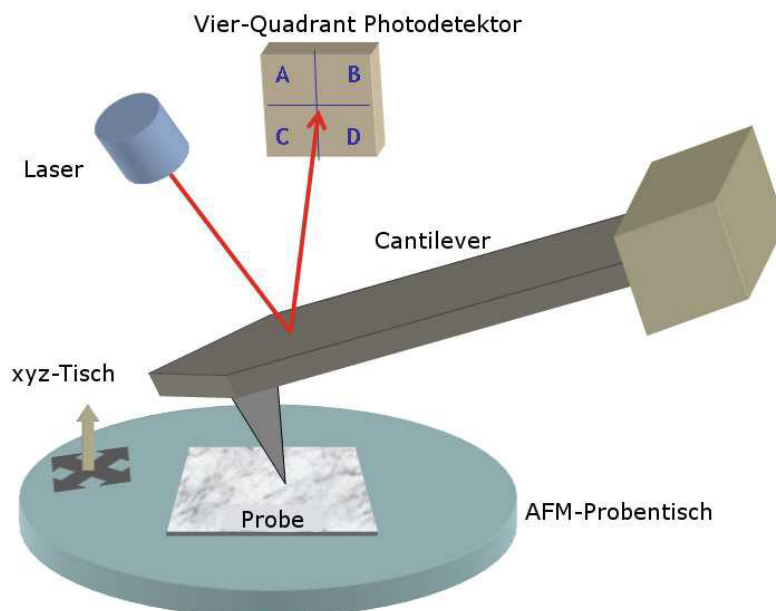


Abb. 2.10: Typischer Aufbau eines Atomkraftmikroskops: Der Laserstrahl ist auf die Cantileverspitze ausgerichtet und wird von dort in die Mitte eines Vier-Quadranten-Photodetektors reflektiert. Bei Ablenkung durch Abrastern der in xyz -Richtung beweglich angebrachten Probe wird die veränderte Position des Strahls durch Änderung der Helligkeit am Detektor registriert. Abbildung frei verfügbar unter^[127].

Es gibt drei grundlegende Modi, mit denen die Oberflächenbeschaffenheit gemessen wird:

- a) **Contact-Mode.**^[128] In diesem Modus hat die Spitze direkten Kontakt zur Probe und wird durch Anpassen der z -Achse so bewegt, dass die Krafteinwirkung auf den Cantilever stets gleich bleibt. Diese Messmethode ist vor allem für harte Proben geeignet.
- b) **Tapping Mode.**^[129] Hier wird die Spitze mit einer konstanten Frequenz in Schwingung versetzt und in die Nähe der Probe gebracht. Durch Wechselwirkungen mit der Oberfläche wird die Schwingungsfrequenz erniedrigt, so dass durch Konstanthalten der Oszillation ein konstanter Abstand zur Probe eingestellt wird. Diese Methode hat den Vorteil, dass die Oberfläche durch die Cantileverspitze nicht berührt und evtl. verändert wird, was vor allem bei weichen Proben (Polymere oder Biomoleküle) notwendig ist.
- c) **Peak Force Tapping.**^[130] Hier wird für jeden Bildpunkt eine vollständige Kraft-Abstands-Kurve durch Annäherung an die und Rückzug des Cantilevers von der Probe aufgenommen. Dabei können neben den topologischen Informationen aus der Kraft-Abstands-Kurve vor allem mechanische Eigenschaften der Probe wie E -Modul, Adhäsion, Deformation und Energiedissipation bestimmt werden. Im Folgenden wird der

Peak-Force-Tapping-Modus etwas genauer beleuchtet, da hauptsächlich diese Methode in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde.

2.6.1 Messung mechanischer Eigenschaften mittels AFM

Wie im vorangegangenen Kapitel bereits erwähnt, lassen sich eine Vielzahl mechanischer Eigenschaften einer Probe leicht durch Spannungs-Dehnungsversuche ermitteln. Ähnliche Experimente können auch im mikroskopischen Maßstab mittels AFM durchgeführt werden. Dabei wird die Probe bei Rückzug des Cantilevers durch die attraktiven Wechselwirkungen in gewissem Maße gedehnt. Der typische Verlauf einer Kraft-Abstands-Kurve ist in Abb. 2.11 dargestellt.^[131]

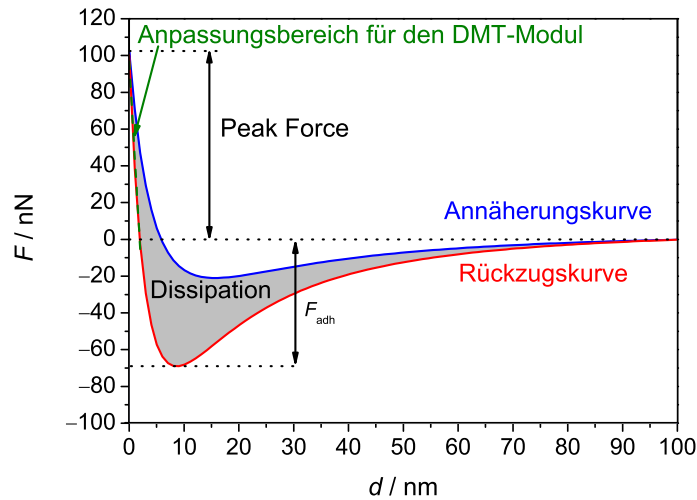


Abb. 2.11: Typische Kraftkurve einer Cantileverspitze bei Annäherung an die und Rückzug von der Probenoberfläche.^[131,132] Aus der Annäherungs- und Rückzugskurve können verschiedene Informationen über mechanische Eigenschaften der Probe, wie Adhäsionskraft F_{adh} , DMT-Modul und Energiedissipation W_{diss} , gewonnen werden.

Bei der Annäherung ist F zunächst negativ, d.h. es findet, bedingt durch van-der-Waals-Kräfte, eine attraktive Wechselwirkung bis zum Minimum statt. Anschließend steigt F durch abstoßende Wechselwirkungen mit der Oberfläche bis zum sogenannten Peak-Force-Setpoint (höchster Wert der Kraftkurve) an. Bei Rückzug des Probenkopfes von der Oberfläche erfährt dieser wiederum eine attraktive Wechselwirkung die in der Regel größer als die bei der Annäherung ist. Der Verlauf zu Beginn der Rückzugskurve kann dabei nach *Derjaguin, Muller* und *Toporov* näherungsweise mit dem reduzierten E -Modul E_r korreliert werden (DMT-Modul).^[133] Es gilt

$$F_{tip} = \frac{4}{3} E_r \sqrt{R \cdot d^3} + F_{adh} \quad (2.35)$$

wobei F_{tip} die Kraft, die auf die Spitze einwirkt, R der Spitzenradius und d der Spitzen-Oberflächen-Abstand sind. Das Minimum der Rückzugskurve entspricht der Adhäsionskraft F_{adh} und die Fläche zwischen den Kurven der Energiedissipation

$$W_{\text{diss}} = \int \vec{F} d\vec{z} = \int_0^{t_{\text{ges}}} \vec{F} \vec{v} dt \quad (2.36)$$

mit dem Kraftvektor \vec{F} und dem Verschiebungsvektor $d\vec{z}$, der definiert ist als das Produkt aus Spitzengeschwindigkeit \vec{v} und zeitlichem Verlauf dt über die Gesamtdauer einer Messperiode t_{ges} , die sich aus den Zeiten für Annäherung und Rückzug von der Probe zusammensetzt. Für eine verlässliche Messung dieser Daten muss zuvor jedoch an einem Standard mit bekanntem E -Modul kalibriert werden.^[134] Für Details zur Kalibrierung siehe Abschnitt 8.2.9 auf Seite 219.

2.7 Biomimetische Polymere mit modularer Multidomänenstruktur

Mit der Möglichkeit, komplexe Polymerarchitekturen auf vergleichsweise einfache Weise mit Hilfe lebender oder kontrollierter radikalischer Polymerisationen synthetisch zugänglich zu machen, ist auch die Aussicht auf die Imitation der komplexen Architekturen von Makromolekülen, wie sie in der Natur vorkommen, in den Fokus gerückt. In der Natur existiert eine Vielzahl von natürlichen Polymeren wie Nucleinsäuren, Proteine, α - und β -Polysaccharide und Lipide.^[13]

In den letzten Jahren haben vor allem Proteine und Peptide als natürliche funktionelle Makromoleküle an Interesse gewonnen. Insbesondere bei den mechanischen Eigenschaften sind natürliche, biologische Materialien synthetischen Produkten oft weit überlegen.^[13] So besitzen biologische Fasern häufig eine große Steifigkeit bei gleichzeitiger großer Dehnbarkeit, was zu großer Zähigkeit der Faser führt. Der Schlüssel zur Kombination dieser komplementären Materialeigenschaften liegt im modularen Aufbau der der Faser zugrundeliegenden Biopolymere. Dabei können durch Kombination von harten und weichen Segmenten eine große Beweglichkeit des Biopolymers bei gleichzeitiger Zugfestigkeit erreicht werden (siehe Abb. 2.12 auf der nächsten Seite).^[135,136] Beispiele dafür sind Spinnenseide^[137,138] und das Muskelprotein Titin^[139] (siehe Abb. 2.13 auf der nächsten Seite).

Spinnenseide besitzt eine Struktur aus semikristallinen Domänen, die vorwiegend aus antiparallel angeordneten Polyalanin und Poly(Alanin-Glycin)-Wiederholeinheiten bestehen, die durch glycinreiche weiche Domänen unterbrochen sind.^[140] Titin hingegen besitzt eine modular aufgebaute Tertiärstruktur aus zwei Strukturmotiven, die sich über 300 mal im Protein wiederholen: Immunoglobulin (Ig), hauptsächlich bestehend aus antiparallelen β -Faltblatt-Strukturen verbunden durch weiche Fibronectin-Typ-III-Domänen.^[141,142] Beide Materialien können bei mechanischer Belastung durch Aufbrechen der semikristallinen

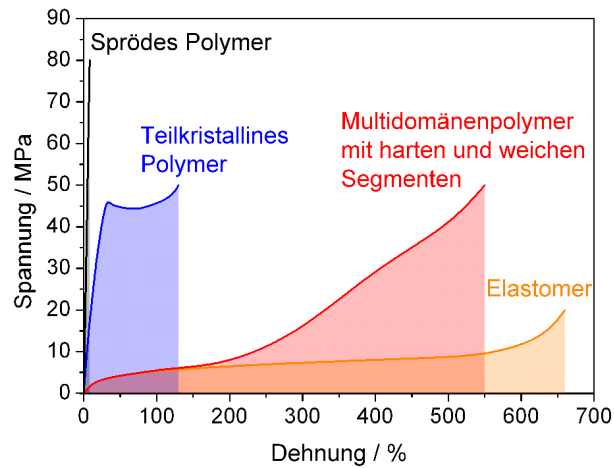


Abb. 2.12: Spannungs-Dehnungsdiagramme eines teilkristallinen Polymers oberhalb des Glaspunkts (blau; mittlere Härte, mittlere Zähigkeit, keine Elastizität), eines Elastomers (orange; geringe Härte, geringe Zähigkeit, hohe Elastizität) und eines Multidomänenpolymers mit harten und weichen Segmenten (rot; geringe Härte zu Beginn/große Härte bei Dehnung, hohe Zähigkeit, elastisches Verhalten)

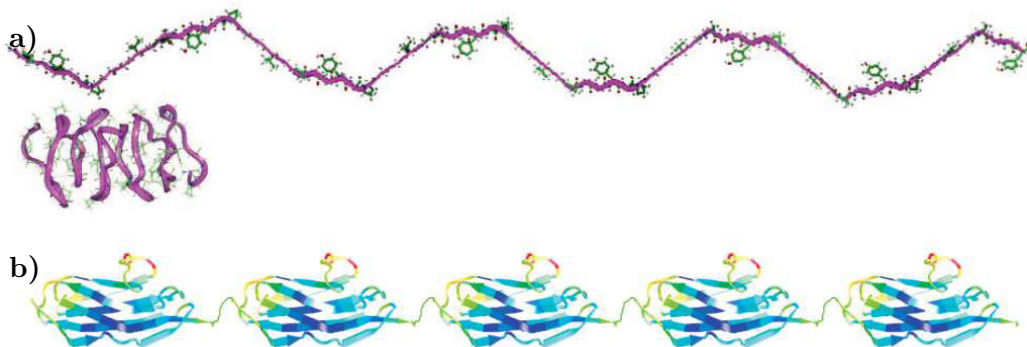


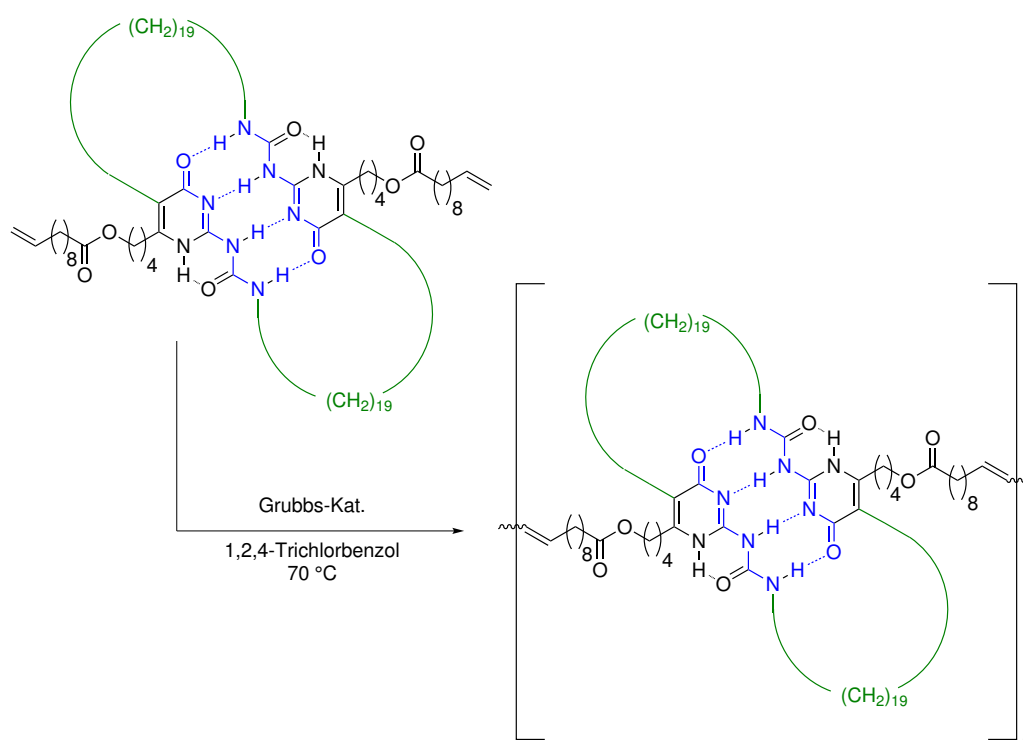
Abb. 2.13: a) Struktur des flagelliformen Proteins *Nephila clavipes* aus Spinnenseide in gespannter und relaxierter Form und b) Ausschnitt aus der Multidomänenstruktur von Titin. Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von *Becker et al.*^[137] und *Guan et al.*^[139]. Copyright 2003 Nature Publishing Group und 2004 American Chemical Society.

Strukturen große Energiemengen aufnehmen und sind stark dehnbar bis zum Bruch.^[143–145] Außerdem werden die Mikrodomänen bei nachlassender Belastung zurückgebildet, so dass sie auch elastische Eigenschaften besitzen^[135].

Im Bereich des biomimetischen Designs von Spinnenseide imitierenden Polymeren wurden in den letzten Jahren von vielen Gruppen Beiträge geliefert. *Sogah et al.* entwickelten mehrere synthetische Ansätze zur Imitation der kristallinen und amorphen Bereiche von Spinnenseide. In einem ersten Ansatz wurde ein Polymer basierend auf Polypeptidbausteinen, verknüpft durch Phenoxathiinderivate, synthetisiert, das eine antiparallele β -Faltblatt-Struktur ausbildet.^[146] Ein zweiter Ansatz basiert auf einem segmentierten Block-Copolymer aus Polyethylenoxid als weichen Block und einem Polypeptid aus sich abwechselnden Glycin-Alanin-Einheiten als harten Block, das ebenfalls eine β -Faltblattstruktur ausbildet. Es konnte Mikrophasenseparation und die Bildung diskreter Nanostrukturen aus beiden Blöcken nachgewiesen werden.^[147] Ein weiterer Ansatz mit einem Oligoalanin-Block zeigte ebenfalls Mikrophasenseparation.^[148] *Nagapudi et al.* verwendeten ein ABA-Triblockcopolymer der Struktur Polystyrol-*b*-Polybutadien-*b*-Polystyrol um die harten und weichen Segmente der Spinnenseide zu imitieren. Seine mechanischen Eigenschaften konnten durch Variation der Prozessbedingungen beim Gießen der Form wie Temperatur, Lösungsmittel und pH-Wert auf einfache Art eingestellt werden.^[149]

Im Bereich der Titin-imitierenden Polymere haben *Guzman et al.* einen biosynthetischen Ansatz verfolgt, um ein Protein, bestehend aus sich abwechselnden α -Helix- und β -Faltblattdomänen, das eine gute mechanische Stabilität zeigt zu synthetisieren.^[150] Über einen rein synthesechemischen Ansatz konnten *Guan et al.* bereits 2004 ein Multidomänenpolymer herstellen, welches ein bereits für supramakromolekulare Strukturen verwendetes Ureidopyrimidonderivat^[151,152] als Strukturmotiv für die Ausbildung von vier selbstkomplementären Wasserstoffbrückenbindungen besitzt.^[139] Es konnte mittels Einzelmolekülkraftspektroskopie gezeigt werden, dass sich ringförmige verknüpfte Strukturen mittels selbstkomplementärer Wasserstoffbrückenbindungen gebildet haben, welche durch die mechanische Belastung nach und nach aufgebrochen werden. Das synthetisierte Polymer besitzt außerdem einen charakteristischen Spannungs-Dehnungsverlauf, ausgezeichnet durch eine stetig ansteigende Spannung mit größer werdender Dehnung, wobei eine Dehnung bis zum zehnfachen der Ausgangslänge bei einer Spannung von 60 MPa ohne Bruch möglich war, was die erstaunliche Zähigkeit des Materials aufzeigt.

Eine Abwandlung dieses Multidomänenpolymers besteht in einer Poly-Ringstruktur aus dem gleichen Ureidopyrimidonderivat^[153] (siehe Schema 2.10 auf der nächsten Seite). Dieses Material zeigt eine teilweise Regeneration seiner Form nach längerer Zeit bei Raumtemperatur oder nach kurzer Zeit bei 80 °C. Die Struktur dieses Polymers ähnelt stark der in der vorliegenden Arbeit zu synthetisierenden Zielverbindungen, daher wird diese bei der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften in Kapitel 6 mit den Ergebnissen aus der Arbeit von *Guan* verglichen.



Schema 2.10: Syntheschema des biomimetischen, Titin-analogen Polymers aus der Gruppe von *Guan.*^[153]

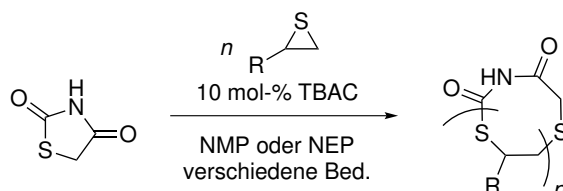
Teil I

Untersuchung der Ringexpansionspolymerisation von Thiiranen

3 Zyklische Homopolymerisation

3.1 Überblick

In diesem Kapitel wird die Untersuchung der Ringexpansionspolymerisation von 2-(Phenoxy-methyl)thiiran (PMT) und anderer thiiranbasierter Monomere mit 2,4-Thiazolidindion (TZD) und anderen TZD-basierten Initiatoren zur Synthese zyklischer Homopolymere diskutiert (siehe Schema 3.1). Dabei wurden für eine eingehende Untersuchung zunächst die Reaktionsbedingungen Monomerkonzentration und Temperatur (siehe Abschnitt 3.4.1 auf Seite 56) sowie das molare Monomer-zu-Initiator-Verhältnis (siehe Abschnitt 3.4.3 auf Seite 60) und das Lösungsmittel (siehe Abschnitt 3.4.2 auf Seite 59) variiert. Aus einer vorangegangenen Arbeit des Autors^[58] mit einem bifunktionellen zyklischen Initiator (BZI) auf Thioesterbasis ist bereits bekannt, dass diese nicht nur einen direkten Einfluss auf die Monomerinsertion haben, sondern auch auf die Reaktion der Polymere untereinander in Form einer Ringverschmelzung (für Details siehe Abschnitt 3.3 auf Seite 49).



Schema 3.1: Darstellung der Ringexpansionspolymerisation von 2,4-Thiazolidindion mit Thiiranmonomeren, wie sie in der vorliegenden Arbeit durchgeführt und untersucht wurde.

Neben PMT wurde mit den Monomeren Methylthiiran (MT, siehe Abschnitt 3.5 auf Seite 62), 2-((*o*-Methylphenoxy)methyl)thiiran (MPMT) und (2-*tert*-Butoxymethyl)thiiran (TBMT; für beide Monomere, siehe Abschnitt 3.6 auf Seite 66) polymerisiert, wobei nur die Polymerisation mit MT im Detail untersucht wurde, da die von TBMT und MPMT ähnlich wie diese verliefen. Auf die neben TZD verwendeten Initiatoren, die auf in 3- und 5-Position substituiertem TZD basieren, wird in Abschnitt 3.8 auf Seite 78 genauer eingegangen. Ein Überblick über die verwendeten Monomere und Initiatoren ist in Abb. 3.1 auf der nächsten Seite dargestellt. Abschließend wird in diesem Kapitel die massenspektrometrische Charakterisierung (siehe Abschnitt 3.9 auf Seite 86) und die Untersuchung der Ringtopologie der erhaltenen Polymere (siehe Abschnitt 3.10 auf Seite 89) beschrieben.

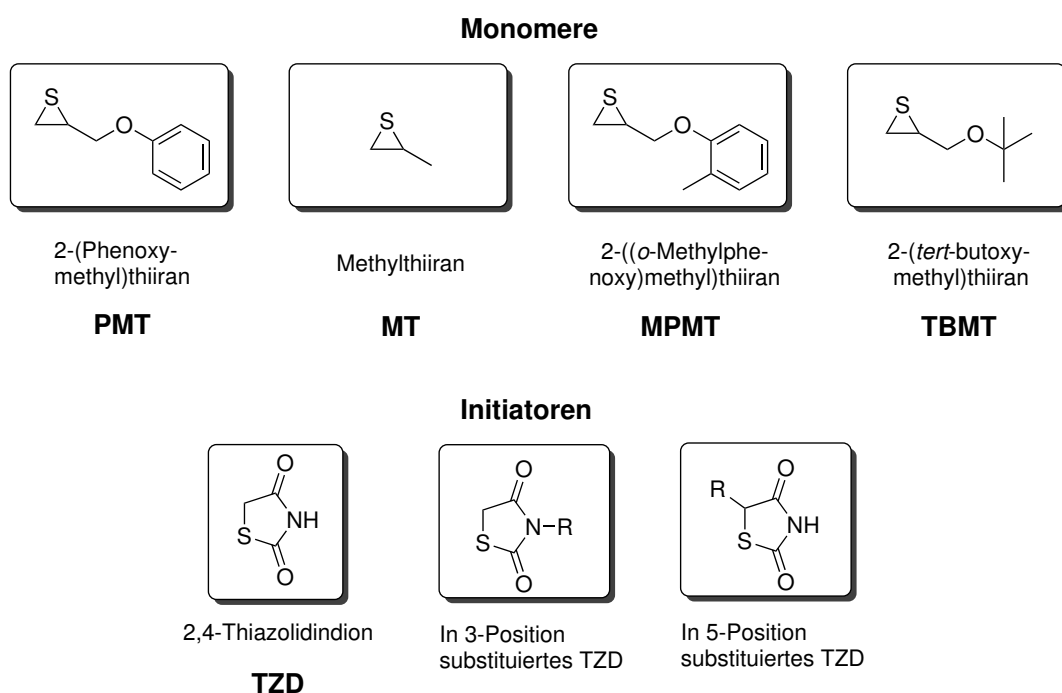
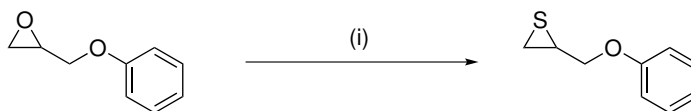


Abb. 3.1: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Thiiranmonomere und TZD-basierten Initiatoren. Für Details zu den Initiatoren, siehe Abschnitt 3.8 auf Seite 78.

3.2 Synthese der Monomere

Die verwendeten Monomere wurden bis auf Methylthiiran (MT) allesamt aus den analogen Oxirane synthetisiert (beispielhaft für 2-(Phenoxy-methyl)thiiran in Schema 3.2 auf der nächsten Seite gezeigt). Für diese Reaktion ist eine Vielzahl von Synthesevorschriften in der Literatur zu finden, von denen ein Großteil katalysiert durchgeführt wird und bei denen verschiedene Schwefelquellen genutzt werden.^[154–158] Häufig wird aber Thioharnstoff oder ein Thiocyanatsalz in äquimolarer Menge oder leichtem Überschuss eingesetzt.^[159–162] Die erste Erwähnung der Reaktion stammt bereits aus den 1940er Jahren und beinhaltet nur die Verwendung von Thioharnstoff in Methanol. Dabei wurden je nach verwendetem Oxiran moderate Ausbeuten von 40 bis 67 %, erhalten.^[163] In einer vorangegangenen Arbeit des Autors^[57] wurde zur Synthese von 2-Phenoxy-methylthiiran (PMT) bereits eine durch Cyanurchlorid katalysierte Variante der Reaktion mit Ammoniumthiocyanat als Thionierungsmittel durchgeführt, die das Produkt allerdings entgegen des Ergebnisses aus der Literatur^[155], die Ausbeuten von über 90 % erwähnt, nur in geringen Ausbeuten von maximal 30 % lieferte. Der Rest des Edukts wurde in Form einer in Aceton und Ether unlöslichen, weißen amorphen Masse erhalten. GPC-Analysen zeigten, dass es sich um ein höhermolekulares uneinheitliches Produkt handelt, das vermutlich unter Ringöffnung und Oligomerisierung des reaktiven Thiirans entstanden ist. Daraufhin wurde auf die oben erwähnte Variante ohne Katalysator in Methanol mit Thioharnstoff als Schwefellieferant zurückgegriffen. Diese lieferte nach 3,5 Stunden bei 0 °C lediglich eine Ausbeute von 43 %, allerdings entstanden

auch hier polymere Nebenprodukte mit fortschreitender Reaktionszeit (siehe Tab. 3.1, Nr. 1a).



Schema 3.2: Durchgeführte Synthese von 2-(Phenoxy)methylthiiran. Die Reaktionsbedingungen (i) sind Tab. 3.1 auf der nächsten Seite zu entnehmen.

Da im Laufe der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen Thiiranmonomere in größeren Mengen verbraucht wurden, wurde zunächst die Synthesereaktion modifiziert, um die Ausbeuten zu verbessern. In Tab. 3.1 auf der nächsten Seite sind alle durchgeführten Reaktionsvarianten zusammengefasst.

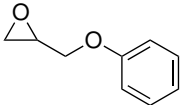
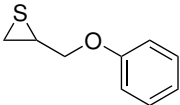
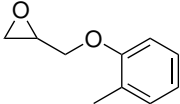
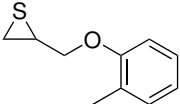
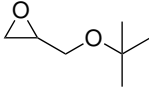
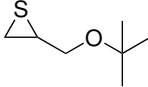
Als erstes wurde die Reaktionszeit auf fünf Stunden erhöht und zusätzlich bei Raumtemperatur von 25 °C gerührt, was zu einer Ausbeute von immerhin 60 % führte (Nr. 1b). Der Umsatz war jedoch nicht vollständig, außerdem entstand weiterhin polymeres Nebenprodukt. Eine Erhöhung der Temperatur auf Rückflussbedingungen in Methanol führte zwar zu vollständigem Umsatz, begünstigte jedoch ebenfalls die Polymerbildung, so dass die Ausbeute auf 20 % fiel (Nr. 2). Die Verwendung von Ammoniumthiocyanat anstatt Thioharnstoff führte zwar zu erhöhten Reaktionszeiten, allerdings lag die Ausbeute nach 24 Stunden bei moderaten 60 % (Nr. 3a und b). Außerdem stellte die Durchführung bei Raumtemperatur kein Problem mehr dar, da die Bildung des polymeren Nebenprodukts ebenfalls langsamer vonstatten ging. Ein Wechsel des Lösungsmittel zu Acetonitril führte zwar zu einer deutlich verringerten Reaktionszeit – bei Raumtemperatur war bereits nach drei bis vier Stunden das Edukt vollständig umgesetzt – allerdings war die Polymerbildung hier noch stärker begünstigt als bei den Reaktionen Nr. 1 und 2, so dass die Ausbeute auf 23 % sank (Nr. 4). Unter inerten Reaktionsbedingungen sank sie sogar noch weiter auf 13 % (Nr. 5). Der Versuch eine iodkatalysierte Umsetzung^[164] durchzuführen misslang ebenfalls. Es konnte entgegen der Befunde in der Veröffentlichung nach 22 Stunden und sogar nach Erhitzen auf 50 °C kein Umsatz beobachtet werden (Nr. 6a und b). Erst der Wechsel zu Wasser als Reaktionsmedium führte zu einem polymerfreien Produkt. Aufgrund der Unlöslichkeit des Reaktanden in Wasser besaß die Reaktionsmischung zwei Phasen, so dass das Edukt konzentrierter als in einem organischen Lösungsmittel vorlag, und die Reaktion beschleunigt wurde.^[165,166] Zudem diente das Wasser zur Abführung der Reaktionswärme. Allerdings trat hier ein weiteres niedermolekulares Nebenprodukt auf, welches sich mit fortschreitender Reaktionsdauer anreicherte (Nr. 7a und b). Es zeigte bei der Dünnschichtchromatographie im verwendeten Eluenten Pentan/Essigester 9:1 einen geringeren R_f -Wert als das Edukt. Im Gegensatz dazu besaß das weniger polare Thiiran einen höheren R_f -Wert. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die vorliegende Verbindung polarer ist. Laut Literatur könnte es sich hierbei um einen fünfgliedrigen Thiocyanatzyklus handeln, der nachweislich als Zwischenstufe in der Reaktion auftritt.^[162,166] Allerdings wurde die

Tab. 3.1: Übersicht über die durchgeführten Synthesen von 2-(Phenoxyethyl)thiiran unter verschiedenen Bedingungen.

Nr.	Reaktionsbedingungen	Reagenzien	Lösungsmittel	Umsatz (DC)	Ausbeute
1a ^[57]	3,5 h, 0 °C	1 Äq. THS ^a	MeOH	unvollständig ^b	43 %
1b	5 h, 0 °C + 2 h, 25 °C	1 Äq. THS	MeOH	unvollständig ^b	60 %
2	4 h unter Rückfluss	1 Äq. THS	MeOH	vollständig ^b	20 %
3a	4 h, 25 °C	1 Äq. NH ₄ SCN	MeOH	unvollständig ^b (ca. 50 %)	n.b.
3b	24 h, 25 °C	1 Äq. NH ₄ SCN	MeOH	vollständig ^b	59 %
4	4 h, 25 °C	1 Äq. NH ₄ SCN	MeCN	vollständig ^b	23 %
5	3 h, 25 °C, Argonatm., anhyd.	1 Äq. NH ₄ SCN	MeCN	vollständig ^b	13 %
6a	22 h, 25 °C, Argonatm., anhyd.	1,5 Äq. NH ₄ SCN, 10 mol-% Iod	MeCN	kein Umsatz	n.b.
6b	22 h, 25 °C + 1 h, 50 °C, Argonatm., anhyd.	1,5 Äq. NH ₄ SCN, 10 mol-% Iod	MeCN	kein Umsatz	n.b.
7a	24 h, 25 °C	2 Äq. NH ₄ SCN	H ₂ O	vollständig ^c	46 %
7b	44 h, 25 °C	2 Äq. NH ₄ SCN	H ₂ O	vollständig ^c	40 %
8	42 h, 25 °C	1,5 Äq. KSCN	H ₂ O	unvollständig (ca. 50 %)	n.b.
9	24 h, 40 °C	4 Äq. KSCN	H ₂ O	vollständig	85 %

^aThioharnstoff.^bSowohl in der DC als auch bei der Aufarbeitung wurde polymeres Nebenprodukt nachgewiesen.^cNeben dem Produkt wurde ein weiteres, nicht näher identifiziertes niedermolekulares Nebenprodukt gebildet.

Tab. 3.2: Übersicht über die durchgeführten Synthesen der Thiiran-Monomere.

Nr.	Edukt	Reaktionsbedingungen ^a	Produkt	Ausbeute
1		24 h, 40 °C		85 %
2		21 h, 40 °C		77 %
3		19 h, 40 °C		94 %

^aAlle Reaktionen wurden mit 4 Äq. KSCN in H₂O durchgeführt.

entsprechende Verbindung hier nicht näher untersucht. Der Wechsel zu Kaliumthiocyanat als Thionierungsreagenz lieferte schließlich reines Produkt, allerdings weiter zu Lasten der Reaktionsgeschwindigkeit, so dass nach 42 Stunden nur etwa die Hälfte des Edukts umgesetzt war (Nr. 8). Durch Erhöhung der Temperatur auf 40 °C und Verwenden der vierfachen Menge an Kaliumthiocyanat konnten jedoch vollständiger Umsatz und eine 92 %ige Rohausbeute erreicht werden. Das erhaltene Produkt entstand nahezu quantitativ und ohne weitere Aufreinigung in einer Reinheit von über 90 %. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde es in 85 %iger Ausbeute erhalten (Nr. 9).

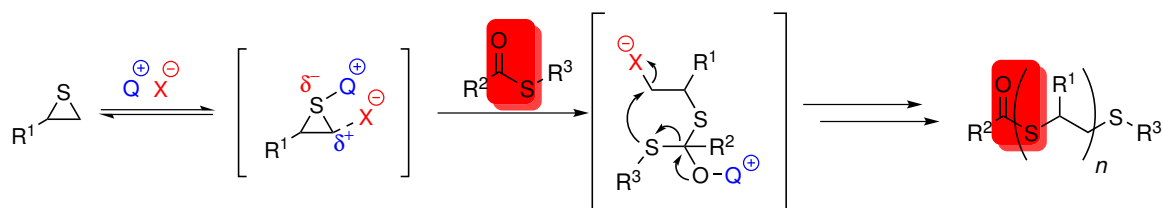
Die Synthesen der anderen verwendeten Monomere wurden ebenfalls nach den exakten oder leicht abgeänderten Bedingungen der Synthese Nr. 9 durchgeführt und erzielten allesamt gute Ausbeuten (siehe Tab. 3.2). Lediglich bei Monomeren, die weitere funktionelle Gruppen mit Wasserstoffdonor- und Akzeptorfunktion enthalten (siehe Abschnitt 5.2.5 auf Seite 123), musste die Synthese erneut angepasst werden.

3.3 Bisherige Arbeiten¹

Die Ringexpansionspolymerisation, die in dieser Arbeit eingehender untersucht wurde, basiert auf der Arbeit von *Nishikubo et al.*, die diese mit 2-(Phenoxymethyl)thiiran und 2,4-Thiazolidindion als Initiator durchführten (siehe auch Abschnitt 2.2.4 auf Seite 20).^[56] Sie konnten zeigen, dass die Monomerinsertion mit molaren Monomer-zu-Initiator-Verhältnissen von 5:1 bis 50:1 quantitativ verläuft und die mittlere Molmasse \bar{M}_n des erhaltenen Polymers etwa linear mit zunehmendem Monomeranteil ansteigt, die Polymerisation also eine Eigenschaft einer lebenden Polymerisation aufweist. Weiterhin zeigt sich ihr lebender Charakter bedingt durch einen im Insertionsschritt stattfindenden Acylgruppen-Transfer (AGT), der

¹Teile der in diesem Abschnitt vorgestellten Arbeiten wurden bereits veröffentlicht.^[58] Copyright 2011 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

dafür sorgt, dass die reaktive S–CO-Bindung des Initiators während der Polymerisation erhalten bleibt.

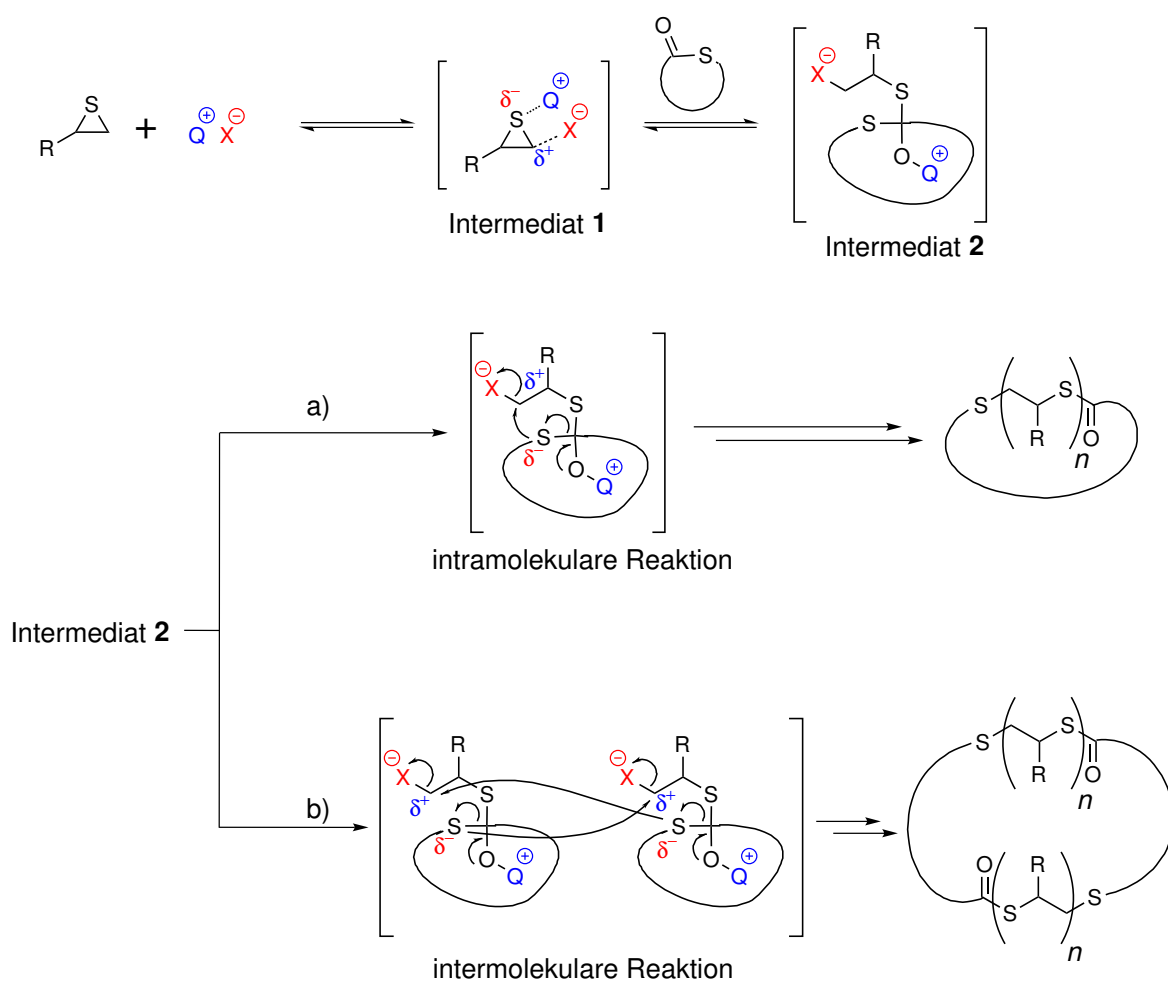


Schema 3.3: Vorgeschlagener Mechanismus für den Acylgruppentransfer bei der Reaktion von Thioesternverbindungen mit Thiirane nach *Nishikubo*.^[53,54] In rot sind die Acylgruppen markiert, die bei der Monomerinsertion erhalten bleiben und ihr einen lebenden Charakter verleihen.

Diese Polymerisationstechnik wurde von der Arbeitsgruppe von *Nishikubo* eingehend untersucht und bereits für verschiedenste Synthesen verwendet.^[167–171] Sie postulierten einen der Reaktion zugrunde liegenden Mechanismus, der die regioselektive Insertion des Monomers erklärt^[54] (Siehe Schema 3.3) und sich nicht nur auf Thiourethane oder Thioester anwenden lässt, sondern auch auf weitere funktionelle Gruppen, die ein S–CO- oder S–CS-Strukturmotiv besitzen. Im ersten Schritt wird eine Koordination des quartären Ammoniumsalzes QX an das Thiiran vermutet, das dieses polarisiert und somit aktiviert. Anschließend findet vermutlich eine Ringöffnung des Dreirings unter nucleophilem Angriff des Schwefels am Carbonylkohlenstoff des Initiators statt. Dabei wird der Ring selektiv am primären Kohlenstoffatom geöffnet, da die benachbarte C–S-Bindung durch das koordinierende Chloratom des Katalysators stärker polarisiert wird. Ein weiterer Angriff des am Initiator gelegenen Schwefelatoms am positivierten β -Kohlenstoffatom des geöffneten Rings bei gleichzeitiger Spaltung der Carbonylkohlenstoff-Schwefel-Bindung führt zur erwähnten Acylgruppenwanderung und zu einer Insertion des Monomers in die bestehende Kette unter Ausbildung einer neuen Thioesterfunktion.

Sollte eine chemische Bindung zwischen R^2 und R^3 des Initiators bestehen, was bedeutete, dass dieser zyklisch wäre, bliebe die zyklische Struktur im Polymer nach diesem Mechanismus ebenfalls erhalten. Es wurde experimentell gefunden, dass es bei der Ringexpansionspolymerisation mit dem bifunktionellen Thioester-Initiator BZI (siehe Schema 2.6a) nicht nur zur erwähnten Insertionsreaktion kommt, sondern auch zu einer Ringverschmelzungsreaktion durch die Reaktion der reaktiven Thioestergruppen zweier Makromoleküle. Diese können während der Monomerinsertion statt intramolekular auch intermolekular miteinander reagieren (siehe Schema 3.4b).^[55] Außerdem wurde gezeigt, dass die intermolekulare Verschmelzung der Polymerringe auch ohne anwesendes Monomer stattfindet.^[172]

In einer vorangegangenen Arbeit des Autors wurden diese Arbeiten aufgegriffen.^[58] Es wurde gezeigt, dass neben der Monomerinsertion und Verschmelzung der Makroringe gleichzeitig eine intramolekulare Reaktion der so gebildeten verschmolzenen Ringe stattfindet, die wiederum zur Separation dieser Ringe in kleinere Ringe führt. Die Verschmelzung ist also reversibel, es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Ringspezies.



Schema 3.4: Vorgeschlagener Mechanismus für die Ringexpansionspolymerisation von Thioesterverbindungen mit Thiiranen nach *Nishikubo*. Neben der intramolekularen Insertion (a) kann hier ebenfalls eine intermolekulare Reaktion (b) auftreten, die zur Verschmelzung zweier Ringe führt. Reproduktion mit freundlicher Genehmigung von *Nishikubo et al.*^[55]. Copyright 2005 American Chemical Society.

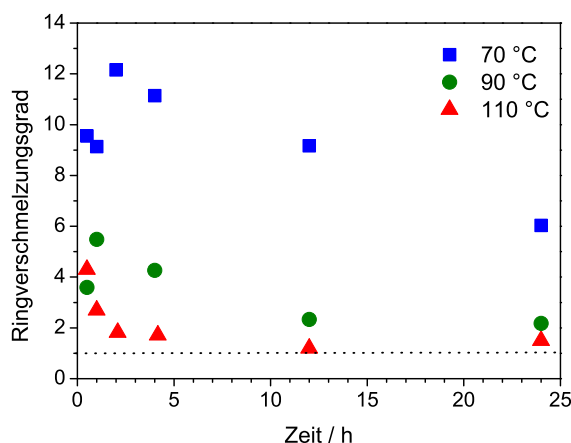


Abb. 3.2: Darstellung des Ringverschmelzungsgrades der Ringexpansionspolymerisation von DZT mit PMT bei drei verschiedenen Temperaturen. Polymerisationsbedingungen: $c_{\text{PMT}} = 0,87 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{PMT}}/c_{\text{PMT}}/c_{\text{PMT}} = 50:1:0,1$.^[58]

Es konnte nachgewiesen werden, dass zu Beginn der Polymerisation die Ringverschmelzung schneller als die Monomerinsertion verläuft, so dass bei niedrigen Umsätzen bis zu zwölfmal verschmolzene Ringe auftreten (siehe Abb. 3.2). Der Grad der Verschmelzung sinkt mit steigendem Umsatz jedoch drastisch, bis er sich bei einem Wert einpendelt, der lediglich durch die Reaktionstemperatur bestimmt wird. Die auftretende Gleichgewichtsreaktion zwischen den verschiedenen Ringgrößen ist vermutlich entropiekontrolliert, da bei höheren Temperaturen kleinere Ringgrößen und bei niedrigeren Temperaturen größere Ringe bevorzugt werden.

3.4 Polymerisation mit PMT^{2,3}

Die Polymerisationen wurden zunächst mit dem Monomer PMT durchgeführt, um ein Referenzsystem zu schaffen und eine Vergleichsmöglichkeit mit den Ergebnissen der bisher durchgeführten Arbeiten mit BZI^[57,58] und TZD^[56] als Initiatoren zu erhalten, die ebenfalls PMT als Monomer verwendeten. Im verwendeten System wurde ausschließlich mit dem Katalysator Tetrabutylammoniumchlorid (TBAC) gearbeitet. Als Lösungsmittel kamen *N*-Methylpyrrolidin-2-on (NMP) oder das strukturell ähnliche *N*-Ethylpyrrolidin-2-on (NEP) zum Einsatz. Die Monomere und Initiatoren als weitere Komponenten wurden, wie eingangs schon erwähnt, variiert.

In einer ersten Testpolymerisationsreihe (Reihe 1) wurde das Monomer PMT mit dem Initiator TZD polymerisiert. Um eine Vergleichbarkeit zur vorangegangenen Arbeit^[58] des Autors zu erhalten, wurde zunächst bei gleicher Konzentration ($0,87 \text{ mol L}^{-1}$) und annä-

²Die in diesem Abschnitt vorgestellten Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit Lennart Sandbrink durchgeführt. Einige dieser Ergebnisse wurden bereits in seiner Bachelorarbeit zusammengefasst.

³Teile der in diesem Abschnitt vorgestellten Arbeiten wurden bereits veröffentlicht.^[173] Copyright 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

hernd gleichem molaren Monomer-zu-Initiator-zu-Katalysator-Verhältnis (50:1:0,08) polymerisiert. Die Polymerisation wurde dabei, wie in der Literatur^[56] erwähnt, unter Sauerstoffausschluss durchgeführt.

In Abb. 3.3 ist die Entwicklung des Umsatz-gegen-Zeit-Verlaufs (links) dargestellt, in Tab. A.1 auf Seite 243 sind zusätzlich die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Polymerisation aufgelistet. Die Polymerisation erfolgte bereits bei 60 °C recht schnell, schon nach einer Stunde waren über 95 % des Monomers umgesetzt. Anschließend stieg der Umsatz innerhalb von zwölf Stunden nicht weiter an, was im Rahmen des Fehlers des gravimetrisch bestimmten Umsatzes auf einen annähernd vollständigen Umsatz des Monomers hindeutet. Die Entwicklung der Molmassenverteilungen⁴ (Abb. 3.3, rechts) hingegen zeigt einen komplizierteren Verlauf. Zunächst liegt nach einer Stunde Reaktionszeit eine trimodale Verteilung vor, die ein lokales Maximum bei etwa 6 900 und 21 000 g mol⁻¹ aufweist, und eine Schulter bei 13 700 g mol⁻¹ besitzt. Im weiteren zeitlichen Verlauf verringerten sich jedoch das erste Maximum und die Schulter. Gleichzeitig verschob sich das zweite Maximum hin zu einer höheren Molmasse von 28 400 g mol⁻¹.

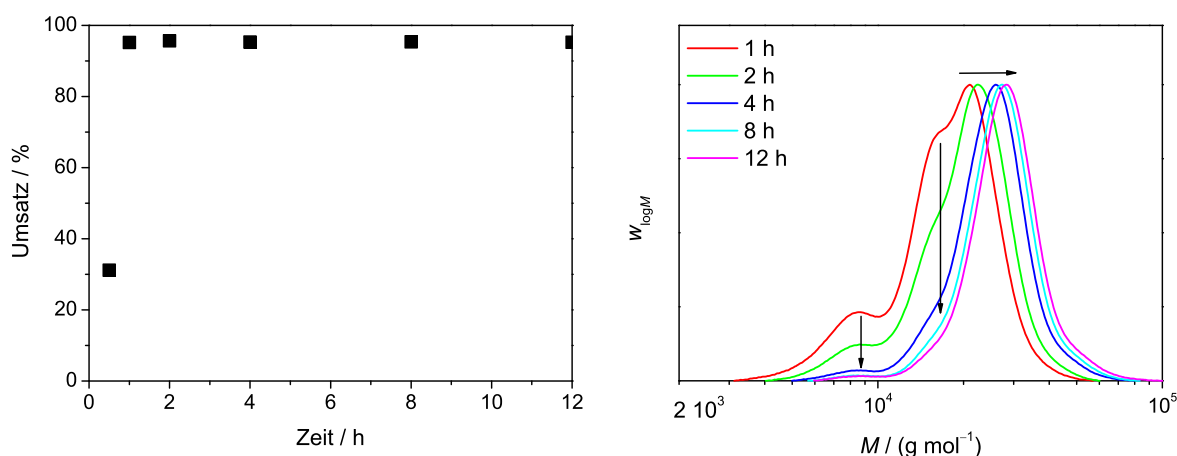


Abb. 3.3: Umsatz-gegen-Zeit-Verlauf (links) und Entwicklung der Molmassenverteilung von Polymerisation I (rechts). Polymerisationsbedingungen: $T = 60\text{ °C}$, $c_{\text{PMT}} = 0,87\text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{PMT}}/c_{\text{TZD}}/c_{\text{TBAC}} = 50:1:0,08$.

Da das Monomer zum Zeitpunkt der ersten aufgenommenen Molmassenverteilung nach einer Stunde bereits vollständig umgesetzt war, sollte keine weitere Verschiebung der Molmassenverteilung eintreten. Da dies aber dennoch geschah, wurde vermutet, dass es bei dieser Art der Ringexpansion wie bei der Polymerisation mit BZI ebenfalls zu Verschmelzungsreaktionen zwischen den Makroringen kam. Dafür spricht die multimodale Molmassenverteilung, da es sich bei den auftretenden lokalen Maxima und der Schulter jeweils um Vielfache des Maximums bei 6 900 g mol⁻¹ handelt. Diese entsprechen verschmolzenen

⁴Um die absoluten Molmassen zu bestimmen, wurden die Mark-Houwink-Koeffizienten von zyklischem PolyPMT bei 35 °C in THF, die in einer vorangegangenen Arbeit^[58] bereits bestimmt worden sind, verwendet (siehe Tab. 8.3 auf Seite 216).

Ringpolymeren mit dem entsprechenden Verschmelzungsgraden eins bis vier, im Folgenden als Einer-, Zweier-, Dreier- und Viererringe bezeichnet. Es fällt außerdem auf, dass die Dispersität der Molmassenverteilung von Probe 1f nach zwölf Stunden Polymerisationszeit mit 1,10 für eine multimodale Kurve sehr niedrig liegt. Das spricht dafür, dass hier eine sehr gute Kontrolle über die Kettenlänge bzw. Ringgröße gegeben ist.

Um zu zeigen, dass es sich tatsächlich um verschmolzene Ringe handelt, wurde eine Methode von *Boschmann*^[174] angewendet. Dazu wurde erneut die Molmassenverteilungen der Proben der Polymerisationsreihe 1 bestimmt, allerdings wurde neben dem RI- ebenfalls das UV-Signal bei 241 nm aufgezeichnet. Bei dieser Wellenlänge zeigt der Initiator eine starke Absorption. Da das RI-Signal massenabhängig ist, das UV-Signal jedoch nur von der Anzahl der Initiatorfragmente, sollte eine Differenz beider Molmassenverteilungen auftreten (Details dazu, siehe Abschnitt 2.1.1 auf Seite 10). Durch Multiplikation des UV-Signals mit der Molmasse wird ein massenkorrigiertes UV-Signal erhalten, das je nach Anzahl der enthaltenen Initiatorfragmente ein Vielfaches der Intensität des RI-Signals besitzt. In Abb. 3.4 sind die UV-Spektren von TZD und verschiedener Monomere dargestellt. Obwohl PMT ebenfalls eine Absorption im Bereich von 241 nm zeigt, konnte ein deutlich unterschiedlicher Verlauf beider Kurven in der GPC festgestellt werden.

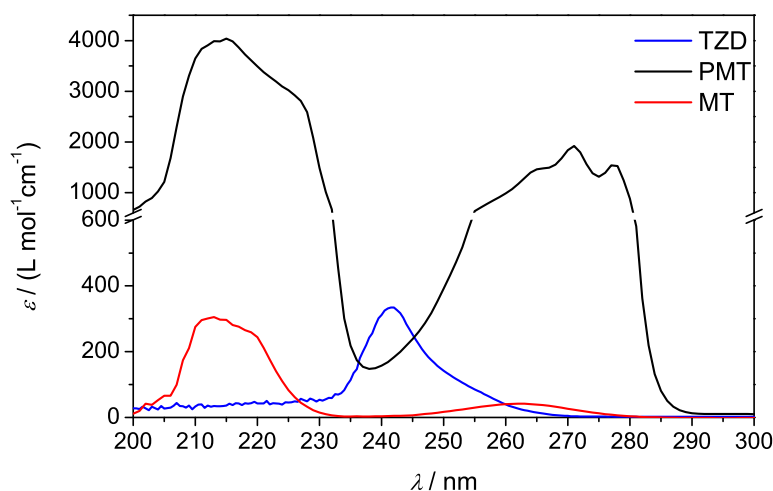


Abb. 3.4: UV/Vis-Spektren von TZD, MT und PMT. Messbedingungen: $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $d_{\text{TZD,MT}}^{\text{Küvette}} = 10 \text{ mm}$, $d_{\text{PMT}}^{\text{Küvette}} = 1 \text{ mm}$.

In Abb. 3.5 auf der nächsten Seite sind für Probe 1b jeweils das RI- und das massenkorrigierte UV-Signal dargestellt (unterer Teil). Nach Normierung der Intensitäten auf das erste Maximum (Ringverschmelzungsgrad = 1) verlaufen beide Verteilungen im Bereich niedriger Molmassen fast identisch. Nach Durchlaufen der ersten lokalen Maxima beider Verteilungskurven steigt das UV-Signal jedoch deutlich stärker an und zeigt eine Schulter an der Position des zweiten Maximums der RI-Kurve. Das globale Maximum der UV-Kurve liegt ebenfalls fast direkt oberhalb des dritten Maximums des RI-Signals. Eine Auftragung

des Quotienten aus UV- und RI-Signal gegen die logarithmierte Molmasse (oberer Teil) zeigt jeweils ein Plateau oder Sattelpunkt in ungefährender Nähe der Molmassen der Maxima. Dabei sollte der Quotient dort in etwa einem Vielfachen des ersten Plateaus entsprechen, was auf das entsprechend häufig vorkommende Initiatorfragment in dieser Spezies hinweist. Tatsächlich liegen die Werte für den Quotienten bei $14\,800\text{ g mol}^{-1}$, was der doppelten Molmasse des ersten Maximums entspricht bei etwa 2,4, und bei $23\,100\text{ g mol}^{-1}$, also etwa der dreifachen Molmasse bei 3,2. Die Erklärung für die etwas höheren Werte ist die zusätzliche Absorption des Monomers, die die Intensität des UV-Signals entsprechend erhöht. Oberhalb vom dritten Plateau ist ein Wendepunkt zu erkennen, er liegt bei etwa $33\,000\text{ g mol}^{-1}$ und damit ungefähr beim vierfachen der Molmasse des kleinsten Maximums, allerdings nur bei $UV_{\text{korr}}/RI = 3,7$. Der hier geringere Wert ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass bei der entsprechenden Molmasse nicht nur Viererlinge vorliegen, sondern auch Anteile der Dreier- und Zweierlinge, wodurch die Intensität herabgesetzt wird. Der Quotient erreicht sein Maximum von $UV_{\text{korr}}/RI \approx 6$ bei einer Molmasse von etwa $70\,000\text{ g mol}^{-1}$, allerdings liegen hier aufgrund der logarithmischen Auftragung die Kurven mehrerer Ringspezies nah bei- und zum Teil übereinander. Außerdem sind hier die Signalintensitäten beider Molmassenverteilungen und dementsprechend das Signal-zu-Rausch-Verhältnis schon sehr gering, so dass nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, bis zu welchem Grad die Ringverschmelzung tatsächlich stattgefunden hat.

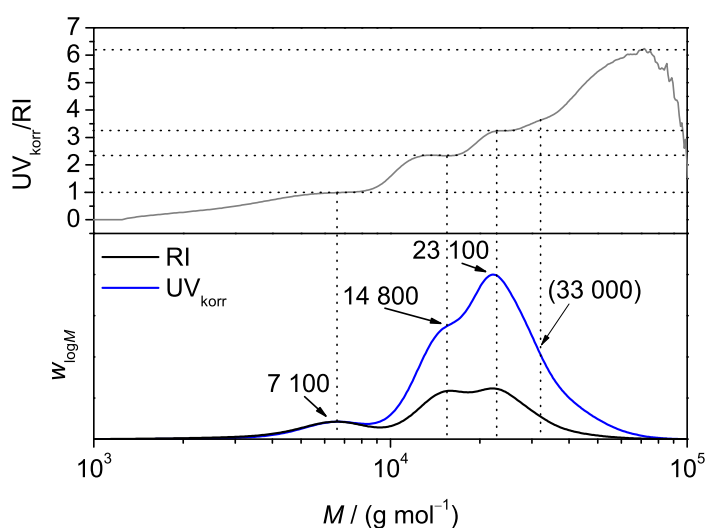


Abb. 3.5: RI- und massenkorrigiertes UV-Signal der Molmassenverteilung der Probe 1b (unten) und Quotient aus RI- und korrigiertem UV-Signal aufgetragen gegen die Molmasse (oben). Die Signale wurden auf das erste Maximum der Molmassenverteilungen bei $7\,100\text{ g mol}^{-1}$ normiert.

Interessant ist, dass diese Verschmelzungsreaktion in der ersten Polymerisationsreihe schon nach einer Stunde Polymerspezies mit verschiedenen Ringverschmelzungsgraden hervorgebracht hat und das System sich im weiteren Verlauf fast vollständig hin zu Viererlingen verschiebt. Um die Gründe dafür herauszufinden, wurde im Weiteren der Einfluss verschiedener Reaktionsbedingungen auf das System untersucht.

3.4.1 Einfluss von Monomerkonzentration und Temperatur

Zunächst wurde die Konzentration des Monomers variiert. In Tab. A.1 auf Seite 243 und Tab. A.2 auf Seite 244 sind die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse drei weiterer Polymerisationsreihen zusammengefasst, bei denen die Konzentrationen des Monomers auf 2,0 (Reihe 2), 3,6 (Reihe 3) und 5,5 mol L⁻¹ (Reihe 4) erhöht wurden, wobei die molaren Verhältnisse von Monomer zu Initiator zu Katalysator mit 50:1:0,1 gleich gehalten wurden.

In Abb. 3.6 sind die Entwicklungen der Umsätze mit der Zeit bis zu drei Stunden nach Beginn der Polymerisationen dargestellt. Die Umsätze erreichen, soweit sie bestimmt werden konnten, Werte oberhalb von 90 % nach einer Stunde (Reihe 2) bzw. zwei Stunden (Reihe 3). Im Fall der vierten Polymerisationsreihe konnte in den ersten vier Proben nach vier Stunden kein Polymer nachgewiesen werden. Es fand also keine Monomerinsertion statt. Erst die letzten beiden Proben nach acht und zwölf Stunden Reaktionszeit lieferten Polymer, allerdings konnte die Polymerlösung hier aufgrund der hohen Viskosität der Proben nicht mehr aus den Probengläschen entfernt und gravimetrisch bestimmt werden. Es fällt auf, dass die Polymerisation mit steigender Konzentration immer später einsetzt, jedoch im Fall von Reihe 3 etwas langsamer und im Fall von Reihe 2 etwas schneller verläuft. Es scheint eine Inhibierungsphase zu Beginn zu geben, die mit steigender Konzentration länger wird. Wahrscheinlich ist der Initiierungsschritt zu Beginn der Reaktion beeinflusst. Ein Grund dafür könnte die niedrigere Polarität der Lösung mit steigendem Monomeranteil sein, wodurch nicht nur die Initiierung, sondern auch die Polymerisation verlangsamt wird, wie bei Reihe 3 beobachtet. In Reihe 2 hingegen scheint die höhere Monomerkonzentration diesen Effekt noch zu kompensieren. Deshalb wurde hier ein etwas schnelleres Erreichen eines hohen Umsatzes beobachtet.

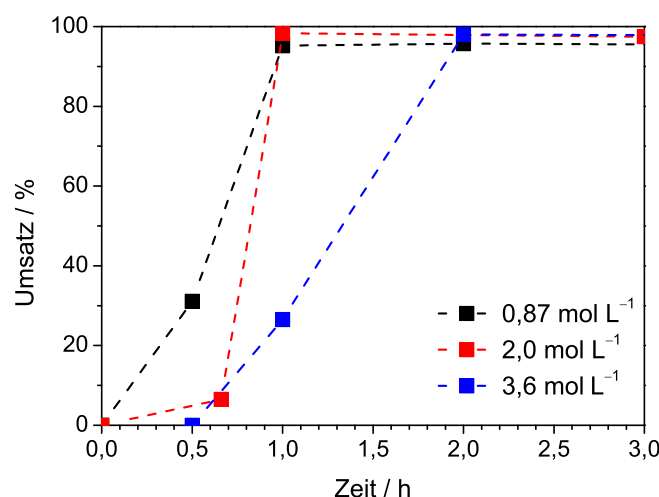


Abb. 3.6: Entwicklung der Umsätze mit der Reaktionszeit für die Polymerisationsreihen 1, 2 und 3 bei PMT-Konzentrationen von 0,87, 2,0 und 3,6 mol L⁻¹, $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $c_{\text{PMT}}/c_{\text{PMT}}/c_{\text{PMT}} = 50:1:0,1$. Die gestrichelten Linien zeigen nicht den wahren Umsatzverlauf, sondern dienen zur Orientierung.

Weiterhin wurde beobachtet, dass die mittleren Molmassen \overline{M}_n mit steigender Konzentration stark abfallen. Die Molmassenverteilungen der entsprechenden Polymere nach zwölf Stunden Reaktionsdauer sind in Abb. 3.7 dargestellt und zeigen einen Trend hin zur Bildung kleinerer Ringspezies mit steigender Monomerkonzentration. So steigt bei einer Konzentration von $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ der Anteil der Zweier- und Dreierlinge merklich an, der der Viererringe nimmt ab. Bei $3,6 \text{ mol L}^{-1}$ sind hauptsächlich Einer- und Zweierlinge vorhanden, wobei eine Schulter bei etwas über $20\,000 \text{ g mol}^{-1}$ noch die Anwesenheit von Dreierlingen anzeigt. Bei $5,5 \text{ mol L}^{-1}$ sind hingegen nur noch Zweierlinge und unverschmolzene Ringe erkennbar. Bei dieser Konzentration verringert sich auch der Anteil der Zweierlinge merklich.

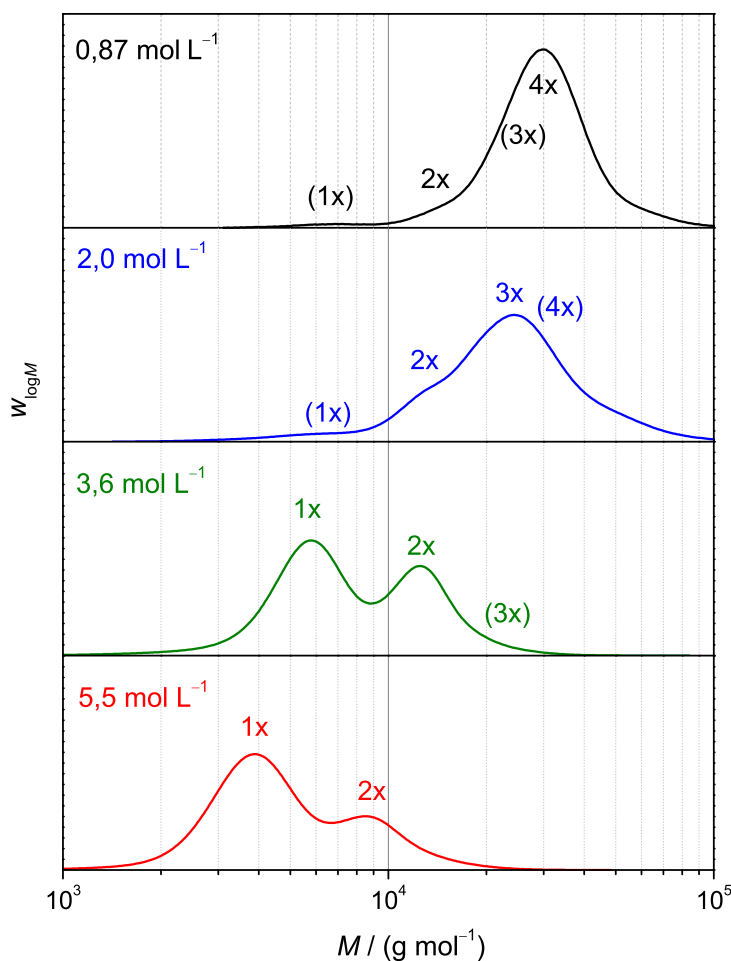


Abb. 3.7: Molmassenverteilungen der Polymerisationen 1f (schwarz), 2d (blau), 3f (oliv) und 4e (rot) nach 12 Stunden Polymerisationsdauer bei unterschiedlicher Monomerkonzentration. Die verschiedenen Maxima und Schultern der Verteilungen sind mit ihrem jeweils bestimmten Ringverschmelzungsgrad bezeichnet.

Dieser Befund zeigt, dass die Ringverschmelzungsreaktion stark konzentrationsabhängig ist. Eine Ursache dafür könnte in der stark erhöhten Viskosität der Polymerlösungen bei höheren Polymerkonzentrationen liegen. Bei $0,87 \text{ mol L}^{-1}$ Einwaagekonzentration beträgt

der Anteil der Polymere bei 90 % Umsatz 15 Gew.-%, bei $3,6 \text{ mol L}^{-1}$ und 98 % Umsatz schon 52 Gew.-% und bei $5,5 \text{ mol L}^{-1}$ und geschätzten 90 % Umsatz sogar 84 Gew.-%. In den höherviskosen Lösungen ist die translatorische Diffusion der Ringe zueinander eingeschränkt, so dass es den reaktiven Thiourethangruppen der Polymere bei kleinen Umsätzen eher möglich ist, zueinander zu finden. Da die Monomerinsertion schnell verläuft (weniger als eine Stunde), die Ringverschmelzung aber z.T. mehrere Stunden andauert, wie z.B. in Abb. 3.3 auf Seite 53 gezeigt wurde, kommt diese bei hohen Polymerkonzentrationen schon in der Anfangsphase der Polymerisation zum Erliegen. Eine detaillierte Untersuchung und Diskussion dieses Phänomens wird in Abschnitt 3.7 auf Seite 68 vorgenommen.

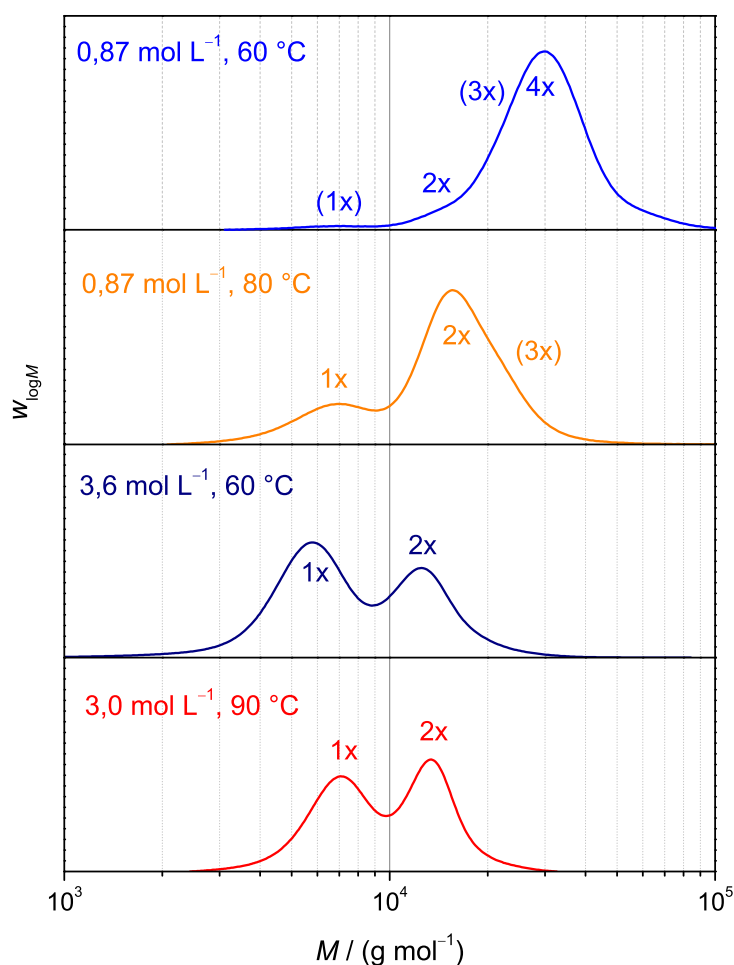


Abb. 3.8: Molmassenverteilungen der Polymerisationen 1f (blau), 5f (orange), 3f (dunkelblau) und 6f (rot) nach 12 Stunden Polymerisationsdauer bei unterschiedlichen Temperaturen und Monomerkonzentrationen. Die verschiedenen Maxima und Schultern der Verteilungen sind mit ihrem jeweils bestimmten Ringverschmelzungsgrad bezeichnet.

Der Einfluss der Temperatur wurde ebenfalls untersucht, dafür wurden zwei Polymerisationsreihen mit einer Monomerkonzentration von $0,87 \text{ g mol}^{-1}$, einmal bei 50 °C und bei 80 °C polymerisiert. Bei 50 °C wurde über einen Zeitraum von zwölf Stunden kein Umsatz

festgestellt, es kann vermutet werden, dass die Temperatur zu gering sowohl für Insertion als auch für Ringverschmelzung war. Bei 80 °C (Reihe 5, siehe Tab. A.2 auf Seite 244) hingegen wurde das Monomer schneller als bei 60 °C (Reihe 1) umgesetzt. Bereits nach 30 Minuten lag der Umsatz bei 93 %. Bei der Molmassenverteilung, dargestellt in Abb. 3.8 auf der vorherigen Seite ist nach zwölf Stunden (Probe 5f) eine deutliche Verschiebung hin zu kleineren Molmassen im Vergleich zur Probe 1f erkennbar. Es entstanden nur Einer-, Zweier- und vermutlich ein geringer Anteil an Dreierlingen. Der Trend bei höheren Temperaturen geht also ebenfalls in Richtung geringerer Ringverschmelzung. Die Begründung dafür könnte in einer Entropiekontrolle liegen, wie sie bereits für den Initiator BZI gefunden wurde (vgl. Abb. 3.2 auf Seite 52), so dass bei höheren Temperaturen generell kleinere Ringe bevorzugt werden, wodurch die Ringseparation gegenüber der Verschmelzung höheren Einfluss gewinnt.

3.4.2 Untersuchung des lebenden Charakters der REP von PMT

In einer weiteren Polymerisationsreihe (Reihe 6, siehe Tab. A.2 auf Seite 244) wurde statt NMP das ähnliche Lösungsmittel NEP bei einer Monomerkonzentration von 3,0 mol L⁻¹ und einem molaren Monomer-zu-Initiator-zu-Katalysator-Verhältnis von 50:1:0,08 bei 90 °C verwendet. Die Molmassenverteilungen der polymerisierten Proben ähneln denen in NMP bei 3,6 mol L⁻¹ (Probe 3f), sind also bimodal (siehe Abb. 3.8 auf der vorherigen Seite), so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Ringverschmelzung in einem ähnlichen Lösungsmittel bei ähnlicher Konzentration nahezu gleich abläuft. Allerdings fand die Monomerinsertion in NEP etwas langsamer statt, so dass die Entwicklung des Umsatzes in dieser Polymerisationsreihe besser verfolgt werden konnte.

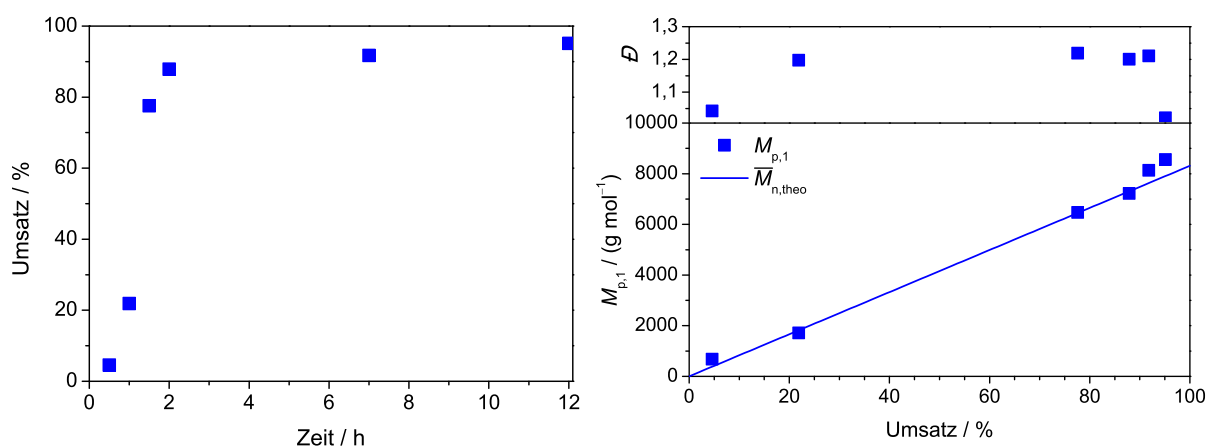


Abb. 3.9: Umsatz-gegen-Zeit-Diagramm (links) und Auftragung der Molmasse des ersten Maximums $M_{p,1}$ und der Dispersität D gegen den Umsatz (rechts) von Polymerisationsreihe 6. $M_{p,1}$ entspricht etwa der zahlengemittelten Molmasse unverschmolzener Ringe. Zum Vergleich ist die theoretische Molmasse $\overline{M}_{n,theo}$, berechnet nach Gleichung (2.13) auf Seite 15, eingezeichnet.

Aufgrund des bimodalen Charakters der Molmassenverteilungen konnte durch Bestimmung der Molmasse des ersten Maximums $M_{p,1}$ aller sechs Proben die ungefähre mittlere Mol-

masse der Einerringe bestimmt werden. Diese Werte wurden gegen den Umsatz aufgetragen (siehe Abb. 3.9 auf der vorherigen Seite) und zeigen den typischen linearen Verlauf einer lebenden Polymerisation. Verglichen mit der theoretischen Molmasse, die nach Gleichung (2.13) auf Seite 15 berechnet wurde, zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung, so dass hier tatsächlich von einer lebenden Polymerisation – zumindest bezüglich der Monomerinsertion – ausgegangen werden kann.

3.4.3 Einfluss des Monomer-zu-Initiator-Verhältnisses

Als eine weitere Bedingung des Polymerisationssystems wurde das Monomer-zu-Initiator-Verhältnis bei einer konstanten Monomerkonzentration ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) und Temperatur (60°C) variiert. Dies sollte aufgrund des lebenden Charakters des Polymerisationssystems einen direkten Einfluss auf den Polymerisationsgrad und somit die mittlere Molmasse der Einerringe haben. Um dies zu untersuchen wurden zwei weitere Polymerisationsreihen (Reihe 7 und 8, siehe Tab. A.2 auf Seite 244) mit molaren Monomer-zu-Initiator-Verhältnissen von 100:1 und 200:1 polymerisiert.

In Abb. 3.10 auf der nächsten Seite sind die Molmassenverteilungen ausgewählter Proben der Reihen 1, 7 und 8 nach Umsätzen von über 90% abgebildet. Die mittleren Molmassen dieser Verteilungen erhöhten sich mit steigendem molarem Monomer-zu-Initiator-Verhältnis leicht. Ein Vergleich der Molmassenverteilungen von Probe 1f mit 7f (schwarz und blau) zeigt jedoch, dass bei letzterer kein Maximum bei etwa 7000 g mol^{-1} , sondern eine Schulter bei etwa der doppelten Molmasse und ein Maximum bei deren doppelter Molmasse von etwa 32000 g mol^{-1} auftritt. Dies ist bedingt durch die doppelte umgesetzte Monomeranzahl pro Initiator-molekül. In der Verteilung von Probe 8f sind eine ähnliche Schulter und ein Maximum jeweils bei etwa doppelter Molmasse ihres Äquivalents in Probe 7 vorhanden, was auf die wiederum verdoppelte Monomeranzahl pro Initiatorgruppe zurückzuführen ist. Außerdem ist rechts eine weitere Schulter und dahinter eine starke Verbreiterung der Kurve hin zu höheren Molmassen zu erkennen. Eine Erklärung hierfür wäre, dass nicht das gesamte Monomer mit dem Initiator reagiert hat und in kontrollierter Weise inseriert wurde, sondern aufgrund der geringen Initiatorkonzentration möglicherweise thermisch initiiert wurde und somit unkontrolliert polymerisiert ist. Eine kleine Verbreiterung auf der rechten Seite der Verteilung ist auch schon bei Probe 7f zu erkennen, allerdings geringer ausgeprägt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass ein höheres molares Monomer-zu-Initiator-Verhältnis zu einem geringeren Grad der Ringverschmelzung führt. Der Grund hierfür dürfte vermutlich in der entstehenden Ringgröße liegen, da bei länger-kettigen Polymeren die reaktiven Gruppen besser abgeschirmt sind, was zu einer verringerten Reaktionsgeschwindigkeit der Ringe untereinander führt (für eine genauere Analyse, siehe Abschnitt 3.7 auf Seite 68).

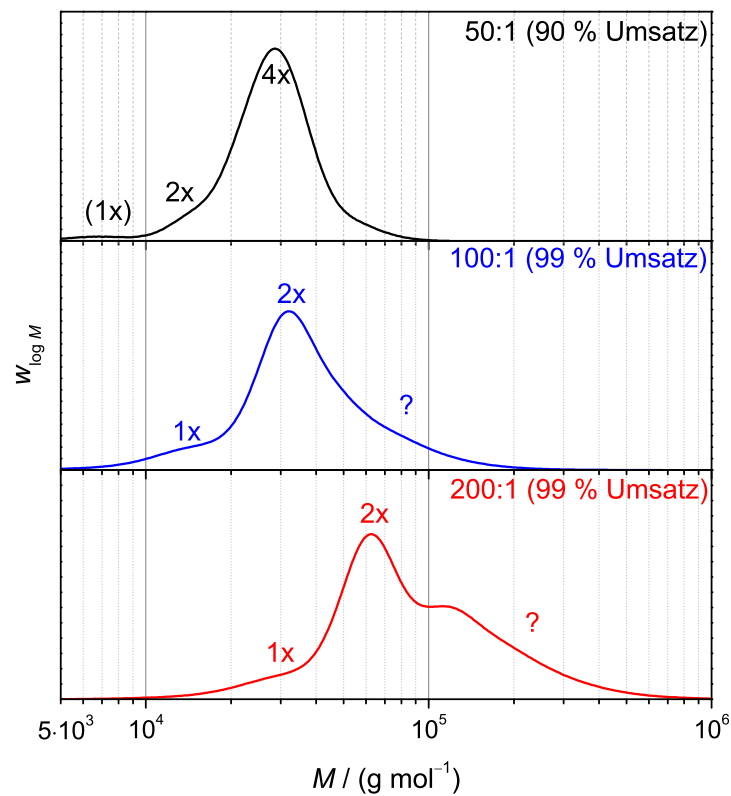


Abb. 3.10: Molmassenverteilungen der Polymerisationen 1f (schwarz), 7f (blau) und 8f (rot) bei Umsätzen über 90 % mit unterschiedlichen eingewogenen molaren Monomer-zu-Initiator-Verhältnissen. Die verschiedenen Maxima und Schultern der Verteilungen sind mit ihrem jeweils bestimmten oder vermuteten Ringverschmelzungsgrad bezeichnet.

3.5 Polymerisation mit MT⁵

Als zweites Monomer wurde Methylthiiran (MT) in seinen Polymerisationseigenschaften untersucht (Reihe 9). Zunächst wurden annähernd die gleichen Polymerisationsbedingungen wie für die erste PMT-Polymerisationsreihe gewählt ($c_{\text{MT}} = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{MT}}/c_{\text{TZD}}/c_{\text{TBAC}} = 50:1:0,10$), um einen direkten Vergleich der Polymerisationseigenschaften zu erhalten (Reihe 10, siehe Tab. A.3 auf Seite 245). Zusätzlich wurde bei 70 °C polymerisiert (Reihe 11, siehe selbe Tab.). In Abb. 3.11 sind die Umsatz-gegen-Zeit-Verläufe abgebildet. Es fällt auf, dass die Polymerisation bei beiden Temperaturen deutlich langsamer als mit PMT bei 60 °C verläuft. Bei 60 °C sind nach acht Stunden Reaktionszeit nur 40 % des Monomers umgesetzt worden, auch nach 24 Stunden stieg der Umsatz nicht über 60 %. Durch Erhöhung der Temperatur auf 70 °C konnte eine deutliche Beschleunigung der Monomerinsertion erreicht werden, hier lag der Umsatz nach neun Stunden bereits über 90 %.

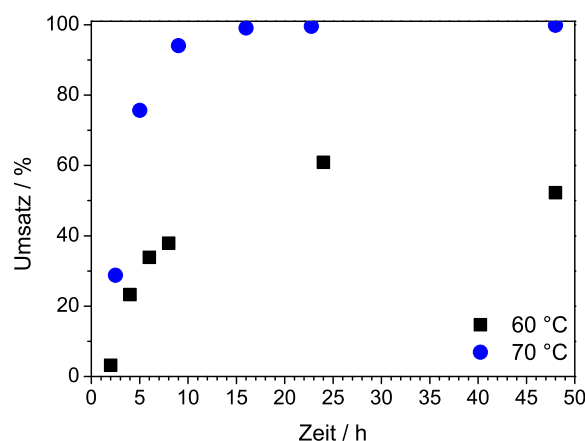


Abb. 3.11: Umsatz-gegen-Zeit-Verläufe der Polymerisationsreihen 10 und 11 bei 60, bzw. 70 °C. Polymerisationsbedingungen: $c_{\text{MT}} = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{MT}}/c_{\text{TZD}}/c_{\text{TBAC}} = 50:1:0,10$.

Die Entwicklung der Molmassenverteilungen⁶ verlief bei beiden Polymerisationen ähnlich, daher wurde nur die Molmassenentwicklung von Polymerisationsreihe 11 dargestellt (siehe Abb. 3.12 auf der nächsten Seite). Es traten ausschließlich bimodale Verteilungen auf, was zeigt, dass die Ringverschmelzung hier deutlich weniger ausgeprägt ist. Zudem ist bei den Proben 11b-f eine kleine Schulter im Bereich höherer Molmassen zu erkennen. Es wurden also neben den unverschmolzenen Ringen fast nur Zweieringe mit der doppelten mittleren Molmasse gebildet. Lediglich die Schultern deuten auf das Auftreten höherer Ringspezies hin, die jedoch nicht genauer identifiziert werden konnten. Dies zeigt, dass eine wesentlich

⁵Teile der in diesem Abschnitt vorgestellten Arbeiten wurden bereits veröffentlicht.^[173] Copyright 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

⁶Zur Bestimmung der absoluten Molmassen wurden die Mark-Houwink-Koeffizienten von linearem PolyMT^[175] bei 30 °C in THF verwendet (siehe Tab. 8.3 auf Seite 216). Ein Vergleich der mittleren Molmasse von unverschmolzenen Ringpolymeren nach dieser Kalibrierung und des Polymerisationsgrades aus ¹H-NMR-Spektren zeigen eine recht gute Übereinstimmung, so dass die Mark-Houwink-Koeffizienten ohne Neubestimmung übernommen wurden (siehe Abschnitt 8.4.1 auf Seite 237).

langsamere Reaktion der Polymere untereinander, als es beim *Ring*-PolyPMT der Fall war, stattfand.

Die Auftragung der Molmassen des ersten Maximums $M_{p,1}$ von Polymerisation 11 gegen den Umsatz zeigten einen linearen Verlauf, wie auch bei PMT in NEP beobachtet (siehe Abb. 3.9 auf Seite 59). Da auch die Dispersitäten mit steigendem Umsatz abnahmen, wurde hier ebenfalls der lebende Charakter der Polymerisation bestätigt.

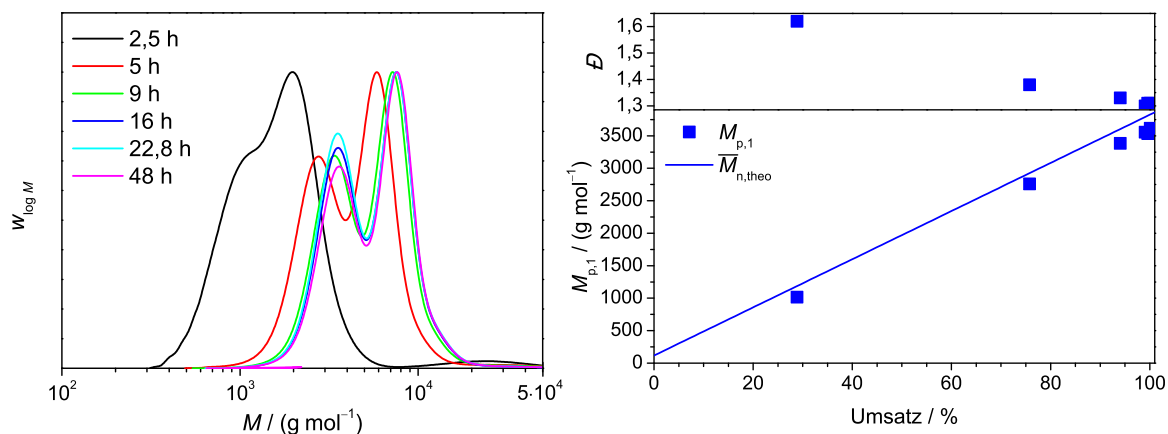


Abb. 3.12: Entwicklung der Molmassenverteilungen mit der Reaktionszeit (links) und Auftragung der Molmasse des ersten Maximums $M_{p,1}$ und der Dispersität \bar{D} gegen den Umsatz (rechts) von Polymerisationsreihe 11. $M_{p,1}$ entspricht etwa der zahlengemittelten Molmasse unverschmolzener Ringe. Zum Vergleich ist die theoretische Molmasse $\bar{M}_{n,theo}$, berechnet nach Gleichung (2.13) auf Seite 15, eingezeichnet.

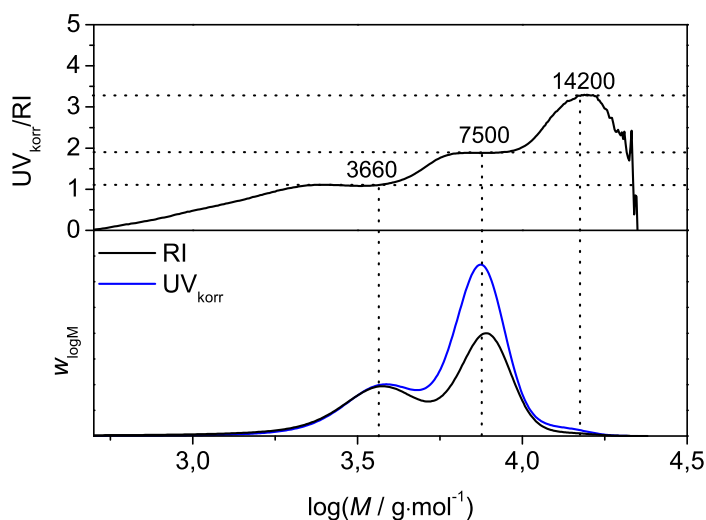


Abb. 3.13: RI- und massenkorigiertes UV-Signal der Molmassenverteilung der Probe 11f (unten) und Quotient aus RI- und korrigiertem UV-Signal aufgetragen gegen die Molmasse (oben). Die Signale wurden auf das erste Maximum der Molmassenverteilungen normiert.

Auch hier wurde mittels Vergleich der massenkorrigierten UV- und RI-Kurven aus der GPC (Probe 11f) die Ringverschmelzung nachgewiesen (siehe Abb. 3.13 auf der vorherigen Seite, vgl. auch mit Abb. 3.5 auf Seite 55). Da MT im untersuchten Bereich nahezu keine UV-Aktivität besitzt (siehe Spektrum in Abb. 3.4 auf Seite 54), eignete es sich ideal für diese Untersuchungsmethode. Die beiden Maxima der Molmassenverteilung lassen sich hier klar voneinander trennen. Das rechte Maximum sowohl des RI- als auch des UV-Signals liegt bei etwa der doppelten Molmasse des linken Maximums. Der UV_{kor}/RI -Quotient liegt dort bei zwei, was das Vorhandensein zweier Initiatorgruppen und somit die Existenz von Zweirringen anzeigt. Der Maximalwert des Quotienten liegt mit etwa 3,3 bei der vierfachen Molmasse des ersten Maximums, so dass theoretisch von maximal vierfach verschmolzenen Ringen ausgegangen werden kann, allerdings kann darüber, aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses durch die geringe Intensität beider Signale, keine klare Aussage getroffen werden.

3.5.1 Einfluss der Monomerkonzentration

Wie bei der Polymerisation mit PMT wurde auch bei der mit MT die Monomerkonzentration variiert. Es wurden – zusätzlich zur schon durchgeführten Polymerisation bei $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ – Konzentrationen von $0,51$, $2,0$ und $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ gewählt und bei 70°C bis zu 48 Stunden polymerisiert (Reihe 12, 13 und 14, Details siehe Tab. A.3 auf Seite 245 und Tab. A.4 auf Seite 246). Die Umsatz-gegen-Zeit-Kurven in Abb. 3.14 zeigen eine steigende Insertionsgeschwindigkeit des Monomers mit steigender Monomerkonzentration. Im Gegensatz zur PMT-Polymerisation (vgl. Abschnitt 3.4.1 auf Seite 56) findet hier, außer bei $0,51 \text{ mol L}^{-1}$ keine Inhibierungsphase statt, die Polymerisation setzt sofort ein. Dort könnte eine langsame Initiierung, aufgrund der geringen Polymer- und Initiatorkonzentration der Grund sein.

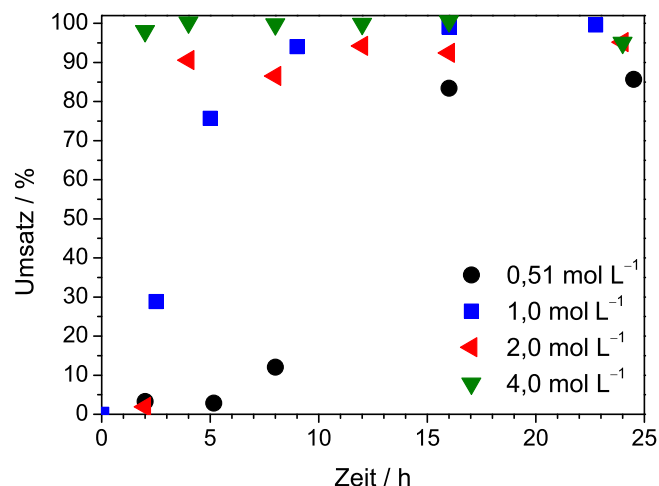


Abb. 3.14: Übersicht über die Umsatz-gegen-Zeit-Kurven mehrerer Polymerisationen von MT mit TZD bei verschiedenen Einwaagekonzentrationen des Monomers. Die Reaktionsbedingungen der einzelnen Polymerisationsreihen sind in Tab. A.3 auf Seite 245 und Tab. A.4 auf Seite 246 aufgeführt.

Die Molmassenverteilungen unterscheiden sich allerdings kaum, es liegen ausschließlich bimodale Kurven, wie in Abb. 3.12 auf Seite 63 dargestellt, vor. Im Gegensatz zur Monomerinsertion ist die Ringverschmelzung von *Ring*-PolyMT somit anscheinend nicht konzentrationsabhängig. Eine genauere Untersuchung dieses Phänomens ist in Abschnitt 3.7 auf Seite 68 beschrieben.

3.5.2 Einfluss des Monomer-zu-Initiator-Verhältnisses

Neben der Konzentration des Monomers wurde schließlich noch das Monomer-zu-Initiator-Verhältnis untersucht und seine Auswirkung auf die Ringverschmelzung diskutiert. Dabei wurden analog zur PMT-Polymerisation zwei Polymerisationsreihen mit einem molaren Monomer-zu-Initiator-Verhältnis von 100:1 (Reihe 15, siehe Tab. A.4 auf Seite 246) und 200:1 (Reihe 16, siehe dieselbe Tab.) bei einer Konzentration von $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ und 60°C polymerisiert.

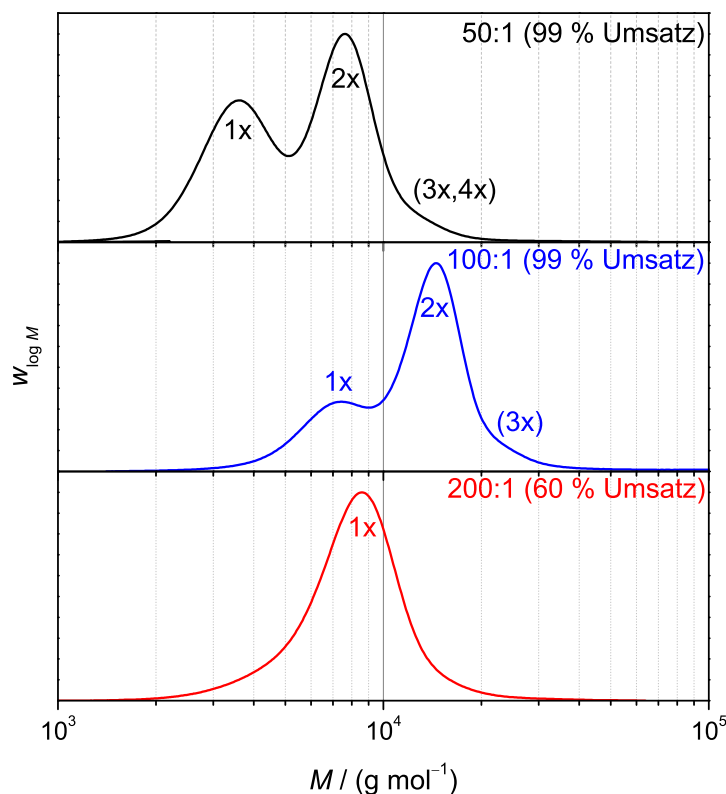


Abb. 3.15: Molmassenverteilungen der Polymerisationen 11f (schwarz), 15f (rot) und 16f (blau) mit unterschiedlichen eingewogenen molaren Monomer-zu-Initiator-Verhältnissen. Die verschiedenen Maxima der Verteilungen sind mit ihrem jeweils bestimmten oder vermuteten Ringverschmelzungsgrad bezeichnet.

Die Ringspezies in den Molmassenverteilungen nach jeweils zwölf Stunden Polymerisation (siehe Abb. 3.15) sind aufgrund der bimodalen Verteilung eindeutig zuzuordnen. Der Anteil

der zweifach verschmolzenen Ringe in Probe 15f nimmt im Vergleich zur Referenzprobe 11f zu, zudem liegt das entsprechende Signal in etwa bei der doppelten Molmasse des Maximums der Molmassenverteilung von 11f. In Probe 16f liegt eine unimodale Verteilung vor, deren Molmasse am Maximum aufgrund des nur 60%igen Umsatzes etwa beim 1,2-fachen der Molmasse der Einerringe von 15f liegt. Aufgrund dessen kann sie der Einerring-Spezies zugeordnet werden. Es kann hier also kein eindeutiger Trend einer Zu- oder Abnahme höherer Ringspezies erkannt werden. Es wäre aber zu erwarten, dass die Ringverschmelzung, die ohnehin schon langsam abläuft, noch langsamer wird oder ganz zum Erliegen kommt, da die Thiourethangruppe bei höherer Kettenlänge stärker abgeschirmt wird. Somit ist das Vorliegen einer unimodalen Verteilung beim molaren Verhältnis von 200:1 nicht überraschend.

Die Dispersität der unimodalen Verteilung ist mit einem Wert von 1,19 niedrig, jedoch wurden im Fall von PMT geringere Dispersitäten beobachtet (siehe Abschnitt 3.4 auf Seite 52). Das bedeutet, dass bei der Polymerisation mit MT entweder die Kontrolle schlechter ist, oder ein gewisser Anteil Zweieringe vorliegt, der nicht eindeutig als Schulter erkannt werden kann, aber die Kurve verbreitert.

3.6 Polymerisation mit weiteren Monomeren⁷

Neben PMT und MT wurden Polymerisationsexperimente mit zwei weiteren Monomeren durchgeführt. Einerseits wurde das dem PMT strukturell ähnliche MPMT verwendet (Reihe 17), andererseits TBMT (Reihe 18), das sterisch ähnlich anspruchsvoll ist, jedoch keine aromatische Funktion besitzt (siehe Abb. 3.1 auf Seite 46 und Tab. ?? auf Seite ??). Aufgrund seiner Ähnlichkeit zu PMT wurde für MPMT eine schnelle Insertion und ausgeprägte Ringverschmelzung angenommen. Aus diesem Grund wurde es wie Polymerisationsreihe 6 (vgl. Abschnitt 3.4.2 auf Seite 59) in NEP polymerisiert, um die Umsätze zeitlich verfolgen. TBMT wurde wie MT bei 70 °C in NMP polymerisiert.

Die Umsatz-gegen-Zeit-Verläufe für beide Polymerisationsreihen sind in Abb. 3.16 auf der nächsten Seite, auf der linken Seite dargestellt. Es fällt sofort auf, dass MPMT einerseits langsamer als PMT polymerisierte, andererseits nur Umsätze bis zu 50 % erreicht wurden. TBMT insertierte zu Beginn langsamer, erreicht aber nach acht Stunden Umsätze oberhalb von 80 %. Für MPMT wurde zusätzlich der Verlauf der ersten Peakmaxima der Molmassenverteilungen und der Dispersitäten gegen den Umsatz aufgetragen (siehe Abb. 3.16 auf der nächsten Seite, rechte Seite). Hier zeigt sich – mit Ausnahme eines Datenpunktes – ein nahezu linearer Verlauf der Molmassen, der allerdings unterhalb der theoretischen Molmassen liegt. Der Grund dafür liegt vermutlich in einer abweichenden Molmassenkalibrierung der GPC, da hier die Mark-Houwink-Koeffizienten von *Ring*-PolyPMT verwendet wurden. Ansonsten kann aber von einem lebenden Polymerisationsverhalten ausgegangen werden.

⁷Einige der in diesem Abschnitt vorgestellten Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit Lennart Sandbrink durchgeführt.

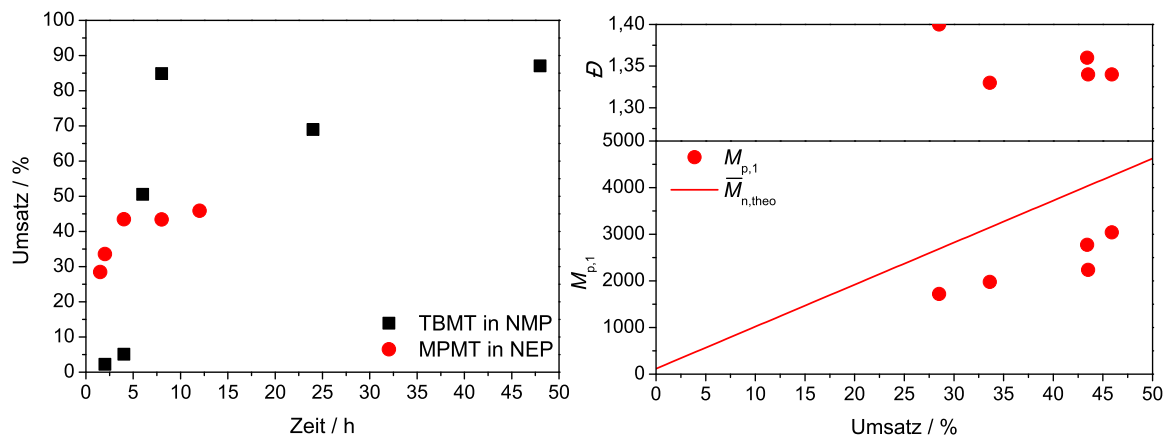


Abb. 3.16: Links: Umsatz-gegen-Zeit-Verlauf der Polymerisationsreihen 17 mit MPMT und 18 mit TBMT. Rechts: Verlauf der Molmassen am ersten Peakmaximum $M_{p,1}$ der Molmassenverteilungen von Polymerisationsreihe 17 gegen den Umsatz. Als Vergleich ist der theoretische Verlauf der Molmassen $\bar{M}_{n,theo}$ aufgetragen. Die Polymerisationsbedingungen sind dem Text oder Tab. A.5 auf Seite 247 zu entnehmen.

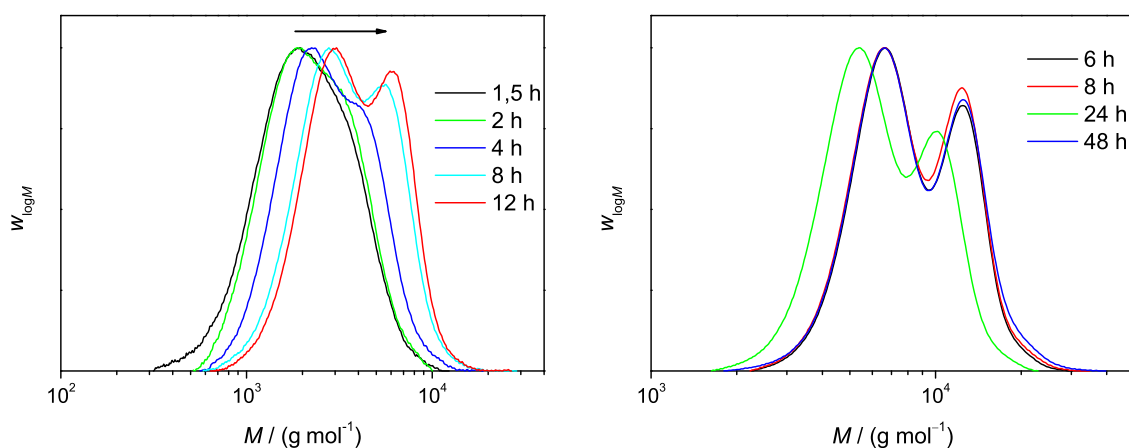


Abb. 3.17: Verlauf der Molmassenverteilungen von MPMT (links) und TBMT (rechts). Die Polymerisationsbedingungen sind dem Text oder Tab. A.5 auf Seite 247 zu entnehmen.

Die Verläufe der Molmassenverteilungen (siehe Abb. 3.17 auf der vorherigen Seite) ähneln sich in beiden Fällen. Es treten jeweils nur zwei Maxima auf, die den unverschmolzenen und Zweierlingen zuzuordnen sind. MPMT zeigt neben einem klaren Molmassenanstieg mit dem Umsatz außerdem ein allmähliches Anwachsen des zweiten Maximums. Im Fall von TBMT ist keine zeitliche Abhängigkeit zu erkennen, die Kurven liegen mit Ausnahme der von Probe 18e (grüne Kurve) nahezu übereinander. Zusätzlich ist eine kleine Schulter am rechten Rand aller Verteilungen zu erkennen, was auf einen geringen Anteil Dreierlinge hindeutet. Offensichtlich ähneln beide Monomere aber MT in ihrem Polymerisationsverhalten. Aus diesem Grund wurden Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit nicht eingehender untersucht. Stattdessen wurde der Fokus verstärkt auf die Erklärung des Ringverschmelzungsverhalten der Systeme mit PMT und MT gelegt (siehe Abschnitt 3.7).

3.7 Weitere Untersuchung der Ringverschmelzungsreaktionen von *Ring*-PolyMT und *Ring*-PolyPMT.⁸

Die Ringverschmelzungsreaktion, die bei den Polymerisationen aller Monomere in verschiedener Ausprägung beobachtet werden konnte, wurde nun genauer untersucht, um eine Erklärung für ihr Verhalten zu finden. Dabei wird nur auf die umfangreich untersuchten Polymerisationen der Monomere PMT und MT eingegangen. Um die bislang qualitativen Ergebnisse zu quantifizieren, wurden verschiedene Molmassenverteilungen mit Hilfe des Programms ORIGIN mit mehreren Gauß-Verteilungsfunktionen angepasst. Über die so erhaltenen Flächen unter den angepassten Verteilungen wurde der molare Anteil der entsprechenden Polymerspezies in den Molmassenverteilungen ermittelt. Diese Art der Beschreibung von Molmassenverteilungen ist zulässig, da die ideale Poisson-Verteilung einer lebenden Polymerisation für mittlere Kettenlängen in eine Gauß-Verteilung übergeht.^[174] Außerdem findet eine Signalverbreiterung in der GPC statt, die ebenfalls einer Gauß-Verteilung entspricht. Eine typische Multi-Gauß-Anpassung ist in Abb. 3.18 auf der nächsten Seite am Beispiel einer *Ring*-PolyPMT-Probe (RPPMT) dargestellt. Die drei separaten Kurven entsprechen den Verteilungen der Einer-, Zweier und Dreierlinge. Da die GPC durch die Verwendung eines RI-Detektors ein massengewichtetes Signal ausgibt, entsprechen die Flächen unterhalb der angepassten Kurven dem Massenanteil der jeweiligen Polymerspezies. Um den molaren Anteil zu bestimmen, muss die Massengewichtung aufgehoben werden. Dazu müsste nach Gleichung (2.8) auf Seite 12 jede Polymerkette durch ihre jeweilige Molmasse dividiert werden. Da hier aber ideale Gauß-Verteilungen angepasst wurden, reicht es, wenn die Fläche jeder Einzelkurve durch ihre jeweilige mittlere Molmasse⁹ dividiert wird. Der molare Anteil der Ringspezies RP_i , n_{RP_i} konnte somit nach

⁸Teile der in diesem Abschnitt vorgestellten Arbeiten wurden bereits veröffentlicht.^[173] Copyright 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

⁹Die mittlere Molmasse einer Gauß-Verteilung entspricht aufgrund ihrer Symmetrie dem Wert am Kurvenmaximum.

$$n_{\text{RP}i} = \frac{I(\text{RP}i) / \overline{M}_{n,\text{RP}i}}{\sum_{i=1}^n (I(\text{RP}i) / \overline{M}_{n,\text{RP}i})} \quad (3.1)$$

berechnet werden. Dabei sind $I(\text{RP}i)$ die Integrale und $\overline{M}_{n,\text{RP}i}$ die mittleren Molmassen der Gauß-Kurven der jeweiligen Ringspezies $\text{RP}i$. Es wurde bis n aufsummiert, wobei n je nach Verteilung der höchsten beobachteten Ringverschmelzung entspricht.

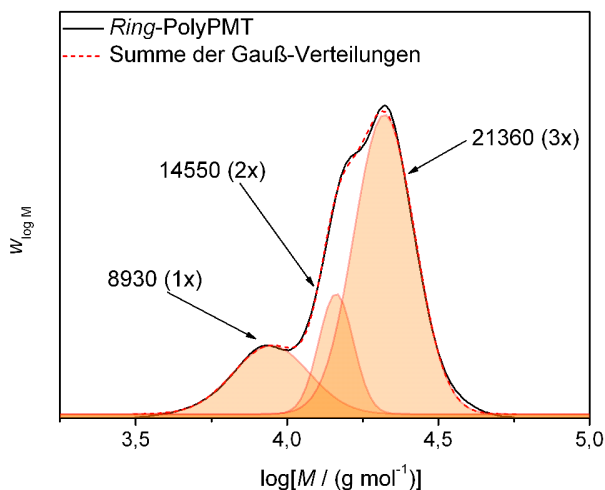


Abb. 3.18: Molmassenverteilung einer typischen *Ring-PolyPMT*-Probe und Anpassung der drei enthaltenen Ringspezies mit Hilfe mehrerer Gauß-Verteilungen. Die Maxima wurden so gewählt, dass sie in etwa einem Vielfachen der ersten Ringspezies entsprachen.

3.7.1 Ringverschmelzung von PMT-basierten Polymeren

Aus den so gewonnenen relativen Anteilen der einzelnen Spezies wurde versucht den Verlauf der Polymerisationen zeitlich nachzuvollziehen. Aus den Molmassenverteilungen der ersten und zweiten Polymerisationsreihe mit PMT bei 60 °C und 0,87 bzw. 2,0 mol L⁻¹ Monomerkonzentration (entspricht einer Polymerkonzentration von 15 bzw. 34 Gew-% nach jeweils beobachtetem höchstem Umsatz), lassen sich recht deutlich die Einer- und Zweier- ringe erkennen, die höheren Ringspezies liegen dichter nebeneinander. Durch Festlegen der Maxima der Gauß-Kurven auf der x -Achse anhand der vermuteten Molmasse der Dreier- und Viererringe als Vielfaches der Molmasse der Einerringe, ließen sich allerdings alle vier Kurven gut anpassen. Zusätzlich musste eine weitere Kurve angepasst werden, um die Molmassenverteilung im höhermolekularen Bereich korrekt beschreiben zu können. Diese wurde somit den höher verschmolzenen Ringspezies zugeordnet, die aufgrund der logarithmischen Stauchung der x -Achse nicht mehr sinnvoll voneinander getrennt angepasst werden konnten. In Abb. 3.19 auf der nächsten Seite sind die bestimmten, molaren Anteile gegen die Reaktionsdauer beider Polymerisationsreihen aufgetragen.

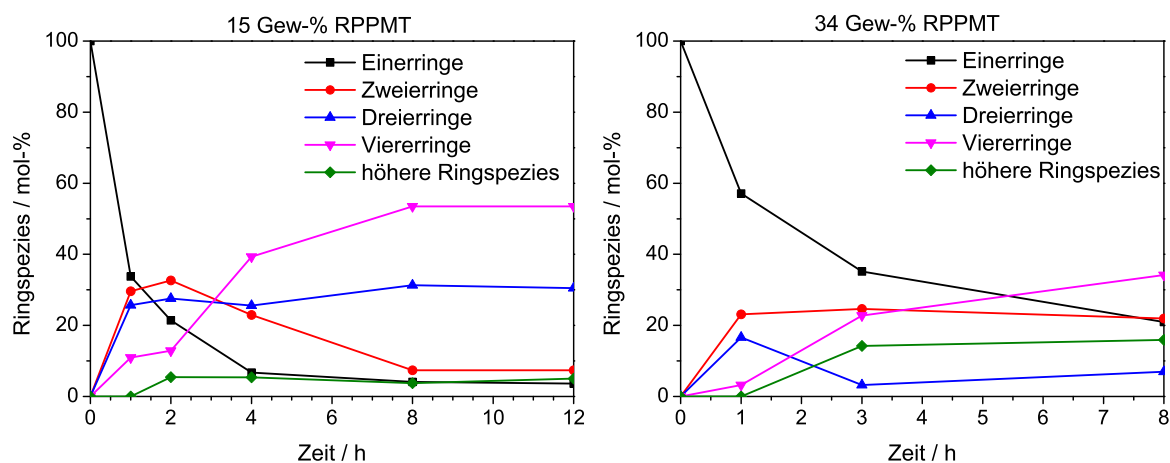


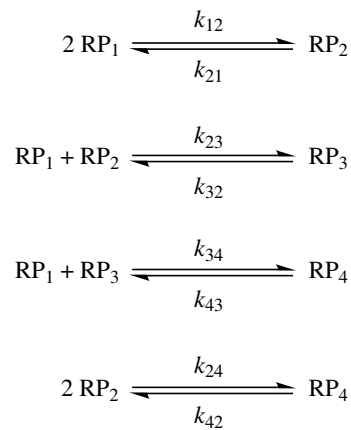
Abb. 3.19: Zeitlicher Verlauf der relativen molaren Konzentrationen der einzelnen Ringspezies aus Polymerisationsreihe 1 bei 14,5 Gew-% (links) RPPMT-Konzentration und Polymerisationsreihe 2 bei 34,0 Gew-% (rechts) RPPMT-Konzentration. Die Verbindungslinien geben nicht den wahren Verlauf wieder, sondern dienen nur zur übersichtlicheren Darstellung.

Die relative molare Konzentration der unverschmolzenen Einerringe nahm dabei im Fall von Reihe 1 mit der niedrigsten Polymerkonzentration von 14,5 Gew-% rasch ab. Innerhalb von vier Stunden war sie auf unter 10 mol-% ihres ursprünglichen Wertes gefallen, blieb danach jedoch bei einem konstanten Wert von etwa 5 mol-%. Der Anteil der Zweierlinge nahm schnell zu und ebenfalls wieder ab bis auf ca. 10 mol-%, während der der Dreierlinge nach schneller Zunahme nahezu konstant bei 30 mol-% blieb. Der Anteil der Viererringe nahm langsamer, bis auf ca. 60 mol-%, zu und blieb dort nach acht Stunden ebenfalls konstant. Es fand also eine schnellere Verschmelzung der Einerringe statt, vermutlich, da dort die aktiven Zentren am besten zugänglich sind. Die rasche Zu- und Abnahme der Zweierlinge zeigt, dass diese, sowohl mit den Einerringen, als auch mit sich selbst, ebenfalls schnell weiterreagierten. Daraus entstanden schließlich Dreier- und Viererringe, wobei die Dreierlinge schneller gebildet wurden. Da keine Abnahme beider Spezies zu erkennen ist, kann geschlossen werden, dass die weitere Reaktion einerseits der Dreierlinge mit Einerringen zu Viereringen und andererseits die Bildung höherer Ringspezies, vermutlich aufgrund der Ringgröße und der damit einhergehenden Abschirmung der aktiven Zentren, schon stark gehemmt war.

Im Fall von Reihe 2 mit der höheren Polymerkonzentration von 34 Gew-% nahm der Anteil der Einerringe weniger schnell ab, nach drei Stunden war er lediglich auf 40 mol-% des ursprünglichen Wertes gefallen und nach acht Stunden war die Abnahme noch immer nicht abgeschlossen. Jedoch war danach keine Probe mehr in der Polymerisationsreihe vorhanden, so dass die Entwicklung nicht weiterverfolgt werden konnte. Der Anteil der Zweierlinge stieg nicht ganz so stark an wie in Polymerisationsreihe 1, sondern nur bis etwa 30 mol-% und blieb anschließend annähernd konstant, wohingegen der Anteil der Dreierlinge, bis auf einen Maximalwert von 17 mol-% nach einer Stunde, konstant niedrig blieb. Der Anteil der

Viererringe nahm ebenso weniger stark zu als in Reihe 1. Daraus wird ersichtlich, dass die Ringverschmelzung bei höherer Polymerkonzentration in allen beteiligten Reaktionen langsamer verläuft, als bei niedrigerer Konzentration.

Neben der qualitativen Analyse dieser Daten wurde mit Hilfe des Programms PREDICI versucht, die Ringverschmelzungsreaktionen zu simulieren und die Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Reaktionen zu erhalten. Die Methode konnte jedoch nicht sinnvoll angewendet werden, da nur recht wenige Datenpunkte pro Polymerisationsreihe vorhanden sind und sehr viele kinetische Koeffizienten auftreten, da jede Teilreaktion zwischen allen Ringspezies berücksichtigt werden muss. Dies schließt neben den Verschmelzungsreaktionen auch Teilungsreaktionen mit ein, die das System stark verkomplizieren (siehe Schema 3.5). Aus diesen Gründen war eine sinnvolle Simulation nicht möglich.



Schema 3.5: Übersicht über die stattfindenden Ringverschmelzungs- und Teilungsreaktionen bis zu einem Ringverschmelzungsgrad von vier. RP1 bis RP4 bezeichnen dabei die Ringspezies mit dem entsprechenden Verschmelzungsgrad.

Als Alternative wurde lediglich der Geschwindigkeitskoeffizient der Abnahme der Einerringe quantifiziert. Ihre Konzentrationsabnahme sollte bei niedriger Konzentration, bei der vermutlich keine Diffusionseffekte auftreten, einer bimolekularen Reaktionskinetik gehorchen. Die entsprechende Differentialgleichung

$$\begin{aligned}
 \frac{dc_{\text{RP1}}}{dt} = & -2k_{12} \cdot c_{\text{RP1}}^2 + k_{21} \cdot c_{\text{RP2}} \\
 & - k_{23} \cdot c_{\text{RP1}} \cdot c_{\text{RP2}} + k_{32} \cdot c_{\text{RP3}} \\
 & - k_{34} \cdot c_{\text{RP1}} \cdot c_{\text{RP3}} + k_{43} \cdot c_{\text{RP4}}
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

mit den Ringspezies RP1 bis RP4 und den Geschwindigkeitskoeffizienten k_{ij} ist recht komplex und enthält mit den entsprechenden Rückreaktionen sechs verschiedene Geschwindigkeitskoeffizienten. Unter der Annahme, dass zu Beginn der Polymerisation nahezu nur Reaktionen der Einerringe untereinander stattfinden und die Rückreaktionen aufgrund der

geringen Konzentration höherer Ringspezies vernachlässigt werden können, vereinfacht sich Gleichung (3.2) auf der vorherigen Seite zu

$$\frac{dc_{\text{RP1}}}{dt} = -2k_{12} \cdot c_{\text{RP1}}^2 \quad (3.3)$$

Integration liefert das Geschwindigkeitsgesetz für die relative Konzentration

$$\frac{c_{\text{RP1}}}{c_{0,\text{RP1}}} = (2k_{12} \cdot t \cdot c_{0,\text{RP1}} + 1)^{-1}, \quad (3.4)$$

bzw. in linearisierter Form ergibt sich

$$\frac{c_{0,\text{RP1}}}{c_{\text{RP1}}} = 2k_{12} \cdot t \cdot c_{0,\text{RP1}} + 1. \quad (3.5)$$

Mit diesen Gleichungen wurde nun eine Anpassung an die experimentellen Daten vorgenommen. Es wurden zunächst die Konzentrationsverläufe bei 15 und 34 Gew-% RPPMT (Polymerisationsreihen 1 und 2 mit $c_{0,\text{PMT}} = 0,87$ und $2,0 \text{ mol L}^{-1}$) angepasst (siehe Abb. 3.20). Die reziproke Anpassung weicht dabei teilweise von den experimentellen Werten ab. Die linearisierte Auftragung zeigt zu Beginn bei beiden Konzentrationen gute Übereinstimmung mit der linearen Anpassung, weicht jedoch zu späteren Zeitpunkten im Falle von Polymerisationsreihe 1, vermutlich durch den Verbrauch der Einerringe in Reaktionen mit anderen Spezies, stark nach oben ab (Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit). Aus diesem Grund wurde jeweils neben einer Anpassung über den gesamten Bereich auch eine Anpassung, die nur den Anfangsbereich abdeckt, vorgenommen. Im Fall von Polymerisationsreihe 2 konnten alle Datenpunkte gut mit einer linearen Anpassung erfasst werden. Die somit erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten sind in Tab. 3.3 auf Seite 75 aufgelistet.

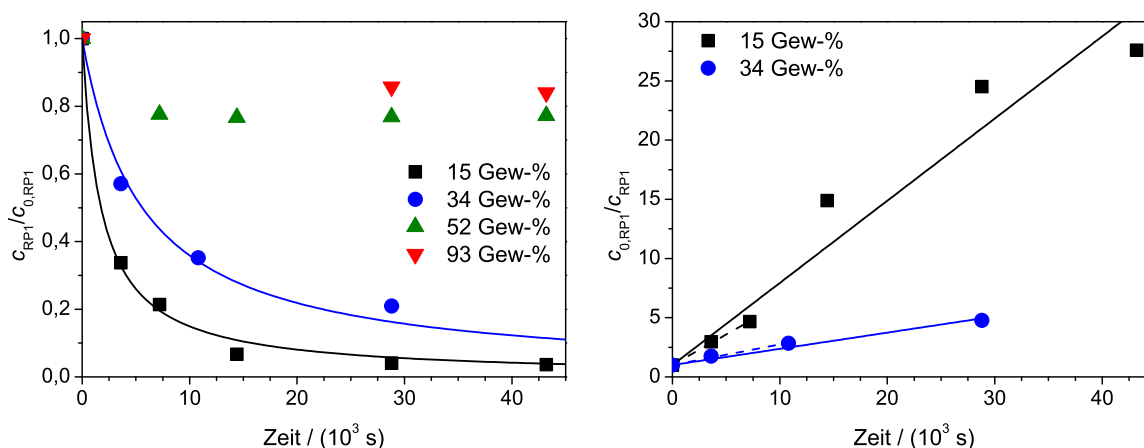


Abb. 3.20: Links: Auftragung von $c_{\text{RP1}}/c_{0,\text{RP1}}$ gegen die Zeit bei unterschiedlichen RPPMT-Konzentrationen und reziproke Anpassungen an die beiden niedrigsten Konzentrationen von 15 und 34 Gew-%. Rechts: Auftragung des Kehrwerts $c_{0,\text{RP1}}/c_{\text{RP1}}$ gegen die Zeit für die beiden niedrigsten RPPMT-Konzentrationen und lineare Anpassungen im Anfangsbereich (gestrichelt) und im gesamten Bereich.

Bei höheren Konzentrationen von 52 Gew-% ($3,6 \text{ mol L}^{-1}$) und 93 Gew-% ($5,5 \text{ mol L}^{-1}$) war die Konzentration der Ringspezies nahezu die gesamte Reaktion über konstant, es fand keine Ringverschmelzung mehr statt (siehe Abb. 3.20 auf der vorherigen Seite, links). Dennoch wurde eine Langzeitpolymerisation über 144 Stunden bei einer Polymerkonzentration von 52 Gew-% zur Ergänzung von Polymerisationsreihe 3 durchgeführt (siehe Abb. 3.21, links). Es wurde beobachtet, dass nach längerer Reaktionszeit noch Verschmelzungsreaktionen stattfanden. Nach 44 Stunden konnte die Ausbildung eines geringen Anteils Dreieringe beobachtet werden. Eine lineare Auftragung von $c_{0,\text{RP1}}/c_{\text{RP1}}$ gegen die Reaktionszeit zeigte schließlich die Existenz zweier Geschwindigkeitsbereiche (siehe Abb. 3.21, rechts, für den Geschwindigkeitskoeffizienten Tab. 3.3 auf Seite 75). Da in der Auftragung bei $t = 0 \text{ s}$ c_{mono} und $c_{0,\text{mono}}$ gleich sein müssen, sollte die Reaktion bei 1 auf der Ordinatenachse starten. Tatsächlich liegt der erste erfasste Datenpunkt nach zwei Stunden Reaktionszeit aber bei etwa 1,3. Dies deutet darauf hin, dass zu Beginn eine schnelle Ringverschmelzung stattfindet. Allerdings sind aufgrund der wenigen Datenpunkte im Anfangsbereich keine verlässlichen Aussagen über die Verschmelzungsgeschwindigkeit möglich. Eine deutlich langsamere Reaktion läuft im Bereich von zwei bis 144 Stunden ab. Vermutlich ist dies auf einen starken Viskositätsanstieg nach Umsatz des Monomers zurückzuführen, der die Ringverschmelzung stark verlangsamt und nahezu zum Erliegen bringt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der tatsächlich beobachteten vollständigen Umsetzung des Monomers nach diesem Zeitraum (siehe Abb. 3.6 auf Seite 56).

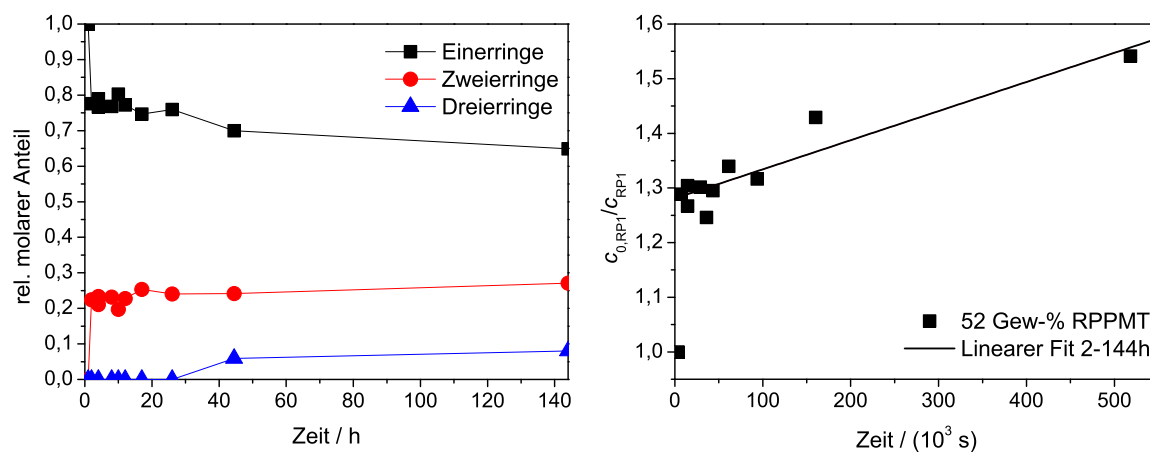
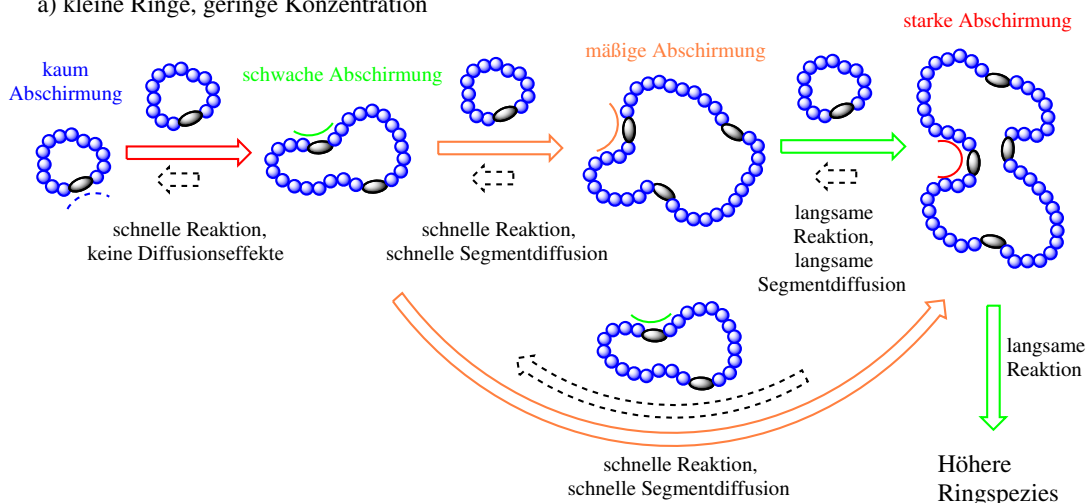


Abb. 3.21: Links: Konzentrationsverlauf der verschiedenen Ringspezies bei 52 Gew-% und 60°C über 144 Stunden. Die Verbindungslinien zwischen den Datenpunkten dienen zur Orientierung und geben nicht den tatsächlichen Verlauf wieder. Rechts: Linearisierte Auftragung der inversen relativen Konzentration der Einerringe gegen die Zeit. Es wurde eine lineare Regression im Bereich von zwei bis 144 Stunden durchgeführt.

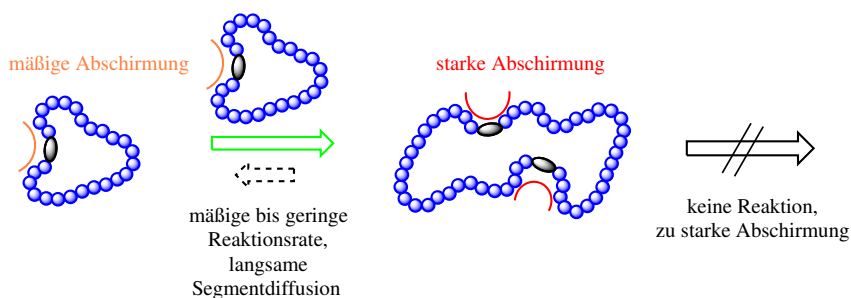
Es konnte nun ein vermuteter Mechanismus der Ringverschmelzung aufgrund der erhaltenen Ergebnisse für RPPMT formuliert werden (siehe Schema 3.6). Dieser gilt für niedrige Temperaturen ($60\text{--}70^\circ\text{C}$) und lässt sich in drei getrennt betrachtete Bereiche unterschiedlicher Reaktionsbedingungen einteilen:

1. PMT: Schnelle Insertion, schnelle bis mäßige Ringverschmelzung.

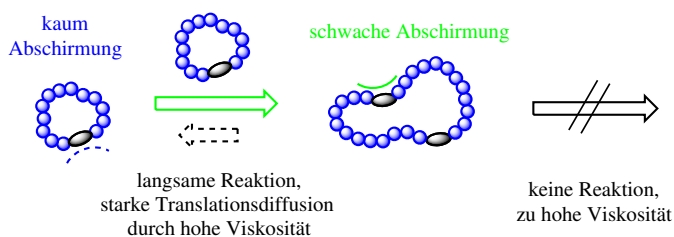
a) kleine Ringe, geringe Konzentration



b) große Ringe, geringe Konzentration



c) kleine Ringe, hohe Konzentration



Schema 3.6: Vermutlicher Mechanismus der Ringverschmelzung von PMT. Die Polymere sind als Zusammensetzung von Kügelchen dargestellt. Dabei ist eine PMT-Einheit als blaues Kügelchen und das Initiatorfragment als schwarzes Oval eingezeichnet. Die Farben der Reaktionspfeile geben die Reaktionsgeschwindigkeit wieder, von gestrichelt (keine merkliche Reaktion), grün (langsam) über orange (moderat) bis rot (schnell).

Tab. 3.3: Übersicht über die aus den Auftragungen in Abb. 3.20 auf Seite 72 und Abb. 3.21 auf Seite 73 erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten k_{12} für verschiedene Polymerkonzentrationen.

Polymeranteil / Gew-%	k_{12} (reziprok) ($10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	k_{12} (linear) ($10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ^a	
15	190±14	231±18	172±3
34	23±2	18±1	22±1
52	—	— ^b	0,037±0,005 ^c

^aEs sind jeweils zwei Werte erwähnt, der erste stammt aus der linearen Regression über den gesamten Bereich, der zweite aus der Anpassung an den Anfangsbereich der Reaktion.

^bDer erste Wert konnte aufgrund fehlender Datenpunkte im Anfangsbereich bis zwei Stunden nicht bestimmt werden.

^cDer Wert gibt die Anpassung im Bereich von zwei bis 144 Stunden wieder.

- a) Im Fall kleiner Ringe ($\bar{P}_n \leq 50$) finden bei geringer Monomerkonzentration ($c_{\text{PMT}} \leq 2 \text{ mol L}^{-1}$) Reaktionen der Ringe untereinander zu höheren Ringverschmelzungsgraden statt. Die Geschwindigkeit dieser Reaktionen ist dabei im Wesentlichen abhängig von der Ringgröße und somit von der Abschirmung der aktiven Zentren: je größer der jeweilige Ring, desto langsamer die Reaktionen mit anderen Ringen. Vor allem im Fall zweier größerer Ringe ist die Reaktionsgeschwindigkeit stark verlangsamt, es kommt kaum zur Bildung von Ringen mit einem Verschmelzungsgrad größer als vier. Die Geschwindigkeit der Ringspaltungsreaktionen ist nicht bekannt, jedoch laufen diese verglichen mit den Hinreaktionen sehr langsam ab, da es sonst nicht zur Ausbildung höherer Ringspezies käme.
- b) Im Fall großer Ringe ($\bar{P}_n \geq 100$) bei geringer Konzentration ($c_{\text{PMT}} \leq 2 \text{ mol L}^{-1}$) ist die Abschirmung deutlich ausgeprägter. Es kommt daher nur zur Ausbildung von Zweierlingen. Diese entsprechen größenmäßig etwa den Viererringen aus Fall a). Daher wird die Ringverschmelzungsgeschwindigkeit, die zu ihrer Bildung führt, ähnlich sein. Hinzu kommt die halbierte Anzahl an reaktiven Zentren, die für eine weitere Verringerung der Geschwindigkeit sorgt.
- c) Im Fall kleiner Ringe ($\bar{P}_n \leq 50$) bei einer hohen Konzentration ($c_{\text{PMT}} \geq 3 \text{ mol L}^{-1}$) ist zwar die Abschirmung der reaktiven Zentren innerhalb der Ringe nicht sehr ausgeprägt, jedoch ist die Viskosität der Polymerisationslösung hoch, so dass es zu Diffusionseffekten kommt. Die Translationsdiffusion bildet hier den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Dadurch wird die Ringverschmelzungsgeschwindigkeit ebenfalls verlangsamt, so dass nur Zweierlinge und in sehr geringem Maße Dreierlinge entstehen. Die Verschmelzung findet hauptsächlich im Bereich geringer Umsätze statt, der allerdings schnell durchlaufen wird.

3.7.2 Ringverschmelzung von MT-basierten Polymeren

Aus den Molmassenverteilungen der Polymerisationen mit MT konnten nicht in diesem Maße Informationen über die Ringverschmelzung gezogen werden, da dort über nahezu den gesamten Zeitraum der Reaktion keine größere Änderung der Konzentration der Ringspezies stattfanden. In Abb. 3.22 ist der Verlauf der relativen Konzentration der Einerringe für alle untersuchten Polymerkonzentrationen gegen die Zeit aufgetragen. Es lässt sich kein Trend der Zu- oder Abnahme der relativen Konzentration über den untersuchten Zeitraum erkennen. Sie schwankt im Bereich von etwa 70 bis 95 %. Diese Unabhängigkeit von der Konzentration ist interessant, da die oben beschriebenen Diffusionseffekte nur bei hohen Polymerkonzentrationen durch die Viskositätszunahme eine Abnahme des Anteils der höheren Ringspezies bewirken sollte.

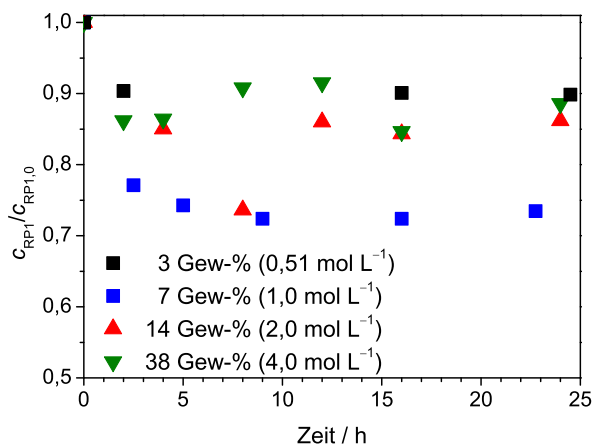


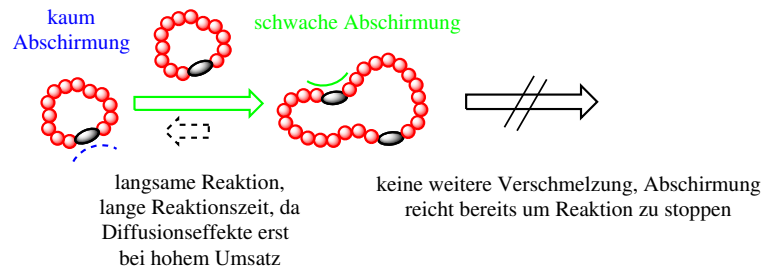
Abb. 3.22: Übersicht über den Verlauf der relativen Konzentration der Einerringe in der MT-Polymerisation bei 70 °C und verschiedenen Polymerkonzentrationen. Die Verbindungslinien spiegeln nicht den tatsächlichen Verlauf zwischen den Datenpunkten wider, sondern dienen zur Orientierung.

Eine Theorie, die dieses Verhalten erklärt, ist als postulierter Mechanismus in Schema 3.7 auf der nächsten Seite) dargestellt und wird im Folgenden erläutert. Dabei wird die Auswirkung verschiedener Ringgrößen nicht diskutiert, da hier kein eindeutiger Trend festgestellt werden konnte.

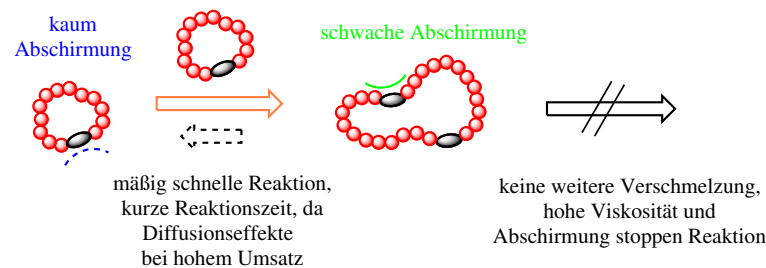
- a) Für den Fall geringer Polymerkonzentrationen also beispielsweise auch bei geringen Umsätzen gilt, dass Diffusionseffekte keine Rolle spielen. Die Verschmelzungsreaktion von *Ring-PolyMT* (RPMT) ist deutlich langsamer als die von RPPMT und findet hauptsächlich zu Beginn der Polymerisation statt, stoppt aber nahezu vollständig bei hohem Monomerumsatz aufgrund der ohnehin geringen Geschwindigkeit und durch die nun erschwerte Zugänglichkeit der aktiven Zentren. Da die Insertionsgeschwindigkeit bei kleinen Monomerkonzentrationen langsamer ist als bei großen, hat das System hier mehr Zeit, um Verschmelzungsreaktionen ablaufen zu lassen bis der Umsatz zu groß wird. Diese sind aber aufgrund der ebenso geringeren Polymerkonzentration langsam.

2. MT: Mäßig schnelle Insertion, langsame Ringverschmelzung.

a) kleine Ringe, geringe Konzentration, geringe Insertionsgeschwindigkeit



b) kleine Ringe, hohe Konzentration, höhere Insertionsgeschwindigkeit

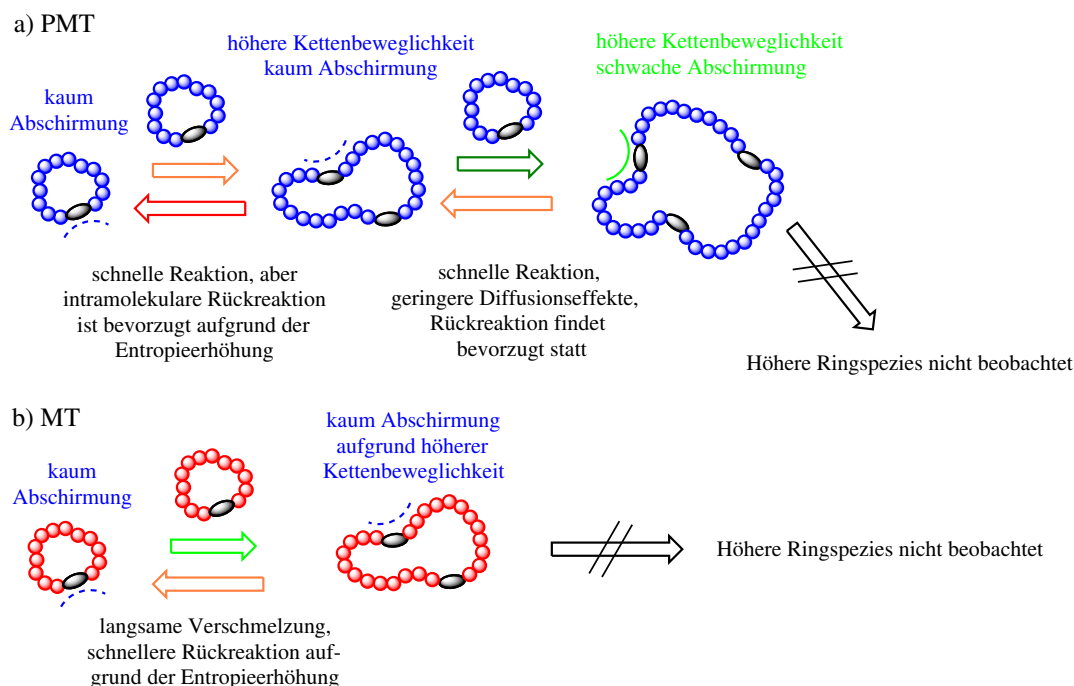


Schema 3.7: Vermutlicher Mechanismus der Ringverschmelzung von MT. Die Polymere sind als Zusammensetzung von Kügelchen dargestellt, dabei ist eine PMT-Einheit als blaues Kügelchen, eine MT-Einheit als rotes Kügelchen und das Initiatorfragment als schwarzes Kästchen gezeichnet. Die Farben der Reaktionspfeile geben die Reaktionsgeschwindigkeit wieder (siehe Schema 3.6 auf Seite 74).

b) Bei höheren Monomerkonzentrationen hingegen ist zwar die Verschmelzungsreaktion schneller, jedoch ist der Zeitraum hierfür kürzer, da auch die Insertion schneller abläuft und ein vollständiger Umsatz wesentlich früher erreicht wird. Höhere Verschmelzungsgrade werden auch hier nicht erreicht, da nun die Viskosität bereits bei geringeren Umsätzen höher ist und so durch Diffusionseffekte die langsame Verschmelzung zum Erliegen kommt.

Zusätzlich wird noch der Einfluss der Temperatur auf die Systeme diskutiert (siehe Schema 3.8 auf der nächsten Seite). Für beide Polymere gilt, dass aufgrund des höheren Einflusses der Entropie die Ringspaltungsreaktion gegenüber der Hinreaktion begünstigt wird, wodurch höhere Ringspezies nur noch in geringerem Maße gebildet werden (vgl. auch mit Abschnitt 3.4.1 auf Seite 56). Eine weitere, kinetische Erklärung wäre, dass mit steigender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den Ringen generell ansteigt, wobei die Geschwindigkeit der intramolekularen Separation gegenüber der intermolekularen Ringverschmelzung aufgrund einer schnelleren intramolekularen Diffusion der aktiven Zentren zueinander stärker zunimmt, so dass ebenfalls kleinere Ringe resultieren.

3. MT und PMT bei höheren Temperaturen.



Schema 3.8: Verhalten des Polymerisationssystems beider Monomere bei höheren Temperaturen. Die Polymere sind als Zusammensetzung von Kügelchen dargestellt, dabei ist eine PMT-Einheit als blaues Kügelchen, eine MT-Einheit als rotes Kügelchen und das Initiatorfragment als schwarzes Kästchen gezeichnet. Die Farben der Reaktionspfeile geben die Reaktionsgeschwindigkeit wieder (siehe Schema 3.6 auf Seite 74).

- a) Im Fall von RPPMT entstehen aufgrund der hohen Verschmelzungsgeschwindigkeit trotzdem Ringe mit einem Verschmelzungsgrad von bis zu drei. Die Zweier- und Dreieringe sind aufgrund der höheren Segmentbeweglichkeit zwar schwächer abgeschirmt, aufgrund der dominierenden Spaltungsreaktion reagieren sie aber bevorzugt intramolekular.
- b) Im Fall von RPMT ist die Verschmelzungsgeschwindigkeit wie zuvor geringer als die von RPPMT. Die Ringspaltung ist im Vergleich deutlich schneller. Dies verhindert die Bildung von Spezies mit höheren Verschmelzungsgraden als zwei, da die Ringspaltungsreaktion das System dominiert.

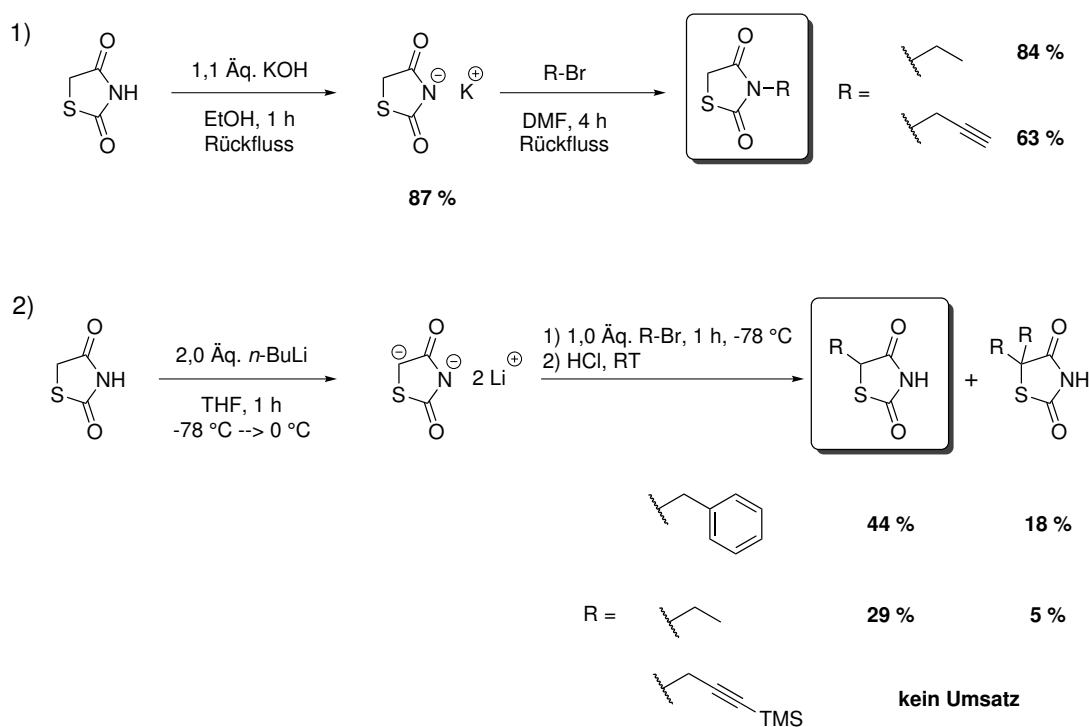
3.8 Polymerisation mit anderen Initiatoren

3.8.1 Synthese der Initiatoren

Neben dem bislang verwendeten Initiator TZD wurden im Hinblick auf eine mögliche Funktionalisierung weitere, auf demselben Pentazyklus basierende Initiatoren synthetisiert und ihre Polymerisationseigenschaften untersucht. Dabei boten sich zwei Strategien für die Syn-

these an: Erstens die Einführung einer funktionellen Gruppe an den Stickstoff der Thiourethangruppe in 3-Position mittels nucleophiler Substitution nach basischer Abstrahierung des Protons und zweitens Einführung einer funktionellen Gruppe am Kohlenstoff in 5-Position. Diese kann ebenfalls mittels nucleophiler Substitution nach Proton-Abstrahierung vorgenommen werden, allerdings ist dafür eine starke Base notwendig.

Im ersten Fall wurde mit Kaliumhydroxid als Base das Kaliumsalz des TZD in Ethanol unter Rückfluss dargestellt, welches anschließend einmal mit Bromethan und einmal mit Propargylbromid in DMF unter Rückfluss umgesetzt wurde (siehe Schema 3.9, 1). Das Edukt war in beiden Fällen nach vier Stunden vollständig umgesetzt und die Zielverbindungen 3-Ethyl-thiazolidin-2,4-dion (3-Ethyl-TZD) und 3-Propinyl-thiazolidin-2,4-dion (3-Propinyl-TZD) wurden nach säulenchromatographischer Reinigung in guter bis sehr guter Ausbeute erhalten. 3-Ethyl-TZD sollte als Referenz dienen, um den generellen Einfluss einer Alkylgruppe am Stickstoff zu untersuchen. 3-Propinyl-TZD hingegen wurde gezielt für eine mögliche spätere Verknüpfung des Polymers mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition synthetisiert.



Schema 3.9: Synthesestrategien für verschiedene Initiatoren auf TZD-Basis. 1) Substitution in 3-Position, 2) Substitution in 5-Position.

Für die Funktionalisierung in 5-Position wurde TZD mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium behandelt, um im ersten Schritt ein Dianion durch Abstrahierung der beiden aziden Protonen in 3- und 5-Position zu generieren. Im zweiten Schritt wurde dieses bei -78 °C mit einem Bromalkan versetzt, welches bei niedriger Temperatur selektiv die 5-Position besetzt (siehe Schema 3.9, 2). Dabei wurde neben dem gewünschten Produkt jeweils auch ein disubstitu-

iertes Nebenprodukt gefunden. Die Reaktionen mit Benzylbromid und Bromethan lieferten die Produkte 5-Ethyl-thiazolidin-2,4-dion (5-Ethyl-TZD) und 5-Benzyl-thiazolidin-2,4-dion (5-Benzyl-TZD) in mäßigen Ausbeuten. Die Reaktion mit Trimethylsilyl-geschütztem Propargylbromid konnte auch nach mehreren Versuchen nicht erfolgreich durchgeführt werden. In keinem der Fälle wurde eine Produktbildung in der Dünnschichtchromatographie und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet.

3.8.2 Polymerisationen mit PMT

Es wurde zunächst eine Polymerisationsreihe von PMT mit 3-Ethyl-TZD bei 60°C , einer Monomerkonzentration von $1,0\text{ mol L}^{-1}$ und einem molaren Monomer-zu-Initiator-zu-Katalysator-Verhältnis von 50:1:0,1, also nahezu den gleichen Bedingungen wie die Referenzpolymerisation (Reihe 1) angesetzt, welche aber keinen Umsatz nach 50 Stunden zeigte. Daraufhin wurden bei 80°C und ansonsten gleichen Bedingungen mit 3-Ethyl- und 3-Propinyl-TZD zwei weitere Polymerisationsreihen (Reihen 19 und 20, siehe Tab. A.6 auf Seite 248) durchgeführt.

In Abb. 3.23 auf der nächsten Seite sind die Umsatz-gegen-Zeit-Verläufe beider Polymerisationen abgebildet (links). Beide Polymerisationen verlaufen deutlich langsamer als mit TZD und erreichen nach 24 Stunden nur etwa 60 % Monomerumsatz. Die Entwicklung der Molmassenverteilungen von 3-Propinyl-TZD ist exemplarisch für die in 3-Position substituierten Initiatoren abgebildet (rechts), da beide Reihen eine ähnliche Entwicklung der Molmassenverteilungen zeigen. Sie verlief gänzlich anders als mit unfunktionalisiertem TZD. Die Kurven sind breit, weisen wachsende Dispersitäten auf, und erreichen deutlich höhere mittlere Molmassen mit Werten von bis zu $80\,000\text{ g mol}^{-1}$ nach 72 Stunden. Da schon nach vier Stunden Molmassen von $10\,000\text{ g mol}^{-1}$ bei einem Umsatz von nur 5 % Monomer vorlagen, liegt die Vermutung nahe, dass hier zu Beginn der Insertion verstärkt Ringverschmelzung stattfand. Dies wäre möglich, wenn die Ringverschmelzung ähnlich schnell wie die Monomerinsertion ablief, da zu Beginn der Reaktion aufgrund des geringen Monomerumsatzes Diffusionseffekte, die für ein Abbrechen dieser Reaktion verantwortlich sind, noch keine Rolle spielen. Um dies zu zeigen, wurde mit Hilfe des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Polymerisationsgrad der Probe nach der längsten Reaktionszeit von 24 Stunden (Probe 20f) ermittelt (Für Details zur Bestimmung desselben siehe Abschnitt 8.4.1 auf Seite 237). Der Polymerisationsgrad und somit die Anzahl der Monomereinheiten pro Initiatorgruppe lag bei 76, was einer Molmasse von $12\,800\text{ g mol}^{-1}$ entspricht. Somit sind bei der mittleren Molmasse des Polymers im Mittel sechs bis sieben Ringe miteinander verschmolzen.

Eine derart ausgeprägte Ringverschmelzung wurde bislang nur mit dem Initiator BZI beobachtet (siehe Abb. 3.2 auf Seite 52).^[58] Um die Fähigkeit des 3-Ethyl-TZD zur Ringverschmelzung zu testen, wurde es in einer Reaktionsmischung ohne Monomer verwendet. Als Vergleich wurde unmodifiziertes TZD ebenfalls ohne Monomer bei denselben Bedingungen ($c_{\text{Initiator}}=1,0\text{ mol L}^{-1}$, 10 mol-% TBAC) versucht, zur Reaktion zu bringen. Während im Fall von TZD auch nach 24 Stunden keine Veränderung im GP-Chromatogramm beobach-

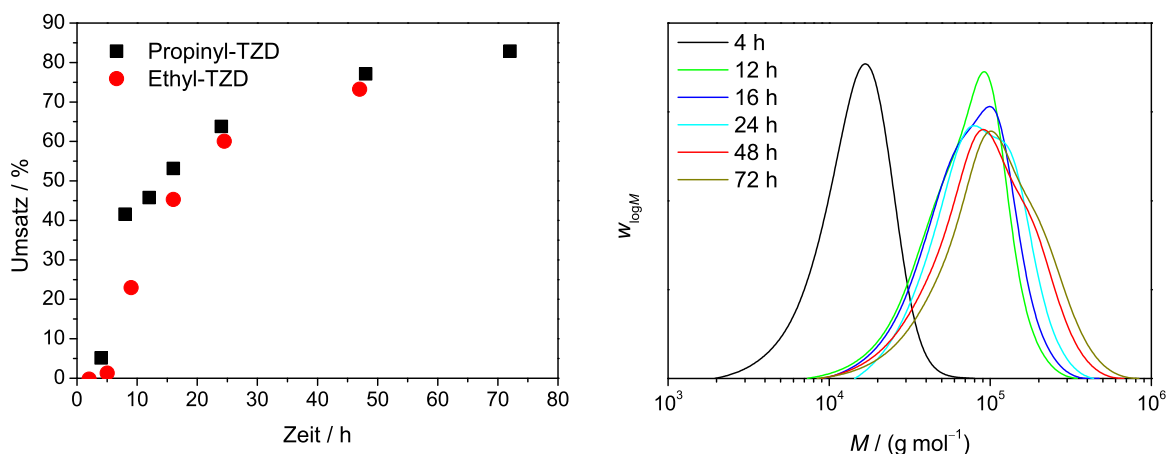


Abb. 3.23: Links: Umsatz-gegen-Zeit-Verlauf der Polymerisationen 19 und 20 von PMT mit 3-Ethyl- und 3-Propinyl-TZD. Rechts: Entwicklung der Molmassenverteilungen von Polymerisation 20.

tet werden konnte, wurde bei 3-Ethyl-TZD die Bildung eines geringen Anteils an oligomerem Material festgestellt (siehe Abb. 3.24).

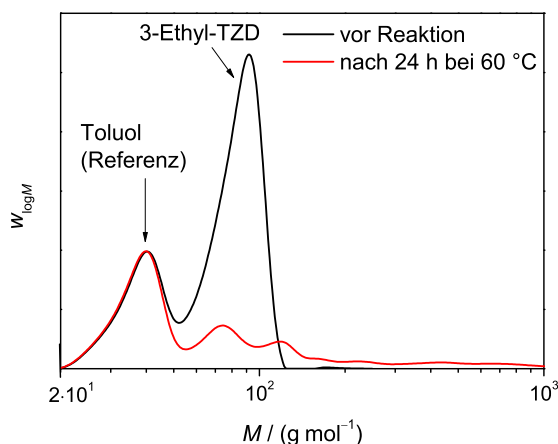


Abb. 3.24: GPC-Kurve von reinem 3-Ethyl-TZD (schwarz) und einer Reaktionsmischung von 3-Ethyl-TZD ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$ in NMP mit 10 mol-% TBAC) nach 24 Stunden Reaktion (rot). Die relativen Molmassen wurden mittels Polystyrolkalibrierung ermittelt und auf die niedermolekulare Referenzsubstanz Toluol eingestellt.

Im Falle der in 5-Position modifizierten Initiatoren 5-Ethyl-TZD und 5-Benzyl-TZD wurde keine derart ausgeprägte Ringverschmelzung festgestellt. Die Polymerisationen wurden bei 60°C und den oben genannten Referenzbedingungen durchgeführt (Polymerisationsreihen 21 und 22, siehe Tab. A.6 auf Seite 248), unter denen bereits in der Referenzpolymerisation mit TZD eine merkliche Ringverschmelzung auftrat. Hier wurden lediglich Einer- und Zweiringe gebildet. Höhere Ringspezies konnten in den Molmassenverteilungen nicht beobachtet werden (siehe Abb. 3.25 auf der nächsten Seite, links). Dies bedeutet, dass die Ringverschmelzung hier ähnlich wie bei der Polymerisation von MT mit TZD nur langsam

stattfind. Des Weiteren ist im Falle des 5-Ethyl-TZD die Insertionsgeschwindigkeit verlangsamt im Vergleich zur Polymerisation mit TZD, jedoch nicht so stark wie mit den in 3-Position substituierten Initiatoren, die bei 60 °C keine Reaktion eingingen. Hier waren erst nach 48 Stunden etwa 60 % des PMT umgesetzt (siehe Abb. 3.25, rechts). Mit 5-Benzyl-TZD wird die Insertion jedoch deutlich schneller und erreicht nach fünf Stunden über 90 % Umsatz. Diese erhöhte Insertionsgeschwindigkeit ist möglicherweise auf einen koordinativen Einfluss der Benzylgruppe zurückzuführen. Sie könnte durch eine Wechselwirkung mit der Phenoxygruppe des PMT – einem aktivierten Aromaten mit hoher Elektronendichte – der zu π - π -Wechselwirkungen imstande ist – das Monomer in räumliche Nähe zur reaktiven Gruppe bringen, so dass durch diese Vorkoordination der nucleophile Angriff des Thiirans erleichtert wird.

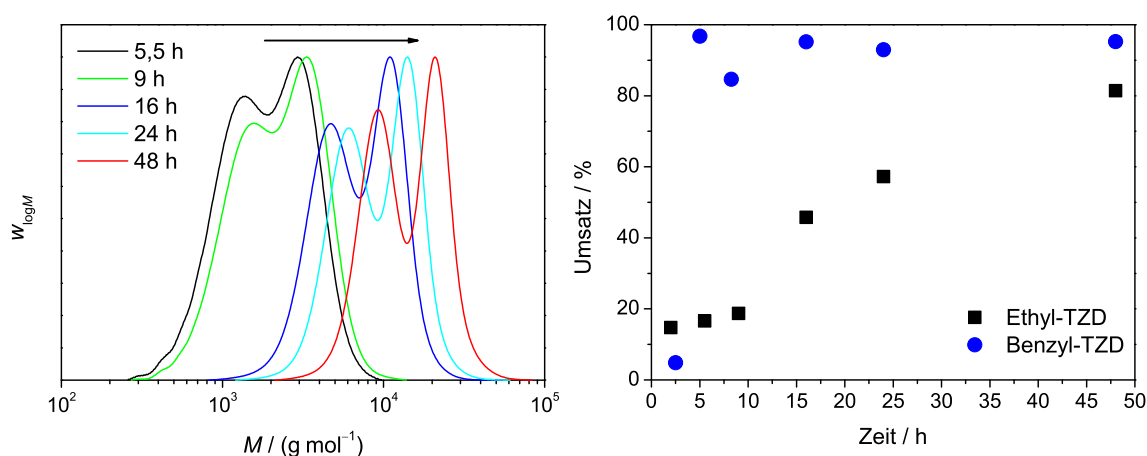


Abb. 3.25: Links: Entwicklung der Molmassenverteilungen von Polymerisation 21. Rechts: Umsatz-gegen-Zeit-Verlauf der Polymerisationen 21 und 22 von PMT mit 5-Ethyl- und 5-Benzyl-TZD.

3.8.3 Erklärung des Reaktionsverhaltens mit quantenchemischen Ansätzen

Es wurde versucht, ein schlüssiges Erklärungsmodell für die unterschiedlichen Verhaltensweisen der Initiatorarten zu finden. Ein simples Modell für die unterschiedliche Reaktivität gegenüber Monomeren und anderen Initiatorarten kann durch Betrachtung der Partialladungen der reaktiven Thiourethangruppe der verschiedenen Initiatoren gewonnen werden. Nach dem postulierten Mechanismus (siehe Schema ?? auf Seite 50) findet nach Aktivierung des Thiirans durch den Katalysator, der eine Polarisierung der $-\text{CH}_2-\text{S}$ -Bindung bewirkt ein nucleophiler Angriff des Thiiran-Schwefels an die Carbonylgruppe des Initiators statt. Nach den bekannten Regeln der Carbonylchemie wird die Reaktivität für einen solchen Angriff durch Verringerung der dortigen Ladungsdichte erhöht, da die Elektrophilie erhöht wird. Durch Abschätzen der Teilladungen am Carbonylkohlenstoff kann somit die Reaktivität für die verschiedenen Initiatoren abgeschätzt und mit den experimentellen Befunden verglichen werden. Zusätzlich konnte die Bindungspolarität über die Ladungsdifferenz zwi-

schen dem Schwefel- und dem Carbonylkohlenstoffatom abgeschätzt werden. Dazu wurden die Partiaalladungen mit Hilfe einfacher quantenchemischer *ab-initio*-Rechnungen bestimmt. Es wurde mit Hilfe der Hartree-Fock-Methode vorgegangen. Dazu wurde zunächst der HF6-311G++(d,p)-Basissatz¹⁰ verwendet, um die Strukturen der Initiatoren zu berechnen (siehe Abb. 3.26). Diese zeigen alle eine nahezu planare Ringstruktur. Anschließend wurden die Teilladungen nach *Mulliken* mit verschiedenen Basissätzen berechnet und die Ergebnisse verglichen, da bekannt ist, dass die errechneten Ladungen häufig stark vom verwendeten Basissatz abhängig sind. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.4 auf der nächsten Seite aufgeführt.

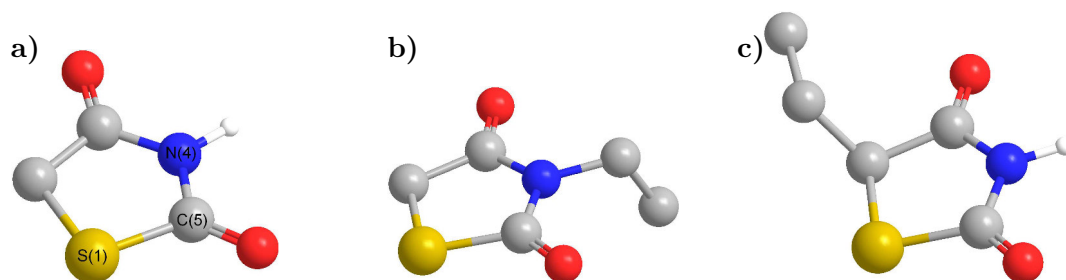


Abb. 3.26: Strukturen der Initiatoren TZD (a), 3-Ethyl-TZD (b) und 5-Ethyl-TZD (c), die mit dem Basissatz HF/6-311G++(d,p) berechnet wurden. Im Fall von TZD sind die drei Atome der Thiourethangruppe, deren Partiaalladungen für alle Initiatoren mit verschiedenen Basissätzen berechnet wurden (Details siehe Text), eingezeichnet.

Es fällt zunächst auf, dass die Berechnungen mit den einfacheren Basissätzen HF3-21G und HF6-31G ohne die Verwendung diffuser Orbitalfunktionen und Polarisationsfunktionen für jede der drei Strukturen annähernd die gleichen Partiaalladungen liefert, wobei mit dem umfangreicheren Basissatz HF6-31G etwas weniger starke Teilladungen berechnet wurden, die für die Schwefel- und Kohlenstoffatome bei knapp unter 0,5 liegen, für die Stickstoffatome bei etwa $-0,9$. Die Werte zeigen insgesamt eine stark aufgeteilte Ladungsverteilung. Bei Hinzunahme einer Polarisationsfunktion, die das Hybridisierungsverhalten der Orbitale besser beschreibt (HF6-31G(d,p)), sinkt die Ladungsdifferenz zwischen den negativen und positiven Teilladungen erneut, jedoch sind auch hier die Werte für alle drei Verbindungen nahezu gleich. Erst die Hinzunahme diffuser Orbitale, die die Ladungsdichteverteilungen besser beschreiben (HF6-31++G(d,p)), liefert auch verschieden große Partiaalladungen für die drei Verbindungen. Durch Verwendung einer weiteren Orbitalfunktion zur Beschreibung der Valenzschalen und einer genaueren Polarisationsfunktion (HF6-311++G(2d,2p)) ändern sich die Werte nochmals, wobei der generelle Trend der Werte – erhöhte negative Ladungen an N(4) und erhöhte positive Ladungen an C(5) bei TZD und 5-Ethyl-TZD im Vergleich zu den geringeren Ladungen an beiden Atomen bei 3-Ethyl-TZD – erhalten bleibt. Da der fünfte Basissatz die exakteste Beschreibung der quantenchemischen Parameter liefern sollte, werden die mit ihm berechneten Partiaalladungen im Weiteren diskutiert.

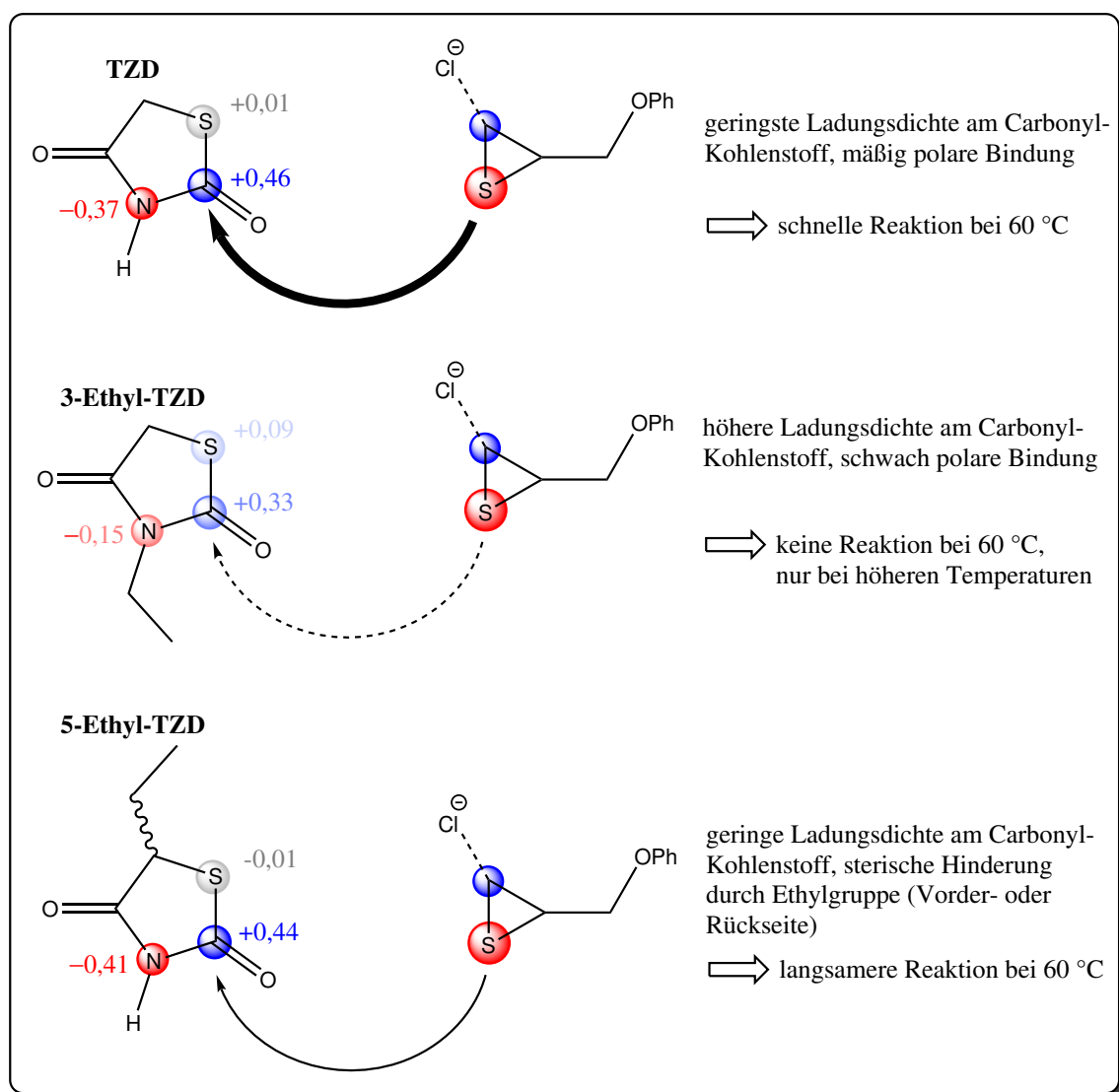
¹⁰Eine Erklärung und genaue Beschreibung der verwendeten Basissätze und der Methode der Partiaalladungsberechnung nach *Mulliken* sind im Anhang Kapitel B auf Seite 251 zu finden.

Tab. 3.4: Berechnungen der Partialladungen am S, C und N-Atom der Thiourethangruppe der drei Initiatoren TZD, 3-Ethyl-TZD und 5-Ethyl-TZD.

Basissatz	Atom (Nr.)	Partialladung / e		
		TZD	3-Ethyl-TZD	5-Ethyl-TZD
HF3-21G	S(1)	0,52	0,53	0,52
	C(5)	0,52	0,52	0,52
	N(4)	-0,98	-0,97	-0,98
HF6-31G	S(1)	0,46	0,47	0,46
	C(5)	0,43	0,43	0,43
	N(4)	-0,89	-0,88	-0,90
HF6-31G(d,p)	S(1)	0,22	0,22	0,22
	C(5)	0,56	0,58	0,57
	N(4)	-0,73	-0,73	-0,73
HF6-31++G(d,p)	S(1)	0,26	0,23	0,30
	C(5)	0,32	0,23	0,28
	N(4)	-0,52	-0,31	-0,53
HF6-311++G(2d,2p)	S(1)	0,01	0,09	-0,01
	C(5)	0,46	0,33	0,44
	N(4)	-0,37	-0,15	-0,41

Die Reaktivitäten der einzelnen Initiatoren sind nochmals in Schema 3.10 auf der nächsten Seite gezeigt. Im Fall des Carbonylkohlenstoffes variieren diese von 0,46 für TZD bis zu 0,33 für 3-Ethyl-TZD. 5-Ethyl-TZD, welches die strukturell gleiche Thiourethangruppe wie TZD zeigt, besitzt eine Partialladung von 0,44 am Carbonylkohlenstoff. Die gefundenen Werte entsprechen relativ gesehen durchaus den erwarteten Werten. So besitzt das unreaktive 3-Ethyl-TZD das am wenigsten positive Kohlenstoffatom, da die Ethylgruppe am Stickstoffatom für einen +I-Effekt sorgt, der die Elektronendichte erhöht. Außerdem kann eine bessere Ladungsverteilung stattfinden. Dadurch wird auch die negative Partialladung am Stickstoff im Vergleich zu den anderen Initiatoren ohne *N*-Ethylgruppe stark abgesenkt. Die reaktiveren Initiatoren TZD und 5-Ethyl-TZD besitzen annähernd dieselbe elektronische Struktur an der Thiourethangruppe, der weit entfernte Substituent in 5-Position hat kaum einen Einfluss auf die Partialladungen. Die nichtsdestotrotz geringere Reaktivität von 5-Ethyl-TZD hat also vermutlich keine elektronischen Gründe. Die Ethylgruppe könnte zu einer sterischen Hinderung führen, allerdings hätte sie nur auf den Angriff von einer Seite großen Einfluss, der Rückseitenangriff dürfte höchstens aufgrund der freien Drehbarkeit der Methylgruppe leicht beeinträchtigt sein.

Die Reaktion der Initiatoren untereinander kann mit diesem Schema jedoch nicht erklärt werden. In diesem Fall besitzt 3-Ethyl-TZD die höchste Reaktivität, da es in Abwesenheit von Monomer mit einem weiteren Initiatormolekül reagieren kann, wohingegen die anderen Initiatoren nur nach erfolgter Monomerinsertion miteinander reagieren. Eine Beschreibung



Schema 3.10: Postuliertes Reaktivitätsschema für die Initiatoren TZD, 3-Ethyl-TZD und 5-Ethyl-TZD. Die Zahlenwerte geben die berechneten Partiaalladungen (Basissatz: HF6-311++G(2d,2p)) wieder.

mit quantenchemischen Methoden dieses Systems wurde nicht weiter verfolgt, da einerseits der exakte Mechanismus nicht bekannt ist – insbesondere die Kenntnis über Koordination und der Einfluss des Katalysators auf die Partiaalladungen eines Initiator-moleküls wären hier notwendig – andererseits würden *ab initio*-Berechnungen an größeren Molekülen wie Oligomeren oder gar Polymeren exponentiell gestiegene Rechenzeit erfordern.

3.9 Massenspektrometrische Untersuchung der Polymere

Es wurden weiterhin massenspektrometrische Analysen ausgewählter Polymerproben durchgeführt, um zu zeigen, dass tatsächlich Ringpolymere entstanden sind und zu ermitteln, ob weitere polymere Spezies vorhanden sind. Dazu wurden niedermolekulare, TZD-initiierte RPPMT- und RPMT-Proben verwendet, die mittels *Electrospray Ionisation Mass Spectrometry* (ESI-MS) untersucht wurden. Die Massenspektren beider Polymere sind in Abb. 3.27 und 3.28 abgebildet.

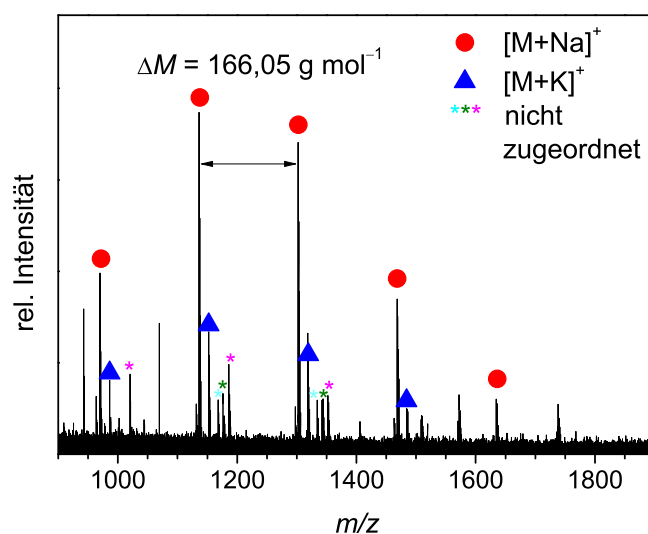


Abb. 3.27: ESI-Massenspektrum der Polymerprobe 5b ($\overline{M}_n = 1728 \text{ g mol}^{-1}$, $D = 1,22$) in THF/MeOH mit Natriumacetat. Die rot markierten Signale entsprechen Natriumaddukten, die blau markierten Kaliumaddukten. Die restlichen Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden, obwohl einige sich mit dem Masse-Ladungs-Verhältnis einer Monomereinheit wiederholen (cyan, grün und rosa).

Im Fall von RPPMT besitzen die Signale mit den größten Intensitäten einen charakteristischen Abstand von $\Delta M = 166,05 \text{ g mol}^{-1}$, der der Molmasse von PMT entspricht. Ihre Gesamtmasse entspricht den Natriumaddukten der erwarteten Ringpolymere im Bereich von $n = 5 - 9$. Ein weiterer Signalsatz entspricht den entsprechenden Kaliumaddukten. Desweiteren sind mehrere Signale in unregelmäßigem Abstand zu erkennen, die vermutlich keiner PMT-enthaltenden polymeren Spezies entsprechen. Lediglich im Bereich zwischen $m/z = 1100$ und 1400 sind drei weitere, sich einmal mit dem Monomerabstand wiederholende Signale, vorhanden. Sie konnten allerdings keiner zyklischen Spezies zugeordnet werden. Zudem sind keine weiteren Wiederholungen im Spektrum feststellbar.

RPMT zeigt ein ähnliches Massenspektrum (siehe Abb. 3.28 auf der nächsten Seite). Die Monomerabstände besitzen auch hier den erwarteten Wert von $\Delta M = 74,02$. Auch die Gesamtmasse entspricht der des jeweiligen Natriumaddukts der Polymerspezies *Ring-polyMT* mit $n = 6 - 20$. Es sind neben den Hauptsignalen einige kleinere Signale zu erkennen, die ebenfalls keiner weiteren zyklischen Spezies entsprechen.

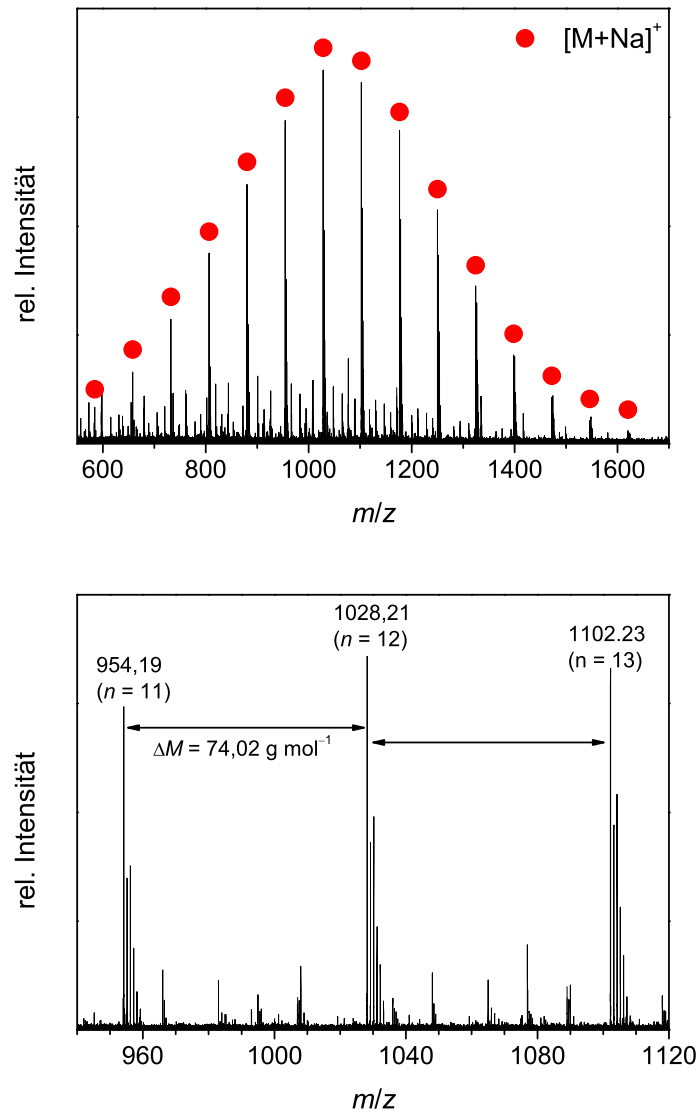
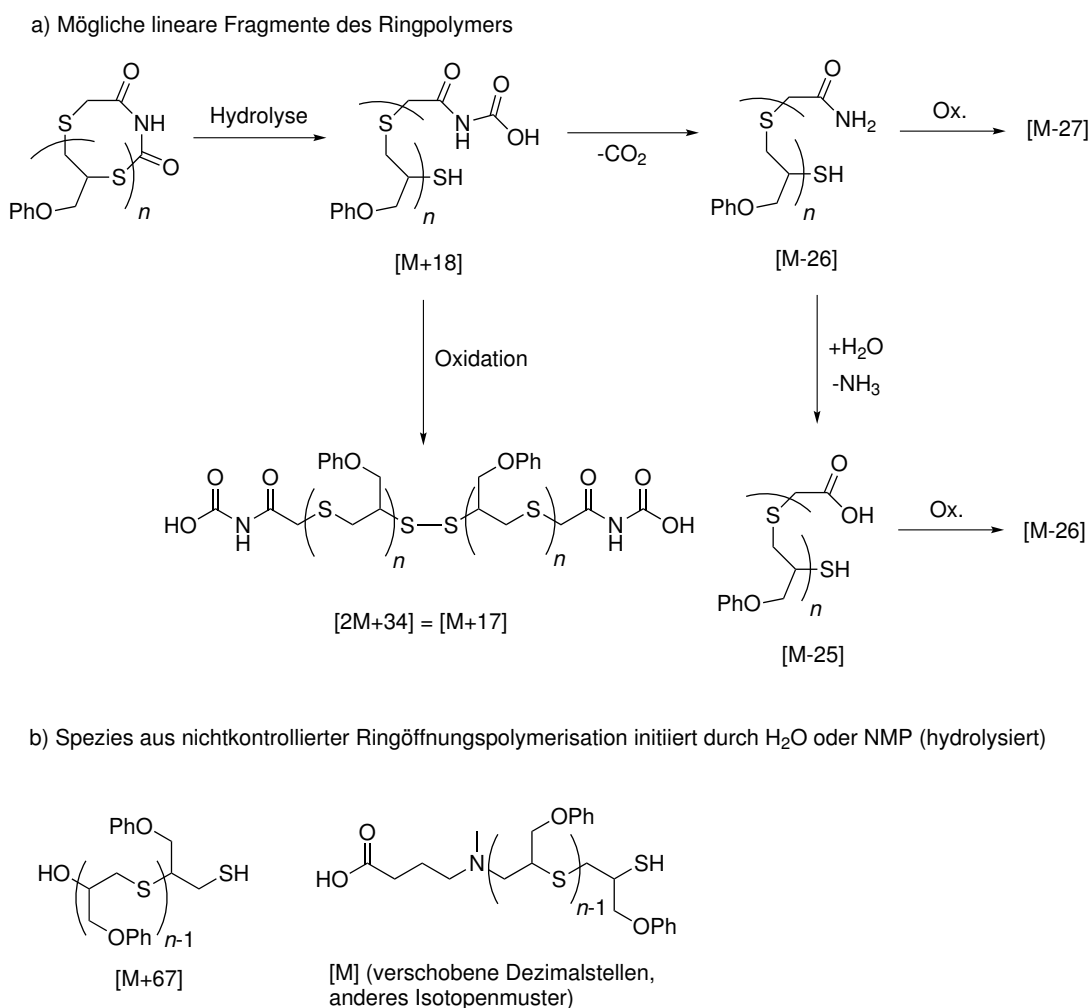


Abb. 3.28: Oben: ESI-Massenspektren einer niedermolekularen RPMT-Polymerprobe ($\overline{M}_n = 1140 \text{ g mol}^{-1}$, $D = 1,26$) in THF/MeOH mit Natrium-/Kaliumacetat. Die rot markierten Signale entsprechen den Natriumaddukten. Unten: Vergrößerter Ausschnitt aus dem Spektrum. Es sind deutlich die Abstände zwischen den Monomereinheiten zu erkennen. Die restlichen Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.



Schema 3.11: Oben: Mögliche lineare Spezies, die während der Polymerisation oder der Ionisation im ESI-MS aus dem Ringpolymer entstehen könnten. Unten: Lineare Polymere, die durch nichtkontrollierte thermische Initiierung von PMT entstehen könnten.

Um zu untersuchen, ob lineare Polymerspezies entstanden sind, wurden mögliche Fragmentierungsschritte, die während der Polymerisation oder während des Ionisationsvorgangs im Massenspektrometer abgelaufen sein könnten, mit den gefundenen Signalen aus den Massenspektren verglichen. In Schema 3.11 sind einige Fragmentierungsschritte des Ringpolymers mit ihren zugehörigen Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen relativ zur Ringspezies dargestellt (a). Auch die Möglichkeit einer thermischen Initiierung mit dem Lösungsmittel NMP oder enthaltenem Wasser wurden berücksichtigt (b). Keine der vermuteten Spezies konnte in beiden Massenspektren nachgewiesen werden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass keine linearen Fragmente vorliegen. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass die Ringexpansionspolymerisationen selektiv abliefen und ausschließlich Ringpolymer bildeten. Es konnten allerdings in beiden Fällen auch keine mehrfach verschmolzenen Ringe nachgewiesen werden.

3.10 Struktur und Topologie der Ringpolymere

Neben den Untersuchungen des Polymerisationssystems wurde auch versucht, die Polymere selbst und ihre Anordnung auf einer Oberfläche zu visualisieren. Dazu wurden ausgewählte Polymerproben mit Hilfe der *Atomic Force Microscopy* (AFM) untersucht. Mit Hilfe dieser Technik ist es möglich, Strukturen im Nanometerbereich und unter geeigneten Bedingungen sogar atomare Strukturen aufzulösen. Letzteres ist jedoch nur bei harten, zumeist anorganischen Proben, beispielsweise Kristallstrukturen, möglich. Zudem muss in der Regel bei niedrigen Temperaturen gearbeitet werden, um die Eigenbewegung der Atome bzw. Moleküle zu minimieren. Weichere Proben, die aus organischen Molekülen bestehen, sind aufgrund ihres meist amorphen Charakters und der Eigenbewegung, die auch bei niedrigen Temperaturen noch signifikant stattfindet, nur in schlechterer Auflösung zu untersuchen. Dennoch lassen sich auch einzelne Moleküle – in der Regel Verbindungen mit starrem, aromatischem Gerüst – mit speziellen Untersuchungsmethoden sichtbar machen.^[176,177] Polymerketten lassen sich aufgrund ihrer Größe unter geeigneten Bedingungen ebenfalls visualisieren.^[178–183]

Es wurden zunächst stark verdünnte Polymerlösungen (40 und $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ aus *Ring-PolyPMT*) in verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt und mittels *Spin-Coating* auf ein Glimmersubstrat aufgebracht. Glimmer wurde verwendet, da sich dieses Aluminosilikat durch eine Schichtstruktur auszeichnet, die nach Spaltung eine ebene Oberfläche ausbildet und nur eine Rauigkeit von $0,06 \pm 0,01 \text{ nm}$ aufweist.^[184]

Die erste Probe wurde aus einer Chloroformlösung mit 40 mg L^{-1} Polymer vorbereitet. Die Untersuchung mit dem AF-Mikroskop zeigte, dass sich hauptsächlich große Konglomerate aus Polymer mit Durchmessern von bis zu 300 nm gebildet haben. Dazwischen sind wenige kleinere Ansammlungen zu erkennen (siehe Abb. 3.29a). Bei Verwendung einer Toluollösung in der gleichen Konzentration, bildeten sich interessanterweise wurmartige Strukturen aus (Abb. 3.29b). Dieses Phänomen ist von zyklischen Blockcopolymeren^[185] bekannt, und zeigt das Vorhandensein einer Überstruktur, die bei der Mizellenbildung auftreten kann. Da hier nur Homopolymere vorhanden waren, kommt diese Möglichkeit nicht infrage. Möglicherweise kommt es hier aber zu einem anderen Phänomen, bei dem Schichten gebildet werden. So könnte eine Schichtstruktur durch Wechselwirkung der planaren Phenoxygruppen in den Seitenketten des Polymers mit Toluol oder anderen Phenoxygruppen durch π - π -Wechselwirkung entstehen, so dass es hier ebenfalls zu einer wurmartigen Struktur kommt. Der Querschnitt dieser Strukturen liegt mit 30 bis 40 nm Breite und 2 bis $2,5 \text{ nm}$ Höhe durchaus im Bereich der Ausmaße einzelner Ringpolymere. Ein möglicher Aufbau dieser Strukturen ist in Abb. 3.30 auf Seite 91 schematisch dargestellt.

Eine Verringerung der Konzentration auf $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ führte zur Abscheidung unregelmäßiger Strukturen die aufgrund ihrer Größe und Höhe vermutlich nur aus einigen wenigen Polymeren bestanden (Abb. 3.29c). Die Ringstruktur einzelner Polymere konnte so jedoch nicht eindeutig gezeigt werden. Eine weitere Probe wurde durch Tempern in einer Toluolatmosphäre für zwei Tage bei 75°C behandelt (Abb. 3.29d). Dort sind neben größeren und höheren Partikeln hauptsächlich kleine unregelmäßig bis rund geformte Strukturen zu

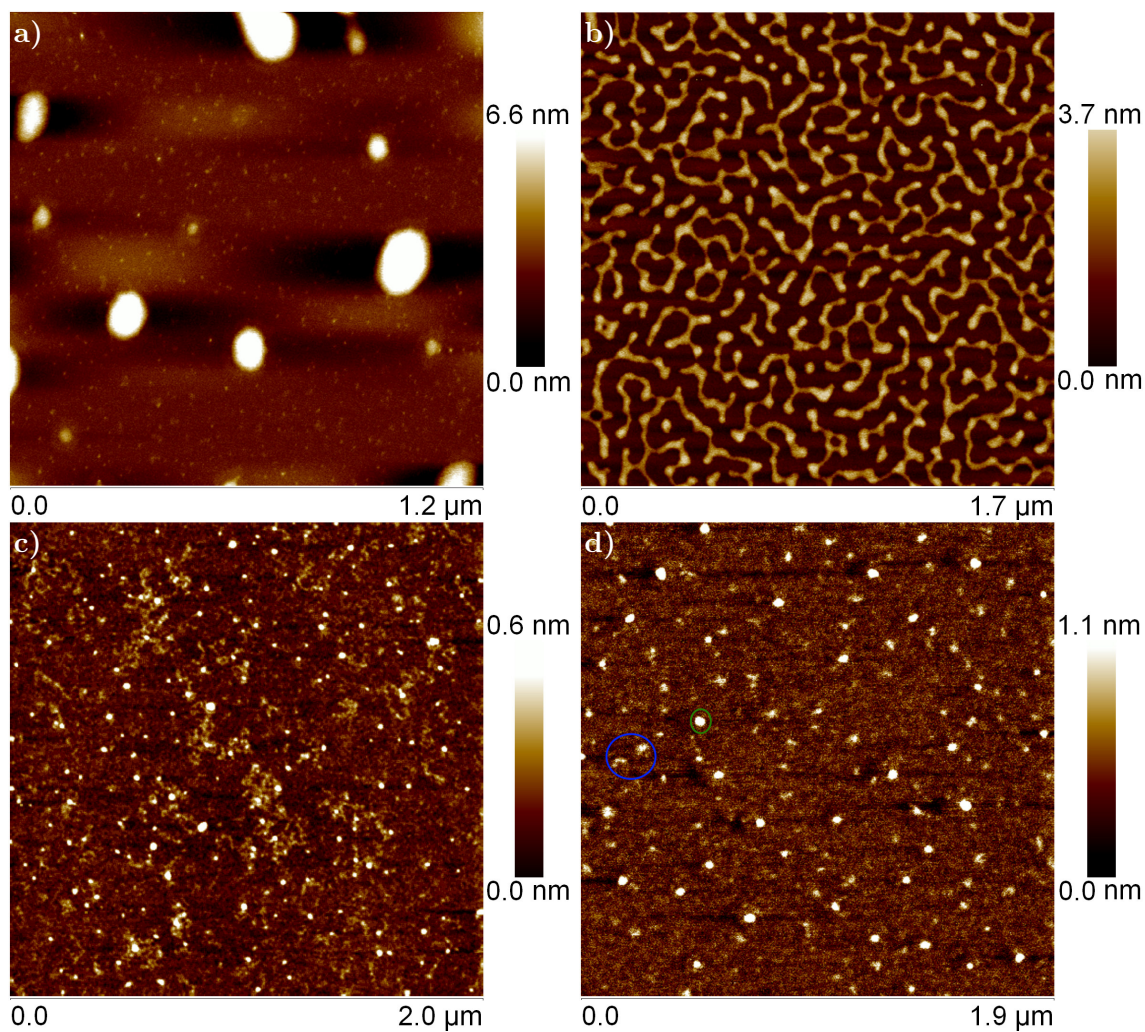


Abb. 3.29: AFM-Aufnahmen von *Ring*-PolyPMT auf Glimmer. Gezeigt ist der Höhenkanal. a) Aus Chloroform (40 mg L^{-1}), b) aus Toluol (40 mg L^{-1}), c) aus Toluol ($1,1 \text{ mg L}^{-1}$) und d) aus Toluol nach Tempern bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ für zwei Tage ($1,1 \text{ mg L}^{-1}$). In Bild d) sind die größeren Partikel (grün), die vermutlich aus mehreren verknäulten Polymeren bestehen, und die kleineren Partikel (blau), die vermutlich aus einzelnen Polymeren bestehen, markiert. Auflösung jew. 512×512 Pixel.

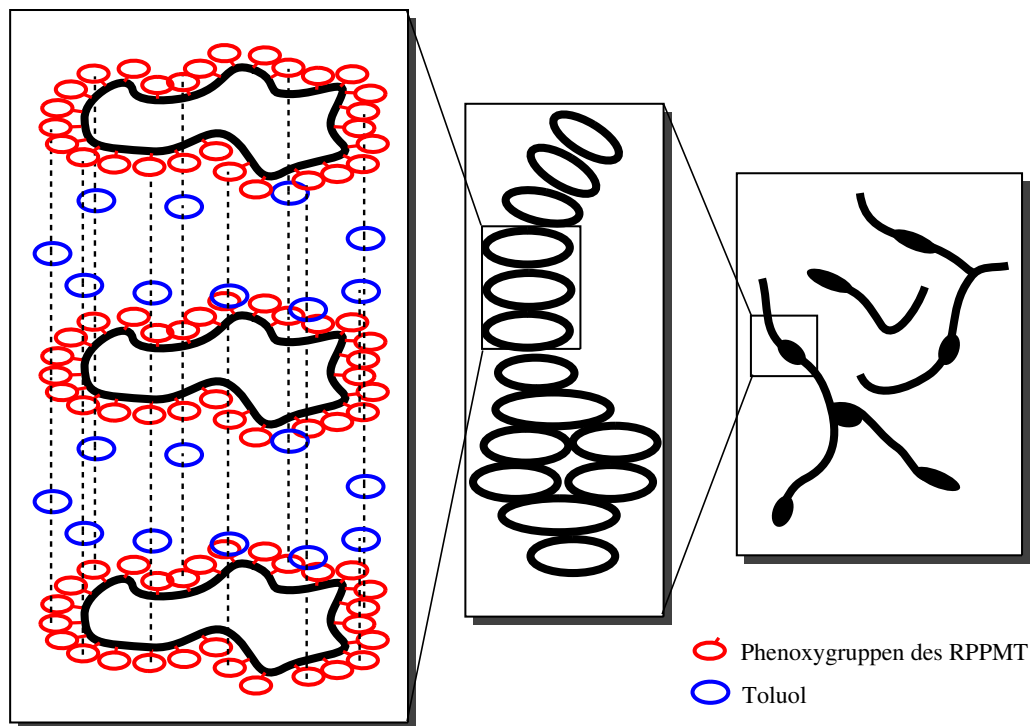


Abb. 3.30: Möglicher Aufbau der wurmartigen Strukturen aus Abbildung 3.29b.

erkennen. Da die zyklische Topologie tendenziell zu einer verkleinerten, runden Struktur führt, wohingegen offene Ketten auch zu länglichen Strukturen führen können, sind die beobachteten zumindest im Einklang mit den erwarteten Strukturen. Anhand einer Partikelanalyse wurde ihr mittlerer Durchmesser \bar{d}_{AFM} und ihre mittlere Höhe \bar{h}_{AFM} bestimmt. Der maximale Ringdurchmesser eines solchen Polymerrings

$$d_{\text{max}} = \frac{l_{\text{Mono}} \cdot \bar{P}_n \cdot \bar{R}_n}{\pi} \quad (3.6)$$

mit dem Polymerisationsgrad \bar{P}_n , dem mittleren beobachteten Ringverschmelzungsgrad \bar{R}_n und der Kettenlänge eines Monomers

$$l_{\text{Mono}} = [2d(\text{S-C}) + d(\text{C-C})] \cdot \sin \left[\frac{\theta(\text{S-C-C})}{2} \right] \quad (3.7)$$

wurde benutzt, um die maximal mögliche Größe einzelner Polymerringe abzuschätzen und mit der mittels AFM bestimmten zu vergleichen.¹¹ Dabei ist zu beachten, dass der tatsächliche Durchmesser aufgrund der statistischen Verknäulung der Ringe geringer sein dürfte. Dagegen führen die Brown'sche Molekularbewegung und die Breite der Messspitze zu einer scheinbaren Verbreiterung der Struktur, so dass sich die Effekte zum Teil aufheben sollten. Tatsächlich sind berechneter und beobachteter Wert ähnlich (siehe Tab. 3.5 auf

¹¹Die Atomabstände^[186] betragen $d(\text{C-C}) = 154 \text{ pm}$ und $d(\text{S-C}) = 181 \text{ pm}$. Für den S-C-C-Bindungswinkel wurde näherungsweise der Tetraederwinkel von $\theta = 109,5^\circ$ verwendet.

der nächsten Seite), auch die deutlich exakter bestimmbare Höhe der Partikel passt mit $h_{\text{AFM}} = 0,54 \pm 0,14$ nm zu den Abmessungen einer einzelnen Polymerkette. Allerdings sind die Polymere zu klein und ihre Hauptkette erscheint zu verbreitert, um die Ringstruktur zu erkennen. Dies ist schematisch anhand zweier Proben mit starker und geringer Verknäulung in Abb. 3.31 dargestellt. Dort ist neben den tatsächlichen Polymerringen (rot) auch die von der Cantileverspitze wahrgenommene Oberfläche (hellblau) dargestellt.

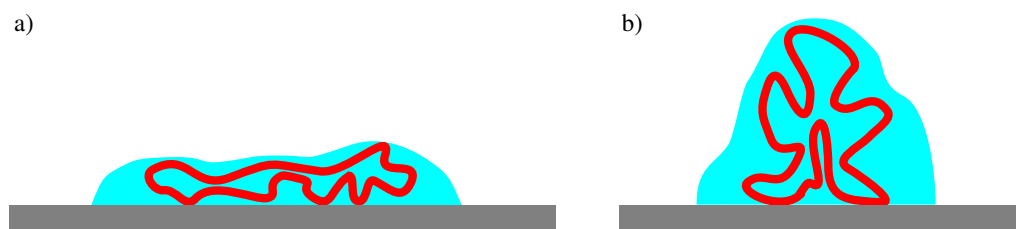


Abb. 3.31: Schematische, zweidimensionale Darstellung zweier Polymerknäuel (rot) auf einer glatten Oberfläche. Im ersten Fall (a) ist das Polymer wenig verknäult und liegt recht flach auf der Oberfläche auf, im zweiten Fall (b) ist es dagegen stark verknäult und bildet so einen höheren Partikel. Die hellblaue Umrandung gibt die wahrgenommene Oberfläche durch die Cantileverspitze wieder, die aufgrund des Spitzenradius und der Brown'schen Molekularbewegung verbreitert erscheint.

Tab. 3.5: Vergleich der berechneten, maximalen und der mittels AFM gefundenen, mittleren Ringgrößen verschiedener PMT-basierter Polymerproben.

Polymerprobe	\bar{R}_n	$d_{\text{max}} / \text{nm}$	$\bar{d}_{\text{AFM}} / \text{nm}$	$\bar{h}_{\text{AFM}} / \text{nm}$
Ring-PolyPMT (kleine Ringe)	4 ^a	26,8	$22,5 \pm 8,2$	$0,54 \pm 0,14$
Ring-PolyPMT (große Ringe)	7	67,7	$28,1 \pm 7,7$	$0,85 \pm 0,35$
nach zwei Tagen Tempern in Toluol	7	67,7	$19,4 \pm 5,4$	$2,3 \pm 0,6$

^aHier wurde statt \bar{R}_n der häufigste Ringverschmelzungsgrad verwendet.

Aus diesem Grund wurde für weitere Messungen Ringpolymer verwendet, das mit dem Initiator 3-Ethyl-TZD polymerisiert wurde und deutlich größere Molmassen und somit Ringgrößen von $\bar{R}_n = 7$ erreichte (Probe 19f, vgl. Abschnitt 3.8 auf Seite 78). Dieses wurde wie die vorherigen Proben aus einer stark verdünnten Toluollösung per *spin-coating* auf Glimmer aufgebracht. Die Probe wurden einmal unbehandelt und einmal nach einem Tag unter Toluolatmosphäre untersucht. In beiden Fällen wurden ausschließlich runde Partikel erhalten, von denen die größeren nach Betrachtung des Durchmessers und der Höhe vermutlich aus mehreren Polymerknäueln bestehen (siehe Abb. 3.32 auf der nächsten Seite). Die kleineren Partikel hingegen repräsentieren vermutlich nur jeweils einen Polymerring. Im Fall der unbehandelten Probe sind diese breiter und flacher als die Partikel der lösungsmittelgetemperten Probe. Eine Analyse aller Partikel mit einer geringeren Höhe als 1,5 nm (a) bzw. 2,5 nm (b) zeigt, dass die mittleren Durchmesser mit 28,1 nm und 19,4 nm we-

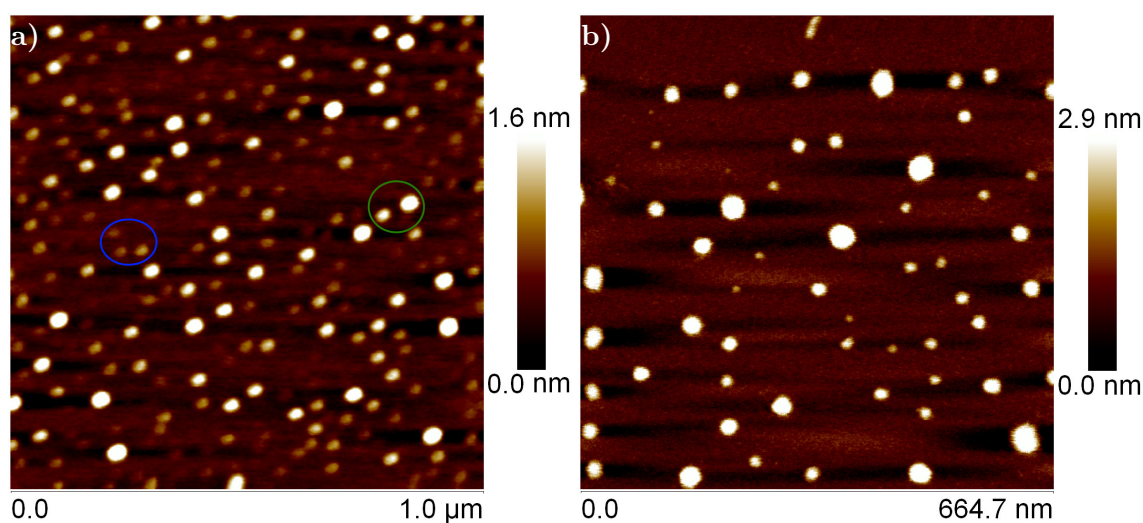


Abb. 3.32: AFM-Aufnahmen der *Ring*-Poly(PMT)-Probe 19f auf Glimmer. a) aus Toluol (22 mg L^{-1}) ohne Lösungsmitteltemp. b) aus Toluol ($7,8 \text{ mg L}^{-1}$) nach 20 h in Toluolatmosphäre. Markiert sind einige größere Polymeransammlungen (grün) und einzelne, verknäulte Polymere (blau). Auflösung jew. 1024×1024 Pixel.

sentlich geringer als der maximal mögliche sind (siehe Tab. 3.5 auf der vorherigen Seite). Die Verknäulung ist also deutlich ausgeprägter. Die mittlere Höhe in (a) hingegen liegt mit $0,85 \text{ nm}$ nicht wesentlich über der der kleinen *Ring*-PolyPMT-Probe. Auch hier ist trotz größerer Polymerringe die Ringstruktur aufgrund der Verknäulung nicht erkennbar. In (b) ist die mittlere Höhe mit $2,3 \text{ nm}$ deutlich größer, es scheint hier durch das Tempnen anders als vermutet zu einer noch stärkeren Verknäulung statt einer Aufweitung der Polymere gekommen zu sein.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die Ringstruktur der Polymere nicht ausreichend aufgelöst werden konnte. Neben der starken Tendenz der Polymere zur Verknäulung ist dafür sicher auch die ringförmige Topologie mitverantwortlich, die den Polymerringen nicht die konformistische Freiheit einräumt, die sie bei Vorhandensein frei beweglicher Endgruppen hätten. Somit konnte die zyklische Struktur mit dieser Methode zumindest indirekt nachgewiesen werden.

3.11 Schlussfolgerungen

Die TBAC-katalysierte Ringexpansionspolymerisation von Thiirane besitzt einen lebenden Charakter und eignet sich auf vielfältige Weise dazu, Ringpolymere aus verschiedensten Monomeren zu synthetisieren. Im Fall der Monomere MT, TBMT und MPMT verläuft die Monomerinsertion eher langsam in einem Zeitrahmen von 24 bis 48 Stunden, wohingegen die Polymerisation von PMT in Anwesenheit des Initiators TZD in nur wenigen Stunden vollständig abläuft. Bei Vorliegen anderer Initiatoren verläuft sie aber ebenfalls langsamer, was maßgeblich von der Ladungsdichte an der Carbonylgruppe der Thiourethanfunktion und eventuell von sterischen Einflüssen am Initiator abhängt.

Neben der Insertionsreaktion zeigen alle Polymerisationen eine mehr oder minder ausgeprägte Ringverschmelzung, deren Grad bei allen Monomeren außer PMT zwei nicht übersteigt. Bei der PMT-Polymerisation liegt dieser meist deutlich höher und hängt maßgeblich von der Konzentration, der Temperatur und dem molaren Monomer-zu-Initiator-Verhältnis ab. Generell gilt, dass bei höherer Konzentration ($\geq 3,0 \text{ mol L}^{-1}$), Temperatur ($\geq 80^\circ \text{C}$) oder höherem molaren Monomer-zu-Initiator-Verhältnis von bis zu 200:1 geringe Ringverschmelzungsgrade von eins bis zwei erreicht werden, wohingegen bei niedriger Temperatur (60°C), niedriger Konzentration ($0,87 - 2,0 \text{ g mol}^{-1}$) oder einem geringen Monomer-zu-Initiator-Verhältnis von 50:1 mittlere Verschmelzungsgrade von etwa zwei bis vier beobachtet werden.

Bei Polymerisation mit Initiatoren, die einen Substituenten in 5-Position besitzen, wird auch mit PMT nur noch die Bildung von Einer- und Zweieringen beobachtet, vermutlich weil die Ringverschmelzung durch eine sterische Hinderung langsamer verläuft. Initiatoren mit einem Substituenten am Thiourethanstickstoff hingegen liefern bei Polymerisation mit PMT Polymere mit einem mittleren Verschmelzungsgrad der bei etwa sieben liegt und zeigen sogar eine Ringverschmelzung in Abwesenheit von Monomer. Hier scheint die Verschmelzungsgeschwindigkeit ähnlich wie beim Thioester BZI stark erhöht zu sein, wobei die genauen Gründe dafür nicht geklärt werden konnten.

Aus den massenspektrometrischen Untersuchungen von RPPMT und RPMT konnte eindeutig gezeigt werden, dass es sich bei den gebildeten Polymeren um zyklische Verbindungen handelt. Die zyklischen Strukturen ausgewählter RPPMT-Polymere auf Oberflächen konnten in der AFM aufgrund einer starken Verknäulung der Ringe nicht eindeutig sichtbar gemacht werden. Es zeigte sich unter geeigneten Bedingungen jedoch eine interessante, wurmartige Überstruktur, die denen zyklischer Blockcopolymere ähnelt.

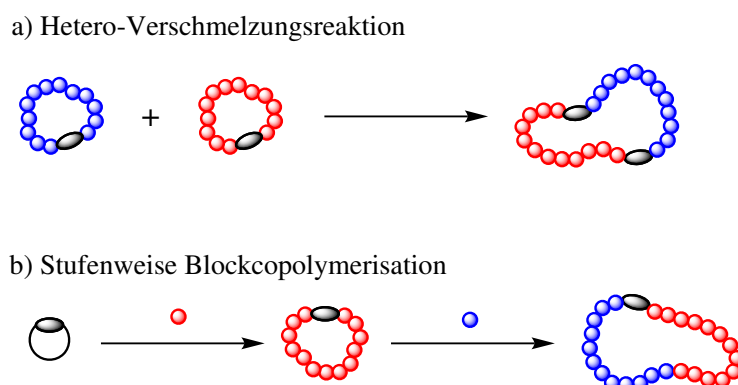
4 Zyklische Blockcopolymerisation

4.1 Überblick

In diesem Kapitel wird die Untersuchung der Ringexpansionspolymerisation von Thiiranen zur Bildung zyklischer Blockcopolymere und deren Eigenschaften behandelt. Diese sollten nach dem Prinzip der Ringexpansionspolymerisation synthetisiert werden, wie die im vorherigen Kapitel behandelten zyklischen Homopolymere. Das Interesse an der Synthese von ringförmigen Blockcopolymeren liegt in ihrem modularen Aufbau. Dieser soll letztlich dazu verwendet werden, ein speziell funktionalisiertes Monomer mit der Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken Blockweise in Ringpolymere zu inkorporieren, um die im zweiten Teil der Arbeit vorgestellte Synthese eines biomimetischen Polymers zu ermöglichen (Details dazu in Kapitel 5 auf Seite 115).

In diesem Kapitel wird zunächst die grundlegende Möglichkeit einer Synthese von Diblockcopolymeren anhand von Vorversuchen mit den bisher verwendeten Monomeren untersucht und diskutiert. Dazu wurden zwei grundverschiedene Ansätze gewählt:

- a) **Hetero-Verschmelzungsreaktion:** Der erste Ansatz basiert auf der Fähigkeit der Ringe zu Verschmelzungsreaktionen. Dazu wurden zyklische Homopolymere aus zwei verschiedenen Monomeren miteinander zur Reaktion gebracht. Hier ist zwischen jedem Block eine reaktive Thiourethangruppe aus dem Initiator vorhanden (siehe Schema 4.1, oben, Details in Abschnitt 4.2 auf der nächsten Seite).
- b) **Stufenweise Blockcopolymerisation:** Der zweite Ansatz macht sich den lebenden Charakter der Ringexpansionspolymerisation zunutze. Es wurden stufenweise zwei verschiedene Monomere nacheinander einpolymerisiert. Hier liegt nur eine Thiourethangruppe pro Diblock-Ring vor, aufgrund der Verschmelzungsreaktion kann es jedoch auch zu hier zu mehr als zwei Blöcken und einer Thiourethangruppe in den Ringpolymeren kommen (siehe Schema 4.1, unten, Details in Abschnitt 4.3 auf Seite 101).



Schema 4.1: Strategien zur Synthese zyklischer Blockcopolymerer, die in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden: a) Hetero-Verschmelzungsreaktion (siehe Abschnitt 4.2) und b) Stufenweise Blockcopolymerisation (siehe Abschnitt 4.3 auf Seite 101). Die schwarzen Ovale stellen die reaktiven Thiourethangruppen des Polymers dar.

4.2 Bildung zyklischer Blockcopolymerer durch Hetero-Verschmelzungsreaktion

Die Fähigkeit der Ringpolymere untereinander zu verschmelzen und größere Ringspezies zu bilden, wurde im vorherigen Kapitel in Abschnitt 3.7 auf Seite 68 bereits ausführlich diskutiert. In der Literatur wird diese Methode ebenfalls zur Verschmelzung zyklischer Poly-Phtalaldehyde^[85] erwähnt (siehe Abschnitt 2.3.2 auf Seite 23). Aufgrund dieser Fähigkeit liegt es nahe, diese Verschmelzungsreaktion zur Kombination verschiedener Homopolymere zu verwenden. Dazu wurden Polymere aus den Monomeren PMT und MT verwendet. Diese wiesen bereits einen gewissen Grad der Ringverschmelzung auf (für Details zur Ringverschmelzung, siehe Abschnitt 3.7 auf Seite 68), im Fall von *Ring*-PolyPMT Einer- und Zweieringe, im Fall von *Ring*-PolyPMT größtenteils Dreier- und Viererringe, im Folgenden als RPMT_m und RPPMT_m bezeichnet, wobei m den Verschmelzungsgrad angibt. Sie wurden bei einer Konzentration von jeweils $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ bezüglich der Initiatorgruppen in NMP gelöst und nach Zugabe von 10 mol-% des Katalysators TBAC analog zu den Homopolymerisationen aus Kapitel 3 polymerisiert. Es wurden zunächst die Molmassenverteilungen Homopolymere mit Zuordnung der Ringspezies, und die Verteilung der Reaktionsmischung dargestellt (siehe Abb. 4.1, oben) und anschließend die Entwicklung der Molmassenverteilungen mit der Reaktionszeit verfolgt (dieselbe Abb., unten). Aufgrund der gleichbleibenden Polymermenge wurde auf die Fläche unterhalb der Kurven normiert, um eine Zunahme oder Abnahme einzelner Signale in der Verteilung identifizieren zu können. Zusätzlich zum RI-Signal wurde das UV-Signal bei 279 nm verfolgt, um selektiv die *Ring*-Poly(PMT) enthaltenden Spezies zu verfolgen (siehe Abb. 3.5 auf Seite 55). Alle Molmassenverteilungen wurden mit den Mark-Houwink-Koeffizienten von RPPMT kalibriert (siehe Tab. 8.3 auf Seite 216).

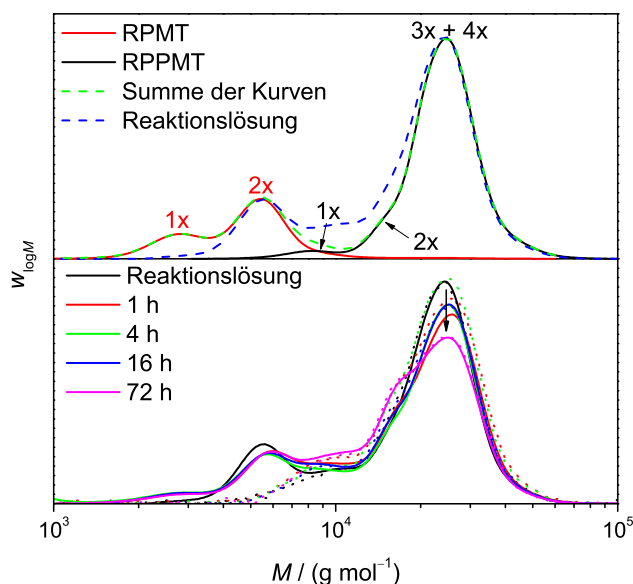


Abb. 4.1: Oben: Molmassenverteilungen von reinem RPPMT und RPMT mit Zuordnung der Ringspezies mit verschiedenem Verschmelzungsgrad, der Summe beider Verteilungen und der Reaktionsmischung. Unten: Verlauf der Molmassenverteilungen der Hetero-Verschmelzungsreaktion bei 60 °C (weitere Bedingungen siehe Text). Die gestrichelten Kurven entsprechen den UV-Signalen der jeweiligen Molmassenverteilung.

Im Fall von RPMT lag eine bimodale Molmassenverteilung vor, die sich aus Einer- und Zweirringen zusammensetzt, im Fall von RPPMT waren bis zu vier Ringe miteinander verschmolzen, wie aus der Molmassenverteilung hervorgeht.¹ Ein Vergleich der Summe der Kurven beider Homopolymere (grün gestrichelt) und der Reaktionsmischung (blau gestrichelt) zeigt schon Abweichungen voneinander: Das erste Maximum bei ca. 2 800 g mol⁻¹ ist in der Mischung kaum noch vorhanden, außerdem ist im Bereich zwischen den Kurven bei ca. 10 000 g mol⁻¹ in der Reaktionsmischung ein weiteres Maximum zu erkennen. Da die Analytikprobe nach dem Entgasen der Mischung entnommen wurde fand hier möglicherweise schon eine Reaktion statt. Erhitzen auf 60 °C führte jedoch nur zu geringen, weiteren Änderungen nach 16 Stunden, lediglich nach 72 Stunden fand eine merkliche Abnahme und Verschiebung des Maximums bei 24 000 g mol⁻¹ zu höheren Molmassen und die Zunahme des Maximums bei 10 200 g mol⁻¹ und einer Schulter bei 17 000 g mol⁻¹ statt.

Der Versuch wurde bei 80 und 100 °C wiederholt, bei diesen Temperaturen fand eine deutlich schnellere und ausgeprägtere Änderung der Maxima und Schultern in den Molmassenverteilungen statt. Im Folgenden wird nur auf die Ergebnisse der Experiments bei 80 °C eingegangen (siehe Abb. 4.2 auf der nächsten Seite), da der Verlauf bei 100 °C ähnlich war.

¹Die genaue Zuordnung der Ringspezies mit unterschiedlichem Verschmelzungsgrad aus den Molmassenverteilungen der Homopolymere wird ausführlich in Kapitel 3 in Abschnitt 3.4 auf Seite 52 erläutert.

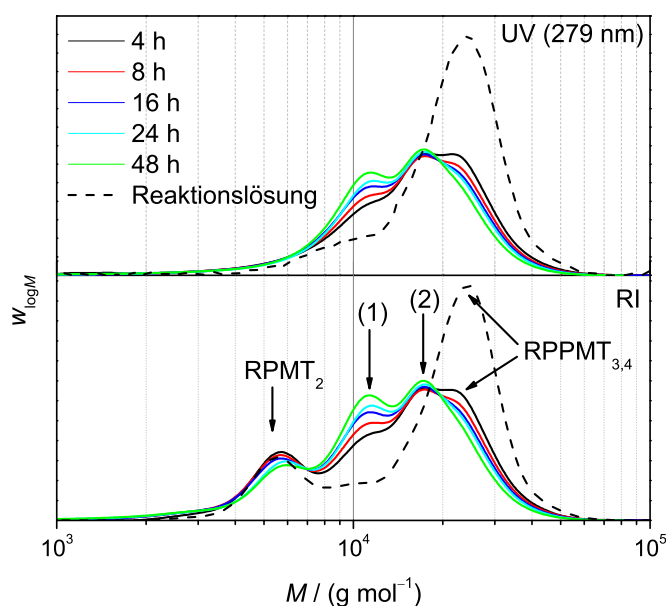


Abb. 4.2: Zeitlicher Verlauf des UV- (oben) und RI-Signals (unten) der Molmassenentwicklung der Hetero-Verschmelzungsreaktion von RPPMT und RPMT bei 80 °C (weitere Bedingungen siehe Text). Die verschiedenen Polymerspezies der Homopolymere und ihr jeweiliger Verschmelzungsgrad, ebenso wie die neu gebildeten Spezies sind markiert. Aufgrund der gleichbleibenden Gesamtmenge an Polymer und um den tatsächlichen Anteil der einzelnen Signale wiederzugeben, sind die Molmassenverteilungen auf die Flächen unterhalb der Kurven normiert.

Hier war eine starke Abnahme des rechten Maximums, was dem mehrfach verschmolzenen RPPMT-Homopolymer RPPMT₃ und RPPMT₄ entspricht, zu beobachten. Zudem erfolgte eine geringe Abnahme des ersten Maximums bei 5700 g mol⁻¹, was dem zweifach verschmolzenen RPMT-Homopolymer (RPMT₂) entspricht. Die Änderungen beider Signale wurde jedoch geringer, bis sie nahezu konstant blieben. Die Signale der UV-Kurven bei 11000 (1) und 17300 g mol⁻¹ (2) wachsen analog zu den dortigen RI-Signalen, was zeigt, dass dort Polymerspezies gebildet wurden, in die RPPMT-Homopolymer involviert ist. Da UV- und RI-Kurven sich bis auf das Signal des RPMT-Homopolymers nahezu gleichen, kann bei den Spezies, die die Signale (1) und (2) bilden, jeweils von derselben Anzahl an PMT-Monomereinheiten und somit desselben Anteils an PMT-Blöcken ausgegangen werden. Das Signal (1) liegt bei einer Molmasse die ungefähr der Summe der unverschmolzenen RPMT-Ringe (ca. 2800 g mol⁻¹ in der RPPMT-Kalibrierung) und der unverschmolzenen RPPMT-Ringe (ca. 8500 g mol⁻¹) entspricht und daher vermutlich dem *hetero*-RPMT-*b*-RPPMT Polymer zugeordnet werden kann. Eine Zuordnung anhand der Molmassen ist allerdings nicht unbedingt eindeutig, da für die gebildeten Blockcopolymer keine Kalibrierung vorhanden war und auf RPPMT kalibriert wurde. Signal (1) wächst über die Zeit an, und erreicht schließlich eine konstante Intensität. Signal (2), welches nicht eindeutig einer bestimmten Hetero-Ringspezies zugeordnet werden kann liegt bei einer höheren Molmasse und erreicht nach vier Stunden bereits seine maximale Intensität und bleibt da-

nach über den weiteren Zeitraum des Reaktionsverlaufs nahezu konstant. Eine Auftragung der relativen molaren Anteile der gefundenen Signale gegen die Reaktionszeit² bietet eine übersichtlichere Darstellung des Reaktionsverlaufs (siehe Abb. 4.3).

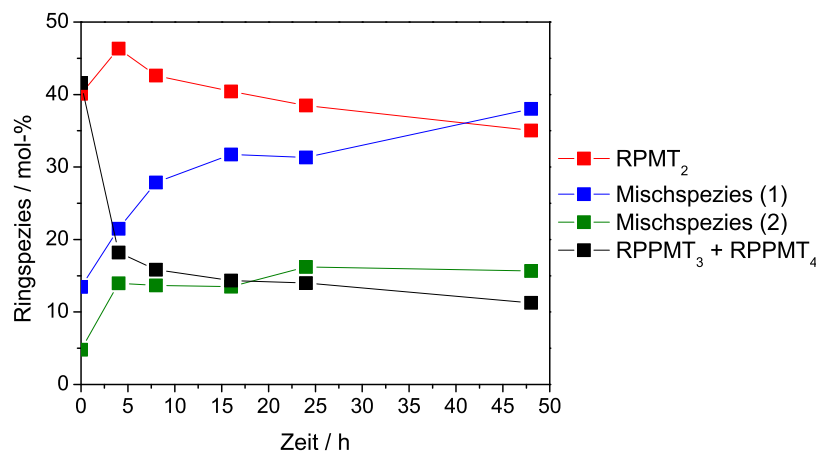
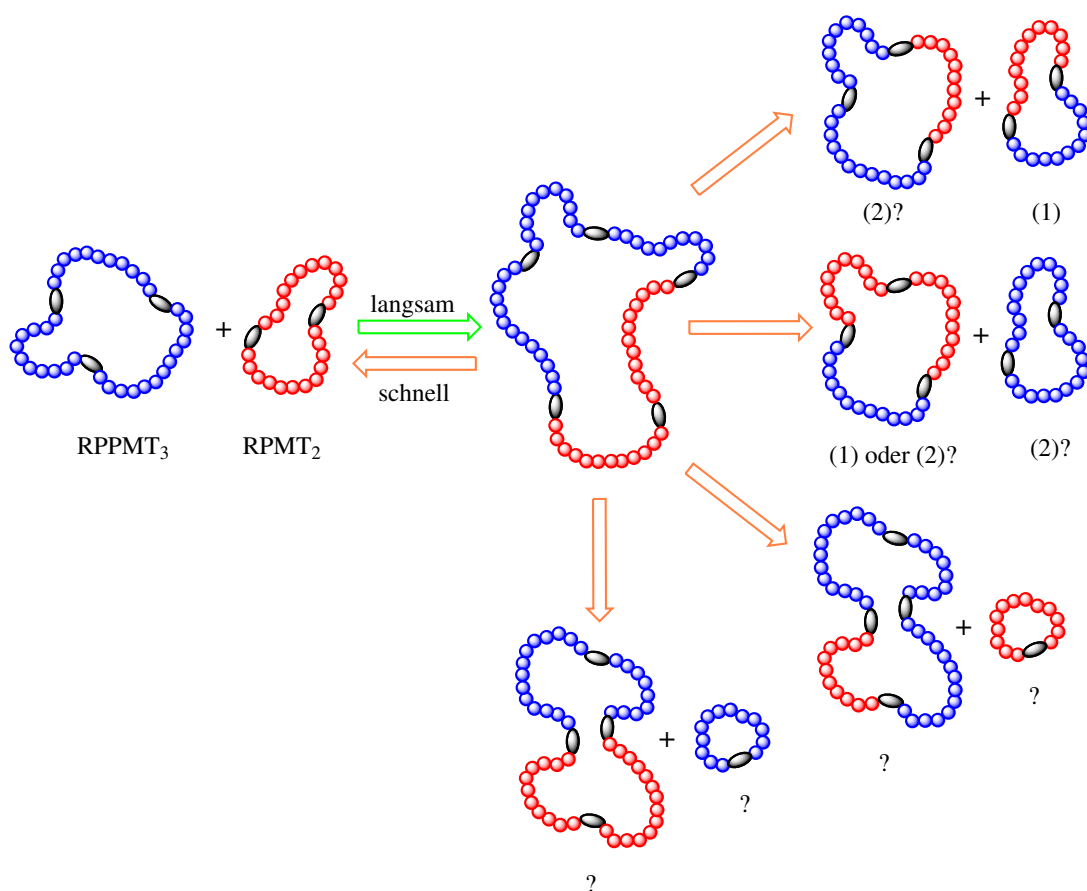


Abb. 4.3: Zeitlicher Entwicklung der relativen molaren Anteile der Ringspezies bei der Hetero-Verschmelzungsreaktion von RPPMT und RPMT bei 80 °C. Die Anteile wurden nach dem Prinzip, das in Abschnitt 3.7 auf Seite 68 vorgestellt wurde, aus den Molmassenverteilungen in Abb. 4.2 auf der vorherigen Seite) bestimmt. Die Verbindungslinien dienen zur Orientierung und geben nicht den tatsächlichen Verlauf wieder.

Hier wird deutlich, dass die Anteile der Homopolymerspezies langsam abnehmen, wohingegen die Anteile der gemischten Polymerspezies in (1) und (2) zunehmen. Dies geschieht immer langsamer im Verlauf der Reaktion, daher wird vermutet, dass niemals eine vollständige Umwandlung einsetzt. Vermutlich liegen hier Gleichgewichtsreaktionen zwischen den Ringen vor, die für eine stete Rückumwandlung von Hetero- zu Homopolymerringen führen. Im diesem Fall müssen neben Verschmelzungsreaktionen also auch Separationsreaktionen in signifikantem Maße stattfinden, die verschmolzene Ringe durch intramolekulare Reaktion der Thiourethangruppen in kleinere umwandeln (dargestellt in Schema 4.2 auf der nächsten Seite). Es kann gefolgert werden, dass die neu gebildeten Spezies (1) und (2) selbst Spaltungsprodukte sind, da ungewöhnlicherweise keine höhermolekularen Spezies jenseits von $24\,000\text{ g mol}^{-1}$ beobachtet wurden, was bei der Verschmelzung zweier Homopolymere mit einem Verschmelzungsgrad > 1 zu erwarten wäre. Möglicherweise ist hier – begünstigt durch die höhere Temperatur – die Rückreaktion von höheren Verschmelzungsgraden hin zu den niedrigeren dominierend. Derselbe Effekt wurde bereits in Kapitel 4, Abschnitt 3.4.1 auf Seite 56 mit Homopolymer bei höheren Temperaturen von 80 und 90 °C beobachtet. Eine schnelle intramolekulare Spaltung im Vergleich zur vorangehenden Hetero-Verschmelzung würde das beobachtete Ausbleiben höherer Verschmelzungsgrade erklären, da diese nie eine höhere, in der Molmassenverteilung sichtbare Konzentration erreichen würden. Aufgrund

²Die Bestimmung der relativen molaren Anteile verschiedener Polymerspezies aus einer multimodalen Molmassenverteilung mittels Multi-Gauß-Anpassung wird ausführlich in Abschnitt 3.7 auf Seite 68 erläutert.



Schema 4.2: Möglicher Ablauf der Hetero-Verschmelzungreaktion der häufigsten Ringspezies der Homopolymere RPPMT₃ und RPMT₂ mit allen möglichen entstehenden Mischspezies. Bei einer schnelleren Ringspaltung als Verschmelzung tritt die höhermolekulare Spezies (Mitte) nur in sehr geringeren Konzentrationen auf. Einige Spezies können vermutlich den gefundenen Signalen (1) und (2) in den Molmassenverteilungen in Abb. 4.2 auf Seite 98 anhand ihrer Ringgröße zugeordnet werden, alle weiteren, zu denen keine passenden Signale ausgemacht werden konnten, sind mit einem Fragezeichen markiert.

der ähnlichen Molmassen verschiedener Spezies (dargestellt in Schema 4.2) repräsentieren die Signale (1) und (2) vermutlich eine Mischung verschiedener Polymerspezies, enthalten aber in jedem Fall Blockcopolymer.

Die Hetero-Ringverschmelzung lässt sich also zur Synthese von Blockcopolymeren nur bedingt anwenden. Aufgrund der Tatsache, dass sich hier Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Ringgrößen einstellen, bleiben aber immer Homopolymere in der Reaktionsmischung zurück, das System verlagert sich nie komplett auf Seite der Heteropolymere. Außerdem ist in jedem Fall eine breite Molmassenverteilung und undefinierte Polymermischung vorhanden, da nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, welche Blockcopolymerespezies entstehen. Die vorgestellte Technik ist damit zur Synthese reiner und klar definierter zyklischer Blockcopolymeren nicht geeignet.

4.3 Zyklische Blockcopolymere durch stufenweise Polymerisation³

4.3.1 Einführung

Als Alternative zur Hetero-Verschmelzung bestand die Möglichkeit, zyklische Blockcopolymere auf dem klassischen Wege einer stufenweisen Polymerisation durchzuführen. Dies sollte aufgrund des lebenden Charakters der Polymerisation möglich sein, eine Durchführung mit diesem System wurde in der Literatur bislang aber nicht erwähnt, lediglich die Möglichkeit einer fortgesetzten linearen AGT-Polymerisation⁴ ist bekannt.^[167] Für die Blockcopolymereisierungen wurden ebenfalls PMT und MT als Monomere verwendet, nicht nur, da sie im Rahmen dieser Arbeit bereits gut untersucht wurden, sondern aufgrund ihrer strukturellen Verschiedenheit. Diese zeichnet sich folgendermaßen aus:

- a) Der sterische Anspruch beider Monomere differiert stark, PMT nimmt ein deutlich größeres Volumen ein als MT.
- b) PMT besitzt aufgrund der Phenoxy-Seitengruppe eine höhere Polarität als MT.
- c) RPMT hat eine niedrige Glasübergangstemperatur von -36 °C und liegt als weiches, klebriges Material vor, wohingegen RPPMT seinen Glaspunkt nahe der Raumtemperatur bei 18 °C besitzt und das Homopolymer formstabiles Material bildet, das viskoelastisch bis spröde ist.

Aufgrund dieser Unterschiede in den Monomer- und Polymereigenschaften könnte eine deutlich ausgeprägte Phasenseparation beider Monomerblöcke auftreten. Diese wiederum könnte mittels kalorimetrischer Messungen und Oberflächenvisualisierung einer Probe mit Hilfe der AFM untersucht werden.

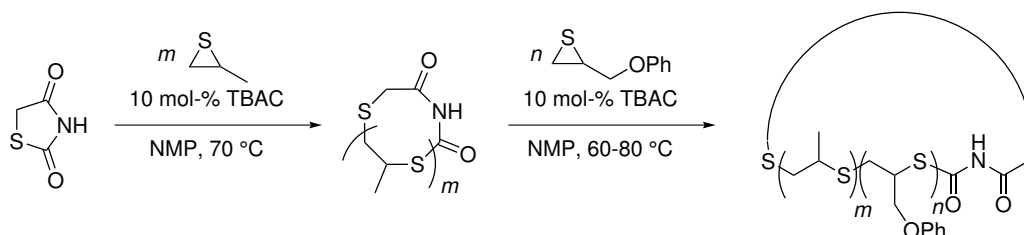
4.3.2 Synthese zyklischer Blockcopolymere

Für die Synthese der Blockcopolymere wurde zunächst mit der Polymerisation von MT mit dem Initiator TZD begonnen, anschließend wurde der PMT-Block anpolymerisiert (siehe Schema 4.3 auf der nächsten Seite). Diese Reihenfolge wurde aus Gründen der Reaktivität gewählt, da nicht bekannt ist, wie hoch die Reaktivitäten eines andersartigen Monomers bei der Insertion in den vorhandenen Homopolymerblock sind. Daher erschien es sinnvoll, das reaktivere Monomer PMT in bereits bestehendes MT-Homopolymer zu insertieren. Es wurde zunächst das MT-Homopolymer bei 70 °C und einer Monomerkonzentration von $1,0\text{ mol L}^{-1}$ mit einem molaren Monomer-zu-Initiator-Verhältnis von 50:1 in NMP synthetisiert und eine vorhandene Probe (17f) mit einem entsprechenden Verhältnis von 100:1 ver-

³Die in diesem Abschnitt vorgestellten Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit Peng Wentao durchgeführt. Einige dieser Ergebnisse wurden bereits in seiner Bachelorarbeit zusammengefasst.

⁴Details zum Mechanismus der Acylgruppen-Transfer-Polymerisation, siehe Abschnitt 3.3 auf Seite 49.

wendet, um anschließend zwei Präpolymere, jeweils mit kurzer und langer Blocklänge vorliegen zu haben. Der tatsächliche Polymerisationsgrad wurde per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt⁵ und erreichte im kleinen Präpolymer mit einem Wert von etwa 50 das Verhältnis der Einwaagen (RPMT-50). Für das andere Präpolymer wurde ein Polymerisationsgrad von 90 ermittelt (RPMT-90). Im Fall der Blockcopolymeren wurde der Polymerisationsgrad des PMT-Blocks ebenfalls aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermittelt (siehe Abb. C.3 auf Seite 254).



Schema 4.3: Syntheschema der durchgeführten, stufenweisen Blockcopolymerisation von MT und PMT.

Zunächst wurde RPMT-50 mit unterschiedlichen Anteilen an PMT polymerisiert. Es wurden drei Polymerisationsreihen mit molaren PMT-zu-MT-zu-TZD-Verhältnissen von 20:50:1, 50:50:1 und 80:50:1 bei 60 °C und einer PMT-Konzentration von $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ in NMP gewählt, um jeweils Blockcopolymeren mit einem kürzeren, einem gleichlangen und einem längeren PMT-Block zu erhalten. Zusätzlich wurde eine Reihe bei 80 °C polymerisiert (für eine Übersicht über alle Blockcopolymerisationen, siehe Tab. A.7 auf Seite 249). Eine Übersicht über die relevanten Polymerisationen ist in Tab. 4.1 auf der nächsten Seite gegeben, dort sind zur besseren Übersicht jeweils nur die Ergebnisse einer Probe aus jeder Reihe nach 24 bzw. 26 Stunden (oben), sowie einige Einzelproben (unten) aufgeführt. Bei Vorliegen eines niedrigen PMT-Anteils (RBP50-20) verlief die Polymerisation quantitativ, es wurde mehr als 99 % des PMT insertiert. Bei äquivalentem PMT-Anteil (RBP50-50) wurde nur ein Umsatz von 83,5 % erhalten, was etwa einem mittleren Anteil von 42 PMT-Einheiten pro Initiatorgruppe entspricht. Im Falle eines PMT-Überschusses (RBP50-80) sank der Umsatz auf etwa 10 %, es wurden trotz der hohen relativen PMT-Konzentration nur etwa acht PMT-Einheiten pro Initiatorgruppe insertiert. Bei der Polymerisation des längeren Homopolymers RPMT-90 mit einem äquivalentem PMT-Anteil (RBP90-90) fand fast gar keine Insertion mehr statt. Da die Konzentration der RPMT-Homopolymerringe und somit der Initiatorgruppen in der Reihe von RBP50-20 bis 50-80 aufgrund der konstant gehaltenen PMT-Konzentration von $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ stetig abnahm, liegt hier vermutlich die Erklärung für die stetig gefallen Umsätze bei gleicher Homopolymerrgröße. Im Fall der Probe RBP90-90 lag die Konzentration der Initiatorgruppen aufgrund der gestiegenen Ringgröße des RPMT-Homopolymers sogar noch niedriger und die Abschirmung war höher, was für den minimalen Umsatz verantwortlich sein dürfte.

⁵Zur Bestimmung des Polymerisationsgrades \bar{P}_n siehe Abschnitt 8.4.1 auf Seite 237 und das Beispielspektrum Abb. C.2 auf Seite 254

In Abb. 4.4 auf der nächsten Seite sind die Molmassenverläufe für die Reihen RBP50-20 und RBP50-50 abgebildet.⁶ Neben der erwarteten Verschiebung der Molmassenverteilungen hin zu größeren Molmassen wurde außerdem eine stärkere Ausprägung der Ringverschmelzung mit steigendem PMT-Anteil beobachtet. Dies zeigt den direkten Einfluss des Monomers in Nachbarschaft der Thiourethangruppe auf die Geschwindigkeit der Verschmelzung; es werden ähnlich wie beim RPPMT-Homopolymer Ringverschmelzungsgrade von drei im linken und von vier oder mehr im rechten Diagramm beobachtet. Das Vorliegen einer Verschmelzung mit dem Grad n bedeutet, dass pro Makroring ebenfalls $2n$ Blöcke vorhanden sind, es sich hier also um zyklische $(AB)_n$ -Multiblockcopolymere handelt.

Tab. 4.1: Übersicht über die Bedingungen und Ergebnisse einiger durchgeführter zyklischer, stufenweiser Blockcopolymerisationen. Die PMT-Konzentration lag jeweils bei $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ in NMP.

Probe	Zeit / h	$T / ^\circ\text{C}$	$c_{0,\text{TZD}}/c_{0,\text{MT}}/$ $c_{0,\text{PMT}}$	Umsatz / % (24 h)	TZD/MT/PMT \varnothing	
RBP50-20e	24	60	1:50:20	99,8	1:50:20	1,30
RBP50-50g	26	60	1:50:50	78,7	1:50:39	1,25
RBP50-80h	26	60	1:50:80	10,2	1:50:8	— ^b
RBP90-90	24	60	1:90:90	1,27	1:90:1	1,19
RBP-HT50-50f	24	80	1:50:50	89,8	1:50:45	11,5
RBP22-50	47 ^c	70	1:25:25+25 ^c	>90	1:22:50	1,56
RBP22-97	47+65 ^c	70	1:25:50+50 ^c	92 ^d	1:22:97	1,54
RBP22-165	47+65+22 ^c	70	1:25:50+2 × 50 ^c	96 ^d	1:22:165	6,71

^aDie molaren Monomeranteile wurden per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.

^bDie Molmassenverteilung wurde nicht aufgenommen.

^cEs wurde mehrmals PMT hinzugegeben, um einen größeren Block zu erhalten (Details siehe Text).

^dEs wurden statt des Umsatzes die Ausbeuten nach Aufarbeitung und Trocknung bestimmt.

Bei 80°C erhöhte sich der Umsatz der Proben mit äquivalenten Monomeranteilen (Reihe RBP-HT50-50) bis auf 90%, dabei wurde aber eine starke Verbreiterung der Molmassenverteilungen beobachtet. Die Verteilungen verschieben sich hin zu größeren Molmassen von bis zu 10^7 g mol^{-1} mit fortschreitender Reaktion (siehe Abb. 4.5 auf der nächsten Seite). Möglicherweise fand hier eine unkontrollierte Ringöffnungspolymerisation des PMT statt, von einer sehr ausgeprägten Ringverschmelzung wird nicht ausgegangen, da bislang alle bei höheren Temperaturen untersuchten TZD-basierten Polymerisationen zur Bildung kleinerer Polymere neigten.

Um Blockcopolymere mit längerem PMT-Block herzustellen, wurde zunächst der MT-Block verkürzt, da sich, wie bereits erwähnt, gezeigt hat, dass die Insertion des zwei-

⁶Die Molmassenverteilungen der Polymerisationsreihen RBP50-20, RBP50-50, RBP50-80 und RBP-HT50-50 wurden in RPPMT-Kalibrierung gemessen. Daher sind die erhaltenen Molmassen keine Absolutwerte. Eine Anpassung der Mark-Houwink-Koeffizienten (Details dazu auf Seite 105) wurde nur für die Einzelproben RBP22-50, RBP22-97 und RBP22-165 durchgeführt, an denen weitere mechanische Messungen durchgeführt worden sind (siehe Kapitel 6).

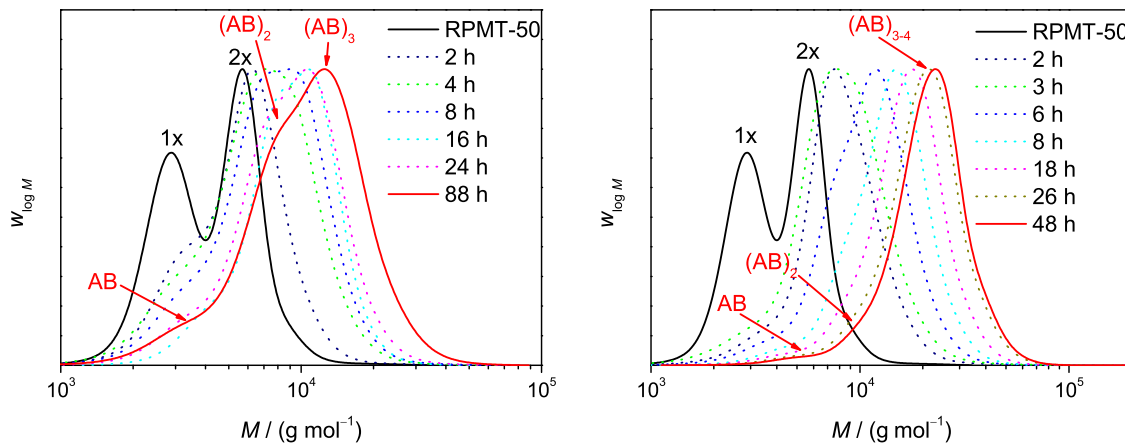


Abb. 4.4: Entwicklung der Molmassenverteilungen von Polymerisationsreihe RBP50-20 (links) und RBP50-50 (rechts) bei 60 °C. In schwarz sind jeweils die Ringverschmelzungsgrade des Präpolymers in der Verteilung markiert, in rot die gebildeten $(AB)_n$ -Multiblockcopolymerspezies.

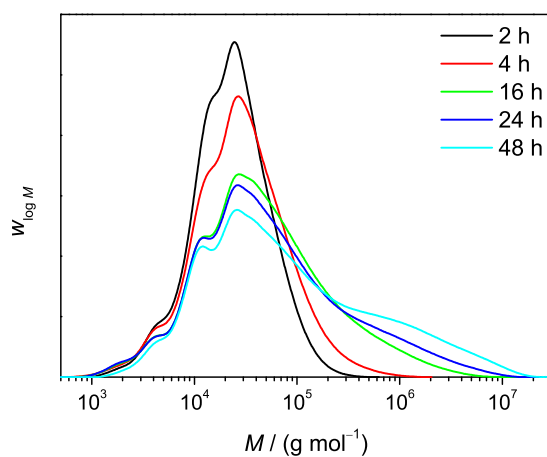


Abb. 4.5: Entwicklung der Molmassenverteilungen von Polymerisationsreihe RBP50-50b bei 80 °C. Zur besseren Übersicht sind die Molmassenverteilungen auf die Fläche unterhalb der Kurven normiert.

ten Monomeren mit steigender Länge des vorhandenen Monomerblocks stark verlangsamt wird. Es wurde ein Homopolymer mit einem molaren MT-zu-TZD-Verhältnis von 25:1 synthetisiert, dessen tatsächlicher Polymerisationsgrad per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie auf 22 bestimmt wurde (RPMT-22). Um das Problem der niedrigen Umsätze aufgrund der zu geringen RPMT-Homopolymerkonzentration zu umgehen wurde schrittweise polymerisiert. Dazu wurde im nächsten Schritt mit PMT zunächst im molaren Konzentrationsverhältnis $c_{0,\text{TZD}}/c_{0,\text{MT}}/c_{0,\text{PMT}} = 1:22:25$ bei einer PMT-Konzentration von ebenfalls $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ weiter umgesetzt. Anschließend wurde ein weiteres Mal PMT bei derselben Konzentration im molaren Verhältnis von 25:1 zur Initiatorgruppe hinzugegeben. Hier wurde eine vollständige Insertion mit einem mittleren Polymerisationsgrad von 50 PMT-Einheiten beobachtet (RBP22-50). In zwei weiteren Polymerisationsschritten wurden jeweils weitere 50 PMT-Monomere pro Initiatorgruppe einpolymerisiert (RBP22-97 und RBP22-166), was zu Polymerisationsgraden von 97 und 165 bezüglich des PMT führte. Auf diese Weise war es möglich, längere PMT-Blöcke zu inkorporieren und vor allem große Blocklängen zu erzielen, die in einer zweistufigen Polymerisation nicht herstellbar waren.

Die Molmassenverteilungen der gebildeten Polymere (siehe Abb. 4.6 auf der nächsten Seite) zeigten deutliche multimodale Ausprägungen, so dass die Dispersitäten auf Werte über 1,5 anstiegen. Die sichtbaren Schultern und Maxima der Verteilungen waren mit der Standardkalibrierung auf RPPMT nicht eindeutig bestimmten Spezies zuzuordnen, da aufgrund des Einflusses des MT-Blocks ein veränderter hydrodynamischer Radius vorlag. Nach Bestimmung des Polymerisationsgrades beider Homopolymerblöcke konnte jedoch der molare Anteil der Monomere bestimmt werden. Damit konnten unter Annahme eines linearen Zusammenhangs modifizierte Mark-Houwink-Koeffizienten der Blockcopolymerer K_{CoPo} und α_{CoPo} für jede Zusammensetzung nach Gleichung (4.1) und Gleichung (4.2) aus den Koeffizienten K_{RPPMT} und α_{RPPMT} bzw. K_{RPMT} und α_{RPMT} der reinen Homopolymere (siehe Tab. 8.3 auf Seite 216) berechnet werden (Aufgelistet in Tab. 4.2):

$$K_{\text{CoPo}} = x_{\text{RPPMT}} \cdot K_{\text{RPPMT}} + x_{\text{RPMT}} \cdot K_{\text{RPMT}}, \quad (4.1)$$

$$\alpha_{\text{CoPo}} = x_{\text{RPPMT}} \cdot \alpha_{\text{RPPMT}} + x_{\text{RPMT}} \cdot \alpha_{\text{RPMT}}. \quad (4.2)$$

Tab. 4.2: Übersicht über die berechneten Mark-Houwink-Koeffizienten für die Blockcopolymerproben RBP22-50 bis RBP22-165.

Probe	$\bar{P}_{n,\text{MT}}$	$\bar{P}_{n,\text{PMT}}$	x_{PMT}	$K / (\text{mL g}^{-1})$	α
RBP22-50	22	48	0,69	0,0961	0,478
RBP22-97	22	97	0,82	0,108	0,447
RBP22-165	22	165	0,88	0,115	0,429

Mit den so erhaltenen korrigierten Molmassenverteilungen wurden die einzelnen Ringspezies – soweit bestimmbar – zugeordnet. Bei der Probe RBP22-50 trat neben dem globalen

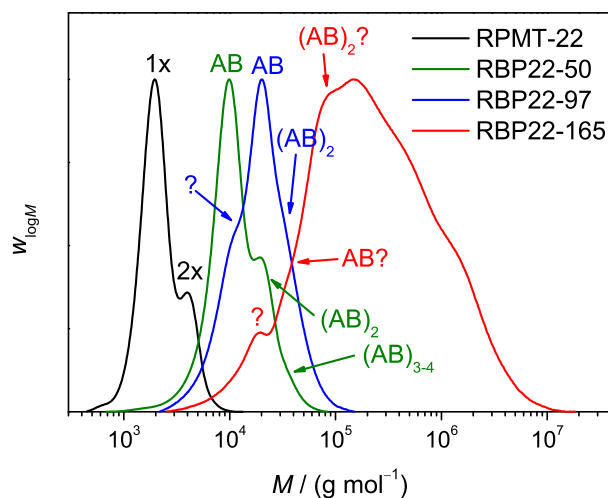


Abb. 4.6: Molmassenverteilungen des Präpolymers RPMT-22 und der Blockcopolymerproben RBP22-50, RBP22-97 und RBP22-165 nach Korrektur der Mark-Houwink-Koeffizienten. Die Blockcopolymerespezies wurden, soweit es möglich war, den Schultern und Maxima in den Kurven zugeordnet. Bei den mit einem Fragezeichen markierten Positionen ist die entsprechende Zuordnung nicht bekannt und wird nur vermutet.

Maximum bei 9870 g mol^{-1} ein zweites Maximum bei etwa der doppelten Molmasse auf, außerdem eine kleine Schulter am rechten Rand der Verteilung, die mit etwa 34000 g mol^{-1} etwa bei der drei- bis vierfachen Molmasse liegt, diese entsprechen also den jeweiligen Multiblockcopolymeren $(AB)_2$ bis $(AB)_4$. Im Fall von RBP22-97 ist ebenfalls eine sehr schwach ausgeprägte Schulter bei der doppelten Molmasse des Maximums von 20400 g mol^{-1} zu erkennen, die vermutlich der $(AB)_2$ -Spezies entspricht. Jedoch ist hier ebenfalls eine deutlich ausgeprägtere Schulter bei der halben Molmasse erkennbar. Hierbei könnte es sich auch um nichtpolymerisiertes Startmaterial der Probe RBP22-50 handeln. Die Probe RBP22-165 zeigt eine deutlich verbreiterte multimodale Molmassenverteilung, bei der keine klaren Zuordnungen mehr gemacht werden konnten. Möglicherweise fand hier eine unkontrollierte Polymerisation oder Ringverschmelzung statt.

Die Proben RBP22-50, RBP22-97, RBP22-165 sowie die Proben der Reihe RBP50-50 wurden einer kalorimetrischen Untersuchung mit Hilfe der *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) unterzogen, um die Glasübergangstemperaturen und eventuell weitere charakteristische thermodynamische Übergänge zu bestimmen. In Abb. 4.7 auf der nächsten Seite sind die DSC-Kurven der Reihe RBP50-50 abgebildet. In allen Wärme-Temperaturverläufen ist eine charakteristische Stufe zu erkennen, die den Glasübergang zeigt. Im beobachteten Temperaturbereich konnten keine weiteren Übergänge beobachtet werden. Interessanterweise ist bei allen Proben nur jeweils ein Glasübergang festzustellen, was darauf hindeutet, dass die PMT- und MT-Blöcke im Material keine Mikrophasenseparation eingehen, sondern homogen vorliegen. Die Proben RBP22-97 und RBP22-165 besitzen außerdem eine gute Formstabilität und waren damit für die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften mittels

Zugversuch geeignet (siehe Kapitel 6). In einem weiteren Diagramm wurde die Glasübergangstemperatur T_g gegen den Stoffmengenanteil des PMT im Polymer x_{PMT} aufgetragen. Der erhaltene Verlauf ist nahezu linear zwischen den Glaspunkten der reinen Polymere bei -36°C und 18°C .

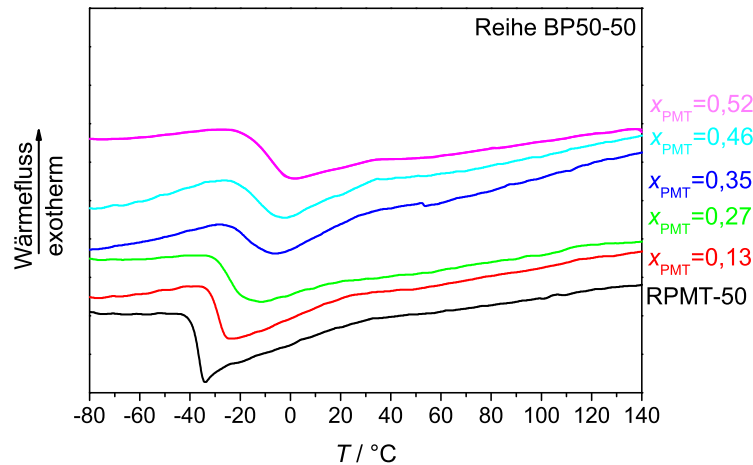


Abb. 4.7: DSC-Diagramme aus kalorimetrischen Messungen der Proben RBP50-50b, d-f und h und des Präpolymers RPMT-50.

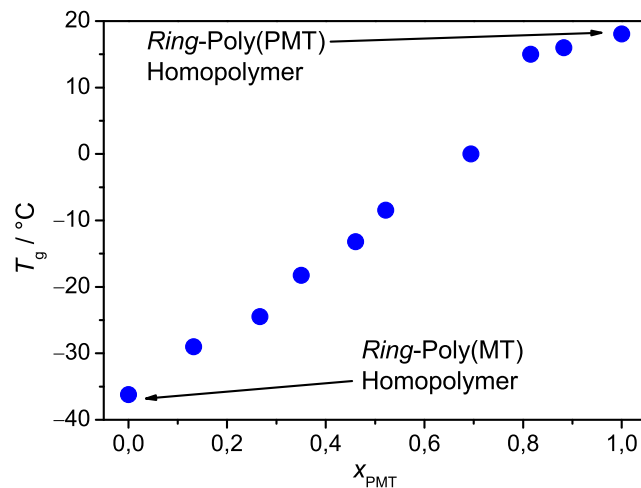


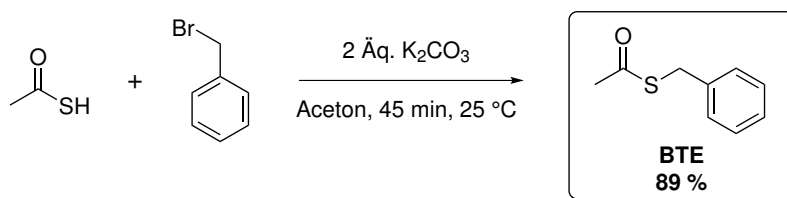
Abb. 4.8: Verlauf der Glasübergangstemperaturen T_g gegen den PMT-Anteil im Polymer x_{PMT} .

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die stufenweisen Blockcopolymerisationen von MT und PMT möglich sind und im Fall kleiner Blocklängen (25-50 Monomereinheiten) nahezu quantitativ ablaufen. Bei Vorlage eines längeren ersten Blocks bricht die zweite Polymerisationsstufe bereits bei geringen Umsätzen ab. Ebenso verhält es sich beim Versuch einen langen zweiten Block einzupolymerisieren. Dies kann umgangen werden, indem mehr

als zwei Polymerisationsstufen durchgeführt werden, allerdings kommt es hier irgendwann zu stark verbreiterten Molmassenverteilungen, wahrscheinlich ausgelöst durch unkontrolliert stattfindende Polymerisationsprozesse. Unter Ausnutzung der Ringverschmelzung lassen sich auf diese Weise zyklische $(AB)_n$ -Multiblockcopolymere mit bis zu acht Blöcken herstellen. Die verschiedenen Polymerblöcke bilden eine homogenes Material und zeigen keine Mikrophasenseparation.

4.3.3 Synthese linearer Blockcopolymere

Zusätzlich zu den zyklischen Blockcopolymeren wurden lineare Blockcopolymere aus denselben Monomeren hergestellt, um deren Eigenschaften bezüglich Mikrophasenseparation und Materialeigenschaften mit denen der Ringpolymere zu vergleichen (siehe Kapitel 6 auf Seite 167). Dazu musste zunächst ein nicht-zyklischer Initiator synthetisiert werden. Dafür wurde die Thioesterverbindung Benzylthioessigester gewählt, da diese in einem Schritt zu synthetisieren war, und da bekannt ist, dass diese durch eine Tetrabutylammoniumchlorid-katalysierte Reaktion mit Thiiranan oligomere oder polymere Produkte hervorbringt.^[53]



Schema 4.4: Synthese des linearen Initiators BTE.

Für die Synthese wurde Thioessigsäure mit Benzylbromid in einer nucleophilen Substitution unter schwach basischen Bedingungen umgesetzt. Die Umsetzung erfolgte quantitativ und das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Reinigung in 89%iger Ausbeute erhalten (siehe Schema 4.4).

Im Anschluss wurde eine Polymerisations-Testreihe mit PMT durchgeführt, um die Polymerisationsgeschwindigkeit zu bestimmen und die resultierenden Molmassenverteilungen der Polymere zu untersuchen. Dafür wurde eine Reaktionsmischungen mit einem molaren Monomer-zu-Initiator-zu-Katalysator-Verhältnis von 50:1:0,1 verwendet, wobei die Konzentration des Monomers bei $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ lag. Als Temperatur wurde 70°C gewählt. In Abb. 4.9 auf der nächsten Seite ist das Umsatz-gegen-Zeit-Diagramm der Testpolymerisation mit PMT abgebildet. Die Insertion des Monomers verlief sehr langsam, nach 24 Stunden waren nur etwas über 30% umgesetzt. Aufgrund dessen wurde eine MT-Probe testweise bei 90°C polymerisiert. Da MT einen Siedepunkt von 72°C ^[159,166] besitzt wurde ein druckstabiles Probenröhrchen verwendet. Auf diese Weise konnte die Polymerisation unter leichtem Überdruck auch bei höherer Temperatur durchgeführt werden. Die Polymerisation wurde nach 100 Stunden abgebrochen. Nach dieser Zeit wurde ein Umsatz von 97% erreicht.

In Abb. 4.10 auf Seite 110 auf der linken Seite sind die Molmassenverteilungen der linearen PolyPMT-Probe (LPPMT) und der linearen PolyMT-Probe (LPMT) nach 24 bzw.

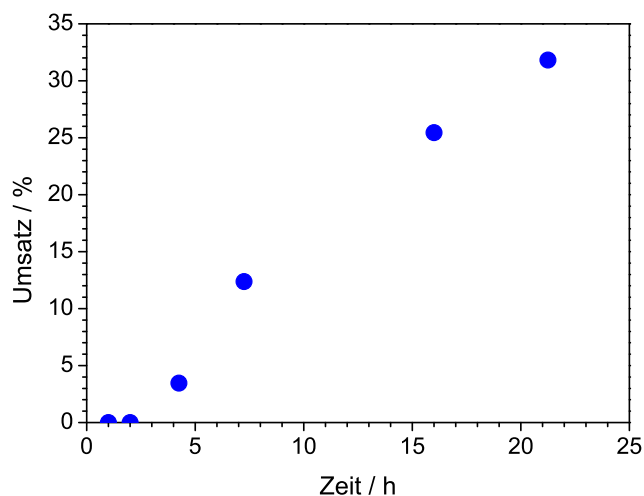


Abb. 4.9: Entwicklung des Umsatzes von PMT mit Initiator BTE bei 70 °C und einer Monomerkonzentration von $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ in NMP. $c_{\text{PMT}}/c_{\text{BTE}}/c_{\text{TBAC}} = 50:1:0,1$.

100 Stunden Polymerisation abgebildet. Es zeigte sich, dass die Polymerisation mit PMT Polymer mit mittleren Molmassen erzeugte, die deutlich größer als erwartet waren. Die Dispersität der Molmassenverteilung LPPMT ist mit 2,14 ziemlich hoch, was auf ein Hybridverhalten schließen lässt. Die Polymerisation muss teilweise unkontrolliert abgelaufen sein. Der Unterschied zur zyklischen Homopolymerisation liegt vermutlich im Reaktionsverhalten der beiden Initiatoren. Hier wurde ein Thioester verwendet, der bekanntermaßen eine langsamere Insertionsgeschwindigkeit bezüglich der Thiiranmonomere besitzt (siehe Abschnitt 3.3 auf Seite 49), so dass die konkurrierende, unkontrollierte Ringöffnung von PMT in größerem Maße auftritt, als bei einer schnellen Insertion, wie im Fall des Initiators TZD.

Bei Verwendung von MT hingegen liegt die Molmasse im erwarteten Bereich, allerdings ist auch hier die Dispersität des linearen PolyMT (LPMT) mit 1,75 ebenfalls deutlich höher als 1,5. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Kontrolle bei beiden Monomeren nicht optimal ist, jedoch wird die MT-Polymerisation etwas besser kontrolliert. Dafür spricht auch die erhaltene Molmasse von 1655 g mol^{-1} , die gut mit der theoretischen Molmasse von 1797 g mol^{-1} bei einem Polymerisationsgrad von 25 übereinstimmt. Dieser wurde aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Polymerprobe gewonnen (für Details zur Methode, siehe Abschnitt 8.4.1 auf Seite 237). Der Grund hierfür ist vermutlich, dass neben der Insertion, die etwas langsamer verläuft, die unkontrollierte Ringöffnung aufgrund der geringeren Reaktivität des MT einen geringen Einfluss im Vergleich zur PMT-Polymerisation hat.

Trotz der mäßigen Kontrolle wurde versucht einen weiteren, längeren Polymerblock anzupolymerisieren, um analoge Proben zu den zyklischen Polymeren RBP22-97 und RBP22-165 zu erhalten. Dafür wurde zur Probe LPMT-25 dreimal jeweils PMT im Verhältnis 50:1 bzgl. der Initiatorgruppen hinzugefügt und für mehrere Stunden bei 90 °C polymerisiert

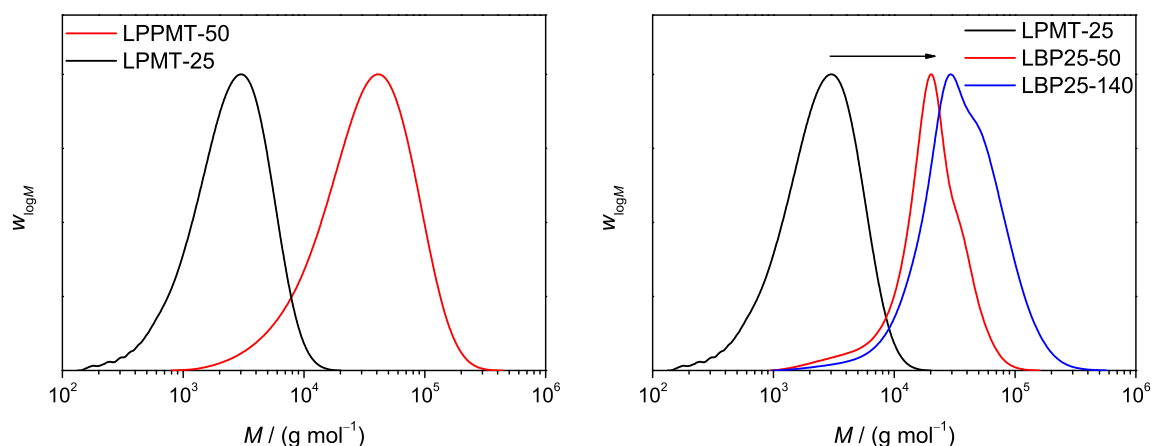


Abb. 4.10: Links: Molmassenverteilungen der Proben LPMT-25 und LPPMT-50 nach jeweils 24 Stunden Polymerisation bei jeweils 90 °C. LPMT-25 wurde mit den Mark-Houwink-Koeffizienten für *Ring*-PolyMT kalibriert, LPPMT-50 mit denen für *Ring*-PolyPMT. Rechts: Stufenweise Blockcopolymerisation von LPMT-25 mit PMT. Es wurde jeweils dreimal PMT im Verhältnis 50:1 bzgl. der Initiatorgruppen hinzugegeben und bei 90 °C polymerisiert.

(Details, siehe Tab. 4.3). In Abb. 4.10 auf der rechten Seite ist die Molmassenentwicklung des Homopolymers und der daraus erhaltenen Diblockcopolymere LBP25-50 und LBP25-140 dargestellt. Bei der dritten Zugabe von PMT wurde jedoch kein weiteres Monomer umgesetzt, die Verteilung der Probe LBP25-140 entspricht genau der von LBP25-140* und wurde deshalb nicht abgebildet.

Tab. 4.3: Übersicht über die Synthesen der linearen Diblockcopolymere bei 90 °C und $c_{\text{PMT}} = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ in NMP.

Probe	Zeit / h	$c_{0,\text{TZD}}/c_{0,\text{MT}}/c_{0,\text{PMT}}$	Umsatz	TZD/MT/PMT ^a
LBP25-50	22	1:25:50	n.b. ^b	n.b. ^b
LBP25-140	22+24 ^c	1:25:50+50 ^c	85	1:25:140
LBP25-140* ^d	22+24+24 ^c	1:25:50+2×50 ^c	96	1:25:140

^aDie molaren Monomeranteile wurden per ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

^bUmsatz und Zusammensetzung wurden nicht bestimmt, da die Probe sofort weiterpolymerisiert wurde.

^cEs wurde mehrmals PMT hinzugegeben, um einen größeren Block zu erhalten (Details siehe Text).

^dNach dritter PMT-Zugabe zeigte sich keine Änderung zur vorherigen Probe.

Die Molmassenverteilungen der beiden anderen Proben zeigen einen moderaten Anstieg der mittleren Molmassen auf 14 190 bzw. 24 260 g mol^{-1} , jedoch ist zu erkennen, dass die Maxima aufgrund der breiten Verteilung bei 20 000 bzw. 30 000 g mol^{-1} liegen. Zusätzlich ist in beiden Verteilungen eine Schulter zu erkennen, die bei etwa der 1,5-fachen Molmasse liegt. Da die Molmassen hier mit den Mark-Houwink-Koeffizienten aus Tab. 8.3 auf Seite 216 für RPMT kalibriert wurden, kann jedoch nicht von absoluten Molmassen ausgegangen werden. Da das Signal des Homopolymer verschwunden ist, kann jedoch zumindest von einer Umset-

zung des Polymers ausgegangen werden. Auch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Proben LBP25-140 und LBP25-140* zeigen, dass polymeres PMT enthalten ist. Es wird jedoch vermutet, dass auch hier, wie bei der Homopolymerisation mit PMT, eine zum Teil unkontrollierte Polymerisation aufgrund der hohen Insertionsgeschwindigkeit des PMT stattgefunden hat, deren Verteilung die des Blockcopolymeres überlagert. Daher kann auch der Polymerisationsgrad nicht mit Sicherheit bestimmt werden, da eventuell entstandenes PMT-Homopolymer die Signale des Blockcopolymeres überlagern würde. Der erhaltene Polymerisationsgrad von 140, der deutlich über dem PMT-zu-Initiatorgruppen-Einwaageverhältnis liegt, spricht dafür, dass hier nicht jede Homopolymerkette PMT insertiert hat, sondern nur ein Teil, so dass sich das Verhältnis verschiebt. Die restlichen, nicht weiter gewachsenen Homopolymere könnten bei der Aufarbeitung verlorengegangen sein, da kurzkettiges *Ring*-PolyMT bei der durchgeführten Fällung aus Methanol während der Aufarbeitung eher in Lösung bleibt, als langkettigere Polymere.

Tab. 4.4: Übersicht über die Glasübergangstemperaturen für einige zyklische und ein lineares Blockcopolymer.

	RBP22-50	RBP22-97	RBP22-165	LBP25-140*
Initiator/MT/PMT	1:22:50	1:22:97	1:22:165	1:22:140
$T_g / ^\circ\text{C}$	0	15	16	8
$\overline{M}_n / \text{g mol}^{-1}$	9 840	14 820	78 390	24 260 ^a

^aDie mittlere Molmasse wurde anhand der Mark-Houwink-Koeffizienten von RPMT (Tab. 8.3 auf Seite 216) bestimmt.

In Tab. 4.4 sind die Glasübergänge einer linearen und einiger zyklischer Blockcopolymerproben zum Vergleich zusammen dargestellt. Die Probe LBP25-140* zeigt interessanterweise nur eine Glasübergangstemperatur. Das bedeutet, dass, trotz des wahrscheinlichen Vorhandenseins einer Polymermischung aus linearem Homo- und Diblockcopolymer, nur eine Mischphase vorliegt, also keine Phasenseparation auftritt. Aus diesem Grund wurden die linearen Polymere für die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften verwendet (siehe Kapitel 6 auf Seite 167), da sich aufgrund der Homogenität, die ja auch im Fall der zyklischen Blockcopolymerer vorliegt, eine Vergleichbarkeit ergibt. Ein Vergleich mit den Glasübergängen der zyklischen Polymere zeigt außerdem, dass T_g deutlich niedriger als bei den Proben RBP22-165 mit ähnlicher Zusammensetzung und RBP22-97 mit ähnlicher Molmasse liegt. Dieser Befund bestätigt nochmals den Unterschied zwischen linearen und zyklischen Polymeren. Bei letzteren ist die Glasübergangstemperatur nahezu unabhängig von der Molmasse und liegt bei gleicher Molmasse höher als die der linearen Analoga, wie von der Theorie vorhergesagt.^[72,73]

4.4 Schlussfolgerungen

Die Hetero-Verschmelzungsreaktion ließ sich nur sehr eingeschränkt zur Synthese zyklischer Blockcopolymere verwenden. Prinzipiell kommt es zwar zur Reaktion der verschiedenen Homopolymerringe, aber letztlich wird, aufgrund des sich einstellenden Gleichgewichts zwischen den verschiedenen Ringspezies, nur ein gewisser Anteil an Hetero-Blockcopolymeren erhalten, so dass ihr molarer Anteil unter 50 % lag. Zudem ist die Verschmelzung nicht gut zu kontrollieren, es kommt zur Bildung verschiedenster Blockcopolymerspezies mit unterschiedlicher Blockanzahl beider Homopolymere, die aus den Molmassenverteilungen nicht zweifelsfrei identifiziert werden konnten. Aus diesem Grund wurde dieser Ansatz zur Synthese von zyklischen Blockcopolymeren nicht weiter verfolgt.

Die stufenweisen Blockcopolymerisationen mit den Monomeren PMT und MT hingegen eigneten sich mit einigen Einschränkungen gut zur Blockcopolymerisation. Dabei wurde in der Polymerisationsreihenfolge MT – PMT vorgegangen, was einer aufsteigenden Reaktivität entspricht. Bei 60 °C ließen sich an MT-Homopolymer mit einem kurzen Block von maximal 50 Monomereinheiten problemlos Blöcke mit bis zu 50 PMT-Einheiten anpolymerisieren, bei einem höheren PMT-zu-MT-Verhältnis sanken die Umsätze nach 24 Stunden Polymerisationsdauer jedoch rapide, so dass bei einem Verhältnis von MT zu PMT von 50:80 nur noch etwa 10 % Umsatz beobachtet wurden. Diese Einschränkung ließ sich jedoch umgehen, indem mehrere kurze PMT-Blöcke stufenweise anpolymerisiert wurden. Bei höherer Temperatur (80 °C) stieg die Dispersität der erhaltenen Blockcopolymere beträchtlich an, hier kam es vermutlich zu einer unkontrollierten, thermisch initiierten Ringöffnungspolymerisation. Mit steigendem Anteil von PMT übernahm das resultierende Polymer auch die RPPMT innewohnende Eigenschaft erhöhter Ringverschmelzung, so dass Ringverschmelzungsgrade von bis zu vier erreicht wurden. Auf diese Weise konnten neuartige zyklische $(AB)_n$ -Multiblockcopolymere mit bis zu acht Blöcken synthetisiert werden.

Eine stufenweise Polymerisation mit dem Initiator BTE zur Synthese linearer Blockcopolymere aus MT und PMT verlief weniger erfolgreich, hier kam es bereits bei der ersten Stufe zu einem Hybridverhalten während der Polymerisation, was durch hohe mittlere Molmassen und einer großen Dispersität zum Ausdruck kam. Dieser Unterschied zur zyklischen Polymerisation kam vermutlich durch das Auftreten unkontrollierter Ringöffnung aufgrund der weniger reaktiven Thioestergruppe des Initiators BTE zustande. Ein zweiter Block ließ sich zwar anpolymerisieren, jedoch muss von einem großen Anteil breitverteilten Homopolymers ausgegangen werden, der im Produkt verblieb.

Teil II

Synthese und mechanische Eigenschaften bioinspirierter Titin-analoger Polymere

5 Synthese der bioinspirierten Polymere

5.1 Einführung

In diesem Kapitel wird die Synthese bioinspirierter Polymere beschrieben die nach dem biologischen Vorbild Titin gestaltet wurden um dessen Multidomänenstruktur und die sich daraus ergebenden mechanischen Eigenschaften zu imitieren. Die Tertiärstruktur des Titin besteht aus über 300 sich wiederholenden harten Immunoglobulindomänen, die durch weiche Fibronectin Typ III-Domänen verbunden sind, wodurch eine Titinfaser ausgezeichnete Materialeigenschaften wie hohe Dehnbarkeit, Zähigkeit und Elastizität erhält (vgl. Abschnitt 2.7 auf Seite 38).

Um diese Struktur zu imitieren, wurde ein modularer Ansatz verfolgt. Die grundlegende Idee war, die benötigten harten und weichen Bereiche separat zu synthetisieren und dann mittels Click-Chemie in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zu verknüpfen. Mit Hilfe der AGT-basierten Ringexpansionspolymerisation (Details dazu, siehe Kapitel 3) sollten zyklische Strukturen synthetisiert werden, die durch Wasserstoffbrückenbindungsmotive harte, reversibel wechselwirkende Bereiche schaffen, um die β -Faltblattstruktur der Immunoglobulindomänen zu imitieren (siehe Abb. 5.1, Nr. 1). Dabei sollte die zyklische Struktur auch dazu dienen eine lokal begrenzte Anordnung der Wasserstoffbrücken innerhalb eines Ringes zu gewährleisten, wie es in der Struktur des Immunoglobulin ebenfalls der Fall ist. Dazu war es nötig pro Ring zwei Verknüpfungspunkte in Form von Alkylgruppen sowie zwei selbstkomplementäre Wasserstoffbrückenbindungs-tragende Monomerblöcke einzufügen. Um dies zu erreichen sollte die im ersten Teil der Arbeit beschriebene Ringverschmelzungsreaktion gezielt eingesetzt werden, um zweifach verschmolzene Ringpolymere, die jeweils einen Verknüpfungspunkt pro Initiatorgruppe enthalten, darzustellen (siehe Abschnitt 5.2 auf der nächsten Seite).

Zur Erstellung der weichen Bereiche zwischen den Ringen wurden unter anderem lineare RAFT-Polymeren eingesetzt werden, wobei hier die Kettenenden mit einer Verknüpfungsfunktion in Form einer Azidgruppe durch vorherige Funktionalisierung des RAFT-Agens ausgestattet werden sollten (siehe Abschnitt 5.3 auf Seite 140). Durch die Synthese sowohl monofunktionalisierter als auch bifunktionalisierter Ketten sollte so die Darstellung einer einfachen Struktureinheit, bestehend aus dem Strukturmotiv *Kette-Ring-Kette* (siehe Abb. 5.1, Nr. 2) und einer sich wiederholenden Struktur bestehend aus einer Vielzahl von (*-Ring-Kette-*)-Wiederholeinheiten (siehe Abb. 5.1, Nr. 3a) möglich gemacht werden (siehe Abschnitt 5.4.4 auf Seite 159). Neben dem bifunktionalisierten Polymer wurde ebenfalls ein niedermolekulares bifunktionelles Verknüpfungsgenz synthetisiert, dass für die direk-

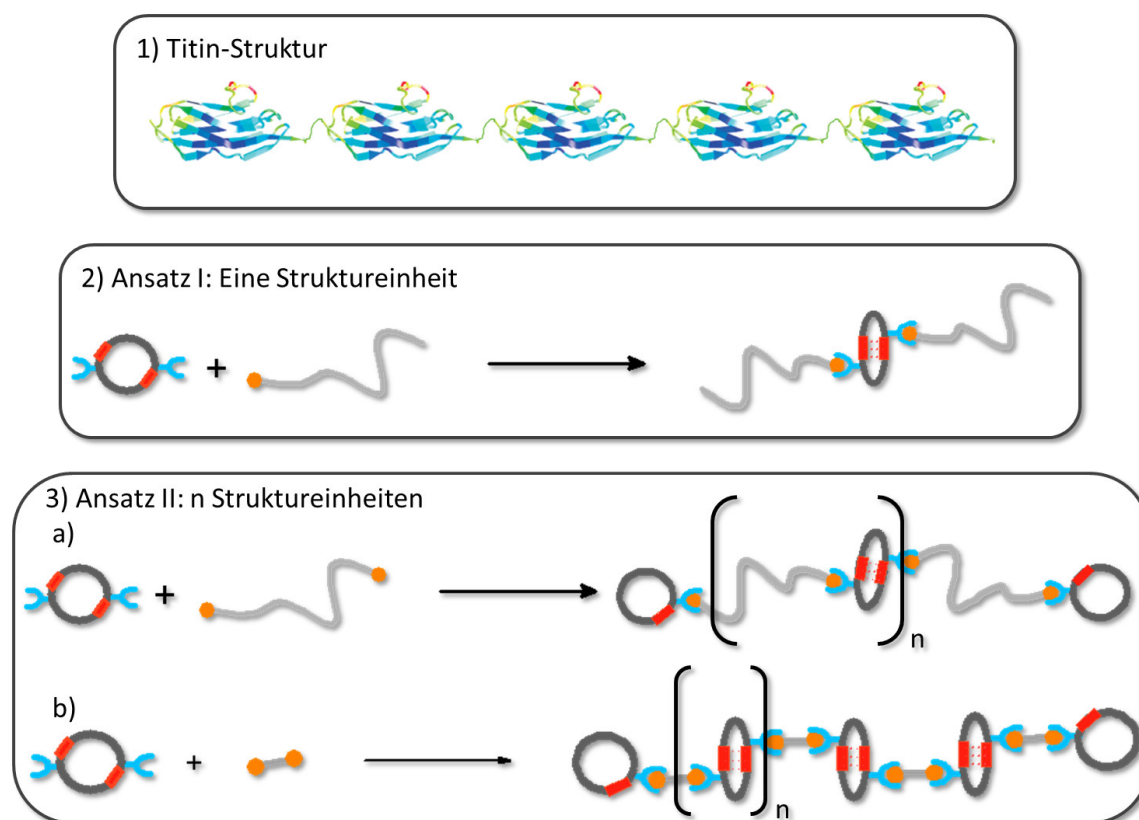


Abb. 5.1: 1) Ausschnitt aus der Struktur des biologischen Vorbilds Titin. 2) Synthesestrategie für eine einfache Struktureinheit mit der Topologie *Kette-Ring-Kette*. 3) Synthesestrategien für sich wiederholende Strukturen aus a) n (*-Ring-Kette-*)-Einheiten und b) n verknüpften Ringe (Poly-Ringpolymere).

te Verknüpfung der Ringstrukturen zu Poly-Ringpolymeren eingesetzt werden sollte (siehe Abb. 5.1, Nr. 3b).

5.2 Synthese der zyklischen Präpolymere

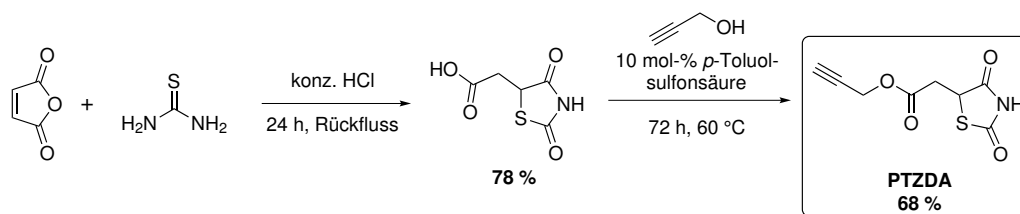
5.2.1 Einleitung

Die benötigten Ringpolymere für die abschließende Verknüpfungsreaktion wurden nach dem Prinzip der REP gemäß dem ersten Teil dieser Arbeit synthetisiert. Um die benötigten Verknüpfungspunkte für die 1,3-dipolare Cycloaddition zu erhalten, wurde eigens ein neuer Initiator mit Alkylgruppe auf Grundlage der Struktur von 2,4-Thiazolidindion synthetisiert. Die Einführung der Wasserstoffbrückenbindungsfunktionalität wurde mittels Insertion eines neuartigen Thiiranmonomers realisiert. Dabei wurden mehrere Syntheserouten verfolgt um ein passendes, selbstkomplementäres Monomer mit Wasserstoffbrückenbindungs-Donor- und Akzeptorfunktionalität ((D,A)-Funktionalität) zu finden. Dieses wurde zusammen mit unfunktionalisiertem Monomer in einer stufenweisen Blockcopolymerisation zu dem ge-

wünschten zyklischen Polymer umgesetzt. Dieser Ansatz erschien am vielversprechendsten, da die Synthese eines zyklischen $(AB)_n$ -Multiblockcopolymers bereits erfolgreich durchgeführt wurde (vgl. Kapitel 4).

5.2.2 Synthese des Alkin-funktionalisierten Initiators PTZDA

In Abschnitt 3.8 auf Seite 78 wurde die Synthese verschiedener Initiatoren für die Ringexpansionspolymerisation mit Funktionalisierungen in 3- und 5-Position beschrieben. Dabei wurde bereits gezielt ein Initiator mit einer Alkingruppe in 3-Position synthetisiert (3-Propinyl-TZD). Die Alkingruppe wurde als Verknüpfungsgruppe an den Ringpolymere gewählt, da diese bei der REP keine unerwünschten Nebenreaktionen eingeht. Im Gegensatz dazu wurden die RAFT-Agenzien für den Aufbau der linearen Polymere mit Azidgruppen ausgestattet, da die Alkinfunktion eine Reaktivität gegenüber Radikalen zeigt und im Verlauf der radikalischen Polymerisation unerwünschte Nebenreaktionen eingehen könnte. Der bereits synthetisierte Initiator 3-Propinyl-TZD hat jedoch den Nachteil, dass bei seiner Anwendung in der REP eine starke Ringverschmelzung stattfindet, so dass später keine gute Kontrolle über die Anzahl der Verknüpfungspunkte gegeben wäre. Der Versuch einer Synthese eines Initiators auf TZD-Basis mit einer Alkingruppe in 5-Position analog zu den Ethyl- und Phenyl-funktionalisierten Verbindungen, die wie unfunktionalisiertes TZD nur eine geringe Ringverschmelzung bei der Polymerisation zeigten, wurde in Abschnitt 3.8.1 auf Seite 78 beschrieben, war jedoch nach der dort verwendeten Methode nicht erfolgreich.



Schema 5.1: Syntheschema für den Initiator Prop-2-yn-1-yl 2-(2,4-dioxothiazolidin-5-yl)acetat (PTZDA).

Aus diesem Grund wurde ein anderer Ansatz gewählt, bei dem nicht von TZD ausgegangen wurde. Stattdessen wurde in einer einfachen Zyklisierungsreaktion aus Maleinanhydrid und Thioharnstoff unter sauren Bedingungen und Abspaltung von Wasser 2,4-Thiazolidindion-5-essigsäure dargestellt (siehe Schema 5.1). Die Reaktion ließ sich über Nacht unter Rückfluss durchführen und lieferte das Produkt in 78%iger Ausbeute. Die Säurefunktion konnte nun durch Veresterung, beispielsweise mit Propargylalkohol, weiter funktionalisiert werden. Es wurde zunächst eine Carbonsäureaktivierung mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) unter Dimethylaminopyridin-Katalyse (DMAP) nach *Steglich*^[187] durchgeführt (siehe Tab. 5.1, Nr. 1), dabei wurde allerdings nach 20 Stunden Reaktionsdauer kein Produkt erhalten. Ein Versuch der Alkoholaktivierung mittels Diethylazodicarboxylat (DEAD) und Triphenylphosphan (Nr. 2) schlug ebenfalls fehl, es wurde stattdessen eine viskose, rotviolette

Tab. 5.1: Übersicht über die Reaktionsbedingungen im Veresterungsschritt der Synthese von Prop-2-yn-1-yl 2-(2,4-dioxothiazolidin-5-yl)acetat.

Nr.	Reaktionsbedingungen	Reagenzien	eingesetzter Alkohol	Lösungsmittel	Ausbeute
1	20 h, 25 °C	1,1 Äq. DCC, 10 mol-% DMAP	1,5 Äq Propargylalkohol	DCM	— ^a
2	20 h, 25 °C	1,5 Äq. DEAD / PPh ₃	1,5 Äq Propargylalkohol	THF	Spuren
3	18 h, 25 °C	2,0 Äq. SOCl ₂ / NEt ₃	1,05 Äq TMS-Propargylalkohol	DCM	— ^a
4	24 h, 25 °C	1,1 Äq. DCC, 10 mol-% DMAP	1,05 Äq TMS-Propargylalkohol	DCM	18
5a	1 h, 60 °C + 20 h, 40 °C	10 mol-% <i>p</i> -Toluensulfonsäure	10 Äq Propargylalkohol	— ^b	6
5b	3 d, 60 °C	10 mol-% <i>p</i> -Toluensulfonsäure	10 Äq Propargylalkohol	— ^b	68

^aEs wurde kein Produkt nachgewiesen.^bDie Reaktion wurde in reinem Propargylalkohol durchgeführt.

Substanz erhalten, das nach säulenchromatographischer Reinigung nur Spuren des Produkts enthielt. Möglicherweise traten bei beiden Veresterungsvarianten Probleme durch die Reaktivität des aziden Protons der Alkingruppe auf. Deshalb wurde in einem weiteren Versuch der Trimethylsilyl-geschützte Propargylalkohol verwendet. Es wurde zunächst mittels Thionylchlorid eine Carbonsäureaktivierung versucht (Nr. 3). Nach Zugabe des Alkohols und Triethylamins verfärbte sich die Lösung tiefrot. Nach Extraktion der Mischung konnte allerdings kein Produkt nachgewiesen werden. Eine Aktivierung mit DCC/DMAP (Nr. 4) lieferte nach 18 Stunden ebenfalls eine dunkelrote, viskose Flüssigkeit, aus der nach säulenchromatographischer Reinigung das gewünschte Produkt erhalten wurde, welches allerdings mit Dicyclohexyl-Harnstoff verunreinigt war. Zudem war die Ausbeute mit 18% recht gering. Deshalb wurden zwei weitere Versuche ohne Aktivierungsreagenzien durchgeführt, stattdessen wurde ein zehnfacher Überschuss des Propargylalkohols verwendet und unter Säurekatalyse verestert. Nach einer Stunde Reaktionszeit bei 60 °C und weiteren 20 Stunden bei 40 °C (Nr. 5a) wurde Produkt erhalten, aber nur in 6%iger Ausbeute. Eine Wiederholung der Reaktion bei 60 °C für drei Tage (Nr. 5b) lieferte das Produkt Prop-2-

yn-1-yl 2-(2,4-dioxothiazolidin-5-yl)acetat (PTZDA) nach säulenchromatographischer Reinigung schließlich in 68 %iger Ausbeute.

Es wurde eine Testpolymerisationsreihe (Reihe 23) mit PTZDA und PMT bei 60 °C durchgeführt, dabei betrug das molare Monomer-zu-Initiator-zu-Katalysator-Verhältnis 20:1:0,1 und die PMT-Konzentration 1,0 mol L⁻¹ (siehe Tab. A.6 auf Seite 248). Es zeigte sich, dass ähnlich zur Polymerisation mit 5-Benzyl-TZD (vgl. Abb. 3.25 auf Seite 82) ein nahezu vollständiger Umsatz nach bereits 7,5 Stunden erreicht wurde (siehe Abb. 5.2, linke Seite). Die Entwicklung der Molmassenverteilungen verlief ebenfalls analog zu der entsprechenden Polymerisationsreihe, es wurden ausschließlich Einer- und Zweierlinge gebildet¹, wobei der Anteil der Zweierlinge mit fortschreitender Polymerisationsdauer noch anstieg (siehe Abb. 5.2, auf der rechten Seite). Die Dispersitäten lagen im Bereich von 1,30 bis 1,35, was den üblicherweise erhaltenen Werten bei bimodalen Verteilungen durch REP in der vorliegenden Arbeit entspricht (vgl. dazu Kapitel 3).

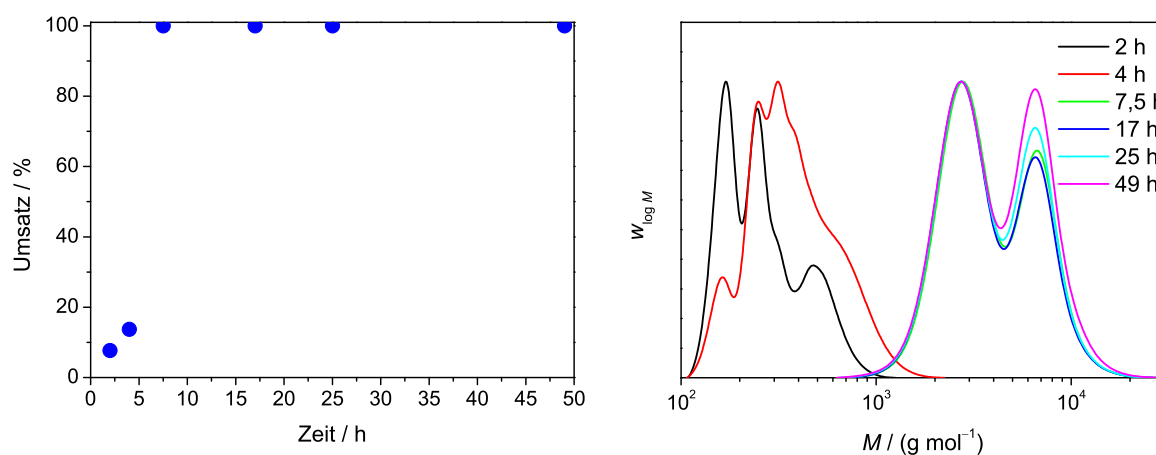


Abb. 5.2: Links: Entwicklung des Monomerumsatzes mit der Zeit und rechts: Entwicklung der Molmassenverteilungen bei der Polymerisationsreihe 23 von PMT mit PTZDA bei 60 °C. Die Polymerisationsbedingungen sind dem Text oder Tab. A.6 auf Seite 248 zu entnehmen. Die Molmassenverteilungen wurden mit den Mark-Houwink-Koeffizienten von *Ring*-PolyPMT kalibriert.

Der Initiator war also für eine Ringexpansionspolymerisation geeignet und wurde im weiteren Verlauf für die Synthese von zyklischen Blockcopolymeren eingesetzt (Details dazu siehe Abschnitt 5.2.7 auf Seite 131).

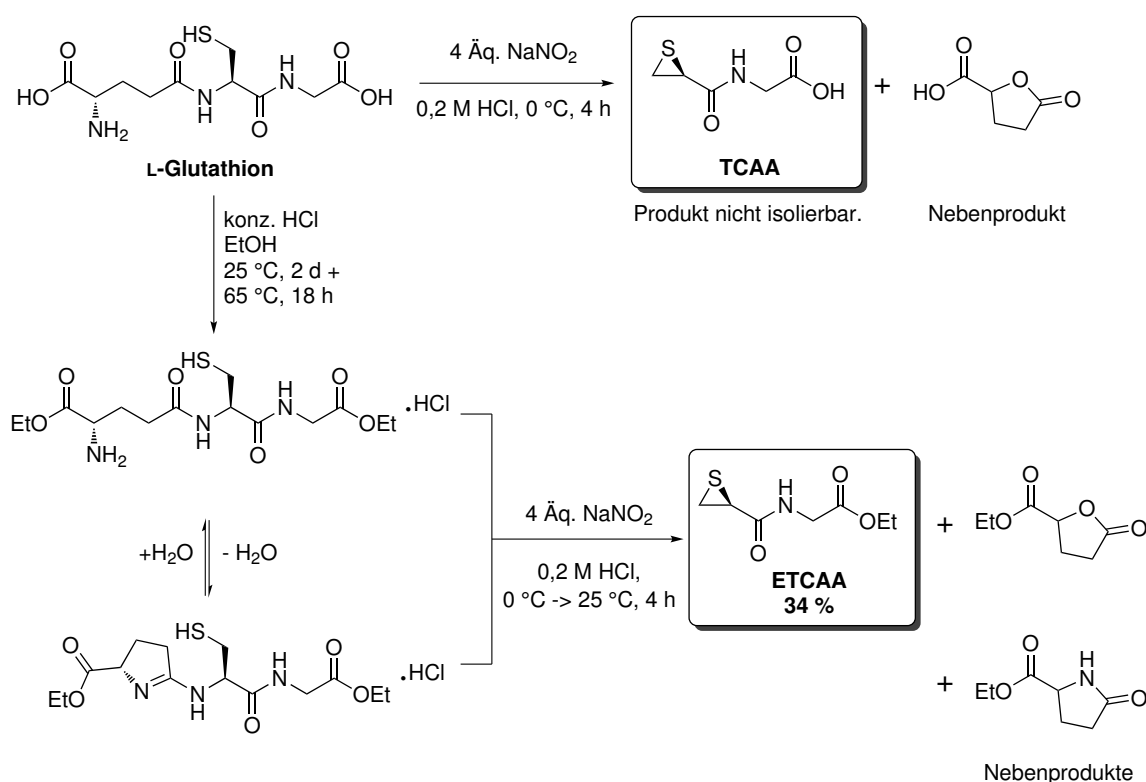
5.2.3 Synthese des (D,A)-Monomers ETCAA

Das Monomer für die Einbindung von selbstkomplementären Wasserstoffbrückenbindungen sollte mindestens eine Wasserstoffbrückenbindungs-Donor und -Akzeptorfunktion besitzen,

¹Die Identifizierung der jeweiligen Ringspezies erfolgte über die für den jeweiligen Umsatz der Probe abgeschätzte mittlere Molmasse, die im Idealfall der mittleren Molmasse unverschmolzener Ringe entspricht. Auftretende Vielfache dieses Wertes in den Molmassenverteilungen wurden den entsprechenden Polymerespezies mit höheren Ringverschmelzungsgraden zugeordnet. Für Details dazu, siehe Abschnitt 3.4 auf Seite 52.

gleichzeitig aber mit so wenig synthetischem Aufwand wie möglich dargestellt werden können. Aus diesem Grund wurde zunächst eine einstufige Synthese ausgehend von dem kommerziell günstig erhältlichen L-Glutathion gewählt (siehe Schema 5.2). Dieses Tripeptid besteht aus den Aminosäuren Glutaminsäure, Cystein und Glycin, wobei es nur in reduzierter Form als Monomer vorkommt. In oxidiert Form bildet es Dimere über eine Disulfidbrücke des Cysteins aus.

Mittels einer Diazotierungsreaktion nach einer Literaturvorschrift^[188] lässt sich dieses Peptid selektiv an der Amidbindung zwischen Glutaminsäure und Cystein spalten. Die entstehende Diazo-Gruppe am Cysteinfragment ist eine sehr gute Abgangsgruppe und wird nun bei einem intramolekularem nucleophilen Angriff des Thiols unter Ausbildung eines Thiirans als N_2 abgespalten. Das zweite entstehende Fragment bildet ebenfalls ein zyklisches Produkt in Form des Oxotetrahydrofurans, da durch die Diazotierung auch das primäre Amin der Glutaminsäure abgespalten wird und der in wässriger Lösung entstehende Alkohol mit der freiwerdenden Acylgruppe aus der Aminbindung ein zyklisches Kondensat bildet. Dieses konnte sowohl im 1H -NMR als auch massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Da dieses Kondensat genau wie das entstehende Thiiran eine Carboxylgruppe besitzt, war es nicht möglich die beiden Produkte bei der Aufarbeitung voneinander zu trennen.



Schema 5.2: Syntheschema für TCAA und ETCAA aus L-Glutathion.

Um dieses Problem zu umgehen wurde das Edukt L-Glutathion zunächst verestert. Dies wurde säurekatalysiert in Ethanol durchgeführt. Zunächst wurde zwei Tage bei Raumtem-

peratur gerührt und anschließend das Rohprodukt nach Neutralisation mit Natronlauge im Vakuum eingengt. Nach längerer Trocknung im Vakuum blieben jedoch beträchtliche Mengen an Lösungsmittel im Produkt zurück. Daher wurde in einem weiteren Versuch ohne Neutralisation verfahren um direkt das Hydrochlorid zu erhalten. Es zeigte sich aus $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen, dass ein Gemisch aus Mono- und Diethylester vorlag. Weiteres Rühren bei $65\text{ }^\circ\text{C}$ führte schließlich zum vollständig veresterten Produkt in Form des Hydrochlorids. Massenspektrometrische Charakterisierung des Produkts zeigte das Auftreten einer weiteren Spezies mit einem Masse/Ladungs-Verhältnis, das um 18 geringer ist, als das des Produkts. Vermutlich handelte es sich also um ein Kondensat des Produkts. Nach Abgleich mit der Literatur^[189] konnte geschlussfolgert werden, dass säurekatalysiert eine intramolekulare Kondensation an der Glutaminsäure stattfand, die zur Bildung eines zyklischen Nebenprodukts führte. Dieses sollte aufgrund seiner Struktur aber keine Auswirkung auf die folgende Synthesestufe haben, da der Glutaminsäurerest bei der Diazotierung abgespalten wird.

Die Diazotierung des Diethylesters verlief unter den gleichen Bedingungen wie die der Säure und lieferte das gewünschte Thiiran nach säulenchromatographischer Reinigung in 34 %iger Ausbeute. Auch hier entstanden ein Oxotetrahydrofuran und gleichzeitig ein Oxopyrrolidin als Nebenprodukte. Das erhaltene Produkt zeigte bereits eine beträchtliche Dimerisierung, daher konnte von einem geeigneten Strukturmotiv für das Polymer ausgegangen werden.

5.2.4 Versuch der Polymerisation mit ETCAA

Das neu synthetisierte ETCAA sollte zunächst in einer Testpolymerisation mit dem Initiator TZD umgesetzt werden. Da nur kleinere Mengen des Monomers vorhanden waren und der Block mit Wasserstoffbrückenbindungsfunktionalität kurz sein sollte, wurde mit einem molaren Monomer-zu-Initiator-Verhältnis von 10:1 unter Zugabe von 10 mol-% TBAC gearbeitet. Als Temperatur wurde $60\text{ }^\circ\text{C}$ gewählt. Unter diesen Bedingungen war jedoch nach 24 Stunden Reaktionszeit kein Umsatz festzustellen. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ und des molaren Monomer-zu-Initiator-Verhältnisses auf 50:1 wurde das Monomer teilweise umgesetzt (siehe Abb. 5.3 auf der nächsten Seite). Neben der Bildung des Dimers, kam es allerdings hauptsächlich zur Bildung von oligomerem Produkt mit Molmassen von unter $1\,000\text{ g mol}^{-1}$ und nur geringen Mengen an polymerem Produkt. Dabei handelte es sich beim Polymer um eine bimodale Verteilung mit Maxima bei etwa 15 000 und $30\,000\text{ g mol}^{-1}$. Im Fall des Oligomers lag eine multimodale Verteilung vor, vermutlich aufgrund der besseren Auflösung im niedermolekularen Bereich, die die einzelnen Spezies mit unterschiedlicher Monomeranzahl zeigt. Dabei ist zu beachten, dass hier die Kalibrierung mit den Mark-Houwink-Koeffizienten von RPPMT vorgenommen wurde, die Molmassen sind also nur als relative Werte zu betrachten.

Es ist nicht klar, warum die Polymerisation nicht erfolgreich war. Das überwiegend entstandene oligomere Material könnte durch eine unkontrollierte thermisch initiierte Ringöffnungspolymerisation (ROP) entstanden sein. Die geringe mittlere Molmasse und das in großer

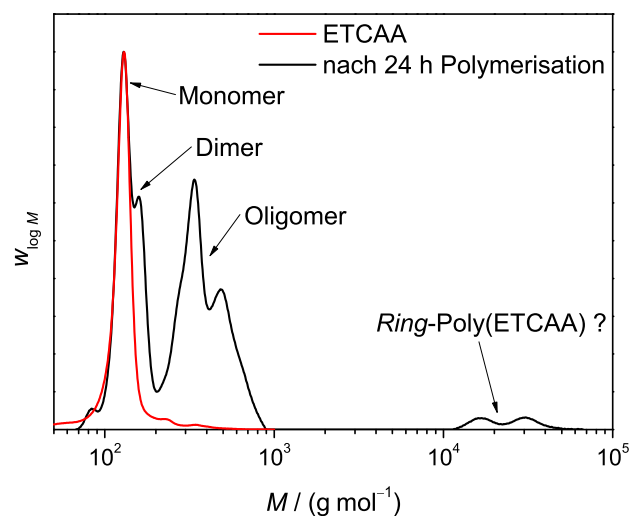


Abb. 5.3: Molmassenverteilungen von reinem ETCAA (rot) und der Polymerisationslösung von ETCAA (schwarz) mit TZD in NMP nach 24 Stunden bei 80 °C. Die Kalibrierung wurde mit den Mark-Houwink-Koeffizienten von RPPMT vorgenommen, so dass keine absoluten Molmassen bestimmt werden konnten.

Intensität noch vorhandene Monomersignal deuten auf eine sehr langsame Initiierung und Monomerinsertion bzw. Propagation hin. Möglicherweise ist das Monomer unreaktiv oder die Reaktion mit dem Initiator wird gehindert. Dies könnte durch ein Monomer geschehen, das mittels seiner Wasserstoffbrückenbindungsfunktionalität an ein Initiatormolekül bindet. Dadurch könnte eine sterische Hinderung am aktiven Zentrum eintreten (siehe Abb. 5.4). Um diese Möglichkeit auszuschließen wurde als Initiator stattdessen 3-Propinyl-TZD verwendet, das statt des Protons am Stickstoffatom eine Alkylgruppe besitzt, so dass keine Koordination mehr stattfinden kann.

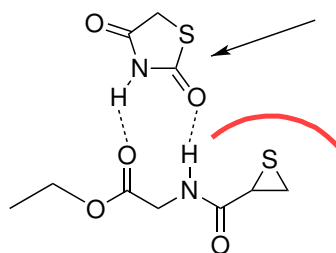


Abb. 5.4: Mögliche Koordination eines Monermoleküls an den Initiator über Wasserstoffbrückenbindungen. Die Koordination könnte zu einer sterischen Hinderung beim Angriff eines Monomers (dargestellt durch die rote Linie) am reaktiven Zentrum führen.

Die Polymerisationsreihe mit 3-Propinyl-TZD wurde für 120 Stunden und bei 90 °C durchgeführt, um eine höhere Reaktivität des Monomers zu gewährleisten. Allerdings konnte auch hier nur eine Oligomerisierung des Monomers festgestellt werden. Ein Vergleich des Eluogramms der Reaktionslösung mit denen des reinen Monomers und Initiators zeigte jedoch, dass zwar Monomer verbraucht wurde, jedoch kein Initiator (siehe Abb. 5.5 auf der nächs-

ten Seite). Das zeigt, dass hier trotz des veränderten Initiators nur eine thermische initiierte Ringöffnung am Monomer stattfand. Es lag also keine Inhibierung durch einen gebildeten Monomer-Initiator-Komplex vor, die Polymerisation scheidet vermutlich an der geringen Reaktivität des Monomers mit dem Initiator. Der Grund dafür liegt vermutlich in der elektronenziehenden Amidfunktion direkt am Thiiran, die für eine geringere Nucleophilie des Schwefelatoms und somit eine Desaktivierung des Monomers verantwortlich ist.

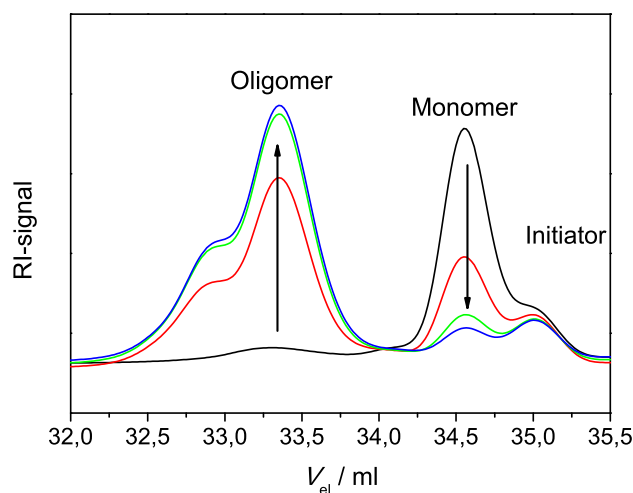


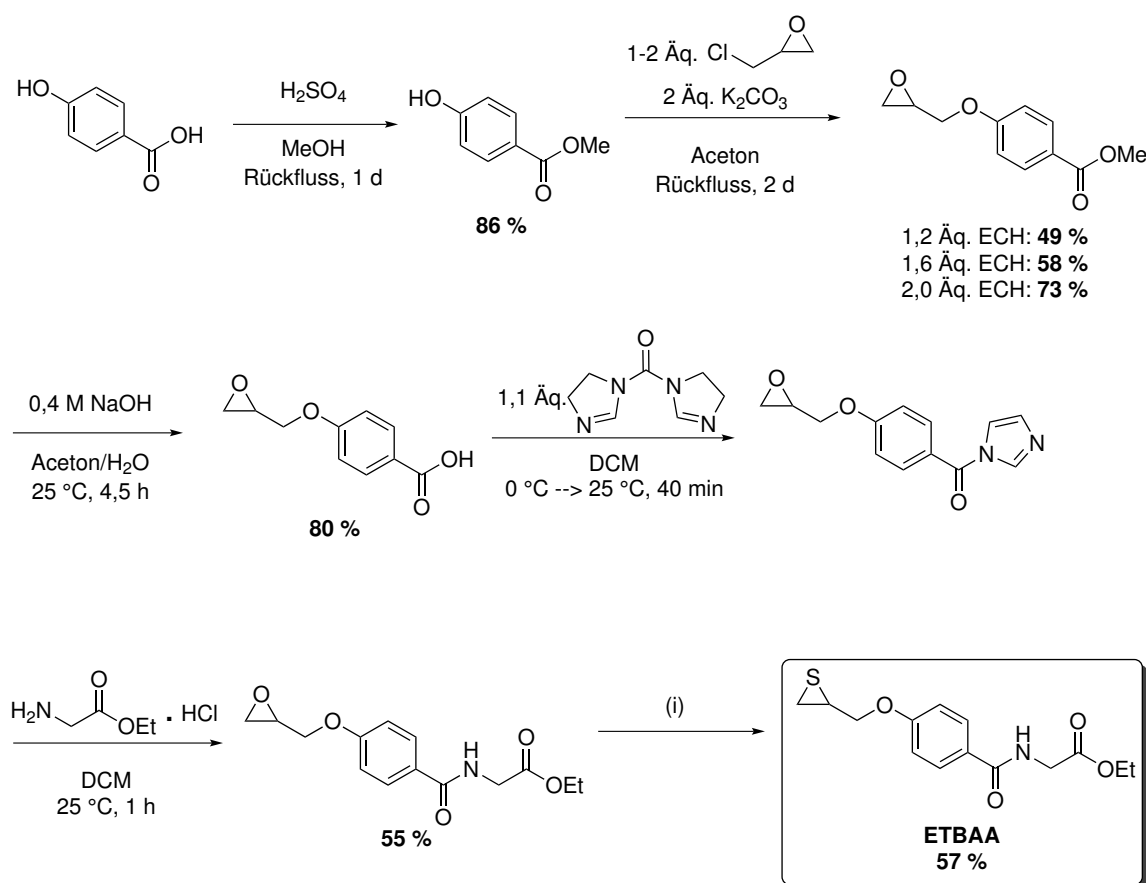
Abb. 5.5: Elugramme der Proben der Polymerisation von ETCAA mit 3-Propinyl-TZD bei 90 °C in NMP. Neben der Zunahme des Oligomers und der Abnahme des Monomers ist der Initiator markiert.

5.2.5 Synthese des (D,A)-Monomers ETBAA

Aufgrund der fehlgeschlagenen Polymerisation mit ETCAA als Monomer wurde auf Grundlage des Monomers PMT, das sehr gute Polymerisationseigenschaften zeigt (vgl. Abschnitt 3.4 auf Seite 52) ein neues (D,A)-funktionalisiertes Monomer synthetisiert (siehe Schema 5.3). Die Zielverbindung Ethyl-2-(4-(thiiran-2-ylmethoxy)benzamido)acetat (ETBAA) basiert dabei auf der Struktur von PMT, besitzt allerdings in para-Position der Phenoxygruppe einen Glycinethylester-Rest, der analog zum ETCAA eine Wasserstoffbrückenbindungs-Donorfunktion am Amid-Stickstoff und eine Akzeptorfunktion am Carbonylkohlenstoff des Esters besitzt.

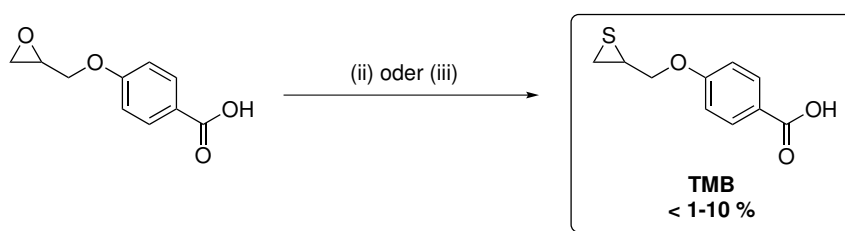
Für die Synthese wurde von 4-Hydroxybenzoesäure ausgegangen, die zunächst mit Methanol unter schwefelsauren Bedingungen zum entsprechenden Methylester umgesetzt wurde. Dieser ließ sich nach einer Literaturvorschrift^[190,191] mit Epichlorhydrin in Aceton weiter zu Methyl-4-(oxiran-2-ylmethoxy)benzoat umsetzen. Die Reaktion wurde zunächst mit 1,2 Äquivalenten Epichlorhydrin durchgeführt, dabei wurden aber nur 49 % Ausbeute erhalten. Eine Erhöhung auf zwei Äquivalente führte zu einer Ausbeute von 73 %. Der erhaltene Methylester musste für eine weitere Umsetzung zunächst zur Säure hydrolysiert werden. Bei der basischen Verseifung war darauf zu achten, die Natriumhydroxid-Konzentration nicht

zu hoch zu wählen, da es ansonsten zu einer Ringöffnung des Epoxids kommen konnte. Mittels DC-Kontrolle konnte die Reaktion direkt nach vollständigem Umsatz (nach ca. 4,5 bis fünf Stunden) abgebrochen und aufgearbeitet werden, so dass das reine Produkt in 80 %iger Ausbeute erhalten wurde. Die erhaltene Carbonsäure wurde dann zur Einführung der gewünschten Akzeptor- und Donorfunktionen zum Amid umgesetzt. Um die Verwendung teurer Aktivierungsreagenzien für die Carbonsäure wie HOBt und HBTU^[192] zu umgehen, wurde diese Reaktion stattdessen nach einer alternativen Vorschrift von Conway und Perni durchgeführt.^[193] Dafür wurde 1,1'-Carbonyldiimidazol als Aktivierungsreagenz und gleichzeitig zur *in situ*-Bildung der nötigen Base zur Neutralisierung des Hydrochlorids verwendet. Die Reaktion lieferte innerhalb von einer Stunde bei 0 °C die aktivierte Carbonsäure und das gewünschte Produkt nach Zugabe von Glycinethylester-Hydrochlorid und halbstündigem Rühren nach Aufreinigung in 55 %iger Ausbeute.



Schema 5.3: Syntheschema für Ethyl-2-(4-(thiiran-2-ylmethoxy)benzamido)acetat (ETBAA). Für die Synthese des Endprodukts wurden verschiedene Bedingungen (i) verwendet, die in Tab. 5.2 aufgelistet sind.

Für die abschließende Stufe musste aus dem vorliegendem Oxiran das analoge Thiiran synthetisiert werden. Diese Reaktion wurde in Kap. 3.2 bereits ausführlich beschrieben und erfolgreich für die Synthese mehrerer unfunktionalisierter Monomere eingesetzt. Ein erster



Schema 5.4: Syntheschema für 4-(Thiiran-2-ylmethoxy)benzoesäure (TMB): (ii) 4 Äq. THS in EtOH/H₂O 60:40 Vol-%, 20 h, 25 °C; (iii) 4 Äq. THS in 1 M pH 7-Puffer in EtOH/H₂O 50:50 Vol-%, 3,5 h, 25 °C.

Versuch der Synthese der Zielverbindung unter ähnlichen Reaktionsbedingungen (Verwendung von vier Äquivalenten Kaliumthiocyanat bei Raumtemperatur unter 24-stündigem Rühren, vgl. auch Tab. 3.1, Nr. 9) in Wasser/Ethanol 50:50 (Vol-%) statt in reinem Wasser um die Löslichkeit für das Edukt zu erhöhen, zeigte jedoch nur eine geringe Rohausbeute von 25 Gew-% (siehe Tab. 5.2 Nr. 1). Außerdem entstand ein Nebenprodukt, das in der DC einen geringeren R_f -Wert als das Edukt besaß. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits bei der Synthese von PMT gemacht (siehe Tab. 3.1, Nr. 7a und b). Da dieses Nebenprodukt ebenfalls polarer als das Edukt ist, handelte es sich hier analog zum Nebenprodukt der PMT-Synthese vermutlich auch um den jeweiligen fünfgliedrigen Thiocyanat-Heteroyklus, der als Zwischenstufe in der Reaktion auftritt. Eine Analyse des ¹H-NMR-Spektrums bestätigte diese Vermutung, dort konnten Signale im Bereich zwischen 3 und 4 ppm gefunden werden, die nach Vergleich mit einer Spektrensimulation der vermuteten Verbindung mit dem Programm CHEMBIODRAW ULTRA 12 dasselbe Muster zeigten. Eine Verwendung von Wasser als reinem Lösungsmittel führte zu einer Suspension, in der auch nach zwei Tagen kein Umsatz beobachtet wurde. Lediglich die Zugabe von Ammoniumthiocyanat sorgte für einen geringen Umsatz nach drei Tagen, anschließend wurde die Reaktion abgebrochen (Nr. 2). Ein Wechsel des Thionierungsmittels zu Thioharnstoff (THS) brachte eine Verbesserung, das Produkt wurde nun nach wenigen Stunden gebildet. Allerdings traten hier wie bei der analogen Reaktion von (2-Phenoxyethyl)oxiran zum entsprechenden Thiiran (siehe 3.1 Nr. 1a und b) eine Oligomerisierung und teilweise Polymerisation der Produkte auf (Nr. 3a). Nach 24 Stunden wurde eine komplette Polymerisation des Produkts beobachtet, es konnten nur Spuren des Monomers gefunden werden (Nr. 3b). Zudem war die Aufreinigung kompliziert, da der gebildete Harnstoff schwierig zu entfernen war, so dass er sogar nach säulenchromatographischer Reinigung noch enthalten war. Ein weiterer Versuch mit drei Äquivalenten Ammoniumthiocyanat führte einmalig nach 18 Stunden zu 90 % Umsatz. Eine Wiederholung der Stufe in größerem Maßstab führte jedoch nur zu vollständiger Polymerisation, eine erfolgreiche Reproduktion war nicht möglich (Nr. 4). Ein reines Produkt in mäßiger Ausbeute konnte erst durch Verwendung von THS oder Ammoniumthiocyanat und stete Überwachung des Reaktionsfortschritts mittels DC erhalten werden. Sobald der Großteil des Edukts umgesetzt war aber noch kein größerer Anteil an Oligomer gebildet wurde (in der Regel nach vier bis sechs Stunden Reaktionsdauer bei Raumtemperatur), wurde auf-

Tab. 5.2: Übersicht über die getesteten Reaktionsbedingungen (i) im letzten Syntheseschritt von Ethyl-2-(4-(thiiran-2-ylmethoxy)benzamido)acetat **11** (ETBAA) aus dem Oxiran **10**.

Nr.	Reaktionsdauer bei 25 °C	Reagenzien	Lösungsmittel (Vol-%)	Umsatz (DC)	Ausbeute
1	24 h	4 Äq. KSCN	EtOH/H ₂ O 50:50	vollständig	25 Gew-% ^a
2	3 d	5 Äq. KSCN + 5 Äq. NH ₄ SCN (nach 2 d) ^b	H ₂ O	unvollständig ^c	n.b.
3a	2 h	4 Äq. THS ^d	EtOH/H ₂ O 50:50	unvollständig (ca. 50 %)	n.b.
3b	24 h	4 Äq. THS ^d	EtOH/H ₂ O 50:50	vollständig	Spuren ^e
4	18 h	3 Äq. NH ₄ SCN	EtOH/H ₂ O 50:50	vollständig	90 % ^{c,f}
5	3 h	4 Äq. THS	EtOH/H ₂ O 50:50	vollständig	50 % ^{c,e}
6	5 h	3 Äq. NH ₄ SCN	EtOH/H ₂ O 50:50	vollständig	57 % ^c

^aMassenausbeute bzgl. Rohprodukt, bestehend aus Thiiran und Nebenprodukt im Verhältnis von ca. 28:72 (aus ¹H-NMR-Daten, Details siehe Text).

^bNach 2 d rühren mit KSCN wurde kein Umsatz festgestellt. Danach wurden 5 Äq. NH₄SCN zugegeben.

^cSowohl in der DC als auch bei der Aufarbeitung wurde polymeres Nebenprodukt nachgewiesen.

^dThioharnstoff.

^eProdukt verunreinigt mit THS.

^fDie Reaktion konnte nicht reproduziert werden.

gearbeitet und sofort per Säulenchromatographie aufgereinigt. Mit dieser Methode konnte eine Ausbeute von 50 % im Fall von THS und 57 % im Fall von Ammoniumthiocyanat erzielt werden (Nr. 5 und 6). Da die Aufreinigung bei Verwendung von THS schwierig war, wurde in weiteren Synthesen ausschließlich Ammoniumthiocyanat verwendet.

Die bei der Syntheseroute als Zwischenstufe erhaltene Carbonsäure besitzt ebenfalls eine Donor- und Akzeptorfunktion, daher wurde neben der primären Syntheseroute versucht, diese Verbindung direkt zum entsprechenden Thiiran umzusetzen (siehe Schema 5.4 auf der vorherigen Seite). Diese Synthese wurde zunächst mit THS in Ethanol/Wasser 50:50 Vol-% durchgeführt. Dabei konnte zwar Umsatz des Edukts per *reversed phase*-DC und ein Lösen der vorhandenen Suspension nach 20 Stunden beobachtet werden, jedoch wurde nach Aufarbeitung nur 15 Gew-% eines weißen Feststoffs bzgl. der Eduktmenge erhalten. Eine ¹H-NMR-Analyse zeigte zudem, dass es sich nur in Spuren um das gewünschte Produkt handelte. Es wird vermutet, dass die Säurefunktion einen störenden Einfluss auf die Produktbildung hatte, da aus quantenchemischen Rechnungen bekannt ist, dass die Reaktion

in wässrigen Medien von schwach sauer zu basisch umschlägt.^[166] Daher wurde in einem zweiten Durchgang versucht den pH-Wert während der gesamten Reaktion durch Verwendung einer Phosphatpufferlösung bei etwa sieben zu halten. Unter diesen Bedingungen konnten ebenfalls nur ca. 10 Gew-% Ausbeute erhalten werden, allerdings zeigte ¹H-NMR-Spektroskopie, dass es sich bis auf eine gewisse Verunreinigung durch den Harnstoff um das reine Produkt handelte. Aufgrund dieser schlechten Ausbeute und der Tatsache, dass die ETBAA-Synthese erfolgreich verlief, wurde die Synthese dieser Stufe nicht weiter verfolgt.

5.2.6 Testpolymerisationen mit ETBAA

Um das Monomer ETBAA in seinen Polymerisationseigenschaften zu testen, wurde eine Homopolymerisation und zwei Blockcopolymerisationen mit MT und PMT durchgeführt. Dabei wurde die Homopolymerisation mit einem größerem ETBAA-Anteil bzgl. der Initiatorgruppen als die Blockcopolymerisationen durchgeführt, um eine Probe mit einer ausreichend hohen Molmasse zur weiteren Charakterisierung zu erhalten. Es wurde direkt mit dem später einzusetzenden Initiator PTZDA polymerisiert. Aufgrund der geringen verfügbaren Menge des Monomers wurde zur Synthese des Homopolymers statt einer Polymerisationsreihe nur eine Probe (RPETBAA-30) mit einem molaren Monomer-zu-Initiator-zu-Katalysator-Verhältnis von 30:1:0,1 vorbereitet. Die Polymerisation bei 60 °C lieferte nach 24 Stunden polymeres Material, das im Gegensatz zu den Polymeren RPPMT und RPMT eine spröde, nichtklebrige Beschaffenheit besaß. Dies war zu erwarten, da es durch die vorhandene Amid- und Esterfunktion im Monomer zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und somit zu höherer Festigkeit kommen sollte. Der Umsatz der Polymerisation wurde für diese Probe per GPC bestimmt, da Restmonomer in Form eines Feststoffs nicht aus der Reaktionsmischung verdampft werden konnte, so dass eine gravimetrische Bestimmung auf dem üblichem Wege nicht möglich war. In Abb. 5.6 auf der nächsten Seite ist die Molmassenverteilung der Probe dargestellt (schwarze Kurve). Sie zeigt ein charakteristisches Signal im niedermolekularen Bereich, das dem Monomer zugeordnet werden kann (vgl. rote Molmassenverteilung des reinen Monomers). Zusätzlich findet sich noch ein breites, flaches Signal rechts davon, das oligomerem Material zugeordnet werden kann. Im höhermolekularen Bereich befindet sich das Signal des Polymers, das eine starke Asymmetrie aufweist und keine erkennbare Multimodalität besitzt. Da die Molmasse hier mit den Mark-Houwink-Koeffizienten von RPPMT bestimmt wurde, konnten keine Absolutwerte angegeben werden, ebenso wenig wie ein Ringverschmelzungsgrad.² Aus der Verteilungskurve wurde mittels Integration des breiten Signals von 2,55 bis etwa 4,6 die Menge des Polymers und durch Integration des schmalen Signals von 2 bis 2,55 die Menge des Monomers bestimmt. Dabei wurde angenommen, dass sowohl Monomer als auch Polymer den

²Dieser kann aus dem Quotienten der mittleren Molmasse des Polymers und der berechneten Molmasse eines unverschmolzenen Rings nach Bestimmung des Polymerisationsgrades berechnet werden (siehe Abschnitt 3.8.2 auf Seite 80).

gleichen Brechungsindex aufweisen, so dass die Signalintensitäten vergleichbar sind. Der Umsatz wurde somit auf 84 % bestimmt.

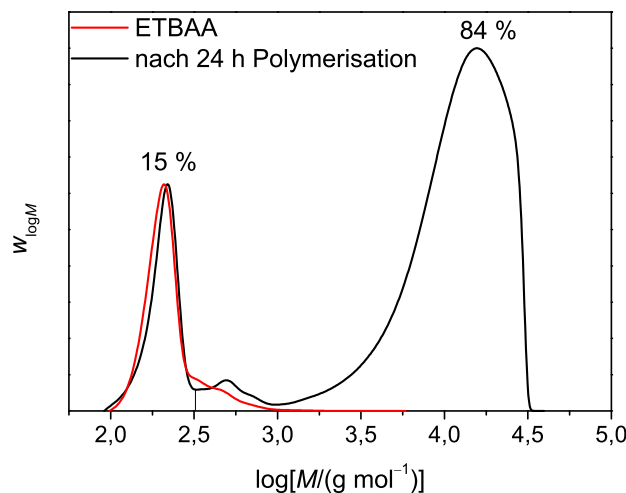


Abb. 5.6: Molmassenverteilung der Probe RPETBAA-30 nach 24 Stunden Polymerisation. Zum Vergleich ist das Signal des reinen Monomers aufgetragen. Die Molmassenverteilungen wurden mit den Mark-Houwink-Koeffizienten von *Ring*-PolyPMT kalibriert.

Als Vergleichswert wurde zusätzlich der Polymerisationsgrad mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt (siehe Abb. C.4 auf Seite 255). Im Falle einer kontrolliert ablaufenden Polymerisation mit vollständiger Insertion in Initiator-enthaltendes Polymer sollten Umsatz und Polymerisationsgrad in Bezug zum molaren Monomer-zu-Initiator-Verhältnis einander entsprechen. Hier ergab sich jedoch ein Polymerisationsgrad von 35. Da dieser höher als das eingesetzte Monomer-zu-Initiator-Verhältnis war, ergab sich daraus, dass das Monomer z.T. ohne Initiatorbeteiligung, also unkontrolliert polymerisiert sein muss. Ob das Produkt dieser Reaktion als beobachtetes Oligomer vorlag oder unterhalb der Molmassenverteilung des Polymers lag, konnte nicht festgestellt werden. Eine Messung des UV-Signals der Molmassenverteilung zur Separierung der Signale des Initiators und des Monomers, wie in Abschnitt 3.4 auf Seite 52 durchgeführt, war nicht möglich, da ETBAA im gesamten Bereich der UV-Absorption von PTZDA ebenfalls Absorption aufweist, die bei gleicher Konzentration sogar deutlich größer ist (siehe Abb. 5.7 auf der nächsten Seite).

Um seine Eignung für eine Blockcopolymerisation zu testen, wurden zunächst Präpolymere aus PMT und MT synthetisiert, mit denen ETBAA polymerisiert wurde. Dazu wurde jeweils ein molares Monomer-zu-Initiator-Verhältnis von 30:1 bei einer Monomerkonzentration von $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ gewählt. Die Polymerisationen wurden jeweils bei 70°C durchgeführt und nach 24 Stunden abgebrochen. Nach Aufarbeitung wurden aus dem jeweiligen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die tatsächlichen Polymerisationsgrade für RPPMT-30 mit $\bar{P}_n = 31$ und für RPMT-30 mit $\bar{P}_n = 34$ bestimmt. Zu diesen Homopolymeren wurden jeweils fünf Äquivalente ETBAA in Relation zum Initiatoranteil gegeben und bei einer Monomerkonzentration von $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ in NMP bei 70°C polymerisiert. Nach 24 Stunden wurde abgebrochen

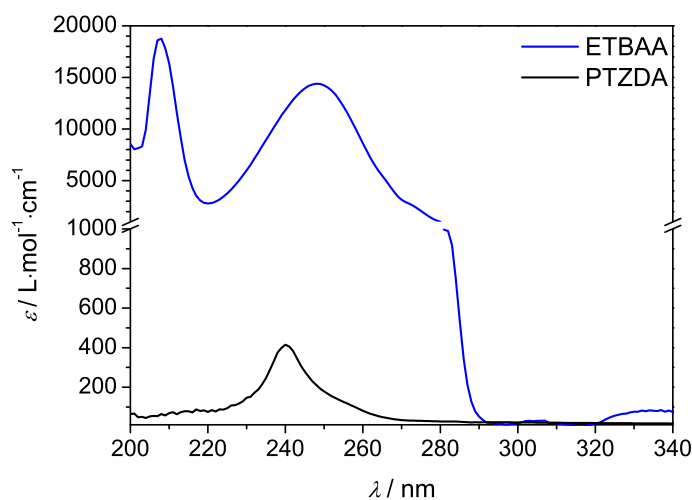


Abb. 5.7: UV-Vis-Spektren von PTZDA und ETBAA in THF. Messbedingungen: $c_{\text{PTZDA}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $d_{\text{PTZDA}}^{\text{Küvette}} = 10 \text{ mm}$, $c_{\text{ETBAA}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $d_{\text{ETBAA}}^{\text{Küvette}} = 0,5 \text{ mm}$.

und die Proben per GPC und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie analysiert. Die Molmassenverteilungen der Homopolymere und der Proben nach 24 Stunden sind in Abb. 5.8 auf der nächsten Seite dargestellt.

Im Fall der Insertion in RPPMT-30 (links) ist eine deutliche Verschiebung der beiden Maxima, die Einer- und Zweieringe des Homopolymers repräsentieren hin zu höheren Molmassen zu erkennen. Die Molmassen am ersten und zweiten Maximum wachsen dabei jeweils um etwa 800 bzw. 2 000 g mol^{-1} , was aufgrund der ungefähr doppelt so großen Verschiebung des zweiten Maximums ein Indiz für die erfolgreiche Insertion des ETBAA in beide Ringspezies und die Bildung eines Blockcopolymers (RBPP30-E4) ist. Daneben führte die Insertion auch zu einer Zunahme des Anteils der Zweieringe, wie die vergrößerte Intensität des rechten Maximums zeigt. Der Polymerisationsgrad des ETBAA wurde mit $\bar{P}_n = 4$ bestimmt.

Das Homopolymer RPMT-30 (rechts) erfährt keine oder nur eine sehr geringe Insertion des ETBAA, da das linke Maximum bzw. die herausgebildete Schulter in der Molmassenverteilung kaum verschoben sind im Vergleich zu den vorher vorhandenen Maxima (angedeutet durch rote Pfeile). Eine Überprüfung des UV-Signals bei 270 nm (rot gestrichelte Kurve) zeigt zudem nur ein Signal im rechten Bereich der Verteilung, welches die linke Seite der Verteilung nicht abdeckt. Die Separation mittels UV-Signal konnte hier durchgeführt werden, da ETBAA verfolgt wurde und die Absorbanz des Initiators PTZDA bei der entsprechenden Wellenlänge deutlich geringer als die des ETBAA ist (vgl. nochmals Abb. 5.7), zumal die Konzentration des Initiators im Polymer um den Faktor fünf kleiner ist. Das UV-Signal entspricht also nahezu der Molmassenverteilung des entstandenen ETBAA-Polymers, das offensichtlich separat zum RPMT-Homopolymer vorliegt. Aufgrund der moderaten Dispersität der UV-Kurve von 1,44 kann die Polymerisation des ETBAA aber nicht vollständig unkontrolliert abgelaufen sein. Es könnte stattdessen neben der unkontrollierten Polymeri-

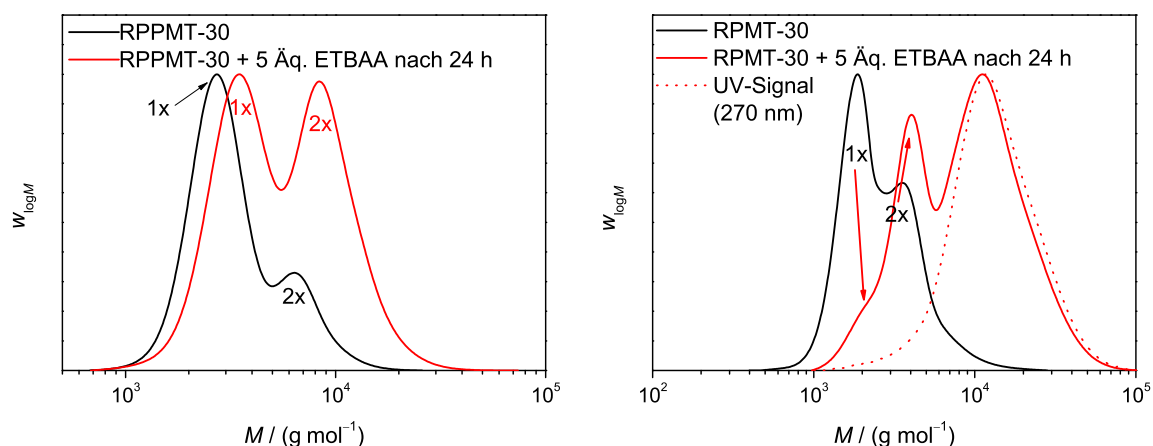


Abb. 5.8: Molmassenverteilungen der Homopolymere RPPMT-30 (links) und RPMT-30 (rechts, beide in schwarz) und nach Zugabe von fünf Äquivalenten ETBAA ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ in NMP) bzgl. des Initiatoranteils und 24 Stunden Polymerisationsdauer bei 70°C (rot). Im rechten Diagramm ist zusätzlich noch das UV-Signal (270 nm) nach Polymerisation eingezeichnet (rot gestrichelt). Die Molmassenverteilungen wurden mit den Mark-Houwink-Koeffizienten von *Ring*-PolyPMT kalibriert.

sation Insertion in Reste des nicht umgesetzten Initiators³ stattgefunden haben, wodurch die mittlere Länge eines ETBAA-Blocks anwachsen würde. Das würde die große mittlere Molmasse bei dem geringen eingesetzten Monomer-zu-Initiator-Verhältnis erklären.

Zusätzlich zur GPC- und NMR-Analyse wurden DSC-Messungen des Homopolymers und des Blockcopolymers mit PMT durchgeführt. Damit sollte ermittelt werden, ob die Polymere möglicherweise eine Teilkristallinität besitzen und ob und bei welchen Temperaturen Glasumwandlungen auftreten. In Abb. 5.9 auf der nächsten Seite sind die Wärme-Temperatur-Verläufe der Polymere RPETBAA-30 und RBPP30-E4 abgebildet.

Das ETBAA-Homopolymer zeigt deutliche Unterschiede in der ersten und zweiten Aufheizkurve. Beide Glasübergänge liegen bei etwa 60°C ⁴. Beim ersten Aufheizen tritt zunächst ein Glasübergang ein, der deutlich ausgeprägter als beim zweiten Aufheizen ist, und einem Übergang erster Ordnung, wie er beim Schmelzen auftritt, ähnlicher als dem typischen, beim Glasübergang auftretenden Stufenverlauf. Da der Peak nur beim ersten Aufheizevorgang aus dem kalten Material auftrat, nicht jedoch beim zweiten, handelt es sich vermutlich um eine Enthalpielaxation des Polymers.^[194] Dieser Effekt wird in der Regel durch eine Alterung des Polymer bei höherer Temperatur und schnelles Abschrecken unterhalb des Glaspunkts hervorgerufen, so dass bestimmte Ordnungszustände der Polymerketten eingefroren werden und beim Überschreiten des Glaspunkts wieder aufgebrochen werden.^[195] Aufgrund der Tatsache, dass das Polymer vor der Messung bei 60°C getrocknet wurde, kann es sein, dass dies wie thermisches Tempern der Probe wirkte und sich eine teilkristalline Struktur über Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet hat, die unterhalb der Glas-

³Aufgrund des höheren Polymerisationsgrades von 34 bei einem molaren Monomer-zu-Initiator-Verhältnis von 30:1 kann davon ausgegangen werden, dass kein vollständiger Umsatz des Initiators stattfand.

⁴Die Glasübergänge wurden über die Wendepunkte der Kurvenstufe ermittelt.

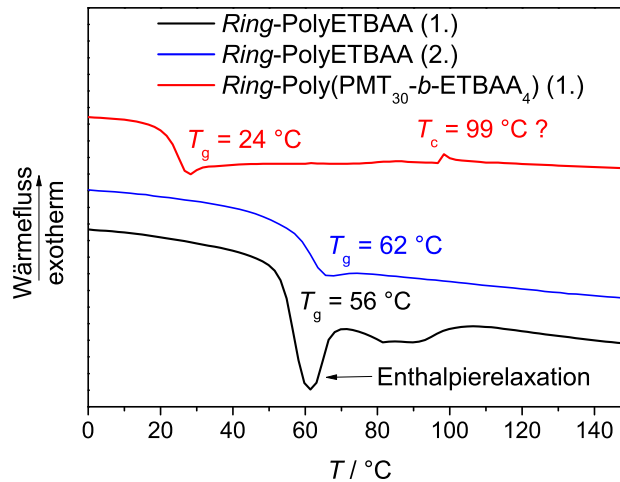


Abb. 5.9: DSC-Diagramme aus kalorimetrischen Messungen von ETBAA-Homopolymer und PMT-ETBAA-Blockcopolymer. Im ersten Fall sind die erste und zweite Aufheizkurve dargestellt (blau und Schwarz), um die Unterschiede zu verdeutlichen, im Zweiten nur die erste Aufheizkurve (rot).

übergangstemperatur erhalten blieb. Beim Erhitzen oberhalb des Glaspunkts wurde diese geordnete Struktur aufgebrochen, es kam zum Schmelzen der enthaltenen Kristallite. Es wurde außerdem eine zweite Eindellung der Kurve im Bereich von 70 bis 100°C beobachtet, die beim zweiten Aufheizen ebenfalls nicht auftrat. Möglicherweise handelt es sich hier um einen weiteren Erweichungsvorgang oder um ein einmalig aufgetretenes Artefakt.

Das Blockcopolymer aus ETBAA und PMT zeigt in der ersten Aufheizkurve ebenfalls nur einen einzigen, deutlich niedrigeren Glasübergang bei 24°C , was auf fehlende Mikrophasenseparation schließen lässt. Das wäre nicht ungewöhnlich, da dies schon für zyklische Blockcopolymere aus PMT und MT beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 4.3 auf Seite 101). Außerdem ist der ETBAA-Block mit vier Monomereinheiten wohl zu kurz, um eine Phasenseparation zu ermöglichen. Interessanterweise wurde hier bei 98°C ein kleiner, exothermer Peak sichtbar, der möglicherweise eine Kaltkristallisation des ETBAA-Blocks anzeigte. Andererseits war kein endothermer Schmelzpeak beobachtbar, wie bei teilkristallinen Polymeren üblich. Da dieser aber etwa dieselbe Fläche haben sollte, da beim Kristallisieren und Schmelzen die gleiche Energie abgegeben bzw. aufgenommen wird und sich das Schmelzen eines teilkristallinen Polymers über einen breiten Temperaturbereich erstrecken kann, ist er eventuell sehr flach und somit nicht sichtbar. Da dieser Peak auch nur während des ersten Aufheizvorgangs zu beobachten war, könnte es sich aber auch nur um ein Artefakt handeln.

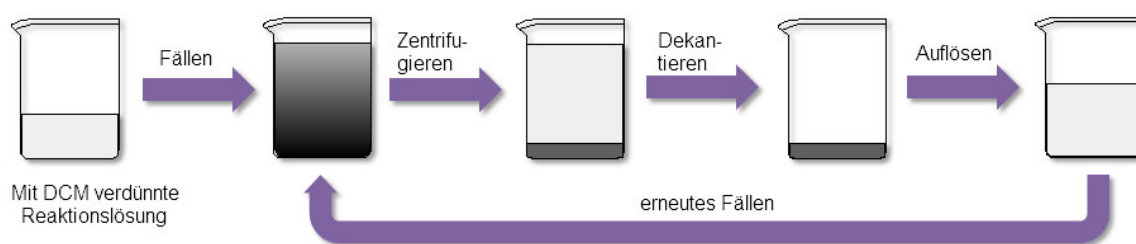
5.2.7 Synthese zyklischer Präpolymere mit ETBAA

Vorversuche

Wie aus Abb. 5.1 auf Seite 116 ersichtlich ist, werden mindestens Zweierringe benötigt, um jeweils zwei ETBAA-Blöcke im Ringpolymer zu haben, die den gewünschten Effekt der

Ausbildung intrazyklischer Wasserstoffbrückenbindung ermöglichen. Dafür sollte der Anteil der Einerringe möglichst gering sein. Da die Ringverschmelzung zwar in Abhängigkeit von vielen Faktoren steht (siehe dazu Abschnitt 3.7 auf Seite 68), es aber bei Verwendung von PTZDA hauptsächlich zur Bildung von Einer- und Zweierlingen kommt, wurde versucht, statt nur über die Polymerisationsbedingungen zusätzlich im Aufarbeitungsschritt den Anteil der Einerringe mittels selektiver Fällung nach Molmasse zu verringern.

Dafür wurden verschiedene Fällungsmittel an einer PMT-Homopolymerprobe, die größtenteils aus Einer- und Zweierlingen mit einem Polymerisationsgrad von $\bar{P}_n = 29$ bestand, getestet. Die angewendete Methode der Fällung ist in Schema 5.5 dargestellt. Es wurden jeweils zwei Fällungen durchgeführt, bevor das erhaltene Polymer nach dem letzten Schritt getrocknet wurde. In Abb. 5.10 auf der nächsten Seite sind die Molmassenverteilungen einer getrockneten Probe des Polymers vor und nach jeder Fällung mit dem jeweiligen Fällungsmittel dargestellt. Standardmäßig wurde für Fällungen der Ringpolymere bisher Methanol verwendet, wie in der Literatur angegeben.^[56] Als weitere Fällungsmittel wurden der Alkohol Isopropanol, sowie Heptan und Diethylether verwendet. Wie zu erkennen ist, steigt bei Verwendung von Methanol der Anteil des niedermolekularen Polymers und somit der Einerringe sogar leicht an. Im Fall von Isopropanol ist dieser Effekt sogar noch größer. Außerdem trat ein Signal zwischen dem ersten und zweiten Maximum, wie sie nach der Methanolfällung sichtbar wurden, auf, das nicht zugeordnet werden konnte. Dieses Verhalten ist bei Polymeren höchst ungewöhnlich, da die Löslichkeit in der Regel mit zunehmender Molmasse abnimmt. Im Fall von *n*-Heptan entsprach die Molmassenverteilung etwa der des Polymers in Lösung, es fand also eine unselektive Fällung des gesamten Materials statt. Mit Diethylether wurde tatsächlich eine selektive Fällung des höhermolekularen Materials beobachtet; der Anteil der Einerringe nahm deutlich ab, so dass im Folgenden alle Blockcopolymerproben, die weiterverwendet wurden, mittels Diethyletherfällung aufgearbeitet wurden.



Schema 5.5: Durchgeführte Schritte bei einer typischen Aufarbeitung des Ringpolymers mittels selektiver Fällung.

Im Hinblick auf die mechanische Eignung des zu synthetisierenden Ringpolymers als Vorstufe für die bereits erwähnten Zielverbindungen (siehe Abschnitt 5.1 auf Seite 115) müssen einige Bedingungen erfüllt sein. Zum einen sollte es formbeständig sein, zum anderen sollte es unter mechanischer Belastung eine gute Verformbarkeit aufweisen bevor es bricht, also nicht spröde sein. Für den Erhalt der gewünschten mechanischen Eigenschaften war

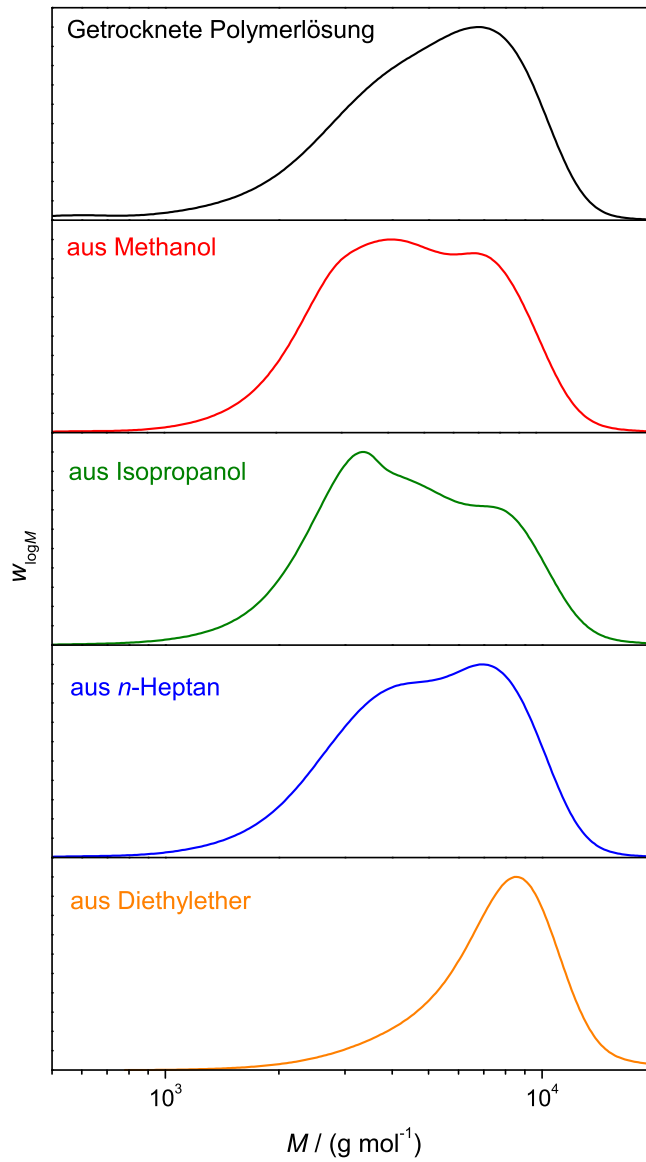


Abb. 5.10: Molmassenverteilungen von *Ring*-PolyPMT ($\bar{P}_n = 29$) nach Trocknung ohne vorheriges Fällen (oben) und nach Fällung aus verschiedenen Fällungsmitteln (siehe Bezeichnung). Die Molmassenverteilungen wurden mit den Mark-Houwink-Koeffizienten von *Ring*-PolyPMT kalibriert.

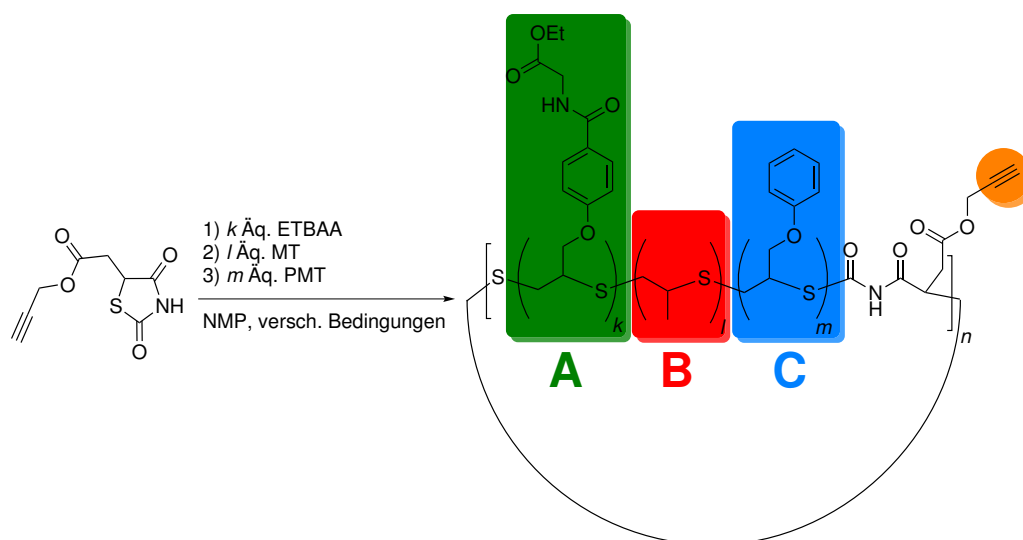
die Glasübergangstemperatur bei den bisher synthetisierten Blockcopolymeren ein guter Indikator (siehe Abschnitt 4.3 auf Seite 101). Um diese Eigenschaften mit den verfügbaren Monomeren zu gewährleisten, war es deshalb nötig die Glasübergangstemperatur so einzustellen, dass sie nicht zu niedrig lag, da das Material sonst zu weich wäre (wie beispielsweise MT-Homopolymer), aber auch, dass sie nicht zu hoch lag, da das Material sonst spröde und brüchig würde, wie im Fall von ETBAA-Homopolymer. Das PMT-Homopolymer ist ein Grenzfall. Mit seinem Glasübergang bei etwa 18 °C, der gewöhnlich knapp unterhalb der Raumtemperatur liegt, ist es ein formstabiler Thermoplast, der unter mechanischer Belastung in gewissem Grad verformt werden kann ohne dass es zum Bruch kommt. Es wurde jedoch beobachtet, dass bei niedrigerer Raumtemperatur von 20 bis 21 °C das Material in seinen Übergangsbereich gelangt und spröde wird. Deshalb sollte die Glasübergangstemperatur des Präpolymers möglichst etwas niedriger liegen. Die in Abschnitt 4.3 beschriebenen Blockcopolymeren RBP22-97 und RBP22-165 sind ebenfalls formstabil und mechanisch belastbar ohne spröde zu sein, erfüllen also exakt die gewünschten Kriterien, wohingegen das Blockcopolymer RBP22-50 sich unter seinem Eigengewicht verformt, also zu weich ist (für eine Übersicht siehe Tab. 5.3). Daraus folgt also, dass T_g im Bereich von etwa 5 bis 18 °C liegen sollte, um Polymer mit den gewünschten mechanischen Eigenschaften zu erhalten.

Tab. 5.3: Übersicht über die Glasübergangspunkte und qualitativen mechanischen Eigenschaften diverser zyklischer Homo- und Blockcopolymeren.

Probe	Zusammensetzung	$T_g / ^\circ\text{C}$	Mechanische Erscheinungsform (25 °C)
RPMT-50	MT-Homopolymer	-36	viskos, klebrig
RPPMT-50	PMT-Homopolymer	18	hart, verformbar oder hart, spröde
RPETBAA-30	ETBAA-Homopolymer	59	spröde
RBPP30-E4	PMT/ETBAA 30:4	20	hart, spröde
RBP22-50	MT/PMT 22:50	0	weich, klebrig
RBP22-97	MT/PMT 22:97	15	hart, verformbar
RBP22-165	MT/PMT 22:165	16	hart, verformbar

Mit dem Monomer ETBAA war zwar eine Homopolymerisation möglich, die getesteten Blockcopolymerisationen waren bislang aber nur mit RPPMT erfolgreich, mit RPMT fand stattdessen keine kontrollierte Insertion des Monomers statt. Um aber die Glasübergangstemperaturen in den idealen Bereich zu bringen, war es nötig auch einen gewissen Anteil von MT in die Ringpolymere einzubringen, da sonst das Material, wie im Fall des Blockcopolymeren BPP30-E5, spröde und brüchig würde. Um dies zu erreichen, wurde – aufgrund der Tatsache, dass ETBAA nicht in alle Homopolymere insertiert und unter der berechtigten Annahme, dass ETBAA das unreaktivste Monomer ist – in aufsteigender Reihenfolge der

Reaktivitäten mit ETBAA < MT < PMT polymerisiert. Auf diese Weise wurden unter Beteiligung der Ringverschmelzung drei zyklische $(ABC)_n$ -Multiblockcopolymere hergestellt (siehe Schema 5.6), zwei mit kleinen und eines mit größeren MT und PMT-Blöcken, wobei die Länge des ETBAA-Blocks etwa gleichgehalten wurde. Auf diese Weise sollte im fertigen biomimetischen Polymer der Effekt der Ringgröße auf die mechanischen Eigenschaften untersucht werden.



Schema 5.6: Syntheschema zum Erhalt eines $(ABC)_n$ -Multiblockcopolymers durch stufenweise Blockcopolymerisation für die Verwendung als zyklisches Präpolymer für eine spätere Verknüpfung mittels Clickreaktion. Die Monomere ETBAA (grün), MT (rot) und PMT (blau) sind in der Reihenfolge der Polymerisationsstufen bezeichnet. Zusätzlich ist die Alkinfunktion an der Initiatorgruppe für die spätere Verknüpfung in orange markiert. Die Reaktionsbedingungen finden sich in Tab. 5.4 auf Seite 138.

Synthese des kleinen Präpolymers ZP-01

Im ersten Schritt der Polymerisation wurde ein kurzer ETBAA-Block von fünf Monomereinheiten pro Initiator inseriert. Die Polymerisation wurde mit einer ETBAA-Konzentration von $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ in NMP bei 70°C durchgeführt. Der Reaktionsverlauf wurde in der GPC verfolgt, so dass auch eine Umsatz-Zeit Kurve für dieses Monomer erstellt werden konnte.⁵ Die Insertion des Monomers erfolgte recht langsam, nach 24 Stunden waren nur 25 % umgesetzt, erst nach 96 Stunden lag der Umsatz bei über 80 %. Dies ist deutlich langsamer als bei der im vorherigen Abschnitt durchgeführten Testpolymerisation mit 30 Monomereinheiten pro Initiator, obwohl hier aufgrund des geringen molaren Monomer-zu-Initiator-Verhältnisses die absolute Initiatorkonzentration höher lag. Es konnte allerdings nicht geklärt werden, worauf die große Abweichung der Reaktionsgeschwindigkeiten zurückzuführen ist.

⁵Für Details zur Methode, siehe Abschnitt 5.2.6 auf Seite 127.

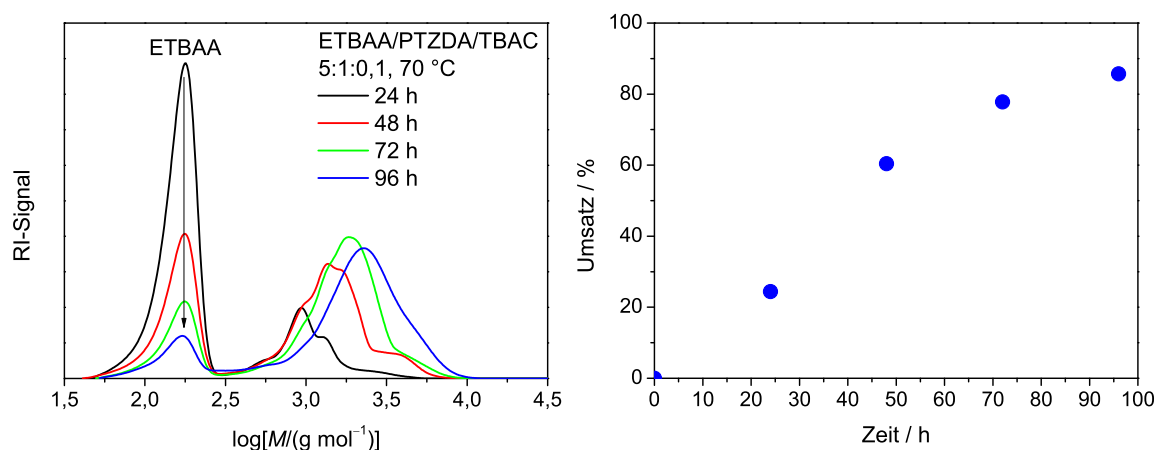


Abb. 5.11: Links: Entwicklung der Molmassenverteilungen und Abnahme des Monomersignals der Polymerisation von PTZDA mit ETBAA in NMP ($c_{ETBAA}/c_{PTZDA} = 5 : 1$, $c_{ETBAA} = 0,5\ mol\ L^{-1}$). Anhand des Verhältnisses der Fläche unterhalb des Monomersignals zur Gesamtfläche wurde der Umsatz des ETBAA bestimmt. Die Molmassenverteilungen wurden mit den Mark-Houwink-Koeffizienten von *Ring*-PolyPMT kalibriert. Rechts: Umsatzverlauf mit der Reaktionszeit.

Die Polymerisationslösung wurde ohne Fällung des Polymers direkt für die nächste Stufe weiterverwendet. Im zweiten Schritt wurde MT einpolymerisiert. Hier wurde ein molares Monomer-zu-Initiatorgruppen-Verhältnis von 25:1 gewählt. Bei dieser Polymerisation war nach 24 Stunden ein Großteil des MT umgesetzt, zusätzlich fand noch ein geringer Umsatz des in der Lösung vorhandenen, restlichen ETBAA statt (siehe Abb. 5.12 auf der nächsten Seite). Polymerisation für weitere 24 Stunden lieferte nur eine geringe Verschiebung der Molmassenverteilung hin zu größeren Molmassen, so dass von nahezu vollständig umgesetztem MT ausgegangen werden konnte. Im letzten Schritt wurde PMT zunächst im molaren Verhältnis Monomer-zu-Initiatorgruppen von 5:1 hinzugefügt. Die geringe Menge wurde verwendet, damit das resultierende Polymer nicht zu spröde wurde. Für den Fall, dass es zu weich wäre, könnte dann sukzessive weiteres PMT einpolymerisiert werden. Es wurde direkt für weitere 48 Stunden polymerisiert. Nach dieser Zeit wurde nochmals eine deutliche Verschiebung der Molmassenverteilung hin zu höheren Massen beobachtet. Außerdem war ein allmähliches Anwachsen einer Schulter auf der rechten Seite der Verteilung erkennbar. Eine Fällung des Polymers aus Diethylether entfernte die niedermolekularen und oligomeren Reste im Bereich bis $1000\ g\ mol^{-1}$ und sorgte zudem für ein Anwachsen der Schulter, so dass nahezu ein zweites Maximum entstand. Allerdings war der Effekt der größenspezifischen Fällung hier nicht so deutlich wie bei den Vorversuchen mit PMT-Homopolymer.

Anhand der Molmassen von Maximum und rechter Schulter konnten zunächst keine stichhaltigen Angaben über die Zusammensetzung des Polymers gemacht werden, da die Molmassen nur mit Hilfe der RPPMT-Kalibrierung bestimmt wurden, jedoch lässt sich vermuten, dass aufgrund der charakteristischen bimodalen Verteilung bei der die Schulter bei etwa der doppelten Molmasse des Maximums liegt, hier eine Mischung aus unverschmolzenem und zweifach verschmolzenem Ringpolymer vorliegt. Eine Überprüfung dieser An-

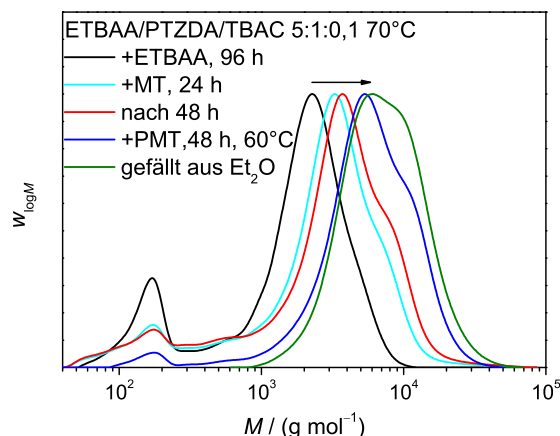


Abb. 5.12: Entwicklung der Molmassenverteilung bei der Synthese von Präpolymer ZP-01 nach Zugabe der Monomere ETBAA (5 Äq. bzgl. Initiator, 1. Block), MT (25 Äq., 2. Block) und PMT (5 Äq., 3. Block) und Polymerisation bei 70 °C (60 °C im Fall von PMT) für unterschiedlich lange Zeiten. Die letzte Kurve (oliv) zeigt die Molmassenverteilung nach Fällung und Aufarbeitung der Probe. Die Molmassenverteilungen wurden mit den Mark-Houwink-Koeffizienten von *Ring*-PolyPMT kalibriert.

nahme durch Vergleich des RI-Signals mit dem massenkorrigierten UV-Signal, wie in Abschnitt 3.4 auf Seite 52 beschrieben, konnte hier nicht durchgeführt werden, da sowohl PMT als auch ETBAA wie schon erwähnt im Wellenlängenbereich der UV-Absorption des Initiators ETBAA ebenfalls stark absorbieren, so dass keine separate Verfolgung der Initiatorkonzentration im Polymer vorgenommen werden konnte. Bei Annahme des Vorliegens von Einer- und Zweieringen handelt es sich bei dieser Probe tatsächlich um eine Mischung aus einem zyklischen ACB-Triblock- und einem zyklischen (ABC)₂-Multiblockcopolymer. Abschließend wurde das erhaltene Polymer mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht und die Blöcklängen aller drei Monomerblöcke wurden zu ETBAA/MT/PMT=5:16:5 bestimmt.

Synthese der Präpolymere ZP-02 und ZP-03⁶

Das große Präpolymer ZP-02 wurde in der gleichen Weise wie ZP-01 synthetisiert. Hier wurden abgesehen vom ETBAA-Anteil jedoch größere Monomeranteile des MT und PMT pro Initiatorgruppe in einem molaren Verhältnis von ETBAA/MT/PMT = 5:50:50 verwendet. Weitere Details zu den Polymerisationsbedingungen sind in Tab. 5.4 auf der nächsten Seite zusammengefasst. Die molare Zusammensetzung des erhaltenen Polymers wurde zu PTZDA/ETBAA/MT/PMT=1:6:35:38 bestimmt. Die Molmassenverteilung des Multiblockcopolymers ist in Abb. 5.13 auf der linken Seite dargestellt. Für dieses Polymer wurden näherungsweise nach seinen relativen molaren PMT- und MT-Anteilen Mark-Houwink-Koeffizienten nach den Gleichungen 4.2 und 4.1 auf Seite 105 zu $K = 7,80 \cdot 10^{-2} \text{ mL g}^{-1}$ und $\alpha = 0,522$ berechnet, da der ETBAA-Block im Vergleich zu den Anteilen der anderen Mo-

⁶Die in diesem Abschnitt vorgestellten Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit Peng Wentao durchgeführt. Einige dieser Ergebnisse wurden bereits in seiner Bachelorarbeit zusammengefasst.

nomere sehr kurz ist. Aufgrund der Fähigkeit des ETBAA zu intramolekularen Bindungen könnte dieses Vorgehen bei in Lösung aufgeweiteten Ringstrukturen bedenklich sein, da das hydrodynamische Volumen kleiner als erwartet wäre. α liegt für dieses Blockcopolymer jedoch ohne die Berücksichtigung des ETBAA schon im Bereich eines Θ -Lösungsmittels (vgl. auch Tab. 2.1 auf Seite 11), was bedeutet, dass eine starke Verknäulung vorliegt. Daher sollte der Einfluss des ETBAA auf den hydrodynamischen Radius nur gering sein.

Tab. 5.4: Übersicht über die Bedingungen der Synthesen der zyklischen Präpolymere.

Probe	PTZDA/ETBAA /MT/PMT	Reaktionsbedingungen (pro Block)		
		ETBAA (jew. 0,5 mol L ⁻¹)	MT (jew. 1,0 mol L ⁻¹)	PMT (jew. 1,0 mol L ⁻¹)
ZP-01	1:5:25:5	70 °C / 24 h	70 °C / 24 h	60 °C / 24 h
ZP-02	1:5:50:50	80 °C / 21 h	80 °C / 51 h	80 °C / 24 h
ZP-03	1:5:25:10	60 °C / 24 h	70 °C / 48 h	70 °C / 24 h

Anhand der so erhaltenen Molmassenverteilungen ist ersichtlich, dass durch Zugabe des letzten Blocks aus PMT die Ringverschmelzung im Gegensatz zur Probe ZP-01 (siehe Abb. 5.13, rechts) stark zunahm, neben den Einer- und Zweieringen traten nun ebenfalls Dreier- und Viererringe auf, zudem ist ein gewisser Rest an nicht umgesetzten (AB)_n-Copolymer enthalten. Dieses Verhalten ist analog zu dem der (AB)_n-Multiblockcopolymeren aus MT und PMT (siehe Abschnitt 4.3 auf Seite 101), bei denen das Einpolymerisieren eines größeren PMT-Blocks ebenfalls für eine Veränderung im Ringverschmelzungsverhalten sorgte. Mit Hilfe der in Abschnitt 3.7 auf Seite 68 vorgestellten Methode der Multi-Gauß-Anpassung wurden die Molmassenverteilungen der beiden hergestellten Präpolymerproben angepasst und die molaren Anteile der einzelnen Ringspezies ermittelt. Die Molmassenverteilungen mit den entsprechend angepassten Gauß-Kurven sind in Abb. 5.13 auf der nächsten Seite dargestellt. Die Zusammensetzung und andere Eigenschaften der beiden Proben ZP-01 und ZP-02 sind in Tab. 5.5 auf Seite 140 zusammengefasst.

Die mittels Gauß-Fit ermittelten molaren Anteile zeigen, dass die Einerringe in beiden Proben den höchsten Anteil besitzen, wobei der Anteil der Zweieringe und höherer Spezies in der großen Probe ZP-02 ungefähr die Hälfte ausmacht, in ZP-01 jedoch, in der nur Zweieringe und keine höheren Spezies auftreten, ungefähr ein Viertel.

Neben ZP-01 wurde ein weiteres Präpolymer mit geringer Ringgröße synthetisiert. In dieses wurde aber ein größerer PMT-Block von zehn statt fünf Monomeren insertiert, um die Ringverschmelzung weiter in Richtung höherverschmolzener Ringe zu treiben, wie es erfolgreich bei der Synthese der Probe ZP-02 durchgeführt wurde. Es wurden molare Monomer-Verhältnisse von ETBAA/MT/PMT=5:25:10 gewählt (für weitere Details siehe Tab. 5.4). Das erhaltene Multiblockcopolymer besitzt eine Zusammensetzung der Blöcke von ETBAA/MT/PMT=5:20:10. Allerdings weist seine Molmassenverteilung immer noch einen hohen Anteil an Einerringen auf, jedoch ist auch der Anteil der Dreieringe auf 15% angestiegen, wohingegen der Anteil an Zweieringen mit etwa 22% annähernd gleich geblieben

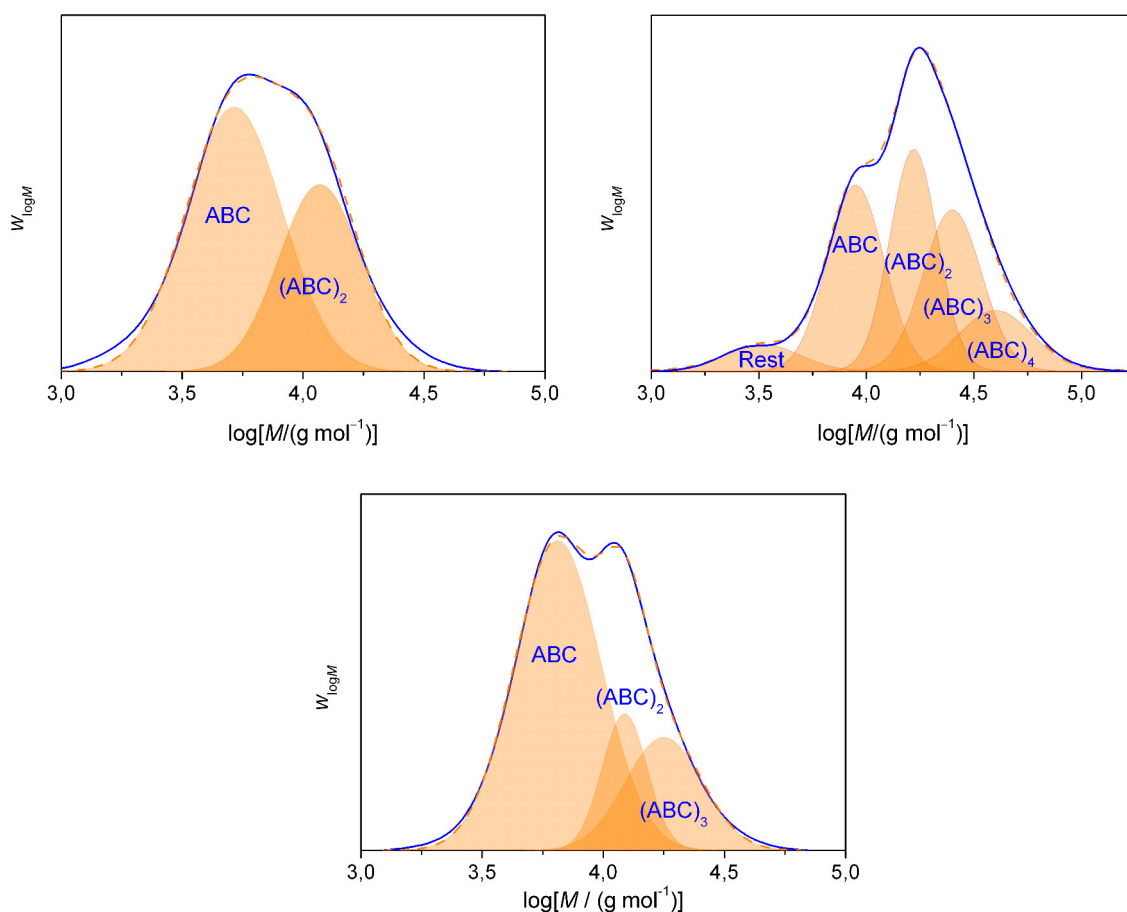


Abb. 5.13: Molmassenverteilungen der $(ABC)_n$ -Multiblockcopolymeren ZP-01 (links) ZP-02 (rechts) und ZP-03 (unten, Mitte). Die Verteilungskurven wurden mittels Multi-Gauß-Fit angepasst, um die Anteile der einzelnen Ringspezies zu bestimmen (vgl. dazu auch Abschnitt 3.7 auf Seite 68). Die Molmassenverteilungen wurden mit den Mark-Houwink-Koeffizienten von *Ring*-PolyPMT kalibriert.

ist (siehe Tab. 5.5 auf der nächsten Seite). Trotz der Dominanz der Einerringe wurden diese Proben für die finalen Synthesen der bioinspirierten Polymere verwendet.

Abschließend wurden die thermischen Eigenschaften der Präpolymere ZP-02 und ZP-03 mittels DSC untersucht. Während bei ZP-02 nur ein Glaspunkt bei 10 °C auftrat und ansonsten keine weiteren thermischen Übergänge zwischen –40 und 200 °C beobachtet wurden, zeigte ZP-03 in beiden Aufheizkurven jeweils zwei Glasübergänge bei –6 °C und 28 °C (siehe Abb. 5.14 auf der nächsten Seite). Zudem ist ein kleines exothermes Signal bei 47 bzw. 67 °C erkennbar, das dem des RBPP30-E4-Multiblockcopolymeren (siehe Abb. 5.9 auf Seite 131) ähnelt. Diese Befunde deuten darauf hin, dass im Gegensatz zu allen anderen zyklischen Blockcopolymeren bei diesem tatsächlich eine Mikrophasenseparation und zudem möglicherweise eine Teilkristallinität des kurzen ETBAA-Blocks auftritt.

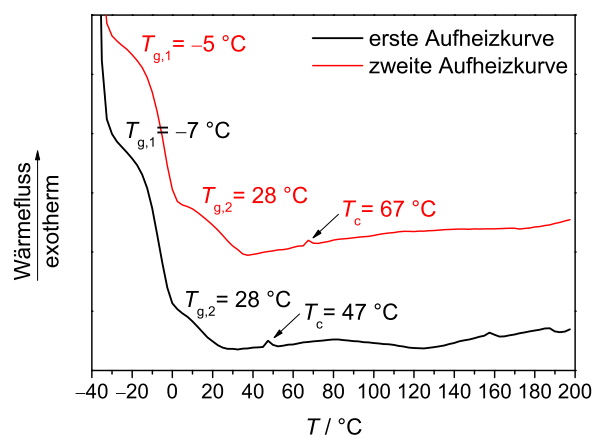


Abb. 5.14: DSC-Kurven der Probe ZP-03. Es wurden die erste und zweite Aufheizkurve abgebildet und charakteristische Übergänge eingetragen.

Tab. 5.5: Übersicht über die Eigenschaften der zyklischen Präpolymere.

	ZP-01	ZP-02	ZP-03
ETBAA/MT/PMT ^a	5:16:5	6:35:38	5:20:10
\bar{P}_n	26	79	35
(ABC) ₁ /(ABC) ₂ / (ABC) ₃ /(ABC) ₄ / % ^a	77:23:0:0	51:28:16:5	63:22:15:0
$\bar{M}_n / \text{g mol}^{-1}$	5 980	17 201	7 259
$\bar{M}_{\text{RP1}} / \text{g mol}^{-1}$	3 707	11 680	4 835
\bar{D}	1,49	1,68	1,40
$T_g / ^\circ\text{C}$	n.b.	10	-6, 28

^aMolare Anteile bzw. Blocklängen der jeweiligen Monomere.

^bGemeint sind die molaren Anteile der Ringspezies (ABC)₁ bis (ABC)₄.

5.3 Synthese linearer Verknüpfungsgenzien

5.3.1 Einleitung

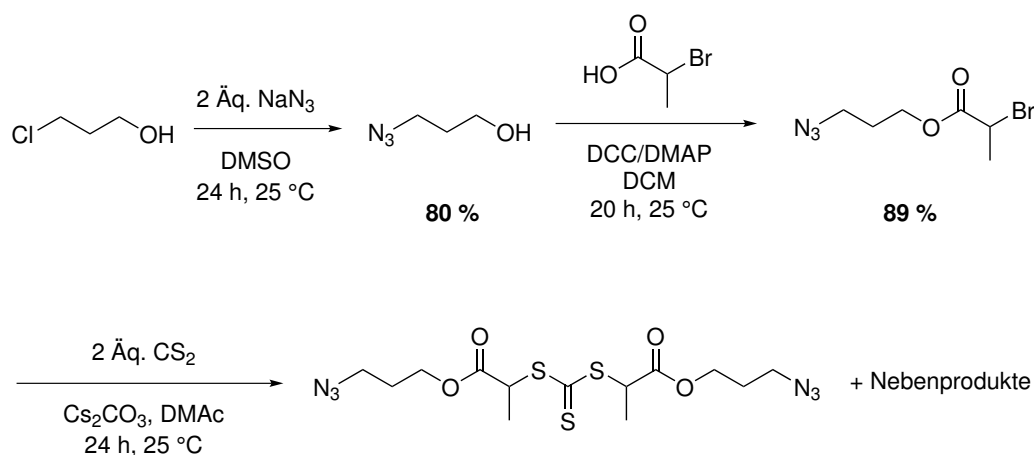
In diesem Abschnitt wird die Synthese der linearen Vorstufen für die abschließende Click-Reaktion zur Synthese der bioinspirierten Polymere beschrieben. Es wurden drei Arten von Verknüpfungsgenzien synthetisiert:

- Ein polymeres, bifunktionelles Diazid auf Basis eines Diazid-RAFT-Agens
- Ein polymeres, monofunktionelles Azid auf Basis eines monofunktionellen RAFT-Agens
- Ein niedermolekulares Diazid

Beide RAFT-Agenzien basieren auf einem Trithiocarbonat, um eine vergleichbare Kontrolle der Polymerisation zu gewährleisten.

5.3.2 Synthese des bifunktionellen RAFT-Agens BDAPT

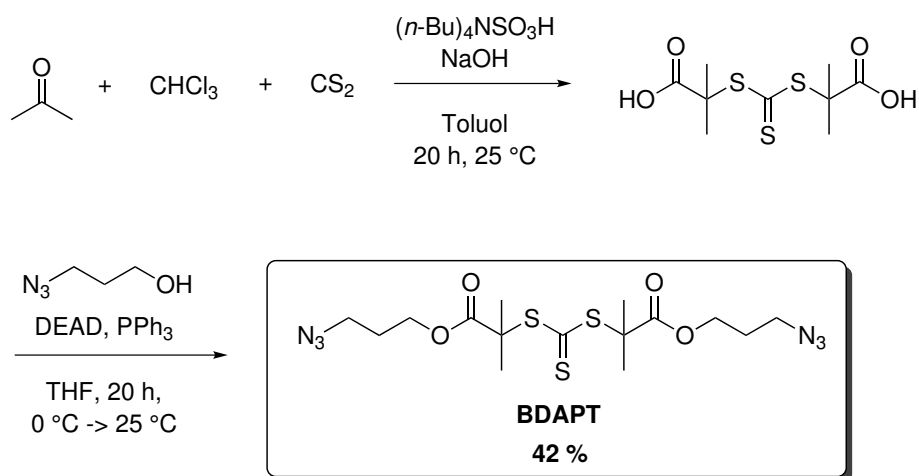
Zur Synthese des bifunktionellen RAFT-Agens wurden zwei Ansätze verfolgt. Für beide Ansätze wurde zunächst 3-Azidopropanol nach einer literaturbekannten Vorschrift^[196] aus dem entsprechenden Chlorpropanol mit Natriumazid in einer nucleophilen Substitution in DMSO dargestellt. Die Synthese verlief quantitativ und lieferte das reine Produkt in 80%iger Ausbeute. Im ersten Ansatz wurde 2-Brompropansäure mit dem erhaltenen Azidalkohol verestert, was mit DCC unter DMAP-Katalyse ebenfalls in guter Ausbeute möglich war. Im letzten Schritt wurde eine verbesserte Methode zur Synthese symmetrischer Trithiocarbonate nach *Aoyagi*^[197,198] angewendet, um die Zielverbindung zu synthetisieren. Dazu wurde der erhaltene Bromalkylester mit zwei Äquivalenten CS₂ in Anwesenheit der Base Cäsiumcarbonat versetzt, um durch Substitution des sekundären Bromatoms mit dem gebildeten Trithiocarbonat-Dianion ein symmetrisches Trithiocarbonat zu erhalten (alle Reaktionen siehe Schema 5.7). Die Reaktion lief zwar unter vollständigem Umsatz ab, lieferte aber zwei Produkte, da nicht nur Brom, sondern auch das Azid als Abgangsgruppe fungierte. Auf diese Weise wurde ein Gemisch aus vier Produkten erhalten, die mittels Säulenchromatographie nicht sauber voneinander getrennt werden konnten. Aufgrund der ohnehin schlechten Selektivität der Reaktion wurde statt weiterer Trennversuche ein neuer Syntheseansatz durchgeführt.



Schema 5.7: Versuchter erster Ansatz zur Synthese eines bifunktionellen RAFT-Agens.

Dazu wurde zunächst eine Dicarbonsäure synthetisiert, die anschließend mit dem Azidalkohol verestert werden sollte. Diese konnte aus Grundchemikalien nach einer Literaturvorschrift von *Shea et al.*^[199], die in modifizierter Form^[200] durchgeführt wurde, synthetisiert werden (siehe Schema 5.8 auf der nächsten Seite). Die erhaltene Verbindung wurde anschließend mit DCC und DMAP zur Carbonsäureaktivierung behandelt, um mit dem Alkohol

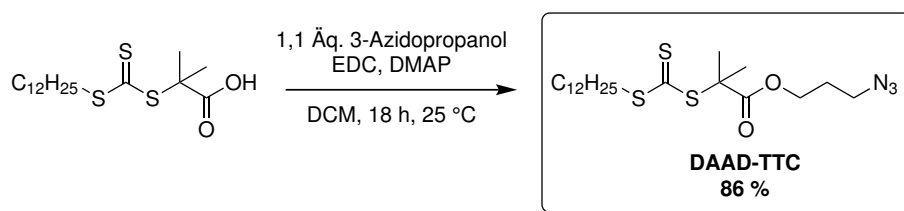
das entsprechende Diazid zu erhalten. Allerdings lieferte die Veresterung auf diese Weise schlechte Ausbeuten des Produkts, da neben diesem auch diverse, nicht identifizierte Nebenprodukte entstanden, die ähnliche R_f -Werte wie die Produktfraktion aufwiesen und somit per Säulenchromatographie, auch nach mehrmaliger Variation der Eluentenmischung, nicht abgetrennt werden konnten. Deshalb wurde als Alternative eine Alkoholaktivierung mit DEAD und Triphenylphosphan nach Mitsunobu^[201,202] durchgeführt. Diese lieferte nach 24 Stunden eine nahezu reine Produktfraktion, die mittels Säulenchromatographie über Aluminiumoxid isoliert werden konnte. Das reine Produkt *S,S'*-Bis(α,α' -dimethyl- α'' -essigsäure)trithiocarbonat (BDAPT) konnte so in 42%iger Ausbeute erhalten werden.



Schema 5.8: Erfolgreiche Strategie zur Synthese des bifunktionellen RAFT-Agens BDAPT.

5.3.3 Synthese des monofunktionellen RAFT-Agens DAAD-TTC

Zur Synthese des monofunktionellen RAFT-Agens wurde als Vorstufe das kommerziell erhältliche eine Carbonsäurefunktion enthaltende Trithiocarbonat 2-(Dodecylthiocarbonylthio)-2-methylpropionsäure eingesetzt, das anschließend mit dem bereits synthetisierten 3-Azidopropanol verestert wurde (siehe Schema 5.9 auf der nächsten Seite). Dazu wurde hier mit EDC statt DCC aktiviert, um die erschwerte Aufarbeitung mit Cyclohexylharnstoff nach Abschluss der Reaktion zu vermeiden. Die Reaktion verlief im Gegensatz zur säureaktivierten Veresterung der Dicarbonsäure im vorherigen Abschnitt problemlos und lieferte selektiv nur ein Produkt. Nach 24 Stunden war allerdings noch kein vollständiger Umsatz erreicht, so dass für weitere 24 Stunden gerührt wurde und die Reaktion schließlich *S*-(α,α' -Dimethyl- α'' -(3-azidopropylacetat)-*S'*-(dodecyl)trithiocarbonat (DAAD-TTC) in 86%iger Ausbeute lieferte.



Schema 5.9: Synthese des monofunktionellen RAFT-Agens DAAD-TTC.

5.3.4 RAFT-Polymerisation mit BDAPT

Das neu synthetisierte bifunktionelle RAFT-Agens BDAPT wurde zunächst testweise mit Styrol polymerisiert, um seine Eignung für die Kontrolle einer radikalischen Polymerisation zu testen. Dazu wurde eine Polymerisationsreihe (Reihe 24, siehe Tab. A.8 auf Seite 250) in Substanz durchgeführt, deren Reaktionsmischung aus Styrol und BDAPT mit dem Initiator 2,2'-Azo-bis(isobutyronitril) (AIBN) im molaren Verhältnis Styrol/BDAPT/AIBN von 500:1:0,5 bei 60 °C bestand. Die Polymerisation wurde insgesamt 48 Stunden durchgeführt. In Abb. 5.15 auf der nächsten Seite sind die Ergebnisse der Polymerisationen abgebildet. Die Entwicklung des Umsatzes (oben links) verlief eher langsam, wie für Styrol zu erwarten, ^[203] nach 48 Stunden waren etwa 50 % des Monomers umgesetzt. Die Entwicklung der mittleren Molmasse (oben rechts) verlief annähernd ideal mit dem Umsatz, wie für eine reversibel desaktivierte radikalische Polymerisation erwartet, die Dispersität nahm allerdings nicht wie im Idealfall mit höherem Polymerisationsgrad ab, sondern lag nahezu konstant bei 1,2. Eine Auftragung von $\ln(c_{0,\text{mono}}/c_{\text{mono}})$ gegen die Zeit (*pseudo-first-order-plot*, unten links) verlief nicht linear, was bedeutet, dass die Kinetik nicht exakt einer Reaktion pseudo-erster Ordnung entspricht. Vielmehr liegen die Werte zu Beginn niedriger, was auf eine verlangsamte Initiierung während der Polymerisation hinweist. Ein Blick auf die Entwicklung der Molmassenverteilungen (unten rechts) zeigt, dass sich mit fortschreitender Reaktionszeit zwar schmale Molmassenverteilungen einstellen, zusätzlich jedoch jeweils eine kleine Schulter bei ungefähr der doppelten Molmasse des Hauptsignals entsteht. Eine Überlagerung des entsprechenden UV-Signals beim Absorptionsmaximum von Trithiocarbonaten von 310 nm ^[204] zeigte, dass unter der Schulter ebenfalls RAFT-Agens vorhanden war, es sich also nicht um Terminierungsprodukte handelte. Das RAFT-Agens kontrolliert die Styrolpolymerisation also ausreichend, aber nicht ideal. Allerdings konnte Styrol nicht für die polymeren Verknüpfungsagenzien verwendet werden, da es ein sprödes Polymer bildet, dessen Glaspunkt mit 100 °C ^[175] deutlich zu hoch lag.

Deshalb wurde eine weitere Polymerisationsreihe (Reihe 25, siehe Tab. A.8 auf Seite 250) mit dem reaktiveren Butylacrylat (BA) ebenfalls bei 60 °C durchgeführt, da das resultierende Polybutylacrylat mit einem Glaspunkt von -40 °C ^[205] deutlich weicher ist und somit für eine Verwendung als Verknüpfungsagenz geeignet scheint. Dieses wurde in einer 40 Gew-%igen Lösung in Toluol polymerisiert, so dass das molare Verhältnis von Monomer zu RAFT-Agens zu AIBN auf 100:1:0,5 eingestellt werden konnte. Diese oder eine niedrigere

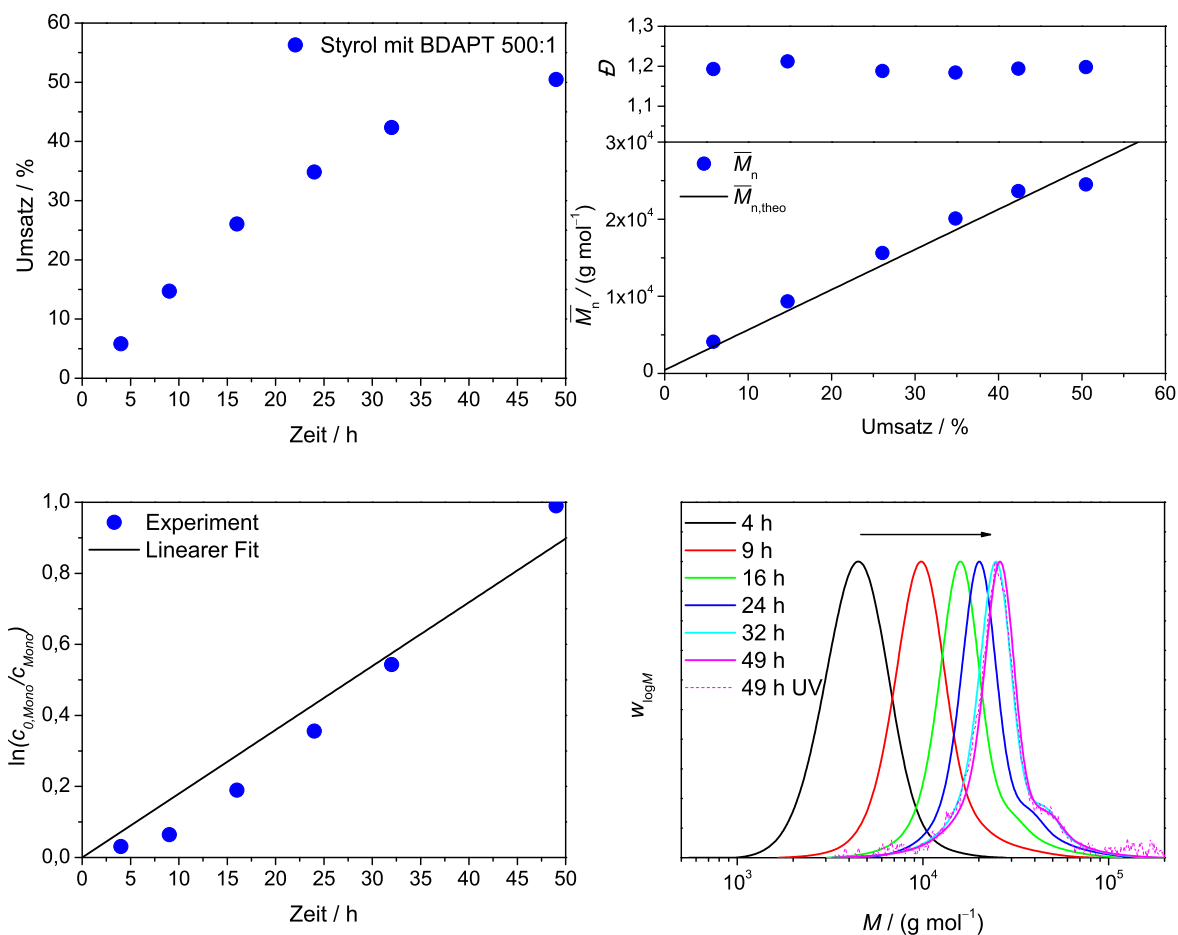


Abb. 5.15: Übersicht über Polymerisationsreihe 24 von Styrol mit BDAPT in Substanz. Oben links: Umsatz-Zeit-Verlauf. Oben rechts: Verlauf der mittleren Molmasse \bar{M}_n und der Dispersität D mit dem Umsatz. Zusätzlich sind die theoretisch erwarteten Werte $\bar{M}_{n,theo}$ eingezeichnet (Berechnet nach Gl. 2.13). Unten links: Auftragung von $\ln(c_{0,mono}/c_{mono})$ gegen die Zeit mit linearer Regression der Datenpunkte. Unten Rechts: Entwicklung der Molmassenverteilungen während der Polymerisation. Es wurde die Standard-Polystyrolkalibrierung verwendet.

Kettenlänge erschienen sinnvoll für eine Verwendung im bioinspirierten Polymer. Die gesamte Polymerisationsdauer konnte aufgrund der schnellen Propagation des BA^[206,207] auf zwei Stunden gesenkt werden.

Die Ergebnisse der Polymerisationsreihe sind in Abb. 5.16 auf der nächsten Seite zusammengefasst. Die Umsatzentwicklung (oben links) verlief wie erwartet schnell, nach zwei Stunden waren ungefähr 80 % des BA umgesetzt. Die Entwicklung der mittleren Molmassen mit dem Umsatz (oben rechts) verlief annähernd ideal, was für eine gute Kontrolle der Polymerisation spricht, in diesem Fall sanken auch die Dispersitäten mit steigendem Umsatz auf Werte von unter 1,1. Der *pseudo-first-order-plot* (unten links) zeigt einen annähernd linearen Verlauf, während die Entwicklung der Molmassenverteilungen ebenfalls schmale, unimodale Kurven hervorbringt. Das RAFT-Agens zeigte also eine gute Kontrol-

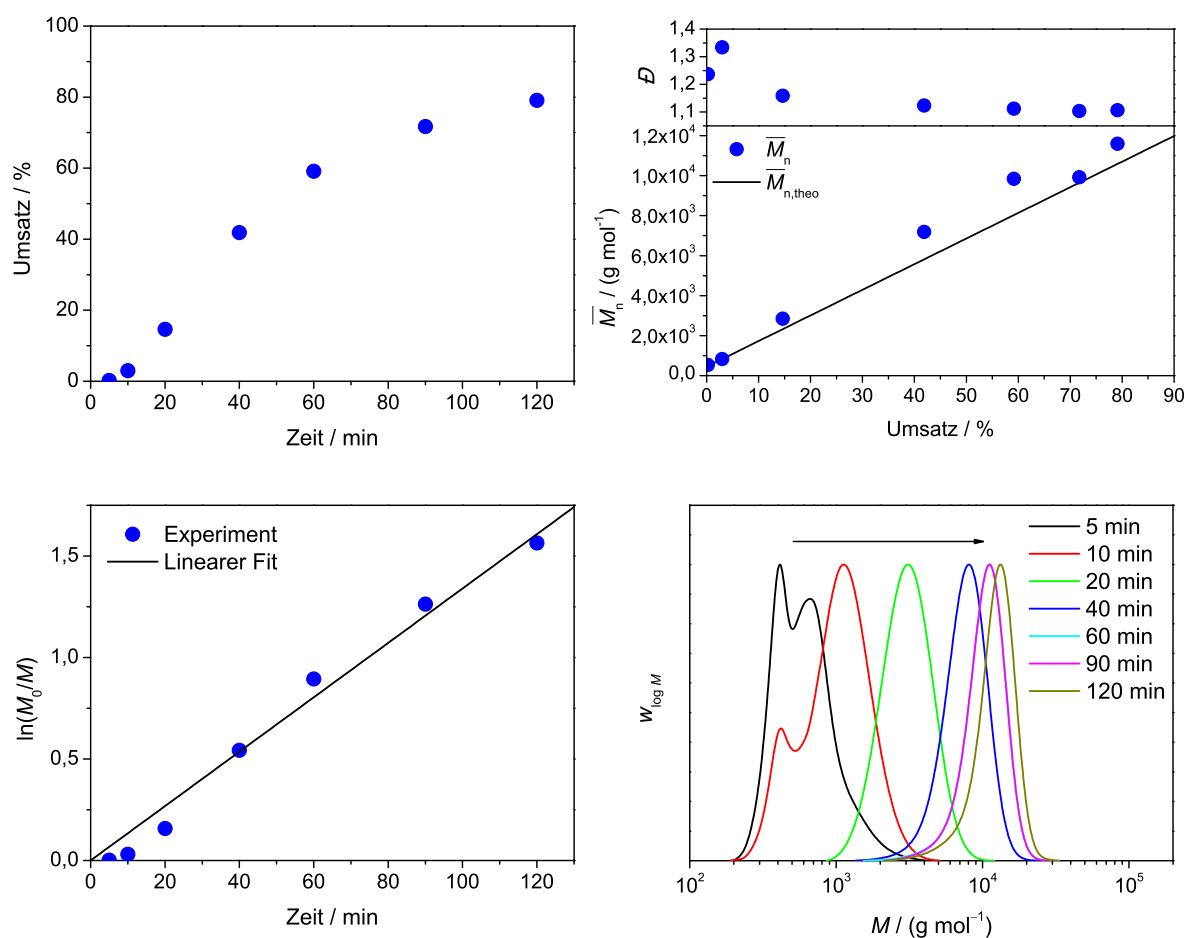


Abb. 5.16: Übersicht über Polymerisationsreihe 25 von BA mit BDAPT in Toluol. Oben links: Umsatz-Zeit-Verlauf. Oben rechts: Verlauf der mittleren Molmasse \overline{M}_n und der Dispersität D mit dem Umsatz. Zusätzlich sind die theoretisch erwarteten Werte $\overline{M}_{n,theo}$ eingezeichnet. Unten links: Auftragung von $\ln(c_{0,mono}/c_{mono})$ gegen die Zeit mit linearer Regression der Datenpunkte. Unten Rechts: Entwicklung der Molmassenverteilungen während der Polymerisation. Es wurde mit den Mark-Houwink-Koeffizienten von PolyBA kalibriert (siehe Tab. 8.3 auf Seite 216).

le der Polymerisation. Eine große Polymerprobe (LBP-BA87), die als Präpolymer für die Verknüpfungsreaktionen genutzt wurde (siehe Abschnitt 5.4 auf Seite 148), wurde unter den gleichen Bedingungen synthetisiert. Ihr Polymerisationsgrad wurde aus der mittleren Molmasse der auf Poly-*n*-Butylacrylat kalibrierten Molmassenverteilung errechnet (weitere Details siehe Tab. 5.6 auf Seite 147).

5.3.5 RAFT-Polymerisation mit DAAD-TTC

Das monofunktionelle RAFT-Agens DAAD-TTC wurde nicht mit Styrol getestet, da hierfür bereits bekannt ist, dass es eine gute Kontrolle der Polymerisation zeigt.^[208,209] Daher wurde es sofort in einer Polymerisationsreihe mit BA getestet (Reihe 26, siehe Tab. A.8 auf Seite 250). Dabei wurde unter denselben Bedingungen wie bei der

BA-Polymerisation im vorherigen Abschnitt gearbeitet (60 °C, 40 Gew-% BA in Toluol, $c_{BA}/c_{RAFT}/c_{AIBN}=100:1:0,5$). Zusätzlich wurde noch eine Reihe mit Methylacrylat (MA) polymerisiert (Reihe 27, siehe selbe Tab.). Dieses Monomer wurde verwendet, da sich mit PolyBA Probleme der mechanischen Beschaffenheit der Proben nach der Verknüpfung mit den zyklischen Präpolymeren zeigten (für Details siehe Abschnitt 5.4 auf Seite 148) und mit PolyMA, das einen Glaspunkt bei 6 bis 10 °C besitzt^[210] ein Polymer vorlag, das auch ohne weitere Verknüpfung mit zyklischen Präpolymeren eine gute Formbeständigkeit besaß.

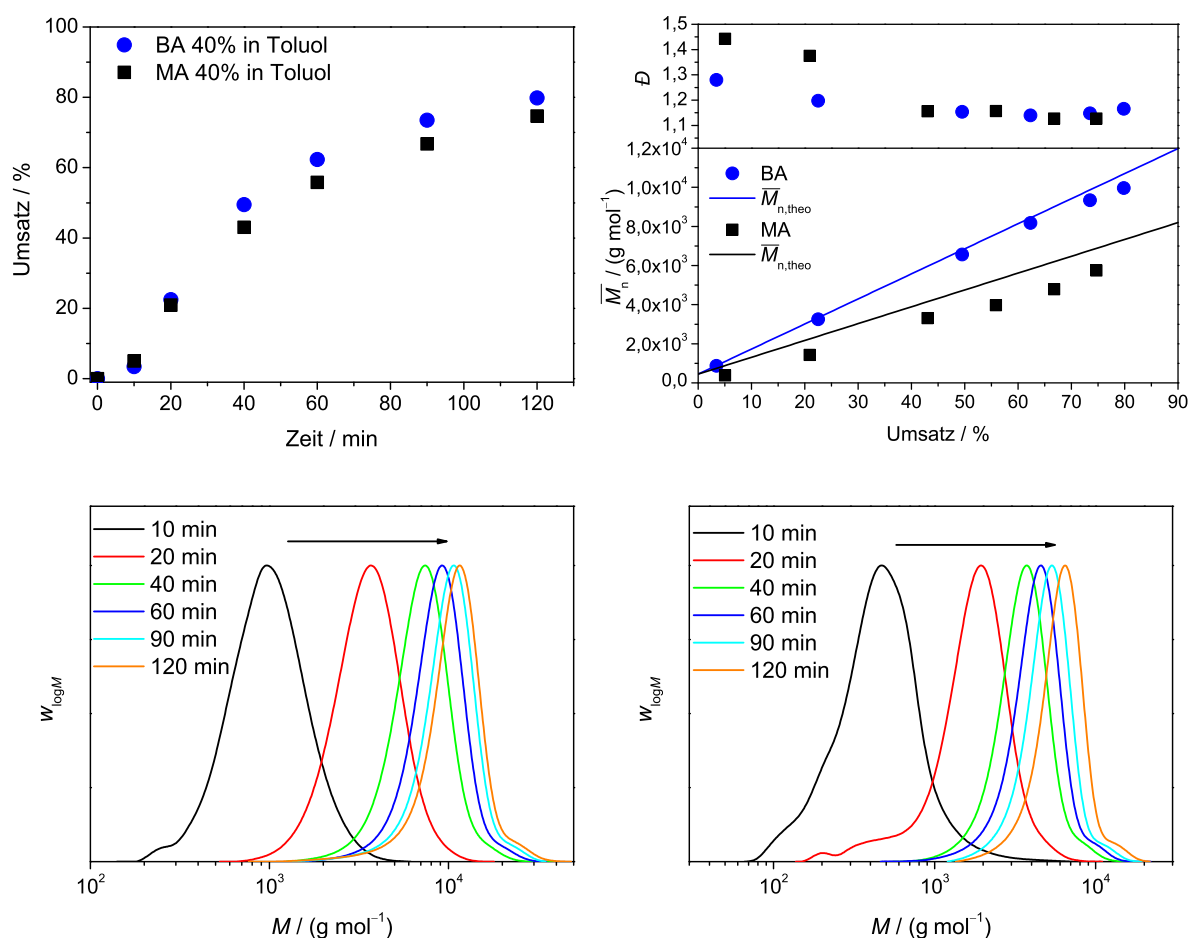


Abb. 5.17: Übersicht über die Polymerisationsreihen 26 und 27 von BA und MA mit DAAD-TTC in Toluol. Oben links: Umsatz-Zeit-Verlauf beider Polymerisationen. Oben rechts: Verlauf der mittleren Molmassen \bar{M}_n und der Dispersität D mit dem Umsatz. Zusätzlich sind die theoretisch erwarteten Werte $\bar{M}_{n,theo}$ eingezeichnet. Unten links: Entwicklung der Molmassenverteilungen während der Polymerisation mit BA (PolyBA-Kalibrierung). Unten Rechts: Entwicklung der Molmassenverteilungen während der Polymerisation mit MA (PolyMA-Kalibrierung).

Die Ergebnisse der beiden Polymerisationsreihen sind in Abb. 5.17 dargestellt. Die Polymerisationsgeschwindigkeit beider Acrylate ist in etwa gleich, die Umsatz-Zeit-Kurven unterscheiden sich kaum voneinander (oben links). Die mittleren Molmassen verlaufen ebenfalls in beiden Fällen linear mit dem Umsatz, im Fall von MA liegen sie jedoch etwas unterhalb

der theoretischen Werte (schwarze Linie). Die Dispersitäten sinken bei beiden Polymerisationsreihen mit steigendem Umsatz auf etwa 1,15 ab, was auf eine gute Kontrolle der Polymerisation beider Acrylate durch das RAFT-Agens hinweist. Die Molmassenverteilungen sind in beiden Fällen schmal, zeigen jedoch mit fortschreitender Entwicklung jeweils kleine Schultern bei etwa dem Doppelten des Maximums der Verteilungskurven, ganz ähnlich wie in Polymerisationsreihe 24 mit Styrol und BDAPT.

In beiden Polymerisationsreihen wurden die Proben mit zweistündiger Reaktionszeit (26f bzw. LMP-BA74 und 27f bzw. LMP-MA62) in größerer Menge angesetzt, um sie schließlich für die Verknüpfungsreaktionen verwenden zu können. Zusätzlich wurde eine weitere PolyMA-Probe mit einem molaren Verhältnis von MA zu DAAD-TTC von 50:1 synthetisiert (LMP-MA44). In allen drei Fällen wurde der Polymerisationsgrad aus der mittleren Molmasse der PolyBA- oder PolyMA-kalibrierten Molmassenverteilung bestimmt (weitere Details siehe Tab. 5.6).

Tab. 5.6: Übersicht über Eigenschaften der linearen Präpolymere.

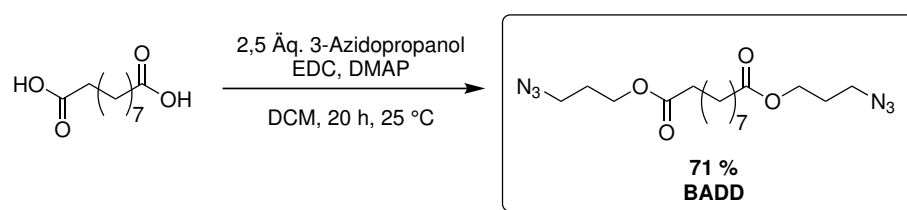
	LBP-BA87	LMP-BA74	LMP-MA62	LMP-MA44
$\overline{P}_{n,Gesamt}$	87	74	62	44
$\overline{M}_n / \text{g mol}^{-1}$	11 600	9 960	5 753	4 216
\overline{D}	1,11	1,17	1,13	1,08
$T_g / ^\circ\text{C}$		-40^a		$6-10^a$

^aDie Glasübergangstemperaturen wurden der Literatur^[205,210] entnommen.

5.3.6 Synthese des niedermolekularen Verknüpfungsagens BADD

Zusätzlich zu den linearen Präpolymeren wurde ein niedermolekulares bifunktionelles Verknüpfungsagens synthetisiert. Dies hatte einerseits den Vorteil, dass es aufgrund seiner monodispersen Molmasse eine exaktere Kontrolle der Stöchiometrie der Click-Reaktionen erlaubte, zum anderen sollte seine geringe Molmasse zu einem schnelleren Umsatz in den Click-Reaktionen führen, was beides von großem Vorteil für die Verknüpfungsreaktion wäre.⁷ Die Zielverbindung konnte durch eine Veresterungsreaktion des bereits vorhandenen Azid-funktionalisierten Alkohols 3-Azidopropanol mit Decandisäure erhalten werden. Dafür wurde wie zuvor beim monofunktionellen RAFT-Agens EDC mit DMAP verwendet. Die Reaktion verlief quantitativ und das Produkt *Bis*(3-azidopropyl)decandioat (BADD) konnte nach 20 Stunden ohne weitere säulenchromatographische Aufreinigung in guter Ausbeute erhalten werden (siehe Schema 5.10 auf der nächsten Seite).

⁷Die Details zu den 1,3-dipolaren Clickreaktionen sind Abschnitt 5.4 auf der nächsten Seite zu entnehmen.



Schema 5.10: Synthese des niedermolekularen, bifunktionellen Verknüpfungsgenz BADD.

5.4 Synthese der Zielverbindungen mittels Click-Reaktion

5.4.1 Einleitung

Die in den vorherigen Abschnitten behandelten Präpolymere bzw. das niedermolekulare Verknüpfungsgenz BADD sollten im finalen Schritt der Synthese mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition verknüpft werden. Für diese Click-Reaktion sind eine Vielzahl von Systemen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln, Übergangsmetall-liefernden Salzen (meist Kupfer- oder Rhodiumverbindungen) und gegebenenfalls Liganden bei unterschiedlichsten Reaktionsbedingungen bekannt. Allerdings wird in der Literatur kein optimales System für die Verknüpfung von Makromolekülen erwähnt.^[104] Den meisten Systemen ist gemein, dass sie zum Erreichen einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit und Regioselektivität für die 1,4-Verknüpfung einen Kupfer(I)-Katalysator verwenden (Details hierzu siehe Abschnitt 2.4 auf Seite 26). Ein wichtiger Punkt ist, dass das zu verwendende System ein geeignetes Lösungsmittel verwendet, um polymeres Material ausreichend zu lösen, aber gleichzeitig das verwendete Kupfer(I)-Salz in Lösung hält. Daher scheidet das gängigste System^[95] für Click-Reaktionen, in dem Kupfer(II)-Sulfat in Wasser oder einer Lösung aus Wasser und DMSO unter Zusatz eines Reduktionsagens wie Natriumascorbat gelöst wird, für die Verwendung mit hydrophoben Polymeren, wie den hier vorhandenen, aus. Stattdessen wurde zunächst eine Lösung von Kupfer(I)iodid mit der Base 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in THF verwendet, wobei DBU zum Komplexieren des Kupfers diente, so dass es in Lösung gebracht werden konnte.

5.4.2 Vorversuche zur Polyaddition von Makromolekülen

Polyaddition mit linearem bifunktionellen Polymer

Es wurde zunächst ein Vorversuch mit PTZDA-initiiertem RPPMT-Homopolymer (RPPMT-29) und bifunktionellem PolyBA durchgeführt (Click-Reaktion 1). Dieser sollte dazu dienen, die Eignung des Reaktionssystems zur Verknüpfung multifunktionaler Makromoleküle zu testen. Da die RAFT-Polymere vollständig bifunktionell sind und die zyklischen Präpolymere ebenfalls einen gewissen Anteil bifunktionaler Spezies enthalten, ist zu erwarten, dass es zumindest teilweise zu einer Polyaddition von Makromolekülen kommt. Dies sollte überprüft werden.

Dazu wurde eine Reaktionslösung mit einer Konzentration von $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ bezüglich der Azid- und Alkylgruppen der Polymere und mit einem molaren Einwaageverhältnis von Polymer zu CuI zu DBU von 1:0,5:2 erstellt (siehe Tab. 5.7 auf Seite 152). Da das komplexierte Kupfer(I)-Salz oxidationsempfindlich ist, wurde die Reaktion unter Sauerstoffausschluss für 24 Stunden bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels GPC verfolgt, um die Entwicklung der Molmassenverteilungen zu erfassen (siehe Abb. 5.18).

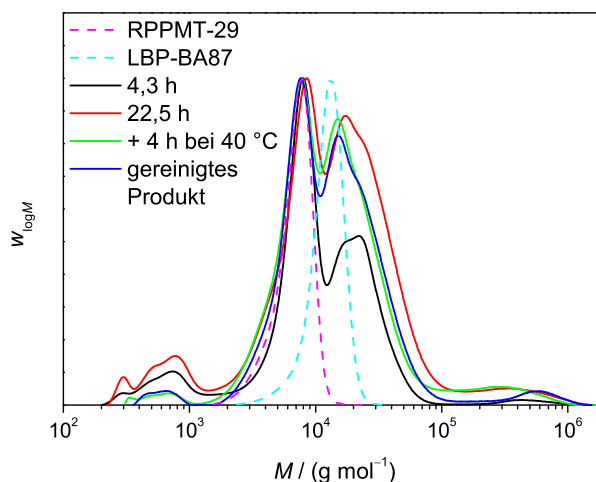


Abb. 5.18: Entwicklung der Molmassenverteilungen der Click-Reaktion 1 (PolyBA-Kalibrierung).

Neben den Molmassenverteilungen der makromolekularen Edukte (gestrichelte Kurven in Abb. 5.18, beide sind mittels BA-Kalibration eingezeichnet), wurden die Verteilungen nach 4,3 und 22,5 Stunden (schwarze und rote Kurven) aufgetragen. Um den relativen Anteil der einzelnen Polymerspezies sinnvoll verfolgen zu können, wurde auf die Signalhöhe des globalen Maximums, das nichtumgesetzten RPPMT zugeordnet werden konnte, normiert. Nach 4,3 Stunden war das PolyBA-Signal nicht mehr auszumachen, stattdessen zeigte sich die Bildung eines breiten, vermutlich bi- oder trimodalen Signals im Bereich von $17\,000$ bis $22\,000 \text{ g mol}^{-1}$. Dieses wuchs nach 22,5 Stunden relativ zum RPPMT-Signal an, wobei vor allem das Signal mit einem Maximum bei etwa $15\,000 \text{ g mol}^{-1}$ hervorstach, zudem bildete sich ein flaches, breites Plateau im Bereich hoher Molmassen von 10^5 bis zu 10^6 g mol^{-1} . Zusätzlich wurde nach 4,3 Stunden die Entstehung von niedermolekularem bzw. oligomerem Material im Bereich von etwa 150 bis $1\,100 \text{ g mol}^{-1}$ beobachtet, das auch nach 22,5 Stunden noch vorhanden war. Um die Reaktion zu beschleunigen wurde sie für weitere vier Stunden bei 40 °C fortgesetzt. Nach dieser Zeit fand interessanterweise keine Zunahme der höhermolekularen Spezies statt, sondern eher eine geringe Abnahme. Zudem nahm der Anteil der niedermolekularen Bestandteile ab. Die Polymerisationslösung hatte sich zu dem Zeitpunkt außerdem bräunlich verfärbt, was ein Hinweis auf stattgefundenen, ungewollte Nebenreaktion sein könnte. Deshalb wurde das Polymer säulenchromatographisch über Aluminiumoxid gereinigt, wodurch die Verfärbung zumindest teilweise entfernt wurde. Die Molmassenver-

teilung veränderte sich durch diese Prozedur nur wenig, allerdings verschwand das Plateau zwischen 10^5 und $3 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ bis auf eine breite Kurve mit einem Maximum bei etwa $6 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ vollständig. Möglicherweise handelte es sich bei der Verfärbung also um ein polymeres Nebenprodukt.

In Abb. 5.19 wurde das RI- (schwarze Kurve) und das massenkorrigierte UV-Signal bei 310 nm (orange Kurve) der Polymerprobe gegen die Molmasse aufgetragen. Aus dieser Darstellung ist ersichtlich, dass im höhermolekularem Bereich durchaus Polymer mit einem großen Anteil an RAFT-Gruppen vorhanden ist, was zeigt, dass die Polyaddition prinzipiell abläuft, in diesem Fall jedoch nur zu einem sehr geringen Anteil höhere Polyadditionsgrade und Molmassen jenseits von 10^5 g mol^{-1} erreicht. Der größte Anteil des neu entstandenen Polymer liegt im Bereich von 10^4 bis 10^5 g mol^{-1} , wobei das lokale Maximum bei 13 000 und die Schulter bei etwa 22 000 g mol^{-1} liegt. Aufgrund dieser Molmassen, die zwar nicht absolut sind, da mit den Mark-Houwink-Koeffizienten von PolyBA kalibriert wurde, aber zumindest zu Abschätzung dienen, kann vermutet werden, dass hier die Polyaddukte der Zusammensetzung *Einerring-Kette-Einerring* bzw. *Einerring-Kette-Zweierring-Kette-Einerring* vorliegen.

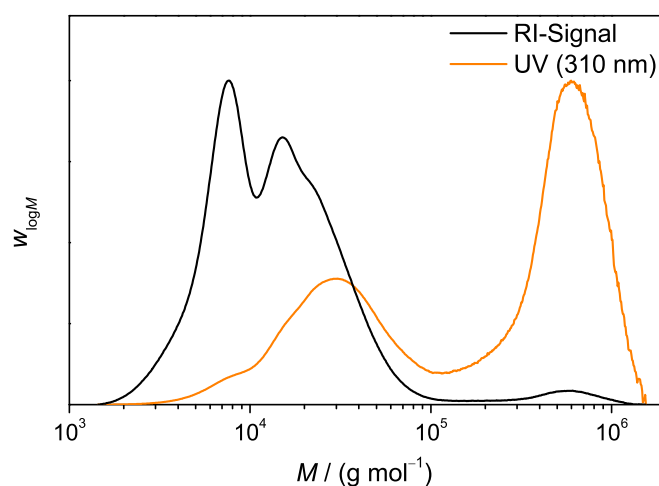


Abb. 5.19: RI- und massenkorrigiertes UV-Signal der Molmassenverteilungen von Click-Reaktion 1 nach 24 Stunden Reaktionsdauer bei Raumtemperatur (PolyBA-Kalibrierung).

Der Grad der Polyaddition ist im Schnitt eher gering, was aber bei näherer Betrachtung nicht weiter verwundert, da erstens das Polymer nicht vollständig umgesetzt wurde und zweitens die exakte Einhaltung der Stöchiometrie per Einwaage nahezu unmöglich war, da die molare Anzahl an funktionellen Gruppen aufgrund des Vorliegens einer statistischen Verteilung an Polymerketten und Ringen nicht exakt zu ermitteln war, nur eine mittlere Anzahl anhand des mittleren Polymerisationsgrades konnte bestimmt werden.

Zusätzlich kommt noch das Vorliegen eines größeren molaren Anteils an Einerringen hinzu, die eine längere Kettenbildung verhindern, da sie nur in eine Richtung Verknüpfungen aus-

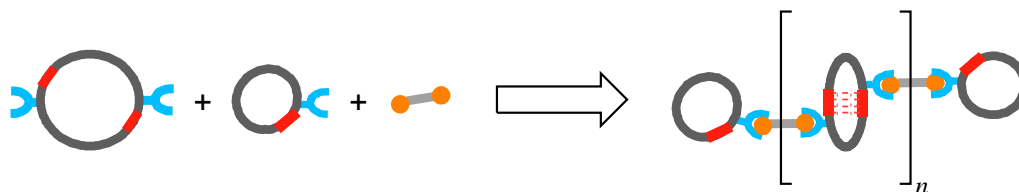
bilden können und somit die „Endgruppen“ des Polyaddukts bilden (siehe Schema 5.11). Tatsächlich lässt sich aus dem molaren Anteil der Einerringe x_{RP1} bei Annahme von hundertprozentigem Umsatz und exakter Äquimolarität beider Makromoleküle eine Obergrenze für den mittleren Polyadditionsgrad \bar{A}_n^{max} von Ketten und Ringen berechnen. Es gilt

$$\bar{A}_n^{\text{max}} = \frac{4}{x_{\text{RP1}}} - 1, \quad (5.1)$$

bzw. für den Polyadditionsgrad $\bar{A}_{n,\text{Ringe}}^{\text{max}}$ der Ringe allein gilt

$$\bar{A}_{n,\text{Ringe}}^{\text{max}} = \frac{2}{x_{\text{RP1}}}. \quad (5.2)$$

Der maximale Polyadditionsgrad der Ringe wurde somit auf 5,38 berechnet. Durch den unvollständigen Umsatz sinkt der tatsächliche Polymerisationsgrad nochmals beträchtlich ab, so dass das erhaltene mäßige Ergebnis nicht überrascht.



Schema 5.11: Polyaddition eines zyklischen Präpolymers, bestehend aus Einer- und Zweieringen, mit linearen, bifunktionellen Verknüpfungsagenzien. Der Polyadditionsgrad wird grundsätzlich durch die Anwesenheit von Einerringen begrenzt, die als „Endgruppen“ fungieren.

Um den Umsatz der Reaktion zu erhöhen, wurden bei einer weiteren Vorprobe verschiedene Bedingungen der Reaktion geändert:

- Erstens wurde diesmal als Präpolymer ein zyklisches Blockcopolymer aus ETBAA und MT synthetisiert, da dieses einen niedrigeren Glaspunkt als das RPPMT-Homopolymer besitzt, so dass die Ringe bei Raumtemperatur eine höhere Flexibilität besitzen. Dies sollte die Abschirmung der Alkingruppe etwas verringern, so dass mit einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit gerechnet werden kann.
- Zweitens wurde die Reaktion im Mikrowellenreaktor durchgeführt, da bekannt ist, dass 1,3-dipolare Cycloadditionen und andere Click-Reaktion durch Mikrowellenstrahlung enorm beschleunigt werden.^[211–213]

Es wurden dieselben Einwaagekonzentrationen und Stoffmengenverhältnisse der einzelnen Komponenten wie in der vorherigen Reaktion gewählt (siehe Tab. 5.7 auf der nächsten Seite). Da die Reaktionsdauer unter Mikrowelleneinstrahlung in der Regel im Bereich von Minuten liegt, wurde nach 30 Minuten bei 100 °C abgebrochen und mittels GPC analysiert. Die erhaltene Molmassenverteilung ist in Abb. 5.20 auf der nächsten Seite abgebildet. Hier verschob sich die Molmassenverteilung des Produkts nach 30 Minuten ein wenig in Richtung höherer Molmassen, deckte aber zum Großteil die Verteilungskurven der Edukte

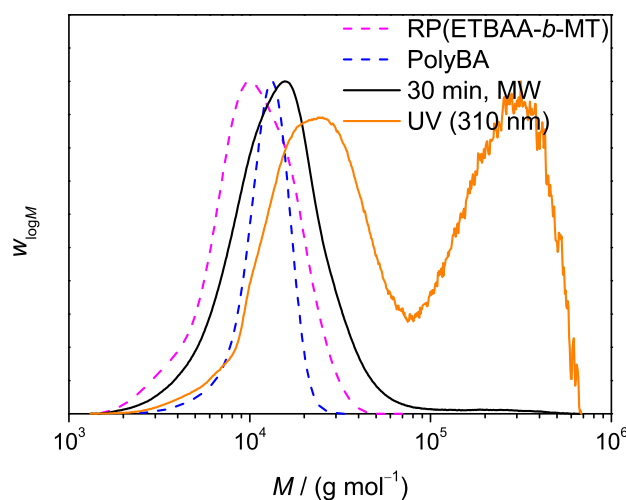


Abb. 5.20: Molmassenverteilungen der Edukte (gestrichelte Linien) und des Produkts (schwarze Linie) von Click-Reaktion 2. Neben dem RI-Signal der Molmassenverteilung ist das massenkorrigierte UV-Signal eingezeichnet (orange Kurve). Die Molmassenverteilung wurde anhand der Mark-Houwink-Koeffizienten von PolyBA kalibriert).

ab. Dies zeigt, dass nur wenig Umsatz stattfand, der Großteil des polymeren Materials liegt unverändert vor. Das massenkorrigierte UV-Signal zeigt eine Schulter bei $13\,000\text{ g mol}^{-1}$, was sich ungefähr mit der Kurve des PolyBA deckt, und eine breite Verteilung bis etwa $50\,000\text{ g mol}^{-1}$, und eine weitere im hochmolekularen Bereich von 10^5 bis $7 \cdot 10^5\text{ g mol}^{-1}$. Es entsteht also auch hier Material mit einem höherem Polyadditionsgrad, allerdings in einem noch geringeren Anteil als beim ersten Versuch ohne Mikrowelleneinstrahlung. Der maximale Polymerisationsgrad lag aufgrund des höheren molaren Anteils an Einerringen im Präpolymer mit 3,55 ebenfalls niedriger.

Tab. 5.7: Übersicht über die Vorversuche zur Polyaddition von linearen und zyklischen Polymeren mittels Clickreaktion mit $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{DBU}$ in THF. Einwaagekonzentrationen: $c_{\text{Azid}} = c_{\text{Alkin}} = 0,05\text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{Alkin}}/c_{\text{CuI}}/c_{\text{DBU}} = 1:0,5:2$.

Experiment	Präpolymere		Reaktionsbedingungen	$\bar{A}_{n,\text{Ringe}}^{\text{max}}$
	zyklisch	linear		
Click-Reaktion 1	RPPMT-29)	LBP-BA87	24 h bei 25 °C	5,38
Click-Reaktion 2	RP(ETBAA ₁₃ - b-MT ₃₉)	LBP-BA87	30 min, 100 °C (MW) ^a	3,55

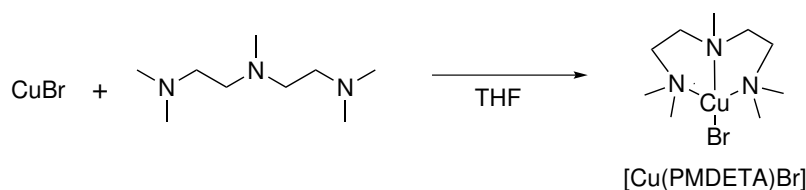
^aDie Reaktion wurde im Mikrowellenreaktor durchgeführt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Polyaddition von Makromolekülen auf die bisher durchgeführte Weise nur in geringem Maße erfolgreich war. Maßgebliche Gründe dafür sind erstens die geringen Umsätze die erreicht wurden, vermutlich aufgrund der geringen Reaktivität der Makromoleküle untereinander, bedingt durch die Abschirmung der

reaktiven Zentren, und zweitens die mäßige Kontrolle über die Stöchiometrie aufgrund der Polydispersen Edukte. Zusätzlich kommt eine Begrenzung des möglichen maximalen mittleren Polyadditionsgrads durch den Anteil an Einerringen hinzu.

5.4.3 Polyaddition mit BADD

Aufgrund der unbefriedigenden Ergebnisse, die für die Polyaddition der Makromoleküle beobachtet wurden, wurde zur Verbesserung das niedermolekulare Verknüpfungsgagens BADD statt eines bifunktionellen linearen Polymers eingesetzt. Damit konnte zumindest die Stöchiometrie der niedermolekularen Komponente deutlich genauer eingestellt werden, außerdem war mit einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu rechnen, da nur noch eine der Komponenten makromolekular war. Zusätzlich wurde das Reaktionssystem geändert, da vermutet wurde, dass die in den Vorversuchen eingesetzte Base DBU für etwaige Nebenreaktionen verantwortlich sein könnte. Daher wurde für die weiteren Click-Reaktionen ausschließlich ein System aus Kupfer(I)bromid mit dem Liganden *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) in THF verwendet. Dieser bildet einen stabilen, neutralen Kupfer(I)-Komplex in polaren organischen Lösungsmitteln (siehe Schema 5.12).^[214]



Schema 5.12: Formierung des [Cu(PMDETA)Br]-Komplexes in THF.

Es wurde nun eine Testreaktion mit diesem Katalysatorsystem durchgeführt, um eine erste Probe mit sich wiederholenden *Ring-Kette*-Einheiten, die aufgrund der hier fehlenden langen Kettensegmente als Poly-Ringpolymer (PR-01) bezeichnet wird, mit möglichst gutem Umsatz und höherem Polyadditionsgrad zu erhalten. Dazu wurde mit äquimolaren Mengen des zyklischen Präpolymers ZP-01, welches aufgrund seiner geringen mittleren Molmasse verwendet wurde, und BADD mit 0,5 Äquivalenten des Kupferkatalysators zunächst für 21 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Probe für die GPC-Charakterisierung entnommen (siehe Abb. 5.21 auf der nächsten Seite, blau gestrichelte Kurve).

Es zeigte sich, dass die Kurve sich nach dieser Zeit nur wenig in Richtung höherer Molmassen verschoben hat. Nach drei weiteren Tagen Reaktionszeit war eine weitere Verschiebung bis hin zu Molmassen von $100\,000\text{ g mol}^{-1}$ zu beobachten, zudem nahm die Intensität im niedermolekularen Bereich weiter ab (violett gestrichelte Kurve). Um die Reaktion zu vervollständigen wurde weitere 24 Stunden bei 35 °C gerührt, woraufhin sich eine deutlich ausgeprägte Schulter im Bereich von $100\,000$ bis zu $1\,000\,000\text{ g mol}^{-1}$ bildete (rot gestrichelte Kurve, Überblick über die Reaktionsbedingungen in Tab. 5.8 auf Seite 157). Eine weitere Abnahme der Schulter bei $10\,000\text{ g mol}^{-1}$ wurde nicht beobachtet. Jedoch war die

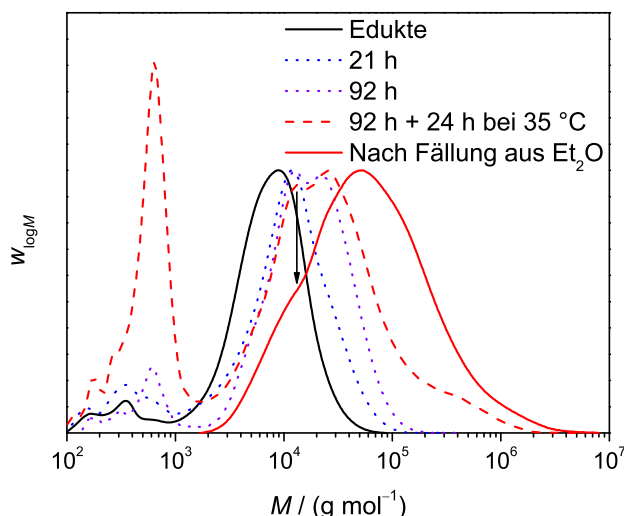


Abb. 5.21: Molmassenverteilungen der Click-Reaktion 3 nach unterschiedlichen Reaktionszeiten. Der schwarze Pfeil deutet die starke Abnahme der Schulter bei etwa $10\,000\text{ g mol}^{-1}$ an, die nach der Fällung beobachtet wurde und vermutlich der *Einerring-BADD-Einerring*-Spezies zugeordnet werden kann. Die Molmassenverteilungen wurden mittels der Mark-Houwink-Koeffizienten von RPPMT kalibriert.

Bildung eines intensiven Signals im niedermolekularen Bereich unterhalb von $1\,000\text{ g mol}^{-1}$ zu beobachten. Um eine Probe mit höheren Molmassen zu erhalten und die unbekannte, im niedermolekularen Bereich entstandene Substanz zu entfernen, wurde die Probe aus Diethylether gefällt und gründlich mit EDTA-Lösung gewaschen um Reste des Kupferkomplexes zu entfernen. Die Molmassenverteilung der so aufgearbeiteten Substanz zeigte, dass die Fällung erfolgreich verlief, die niedermolekulare Spezies entfernt, und nochmals eine starke Verschiebung hin zu größeren Molmassen erreicht wurde (rote Kurve). Aus der Bestimmung der mittleren Molmasse \overline{M}_n des Polyaddukts nach RPPMT-Kalibrierung konnte somit ein ungefährender Polyadditionsgrad nach

$$\overline{A}_{n,\text{Ringe}} = \frac{\overline{M}_n}{2 \cdot \overline{M}_{\text{RP1}}} + 1 \quad (5.3)$$

bestimmt werden. Dabei bezeichnet $\overline{M}_{\text{RP1}}$ die mittlere Molmasse eines Einerrings, die mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nach Gleichung (8.11) auf Seite 238 bestimmt wurde. Der Wert wurde auf 4,4 bestimmt, was bedeutet, dass im Mittel 2,4 Zweieringe in der Mitte und zwei Einerringe an den Enden des Polymers vorliegen. Damit liegt ein deutlich höherer Wert, als der theoretisch erwartete nach Gleichung (5.2) von 2,59 vor (Überblick über die Ergebnisse in Tab. 5.8). Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der selektiven Fällung, die einen Großteil der *Einerring-BADD-Einerring*-Spezies bereits entfernt hat, wofür auch die niedrige Polymerausbeute von nur 66 % spricht. Diese Spezies war aufgrund des hohen Anteils an Einerringen die dominierende Polymerverbindung in der Reaktionslösung und wird vermutlich durch die Schulter bei $10\,000\text{ g mol}^{-1}$ repräsentiert, deren Intensität erst

nach der Fällung stark abnahm (bezeichnet durch den schwarzen Pfeil in Abb. 5.21 auf der vorherigen Seite). Neben dem zahlengemittelten Polymerisationsgrad wurde aus dem Massenmittel \overline{M}_w ebenfalls ein massengemittelter Wert $\overline{A}_{w,Ringe}$ nach

$$\overline{A}_{w,Ringe} = \frac{\overline{M}_w}{2 \cdot \overline{M}_{RP1}} + 1 \quad (5.4)$$

ermittelt. Dieser lag mit 18,5 deutlich höher als $\overline{A}_{n,Ringe}$. Dies verdeutlicht einerseits die große Dispersität der Makromoleküle, andererseits zeigt er, dass durchaus größere Polyadditionsgrade erreicht wurden.

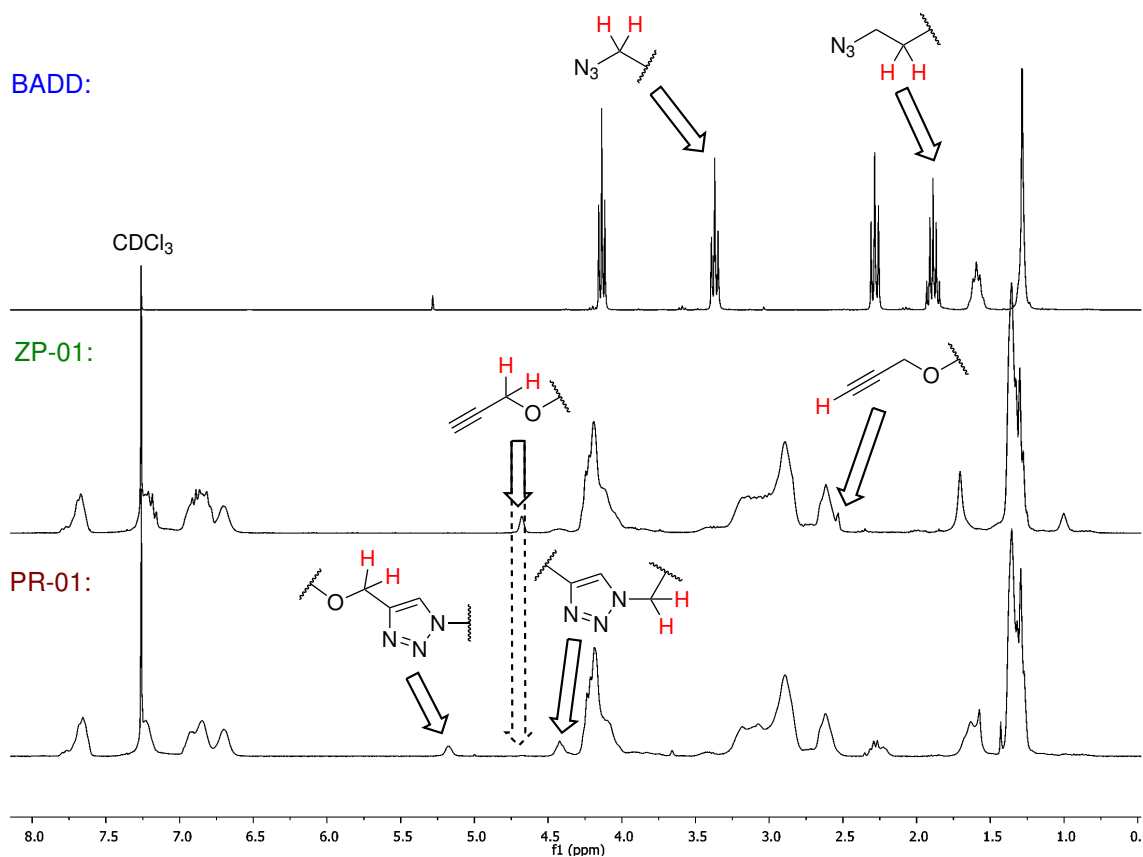


Abb. 5.22: ¹H-NMR-Spektren der Edukte BADD und ZP-01 und des resultierenden Produkts PR-01 nach Abschluss der Clickreaktion. Eingezeichnet sind die Protonen an den reagierenden funktionellen Azid- und Alkylgruppen und der neu entstehenden Triazolgruppe.

Um den Umsatz des Präpolymers in der Probe PR-01 zu bestimmen, wurde ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen und mit denen der Edukte ZP-01 und BADD verglichen. Dabei wurden im Edukt die charakteristischen Signale der Alkin- ($\delta = 4,68$ ppm und $\delta = 2,53$ ppm) und Azidgruppen ($\delta = 3,37$ ppm und $\delta = 1,89$ ppm) verfolgt (siehe Abb. 5.22, obere Spektren). Im Produkt entstanden zwei neue Signale bei $\delta = 4,45$ ppm und $\delta = 5,18$ ppm, die den Protonen in α -Position zur Triazolgruppe zugeordnet werden konnten (siehe Abb. 5.22, unteres Spektrum). Das Proton der neu gebildeten Triazolgruppe konnte aufgrund der Vielzahl

an aromatischen Signalen nicht zugeordnet werden (für weitere Details zur Umsatzbestimmung, siehe Abschnitt 8.5.1 auf Seite 240). Es wurde festgestellt, dass tatsächlich mehr als 95 % der Edukte umgesetzt worden sind, lediglich ein sehr geringes Signal der α -Protonen der Alkylgruppe bei $\delta = 4,68$ ppm war noch zu erkennen.

Synthese der Proben PR-02 und PR-03 für den Zugversuch

Zwei weitere große Ansätze an Poly-Ringpolymeren (PR-02 und PR-03) wurden für die Verwendung im Zugversuch (Details hierzu, siehe Kapitel 6) aus den Präpolymeren ZP-02 und ZP-03 erstellt, da diese einen höheren Ringverschmelzungsgrad aufwiesen und somit eher geeignet waren, einen höheren Polyadditionsgrad zu erreichen. Die Click-Reaktionen wurden unter ähnlichen Bedingungen wie die vorherige von ZP-01 und BADD durchgeführt, nur die Temperatur wurde dauerhaft auf 35 °C erhöht, um eine schnellere Umsetzung zu gewährleisten (für eine Übersicht, siehe Tab. 5.8 auf der nächsten Seite). Im Fall des Präpolymers ZP-02 musste hier für 65 Stunden gerührt werden, um eine sichtbare Erhöhung der Viskosität der Reaktionslösung und somit einen merklichen Umsatz bei der Polyaddition zu erreichen. Interessanterweise wurde bei der Aufarbeitung ein geringer Teil an unlöslichem polymerem Material gefunden. Dieser resultierte vermutlich aus einer partiellen Vernetzung, die im Fall der Dreier- und Viererringe aufgrund des Vorhandenseins von drei oder vier Verknüpfungsstellen auftreten können. Die Molmassenverteilung der restlichen, löslichen Probe ist mit der des entsprechenden Präpolymers in Abb. 5.23 auf der nächsten Seite abgebildet. Es wurde eine nur mäßige Abnahme der Signale des Präpolymers (schwarze Kurve) mit einer gleichzeitigen großen Zunahme der Molmassen des Produkts (rote Kurve) bis zu 10^7 g mol⁻¹ beobachtet. Möglicherweise liegen im Bereich hoher Molmassen stark verzweigte oder über Wasserstoffbrückenbindungen aggregierte Polymere vor. Die erhaltene mittlere Molmasse betrug jedoch nur 17 620 g mol⁻¹, so dass ein Polyadditionsgrad von nur 1,75 resultierte, der deutlich unterhalb des theoretischen Maximums von 3,92 lag. Dies ist möglicherweise auf den nicht vollständigen Umsatz der Edukte, der bei 81 % lag, zurückzuführen. Der massengemittelte Polyadditionsgrad lag mit 8,83 allerdings deutlich höher (siehe Tab. 5.8).

Im Fall der Probe PR-03 war bereits nach 20 Stunden eine beträchtliche Erhöhung der Viskosität der Reaktionslösung zu beobachten, so dass die Reaktion abgebrochen wurde, nachdem die Zugabe von neuem THF keine Besserung brachte, da das viskose Material sich kaum weiter verdünnen ließ, stattdessen blieb es weitestgehend unlöslich. Lediglich eine geringe Probenmenge für die GPC war in THF-Überschuss (1,2 g L⁻¹) löslich (siehe Abb. 5.24, rote Kurve). Die Molmassenverteilung der Probe zeigt eine deutliche Zunahme der Molmasse bis hin zu $2 \cdot 10^6$ g mol⁻¹. Jedoch sind auch hier noch Reste der Edukte (schwarze Kurve) in Form von zwei Schultern am linken Rand der Verteilung des Produkts (rote Kurve) erkennbar. Der zahlengemittelte Polyadditionsgrad lag hier bereits vor der Fällung aus Diethylether mit 2,78 oberhalb seines theoretischen Maximums, der massengemittelte bei 8,87 (siehe Tab. 5.8). Es stellte sich heraus, dass nach Fällung und

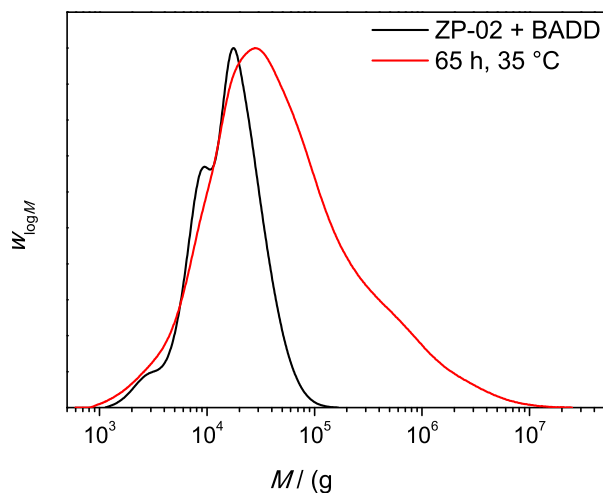


Abb. 5.23: Molmassenverteilungen des Edukts ZP-02 und der Reaktionsmischung nach 65 Stunden Reaktionszeit bei 35 °C in THF. Die Molmassenverteilungen wurden mittels der Mark-Houwink-Koeffizienten von RPPMT kalibriert.

Trocknung der Probe das erhaltene Material nicht wieder gelöst werden konnte. Selbst mit erheblichem Lösungsmittelüberschuss und nach leichtem Erwärmen konnte kein Übergang des Polymers in Lösung beobachtet werden. Erst nach Zugabe von wenig Wasser und Behandlung der Probe im Ultraschallbad für zwei Stunden und 45 °C konnte ein allmähliches Lösen der Probe festgestellt werden (siehe Abb. 5.25 auf Seite 159). Der Umsatz wurde nicht per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt, da einerseits derselbe Vorgang, aufgrund der Unmischbarkeit von Chloroform und Wasser, nicht in deuteriertem Chloroform wiederholt werden konnte, und andererseits, bei Verwendung von deuteriertem THF, durch nur teilweises Lösen des Produkts eventuelle Eduktreste in einem verändertem Verhältnis vorliegen würden.

Tab. 5.8: Übersicht über die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Click-Reaktionen zur Polyaddition von BADD und den zyklischen Präpolymeren.

Probe	Präpolymer	Reaktionsbedingungen	Umsatz / %	$\bar{A}_{n,\text{Ringe}}^{\text{max}}$	$\bar{A}_{n,\text{Ringe}}$	$\bar{A}_{w,\text{Ringe}}$
PR-01	ZP-01	92 h bei RT + 24 h bei 35 °C	95,5	2,59	4,40	18,5
PR-02	ZP-02	65 h bei 35 °C	81,0	3,92	1,75	8,83
PR-03	ZP-03	20 h bei 35 °C	n.b. ^a	2,50	2,78	8,87

^aDer Umsatz konnte aufgrund der Unlöslichkeit der getrockneten Probe nicht bestimmt werden.

Das Verhalten des Polymers lässt auf eine reversible Vernetzung schließen, die über die Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden. Diese tritt vermutlich nur bei kleinen Ringen auf, da hier die Verknäulung geringer und die relative Konzentration des ETBAA-Blocks

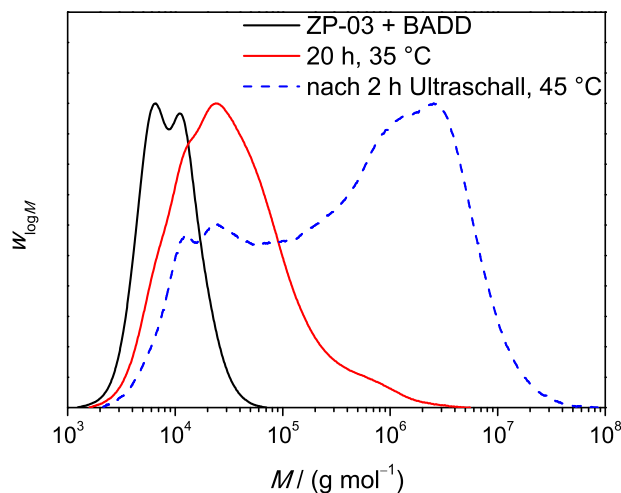
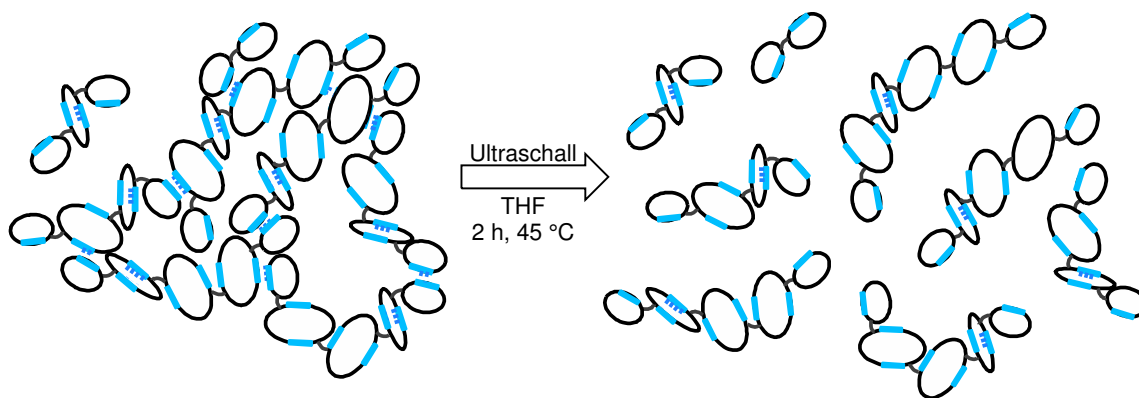


Abb. 5.24: Molmassenverteilungen des Präpolymers ZP-03 und des resultierenden Poly-Ringpolymers PR-03 aus der Clickreaktion mit BADD nach 20 Stunden Reaktionszeit bei 35 °C in THF. Zusätzlich ist die Molmassenverteilung der nach Fällung und Trocknung unlöslichen, vernetzten Probe nach Ultraschallbehandlung in THF/Wasser abgebildet. Die Molmassenverteilungen wurden mittels der Mark-Houwink-Koeffizienten von RPPMT kalibriert.

höher ist, und so nicht nur intramolekulare, sondern vor allem intermolekulare Bindungen ausgebildet werden. Durch die Behandlung mit Ultraschall in wässrigem THF werden diese aufgebrochen und mit Wasser abgesättigt, so dass sie nicht erneut zu benachbarten Poly-Ringpolymeren ausgebildet werden können (siehe Schema 5.13).



Schema 5.13: Vernetztes Poly-Ringpolymer vor und nach der Behandlung mit Ultraschall in wässrigem THF. Die blauen gestrichelten Linien deuten vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen an.

Das auf diese Weise in Lösung gebrachte Polymer wurde anschließend per GPC untersucht (siehe Abb. 5.24, blau gestrichelte Kurve). Die Molmassenverteilung zeigt auf der linken Seite noch eine große Ähnlichkeit mit der der Reaktionslösung. Jedoch liegt im Bereich hoher Molmassen von $2 \cdot 10^5$ bis zu $5 \cdot 10^7 \text{ g mol}^{-1}$ ein intensives, breites Signal vor. Dies zeigt, dass noch teilweisen Vernetzungen anzeigt, die nicht vollständig aufgebrochen wurden.

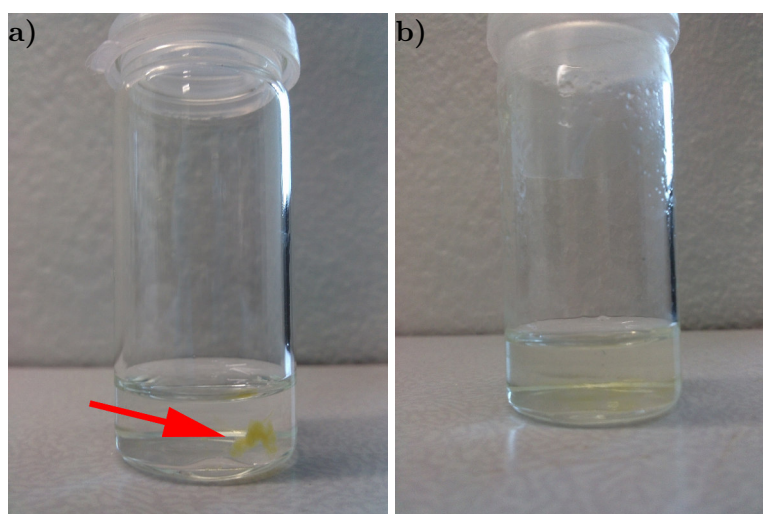


Abb. 5.25: Aufnahmen der getrockneten Probe PR-03 in THF/Wasser: a) unbehandelte, durch Wasserstoffbrücken-Vernetzung unlösliche Probe, b) gelöste Probe nach zwei Stunden Behandlung im Ultraschallbad bei 45 °C.

5.4.4 Verknüpfung der zyklischen Präpolymere mit monofunktionellen Polymeren.

Vorversuche

Neben der Polyaddition der zyklischen Präpolymere mit BADD wurden diese mit monofunktionellen linearen Präpolymeren, deren Synthese in Abschnitt 5.3 auf Seite 140 beschrieben wird, verknüpft, um eine *Kette-Ring-Kette*-Topologie zu erhalten. Als Vorversuch dafür wurde zunächst die Probe ZP-01 mit der PolyBA-Probe LMP-BA74 (für Eigenschaften der Probe, siehe Tab. 5.6 auf Seite 147) im molaren Verhältnis von 1:2 unter den im vorherigen Unterabschnitt genannten Bedingungen (0,5 Äq. [Cu(PMDETA)Br] in THF bei Raumtemperatur oder 35 °C) zur Probe KRK-01 umgesetzt (Überblick über die Reaktionsbedingungen in Tab. 5.9 auf Seite 162). Die Entwicklung der Molmassenverteilungen wurde zeitlich verfolgt (siehe Abb. 5.26 auf der nächsten Seite). Nach 21 Stunden wurde ein geringes Anwachsen einer Schulter auf der rechten Seite der Verteilungskurve festgestellt (rot gestrichelte Kurve), nach 92 Stunden wurde schließlich eine deutliche Verschiebung der Molmassenverteilung hin zu höheren Molmassen beobachtet (violett gestrichelte Kurve). Neben dem neu auftretenden Maximum bei 15 500 g mol⁻¹ bildete sich zusätzlich eine Schulter bei der doppelten Molmasse. Diese wuchs nach weiteren 24 Stunden bei 35 °C weiter an (rot gestrichelte Kurve). Nach Abbruch der Reaktion und Fällung aus Diethylether wurde ebenfalls ein Anwachsen beobachtet (rote Kurve). Aufgrund ihrer Molmassen von etwa 18 000 und 35 000 g mol⁻¹, lassen sich beide Signale den Spezies *Kette-Einerring* und *Kette-Zweierring-Kette* zuordnen, die beide bei der Reaktion entstehen sollten (siehe Schema 5.14 auf der nächsten Seite). Der Umsatz der Probe wurde wie für das Poly-Ringpolymer PR-01 mittels ¹H-NMR nach Gleichung (8.16) auf Seite 240 bestimmt (Details dazu, siehe

Abschnitt 5.4.3 auf Seite 153). Es wurden lediglich 74 % umgesetzt, obwohl im niedermolekularen Bereich der Molmassenverteilung, in dem die Edukte sichtbar sind, kaum eine Veränderung der Kurve mehr festgestellt werden konnte. Insgesamt fällt auf, dass hier ebenso wie bei der Synthese von PR-01 eine sehr lange Reaktionszeit benötigt wurde (Überblick in Tab. 5.9 auf Seite 162).

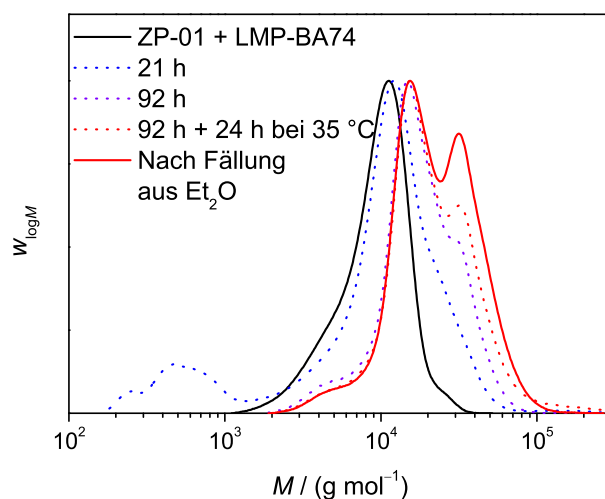
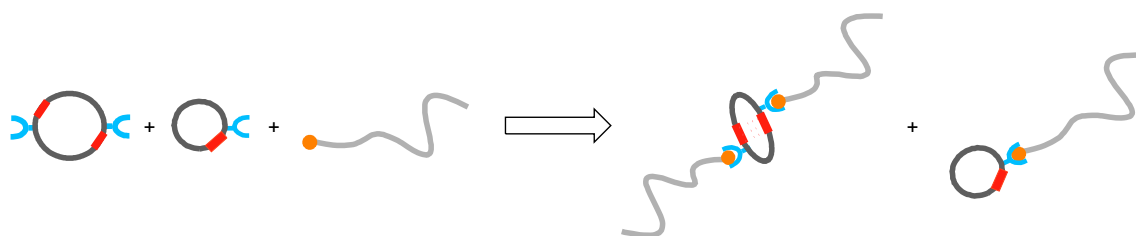


Abb. 5.26: Molmassenverteilungen der Reaktionslösung der Click-Reaktion von ZP-01 und LMP-BA74 nach verschiedenen Reaktionszeiten und nach Fällung aus Diethylether (Probe KRK-01). Die Molmasse wurde nach PolyBA kalibriert.



Schema 5.14: Verknüpfung der Ringspezies mit linearem Polymer zu *Kette-Zweiering-Kette* und *Kette-Einerring*.

Das erhaltene Produkt besaß trotz des inkorporierten Ringpolymers eine sehr weiche, aber auch bröckelige Konsistenz, vermutlich aufgrund des großen BA-Anteils, der das Material stark erweicht. Aufgrund dessen war es für die anschließende Verwendung im Zugversuch nicht geeignet. Um ein verwendbares Material für die Zugversuche zu erhalten, wurde die Click-Reaktion nochmals mit der analogen PolyMA-Probe (LMP-MA62; für Eigenschaften des Präpolymers, siehe Tab. 5.6 auf Seite 147) durchgeführt (Probe KRK-02).

In diesem Fall zeigte die Molmassenverteilung (siehe Abb. 5.27 auf der nächsten Seite) nur eine geringe Veränderung nach 21 Stunden (blaue gestrichelte Kurve) und selbst nach 92 Stunden (violette gestrichelte Kurve) war nur eine leichte Verschiebung der Verteilung hin zu höheren Molmassen auszumachen, wobei auch hier eine Schulter am rechten Rand der

Verteilung auftrat, die nach weiteren 24 Stunden Reaktion bei 35 °C weiter anwuchs (rot gestrichelte Kurve). Nach der Fällung entstand hier ein Maximum, wohingegen das ursprüngliche Maximum absank und eine Schulter bildete (rote Kurve). Die beiden Schultern im Bereich der Edukte deuten bereits an, dass wenig Polymer umgesetzt wurde, tatsächlich wurde ein Umsatz von nur 22% bestimmt (Tab. 5.9).

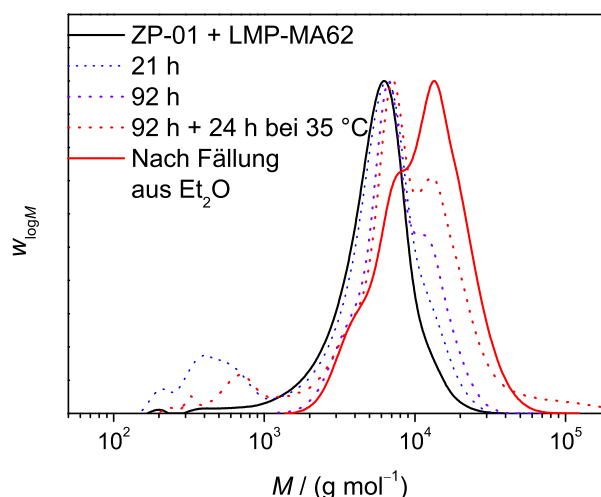


Abb. 5.27: Molmassenverteilungen der Reaktionslösung der Click-Reaktion von ZP-01 und LMP-MA62 nach verschiedenen Reaktionszeiten und nach Fällung aus Diethylether (Probe KRK-02). Die Molmasse wurde nach PolyMA kalibriert.

Synthese der Probe KRK-03 für den Zugversuch

Um das Problem des geringen Umsatzes zu umgehen, wurde für die Synthese der großen Probe zur Untersuchung im Zugversuch ein kürzeres lineares Polymer (Probe LMP-MA44; für Eigenschaften der Probe, siehe Tab. 5.6 auf Seite 147) verwendet. Außerdem wurde statt der Probe ZP-01 das zyklische Präpolymer ZP-03 verwendet, da dieses, im Gegensatz zu ZP-01 noch in größerer Menge vorlag. Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde die Temperatur dauerhaft auf 35 °C angehoben. Auch hier wurden nach bestimmten Zeiten die Molmassenverteilungen bestimmt (siehe Abb. 5.28 auf der nächsten Seite und Tab. 5.9). Nach 164 Stunden Reaktionszeit fand eine geringe Verschiebung des Maximums hin zu höheren Molmassen statt und das Maximum auf der linken Seite der Verteilung bei 4 000 g mol⁻¹, das aus der PolyMA-Kalibrierung dem linearen Polymer zugeordnet werden konnte, verringerte sich, verschwand jedoch nicht vollständig (grün gestrichelte Kurve). Aus diesem Grund wurde die Temperatur auf 50 °C erhöht und für weitere 22 Stunden gerührt. Allerdings fand nach diesem Zeitraum keine weitere Veränderung der Molmassenverteilung statt (blau gestrichelte Kurve), was zeigte, dass die Reaktion unvollständig gestoppt hat. Nach Fällung aus Diethylether verringerte sich die Intensität des Signals des linearen PolyMA nochmals (rote Kurve). Es zeigte sich, dass auch hier nur 44% der Edukte umgesetzt wurden, trotz

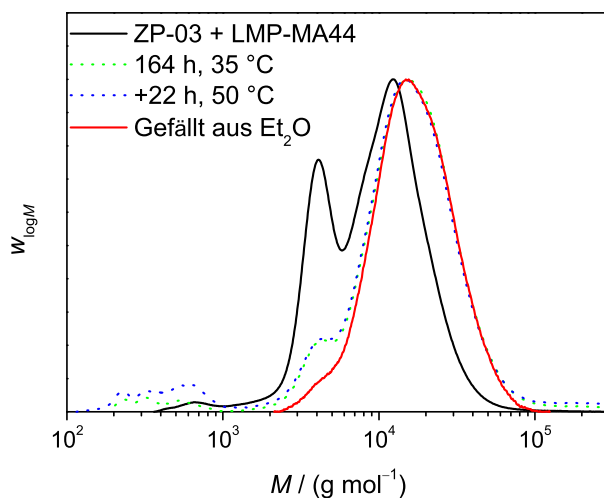


Abb. 5.28: Molmassenverteilungen der Reaktionslösung der Click-Reaktion von ZP-03 und LMP-MA44 nach verschiedenen Reaktionszeiten und nach Fällung aus Diethylether (Probe KRK-03). Die Molmasse wurde nach PolyMA kalibriert.

Tab. 5.9: Übersicht über die Bedingungen und Umsätze der Click-Reaktionen des zyklischen Präpolymers ZP-01 und eines linearen Präpolymers zur Synthese von *Kette-Ring-Kette*-Strukturen.

Produkt	lineares Präpolymer	Anteil Eimer- ringe / %	Reaktionsbedingungen	Umsatz / %
KRK-01	LMP-BA74	77	92 h bei RT + 24 h bei 35 °C	74
KRK-02	LMP-MA62	77	92 h bei RT + 24 h bei 35 °C	22
KRK-03 ^a	LMP-MA44	63	166 h bei 35 °C + 22 h bei 50 °C	44

^aIm Fall der Probe KRK-03 wurde das zyklische Präpolymer ZP-03 verwendet.

der langen Reaktionszeit. Allerdings wurde nach einer Woche Reaktionszeit auch eine schwache Verfärbung der Reaktionslösung von schwach grün zu schwach braungrün beobachtet, möglicherweise fand also eine Oxidation des Kupferkomplexes statt, der die Reaktion nach einiger Zeit abbrach. Trotz Zugabe von Kupfer(0) und des Antioxidans Natriumascorbat nach diesem Zeitraum, fand kein weiterer Umsatz statt. Da für diese Reaktion bereits ein großer Ansatz gewählt worden war, und zumindest die Hälfte des enthaltenen Polymers als gewünschtes Produkt vorlag, wurde die Probe für die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften verwendet.

5.5 Weitere Charakterisierung der Zielverbindungen

Die drei großen Polymerproben PR-02, PR-03 und KRK-03, deren Synthese in diesem Kapitel ausführlich beschrieben wurde, wurden abschließend auf weitere Eigenschaften hin untersucht. Neben der Charakterisierung mittels GPC und $^1\text{H-NMR}$, die bereits durchgeführt wurde, und der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften, die im letzten Kapitel (siehe Kapitel 6 auf Seite 167) der vorliegenden Arbeit diskutiert werden, wurden ebenfalls kalorimetrische Messungen durchgeführt, um die Glasübergänge und weitere charakteristische Phasenübergänge zu ermitteln und es wurden thermogravimetrische Analysen durchgeführt, um die Zersetzungstemperaturen der Verbindungen zu ermitteln.

5.5.1 Kalorimetrische Untersuchungen und Thermogravimetrie

Die drei Proben zeigten in der kalorimetrischen Untersuchung mittels DSC von -40 bis 200 °C charakteristische Glasübergänge. Sie traten im Fall der beiden Poly-Ringpolymere PR-02 und PR-03 bei 10 °C, und im Fall des *Kette-Ring-Kette*-verknüpften Polymers KRK-03 bei 16 °C auf. Die beim Präpolymer ZP-03 zuvor beobachteten Glasübergänge bei -7 und 28 °C sind hingegen verschwunden. Andere charakteristische Übergänge bei höheren Temperaturen, die möglicherweise dem Aufbrechen der Polymernetzwerke im Fall der Probe PR-03 zuzuordnen wären, wurden allerdings nicht beobachtet. Im Fall der Probe KRK-03 ist ein weiterer Wendepunkt bei etwa -8 °C zu erkennen, der tatsächlich in etwa dem ersten Glasübergang des Präpolymers ZP-03 entspricht (siehe Abb. 5.14 auf Seite 140). Dieser ist hier aber nur schwach ausgeprägt. Allerdings ist der zweite Glasübergang des Ringpolymers bei 28 °C nicht mehr auszumachen.

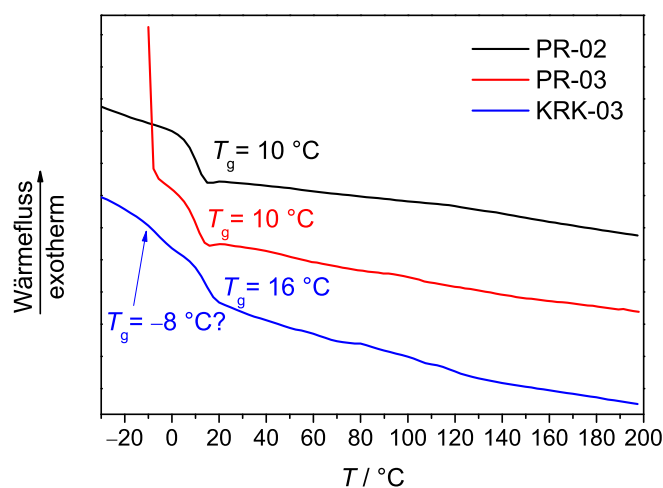


Abb. 5.29: DSC-Diagramme aus kalorimetrischen Messungen der Proben PR-02, PR-03 und KRK-03. Im Fall der Probe KRK-03 (blaue Kurve) ist ein Wendepunkt links vom Glasübergang bei 16 °C zu erkennen, der möglicherweise ein schwacher, zweiter Glasübergang ist. Die Kurve der Probe PR-03 startet erst bei 10 °C.

Die Polymerproben PR-03 und KRK-03 wurden schließlich noch thermogravimetrisch untersucht, um Rückschlüsse auf ihr Zersetzungsverhalten und die Zersetzungstemperatur ziehen zu können. Zusätzlich wurde noch die Probe ZP-03, die als Edukt für beide Polymere diente, untersucht. In Abb. 5.30 ist der Masseverlust mit steigender Temperatur abgebildet.

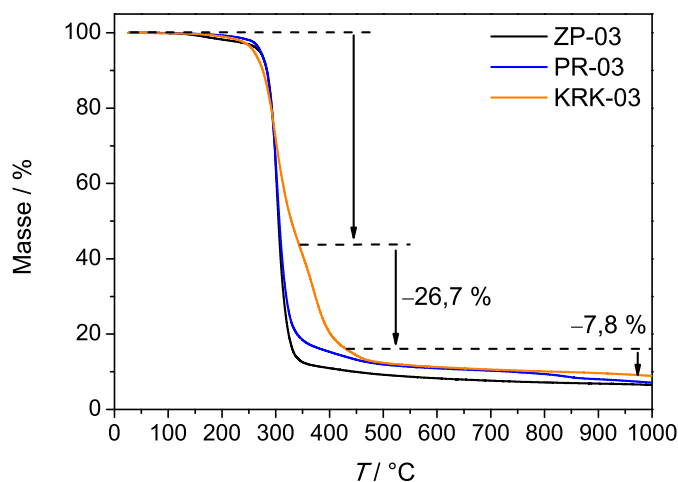


Abb. 5.30: Thermogramme der Proben ZP-03, PR-03 und KRK-03. Der stufenweise Masseverlust der Probe KRK-03 ist explizit eingetragen.

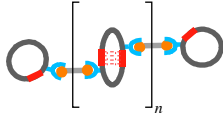

Die Thermogramme der Proben ZP-03 und PR-03 verlaufen ähnlich, beide Proben beginnen bei knapp unter 300 °C mit der Zersetzung. Als Zersetzungstemperaturen wurden die Wendepunkte der Kurven gewählt, die bei 302 bzw. 303 °C liegen. Diese Temperaturen sind in Einklang mit dem Vorhandensein eines thermisch im Vergleich zu Kohlenstoffketten labileren Polysulfid-Rückgrats in den Polymerringen. Bei PR-03 tritt zusätzlich noch eine kleine Stufe bei etwa 400 °C auf, die vermutlich die Zersetzung des kohlenstoffbasierten Verknüpfungsgängs anzeigt. Bei der Probe KRK-03 hingegen ist eine deutlich ausgeprägtere Abstufung bei der Zersetzung sichtbar. Wie bei den anderen Proben findet ein erster Masseverlust bei etwa 302 °C statt, der 57,7% beträgt. Ein weiterer Masseverlust von 26,7% tritt bei 371 °C auf. Hier findet die Zersetzung des Kohlenstoff-basierten linearen Polymers statt, das eine deutlich höhere thermische Stabilität, als das Schwefel-enthaltende Ringpolymer besitzt. Des Weiteren tritt ein dritter Wendepunkt bei 410 °C auf, allerdings ist die zugehörige Stufe nur sehr schwach ausgeprägt, es findet ein Verlust von weiteren 7,7% bis zur Temperatur von 1000 °C statt. Die Massenverhältnisse der ersten beiden Stufen unter Vernachlässigung der Restmasse entsprechen mit 68,4 zu 31,6% in etwa der aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermittelten Zusammensetzung von 70,3% Ringen zu 29,7% Ketten.

5.6 Überblick über die Eigenschaften der bioinspirierten Polymere und Schlussfolgerungen

Mit Hilfe der Ringexpansionspolymerisation von Thiiränen und der Click-Chemie in Form der 1,3-dipolaren Cycloaddition konnten erfolgreich Poly-Ringpolymere mit enthaltenen, selbstkomplementären Wasserstoffbrückenbindungen hergestellt werden, die ihrem biologischen Vorbild Titin strukturell ähneln. Daneben wurde mit Hilfe der RAFT-Polymerisation auch Polymere mit *Kette-Ring-Kette*-Topologie synthetisiert, die einer der sich wiederholenden Struktureinheiten des Titins ähneln. Allerdings wurden hier in keinem Fall hohe oder gar vollständige Umsätze zum Endprodukt erhalten. In Tab. 5.10 auf der nächsten Seite ist nochmals ein Überblick über die wichtigsten Eigenschaften der für die Zugversuche hergestellten, großen Proben PR-02, PR-03 und KRK-03 dieser beiden Ansätze bioinspirierter Polymere gegeben.

Die beiden großen Poly-Ringpolymerproben, die hergestellt wurden, besitzen vermutlich aufgrund Ihrer unterschiedlichen Ringgrößen deutlich verschiedene Polymertopologien. Während das aus großen Ringen bestehende Poly-Ringpolymer PR-02 unvernetzt oder höchstens in Form von Agglomeraten vorlag, bildete sich im Fall von PR-03 spontan ein reversibles Netzwerk mittels der enthaltenen ETBAA-Blöcke mit der Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Diese besitzen hier im Vergleich zu PR-02 und KRK-03 auch den größten molaren Anteil. Aufgrund des hohen Anteils an Einerringen, der sich auch durch größen selektive Fällung nicht sonderlich verringern ließ, wurden in beiden Fällen im Mittel nur sehr kurze Poly-Ringpolymere gebildet. Allerdings wurden aufgrund der hohen Dispersitäten auch große Massenanteile längerer Ringe mit im Mittel jeweils ca. neun Wiederholeinheiten gebildet. Im Fall des *Kette-Ring-Kette*-Polymers konnte nur ein Umsatz von 44,1 % erzielt werden, damit lag aber immer noch ein Teil der Probe in der gewünschten Topologie vor, so dass Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu reinem PolyMA zu erwarten sind.

Tab. 5.10: Übersicht über die Eigenschaften der synthetisierten großen Proben der bioinspirierten Polymere.

	Poly-Ringpolymere		<i>Kette-Ring-Kette</i> - Polymer
	PR-02	PR-03	KRK-03
Struktur			
Umsatz der Präpolymere / %	81,0	n.b.	44,1
Ringgröße (RP2)	groß (158) ^a	klein (70) ^a	klein (70) ^a
x_{ETBAA} / %	7,6	13,9	8,5
$\bar{A}_{n,\text{Ringe}}^{\text{max}}$	3,92	2,50	n.a. ^b
$\bar{A}_{n,\text{Ringe}}$	1,75	2,78	n.a. ^b
$\bar{A}_{w,\text{Ringe}}$	8,83	8,87	n.a. ^b
\bar{M}_n / g mol ⁻¹	17 620 ^c	17 220 ^{c,d}	13 330 ^e
D	10,4	4,41	1,42
T_g / °C	10	10	16
Zersetzungstemperatur / °C	n.b.	303, (400)	299, 372, (410)
H-Brücken-Vernetzung	nein	ja	nein

^aAnzahl der Monomere pro Ring.^bHier nicht anwendbar.^cDie Kalibrierung wurde mit angepassten Mark-Houwink Koeffizienten vorgenommen (siehe Abschnitt 5.2.7 auf Seite 137).^dGemessen vor Trocknung und Vernetzung.^ePolyMA-Kalibrierung

6 Mechanische Eigenschaften

6.1 Einführung

In diesem Kapitel werden die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften ausgewählter Polymerproben und die erhaltenen Ergebnisse diskutiert. Es wurden sowohl Zugversuche an speziellen Probekörpern durchgeführt, als auch mikroskopische Materialeigenschaften mit Hilfe der AFM untersucht.

Als Materialproben wurden einmal zyklische und lineare Blockcopolymere verwendet, deren Synthese in Kapitel 4 beschrieben wird, um die Materialeigenschaften von Ringpolymeren zu untersuchen und mit denen der analogen linearen Polymere zu vergleichen. Außerdem wurden Proben der in Kapitel 5 beschriebenen bioinspirierten Polymere untersucht und miteinander sowie mit dem zyklischen Präpolymer verglichen.

6.1.1 Herstellung der Prüfkörper für den Zugversuch

Die Zugversuche der Polymerproben wurden an eigens dafür gegossenen Probekörpern durchgeführt. Die Gussformen, die dafür verwendet wurden, wurden nach ISO 37:2011-Norm^[215], Typ 1 (große Gussform) und ISO 527-2:1996-Norm^[216], Typ 1BA (kleine Gussform) aus PTFE hergestellt. Die Probekörper wurden nach dem *drop casting*-Verfahren aus Toluol oder PGMEA gewonnen (Details dazu, siehe Abschnitt 8.2.10 auf Seite 222). Die beiden Lösungsmittel wurden verwendet, da sie einen hohen Siedepunkt (110 bzw. 145 °C) besitzen und somit ein langsames und kontrolliertes Verdampfen möglich war, was für eine gleichmäßige und homogene Filmbildung notwendig war. Zwei typische Probekörper samt ihrer Abmessungen, sowie eine PTFE-Gussform sind in Abb. 6.1 auf der nächsten Seite abgebildet.

Die kleine Gussform wurde für Proben verwendet, bei denen nur geringe Mengen an Material vorhanden war. Aus diesem Grund wurde die Gussform nur 1 mm tief ausgefräst, da damit noch Proben mit ausreichender Stabilität für einen Zugversuch erhalten werden konnten, jedoch nur ungefähr 600 bis 750 mg an Material für eine Form benötigt wurde. Die großen Formen hingegen besitzen eine Tiefe von 2 mm. Um sie zu füllen wurden etwa 1 300 bis 1 800 mg Polymer benötigt.

6.1.2 Durchführung der Zugversuche

Bei der Durchführung der Zugversuche wurden Spannungs-Dehnungskurven der Probekörper bis zum ihrem Bruch aufgenommen. Dazu musste zu Beginn der Querschnitt der Probekörper ermittelt werden, um nach Gleichung (2.19) auf Seite 30 von der anliegenden

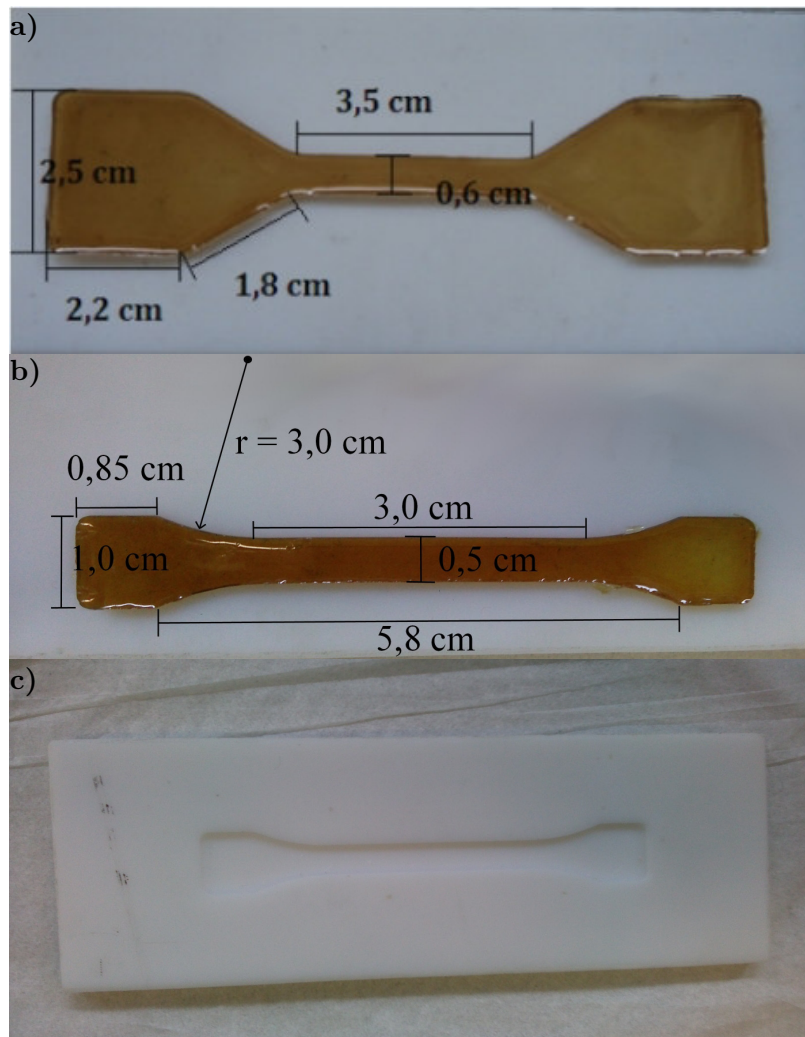


Abb. 6.1: a) Aufnahmen einer großen Zugprobe nach ISO-37-Norm^[215], Typ 1 und b) einer kleinen Zugprobe nach ISO 527-2:1996-Norm^[216], Typ 1BA, wie sie nach Gießen und Trocknen aus den PTFE-Formen c) erhalten wurden. Dazu sind die Abmessungen der Proben eingezeichnet.

Kraft am Messkopf auf eine Zugspannung umrechnen zu können. Da der tatsächliche Querschnitt nur zu Beginn der Messung bekannt war, wurde stets die technische Zugspannung σ_{tech} aufgenommen, die, aufgrund der Verjüngung der Probe bei fortlaufender Dehnung, immer unterhalb des tatsächlichen Wertes liegt (vgl. Abschnitt 2.5 auf Seite 29). Da es sich bei den meisten der Proben um unvernetzte Polymere oberhalb des Glaspunkts handelt, kann von viskoelastischem Verhalten ausgegangen werden. Aufgrunddessen ist die Wahl der Zuggeschwindigkeit von großer Bedeutung für das Probenverhalten, da die Proben bei steigender Geschwindigkeit eine höhere Steifigkeit aufweisen, also einen höheren E -Modul und eine höhere Bruchspannung bei niedrigerer Bruchdehnung zeigen. Deshalb wurden die Proben zunächst bei einer niedrigen Zuggeschwindigkeit von 20 mm min^{-1} gemessen.

6.1.3 Bestimmung mechanischer Eigenschaften aus AFM-Untersuchungen

Mit Hilfe der AFM konnten Materialproben der Polymere sowohl hinsichtlich ihrer mikroskopischen Oberflächenstruktur, als auch auf ihre mikroskopischen Materialeigenschaften untersucht werden. Da für diese Untersuchungen nicht notwendigerweise formstabile Proben benötigt wurden, konnten neben den im Zugversuch verwendeten Polymeren weitere hergestellte Proben untersucht werden, die für die Zugdehnung zu weich waren. Die mechanischen Eigenschaften wurden im PeakForce QNM-Modus ermittelt (Details dazu, siehe Abschnitt 2.6.1 auf Seite 37). Als Maß für die Steifigkeit der Proben wurde der sogenannte *Derjaguin-Muller-Toporov-Modul* (DMT-Modul) ermittelt (Details, siehe Abschnitt 8.2.9 auf Seite 219). Als Proben wurden entweder Polymerfilme verwendet, die per *Spin-Coating* von Polymerlösungen aus Toluol oder PGMEA in Konzentrationen von 2 bis 20 g L^{-1} erstellt wurden, oder es wurden direkt Oberflächenproben aus den Prüfkörpern, die im Zugversuch verwendet wurden, entnommen.

6.2 Mechanische Eigenschaften zyklischer und linearer Blockcopolymerer¹

6.2.1 Zugversuche

Es wurden zunächst die mechanischen Eigenschaften der zyklischen Blockcopolymerer anhand von Zugversuchen untersucht (für eine Übersicht über die untersuchten Polymere, siehe Abb. 6.2 auf der nächsten Seite). Dazu wurden jeweils mehrere große Zugkörper der zyklischen $(AB)_n$ -Multiblockcopolymerer RPB22-97 und RPB22-165 angefertigt und anschließend im Zugversuch verwendet. Für eine Übersicht über alle gewonnenen Daten aus den Zugversuchen, siehe Tab. 6.1 auf Seite 172.

In Abb. 6.3 (links) sind die Spannungs-Dehnungsdiagramme der ersten zwei Zugversuche von RPB22-97 abgebildet. Erstaunlicherweise ließen sich beide Proben bis auf 1540 bzw.

¹Die in diesem Abschnitt vorgestellten Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit Peng Wentao durchgeführt. Einige dieser Ergebnisse wurden bereits in seiner Bachelorarbeit zusammengefasst.

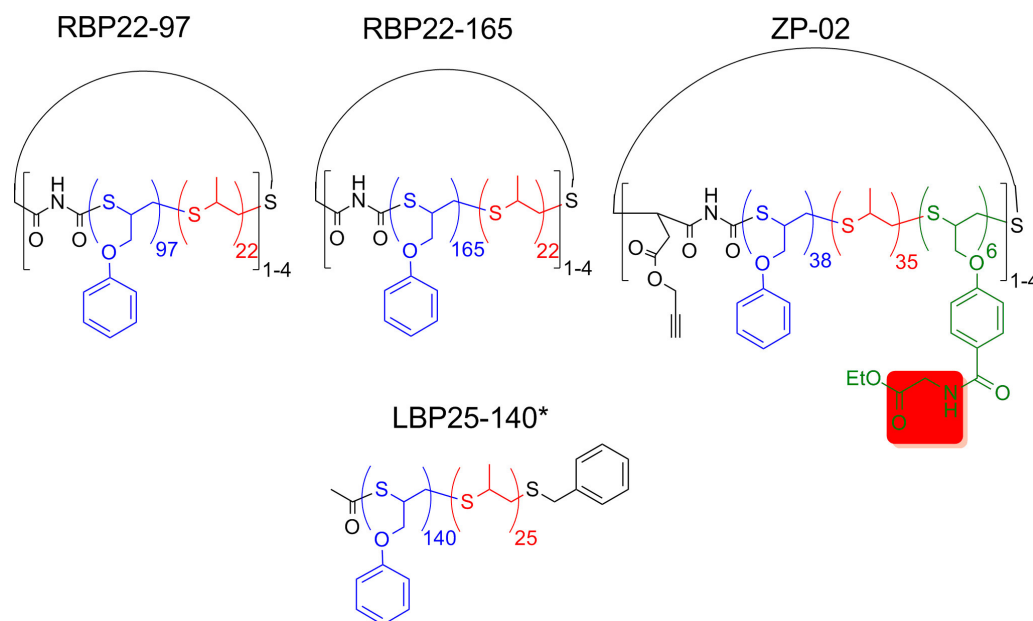


Abb. 6.2: Übersicht über die in diesem Abschnitt untersuchten zyklischen und linearen Polymere. Die Gruppen des Monomers ETBAA, die zur Ausbildung selbstkomplementärer Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind, sind rot hinterlegt.

1680 % ihrer Ausgangslänge dehnen, ohne zu reißen (rote Kurven). Ein weiterer Zug erfolgte nicht, da bei diesen Dehnungen die maximale Auslenkung des Messkopfes erreicht wurde. Um aus den Zugproben mehr Informationen zu erhalten, wurde eine dritte Probe des Materials mit einer höheren Zuggeschwindigkeit von 250 mm min^{-1} gedehnt (blaue Kurve). Bei dieser trat eine deutlich erhöhte maximale Zugspannung (obere Streckgrenze) von etwa $1,2 \text{ MPa}$ auf und die Bruchspannung ϵ_B wurde schon bei 198 % Dehnung erreicht. Nach dem Bruch fand zudem eine teilweise Relaxation der Probekörper auf bis zu 50 % der Bruchlänge statt. Hier zeigte sich sehr deutlich das viskoelastische Verhalten der Zugproben, da weder die geringe Bruchdehnung noch die Relaxation bei der geringeren Zuggeschwindigkeit auftrat. Der E -Modul der Proben wurde aus der Steigung zu Beginn der Dehnung (bei $\epsilon < 1\%$) nach Gleichung (2.22) auf Seite 31 bestimmt. Er erhöhte sich ebenfalls deutlich von $16,7 \text{ MPa}$ (Mittelwert beider Messungen) auf $65,9 \text{ MPa}$. Die Energieaufnahme, bzw. Zähigkeit der Proben τ (berechnet nach Gleichung (2.33) auf Seite 35) ist nur materialabhängig und sollte unabhängig von der Zuggeschwindigkeit sein. Dies trifft zu, da sie bei beiden Zuggeschwindigkeiten mit Werten von $2,0$ bzw. $2,1 \text{ kJ dm}^{-3}$ annähernd gleich groß ist.

Um eine Vergleichbarkeit zu erhalten, wurden alle weiteren Zugproben des zweiten zyklischen $(AB)_n$ -Multiblockcopolymer RPB22-165 und des linearen Blockcopolymer LBP25-140* ebenfalls bei 250 mm min^{-1} gemessen. Im Fall von RPB22-165 besaßen die Spannungs-Dehnungsdiagramme der ersten fünf Zugproben ähnliche E -Moduln und obere Streckgrenzen, allerdings variierte die Bruchdehnung stark voneinander im Bereich von 230 bis annähernd 1000 % Dehnung (siehe Abb. 6.3, rechts; schwarze, orange und rote Kurven). Die

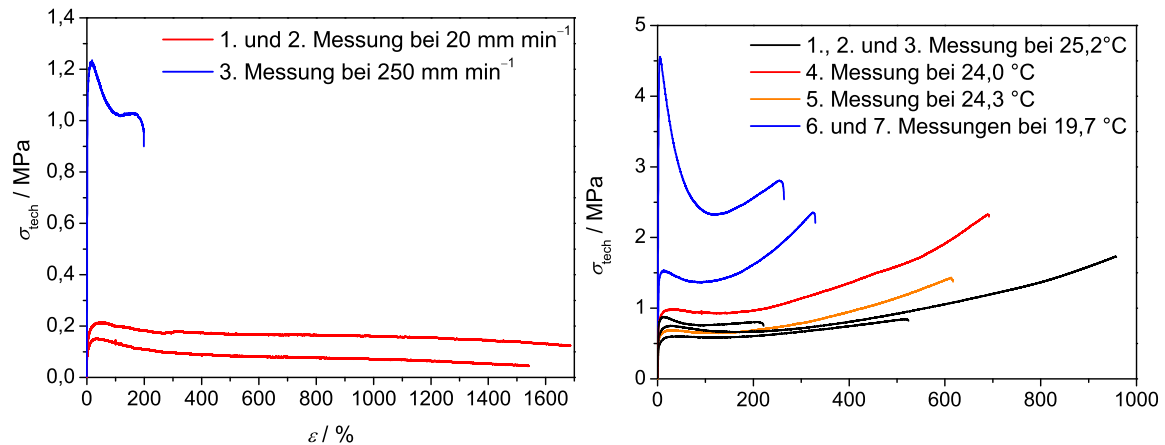


Abb. 6.3: Spannungs-Dehnungsdiagramme der zyklischen $(AB)_n$ -Multiblockcopolymerer RPB22-97 (links) bei 20 und 250 mm min^{-1} Zuggeschwindigkeit und RPB22-165 (rechts) bei 250 mm min^{-1} Zuggeschwindigkeit und verschiedenen Umgebungstemperaturen. Im Fall der Zugproben von RPB22-97 wurden die Umgebungstemperaturen nicht aufgenommen.

Energieaufnahme war deutlich höher als beim Polymer RPB22-97, sie lag bei durchschnittlich $5,2 \text{ kJ dm}^{-3}$. In den letzten beiden Zugversuchen wurden deutlich erhöhte Streckgrenzen von bis zu 4,5 MPa und E -Moduln von bis zu 190,0 MPa bei gleichzeitigem Absinken der Bruchdehnung beobachtet (blaue Kurven). Die Ursache dafür lag in der um 5 °C geringeren Umgebungstemperatur, wodurch eine deutliche Versteifung der beiden letzten Zugproben verursacht wurde. Die Energieaufnahmen der beiden Proben wichen hier mit 5,4 bzw. $7,1 \text{ kJ dm}^{-3}$ im Mittel leicht nach oben ab (siehe Tab. 6.1 auf der nächsten Seite).

Im Fall linearer Polymere stand nur ein Diblockcopolymer (LBP25-140*) zur Verfügung. Dieses hatte eine vergleichbare Zusammensetzung wie das zyklische Polymer RPB22-165, jedoch war seine mittlere Molmasse geringer. Die durchgeführten Zugversuche an Proben dieses Polymers (siehe Abb. 6.4 auf der nächsten Seite) zeigten, dass vergleichbare Streckgrenzen zu den beiden zyklischen Polymeren erreicht wurden, jedoch deutlich höhere Bruchdehnungen von bis zu 1150 % und Energieaufnahmen von durchschnittlich $8,01 \text{ kJ dm}^{-3}$ vorlagen. Der mittlere E -Modul lag mit 37,0 MPa ebenfalls deutlich höher als der des zyklischen Polymers RPB22-165 (siehe Tab. 6.1 auf der nächsten Seite).

Es kann festgehalten werden, dass RPB22-165, unabhängig von der Umgebungstemperatur, deutlich höhere Bruchdehnungen als RPB22-97 zeigte. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der höheren Molmasse von RPB22-165. Da es im Bereich der plastischen Verformung nach Überschreiten der Streckgrenze zur Ausrichtung der Polymerringe in Richtung der Zugspannung kommt, können längere Ketten bzw. größere Ringe weiter gestreckt werden, bis sie eine maximale Längendehnung erreicht haben, nach der es wiederum zu einer Erhöhung der Spannung und schließlich zum Bruch kommt. Somit kann die gesamte Probe eine größere Längendehnung vor Eintritt des Bruchs ertragen. Das lineare Polymer LBP25-140* wiederum zeigte im Mittel noch größere Bruchdehnungen. Hier kommt es aufgrund der linearen

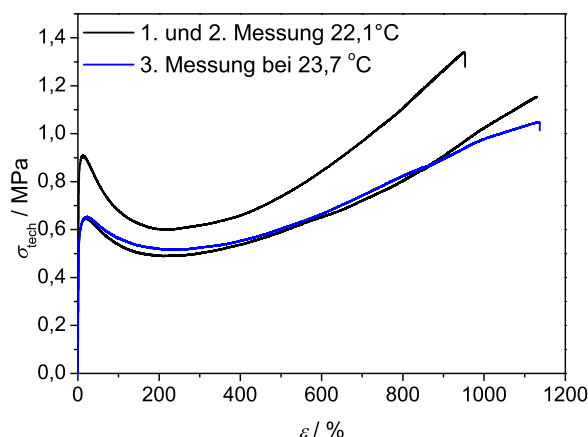


Abb. 6.4: Spannungs-Dehnungsdiagramme des linearen Diblockcopolymers LBP25-140* bei 250 mm min^{-1} Zuggeschwindigkeit und verschiedenen Umgebungstemperaturen.

Tab. 6.1: Vergleich der aus den Zugversuchen gewonnenen mechanischen Daten der Polymere RPB22-97, RPB22-165 und LBP25-140*. Alle Zugversuche außer die der ersten zwei Zugproben von RPB22-97 wurden bei einer Zuggeschwindigkeit von 250 mm min^{-1} durchgeführt.

verwendetes Polymer	\bar{M}_n / g mol^{-1}	E / MPa	ϵ_B / 10^2 %	Streckgrenze / MPa	τ / (kJ dm^{-3})	T / °C
RPB22-97 (20 mm min^{-1})	14820	$16,7 \pm 1,3$	— ^a	$0,18 \pm 0,04$	$2,0 \pm 1,1$	n.b.
RPB22-97	14 820	65,9	1,98	1,23	2,1	n.b.
RPB22-165 ^b	78 390	$26,9 \pm 4,5$	$6,0 \pm 2,7$	$0,78 \pm 0,15$	$5,2 \pm 2,8$	$24,8 \pm 0,6$
LBP25-140*	$24\,260^c$	$37,0 \pm 4,3$	$11,0 \pm 1,4$	$0,74 \pm 0,15$	$8,01 \pm 0,06$	$22,6 \pm 0,9$

^aDie Proben wurden bis zur maximalen Auslenkung des Messkopfes gedehnt ohne zu reißen.

^bEs wurden die Mittelwerte der ersten fünf Zugversuche verwendet.

^cDie mittlere Molmasse wurde anhand der Kalibration für lineares PolyMT bestimmt.

Topologie einmal zu einer abermals längeren Streckung der einzelnen Ketten. Zudem besitzen lineare Polymere ein anderes Fließverhalten als zyklische. Durch Wechselwirkung der Endgruppen und Verschlaufungen der Ketten kommt es zu einem Reptationsverhalten^[217] und es muss eine höhere Energie für den Bruch der Probe aufgewendet werden, so dass sich neben der Bruchdehnung auch die Energieaufnahme auf durchschnittlich $8,2 \text{ kJ dm}^{-3}$ erhöht. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen also sehr deutlich die Unterschiede im Zugdehnungsverhalten von zyklischen und linearen Polymeren.

Untersuchung des Einflusses von Wasserstoffbrückenbindungen auf die mechanischen Eigenschaften der Ringpolymere anhand der Probe ZP-02

Mit dem Polymer ZP-02 wurde eines der zyklischen Präpolymere, die ETBAA-Monomere enthalten und somit die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen be-

sitzen, im Zugversuch untersucht. Um Material zu sparen, da ETBAA nur begrenzt vorhanden war, wurden mehrere Zugversuche mit demselben Probekörper durchgeführt. Dazu wurden die Bruchstücke nach Durchführung des Versuchs jeweils bei 80 °C in der PTFE-Form für mindestens 24 Stunden belassen, bis die Probe durch Erweichen wieder homogen und in der ursprünglichen Form vorlag. Die Spannungs-Dehnungskurven der einzelnen Zugversuche sind in Abb. 6.5 dargestellt.

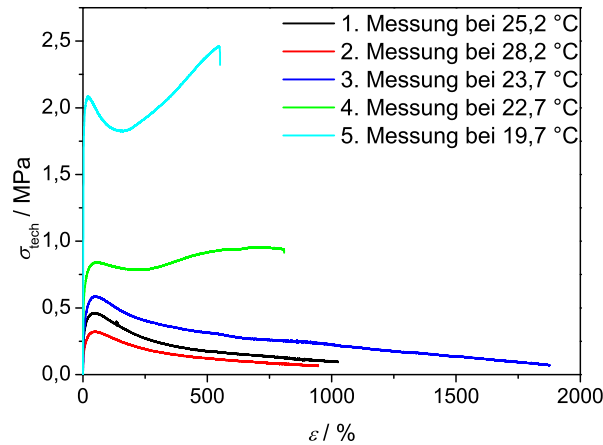
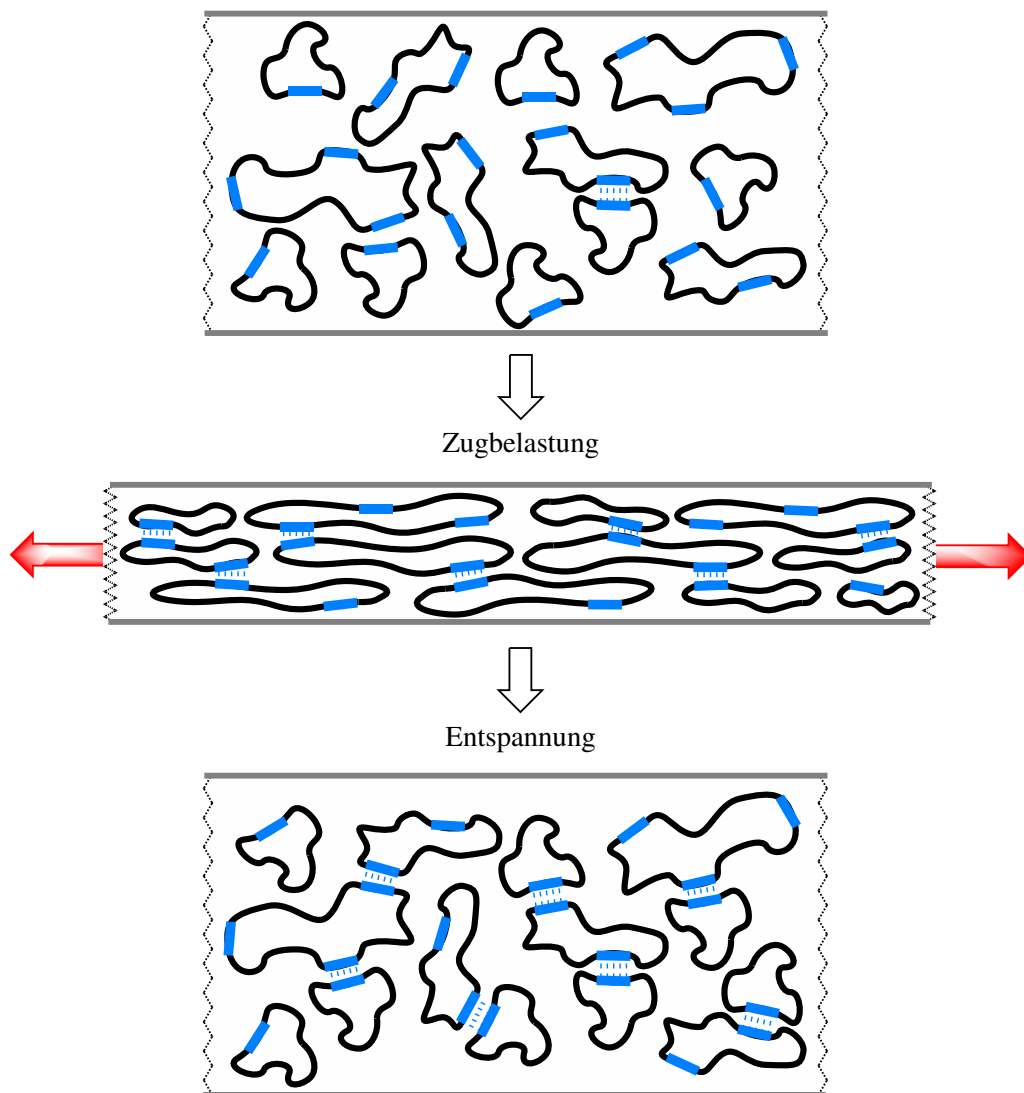


Abb. 6.5: Spannungs-Dehnungsdiagramme des zyklischen $(ABC)_n$ -Multiblockcopolymer ZP-02 bei 250 mm min^{-1} Zuggeschwindigkeit und verschiedenen Umgebungstemperaturen. Für die Aufnahme der Kurven wurde nur eine Zugprobe verwendet, die nach jedem Zugversuch bei 80 °C regeneriert wurde (Details, siehe Text).

Der Kurvenverlauf zeigt bei den ersten drei Zugproben einen stetigen Abfall der Spannungs-Dehnungskurve nach Überschreiten der Streckgrenze (schwarze, rote und blaue Kurve), ein erneuter Anstieg zeigte sich erst bei der vierten und fünften Messung (grüne und türkise Kurve). Auch hier war ein Ansteigen der Steifigkeit mit niedrigerer Umgebungstemperatur zu beobachten, wobei während der vierten Messung selbst bei einer um 1 °C verringerten Umgebungstemperatur eine deutliche Zunahme des E -Moduls und der Streckgrenze zu beobachten war. Zudem fand bei den fortschreitenden Messungen eine kontinuierliche Zunahme der Energieaufnahme statt, was bei keiner anderen Messreihe der Fall war (für alle Messdaten, siehe Tab. 6.2 auf Seite 175). Dies deutet darauf hin, dass die Versteifung des Materials nicht allein auf die verringerte Umgebungstemperatur zurückzuführen war, sondern vermutlich auf den zusätzlichen Einfluss entstehender intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen, die beim Verstrecken der Probe und der damit einhergehenden Anordnung der Ringe ausgebildet wurden. Dies geschah wahrscheinlich durch die Streckung der Ringe in z -Richtung, die dabei aneinander vorbeigleiteten, so dass sich die nun hauptsächlich in Längsrichtung angeordneten ETBAA-Blöcke annäherten und miteinander in Wechselwirkung traten (siehe Schema 6.1). Nach dem Bruch hat der Probekörper die Möglichkeit zu relaxieren, was sich nach allen Zugversuchen in einem deutlichen Rückgang der Dehnung zeigte. Auch nach dem erneuten Erweichen und Zusammenführen der Bruchstücke

bei 80 °C blieb vermutlich ein Großteil dieser neu gebildeten physikalischen Bindungen bestehen, so dass die Probe beim nächsten Durchgang mehr Energie aufnehmen konnte, bis sie brach.



Schema 6.1: Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen (blaue, gestrichelte Linien) zwischen den ETBAA-Blöcken (blaue Kästen) im Ringpolymer ZP-02 bei der Verstreckung durch eine externe Zugbelastung. Beim Aneinandervorbeigleiten bilden sich neue Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymerringen aus, die nach Entspannung der Zugprobe erhalten bleiben.

Um dies zu zeigen, wurden die Molmassenverteilungen der Zugprobe vor und nach den Zugversuchen ermittelt. Ein Vergleich der Kurven (siehe Abb. 6.6 auf der nächsten Seite) vor der ersten (schwarze Kurve) und nach der letzten Messung (blaue Kurve) zeigt eine deutliche Verschiebung der Molmassenverteilung hin zu höheren Molmassen, einhergehend mit einer Erhöhung der mittleren Molmasse, wobei die vorher vorhandene Schulter bei 6000 g mol^{-1} erhalten bleibt, jedoch in ihrer Intensität abnimmt, und das Maximum bei

Tab. 6.2: Vergleich der aus den Zugversuchen gewonnenen mechanischen Daten der Messreihe von Polymer ZP-02.

Messung	E / MPa	$\epsilon_B / 10^2 \%$	Streckgrenze /MPa	$\tau / (\text{kJ dm}^{-3})$	$T / ^\circ\text{C}$
1	11,2	10,3	0,46	2,17	25,2
2	5,5	9,5	0,32	1,43	28,2
3	13,8	18,8	0,59	4,71	23,7
4	15,3	8,1	0,84	7,02	22,7
5	59,7	5,5	2,09	11,32	19,7
Mittelwert ^a	$13,4 \pm 2,1$	$12,4 \pm 5,7$	$0,63 \pm 0,20$	$4,6 \pm 2,4$	$23,9 \pm 1,3$

^aMittelwerte der Messungen 1, 3 und 4 bei ähnlicher Temperatur.

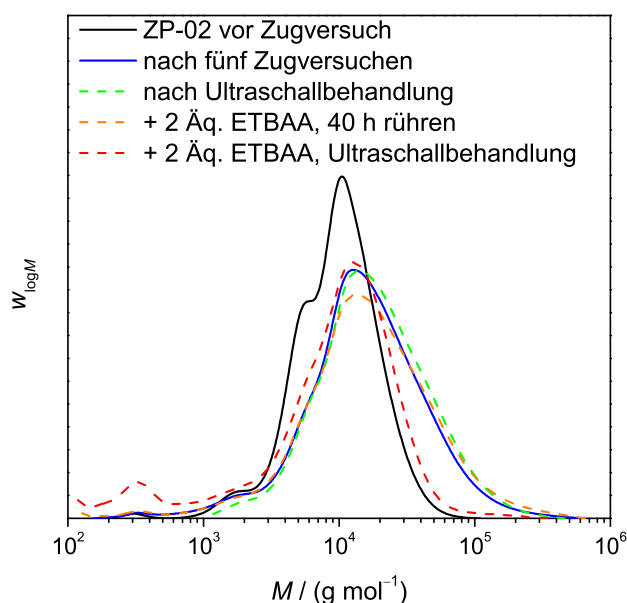


Abb. 6.6: Molmassenverteilungen des Polymers ZP-02 vor und nach fünf Zugversuchen (schwarze und blaue Kurven) und anschließender Behandlung mit Ultraschall (grün gestrichelte Kurve), nach Zugabe von ETBAA (orange gestrichelte Kurve) und weiterer Behandlung mit Ultraschall (rot gestrichelte Kurve).

$11\,000 \text{ g mol}^{-1}$ sich geringfügig in Richtung höherer Molmassen verschiebt. Dies bestätigt die Annahme entstehender größerer makromolekularer Konglomerate, die in der Molmassenverteilung zusätzlich zu den einzeln vorliegenden Ringpolymeren nun sichtbar werden. Eine Behandlung dieser in THF gelösten Probe mit Ultraschall führte zu keiner merklichen Änderung dieser Verteilung (grüne, gestrichelte Kurve). Es wurden zusätzlich zwei Äquivalente ETBAA-Monomer hinzugefügt, um die bestehenden Wasserstoffbrückenbindungen zu anderen Makromolekülen aufzubrechen und durch das Monomer zu substituieren. Nach 40 Stunden Rühren war jedoch auch hier kein Unterschied auszumachen (orange, gestrichelte Kurve). Erst nach Ultraschallbehandlung verschwand die breite Flanke auf der rechten Sei-

te, so dass die Kurve der des Polymers vor Zugbelastung ähnelte (rote, gestrichelte Kurve). Die Entstehung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen während des Verstreckens konnte so gezeigt werden, da sie auf diese Weise erfolgreich gespalten wurden.

6.2.2 AFM-Untersuchungen

Mit Hilfe der AFM konnten zusätzlich zu den bisher untersuchten Materialproben auch weichere und härtere Proben untersucht werden. Daher wurden ebenfalls die Homopolymere RPMT und RPPMT und das zyklische Blockcopolymer RPB22-50 untersucht. In Abb. 6.7 ist ein Höhenbild und ein Bild des DMT-Modulkanals der Probe RPB22-50 abgebildet. Diese wurde per *Spin-Coating* aus einer Toluollösung (20 g L^{-1}) auf die Oberfläche aufgebracht. Wie zu erkennen ist, liegen keine strukturellen Besonderheiten an der Oberfläche vor, lediglich eine gewisse Unebenheit der Oberfläche im Bereich von $2,0 \text{ nm}$. Der DMT-Modulkanal zeigt eine ähnliche Beschaffenheit. Es wurden mehrere Bereiche der Oberfläche aufgenommen, um Abweichungen im DMT-Modul zu ermitteln. Tatsächlich zeigten sich an anderen Messpositionen zum Teil deutlich andere mittlere Werte für den Modul, was aufgrund der Homogenität der Probenoberfläche für eine sehr fehlerbehaftete Modulbestimmung spricht. Es wurden insgesamt vier Bereiche mit einer Fläche von jeweils $4 \mu\text{m}^2$ aufgenommen. Die Verteilungen der DMT-Modulwerte der Oberfläche entsprechen in guter Näherung einer Gauß-Verteilung und wurden deshalb mit einer entsprechenden Funktion angepasst, um den Mittelwert und einen Fehler anhand der Standardabweichung σ zu bestimmen. In Abb. 6.8 auf der nächsten Seite sind die Rohdaten der DMT-Modulwerte der Oberflächen und die vier angepassten Gauß-Kurven abgebildet.

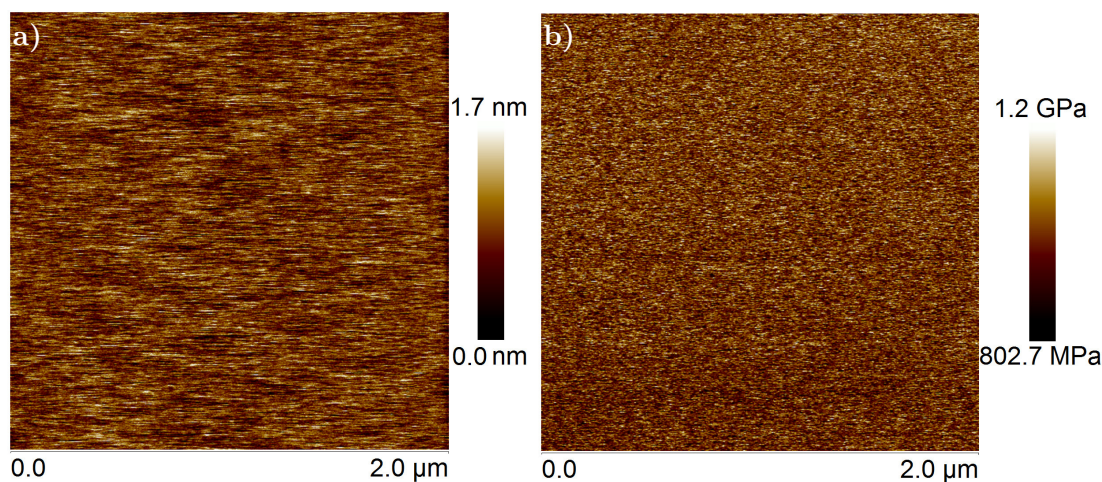


Abb. 6.7: Abbildungen des a) Höhenkanals und b) DMT-Modulkanals der Oberfläche des zyklischen Blockcopolymers RPB22-50 aus Toluol (20 g L^{-1}). Auflösung jew. 512×512 Pixel.

Die durch *Spin-Coating* erhaltenen Filmproben der Blockcopolymeren RPB22-97, LBP25-140* aus Toluol und ZP-02 (jeweils 20 g L^{-1}) aus PGMEA besitzen ebenfalls amorphe Oberflächen auf der keine regelmäßigen Strukturen erkennbar sind. Auch hier wurden mehrere

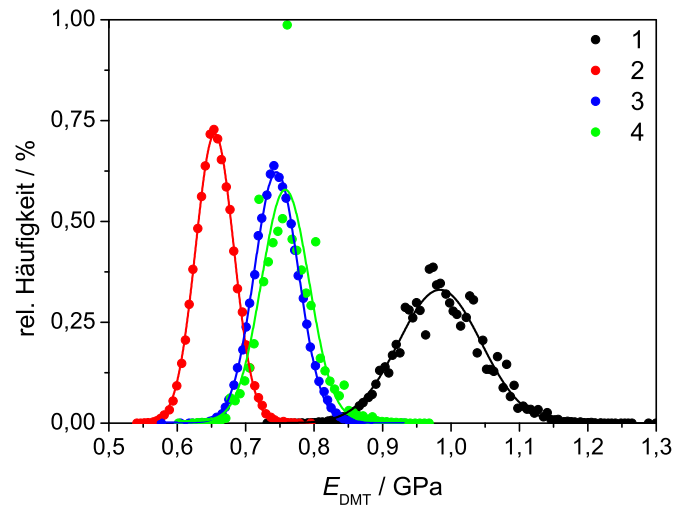


Abb. 6.8: Verteilung der DMT-Daten aus vier Messungen an verschiedenen Bereichen der Oberfläche einer Filmprobe von RBP22-50 und durchgeführte Anpassungen mittels Gauß-Funktionen.

Messungen an verschiedenen Bereichen der Oberfläche durchgeführt. Lediglich die Probe von RPB22-165 zeigte eine unregelmäßig von Vertiefungen durchsetzte Oberfläche, die bis auf diese eine homogene Struktur besaß (siehe Abb. 6.9). Diese „Löcher“ im Polymerfilm besitzen eine Tiefe von durchschnittlich $20,5 \pm 4,4$ nm. Sie reichen aber nicht bis zur Glasoberfläche, da der ermittelte DMT-Modul an diesen Stellen keine große Abweichung zeigte, was bei Kontakt mit dem härteren Trägermaterial der Fall sein müsste.

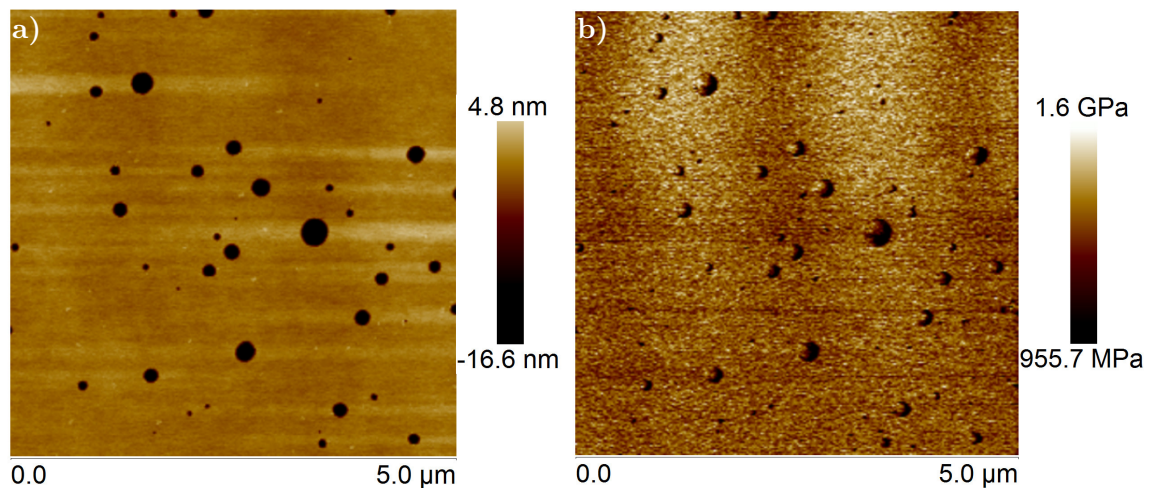


Abb. 6.9: Abbildungen des a) Höhenkanals und b) DMT-Modulkans der Oberfläche des zyklischen Blockcopolymeres RPB22-165 aus Toluol (20 g L^{-1}). Auflösung jew. 256×256 Pixel.

Aus Gründen der nur begrenzt zur Verfügung stehenden Messzeit wurde im Fall dieser Probe nur ein Oberflächenabschnitt untersucht und die Werte für die DMT-Moduln nach Maskierung der Löcher ermittelt.

Es wurden jeweils die aus den Gauß-Verteilungen ermittelten mittleren DMT-Moduln \bar{E}_{DMT} , verwendet. Statt der gewichteten Standardabweichung wurde als Fehler die Standardabweichung der Mittelwerte verwendet, da die gewichteten Werte deutlich darunter liegen. Lediglich für die nur in einem Oberflächenabschnitt untersuchten Proben RPB22-165 und ZP-02 wurde die Standardabweichung der Gauß-Kurve als Fehler verwendet. In Tab. 6.3 sind die berechneten DMT-Moduln der einzelnen Blockcopolymere aufgelistet.

Tab. 6.3: Vergleich der aus den AFM-Messungen gewonnenen mechanischen Daten der Blockcopolymere RPB22-50, RPB22-97, RPB22-165, LBP25-140* und ZP-02 mit deren molarer Zusammensetzung aus den verschiedenen Monomerblöcken.

Polymer	$x_{\text{MT}}/x_{\text{PMT}}$	$\bar{E}_{\text{DMT}} / \text{GPa}$
RPB22-50	0,31 : 0,69	$0,79 \pm 0,14$
RPB22-97	0,18 : 0,82	$1,29 \pm 0,19$
RPB22-165	0,12 : 0,88	$1,33 \pm 0,08$
LBP25-140*	0,14 : 0,86	$1,06 \pm 0,12$
ZP-02	0,08 : 0,44 : 0,48 ^a	$0,69 \pm 0,03$

^aDie Zusammensetzung hier ist $x_{\text{ETBAA}}/x_{\text{MT}}/x_{\text{PMT}}$.

Es zeigte sich, dass, wie erwartet, mit steigendem Anteil des PMT, welches den harten Block in den Polymeren bildet, die DMT-Moduln ebenfalls ansteigen. Im Fall des linearen Polymers LBP25-140* liegt der Modul jedoch niedriger als der vergleichbare Wert des zyklischen Polymers RPB22-165.

Insgesamt fällt auf, dass die mittels AFM ermittelten Modulwerte deutlich höher sind, als die aus den Zugversuchen bestimmten E -Moduln. Nach der Theorie von *Derjaguin, Muller* und *Toporov*^[133] sollten die bestimmten Werte mikroskopischen E -Moduln entsprechen. Dafür sind jedoch gewisse Voraussetzungen nötig. Um den tatsächlichen E -Modul zu berechnen, nicht nur den reduzierten Modul E_r nach Gleichung (8.6) auf Seite 221 wird die Poissonzahl der Probe ν_s benötigt, die quadratisch in die Bestimmung des tatsächlichen E -Modul der Probe nach Gleichung (8.8) auf Seite 221 eingeht.^[122] Diese war bei den Proben nicht bekannt und wurde deshalb bei dem voreingestellten Wert von 0,3 belassen. Tatsächlich können die Werte für viskoelastische Materialien im Bereich von 0,3 bis 0,5 liegen, zudem sind sie abhängig von Temperatur und Zuggeschwindigkeit,^[218,219] wodurch bereits von einer recht großen Abweichung ausgegangen werden muss.²

Des Weiteren stimmen die mikroskopischen und makroskopischen Zuggeschwindigkeiten nicht überein. Während diese beim Zugversuch bekannt ist, kann in der AFM keine exakte Geschwindigkeit bestimmt werden, da der Probenkopf eine sinusförmige Bewegung beschreibt, die am tiefsten Eindringpunkt ihren Scheitelpunkt besitzt. Der Kopf steht dort also kurzzeitig still und wird anschließend von der Probe weg beschleunigt. Im Zeitraum des Probenkontakts, der im Deformationsbereich der Proben von etwa 0,5 bis 10 nm liegt, hat dieser bei einer üblichen Auslenkung von 200 bis 300 nm seine Beschleunigungspha-

²Details zur Kalibrierung der AFM, siehe Abschnitt 8.2.9 auf Seite 219

se noch nicht abgeschlossen. Durch das viskoelastische Verhalten der Proben wird durch die verschiedenen, im Fall der AFM zusätzlich nicht konstanten, Zuggeschwindigkeiten eine zweite systematische Abweichung relevant, deren Einfluss nicht unerheblich sein dürfte. Aufgrund dessen war ein direkter Vergleich der makroskopisch bestimmten E -Moduln und der DMT-Modulwerte nur qualitativ sinnvoll. Aber auch hier kam es zu Abweichungen. Zwar lag mit Anstieg des molaren PMT-Anteils in den Polymeren ebenfalls ein Anstieg der DMT-Moduln vor. Im Gegensatz dazu zeigten die makroskopisch bestimmten E -Moduln, keinen klaren Anstieg mit zunehmendem PMT-Anteil. Ein weiteres Beispiel ist der DMT-Modul der linearen Polymerprobe von LBP25-140*. Dieser lag deutlich unterhalb des Moduls der zyklischen Probe RPB22-165 mit ähnlicher Zusammensetzung. In den Zugversuchen wurde jedoch bei der linearen Probe ein höherer E -Modul bestimmt.

Diese fehlende Konsistenz der Werte beider Modularten für verschiedene Polymere ist möglicherweise auf Unterschiede zwischen mikroskopischen und makroskopischen Materialeigenschaften, auf lokale Besonderheiten der Oberfläche oder auf andere unbekanntere Effekte zurückzuführen. Daher wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels kein Vergleich zwischen beiden Modularten mehr vorgenommen, sondern jede separat betrachtet. Generell kann jedoch der makroskopische E -Modul aufgrund der Messung des gesamten Probenmaterials im Zugversuch und einer besseren Kontrolle der Messbedingungen als geeigneter zur Charakterisierung der Steifigkeit angesehen werden.

Untersuchung der Zugproben von RPB22-165 und ZP-02 und Vergleich mit den Filmproben

Von den zyklischen Blockcopolymeren ZP-02 und RPB22-165 wurden nach Durchführung des Zugversuchs die Oberflächen der Probekörper untersucht. Dazu wurde ein kleiner Teil des Zugkörpers abgeschnitten und ohne weitere Behandlung in der AFM visualisiert. Da es sich um die gleichen Materialien handelte, wurden hier die DMT-Moduln der Zug- und Filmproben von beiden Polymeren verglichen.

In Abb. 6.10 auf der nächsten Seite sind optische Aufnahmen der Oberfläche abgebildet. Beim Probekörper von RPB22-165 besitzt diese, im Gegensatz zu den Filmproben eine sehr raue Oberfläche. Die Probe ZP-02 hingegen zeigt zwei unterschiedliche Oberflächenbereiche A und B, wobei es den Anschein hat, als läge der Bereich B in Form eines amorphen Films auf dem Bereich A.

Die Zugprobe RPB22-165 zeigt in der dreidimensionalen Darstellung der Oberfläche ebenfalls eine raue, unebene Oberfläche mit Höhenunterschieden von über 100 nm (siehe Abb. 6.11a). Die Abbildungen wurden mit dem Bild des DMT-Kanals überlagert, so dass die Härten der einzelnen Bereiche direkt miteinander verglichen werden konnten. Neben den rauhen Flächen sind hier drei große und mehrere kleine Plateaus mit recht ebener Oberfläche zu erkennen. Diese besitzen einen etwas höheren DMT-Modul (im Mittel 1,18 MPa) als die rauhen Flächen mit 0,78 MPa abgesehen vom Plateau auf der linken Seite, dessen Oberfläche einen deutlich höheren Modul von 1,67 MPa besitzt. Die Plateaus stellen mögli-

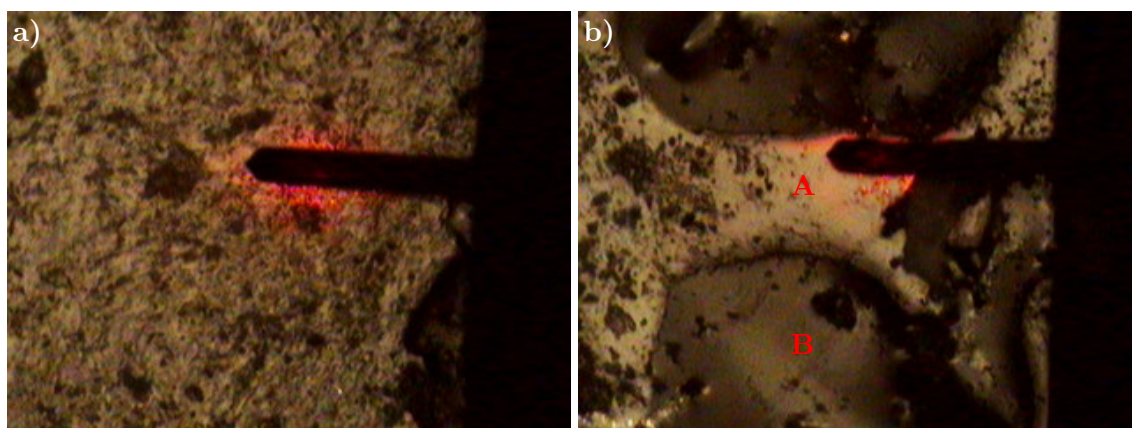


Abb. 6.10: Mikroskopische Aufnahmen der Oberflächen der Zugproben RPB22-165 (a) und ZP-02 (b). Rechts im Bild ist jeweils der Cantilever zu erkennen. In Bild (b) sind zwei Oberflächenbereiche zu erkennen. Daher wurden Messungen im Bereich A und im Bereich B durchgeführt. Auflösung jew. 320×240 Pixel.

cherweise geordnete Bereiche dar, die im Zuge der Probenver Streckung entstanden sind und nun eine etwas größere Härte im Vergleich zu den rauen, vermutlich amorphen Bereichen aufweisen. Nicht zu erklären ist, dass der DMT-Modul der Filmprobe sogar etwas höher bei $1,33 \pm 0,08$ MPa liegt.

Eine gänzlich andere Beobachtung wurde im Oberflächenbereich A der Probe ZP-02 gemacht (Abb. 6.11b). Dort liegt im beobachteten Bereich eine vergleichsweise glatte, härtere Oberfläche vor, auf der weiches, amorphes Material abgelagert ist. Hier scheint der gesamte beobachtete Bereich der Probe bis auf die Oberflächenablagerungen einen hohen DMT-Modul zu besitzen. Dies entspricht den Ergebnissen aus den Zugversuchen, die eine allmähliche Versteifung der Probe nach mehreren Zugversuchen zeigen. Im höherliegenden Bereich B zeigt die Oberfläche eine größere Rauigkeit im beobachteten Messareal. Hier ist die Oberfläche insgesamt weicher als die im Bereich A gemessene (Abb. 6.11c). Es zeigt sich außerdem ein charakteristisches Muster im DMT-Bild, welches bei jedem aufgenommenen Bild anders ist, so dass es sich hierbei wohl um ein Messartefakt handelt. Insgesamt ist die DMT-Modul-Verteilung hier deutlich schmaler als im Bereich A. Es handelt sich beim gesamten Bereich wahrscheinlich um eine weichere Ablagerung auf der härteren, darunterliegenden Schicht, wie bereits aus den optischen Aufnahmen erahnt werden konnte. Um die raue Oberfläche zu homogenisieren, wurde diese Probe schließlich in Toluol im Massenverhältnis 1:1 gelöst und anschließend für zwölf Stunden bei 95°C im Vakuum getrocknet. Anschließend lag eine deutlich glattere Oberfläche vor, welche die schon bekannten „Löcher“ besitzt, die auch in der Filmprobe RPB22-165 auftraten (Abb. 6.11d). Hier jedoch besitzt das Material an diesen Stellen eine geringere Härte, als die umliegende Oberfläche. Zudem sind kleine Ablagerungen auf der Oberfläche auszumachen, die ebenfalls etwas weicher sind. Ein Vergleich der DMT-Modulverteilungen von ZP-02 aus den Bereichen A und B und der homogenisierten Probe zeigt tatsächlich, dass im Bereich A der Zugprobe zwei Härtebereiche vorliegen, deren mittlere DMT-Moduln aus angepassten Gauß-Kurven (siehe

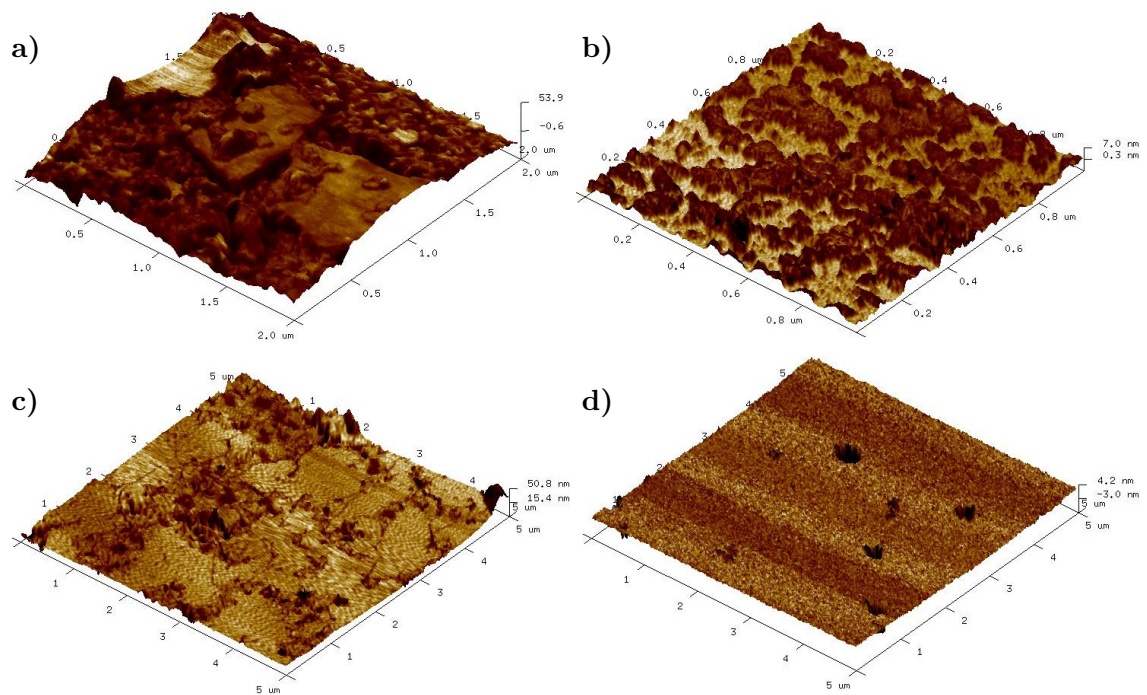


Abb. 6.11: Dreidimensionale Abbildungen der Oberfläche zweier Zugproben aus AFM-Messungen. a) RPB22-165 und b) ZP02 im Bereich A, c) ZP-02 im Bereich B und d) ZP-02 nach erneutem Lösen in Toluol (1:1) und zwölfstündigem Trocknen bei 95 °C. Die Farben stellen den Wert des DMT-Modul dar (dunkel = gering, hell = hoch) und sind nicht absolut gewählt, sondern stellen nur möglichst große Kontraste in jedem der Teilbilder dar.

Abb. 6.12 auf Seite 182) an die logarithmierten Daten ermittelt worden sind (Ein Überblick über die Daten, siehe Tab. 6.4). Die beiden Härtebereiche liegen bei 0,79 und 1,67 GPa und entsprechen etwa den Werten des Polymerfilms und der homogenisierten Probe nach dem Zugversuch. Das zeigt, dass tatsächlich eine Versteifung des Großteils der Probe während des Zugversuchs eintritt, von der lediglich kleine Bereiche auf der Oberfläche nicht beeinträchtigt werden. Polymere die dort vorliegen, werden vermutlich aufgrund der Unebenheit nicht in dem Maße mitgezogen, wie fest im Zugkörper eingeschlossenes Material. Diese verspürt neben dem Zug auch einen lateralen Druck und wird somit in die Länge gezogen, wodurch im Zuge der Verstreckung Ordnungseffekte auftreten (vgl. nochmals Schema 6.1 auf Seite 174). Im Gegensatz dazu behält das Oberflächenpolymer eher seine amorphe Struktur und erscheint somit weicher als der Rest des Materials.

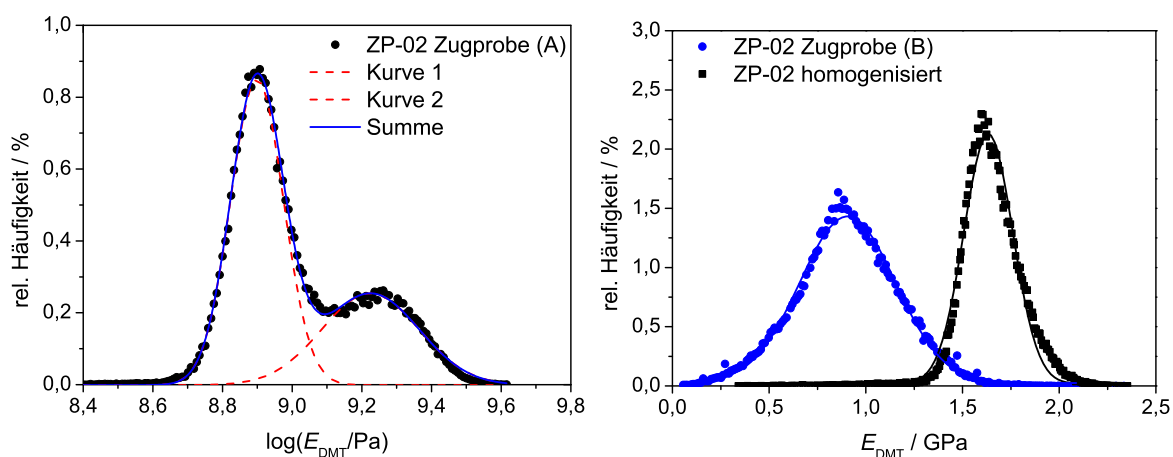


Abb. 6.12: Häufigkeitsverteilung der DMT-Moduln von Zug- und Filmprobe des Polymers ZP-02 aus den Abb. 6.11b (linke Seite) und 6.11c und d (rechte Seite). Anzahl der Messwerte: 65536 pro Bild. Die Rohdaten wurden mittels Gauß-Funktionen angepasst um einen Mittelwert und die Standardabweichung zu bestimmen.

Tab. 6.4: Vergleich der aus den AFM-Messungen gewonnenen mechanischen Daten der Film- und Zugprobe ZP-02 vor und nach dem Zugversuch und nach Homogenisierung.

ZP-02	$\bar{E}_{\text{DMT}} / \text{GPa}$
Film	$0,69 \pm 0,03$
Nach Zugversuch, Bereich A	$0,79 \pm 0,24$ $1,67 \pm 0,92$
Nach Zugversuch, Bereich B	$0,91 \pm 0,25$
Nach Zugversuch, homogenisiert	$1,63 \pm 0,13$

6.3 Mechanische Eigenschaften der bioinspirierten Polymere

6.3.1 Zugversuche der Proben PR-02 und PR-03

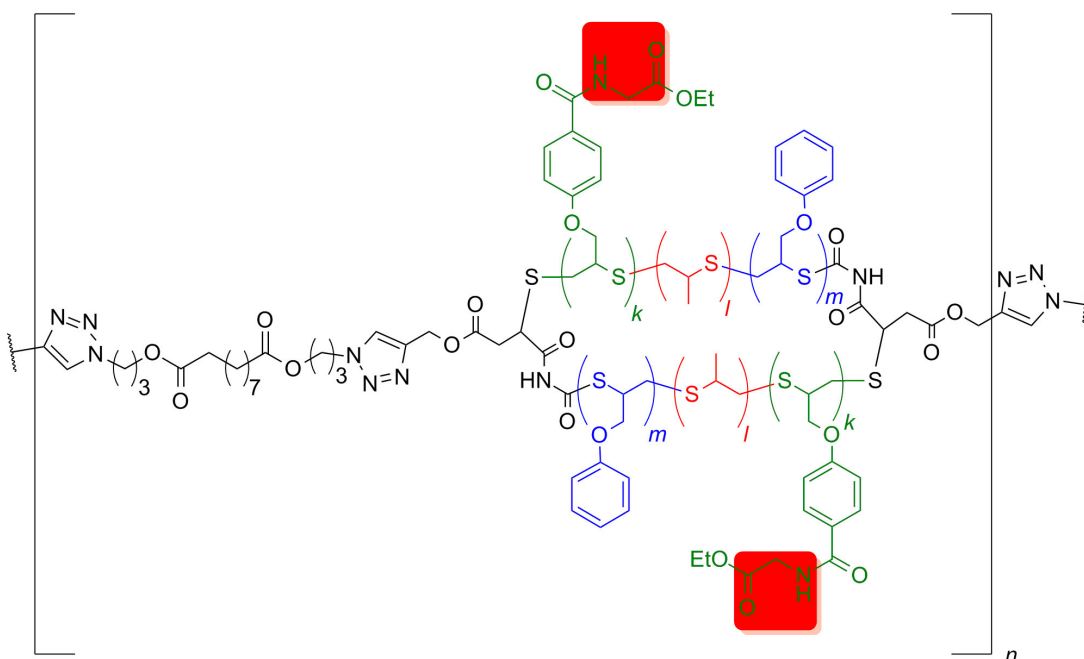
Die Poly-Ringpolymere PR-02 und PR-03 (Abb. 6.13 auf der nächsten Seite), deren Synthese im vorherigen Kapitel ausführlich beschrieben wurde, wurden zum Abschluss der vorliegenden Arbeit auf ihre mechanischen Eigenschaften hin untersucht (Für die Ergebnisse der Zugversuche am Polymer KRK-03, siehe Abschnitt 6.3.2 auf Seite 193). Dafür wurden zunächst Zugversuche an aus den beiden Polymeren hergestellten Probekörpern durchgeführt. Da nur wenig Polymermaterial vorhanden war, wurden die kleineren Gussformen für die Anfertigung von jeweils drei Probekörpern aus jedem Polymer verwendet. Neben dem üblichen Zugversuch bis zum Bruch wurden an einer Probe ebenfalls zyklische Zugversuche durchgeführt, bei denen der jeweilige Probekörper bis zu einer gewissen Länge gedehnt wurde und anschließend mit der gleichen Geschwindigkeit bis zur Ausgangsposition der Halteklammern zurückgesetzt wurde, bevor eine erneute Dehnung stattfand. Damit konnten die nichtlinearen Elastizitätseigenschaften und die Energieaufnahme, sowie die Regenerationsfähigkeit des Materials untersucht werden. In einem Testlauf zeigte sich, dass die Proben bei der bisher verwendeten Zuggeschwindigkeit von 250 mm min^{-1} sehr schnell rissen. Daher wurde für die folgenden Versuche wieder die geringere Geschwindigkeit von 20 mm min^{-1} gewählt.

Untersuchung von PR-02

Zunächst wurde die Poly-Ringpolymer PR-02 im Zugversuch untersucht (siehe Abb. 6.14 auf der nächsten Seite). Es wurden zwei Messungen durchgeführt, bei beiden zeigte sich ein deutlich anderer Verlauf der Spannungs-Dehnungskurven, als bei den zyklischen und linearen Polymeren, deren mechanisches Verhalten in Abschnitt 6.2 auf Seite 169 untersucht worden ist. Zum Vergleich sind die Spannungs-Dehnungsdiagramme des Ringpolymers RPB22-97, die ebenfalls bei 20 mm min^{-1} gemessen wurden, abgebildet. Zu Beginn ist der Verlauf bei beiden Materialien gleich. Im Gegensatz zum Ringpolymer besitzt das bioinspirierte Polymer jedoch keine obere Streckgrenze, stattdessen steigt die Spannung nach dem steilen Anstieg bis etwa 50 % Dehnung sehr flach aber kontinuierlich mit der Dehnung an, bis es zum Bruch kommt. Die mittlere Bruchdehnung ist mit $4,6 \cdot 10^2 \%$ jedoch deutlich geringer als die Bruchdehnung des Ringpolymers, die bei dieser Zuggeschwindigkeit aufgrund der geringeren maximalen Auslenkung der Prüfmaschine nicht erreicht werden konnte. Auch der E -Modul und die Zähigkeit der Probe liegen mit Werten von $1,72 \text{ MPa}$ und $1,21 \text{ kJ dm}^{-3}$ unter denen der Ringpolymere (vgl. Tab. 6.1 auf Seite 172).

Mit der letzten Zugprobe von PR-02 wurden im weiteren Verlauf zyklische Zugversuche mit festgelegter Dehnung durchgeführt. In Abb. 6.15 auf Seite 185 (schwarze Kurve auf der linken Seite) ist ein solcher Zugversuch dargestellt. Es wurden jeweils fünf Zyklen mit einer anfänglichen Dehnung von 50 % durchgeführt, dabei wurde eine einminütige Pause zwischen den Zyklen eingefügt. Das Material zeigte ein deutliches entropieelastisches Verhalten, da es

Poly-Ringpolymere



PR-02: $k = 6$, $l = 35$, $m = 38$

PR-03: $k = 5$, $l = 16$, $m = 10$

Abb. 6.13: Struktur der Poly-Ringpolymere PR-02 und PR-03.

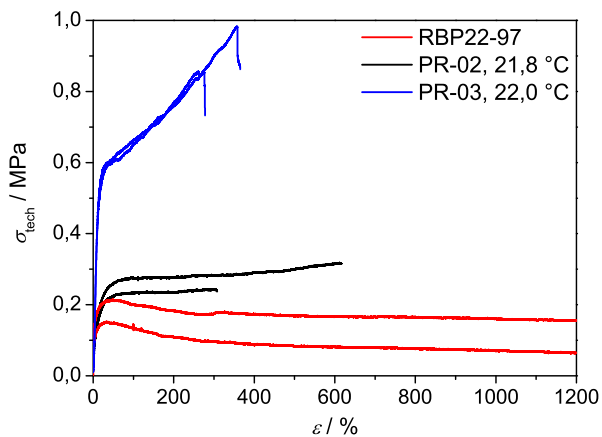


Abb. 6.14: Darstellung jeweils zweier Spannungs-Dehnungsdiagramme der Poly-Ringpolymere PR-02 und PR-03 und des Präpolymers RBP22-165 zum Vergleich. Zuggeschwindigkeiten jew. 20 mm min^{-1} .

sich nach dem ersten Zyklus wieder auf 125 % seiner ursprünglichen Länge zusammenzog. In der folgenden Minute der Entspannungsphase verkürzte sich die Probe weiter, so dass

im Folgezyklus die Spannungs-Dehnungskurve ab etwa 13 % Dehnung wieder anstieg. Die erreichten Spannungen lagen jedoch deutlich unter den im ersten Zyklus erreichten Werten. Bei allen weiteren Zyklen wurde eine weitere Abnahme des Kurvenverlaufs und eine Zunahme der Probenlänge beobachtet, da das Material in der gegebenen Zeit nicht wieder zu seiner Ursprungsform zurückfand. Alle Messzyklen zeigen eine große Fläche zwischen Hin- und Rückdehnungskurve, was auf eine hohe Energieaufnahme der Probe im Verlauf der Hysterese schließen lässt.

Zum Vergleich ist die Hystereseurve des zugehörigen zyklischen Präpolymers ZP-02 in derselben Abb. auf der rechten Seite gezeigt. Hier war der Grad der Rückdehnung nur sehr gering, und die Maximalspannung verringerte sich nach einem Zyklus um mehr als 80 %. Erst nach mehreren Stunden war auch hier eine Rückdehnung der Probe beobachtbar. Das bedeutet, dass das Material hauptsächlich plastisch verformt wurde und der elastische Anteil nur sehr gering ausgeprägt war. Dies zeigt den signifikanten Unterschied der Materialeigenschaften aufgrund der verschiedenen Topologien einzelner und verknüpfter Ringpolymere gleicher Zusammensetzung.

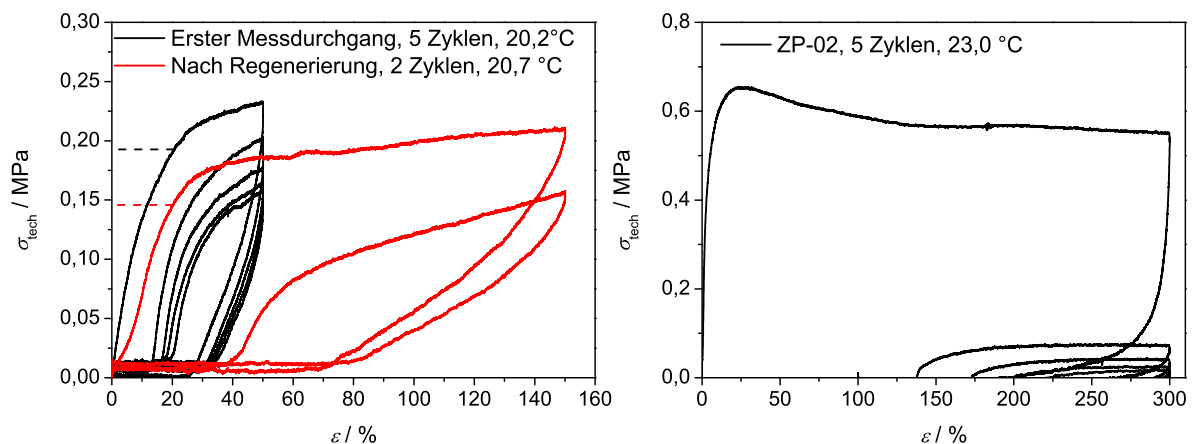


Abb. 6.15: Spannungs-Dehnungskurven der zyklischen Zugversuche an den Proben PR-02 (links) mit 50 % Dehnung und ZP-02 (rechts) mit 300 % Dehnung. Es wurden jeweils fünf Messzyklen durchgeführt, im Fall der Probe PR-02 wurden nach partieller Regenerierung der Probenform zwei weitere Zyklen bei einer Dehnung von 150 % durchgeführt. Zuggeschwindigkeiten: PR-02 20 mm min^{-1} beide Richtungen; ZP-02 250 mm min^{-1} (Hin), für die Rückbewegung wurde aufgrund der langsamen Rückdehnung der Probe eine Geschwindigkeit von nur 10 mm min^{-1} gewählt.

Aufgrund der begrenzt vorhandenen Elastizität der Probe PR-02 wurde der Versuch unternommen, die Regenerierung der Probe nach dem Zug zu beschleunigen. Dazu wurde diese für etwa zehn Sekunden mit einer Heißluftpistole auf ca. 100 bis 120 °C erhitzt. In dieser Zeit wurde eine schnelle, partielle Rückbildung der ursprünglichen Probenform beobachtet. Nach Abkühlen wurde ein zweiter Messdurchgang durchgeführt (rote Kurve in Abb. 6.15). Es wurde ein deutlich höherer Verlauf der Spannungs-Dehnungskurve verglichen mit dem letzten Zyklus des ersten Messdurchgangs beobachtet. Im Vergleich mit dem ersten Zyklus des ersten Durchgangs wurde eine Regenerierung der Spannung bei 20 % Deh-

nung ($\sigma_{20\%}/\sigma_{0,20\%}$ auf 81 % des Wertes erreicht (siehe gestrichelte Linien). Jedoch sank der E -Modul von 1,72 auf 1,29 MPa und die Probe verlängerte sich um knapp zehn Prozent gegenüber der Ausgangslänge (für eine Übersicht, siehe Tab. 6.5 auf der nächsten Seite).

Untersuchung von PR-03

Die reversibel vernetzt vorliegende Probe PR-03 konnte zwar aus der Lösung in Form gegossen werden, verursachte aber aufgrund ihres Bestrebens zur Vernetzung bei der Trocknung der Zugproben Probleme. Selbst bei vorsichtiger Trocknung durch langsame Evakuierung und sukzessives Absenken des Druckes entstanden in beiden hergestellten Zugproben Luftbläschen, die durch die Vernetzung des Materials im Zugkörper eingeschlossen wurden und auch durch Zugabe weiteren Lösungsmittels und Ultraschallbehandlung zum Aufbrechen der physikalischen Netzknoten³ nicht mehr entfernt werden konnten (siehe Abb. 6.16). Da nur eine begrenzte Menge an Material zur Verfügung stand und eine weitere vollständige Synthese aus zeitlichen Gründen nicht möglich war, musste mit den erhaltenen inhomogenen Proben gearbeitet werden. Aufgrund dessen war der tatsächliche Querschnitt einer Probe vor dem Zugversuch nicht exakt ermittelbar, sondern wird in jedem Fall aufgrund der Lufteinschlüsse kleiner sein, als der ausgemessene Wert. Daher sind die angegebenen Werte für die Zugspannung in den Spannungs-Dehnung-Kurven und der daraus erhaltenene E -Modul als Minimalwerte zu verstehen.



Abb. 6.16: Probekörper des vernetzten Polymers PR-03 nach dem Trocknen. Die Lufteinschlüsse die beim Trocknen entstanden sind, sind deutlich zu erkennen (siehe vor allem Vergrößerung im rechten Bild).

Zunächst wurde auch dieses Polymer in einem einfachen Zugversuch bis zum Bruch der Probe untersucht. Dabei wurde ein ähnlicher Kurvenverlauf im Spannungs-Dehnungsdiagramm wie bei PR-02 festgestellt (siehe Abb. 6.14 auf Seite 184). Jedoch zeigte sich hier schon, dass der E -Modul trotz der unvollkommenen Probenform etwa achtmal so hoch war wie bei PR-02 und die erreichten Spannungen bei gleicher Dehnung etwa dreimal so hoch lagen. Auch die Zähigkeit lag mit Werten von $2,3 \text{ kJ dm}^{-3}$ etwa doppelt so hoch wie die von PR-

³Details zum reversiblen Charakter der Vernetzung von Probe PR-03, siehe Abschnitt 5.4.3 auf Seite 156

02. Lediglich die Bruchdehnung war mit $3,2 \cdot 10^2 \%$ geringer, jedoch könnte dies wiederum durch die inhomogene Probenbeschaffenheit verursacht worden sein. Bei Vorliegen eines homogenen Probekörpers wäre es vermutlich nicht bei so niedriger Dehnung zum Bruch gekommen, so dass aufgrund des stetig ansteigenden Verlaufs der Spannungs-Dehnungskurve von einer deutlich höheren Zähigkeit der Probe ausgegangen werden kann.

Im zyklischen Zugversuch wurde zunächst nur auf 20 % gedehnt. PR-03 zeigte hier ein ähnliches Hystereseverhalten wie PR-02, wobei die Verläufe Spannungs-Dehnungskurven mit der Anzahl der durchgeführten Messzyklen nicht in dem Maße wie bei PR-02 abnahmen (siehe Abb. 6.17 auf der nächsten Seite, links). Ein Regenerierungsversuch analog zu dem an PR-02 bei 100 bis 120 °C zeigte eine erstaunliche Fähigkeit zur vollständigen Formregenerierung. In einem zweiten Messdurchgang mit zwei weiteren Zyklen zeigte sich, dass die erreichten Spannungen bei 20 % Dehnung in beiden Zyklen höher als die des jeweiligen Zyklus im ersten Durchgang waren, die Probe also faktisch widerstandsfähiger gegen Zugbelastung geworden ist (siehe gestrichelte Linien). Weitere Regenerierungen führten zu einer leichten Verlängerung des Probekörpers. Nach der zweiten Regenerierung wurde eine Verlängerung des Probekörpers von 0,3 % beobachtet, die sich nach der vierten bis auf 4,5 % ausweitete. Die Spannung bei 20 % Dehnung nahm bis zur dritten Regeneration zu, danach sank sie jedoch wieder ab. Bei einer Dehnung von 276 % im fünften Durchgang kam es schließlich zum Bruch der Probe. Die E-Moduln nahmen nach mehreren Regenerierungsvorgängen, von anfänglich 13,9 auf bis zu 7,8 MPa nach fünf Messdurchgängen bzw. vier Regenerierungen, ebenfalls leicht ab (siehe Tab. 6.5). Im letzten Durchgang lag der Energieeintrag bis zum Bruch ähnlich wie bei den ersten beiden Zugversuchen am Polymer bei $2,07 \text{ kJ dm}^{-3}$, auch die Bruchdehnung erreichte einen ähnlichen Wert, was ebenfalls ein Indiz für die gute Regenerierbarkeit des Polymermaterials ist. Eine Zusammenfassung der erhaltenen Daten aus den Zugversuchen der Proben PR-02 und PR-03 ist in Tab. 6.7 auf Seite 202 gegeben.

Tab. 6.5: Vergleich der Materialeigenschaften der Zugproben PR-02 und PR-03 nach mehreren Regenerationsschritten.

	$n_{\text{Reg.}}$	Dehnung / %	rel. Länge / %	E-Modul / MPa	$\sigma_{20\%}/\sigma_{0,20\%}$
PR-02	Original	50	100,0	1,7	100,0
	1	150	109,8	1,3	90,7
PR-03	Original	20	100,0	13,9	100,0
	1	20	100,0	11,6	108,6
	2	50	100,3	10,7	107,1
	3	150	102,4	10,7	111,0
	4	276 ^a	104,6	7,8	86,2

^aBruch der Probe an diesem Punkt.

In der Bilderserie in Abb. 6.18 auf Seite 189 ist der Verlauf einer Regenerierung von PR-03 nochmals exemplarisch abgebildet. Schon nach wenigen Sekunden hat sich die Probe nahezu

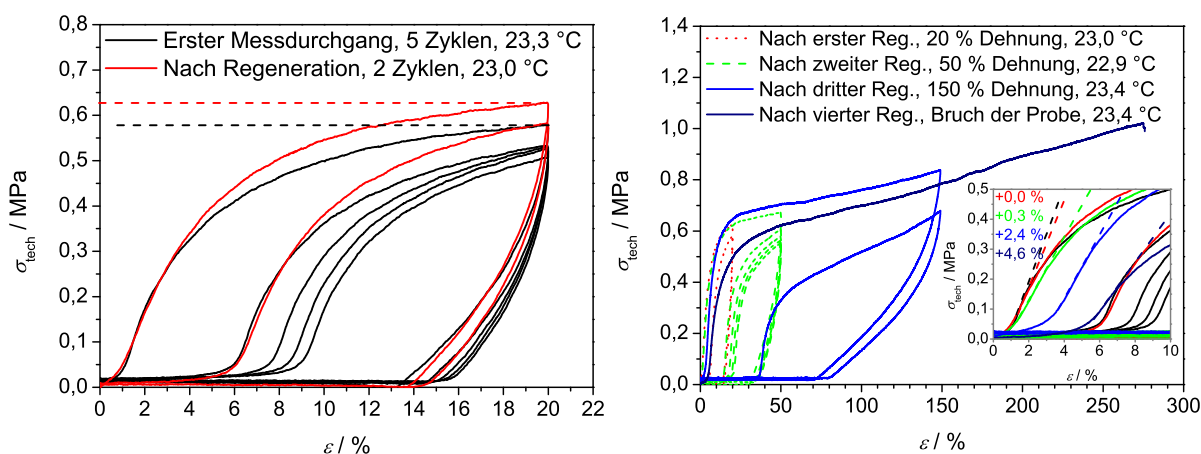


Abb. 6.17: Spannungs-Dehnungskurven der zyklischen Zugversuche an PR-03. Links: Erster Messdurchgang und zweiter Messdurchgang nach Regenerierung der Probenform mit fünf bzw. zwei Messzyklen. Rechts: zweiter bis vierter Messdurchgang der Probe mit Dehnungen bis zu 150 %. Im fünften Durchgang fand ein Bruch der Probe statt. Kleines Fenster: Verschiebung des Dehnungsbereichs der Probe durch Längenzunahme nach mehreren Regenerationen und Bestimmung der E -Moduln (gestrichelte Linien). Alle Messungen wurden bei 20 mm min^{-1} Zuggeschwindigkeit durchgeführt.

in ihre Ausgangslänge zurückgebildet, lediglich eine kleine Wölbung blieb bestehen. Da es sich hier um die dritte Regenerierung in Folge handelte, verlief sie nicht mehr vollständig, sondern führte zu einer 2,4 %igen Probenverlängerung.

Formgedächtniseigenschaften von PR-03

Die mehrmals wiederholbare, nahezu vollständige, Wiederherstellung der ursprünglichen Form der Probe deutet darauf hin, dass es sich bei dem hergestellten Polymer um ein Formgedächtnis-Material handelt. Diese haben die spezielle Eigenschaft, dass sie nach beliebiger Formänderung ihre gegebene Ausgangsform wiederherstellen können. Neben der Ausgangsform können sie jedoch auch eine beliebige neue Form annehmen, die ihnen durch mechanische Einwirkung eingepägt und anschließend durch eine charakteristische Zustandsänderung fixiert wird. Die ursprüngliche Form kann über diese schaltbare Zustandsänderung ebenfalls wiederhergestellt werden. Zumeist erfolgt dies thermisch, indem das Material nach Verformen unter eine charakteristische Temperatur abgekühlt wird und bei Erwärmung über diese Temperatur seine Ausgangsform wiederherstellt.^[220,221] Dieses Verhalten tritt üblicherweise bei Polymeren auf, die zum einen eine Struktur mit permanenter Langkettenvernetzung aufweisen, zum anderen jedoch auch reversible Vernetzungspunkte enthalten. Dies ist in Schema 6.2 auf Seite 190 illustriert.

Ein typisches, thermisch induziertes Formgedächtnispolymer ist ein Elastomer und besitzt eine feste Form, die durch den Herstellungsprozess bestimmt wird. Zusätzlich besitzt es die Fähigkeit, eine temporäre Formstabilisierung, z.B. durch kristalline Segmente unterhalb der Schmelztemperatur oder durch (teilweise) Erstarrung der Ketten unterhalb der Glasstemperatur zu ermöglichen. Unterhalb dieser Übergangstemperatur T_{trans} wird so die Form des

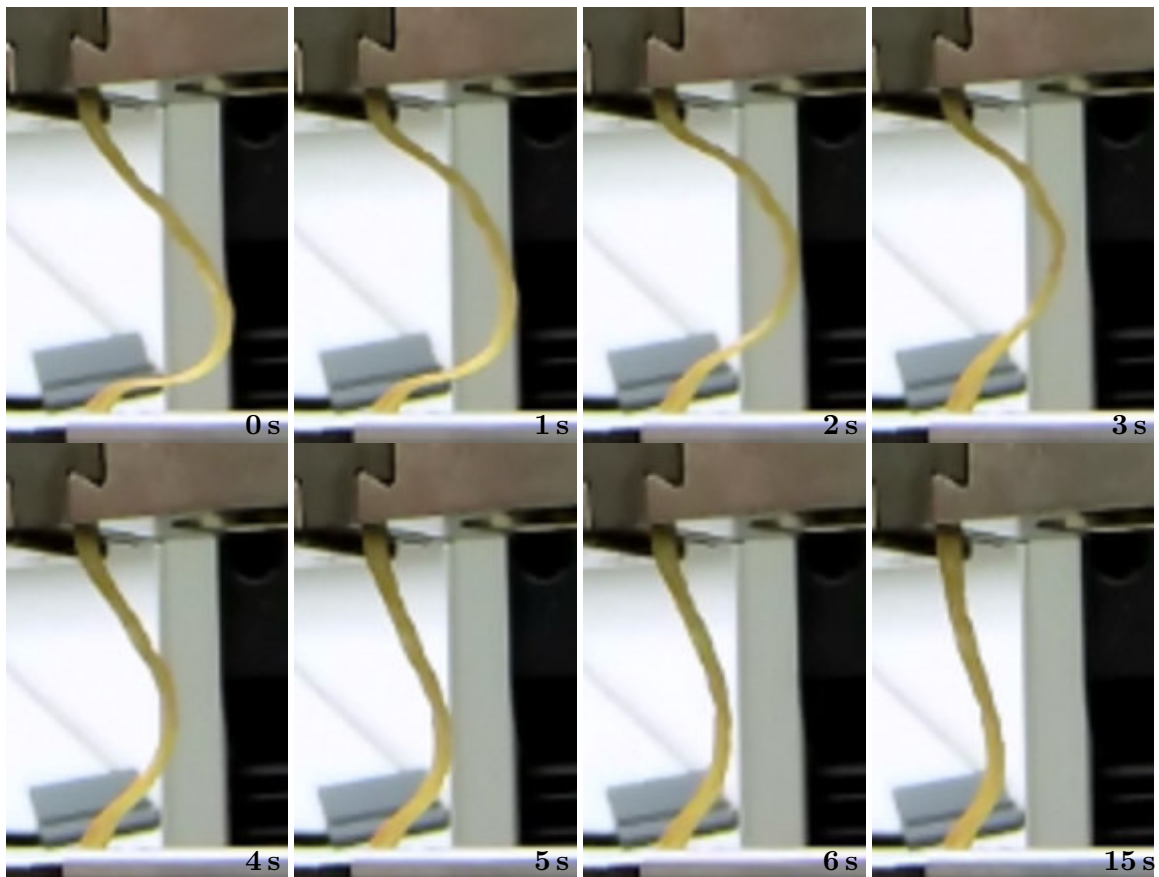
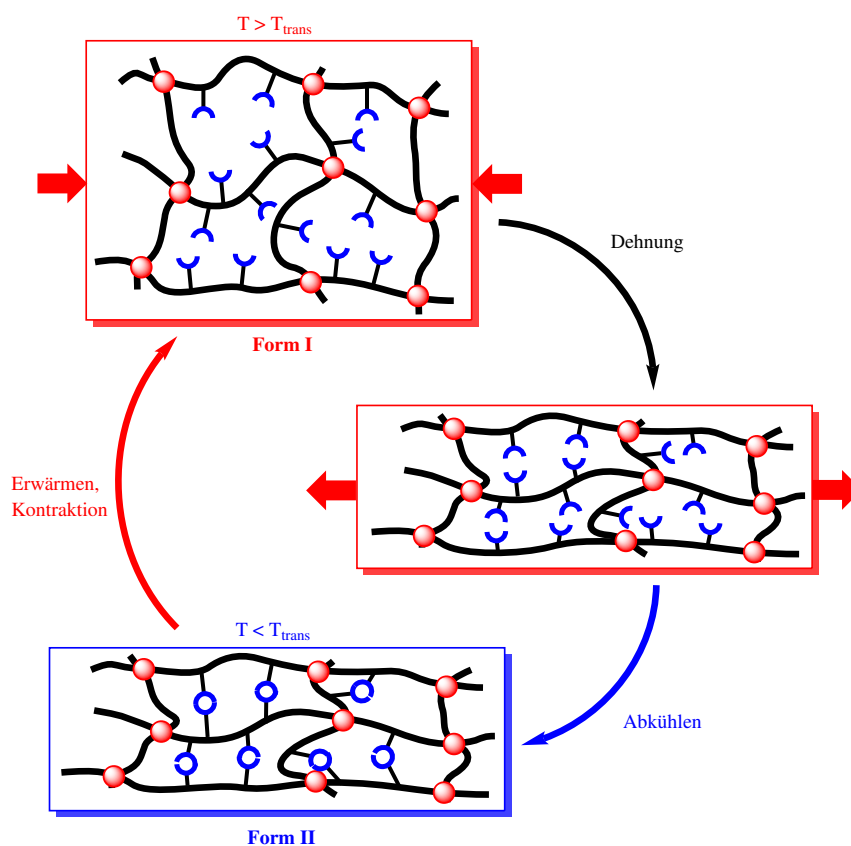


Abb. 6.18: Bilderserie, die die Formregenerierung einer Zugprobe von PR-03 nach 150% Dehnung durch Erwärmen auf ca. 100 °C zeigt.

Materials fixiert, so dass nach einer vorangegangenen Verformung, z.B. durch Dehnung, die neu geschaffene Form bestehen bleibt. Erst durch Erhöhen der Temperatur wird die temporäre Fixierung aufgehoben und die ursprüngliche Form wiederhergestellt. Neben den thermisch induzierten Formgedächtnispolymeren existieren aber auch weitere Arten, bei denen die reversiblen Fixierungen z.B. photochemisch^[222], chemisch^[223] oder physikalisch, z.B. über Wasserstoffbrückenbindungen^[224,225] geschaltet werden können.

Im Fall des Poly-Ringpolymers PR-03 liegt die Ursache vermutlich in der Ausbildung von physikalischen Netzpunkten durch die vorhandenen intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen und einer temporären Fixierung der Struktur bei Abkühlen unterhalb des Glaspunkts. Dafür spricht, dass die Übergangstemperatur für dieses Material im Bereich des Glaspunkts liegt, da bei Raumtemperatur, die nur 10-15 °C oberhalb liegt, bereits eine langsame Rückbildung der ursprünglichen Form stattfindet. Ein weiterer Versuch mit einer gedehnten Probe des Materials, die sofort unterhalb der Glastemperatur von 10 °C abgekühlt und dort belassen wurde, zeigte, dass diese ihre Form über Tage behält, was die Lage der Übergangstemperatur im Bereich des Glasübergangs bestätigt.



Schema 6.2: Illustrierung der Funktionsweise eines Formgedächtnis-Polymers.

Da das Material bei Raumtemperatur bereits eine feste Vernetzung ausbildet, kann davon ausgegangen werden, dass die Wasserstoffbrückenbindungen die „permanenten“ Netzknoten bilden. Ein zweiter thermischer Übergang, bei dem diese aufbrechen, konnte in den DSC-Messungen im Temperaturbereich von 40-200 °C bislang nicht festgestellt werden (siehe Abb. 5.29 auf Seite 163). Theoretisch kann davon ausgegangen werden, dass bei erhöhter Temperatur die permanenten Netzknoten ebenfalls aufbrechen und so die Möglichkeit einer Neuordnung der Form besteht. Auf diese Weise würde ein neu programmierbares Formgedächtnispolymer entstehen, das nach seiner Herstellung jede beliebige Form als Ursprungsform einnehmen kann. Bei den angewendeten Temperaturen von maximal 120 °C findet im durchgeführten Zeitrahmen von einigen Sekunden aber vermutlich nur ein Bindungsbruch eines gewissen Anteils an Wasserstoffbrückenbindungen statt, so dass das restliche Netzwerk bestehen bleibt, und für eine Rückbildung der ursprünglichen Form sorgt. Ein längeres Erhitzen und höhere Temperaturen führten unglücklicherweise zu einer Alterung des Polymers. Dies konnte anhand der allmählichen Braunfärbung der Probekörper festgestellt werden, die mit der Anzahl der Regenerierungsperioden bei erhöhter Temperatur zunahm. Dies hat seine Ursache vermutlich in der Schwefel-enthaltenden Hauptkette, die bei Erhitzen anfälliger gegen oxidativen Stress ist als kohlenstoffbasierte Polymerketten.

Selbstheilungsfähigkeit von PR-03

Aufgrund des Vorhandenseins reversibler Wasserstoffbrückenbindungen wurde die zuvor untersuchte Zugprobe von PR-03 nach Bruch auf ihrer Fähigkeit zur Selbstheilung untersucht. Viele polymere Materialien besitzen die Fähigkeit nach Erweichen eine Bruchstelle wieder zusammenzufügen. Dabei verlieren sie aber in der Regel ihre Formstabilität und müssen extern stabilisiert werden. Selbstheilende Materialien dagegen sind in der Regel elastomere Netzwerke, also unabhängig von der Temperatur formbeständig. Im Gegensatz zu gewöhnlichen Elastomeren besitzen diese die Fähigkeit eine Bruchstelle zu reparieren, so dass die ursprüngliche Stabilität des Materials wiederhergestellt wird. Dies geschieht in der Regel thermisch oder photochemisch initiiert^[226] nach zwei Mechanismen^[227]:

- a) Es wird ein Mehrkomponentenmaterial eingesetzt, bei dem in Kapseln oder Röhren Substanzen enthalten sind, die bei einem Bruch freigesetzt werden.^[228–230] Nachdem sie die Bruchstelle aufgefüllt haben, verhärteten diese Substanzen durch Einwirkung von Sauerstoff oder photochemisch induziert, z.B. durch UV-Licht. Dadurch wird die Bruchstelle versiegelt und das Material stabilisiert.
- b) Reaktive, funktionelle Gruppen im Polymer sorgen durch Diffusion an der Bruchstelle zueinander für eine erneute Verknüpfung beider Bruchflächen. Die Arten der Bindungen können kovalent sein,^[231] z.B. durch Diels-Alder-Reaktion oder oxidative Schwefel-Schwefel-Bindung, physikalisch,^[232,233] z.B. durch Wasserstoffbrückenbindungen, ionisch oder mittels $\pi - \pi$ -Interaktion.

Die Probe PR-03 gehört aufgrund ihrer Fähigkeit selbstkomplementäre Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden zum zweiten Typ. Daher wurde versucht einen Selbstheilungseffekt durch thermische Behandlung zu erreichen, so dass die Diffusionsgeschwindigkeit der funktionellen Gruppen zueinander heraufgesetzt wird. In der Bilderserie in Abb. 6.19 auf der nächsten Seite ist der komplette Vorgang dargestellt. Zunächst wurden die Bruchstücke der Probe (a) kurz nach dem Bruch zusammengefügt, um eine Verunreinigung der Bruchstelle durch Staub und andere Partikel zu vermeiden. Die Bruchstücke wurden dazu in der Gussform fixiert (b), um die ursprüngliche Form der Probe zu erhalten, die anschließend erneut in einem Zugversuch untersucht wurde. Die Bruchstelle wurde ca. 15 Sekunden mit einer Heißluftpistole auf 100 bis 120 °C erwärmt (c) und danach für 10 Minuten auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Die Probe wurde vorsichtig herausgelöst (d), dabei zeigte sich, dass diese zumindest partiell wieder zusammengewachsen war (e).

Die Untersuchung im Zugversuch zeigte, dass die Spannungs-Dehnungskurve zu Beginn genauso verlief, wie die der unbeschädigten Probe vor dem Bruch (siehe Abb. 6.20 auf Seite 193). Aufgrund der nur partiell erfolgten Heilung – an der Bruchstelle war nach wie vor eine Einkerbung vorhanden – riss der Zugkörper aber schon bei 26 % Dehnung. Daraufhin wurde ein zweiter Selbstheilungsversuch vorgenommen, der diesmal unter kontrollierten Bedingungen im Ofen für 15 Minuten bei 120 °C stattfand. Trotzdem erfolgte die Heilung

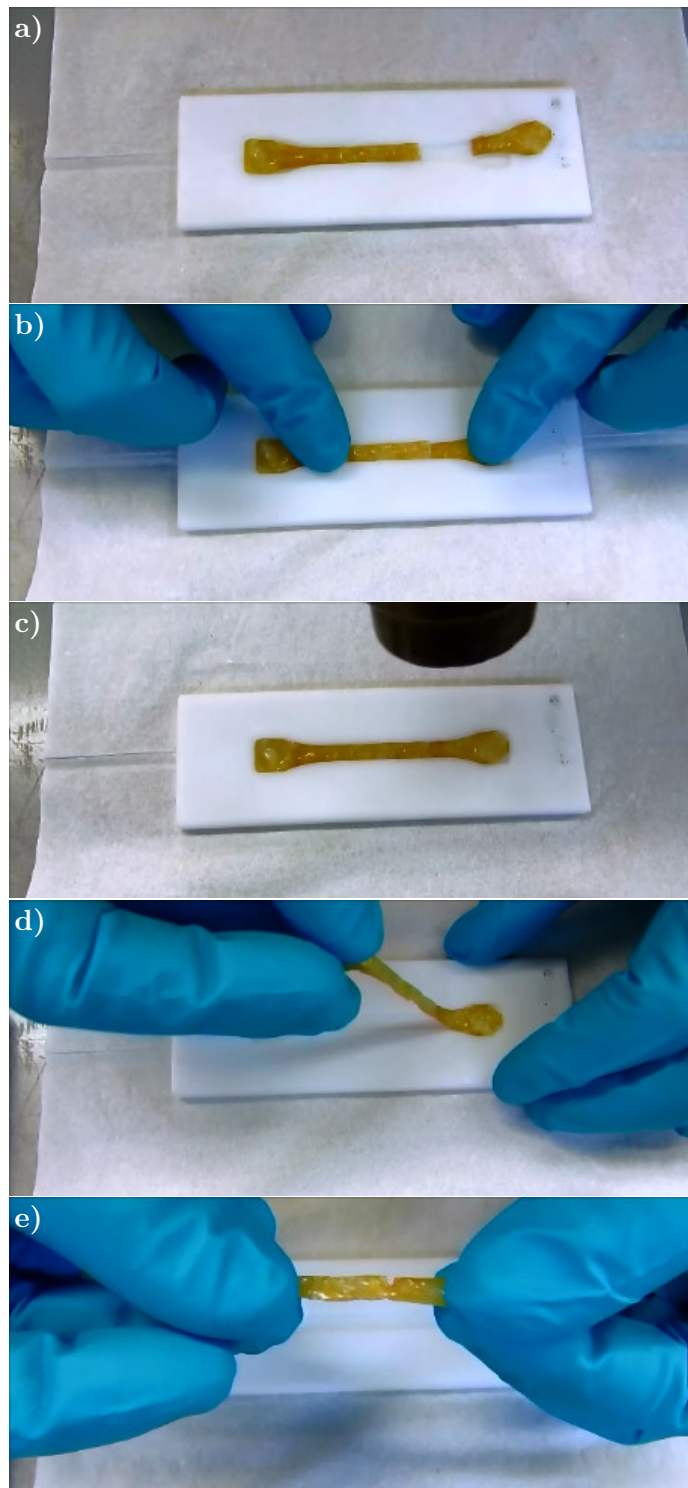


Abb. 6.19: Bilderserie, die die Fähigkeit einer gerissenen Zugprobe von PR-03 zur partiellen Selbstheilung zeigt: a) Gerissener Probekörper; b) manuelles Zusammenfügen der Bruchstücke; c) Erwärmen der Probe auf $>100\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 15 s; d) Herausnahme der Probe nach 10 min Abkühlen auf Umgebungstemperatur; e) partiell zusammengewachsene Bruchstücke.

wieder nur partiell. Ein weiterer durchgeführter Zugversuch zeigte wieder denselben Verlauf zu Beginn, jedoch fand der Bruch schon bei 16% Dehnung statt. Dies deutet darauf hin, dass die Fläche, an der ein Zusammenwachsen stattfand, noch geringer als zuvor war. Interessanterweise stiegen die E -Moduln der Proben auf 12,3 bzw. 9,7 MPa an, und erreichten damit im Fall des Zugversuchs nach der ersten Heilung fast den Ausgangswert des ersten Messdurchgangs der Originalprobe. Auch die Spannung bei 20% Dehnung stieg auf 105,4% des Wertes der Originalprobe (zur Übersicht, siehe Tab. 6.6).

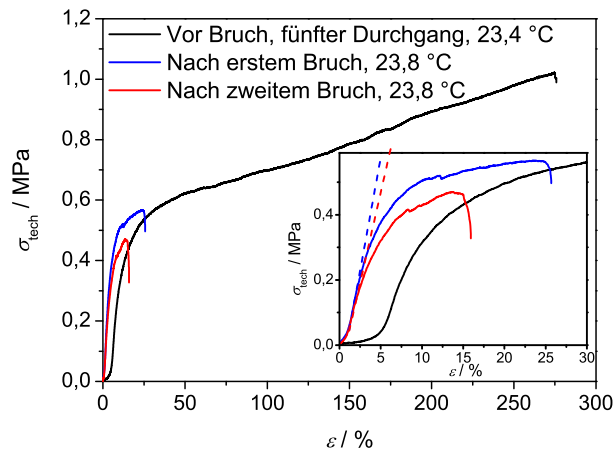


Abb. 6.20: Spannungs-Dehnungskurven der Zugversuche an PR-03 vor und nach partieller Selbstheilung des Materials bei 20 mm min^{-1} . Im kleinen Fenster sind der Anfangsbereich der Dehnung und die linearen Anpassungen, mit denen der E -Modul bestimmt wurde, dargestellt. Alle Messungen wurden bei 20 mm min^{-1} durchgeführt.

Tab. 6.6: Vergleich der Materialeigenschaften der Zugprobe PR-03 nach Bruch und zweimaliger partieller Selbstheilung der Probe.

	$\epsilon_B / \%$	E -Modul / MPa	$\sigma_{20\%} / \sigma_{0,20\%}$
Originalprobe ^a	276	7,8	100
Nach erstem Bruch	26	12,3	105,4 ^b
Nach zweitem Bruch	16	9,7	n.b. ^b

^aEs wurde die Spannungs-Dehnungskurve der Probe nach fünf Regenerationszyklen verwendet.

^bDer Wert wurde um die Längendehnung der Originalprobe von 4,6% korrigiert.

^cNicht bestimmt, da die Probe bereits vor Erreichen von 20% Dehnung brach.

6.3.2 Zugversuche an der Probe KRK-03

Die Probe KRK-03 (Abb. 6.21 auf der nächsten Seite) wurde ebenfalls im Zugversuch untersucht (siehe Abb. 6.22 auf der linken Seite). Sie zeigte dort ein gänzlich anderes Verhalten als die Poly-Ringpolymere PR-02 und PR-03. Der Verlauf ihrer Spannungs-Dehnungskurve

zeigt einen starken Anstieg bis zur Fließgrenze von 0,35 MPa, gefolgt von einem starken Abfall der Zugspannung bis zum Bruch bei 458 % Dehnung und entsprach somit eher dem eines typischen Thermoplasten wie die in Abschnitt 6.2 auf Seite 169 untersuchten zyklischen und linearen Polymere. Dies ist nicht überraschend, da die Probe einen mehr als 50%igen molaren Anteil an nicht umgesetztem PolyMA enthielt, und das eigentliche *Kette-Ring-Kette*-Polymer weniger als die Hälfte der Stoffmenge ausmachte (vgl. Abschnitt 5.4.4 auf Seite 161). Ein Vergleich mit der Spannungs-Dehnungskurve von reinem PolyMA⁴ zeigt die Ähnlichkeit beider Materialien im Zugversuch, wobei die PolyMA-Probe bei der Maximalauslenkung der Maschine, was einer 2000%igen Dehnung entsprach, nicht zum Bruch gebracht werden konnte. Die Fließgrenzen beider Proben, ebenso wie die darauffolgende Abnahme der Zugspannung ist jedoch sehr ähnlich, was zeigt, dass eine Inkorporation von zyklischen Polymeren in lineare Ketten hier nicht zu verbesserten Materialeigenschaften bezüglich der Steifigkeit und Zähigkeit führt.

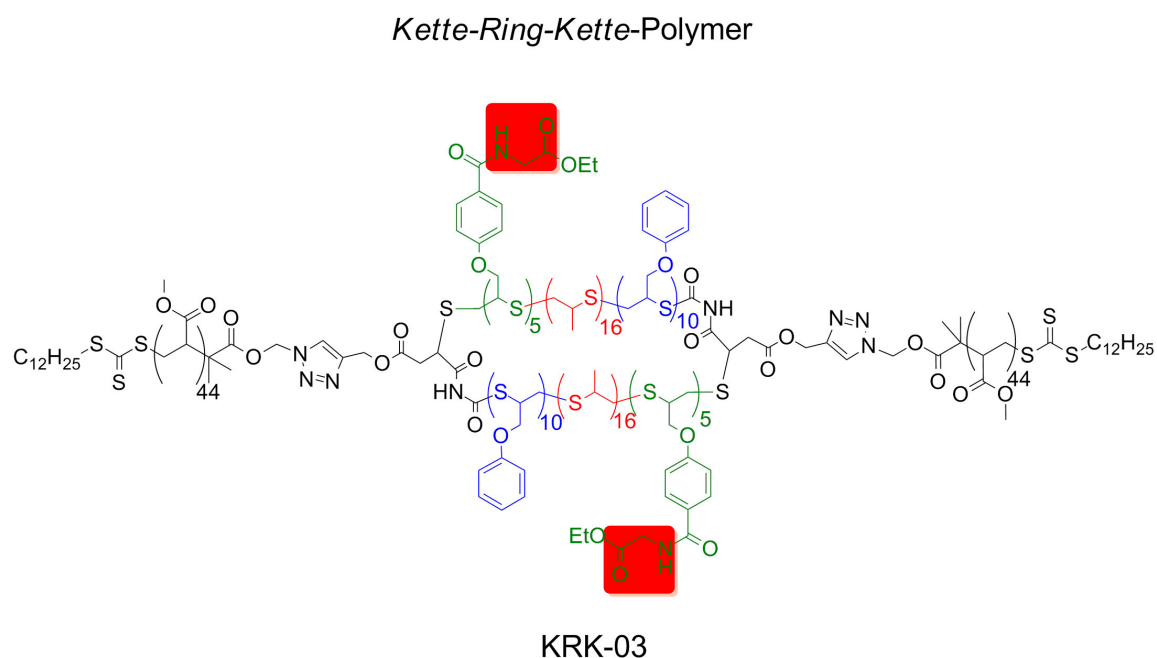


Abb. 6.21: Struktur des *Kette-Ring-Kette*-Polymers KRK-03.

Mit diesem Material wurden ebenfalls zyklische Zugversuche durchgeführt. Es wurde, wie bereits bei Probe PR-03 durchgeführt, fünfmal auf 20 % Dehnung gestreckt. Der Verlauf der Hysterese ist diesem Material interessanterweise sehr ähnlich. Es findet ebenfalls eine leichte Abnahme der Maximalspannung bei 20 % Dehnung statt und der erneute Spannungsanstieg setzt bei etwa 6 % größerer Dehnung ein (siehe Abb. 6.22 auf der rechten Seite). Eine teilweise Regenerierung der ursprünglichen Probenlänge konnte dabei ebenfalls beobachtet werden. Aufgrund dieses Verhaltens wurde, wie bei den Proben PR-02 und PR-03

⁴Messdaten eines Zugversuchs an PolyMA wurden freundlicherweise von Lars Lewerdomski und Michael Hendrich zur Verfügung gestellt.

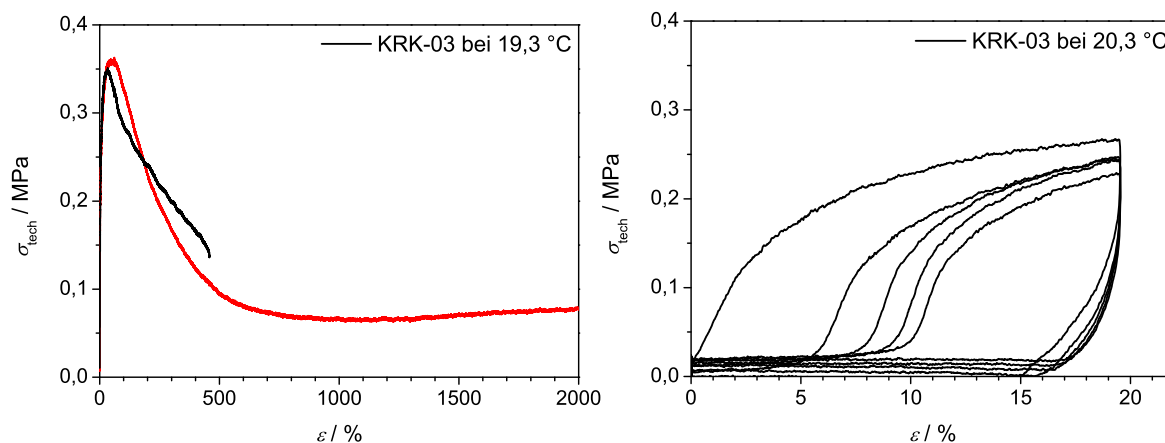


Abb. 6.22: Links: Spannungs-Dehnungskurven der Zugversuche an Probe KRK-03 und PolyMA als Vergleichsmessung. Rechts: Zyklischer Zugversuch an einer weiteren Probe KRK-03. Beide Messungen wurden bei 20 mm min^{-1} durchgeführt.

ebenfalls ein Regenerationsversuch durchgeführt. Allerdings zeigte sich hier kein merklicher Effekt, außer einem Erweichen der Probe. Allerdings fand bei Raumtemperatur eine langsame Kontraktion der Probe statt, wobei aber nur ein Vielfaches der ursprünglichen Länge erreicht wurde.

Das den anderen Polymeren ähnliche Hystereseverhalten bei geringer Dehnung zeigt, dass die Probe unter den Zugbedingungen einen merklichen entropieelastischen Anteil aufweist. Dies wird möglicherweise durch Wechselwirkung der Kettenenden in Form einer Reptation oder durch intermolekulare Wechselwirkung der ETBAA-Monomereinheiten verursacht. Bei Überschreiten der Fließgrenze unterscheidet sich das Spannungs-Dehnungsverhalten aber deutlich von dem der Poly-Ringpolymermaterialien, wie aus den wesentlich stärkeren Abfall der Spannungs-Dehnungskurve im linken Diagramm ersichtlich wird. Dies ist auf das Fehlen einer tatsächlichen Vernetzung zurückzuführen, so dass das Polymer im Gegensatz zu den anderen Materialien ungehindert fließen kann und sich bei größerer Dehnung wie ein üblicher Thermoplast verhält.

6.3.3 AFM-Untersuchungen von PR-02, PR-03 und KRK-03

Die drei Proben wurden zusätzlich mit Hilfe der AFM charakterisiert. Dazu wurden, wie bereits in Abschnitt 6.2.2 auf Seite 176 beschrieben mittels *Spin-Coating* hergestellte Filme auf ihre Oberflächentopologie und ihren DMT-Modul untersucht. In Abb. 6.23 auf der nächsten Seite sind die Oberflächen von Filmproben der Poly-Ringpolymere PR-02 und PR-03 nach *Spin-Coating* einer Polymerlösung aus PGMEA im Lösungsmittel-zu-Polymer-Masseverhältnis von 2:1 abgebildet. Im Gegensatz zu den recht homogenen Oberflächen der Ringpolymerfilme sind hier deutlich ausgeprägte, röhrenförmige und verästelte Strukturen im Fall beider Polymere zu erkennen (Abb. 6.23a und b). Diese ähneln sehr den typischen Strukturen, wie sie in einem Polymernetzwerk gefunden werden. Dabei liegen die vernetzten

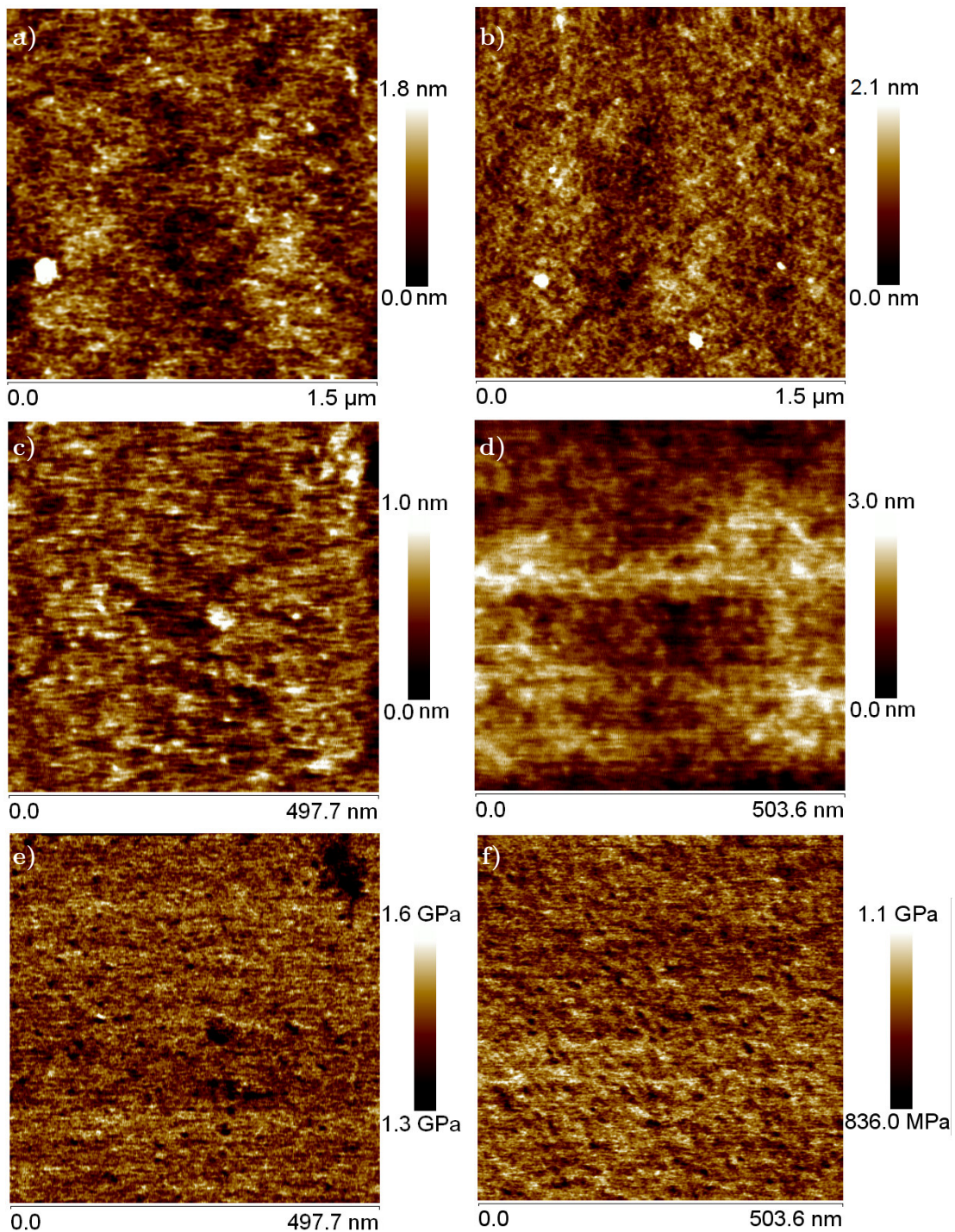


Abb. 6.23: Abbildungen des Höhenkanals der mittels *Spin-Coating* hergestellten Filme der Proben PR-02 (a,c) und PR-03 (b,d). Die Abbildungen c und d sind dabei jeweils vergrößerte Ausschnitte aus den Abbildungen a und b. Abbildungen des jeweilig zugehörigen DMT-Modulkans sind in e und f dargestellt. Auflösung jew. 512×512 Pixel.

Polymere je nach Vernetzungsgrad in einem grob- oder feinmaschigen Geflecht vor. Im Fall von Probe PR-03 trifft das Vorliegen einer Vernetzung zu, Probe PR-02 ist nicht vernetzt, da diese Probe noch in THF löslich ist. Es liegen aber eventuell Polymeraggregate vor, da in der dazugehörigen Molmassenverteilung bereits molare Massen von bis zu 10^7 g mol^{-1} erreicht werden (siehe Abb. 5.23 auf Seite 157). Die sichtbare Struktur beider Proben im AFM ist aber ähnlich grobmaschig. In einer Vergrößerung auf 500 nm Kantenlänge zeigt sich bei PR-02 eine noch feinere Struktur (Abb. 6.23c), im Fall der Probe PR-03 eine eher verschwommen wirkende Struktur (Abb. 6.23d).

Der DMT-Modulkanal der Aufnahmen zeigt ebenfalls eine verästelte Struktur (Abb. 6.23e und f), die sich mit der des Höhenbildes deckt, liefert aber im Fall der Probe PR-03 ein wesentlich schärferes Abbild der Struktur als das Höhenbild. Ein Vergleich beider Kanäle zeigt, dass die erhöhten Bereiche einen etwas höheren DMT-Modul besitzen, wohingegen die Zwischenräume etwas weicher sind. Die könnte daran liegen, dass die mittels Wasserstoffbrückenbindungen wechselwirkenden Bereiche fixiert werden und daher weniger gut verformt werden können, wogegen in den Zwischenräumen amorphes, unvernetztes Material vorliegen könnte, welches leichter deformiert werden kann. Die aufgenommenen DMT-Modulbereiche beider Polymere unterscheiden sich voneinander. Während der Modul in PR-02 im Mittel bei 1,54 GPa liegt, beträgt er bei PR-03 nur bei 1,03 GPa. Dies widerspricht den zuvor aufgenommenen *E*-Moduln im Zugversuch, dort lag die Steifigkeit von PR-03 deutlich höher als die von PR-02. Aus bereits genannten Gründen wurde hier aber von einem direkten Vergleich der mikroskopischen und makroskopischen Moduln abgesehen.⁵

Die Probe KRK-03 mit *Kette-Ring-Kette*-Struktur zeigt interessanterweise eine ähnliche Oberflächenstrukturierung wie die Poly-Ringpolymerproben (siehe Abb. 6.24 auf der nächsten Seite), obwohl hier eine völlig andere Polymertopologie vorlag und der Großteil der Probe aus vergleichsweise kurzkettigem Polymer besteht. Auch die Abbildung des DMT-Moduls zeigt verschiedene Härtebereiche, die mit der Oberflächenstruktur korrelieren. Möglicherweise kam es hier zu Interaktionen der Polymere aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen-tragenden Monomerblöcke im Ringpolymer, die dem Material eine Struktur an der Oberfläche aufzwingen wie bereits aufgrund des Hysteresverhaltens im zyklischen Zugversuch vermutet wurde. Da das Material einen größeren Anteil an reinem PolyMA enthält, könnte es zudem zu einer Mikrophasenseparation gekommen sein, so dass unterschiedlich harte Bereiche, bestehend aus PolyMA und *Kette-Ring-Kette*-Polymer, auf der Oberfläche entstanden. Ein Indiz dafür wurde aber bereits in der DSC-Untersuchung in der möglichen Anwesenheit eines zweiten Glasübergangs gefunden (siehe Abb. 5.29 auf Seite 163).

Vergleich der Film- und Zugprobe von PR-03

Zusätzlich zur Filmprobe wurde noch ein Teil des gerissenen Zugkörpers des Polymers PR-03 in der AFM untersucht und mit dieser verglichen. Da hier bei den Messungen des

⁵Die Begründung dafür findet sich in Abschnitt 6.2.2 auf Seite 176.

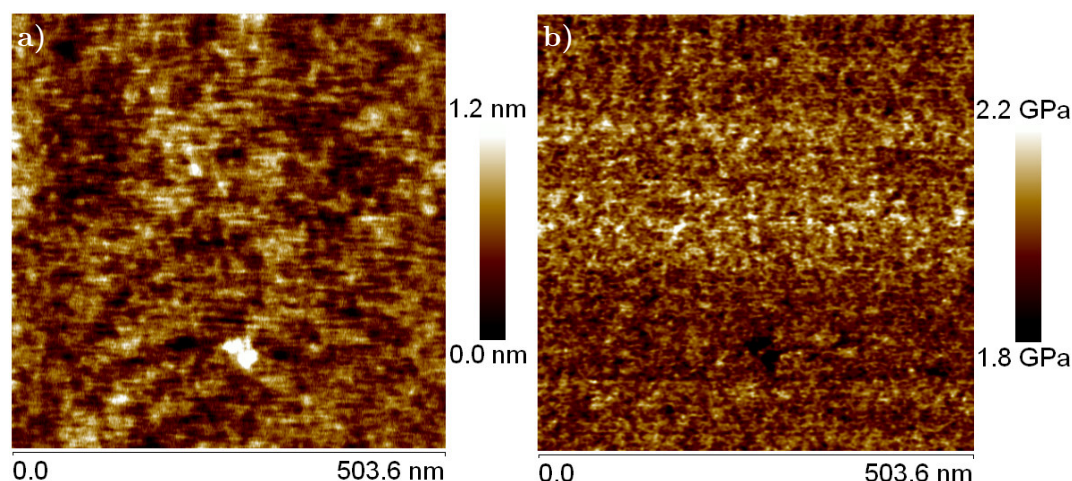


Abb. 6.24: Abbildungen des Höhenkanals (a) und des DMT-Modul-Kanals (b) des mittels *Spin-Coating* hergestellten Films der Probe KRK-03. Auflösung jew. 512×512 Pixel.

DMT-Moduls extreme Schwankungen innerhalb einer Probe auftraten, wurde stattdessen das Augenmerk auf die Adhäsion der Probenoberfläche gelegt. Die Adhäsionskraft wird durch die Tiefe des Minimums der Potentialkurve definiert und ist somit ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen der Cantileverspitze und dem Probenmaterial (Details dazu, siehe Abschnitt 2.6.1 auf Seite 37, insbesondere Abb. 2.11). Generell gilt: Je weicher ein Material ist, desto eher wird es von der Spitze beim Rückzug von der Probe mitgezogen, da es sich an die Spitzenform anpasst. Die somit erhöhte Wechselwirkung zwischen beiden Oberflächen sorgt für eine größere Adhäsion. In Abb. 6.25a und b sind zwei dreidimensionale Höhenbilder der Film- und Zugprobe abgebildet. Diese wurden jeweils mit dem Bild des Adhäsionskanals überlagert.

Neben der gleichmäßigen Oberfläche der Filmprobe, die keine größeren Adhäsionsunterschiede zeigt (links), ist auf der Zugprobe bei gleicher Vergrößerung zunächst eine deutlich unebenere Oberfläche zu beobachten (rechts). Dabei fallen vor allem die herausragenden Bereiche auf, die ungefähr dieselbe Adhäsionskraft aufweisen wie die gesamte Oberfläche der Filmprobe. Dagegen besitzt die Oberfläche unterhalb dieser Bereiche eine wesentlich höhere Adhäsion. Ein Vergleich der Verteilungsfunktion der Adhäsion⁶ beider Proben zeigt, dass im Fall der Filmprobe eine mittlere Adhäsion von $3,3 \pm 0,1$ nN vorlag (siehe Abb. 6.26 auf der nächsten Seite). Derselbe Wert liegt auch bei der Zugprobe für die erhöhten Bereiche auf der Oberfläche vor, wohingegen der Großteil der Oberfläche eine Adhäsion von $4,8 \pm 0,2$ nN besitzt, also geringfügig weicher ist.

Ein Vergleich zweier Höhenbilder der beiden Proben bei gleichem Maßstab der z -Achse zeigt, dass in der Zugprobe abgesehen von den herausragenden Bereichen ebenfalls eine größere Unebenheit vorherrscht (siehe Abb. 6.25c und d). Doch auch hier sind die verästelten

⁶Die Verteilungsfunktionen wurden analog zu denen der E -Moduln in Abschnitt 6.2.2 auf Seite 176 mittels einer (Multi-)Gauß-Anpassung angepasst, aus denen die mittleren Adhäsionen und ihre Standardabweichung ermittelt werden konnten.

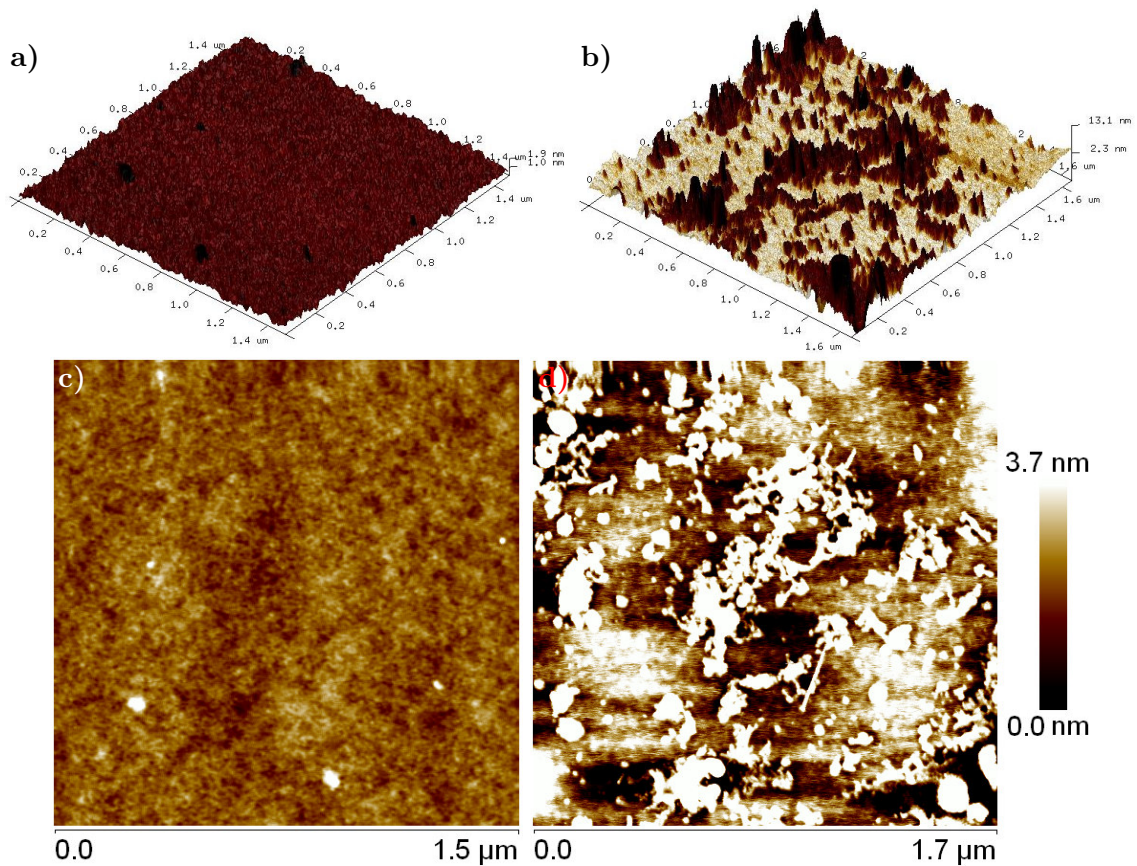


Abb. 6.25: Dreidimensionale Abbildungen der Oberfläche der Filmprobe (a) und der Zugprobe (b) des Polymers PR-03. Dem dreidimensionalen Höhenbild ist das Bild des Adhäsionskanals überlagert. Helle Flächen stehen für hohe, dunkle Flächen für niedrige Adhäsion. Für die Vergleichbarkeit wurden beide Abbildungen auf dieselbe Farbskala normiert. Zusätzlich sind noch die Höhenbilder der Filmprobe (c) und der Zugprobe (d) abgebildet. Auch hier wurde auf dieselbe Farbskala normiert, um strukturelle Ähnlichkeiten aufzuzeigen. Auflösung jew. 512×512 Pixel.

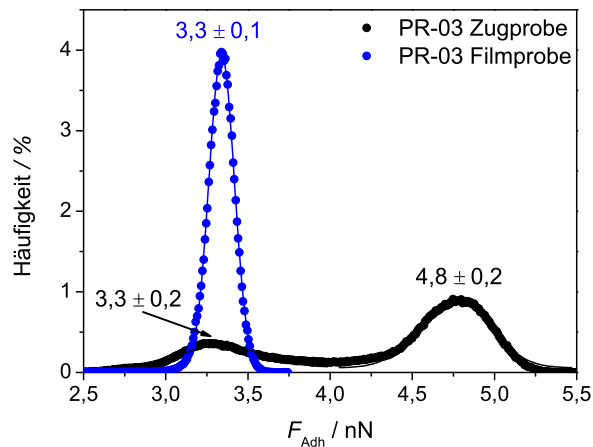
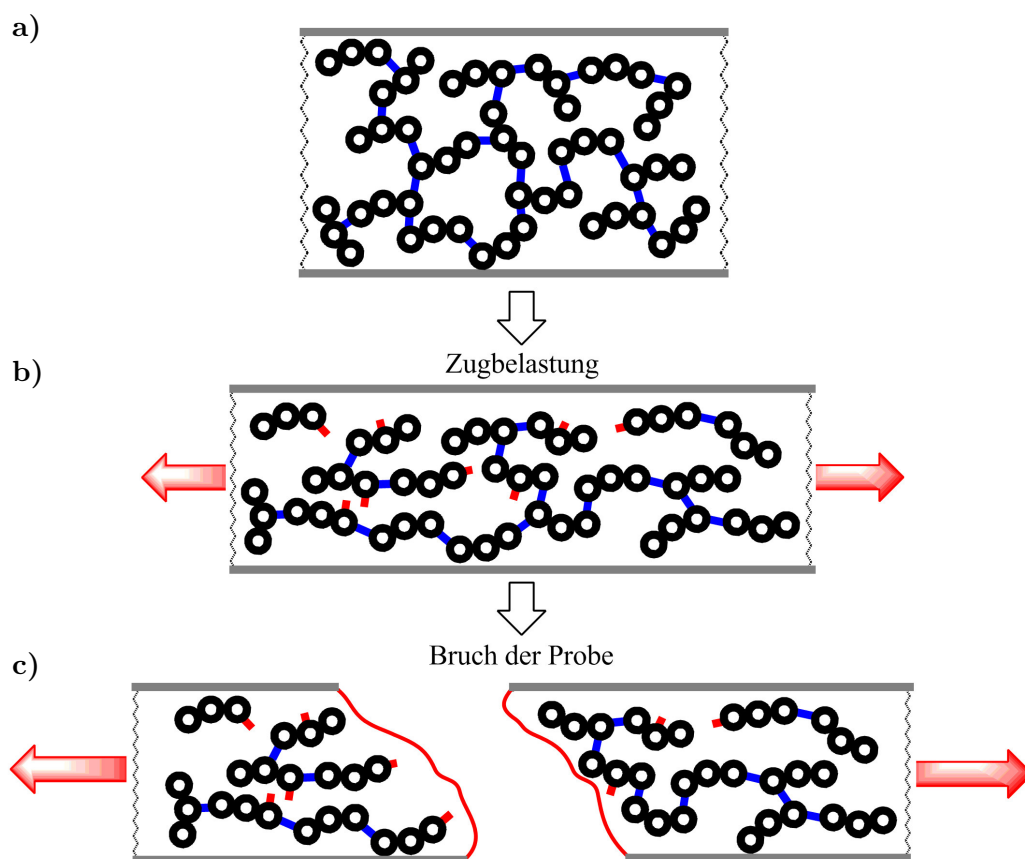


Abb. 6.26: Häufigkeitsverteilung der Werte aus dem Adhäsionskanal der Abb. 6.25c und d. Anzahl der Messwerte: jew. 65536. Die Verteilungen wurden mit Hilfe von Gauß-Funktionen angepasst, so dass ein Mittelwert und eine Standardabweichung ermittelt werden konnten.



Schema 6.3: Auswirkung der Zugbelastung auf die Netzwerkstruktur von Probe PR-03. a) In der unbelasteten Probe liegt das Poly-Ringpolymer in hoher Vernetzung durch physikalische Wasserstoffbrückenbindungen vor (blaue Linien). b) Bei Streckung der Probe durch eine externe Zugbelastung bricht ein Teil der Bindungen auf (rote Linien). c) Bei ausreichender Dehnung kommt es zum Bruch der Probe. Anschließend liegt die Probe noch immer vernetzt, jedoch mit einer geringeren Vernetzungsdichte, vor.

Strukturen zu erkennen, die auf eine vorhandene Vernetzung hindeuten. Dieser Befund lässt sich folgendermaßen interpretieren (siehe Schema 6.3):

Durch die Zugbelastung brechen die durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen entstandenen Netzknoten teilweise auf, an der Bruchstelle sogar vollständig. Nach Entspannung der Probe bleibt die geringere Vernetzungsdichte erhalten und das gesamte Material ist etwas weicher, was sich durch eine höhere Adhäsion an der Oberfläche auszeichnet. Die erhöhten Bereiche auf der Oberfläche, die aufgrund ihrer Exponiertheit vom restlichen Probekörper abgegrenzt sind, sind davon ausgenommen, da sie aufgrund ihrer geringen Größe keine merkliche Dehnung erfahren haben.⁷ Sie besitzen somit noch die ursprüngliche Vernetzungsdichte, eine größere Härte und zeigen dadurch ebenfalls eine geringere Adhäsion.

⁷Die gleiche Begründung wurde auch schon in Abschnitt 6.2.1 auf Seite 172 für das Vorhandensein unterschiedlich steifer Oberflächenbereiche auf der Zugprobe des Präpolymers ZP-02 gegeben.

6.3.4 Übersicht über die Eigenschaften der bioinspirierten Polymere

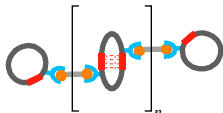
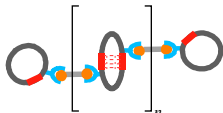

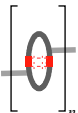
Im Gegensatz zu den Ringpolymeren besitzen die bioinspirierten Polymere PR-02 und PR-03 ein gänzlich anderes Zugdehnungsverhalten charakterisiert durch einen stetigen Anstieg der Zugdehnungskurve ohne Fließgrenze. Dies wird durch einen allmählichen Bruch der enthaltenen Wasserstoffbrückenbindungen mit fortschreitender Dehnung ermöglicht. Aufgrund einer deutlich geringeren Bruchdehnung der Poly-Ringpolymere im Vergleich zu den zuvor untersuchten Ringpolymeren war der Energieeintrag und die Zähigkeit der Proben jedoch geringer als die der Ringpolymere.

Die verschiedenen bioinspirierten Polymere zeigen zum Teil ähnliche, zum Teil sehr verschiedene mechanische Eigenschaften bei der Zugdehnung (zusammengefasst in Tab. 6.7 auf der nächsten Seite). So lassen sich mit allen drei Polymeren zyklische Zugversuche mit einem großen Energieeintrag durchführen, bei denen die relative Probenlänge jedes Materials bei jedem folgenden Zyklus ähnlich stark wie die der anderen zunimmt, wohingegen die maximale Zugspannung bei gleicher Dehnung bei allen Materialien abnimmt. Damit liegt ein teilweise entropieelastisches Verhalten vor. PR-03 besitzt zudem eine physikalisch vernetzte Struktur, PR-02 besteht aufgrund seiner Löslichkeit vermutlich nur aus physikalisch aggregierten Polymeren, die beide aufgrund intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zustandekommen. Dadurch zeigt PR-02 eine partielle Formregenerierung durch Erwärmen, PR-03 hingegen zeigt eine nahezu vollständige Formregenerierung, die auch nach mehreren Zugversuchen noch möglich ist. Da eine beliebige verformte Probe des Polymers durch Abkühlen unterhalb des Glaspunkts in ihrer Form eingefroren werden kann und die Ursprungsform durch Erwärmen wiederhergestellt werden kann, handelt es sich hier um ein Formgedächtnispolymer, welches die Wasserstoffbrückenbindungen als Netzknoten nutzt. KRK-03 zeigt keines dieser Verhaltensweisen, stattdessen findet bei Erwärmung nur eine für Thermoplasten typische Erweichung der Probe statt.

Zudem besitzt Polymer PR-03, ebenfalls durch kurze Wärmebehandlung, die Fähigkeit zu einer partiellen Selbstheilung nach dem Bruch. Ein anschließender Zugversuch zeigte, dass die Steifigkeit des Materials, angezeigt durch den E -Modul, ähnlich war wie vor dem Bruch, die Bruchdehnung der Probe aufgrund des unvollständigen Zusammenwachsens der Bruchstücke aber wesentlich eher erreicht war.

Aus den AFM-Untersuchungen wurden, aufgrund der fehlenden Vergleichbarkeit der DMT-Moduln mit den E -Moduln, keine quantitativen Erkenntnisse über die Härte der Materialien gewonnen. Allerdings zeigte sich bei allen drei Proben eine gewisse Strukturierung im Höhen- und DMT-Modulkanal, die im Fall der Polymere PR-02 und PR-03 vermutlich durch die Vernetzung bzw. Agglomeration bedingt ist, so dass harte Bereiche aufgrund von begrenzt beweglichem Polymer durch Vorliegen von intermolekularen physikalischen Wechselwirkungen auftraten und weiche Bereiche in nicht wechselwirkenden Domänen vorlagen. Im Fall der Probe KRK-03 konnte nicht mit Sicherheit geklärt werden, weshalb verschiedene Härtebereiche vorlagen, möglicherweise jedoch aufgrund einer Mikrophasenseparation.

Tab. 6.7: Vergleich der chemischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften der bioinspirierten Polymere PR-02, PR-03 KRK-03 mit dem von *Guan et al.* hergestellten biomimetischen modularen Polymer.^[153]

	Poly-Ringpolymere		<i>Kette-Ring-Kette</i> -Polymer KRK-03	Multidomänen-Polymer ^[153]
	PR-02	PR-03		
Struktur				
$\bar{A}_{n,\text{Ringe}}$	1,75	2,78	n.a. ^a	$\approx 14^b$
$\bar{A}_{w,\text{Ringe}}$	8,83	8,87	n.a. ^a	n.b.
$\bar{M}_n / \text{g mol}^{-1}$	17 620 ^c	17 220 ^{c,d}	13 330 ^e	18 030 ^f
\bar{D}	10,4	4,41	1,42	1,67
$T_g / ^\circ\text{C}$	10	10	16	— ^g
H-Brücken-Vernetzung	nein (evtl. Agglomerate)	ja	nein	partiell n. Zug
E -Modul / MPa	$5,7 \pm 1,0$	$13,3 \pm 0,9$	$8,1 \pm 4,7$	200
$\epsilon_B / \%$	$(4,6 \pm 2,1) \cdot 10^2$	$(3,2 \pm 0,6) \cdot 10^2$	458	>100
Energieaufnahme bis	$1,2 \pm 0,7$	$2,3 \pm 0,6$	1,07	>4,2
Bruch / kJ dm^{-3}				
Regenerationsfähigkeit	eingeschränkt	ja	nein	ja
Selbstheilungsfähigkeit	n.b.	eingeschränkt	n.b.	n.b.

^aHier nicht anwendbar.

^bBestimmt aus Molmasse des Monomers und mittlerer Molmasse des Polymers nach Polystyrol-Kalibrierung.

^cDie Kalibrierung wurde mit angepassten Mark-Houwink Koeffizienten vorgenommen (siehe Abschnitt 5.2.7 auf Seite 137).

^dGemessen vor Trocknung und Vernetzung.

^ePolyMA-Kalibrierung.

^fPolystyrol-Kalibrierung.

^gKein Glasübergang im untersuchten Bereich von -50 bis 90°C .

Das in der Literatur erwähnte biomimetische Multidomänen-Polymer, das von *Guan et al.*^[153] hergestellt wurde, zeigte ähnliche Eigenschaften wie die Poly-Ringpolymere (rechte Spalte in Tab. 6.7). Neben ähnlichem Hystereseverhalten kann durch Erwärmen eine vollständige Formregenerierung des Materials erreicht werden. Sein E -Modul liegt allerdings deutlich höher, als die der in der vorliegenden Arbeit hergestellten Polymere. Auch der Energieeintrag liegt mit $4,2 \text{ kJ dm}^{-3}$ bis zu einer Dehnung von 70% deutlich über dem der Probe PR-03, die die besten Materialeigenschaften der drei Proben in Bezug auf Steifigkeit, Zähigkeit und Regenerationsfähigkeit zeigt. Allerdings ist zu beachten, dass Material PR-03 aufgrund seiner Vernetzung beim Trocknen nicht homogen in Form gegossen werden konnte. Wäre dies der Fall, so wären nochmals deutlich höhere Zugdehnungen und vermutlich auch eine deutlich erhöhte Zugspannung zu erwarten, so dass seine Zähigkeit ebenfalls anstiege. Verglichen mit dem von *Guan et al.*^[153] hergestellten biomimetischen Polymer, das aus ringförmigen Monomeren besteht, die eine Vielzahl an Synthesestufen benötigen und in ihrer Größe und ihrem Aufbau festgelegt sind, lassen sich die mechanischen Eigenschaften der Poly-Ringpolymere wie Steifigkeit oder Elastizität aufgrund der physikalischen Vernetzung aber deutlich einfacher anhand des Mischungsverhältnisses der verwendeten Thiiranmonomere einstellen. Auch die Ringgröße lässt sich vergleichsweise einfach durch Wahl der Einwaageverhältnisse von Monomer zu Initiator und die Wahl des Ringverschmelzungsgrades durch die Polymerisationsbedingungen einstellen. Abschließend ist festzustellen, dass mit der angewendeten Methode Poly-Ringpolymere auf vergleichsweise einfache Art in einem modular aufgebauten Verfahren gewonnen werden konnten. Aufgrund ihrer Struktur zeigen diese Materialeigenschaften, die zwar bezüglich der Steifigkeit und Zähigkeit noch verbesserungsfähig sind, aber grundsätzlich denen biologischer Multidomänen-Polymere ähneln.

7 Schlussbemerkungen und Ausblick

In dieser Arbeit wurden erfolgreich bioinspirierte Polymere, bestehend aus $(ABC)_n$ -Multiblockcopolymeren synthetisiert, umfassend charakterisiert und im Hinblick auf ihre mechanischen Eigenschaften im Zugversuch untersucht. Zudem wurde die Ringexpansionspolymerisation von Thiiranmonomeren mit zyklischen Thiourethaninitiatoren, die als Ausgangsverbindungen zur Synthese dieser Poly-Ringpolymere dienten, umfangreich untersucht, wobei der Schwerpunkt auf der auftretenden Ringverschmelzungsreaktion lag.

Es konnten signifikante Unterschiede im Polymerisationsverhalten verschiedener Monomere gezeigt werden, wobei vor allem die Abgrenzung des Monomers PMT von den anderen untersuchten Monomeren MT, TBMT und MPMT im Hinblick auf die höhere Polymerisationsgeschwindigkeit und die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Ringverschmelzungsreaktion des *Ring*-PolyPMT-Polymers auffiel. Unter geeigneten Bedingungen konnten Ringverschmelzungsgrade von vier oder höher erreicht werden. Zudem konnten die relativen molaren Konzentrationen der verschiedenen Ringpolymerspezies mittels einer Multi-Gauß-Anpassung der Molmassenverteilungen verfolgt werden. Anhand dessen konnte gezeigt werden, dass die Ringverschmelzung einer bimolekularen Reaktionskinetik unterliegt und dass sich die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Verschmelzung der Einerringe in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration im Bereich von 15 bis 52 Gew.-% Polymer um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Aufgrund dessen konnte ein Mechanismus für das Polymerisationssystem postuliert werden, der von einem starken Einfluss von Diffusionseffekten mit steigendem Umsatz durch Änderung der Ringgröße und der Polymerkonzentration ausgeht. Dazu kommt ein Entropieeffekt durch steigende Reaktionstemperatur. Hier könnten weitere Untersuchungen des Polymerisationssystems zur vollständigen Mechanismusaufklärung beitragen. Simulationen des Systems mit Hilfe des Programmes PREDICI könnten ergänzend erarbeitet und verwendet werden, da es sich um ein sehr komplexes System handelt, das mit steigender Anzahl an Ringspezies eine Vielzahl an voneinander abhängigen Gleichgewichtsreaktionen aus Verschmelzung und Teilung beinhaltet. Dies konnte in der vorliegenden Arbeit aufgrund der geringen Anzahl an gemessenen Molmassenverteilungen pro Polymerisationsreihe, aus denen die Daten gewonnen wurden, nicht sinnvoll durchgeführt werden.

Neben der Ringverschmelzung könnte auch die Monomerinsertion näher untersucht werden, um auch dort die zugrundeliegende Kinetik zu ermitteln. Dazu könnten IR- oder NMR-basierte Methoden verwendet werden, um die Monomerkonzentration direkt zu verfolgen. Des Weiteren könnte der bereits von *Nishikubo et al.* postulierte Mechanismus^[55] der Insertion und Verschmelzung mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen und Isotopenmarkierungsversuchen auf seine Gültigkeit überprüft werden.

Generell erscheint die weitere Untersuchung dieses Systems äußerst wünschenswert, da es sich um eine sehr vielseitige, lebende und experimentell vergleichbar unaufwändige Polymerisationstechnik zur Synthese ringförmiger Polymere handelt, die trotz der Fülle an kontrollierten oder lebenden Polymerisationssystemen heutzutage synthetisch nicht ohne Weiteres zugänglich sind. Aufgrund ihrer geschlossenen Topologie ohne Endgruppen unterscheiden sie sich deutlich gegenüber linearen Polymertopologien und sind deshalb auf vielerlei Gebieten der Polymerforschung von Interesse.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden auf Grundlage dieser Polymerisationstechnik zyklische Präpolymere für die Synthese bioinspirierter Verbindungen hergestellt, nachdem erfolgreich Blockcopolymerisationen verschiedener Monomere und Zusammensetzungen mit Hilfe der Ringexpansionspolymerisation durchgeführt worden sind, die durch Ausnutzung der Ringverschmelzung zyklische Multiblockcopolymere mit bis zu acht Blöcken hervorbrachten. Durch Verwendung des Monomers ETBAA in diesen Multiblockcopolymeren, das in der Lage ist, selbstkomplementäre Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, und eines Initiators mit Alkylgruppe als Verknüpfungspunkt, konnten zyklische Präpolymere mit der Fähigkeit zur Ausbildung intra- und intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen synthetisiert werden. Diese wurden anschließend erfolgreich sowohl mit monofunktionellen linearen Butyl- und Methylacrylat-Polymeren zum Erhalt einer *Kette-Ring-Kette*-Topologie, als auch mit einem niedermolekularen bifunktionellen Verknüpfungsgang zur Synthese von Poly-Ringpolymeren mit bis zu nachweislich 19 Wasserstoffbrückenbindungs-tragenden Ringen verknüpft. Im Hinblick auf die über 300 sich wiederholenden Struktureinheiten, die im biologischen Vorbild Titin^[141,142] vorkommen, könnte hier in weiteren Arbeiten noch eine deutliche Erhöhung der Anzahl zyklischer Einheiten pro Makromolekül erreicht werden.

Die bioinspirierten Polymere und einige Ringpolymere wurden zudem im Zugversuch auf ihre Materialeigenschaften untersucht. Die mechanischen Untersuchungen der Ringpolymere zeigten, dass die Probekörper eine große Bruchdehnung von 500 bis 1200 % der Ausgangslänge besaßen. Bei niedrigen Zuggeschwindigkeiten ließ sich innerhalb der Grenzen der verwendeten Zugdehnungsmaschine sogar überhaupt kein Bruch herbeiführen. Ein Vergleich mit linearen Polymeren ähnlicher Zusammensetzung zeigte eine große Auswirkung der Topologie auf die Materialeigenschaften. So waren hier die mittleren Werte der Bruchdehnung, der Steifigkeit und der Zähigkeit des Materials, aufgrund der größeren Streckbarkeit und der höheren Wechselwirkung der linearen Makromoleküle untereinander, deutlich größer. Der Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen führte dagegen bei Ringpolymeren zu einer Wechselwirkung beim Strecken und zu einer allmählich zunehmenden Steifigkeit und Zähigkeit bei mehrfacher Wiederholung des Zugversuchs.

Die Poly-Ringpolymere hingegen zeigten eine geringere Bruchdehnung, Steifigkeit und Zähigkeit als einzelne Ringpolymere, ihr elastisches Verhalten war jedoch deutlich ausgeprägter. Eines der Polymere liegt aufgrund der intermolekular ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen reversibel vernetzt vor und besitzt dadurch die Fähigkeit zur Formregenerierung und sogar zu einer teilweisen Selbstheilung nach dem Bruch. Hier besteht großes Potential durch weitere Modifizierung des Materials verbesserte Materialeigenschaften zu erhalten

und diese mit den vorhandenen Selbstheilungs- und Formgedächtniseigenschaften zu kombinieren. So könnte durch Änderung der Monomerverhältnisse eine höhere Steifigkeit, oder durch die bereits erwähnte Erhöhung der Anzahl der Ringstrukturen pro Makromolekül, eine größere Zugdehnung und somit eine größere Energieaufnahme und damit Zähigkeit des Materials erzielt werden.

Abschließend lässt sich feststellen, dass Materialien mit komplexer Struktur und besonderen Materialeigenschaften wie einem Formgedächtnis und der Fähigkeit zur Selbstheilung synthetisiert werden konnten. Die Fähigkeit dieser Polymere die Eigenschaften biologischer Polymere zumindest teilweise nachzuahmen, ist vorhanden. Das Potential zur Verbesserung der Materialeigenschaften dieser oder ähnlicher Polymere ist aber noch beträchtlich.

8 Experimenteller Teil

8.1 Verwendete Chemikalien und Materialien

8.1.1 Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet. In Tabelle 8.1 findet sich eine detaillierte Auflistung aller verwendeten, kommerziell erworbenen Chemikalien. Im Folgenden finden sich zudem alle Chemikalien, die vor ihrer Verwendung aufgereinigt oder behandelt wurden.

Kommerziell erworbene Chemikalien

Tab. 8.1: Auflistung aller verwendeten Chemikalien ohne weitere Aufreinigung.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit	Sonstige Anmerkungen
Chemikalien für die Synthese			
L-Glutathion, reduziert	SIGMA-ALDRICH	98 %	bei 4 °C aufbewahrt
(±)-Glycidyl-2-methylphenylether	SIGMA-ALDRICH	90 %	technisch
(±)-1,2-Epoxy-3-phenoxypropan	SIGMA-ALDRICH	99 %	
Kaliumthiocyanat	SIGMA-ALDRICH	99 %	
Ammoniumthiocyanat	SIGMA-ALDRICH	97,5 %	
Natriumhydrid	SIGMA-ALDRICH	60 %	in Mineralöl suspendiert
Natriumnitrit	ROTH	99 %	
Propargylbromid	SIGMA-ALDRICH	80 %	in Toluol, bei 4 °C aufbewahrt
Propargylalkohol	FLUKA		bei 4 °C aufbewahrt
Thionylchlorid	FLUKA	99 %	
(±)-tert-Butylglycidylether	SIGMA-ALDRICH	90 %	technisch
Glycinethylester-Hydrochlorid	SIGMA-ALDRICH	99 %	
4-Hydroxybenzoesäure	SIGMA-ALDRICH	99 %	

Tab. 8.1: Auflistung aller verwendeten Chemikalien ohne weitere Aufreinigung; Fortsetzung.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit	Sonstige Anmerkungen
(±)-Epichlorohydrin	FLUKA	99 %	
<i>n</i> -Butyllithium	SIGMA-ALDRICH	—	1,6 M in Hexan
Kupfer(I)iodid	ACROS	98 %	
Kupfer(I)bromid	SIGMA-ALDRICH	>99,999 %	
<i>N,N,N',N'',N'''</i> - Pentamethyldiethylen- triamin (PMDETA)	SIGMA-ALDRICH	99 %	
Ethylendiamintetraacetat (EDTA)	GRÜSSING	—	25 %ig in Wasser
Natrium-L-ascorbat	SIGMA-ALDRICH	k.A.	
1,8-Diazabicyclo[5,4,0]- undec-7-en (DBU)	FLUKA	99 %	
<i>N</i> -Ethyl-diisopropylamin (DIPEA)	FLUKA	98 %	
Diethylazodicarboxylat	ABCR	40 %	in Toluol, bei 4 °C aufbewahrt
1-Hydroxybenzo- triazolhydrat (HOBT)	SIGMA-ALDRICH	97 %	
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl- O-(1 <i>H</i> -benzotriazol-1-yl)- uroniumhexafluoro- phosphat (HBTU)	ABCR	98 %	bei 4 °C aufbewahrt
1,1'-Carbonyldiimidazol	SIGMA-ALDRICH	reagent grade	
Methyl-4-Hydroxybenzoat	SIGMA-ALDRICH	99 %	
3-Brom-1- trimethylsilylpropin	SIGMA-ALDRICH	98 %	bei 4 °C aufbewahrt
3-Chlor-1-Propanol	SIGMA-ALDRICH	98 %	bei 4 °C aufbewahrt
Triethylamin	FLUKA	99,5 %	
<i>N,N'</i> -Dicyclohexyl- carbodiimid (DCC)	SIGMA-ALDRICH	99 %	
Dimethylaminopyridin (DMAP)	SIGMA-ALDRICH	99 %	

Tab. 8.1: Auflistung aller verwendeten Chemikalien ohne weitere Aufreinigung; Fortsetzung.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit	Sonstige Anmerkungen
<i>N</i> -(3-Dimethylamino-propyl)- <i>N'</i> -ethylcarbodiimid-Hydrochlorid (EDC)	bereitgestellt vom Institut f. Org. und Biomol. Chemie Göttingen	99 %	bei -20 °C aufbewahrt
2-(Dodecylthiocarbonylthio)-2-methylpropionsäure	SIGMA-ALDRICH	98 %	bei 4 °C aufbewahrt
Maleinsäureanhydrid	FLUKA	≥ 99 %	
Decandisäure	SIGMA-ALDRICH	99 %	
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	SIGMA-ALDRICH		
Salzsäure, konz.	SIGMA-ALDRICH	—	37 %ig in Wasser
Natriumhydroxid	VWR	99 %	
Kaliumcarbonat	SIGMA-ALDRICH	> 99 %	entwässert
Chemikalien für die Polymerisation			
Methylthiiran	ACROS	96 %	bei 4 °C aufbewahrt
2,4-Thiazolidindion	SIGMA-ALDRICH	99 %	
Styrol	SIGMA-ALDRICH	99 %	10 ppm Monomethyl-etherhydrochinon als Inhibitor
<i>n</i> -Butylacrylat (BA)	SIGMA-ALDRICH	99 %	10 ppm Monomethyl-etherhydrochinon als Inhibitor
Methylacrylat (MA)	SIGMA-ALDRICH	99 %	10 ppm Monomethyl-etherhydrochinon als Inhibitor
2,2'-Azo-bis(isobutyronitril) (AIBN)	AKZONOBEL	98 %	bei 4 °C aufbewahrt
Lösungsmittel für Synthese und Polymerisation			
<i>N</i> -Methylpyrrolidon (NMP)	ACROS	99,5 %	über Molsieb, unter Argon
<i>N</i> -Ethylpyrrolidon (NEP)	SIGMA-ALDRICH	98 %	
Tetrahydrofuran (THF)	SIGMA-ALDRICH	98 %	50 ppm BHT als Inhibitor

Tab. 8.1: Auflistung aller verwendeten Chemikalien ohne weitere Aufreinigung; Fortsetzung.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit	Sonstige Anmerkungen
Toluol	FISHER SCIENTIFIC	99,99 %	
Propylenglycolmonomethyl- etheracetat (PGMEA)	SIGMA-ALDRICH	99,5 %	
Dichlormethan	ACROS	99,8 %	über Molsieb, unter Argon
Chloroform	ROTH	99 %	p.a.
Dimethylformamid	ACROS	99,8 %	über Molsieb, unter Argon
Diethylether	FISHER SCIENTIFIC	99,8 %	stabilisiert
Dimethylsulfoxid (DMSO)	ACROS	99,8 %	über Molsieb, unter Argon
Dimethylacetamid (DMAc)	ACROS	99,8 %	über Molsieb, unter Argon
Lösungsmittel für Aufarbeitung und Säulenchromatographie			
Aceton		technisch	Kanister
Tetrahydrofuran		technisch	Kanister
Methanol		technisch	Kanister
Ethanol	institutsinterne	technisch	Kanister
Dichlormethan	Bereitstellung	technisch	Kanister
Essigester		technisch	Kanister
Hexan		technisch	Kanister
Diethylether		technisch	Kanister
Chemikalien für die Säulenchromatographie			
Kieselgel	SIGMA-ALDRICH	technisch	70–230 mesh, 60 Å Porengröße
Aluminiumoxid	SIGMA-ALDRICH	technisch	neutral, aktiviert, 58 Å Porengröße
Sonstige Chemikalien			
Natriumcarbonat	ROTH	99,5 %	entwässert
Natriumchlorid	ROTH	99,5 %	
Natriumsulfat	ROTH	k.A.	entwässert
Magnesiumsulfat	GRÜSSING	99 %	entwässert

Speziell behandelte oder aufgereinigte Chemikalien*Chemikalien für die Ringexpansionspolymerisation*

Alle Monomere für die Ringexpansionspolymerisation wurden bei -20°C aufbewahrt, um eine thermisch initiierte Polymerisation zu vermeiden. Die Monomere PMT, TBMT, MPMT, ETCAA und ETBAA wurden synthetisiert (siehe Abschnitt 8.3.2 auf Seite 227), MT wurde kommerziell erworben. Die Initiatoren für die Ringexpansionspolymerisation 3-Ethyl-TZD, 3-Propinyl-TZD, 5-Ethyl-TZD, 5-Benzyl-TZD und PTZDA wurden synthetisiert (siehe Abschnitt 8.3.1 auf Seite 223) und anschließend bei 4°C aufbewahrt. Der kommerziell erhältliche Initiator TZD wurde bei Raumtemperatur gelagert und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Tetrabutylammoniumchlorid zur Katalyse der Ringexpansionspolymerisationen wurde aus Ethanol umkristallisiert und anschließend wasserfrei unter Argon aufbewahrt.

Chemikalien für die radikalische Polymerisation

Alle verwendeten Monomere für die radikalische Polymerisation (Styrol, *n*-Butylacrylat und Methylacrylat) wurden von Inhibitor befreit (Säulenchromatographische Reinigung über Aluminiumoxid) und im Anschluss bei -20°C aufbewahrt oder direkt verwendet. Der Initiator AIBN wurde aus Diethylether umkristallisiert und bei 4°C aufbewahrt oder direkt verwendet.

Weitere Chemikalien

Anhydridisches Tetrahydrofuran wurde über Calciumhydrid unter Argon getrocknet und anschließend destilliert. Alle weiteren wasserfreien Lösungsmittel wurden in dieser Form erworben und jeweils unter Argonatmosphäre und wasserfreien Bedingungen verwendet.

8.1.2 Verbrauchsmaterialien

In Tab. 8.2 sind alle verwendeten Verbrauchsgegenstände aufgelistet.

Tab. 8.2: Auflistung aller verwendeten Verbrauchsmaterialien

Artikel	Bezeichnung	Hersteller	Sonstige Anmerkungen
Fertigplatten für die DC	POLYGRAM SIL G/UV	MACHEREY- NAGEL	Silica
	POLYGRAM Alox N/UV	MACHEREY- NAGEL	Aluminiumoxid
zuschneidbare Platten für die DC	DC Silica F ₂₅₄	MERCK	Silica
Schnappdeckelgläser	—	bez. von institutsinterner Glaswerkstatt	10-20 mL
Filterpapier ∅ = 55-125 mm	—	SARTORIUS- STEDIM	Qualität 3 hw
	Nr. 413	VWR	Porengröße 5-13 µm
Glaspipetten	—	bez. von institutsinterner Glaswerkstatt	
Einwegspritzen	NORM-JECT	HENKE SASS WOLF	1-50 mL
Kanülen f. Spritzen	Sterican	BRAUN	
PTFE-Filter für Einwegspritzen	Rotilabo® Spritzenfilter	ROTH	Porengröße 0,45 µm
Schraubdeckelgläser für die GPC mit PTFE-Septum	ND11	NEOLAB	1,5 ml, Klarglas

8.2 Methoden

8.2.1 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Polymerproben wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) auf ihre Molmassenverteilungen untersucht. Dazu wurde zunächst eine bestimmte Menge an getrocknetem Polymer eingewogen und in THF gelöst, so dass eine Konzentration von 1 bis 5 mg mL⁻¹ vorlag. In einigen Fällen wurde zur Bestimmung des Umsatzes eine geringe Menge (50 bis 200 µL) der unveränderten Polymerisationslösung in THF (2 mL) gelöst. Die Probe wurde filtriert und anschließend per GPC analysiert. Je nach untersuchter Probe wurden sowohl das RI- als auch das UV-Signal bei zuvor festgelegter Wellenlänge aufgezeichnet.

Die GPC-Analysen wurden mit zwei Anlagen durchgeführt:

- **Anlage 1**, bestehend aus einer Waters 515 HPLC-Pumpe, einem JASCO AS-2055 Autosampler, einer Säulenkolonne und einem Detektorsystem aus einem RI- (Waters 2410) und einem UV/VIS-Detektor (Viskotek VE 3210). Die Trennung der Proben erfolgte durch eine Vorsäule (PSS SDV, 8 × 50 mm, 5 µm Partikelgröße) und drei Trennsäulen (PSS SDV, 8 × 300 mm, 5 µm Partikelgröße, 10⁵ Å, 10³ Å und 10² Å Porengröße).
- **Anlage 2**, bestehend aus einem AGILENT 1260 Infinity-System mit enthaltenem Autosampler, einer isokratischen HPLC-Pumpe, einer Vorsäule (PSS SDV, 8 × 500 mm, 5 µm Partikelgröße), drei Trennsäulen (PSS SDV, 8 × 300 mm, 5 µm Partikelgröße, 10⁶ Å, 10⁵ Å und 10³ Å Porengröße) und einem Detektorsystem mit RI- und UV-Detektor.

Beide Anlagen wurden bei 35 °C mit Tetrahydrofuran als Elutionsmittel bei einer Flussgeschwindigkeit von 1,0 mL min⁻¹ betrieben. Für die Bestimmung der Molmassenverteilungen wurde mit Hilfe eng verteilte Polystyrolstandards ($M_n = 400$ bis $3 \cdot 10^6$ g mol⁻¹) der Firma DUPONT oder PSS kalibriert. Als interner, niedermolekularer Standard diente Toluol. Zum Erhalt absoluter Molmassen wurde die universelle Kalibrierung unter Zuhilfenahme der Mark-Houwink-Koeffizienten der verschiedenen, verwendeten Polymere soweit bekannt (siehe Tab. 8.3 auf der nächsten Seite) verwendet. Im Fall einiger untersuchter zyklischer Blockcopolymere wurden neue Mark-Houwink-Koeffizienten gemäß der Zusammensetzung des Polymers bestimmt (siehe Abschnitt 4.3 und Abschnitt 5.2). Die erhaltenen Daten wurden mit dem Programm PSS WINGPC 6.20 weiterverarbeitet und ausgewertet.

Im Fall des zyklischen Polymers *Ring-PolyMT* wurden die Mark-Houwink-Koeffizienten für lineares PolyMT bei 30 °C in THF verwendet, statt neue Koeffizienten für dieses Polymer zu bestimmen. Ein Vergleich der mittels GPC ermittelten Molmassen der Einerringe¹ $M_{p1, GPC}$ und der aus ¹H-NMR-Spektren des Polymers berechneten mittleren Molmassen $\overline{M}_{n, NMR}$ (siehe Abschnitt 8.4.1 auf Seite 237), die theoretisch übereinstimmen sollten, ist

¹Für eine Erklärung zur Ringverschmelzung, siehe Abschnitt 3.4 auf Seite 52.

Tab. 8.3: Verwendete Mark-Houwink-Koeffizienten der Ringpolymere *Ring*-PolyPMT, *Ring*-PolyMT und der linearen Polymere Polybutylacrylat (PolyBA) und Polymethylacrylat (PolyMA) in THF bei 35 °C.

Polymer	$K / (\text{mL g}^{-1})$	α
<i>Ring</i> -PolyPMT	0,127	0,399
<i>Ring</i> -PolyMT ^a	0,0258	0,656
PolyBA	0,0122	0,700
PolyMA	0,0168	0,696

^aEs wurden die Mark-Houwink-Koeffizienten^[175] für lineares Polymethylthiiran in THF bei 30 °C verwendet.

in Abb. 8.1 auf der nächsten Seite abgebildet. Die per ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelten Werte liegen geringfügig höher, als die aus den GPC-Messungen erhaltenen Werte. Die Abweichung liegt jedoch unterhalb von 10 %. Da bei den mittels GPC ermittelten Molmassenverteilungen ebenfalls ein Fehler von etwa 10 % aufgrund verschiedener Effekte^[234] angenommen werden kann, wurde die Kalibrierung beibehalten und die mittleren Molmassen nicht weiter korrigiert.

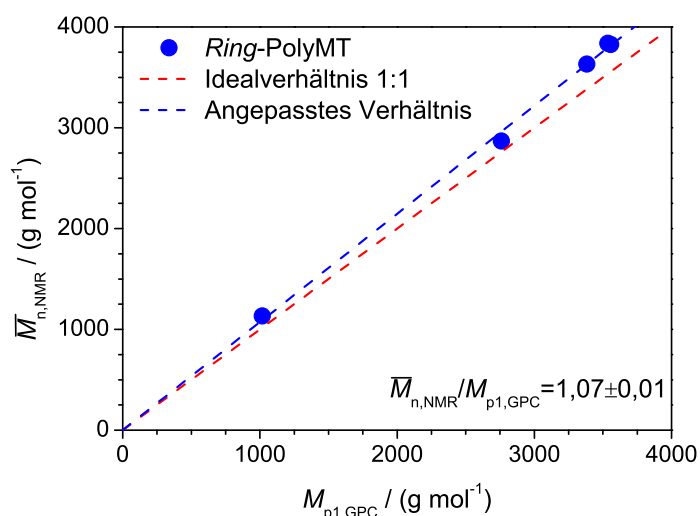


Abb. 8.1: Auftragung der mittleren Molmassen aus ¹H-NMR-Spektren $\overline{M}_{n,NMR}$ gegen die Werte der Molmassen der Einerringe aus GPC-Messungen $M_{p1,GPC}$ des Polymers *Ring*-PolyMT (RPMT) nach universeller Kalibrierung mit den in Tab. 8.3 angegebenen Mark-Houwink-Koeffizienten.

8.2.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit einem micrOTOF Massenspektrometer (Bruker Daltonics Inc.) aufgenommen. Der Messbereich lag zwischen 500 und 4000 m/z bei einer Sprühspannung von 4500 V und einer Kapillartemperatur von 200 °C. Der Inertgas-Fluss betrug

4 L h^{-1} bei einem Druck von 0,4 bar. Die Proben wurden in einem Gemisch aus THF und Methanol oder THF und Wasser unter Zusatz von Ammonium- oder Natriumacetat auf etwa 100 g L^{-1} konzentriert. Die Lösungen wurden dann mit Hilfe einer Spritzenpumpe (KD Scientific) injiziert. Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wurden jeweils 60 Spektren kombiniert.

8.2.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Kalorimetrische Messungen wurden an einem METTLER TOLEDO 820 DS Kalorimeter durchgeführt, welches mit einem Kryostaten (LAUDA Kryomat RUK 90) verbunden war, oder an einer DSC-60 von SHIMADZU mit einem LN₂ gekühlten Kryostaten. Zunächst wurde die Messzelle auf eine Anfangstemperatur von -10 bis -40 °C (-100 °C) gebracht, wobei mit Stickstoff bei einem konstanten Strom von $4,5\text{ ml min}^{-1}$ (80 ml min^{-1}) durchspült wurde um eine Kondensation von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Die Polymerproben wurden in Metalltiegeln ($V \approx 20\text{ }\mu\text{L}$) mit bekanntem Gewicht eingewogen (Probengewicht ca. 5 bis 10 mg) und anschließend mit einem zuvor gewogenen Metalldeckel verschlossen. Zusätzlich zu den Probentiegeln wurde ein leerer Referenztiegel eingewogen und ebenfalls verschlossen. Die Probendeckel wurden mit einer dünnen Nadel perforiert, um einen Gasaustausch mit der Umgebung zu gewährleisten. Dann wurden die jeweilige Probe und der Referenztiegel in das Gerät eingesetzt und bei einer Heizrate von 10 °C min^{-1} der Wärmefluss gemessen. Dabei wurde die Temperatur bis auf 150 bis 200 °C erhöht. Die Probe wurde mit der gleichen Rate auf die Starttemperatur abgekühlt und anschließend erneut im gewählten Temperaturbereich erhitzt. Die Datenauswertung erfolgte mit dem Programm STARe 9.01.

8.2.4 Kernmagnetresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektren wurden an einem VARIAN Mercury 200 bzw. 300 und an einem VARIAN Unity 300 aufgenommen. Als Lösungsmittel wurden CDCl_3 und $\text{DMSO-}d^6$ bei einer Probeneinwaage von ca. 10 mg verwendet. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die Datenaufnahmezeit lag im Bereich von Minuten für $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und Stunden für $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren. Eine Signalreferenzierung erfolgte auf das Signal des verwendeten Lösungsmittels CDCl_3 (7,26 ppm) oder $\text{DMSO-}d^6$ (2,50 ppm). Die Spezifizierung der Aufspaltung der Signale erfolgte nach br (verbreitertes Singulett), s (singulett), d (doublett), t (triplett), q (quartett), quint (quintett) und m (multiplett).

Bei den Messungen der Polymerproben wurde ein Delay von 15 s zwischen den einzelnen Messungen gewählt, da die angeregten Kernspins der Protonen in den höhermolekularen Makromolekülen aufgrund der höheren Viskosität eine längere Relaxationszeit als in niedermolekularen Verbindungen haben.

8.2.5 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden an einem CARY-5-UV/Vis/NIR-Spektrometer aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde THF (p.a.) verwendet. Es wurde zunächst eine Lösung der Substanz mit einer bestimmten Konzentration im Bereich von 10^{-2} bis 10^{-3} mol L⁻¹ hergestellt. Anschließend wurde die Lösung in eine Küvette aus Quarzglas (Schichtdicke $d = 0,5$ und 10 mm) gefüllt und in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm gemessen. Dabei wurde die Absorbanz der Probe bestimmt. Aus der Absorbanz A der Probe konnte mit Hilfe der bekannten Substanzkonzentration c_{Substanz} und Tiefe der Küvette $d_{\text{Küvette}}$ nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz

$$\epsilon = \frac{A}{c_{\text{Substanz}} \cdot d_{\text{Küvette}}} \quad (8.1)$$

der molare Absorptionskoeffizient ϵ berechnet werden.

8.2.6 Polymerabtrennung mittels Zentrifugieren

Zur Zentrifugierung gefällter Polymerproben wurde entweder eine SIGMA 2-16PK oder SIGMA 2-16KC Zentrifuge mit temperierbarer Probenkammer verwendet. Beide Geräte wurden mit einem 12139H-Rotor für sechs Probenröhrchen ausgestattet. Es wurden OAK RIDGE Zentrifugenröhrchen mit Rundboden (30 mL) aus PTFE verwendet. Die Zentrifugierung wurde unter einmaliger Wiederholung bei $15\,200$ U min⁻¹ und 0 °C für jeweils mindestens eine Stunde durchgeführt.

8.2.7 Ultraschallbehandlung

Ausgewählte Polymerproben wurden zur Spaltung bestehender Wasserstoffbrückenbindungen im Ultraschallbad (ELMA S-30 H Elmasonic) behandelt. Dafür wurde eine verdünnte Lösung des Polymers in THF (1 bis 5 g L⁻¹) mit 2 Äq. ETBAA-Monomer oder wenigen Tropfen Wasser, je nach Probenmenge im Schnappdeckelglas oder Rundkolben angesetzt und anschließend mehrere Stunden bei 45 °C im wassergefüllten Ultraschallbad belassen.

8.2.8 Thermogravimetrie

Thermogravimetrische Messungen wurden an einer NETZSCH TG 209F3 Thermowaage vorgenommen. Dazu wurde der Messtiegel aus Aluminiumoxid auf 1000 °C geheizt um eventuelle Verunreinigungen zu entfernen und nach Abkühlen auf RT direkt mit 10 bis 15 mg der Probensubstanz befüllt. Anschließend wurde die Probe im Stickstoffstrom (20 mL min⁻¹) bei einer Heizrate von 10 K min⁻¹ von 25 °C auf 1000 °C erhitzt. Der relative Masseverlust wurde mit Hilfe der Analysesoftware PROTEUS 6.1 erfasst.

8.2.9 Untersuchungen mittels *atomic force microscopy* (AFM)

AFM-Untersuchungen wurden an einem BRUKER Multimode 8 Atomkraftmikroskop mit Temperaturregelung unter Schutzgasatmosphäre in einer Glovebox vorgenommen. Die Datenaufnahme erfolgte mit dem Programm NanoScope 8.15, die Auswertung mit dem entsprechenden Analyseprogramm NanoScope Analysis 1.40. Es wurden je nach Messmethode unterschiedliche Cantilever der Firma VEECO zur Oberflächenabtastung benutzt:

- Für Abbildungen der Oberfläche wurden SCANASYSTAIR-Cantilever mit einer Federkonstante von etwa $0,4 \text{ N m}^{-1}$ verwendet.
- Für mechanische Messungen wurden entweder obige SCANASYSTAIR- oder RTESPA-Cantilever mit einer Federkonstante von etwa $3,0 \text{ N m}^{-1}$ benutzt.

Probenvorbereitung

Es wurden verschiedene Homo- und Blockcopolymere auf ihre strukturellen und mechanischen Eigenschaften mit Hilfe der AFM untersucht. Dazu wurden Maßlösungen der verschiedenen Polymere angesetzt. Die Konzentrationen lagen im Bereich von 5 bis 50 mg L^{-1} in Chloroform, THF oder Toluol für die Visualisierung von Einzelpolymeren und 2 bis 20 g L^{-1} in Toluol oder PGMEA für die Herstellung von Filmen zur Messung mechanischer Eigenschaften. Die zu untersuchenden Proben wurden anschließend mittels *Spin-Coating* auf einem LAURELL WS-650-23NPP Spincoater hergestellt. Dazu wurden ca. $50 \mu\text{L}$ der Substanzlösung auf ein frisch gespaltenes Glimmerplättchen oder auf ein Glasplättchen bei jeweils etwa 1000 U min^{-1} aufgetragen. Die Glasplättchen wurden zuvor in einem ZEPTO-Plasmareinigungs-Ofen der Firma DIENER ELECTRONIC bei 100 W für 15 min unter vermindertem Druck gereinigt. In Einzelfällen wurde die Oberfläche von Probekörpern nach einem Zugversuch an der Bruchstelle ohne weitere Behandlung untersucht.

Messung mechanischer Eigenschaften

Mit Hilfe der AFM im *PeakForce-QNM-Modus* konnten spezielle mechanische Eigenschaften von Filmoberflächen wie DMT-Modul^[133], Verformung, Adhäsion und Energiedissipation gemessen werden. Dazu wurde über jedem Bildpunkt eine komplette Kraft-Abstandskurve aufgenommen, aus der die mechanischen Eigenschaften gewonnen werden konnten. Details hierzu siehe Kap. 2.6.1.

Kalibrierung^[122,235]

Für die Messungen wurde zunächst eine Kalibrierung des Cantilevers an einer Standardprobe mit bekanntem DMT-Modul durchgeführt. Dazu wurde ein PS-LDPE Polymerblend der Firma VEECO verwendet, da hier zwei Materialien mit deutlich verschiedener Härte und somit verschiedenen DMT-Moduln vorlagen.

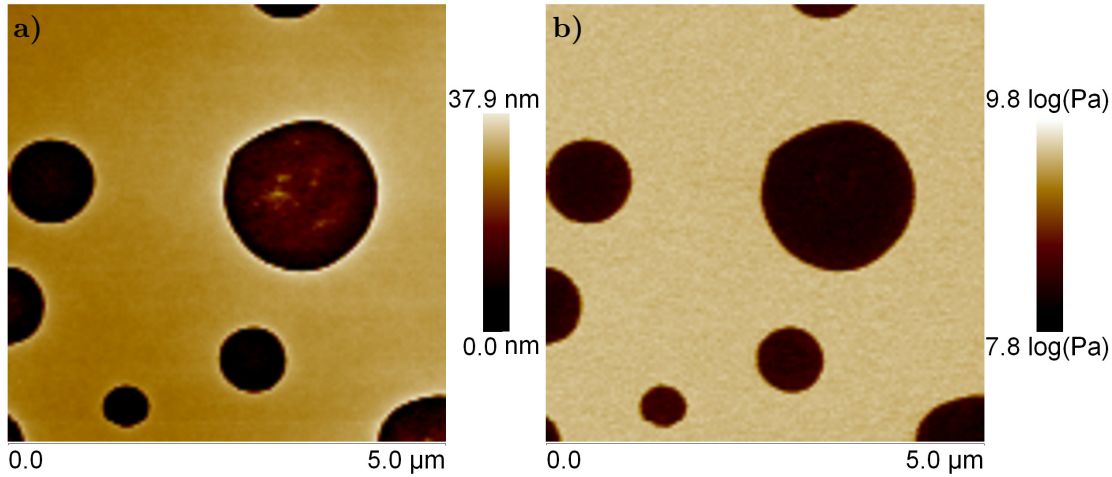


Abb. 8.2: a) Höhenprofil und b) Profil des logarithmierten DMT-Moduls des PS-LDPE-Standards. Auflösung jew. 128×128 Pixel.

Zunächst war es notwendig die *Deflection Sensitivity* des Cantilevers zu berechnen, also der Zusammenhang zwischen Krafteinwirkung durch die Probe auf den Cantilever und der dazugehörigen Spannungsänderung, welche direkt gemessen wird. Ein grober Wert konnte mit dem Programm NANOSCOPE ermittelt werden, dieser ist jedoch prinzipiell etwas zu hoch. Ein genauerer Wert lässt sich durch Einstellen des exakten Modulverhältnisses beider Polymere bestimmen. Dazu wurde die Differenz der logarithmierten DMT-Moduln von PS (1960 GPa, $\log(E_{\text{DMT}} / \text{Pa}) = 9,29$) und LDPE (84,2 GPa, $\log E_{\text{DMT}} / \text{Pa} = 7,93$) zu $\Delta \log DMT = 1,36$ ermittelt. Nun wurde die *Deflection Sensitivity* manuell variiert und jeweils ein Bild der Probe in der Auflösung 128×128 Pixel aufgenommen (siehe Abb. 8.2), aus dem die Differenz mit Hilfe von NANOSCOPE ANALYSIS ermittelt werden konnte (siehe Abb. 8.3). Es wurde solange variiert, bis sie im Bereich $1,36 \pm 0,02$ lag.

Anschließend konnte die exakte Federkonstante $k_{\text{Cantilever}}$ im *thermal tune*-Modus ermittelt werden. Dazu wurde die Spitze von der Oberfläche zurückgefahren und aus der Frequenz des freischwingenden Cantilevers und der Umgebungstemperatur wurde $k_{\text{Cantilever}}$ berechnet. Aus den nun erhaltenen Daten konnte der Spitzenradius R berechnet werden. Es gilt der Zusammenhang

$$E_{\text{rel}} \propto \frac{k_{\text{Cantilever}}^*}{\sqrt{R^*}}, \quad (8.2)$$

wobei alle Variablen mit einem Sternchen während der Messung willkürlich gewählt wurden und E_{rel} der hiermit erhaltene, relative reduzierte E -Modul ist. Damit gilt für den tatsächlichen reduzierten E -Modul E_r , derselbe Zusammenhang in Form von

$$E_r \propto \frac{k_{\text{Cantilever}}}{\sqrt{R}} \quad (8.3)$$

und somit

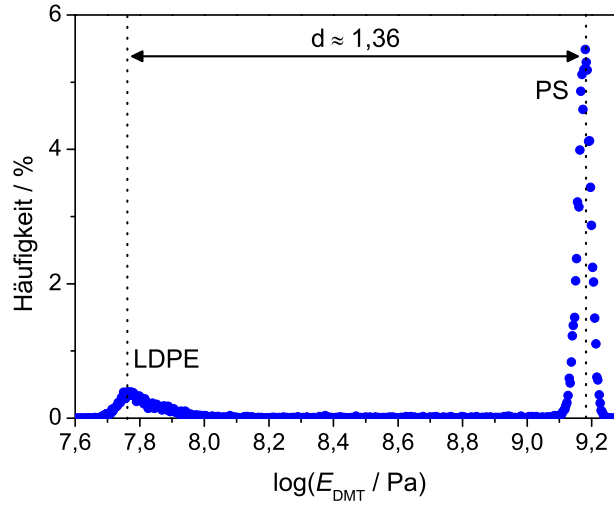


Abb. 8.3: Verteilungskurve des logarithmierten DMT-Moduls des PS-LDPE-Standards.

$$\left(\frac{E_{\text{rel}}}{E_r}\right)^2 = \left(\frac{k_{\text{Cantilever}}^*}{k_{\text{Cantilever}}}\right)^2 \cdot \frac{R}{R^*}. \quad (8.4)$$

Für den tatsächlichen Spitzenradius gilt also:

$$R = R^* \left(\frac{E_{\text{rel}}}{E_r}\right)^2 \cdot \left(\frac{k_{\text{Cantilever}}}{k_{\text{Cantilever}}^*}\right)^2. \quad (8.5)$$

Umgeformt ergibt sich der reduzierte E -Modul zu

$$E_r = E_{\text{rel}} \cdot \frac{k_{\text{Cantilever}}}{k_{\text{Cantilever}}^*} \cdot \sqrt{\frac{R^*}{R}}. \quad (8.6)$$

Mit Hilfe des Zusammenhangs

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_S^2}{E_S} + \frac{1 - \nu_{\text{Tip}}^2}{E_{\text{Tip}}} \quad (8.7)$$

lässt sich durch Einsetzen der bekannten DMT-Moduln E_{DMT} von PS und LDPE R berechnen (es gilt $E_S \approx E_{\text{DMT}}$). Mit den aus der Kalibrierung gewonnenen Werten R und $k_{\text{Cantilever}}$ lassen sich nun die tatsächlichen E -Moduln der Proben E_S nach dem DMT-Modell bestimmen. Da aber die Werte für die Poissonzahlen der untersuchten Proben ν_S und der Cantileverspitze ν_{Tip} , ebenso wie der E -Modul der Spitze E_{Tip} unbekannt waren, wurden die DMT-Moduln mit dem voreingestellten Standardwert des Programms für die Poissonzahl von 0,3 und unter Annahme einer unendlich harten Spitze (der zweite Term geht gegen Null) bestimmt. Somit gilt der Zusammenhang

$$E_S^* = 0,91 \cdot E_r \quad (8.8)$$

für den auf diese Weise bestimmte DMT-Modul E_S^* .

Ausgesuchte Proben (siehe Abschnitt 3.10 auf Seite 89 und Abschnitt 6.2.2 auf Seite 176) wurden an verschiedenen Oberflächenpositionen in den Auflösungen 256×256 und 512×512 untersucht. Mit Hilfe des Programms NanoScope Analysis wurden die gesammelten Daten ausgewertet.

8.2.10 Mechanische Untersuchungen

Probenvorbereitung

Die Zugproben wurden aus PTFE-Formen nach ISO-37^[215], Typ 1 (große Form) oder ISO-527-2^[216], Typ 1BA (kleine Form) im *Drop-Casting*-Verfahren erhalten (Bilder dazu, siehe Abb. 6.1 auf Seite 168). Dazu wurde das aufgearbeitete Polymermaterial (jeweils 1,2–1,8 g für die großen Formen und 0,60–0,75 g für die kleinen Formen) in Toluol oder PGMEA im Massenverhältnis Lösungsmittel-zu-Polymer von 1:1 bis 2:1 unter Rühren gelöst und anschließend in die Formen gegeben. Diese wurden im Vakuumtrockenschrank bei 80 °C und einem verminderten Druck von 250 bis 400 mbar für 1 h vorgetrocknet und anschließend im Feinvakuum für mindestens eine weitere Stunde, nachdem keine Blasenbildung mehr auftrat, weitergetrocknet. Es wurde schrittweise neues Material hinzugegeben und getrocknet, bis die Gussform vollständig mit getrocknetem Material gefüllt war. Anschließend wurde über Nacht weitergetrocknet und nach Herauslösen und Wenden der Probe wurde eine weitere Nacht im Vakuum getrocknet und gegebenenfalls nochmals gewendet. Sobald der Probekörper keine Klebrigkeit auf beiden Seiten mehr aufwies, wurde die Probe im Zugversuch verwendet.

Zugversuche

Die Zugversuche wurden mit einer Zwicki 2,5 kN Materialprüfmaschine von ZWICK & ROELL durchgeführt. Dazu wurden die zuvor, wie oben beschrieben, angefertigten Probekörper nach der Bestimmung ihres Querschnitts zwischen zwei druckluftbetriebenen Klemmen mit einem Abstand von 50 mm fixiert, so dass sie mittig und spannungsfrei positioniert waren. Die Probekörper wurden anschließend mit einer Geschwindigkeit von 20 oder 250 mm min⁻¹ gedehnt. Die Dehnung und die anliegende Zugspannung wurden mit Hilfe des Programms testXpert[®] II aufgenommen.

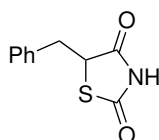
Im Fall der zyklischen Zugversuche wurde die Probe bis zu einem vorgegebenen Wert gedehnt und anschließend mit derselben Geschwindigkeit in die Ausgangsposition zurückgeführt. Nach zwei Minuten wurde ein weiterer Zyklus durchgeführt. Insgesamt wurde dies bis zu fünfmal wiederholt.

8.3 Synthesen

8.3.1 Initiatoren für die Ringexpansionspolymerisation

In 5-Position substituierte Initiatoren

5-Benzylthiazolidin-2,4-dion (5-Benzyl-TZD).

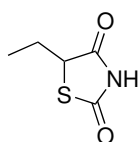


Zu 2,4-Thiazolidindion (256 mg, 2,13 mmol, 1,00 Äq.) in anhydridischem THF (25 mL) unter Argonatmosphäre bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde langsam *n*-Butyllithium (2,80 mL, 1,6 M in Hexan, 2,20 Äq.) hinzuge tropft. Anschließend wurde auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, so dass ein weißer Feststoff entstand. Nach erneutem Abkühlen auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde Benzylbromid ($265\text{ }\mu\text{L}$, 2,24 mmol, 1,05 Äq.) hinzuge tropft und weitere 20 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Erwärmen auf RT wurde die gelbliche Reaktionsmischung noch für weitere 3 h gerührt, mit 1 M Salzsäure (ca. 4 mL) versetzt und anschließend mit Diethylether ($3 \times 25\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Pentan/Essigester 7:3 Vol-%) wurden zwei Produktfraktionen ($R_{f,F1} = 0,33$, $R_{f,F2} = 0,50$) erhalten. NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Analysen ergaben, dass es sich dabei um das gesuchte, einfach substituierte Produkt in *F2* (195 mg, 0,939 mmol, 44 % Ausbeute) und ein doppelt substituiertes Nebenprodukt in *F1* (117 mg, 0,393 mmol, 18 % Ausbeute) handelte.

Zielverbindung *F2*: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d^6) $\delta = 11,96$ (br, 1 H, N-*H*), 7,49–7,10 (m, 5 H, Phenyl-*H*), 4,90 (dd, $J = 9,2$; 4,4 Hz, 1 H, S-*CH*), 3,39 (dd, $J = 14,1$; 4,3 Hz, 1 H, Phenyl- CH_aH_b), 3,12 (dd, $J = 14,1$; 9,2 Hz, 1 H, Phenyl- CH_aH_b).

Doppeltsubstituiertes Produkt *F1*: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d^6) $\delta = 7,46$ –7,08 (m, 10 H, Phenyl_a-*H*, Phenyl_b-*H*), 3,44 (d, $J = 13,6$ Hz, 2 H, Phenyl_a- CH_aH_b , Phenyl_b- CH_aH_b), 3,15 (d, $J = 13,6$ Hz, 2 H, Phenyl_a- CH_aH_b , Phenyl_b- CH_aH_b).

5-Ethylthiazolidin-2,4-dion (5-Ethyl-TZD).



Die Verbindung wurde nach der oben genannten Vorschrift aus 2,4-Thiazolidindion (500 mg, 4,27 mmol, 1,00 Äq.) synthetisiert, jedoch wurde Bromethan (488 mg, 4,48 mmol, 1,05 Äq.) als Alkylierungsreagenz verwendet. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Pentan/Essigester 7:3 Vol-%) wurden ebenfalls zwei Produktfraktionen ($R_{f,F1} = 0,70$,

$R_{f,F2} = 0,55$) erhalten. Hierbei handelte es sich ebenfalls um das gesuchte einfach substituierte Produkt (181 mg, 1,25 mmol, 29 % Ausbeute) und das doppelt substituierte Nebenprodukt (37,5 mg, 0,258 mmol, 5 % Ausbeute).

Zielverbindung *F2*: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d^6$) $\delta = 8,13$ (br, 1 H, N-H), 3,74 (m, 1 H, S-CH), 2,04 (dd, $J = 14,3$; 7,2 Hz, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{-CH}_3$), 1,86 (dd, $J = 14,3$; 7,3 Hz, 2 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{-CH}_3$), 1,04 (t, $J = 7,3$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$).

ESI-MS (Q^+): $m/z = 168,01$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); (Q^-): $m/z = 144,01$ ($[\text{M} - \text{H}]^-$).

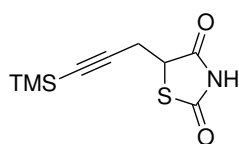
Doppeltsubstituiertes Produkt *F1*: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d^6$) $\delta = 8,13$ (br, 1 H, N-H), 2,04 (dd, $J = 14,3$; 7,2 Hz, 2 H, Ethyl_a-CH_aH_b, Ethyl_b-CH_aH_b), 1,86 (dd, $J = 14,3$; 7,3 Hz, 2 H, Ethyl_a-CH_aH_b, Ethyl_b-CH_aH_b), 1,04 (t, $J = 7,3$ Hz, 6 H, Ethyl_a-CH₃, Ethyl_b-CH₃).

ESI-MS (Q^+): $m/z = 196,04$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); (Q^-): $m/z = 172,04$ ($[\text{M} - \text{H}]^-$).

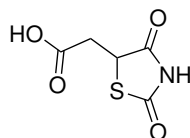
Synthese eines in 5-Position Alkin-funktionalisierten Initiators

Ansatz 1: Synthese aus 2,4-Thiazolidindion:

Syntheseversuch: 5-Trimethylsilylpropinylthiazolidin-2,4-dion (5-TMS-Propinyl-TZD).

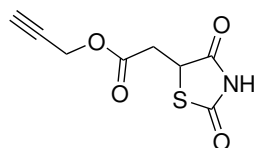


In einen 100 mL Kolben mit 2,4-Thiazolidindion (256 mg, 2,13 mmol, 1,00 Äq.) in anhydri- dischem THF (25 mL) unter Argonatmosphäre bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde langsam *n*-Butyllithium (2,80 mL, 1,6 M in Hexan, 2,20 Äq.) hinzuge tropft. Anschließend wurde auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, so dass ein weißer Feststoff entstand. Nach erneutem Abkühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde Trime- thylsilylpropargylbromid (365 μL , 2,24 mmol, 1,05 Äq.) hinzuge tropft und weitere 20 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Erwärmen auf RT wurde die gelbliche Reaktionsmi- schung noch für weitere 3 h gerührt, mit 1 M Salzsäure (ca. 4 mL) versetzt und anschließend mit Diethylether ($3 \times 25\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Nach säulenchromatographischer Rei- nigung (Kieselgel, Pentan/Essigester 7:3 Vol-%) wurde als Hauptfraktion das Edukt TZD zurückgewonnen. Ferner entstand ein unidentifiziertes Nebenprodukt in Form eines braunen Öls.

Ansatz 2: Synthese aus 2,4-Thiazolidindion-5-Essigsäure:*2,4-Thiazolidindion-5-essigsäure.*

Maleinsäureanhydrid (4,94 g, 50,3 mmol, 1,00 Äq.) und Thioharnstoff (3,84 g, 50,4 mmol, 1,00 Äq.) wurden in konz. Salzsäure (15 mL) gelöst und für 20 h refluxiert. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf RT wurde die Mischung im Eisbad gekühlt und der ausgefallene Feststoff durch Filtration abgetrennt, mit Eiswasser gewaschen und anschließend über Nacht im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde in Form weißer Kristalle (6,84 g, 39,1 mmol, 78 % Ausbeute) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d^6$) $\delta = 12,75$ (br, 1 H, COOH), 12,01 (br, 1 H, N-H), 4,66 (dd, $J = 5,1; 7,2$ Hz, 1 H, CH), 3,03 (m, 2 H, CH_2).

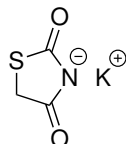
Propin-1-yl-2-(thiazolidindionyl)acetat (PTZDA).

Eine Lösung von 2,4-Thiazolidindion-5-essigsäure (3,50 g, 20,0 mmol, 1,00 Äq.) in Propargylalkohol (11,6 mL, 200 mmol, 10,0 Äq.) wurde in einem Kolben mit Rückflusskühler für 20 h bei 60 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend mit Wasser verdünnt und mit Dichlormethan extrahiert (3×50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das Rohprodukt wurde per Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol 20:1 Vol-%, $R_f = 0,40$) gereinigt und aus Ethanol/Wasser (1:1 Vol-%) umkristallisiert. Die Titelverbindung wurde als leicht bräunlicher Feststoff (2,89 g, 13,6 mmol, 68 % Ausbeute) erhalten.

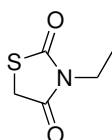
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8,44$ (br, 1 H, N-H), 4,75 (d, $J = 2,5$ Hz, 2 H, $\text{HC}\equiv\text{CH}_2\text{-O}$), 4,56 (dd, $J = 8,8; 3,8$ Hz, 1 H, S-CH), 3,28 (dd, $J = 17,8; 3,8$ Hz, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{-COOR}$), 3,07 (dd, $J = 17,8; 8,8$ Hz, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{-COOR}$), 2,52 (t, $J = 2,5$ Hz, 1 H, $\text{HC}\equiv\text{CH}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 173,55$ (NH-CO), 170,27 (O-CO), 169,03 (S-CO), 77,73 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 75,93 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 53,23 (O- CH_2), 46,40 (S-CH), 36,85 (CH_2).

ESI-MS (Q^+): $m/z = 236,0$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$), 449,0 ($[2\text{M} + \text{Na}]^+$), 471,0 ($[2\text{M} + 2\text{Na} - \text{H}]^+$).

In 3-Position substituierte Initiatoren*Kalium-2,4-thiazolidindion-3-id.*

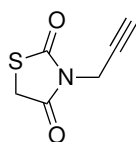
Zu einer Lösung von 2,4-Thiazolidindion (5,01 g, 42,7 mmol, 1,00 Äq.) in Ethanol (15 mL) wurde Kaliumhydroxid (2,68 g, 47,0 mmol, 1,10 Äq.) in Ethanol (15 mL) gegeben und anschließend auf 78 °C erhitzt und 1 h unter Rückfluss gerührt. Die entstandene Suspension wurde auf RT abgekühlt und per Filtration getrennt. Der Rückstand in Form eines weißen Feststoffes (5,74 g, 37,0 mmol, 87 % Ausbeute) wurde im Feinvakuum getrocknet und ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet.

3-Ethylthiazolidin-2,4-dion (3-Ethyl-TZD).

In eine Suspension von Kalium-2,4-thiazolidindion-3-id (1,92 g, 12,4 mmol, 1,00 Äq.) in DMF (9 mL) wurde Bromethan (1,35 g, 12,4 mmol, 1,00 Äq.) hinzugegeben und anschließend bei 155 °C für 4 h refluxiert. Nach Abkühlen auf RT wurde mit Wasser verdünnt und mit Dichlormethan extrahiert (4 × 25 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Das erhaltene gelbliche Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan/Essigester 2:1 Vol-%, $R_f = 0,40$) gereinigt und die Titelverbindung wurde in Form einer blassgelben Flüssigkeit (1,50 g, 10,4 mmol, 84 % Ausbeute) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 5,23$ (s, 2 H, S- CH_2), 4,94 (q, $J = 7,2$ Hz, 2 H, N- CH_2), 2,47 (t, $J = 7,2$ Hz, 3 H, CH_2 - CH_3).

EL-MS (70 eV): $m/z = 46,0$ (100, $[\text{S}-\text{CH}_2]^+$), 74,0 (35, $[\text{S}-\text{CO}-\text{NH}]^+$), 145,0 (63, $[\text{M}]^+$).

3-(Prop-2-yn-1-yl)thiazolidin-2,4-dion (3-Propinyl-TZD).

Die Verbindung wurde nach der oben genannten Vorschrift aus Kalium-2,4-thiazolidindion-3-id (3,75 g, 24,2 mmol, 1,00 Äq.) mit Propargylbromid (3,60 g, 24,2 mmol, 1,00 Äq.) als Alkylierungsreagenz dargestellt und nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Pentan/Essigester 2:1 Vol-%, $R_f = 0,35$) als gelbliches Öl (2,57 g, 16,6 mmol, 68 %) erhalten.

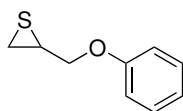
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 4,38$ (d, $J = 2,5$ Hz, 2 H, $\text{HC}\equiv\text{CH}_2$), 4,01 (s, 2 H, S-CH_2), 2,26 (s, 1 H, $\text{HC}\equiv\text{CH}_2$).

EI-MS (70 eV): $m/z = 46,0$ (100, $[\text{S-CH}_2]^+$), 95,0 (35, $[\text{M-CO-S}]^+$), 155,0 (63, $[\text{M}]^+$), 156,0 (63, $[\text{M+H}]^+$).

8.3.2 Monomere für die Ringexpansionspolymerisation

Unfunktionalisierte Monomere

2-(Phenoxyethyl)thiiran (PMT).



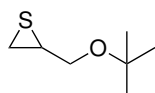
Zu einer Emulsion von 2-(Phenoxyethyl)oxiran (90,0 g, 0,600 mol, 1,00 Äq.) in Wasser (180 mL) wurde Kaliumthiocyanat (232 g, 2,40 mol, 4,00 Äq.) hinzugegeben und für 24 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3×150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (Kieselgel, Pentan/Essigester 9:1 Vol-%, $r_f = 0,62$) und das Produkt in Form einer farblosen Flüssigkeit (91,2 g, 0,549 mol, 91,5 % Ausbeute) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,34$ – $7,21$ (m, 2 H, Phenyl- H), 7,01– $6,84$ (m, 3 H, Phenyl- H), 4,21 (ddd, $J = 10,2$; 5,5; 0,8 Hz, 1 H, $\text{O-CH}_a\text{H}_b$), 3,89 (dd, $J = 10,2$; 7,1 Hz, 1 H, $\text{O-CH}_a\text{H}_b$), 3,33– $3,19$ (m, 1 H, S-CH), 2,63– $2,55$ (m, 1 H, $\text{S-CH}_a\text{H}_b$), 2,31 (dd, $J = 5,3$; 1,4 Hz, 1 H, $\text{S-CH}_a\text{H}_b$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 158,2$ (Phenyl- C), 129,4 (Phenyl- C), 120,8 (Phenyl- C), 114,5 (Phenyl- C), 31,28 (S-CH_2), 23,82 (S-CH).

EI-MS (70 eV): $m/z = 73,0$ (100, $[\text{M-PhO}]^+$), 166,1 (51, $[\text{M}]^+$).

2-(tert-Butoxyethyl)thiiran (TBMT).

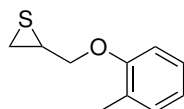


Die Synthese wurde nach derselben Vorschrift wie für PMT durchgeführt. Als Edukt wurde 2-(tert-Butoxyethyl)oxiran (13,0 g, 100 mmol, 1,00 Äq.) verwendet. Das Rohprodukt (13,8 g, 94,2 mmol, 94 % Ausbeute) wies eine Reinheit $>99\%$ auf und wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 3,63$ (dd, $J = 10,3; 5,3$ Hz, 1 H, $\text{O-CH}_a\text{H}_b$), $3,20$ (dd, $J = 10,3; 6,6$ Hz, 1 H, $\text{O-CH}_a\text{H}_b$), $2,99$ (quint, $J = 6,6$ Hz, 1 H, S-CH), $2,50$ (d, $J = 6,6$ Hz, 1 H, $\text{S-CH}_a\text{H}_b$), $2,18$ (d, $J = 5,3$ Hz, 1 H, $\text{S-CH}_a\text{H}_b$), $1,18$ (s, 9 H, $t\text{-Bu-H}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 73,55$ ($t\text{-Bu-C}$), $67,18$ (O-CH_2), $33,45$ (S-CH), $27,63$ ($t\text{-Bu-CH}_3$), $24,58$ (S-CH_2).

2-((*o*-Methylphenoxy)methyl)thiiran (MPMT).



Die Synthese wurde nach derselben Vorschrift wie für PMT durchgeführt. Als Edukt wurde 2-((*o*-Methylphenoxy)methyl)oxiran (16,6 g, 100 mmol, 1,00 Äq.) verwendet. Das Rohprodukt (13,9 g, 78,3 mmol, 78 % Ausbeute) wies eine Reinheit >99% auf und wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

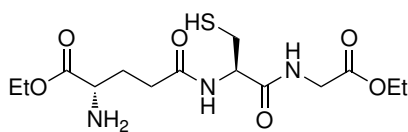
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,16\text{--}7,08$ (m, 2 H, Ar-H), $6,86$ (t, $J = 7,4$ Hz, 1 H, Ar-H), $6,78$ (d, $J = 8,4$ Hz, 1 H, Ar-H), $4,19$ (dd, $J = 10,3; 5,5$ Hz, 1 H, $\text{O-CH}_a\text{H}_b$), $3,92$ (dd, $J = 10,3; 6,9$ Hz, 1 H, $\text{O-CH}_a\text{H}_b$), $3,32\text{--}3,24$ (m, 1 H, S-CH), $2,61\text{--}2,58$ (m, 1 H, $\text{S-CH}_a\text{H}_b$), $2,32$ (dd, $J = 5,3; 1,4$ Hz, 1 H, $\text{S-CH}_a\text{H}_b$), $2,24$ (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 156,52$ (Ar-C), $130,80$ (Ar-C), $126,75$ (Ar-C), $120,93$ (Ar-C), $111,58$ (Ar-C), $72,67$ (O-CH_2), $31,61$ (S-CH), $23,81$ (S-CH_2), $16,18$ (CH_3).

EI-MS (70 eV): $m/z = 73,0$ (100 [$\text{M} - \text{ArCH}_2\text{O}$] $^{+}$), $180,1$ (8, [M] $^{+}$).

H-Brücken-funktionalisiertes Monomer ETCAA

L-Glutathion-Diethylester.

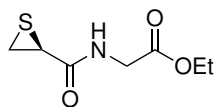


Zu einer Suspension von L-Glutathion (4,18 g, 13,6 mmol, 1,00 Äq.) in Ethanol (150 mL) wurde konz. Salzsäure (4,0 mL, 5,30 Äq.) hinzugegeben und bei RT gerührt. Der Umsatz wurde per $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. Nach 70 h war das Edukt komplett zum Diethylester umgesetzt. Die Lösung wurde unter vermindertem Druck eingengt und das entstehende Rohprodukt, welches aus der Zielverbindung und dem Kondensat bestand (Details, siehe Abschnitt 5.2.3 auf Seite 119), wurde anschließend ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Zielverb.: ESI-MS (Q^+): $m/z = 364,1$ ([$\text{M} + \text{H} - \text{Cl}$] $^{+}$), $727,3$ ([$2\text{M} + \text{H} - 2\text{Cl}$] $^{+}$).

Kondensat: ESI-MS (Q^+): $m/z = 346,1$ ([$\text{M} + \text{H} - \text{Cl}$] $^{+}$), $691,3$ ([$2\text{M} + \text{H} - 2\text{Cl}$] $^{+}$).

(*S*)-Ethyl-2-(thiiran-2-carboxamido)acetat (ETCAA).

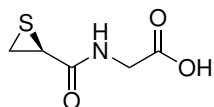


Die Synthese wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift^[188] durchgeführt. L-Glutathion-Diethylester-hydrochlorid (4,95 g, 13,6 mmol, 1,00 Äq.) wurde zu einer 0,2 M Salzsäure (100 mL) gegeben. Anschließend wurde die Lösung auf 0 °C abgekühlt und 30 min mit Argon gespült. Es wurde Natriumnitrit (3,76 g, 54,4 mmol, 4,00 Äq.) hinzugegeben, woraufhin sofort eine Rotfärbung der Lösung eintrat, und anschließend weitere 30 min bei 0 °C gerührt. Nach weiteren 3 h Rühren bei RT und anschließendem gründlichen Spülen des Kolbens zur Entfernung entstandener nitroser Gase wurde mit Dichlormethan extrahiert (3 × 50 mL). Die gewonnene organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Pentan/Essigester 2:1 → 1:2 Vol-%, $R_f = 0,10$) und in Form eines weißen Feststoffs (882 mg, 4,66 mmol, 34 % Ausbeute) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) $\delta = 6,68$ (br, 1 H, N-H), 4,21 (d, $J = 6,9$ Hz, 2 H, COO-CH₂), 4,00 (d, $J = 5,2$ Hz, 2 H, CH₂-NH), 3,38 (dd, $J = 6,9; 5,2$ Hz, 1 H, S-CH), 2,64 (t, $J = 6,9$ Hz, 2 H, S-CH₂), 1,28 (t, $J = 6,9$ Hz, 3 H, COO-CH₂-CH₃).

ESI-MS (Q⁺): $m/z = 212,0$ ([M + Na]⁺), 401,1 ([2M + Na]⁺).

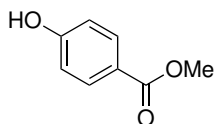
(*S*)-2-(thiiran-2-carboxamido)essigsäure (TCAA).



Die Synthese wurde nach obiger Vorschrift mit L-Glutathion durchgeführt. Die gewünschte Zielverbindung konnte jedoch nicht isoliert werden (Details, siehe Abschnitt 5.2.3 auf Seite 119).

H-Brücken-funktionalisiertes Monomer ETBAA

Methyl-4-Hydroxybenzoat.

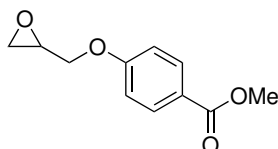


Zu einer Lösung von 4-Hydroxybenzoesäure (27,6 g, 200 mmol, 1,00 Äq.) in Methanol (120 mL) wurde konz. Schwefelsäure (12 mL, 200 mmol, 1,00 Äq.) gegeben und für 22 h refluxiert. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde Eiswasser hinzugegeben (ca. 150 mL).

Der dabei ausgefallene weiße Feststoff wurde filtriert, mit Eiswasser gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde in Form eines weißen Pulvers (25,5 g, 168 mmol, 84 % Ausbeute) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d^6$) $\delta = 10,25$ (br, 1 H, COOH), 7,85–7,76 (m, 2 H, Ar- H), 6,88–6,80 (m, 2 H, Ar- H), 3,78 (s, 3 H, O- CH_3).

Methyl-(4-Oxiranylmethoxy)benzoat.

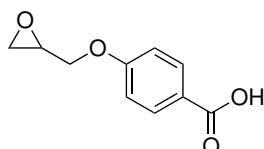


Zu einer Lösung von Methyl-4-Hydroxybenzoat (20,5 g, 135 mmol, 1,00 Äq.) und Epichlorhydrin (24,9 g, 269 mmol, 2,00 Äq.) in Aceton (100 mL) wurde Kaliumcarbonat (37,2 g, 269 mmol, 2,00 Äq.) gegeben und anschließend für 48 h refluxiert. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde das Aceton im Grobvakuum entfernt und die verbliebene Suspension mit Wasser (100 mL) und Diethylether (150 mL) versetzt und extrahiert. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wässrige Phase noch zweimal mit weiterem Ether extrahiert (jew. 150 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan, $R_f = 0,30$) wurde das Produkt (20,5 g, 98,0 mmol, 73 % Ausbeute) als weißer Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 8,10$ –7,91 (m, 2 H, Ar- H), 7,02–6,86 (m, 2 H, Ar- H), 4,30 (dd, $J = 11,0$; 3,0 Hz, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{-O-Ar}$), 4,00 (dd, $J = 11,1$; 5,8 Hz, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{-O-Ar}$), 3,89 (s, 3 H, O- CH_3), 3,38 (ddd, $J = 6,9$; 5,7; 2,8 Hz, 1 H, Epoxid- CH), 2,93 (dd, $J = 4,9$; 4,2 Hz, 1 H, Epoxid- CH_aH_b), 2,77 (dd, $J = 4,9$; 2,6 Hz, 1 H, Epoxid- CH_aH_b).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 166,66$ (C=O), 162,04 (Ar- C), 131,58 (Ar- C), 123,04 (Ar- C), 114,10 (Ar- C), 68,69 ($\text{CH}_2\text{-O-Ar}$), 51,83 (Epoxid- CH), 49,83 (O- CH_3), 44,52 (Epoxid- CH_2).

(4-Oxiranylmethoxy)benzoesäure.



Eine Lösung von Methyl-(4-Oxiranylmethoxy)benzoat (20 g, 96,1 mmol, 1,00 Äq.) in Aceton (480 mL) wurde mit 0,4 M Natronlauge (480 mL, 192 mmol, 2,00 Äq.) versetzt und für 4,5 h bei RT gerührt während der Reaktionsfortschritt per DC-Kontrolle verfolgt wurde. Nach Abschluss der Reaktion wurde mit Essigester extrahiert (2×250 mL) und die verbliebene wässrige Phase daraufhin mit 1 M Salzsäure angesäuert, bis ein pH-Wert von ca. 4 erreicht

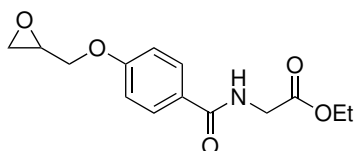
wurde. Die erhaltene Suspension wurde erneut mit Essigester extrahiert (3×250 mL), die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und im Grobvakuum eingengt. Nach Trocknung im Vakuum über Nacht wurde das reine Produkt (14,1 g, 72,6 mmol, 76 % Ausbeute) in Form eines weißen Pulvers erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d^6) $\delta = 12,60$ (br, 1 H, COOH), 7,99–7,79 (m, 2 H, Ar-*H*), 7,16–6,95 (m, 2H, Ar-*H*), 4,42 (dd, $J = 11,5$; 2,6 Hz, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{-O-Ar}$), 3,91 (dd, $J = 11,4$; 6,6 Hz, 1 H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{-O-Ar}$), 3,46–3,29 (m, 1 H, Epoxid-*CH*), 2,86 (t, $J = 4,7$ Hz, 1 H, Epoxid- CH_aH_b), 2,73 (dd, $J = 5,0$, 2,6 Hz, 1 H, Epoxid- CH_aH_b).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO- d^6) $\delta = 166,92$ (COOH), 161,78 (Ar-*C*), 131,34 (Ar-*C*), 123,30 (Ar-*C*), 114,35 (Ar-*C*), 69,17 ($\text{CH}_2\text{-O-Ar}$), 49,52 (Epoxid-*CH*), 43,75 (Epoxid- CH_2).

ESI-MS (Q^+): $m/z = 195,1$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$), 217,1 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$), 411,1 ($[2\text{M} + \text{Na}]^+$), 581,3 ($[2\text{M} + \text{Na}]^+$).

(Ethyl-2-(4-(oxiran-2-ylmethoxy)benzamido)acetat.

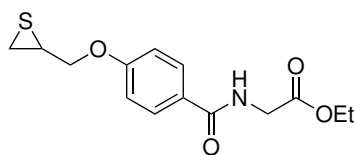


(4-Oxiranylmethoxy)benzoesäure (1,17 g, 8,80 mmol, 1,00 Äq.) wurde unter Argonatmosphäre in anhydridischem Dichlormethan (8 mL) suspendiert und auf 0°C abgekühlt. Anschließend wurde Carbonyldiimidazol (1,50 g, 9,24 mmol, 1,05 Äq.) hinzugefügt und für ca. 5 min bei 0°C unter starker Gasbildung gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und für weitere 30 min gerührt, bis keine weitere Gasbildung stattfand und die Suspension vollständig gelöst war. Daraufhin wurde Glycinethylester-Hydrochlorid (1,28 g, 9,24 mmol, 1,05 Äq.) hinzugefügt und für eine weitere Stunde gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde Wasser hinzugegeben und die organische Phase abgetrennt. Es wurde ein weiteres Mal mit Wasser gewaschen und die organische Phase anschließend über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Das gelartige Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol 40:1 Vol-%, $R_f = 0,50$) gereinigt und in Form eines weißen Feststoffs (1,41 g, 5,04 mmol, 57 % Ausbeute) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,85$ – $7,71$ (m, 2 H, Ar-*H*), 7,02–6,86 (m, 2 H, Ar-*H*), 6,61 (br, 1 H, N-*H*), 4,37–4,14 (m, 5 H, COO- CH_2 , NH- CH_2 , O- CH_aH_b), 3,98 (dd, $J = 11,1$; 5,8 Hz, 1 H, O- CH_aH_b), 3,36 (ddt, $J = 5,6$; 4,0; 2,8 Hz, 1 H, Epoxid-*CH*), 2,92 (dd, $J = 4,9$; 4,1 Hz, 1 H, Epoxid- CH_aH_b), 2,77 (dd, $J = 4,9$; 2,6 Hz, 1 H, Epoxid- CH_aH_b), 1,31 (t, $J = 7,1$ Hz, 3 H, CH_3).

ESI-MS (Q^+): $m/z = 280,1$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$), 302,1 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$), 581,3 ($[2\text{M} + \text{Na}]^+$).

(Ethyl-2-(4-(thiiran-2-ylmethoxy)benzamido)acetat (ETBAA).



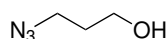
Zu einer Suspension von Ethyl-2-(4-(oxiran-2-ylmethoxy)benzamido)acetat (1,41 g, 5,04 mmol, 1,00 Äq.) in Ethanol/Wasser (20 mL, 1:1 Vol-%) wurde Ammoniumthiocyanat (1,10 g, 14,5 mmol, 2,87 Äq.) hinzugegeben und für 5 h bei RT gerührt, während die Reaktion per DC-Kontrolle verfolgt wurde. Nach vollständigem Umsatz des Edukts wurde sofort mit Essigester extrahiert (3×50 mL), die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und anschließend im Vakuum eingengt. Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol 40:1 Vol-%, $R_f = 0,62$) in Form eines klebrigen weißen Feststoffs (843 mg, 2,85 mmol, 57 % Ausbeute) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,86\text{--}7,71$ (m, 2 H, Ar-*H*), 7,00–6,88 (m, 2 H, Ar-*H*), 6,58 (br, 1 H, N-*H*), 4,31–4,16 (m, 5 H, COO- CH_2 , NH- CH_2 , O- CH_aH_b), 3,97 (dd, $J = 10,1$; 6,9 Hz, 1 H, O- CH_aH_b), 3,27 (quint, $J = 6,0$ Hz, 1 H, S-*CH*), 2,62 (d, $J = 6,1$ Hz, 1 H, S- CH_aH_b), 2,34 (dd, $J = 5,2$; 1,5 Hz, 1 H, S- CH_aH_b), 1,31 (t, $J = 7,2$ Hz, 3 H, CH_3).

ESI-MS (Q^+): $m/z = 296,1$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$), 318,1 ($[\text{M} + \text{Na}]^+$), 613,2 ($[2\text{M} + \text{Na}]^+$).

8.3.3 N_3 -funktionalisierte RAFT-Agenzien

3-Azidopropanol.



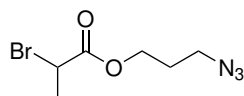
Die Synthese wurde nach einer abgewandelten Literaturvorschrift^[196] durchgeführt. Zu 3-Chlorpropanol (10 g, 106 mmol, 1,00 Äq.) in anh. DMSO (160 mL) wurde Natriumazid (13,8 g, 212 mmol, 2,00 Äq.) hinzugefügt und anschließend 20 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von Diethylether wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert (3×50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck für 30 min eingengt. Anschließend wurde das Rohprodukt zur weiteren Trocknung über Nacht stengelassen. Die Zielverbindung wurde in Form einer farblosen Flüssigkeit (8,5 g, 84,4 mmol, 80 % Ausbeute) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 3,72$ (t, $J = 6,1$ Hz, 2H), 3,42 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H), 2,15 (br, 1H), 1,88–1,73 (m, 2H).

EI-MS (70 eV): $m/z = 72,0$ (58, $[\text{M} - \text{N}_2]^+$), 101,0 (100, $[\text{M}]^+$), 102,0 (17, $[\text{M} + \text{H}]^+$).

Bifunktionelles RAFT-Agens**Ansatz 1: Syntheseversuch von BAPT**

3-Azidopropyl-2-Brompropionat.

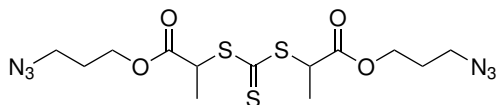


Die Synthese wurde nach einer Literaturvorschrift^[187] aus 3-Azidopropanol (2,00 g, 19,8 mmol, 1,05 Äq.) und 2-Brompropionsäure (1,95 mL, 18,9 mmol, 1,00 Äq.) hergestellt und nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Pentan/Essigester 2:1 Vol-%, $R_f = 0,70$) in Form einer farblosen Flüssigkeit in 89 %iger Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 4,47\text{--}4,31$ (m, 1 H, Br-CH), $4,31\text{--}4,16$ (m, 2 H, $\text{N}_3\text{-CH}_2$), $3,43$ (t, $J = 6,7$ Hz, 2 H, COO- CH_2), $1,96$ (quint, $J = 6,4$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), $1,83$ (d, $J = 6,9$ Hz, 2 H, CH_3).

ESI-MS (Q^+): $m/z = 257,98$ ($[\text{M} + \text{Na}]^+$).

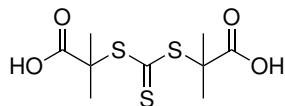
Bis(3-azidopropyl)-2,2'-(thiocarbonyl(sulfandiyl))-dipropionat (BAPT).



Die Synthese wurde nach einer abgewandelten Literaturvorschrift^[197,198] durchgeführt. Zu einer Suspension von Cäsiumcarbonat (1,38 g, 4,24 mmol, 1,00 Äq.) in DMAc (4 mL) wurde Schwefelkohlenstoff (256 μL , 4,24 mmol, 1,00 Äq.) hinzugefügt und für 10 min bei RT gerührt. Bereits nach 2 bis 3 min konnte eine Rotfärbung der Reaktionsmischung durch die Formation des CS_3^{2-} -Ions beobachtet werden. Anschließend wurde 3-Azidopropyl-2-Brompropionat (1,01 g, 4,24 mmol, 1,00 Äq.) hinzugegeben und für weitere 20 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Eiswasser abgebrochen und das Gemisch wurde anschließend mit Essigester extrahiert (3×50 mL). Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, unter vermindertem Druck eingeeengt und das Rohprodukt (431 mg) als Gemisch von vier Isomeren erhalten die aufgrund der schlechten Trennbarkeit mit Hilfe säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Pentan/Essigester 3:1 Vol-%) voneinander nicht isoliert erhalten werden konnten.

Ansatz 2: Syntheseversuch von BDAPT

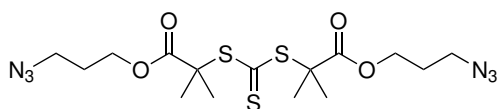
S,S'-Bis(α,α' -dimethyl- α'' -essigsäure)trithiocarbonat (BDET).



Die Synthese wurde nach einer Literaturvorschrift^[200] durchgeführt und das aufgereinigte Produkt in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*⁶) δ = 12,89 (br, 2 H, COOH) 1,60 (s, 12 H, CH₃).

S,S'-Bis(α,α' -dimethyl- α'' -(3-azidopropyl)acetat)trithiocarbonat (BDAPT).



Zu einer Lösung von BDET (235 mg, 0,837 mmol, 1,00 Äq.) und 3-Azidopropanol (251 mg, 2,48 mmol, 97 Äq) in anhydridischem THF (10 mL) unter Argonatmosphäre wurde Triphenylphosphan (668 mg, 2,55 mmol, 3,05 Äq.) hinzugefügt und anschließend auf 0 °C gekühlt. Nach 10 min wurde DEAD (1,14 mL, 2,50 mmol, 2,99 Äq.) hinzugegeben und für 18 h bei RT weitergerührt. Nach weiteren 2 h Rühren bei 40 °C wurde per DC-Kontrolle vollständiger Umsatz nachgewiesen und die Reaktionslösung wurde mit Dichlormethan verdünnt und mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung gewaschen (2 × 20 mL). Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, unter vermindertem Druck eingengt und das Rohprodukt wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (Aluminiumoxid (neutral), Hexan/Essigester 10:1 Vol-%, *R_f* = 0, 18) als oranges, viskoses Öl (157 mg, 0,350 mmol, 42 % Ausbeute) erhalten.

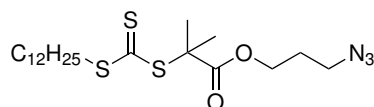
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 4,17 (t, *J* = 6,1 Hz, 4 H, N₃-CH₂), 3,37 (s, 4 H, O-CH₂), 1,90 (q, *J* = 6,1 Hz, 4 H, CH₂-CH₂-CH₂), 1,67 (s, 12 H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 172,46 (COOH), 62,86 (O-CH₂), 56,15 (C(CH₃)₂), 48,21 (N₃-CH₂), 27,99 (CH₂-CH₂-CH₂), 25,13 (CH₃).

ESI-MS (Q⁺): *m/z* = 471,1 ([M + Na]⁺), 919,3 ([2M + Na]⁺).

Monofunktionelles RAFT-Agens DAAD-TTC

S-(α,α' -Dimethyl- α'' -(3-azidopropyl)acetat)-*S'*-(dodecyl)trithiocarbonat (DAAD-TTC).



Zu einer Lösung von 2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionsäure (742 mg,

2,03 mmol, 1,00 Äq.) und DMAP (32,2 mg, 0,26 mmol, 13 mol-%) in anhydridischem Dichlormethan (10 mL) unter Argonatmosphäre wurde bei 0 °C EDC (447 mg, 2,33 mmol, 1,15 Äq.) hinzugegeben. Daraufhin wurde über 10 min 3-Azidopropanol (261 mg, 2,58 mmol, 1,27 Äq.) hinzugetropft. Es wurde für weitere 20 min bei dieser Temperatur und anschließend für weitere 48 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser (2 × 20 mL), gesättigter Natriumchlorid-Lösung (20 mL) und 0,5 M Natriumcarbonat-Lösung (20 mL) gewaschen und die wässrige Phase anschließend mit Dichlormethan extrahiert (2 × 20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Pentan/Essigester 10:1 Vol-%, $R_f = 0,25$) und in Form eines gelborangen Öls (771 mg, 1,72 mmol, 86 % Ausbeute) erhalten.

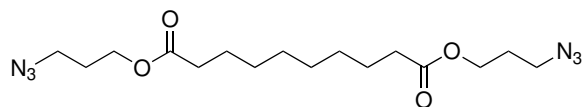
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 4,17$ (t, $J = 6,0$ Hz, 2 H, $\text{N}_3\text{-CH}_2$), 3,35 (t, $J = 6,8$ Hz, 2 H COO-CH_2), 3,25 (t, $J = 6,8$ Hz, 2 H, S-CH_2), 1,89 (t, $J = 6,1$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1,69 (s, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1,67–1,54 (m, 2 H, $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$), 1,43–1,25 (m, 18 H $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$), 0,87 (d, $J = 6,9$ Hz, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 221,61$ (CS_3), 172,80 (COO-R), 62,74 (COO-CH_2), 55,88 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 48,20 ($\text{N}_3\text{-CH}_2$), 36,95 (S-CH_2), 31,90 ($\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$), 29,61 ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9$), 29,53 ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9$), 29,48 ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9$), 29,42 ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9$), 29,32 ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9$), 29,08 ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9$), 28,92 ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9$), 28,01 ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9$), 27,87 ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9$), 25,36 ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9$), 24,92 ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9$), 22,67 ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9$), 14,10 (CH_3).

8.3.4 Sonstiges

Bifuntioneller Linker BADD

Bis(3-azidopropyl)decandioat (BADD).



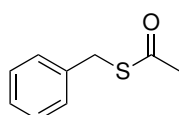
Zu einer Suspension von Decandisäure (1,01 g, 5,00 mmol, 1,00 Äq.) in anhydridischem Dichlormethan (20 mL) unter Argonatmosphäre wurde 3-Azidopropanol (1,11 g, 11,0 mmol, 2,20 Äq.) und DMAP (61,1 mg, 0,50 mmol, 10 mol-%) gegeben und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde EDC (2,11 g, 11,0 mmol, 2,2 Äq.) hinzugefügt und für 20 min bei dieser Temperatur gerührt. Es wurde für weitere 20 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Dichlormethan verdünnt und mit Wasser (2 × 50 mL) und 1,0 M Natriumchlorid-Lösung (50 mL) gewaschen. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit Dichlormethan (3 × 50 mL) wurden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach Trocknung über Nacht im Vakuum wurde die Zielverbindung (1,32 g, 3,57 mmol, 71 % Ausbeute) in einer Reinheit > 95 % erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 4,14$ (t, $J = 6,5$ Hz, 4 H, O-CH_2), $3,37$ (t, $J = 6,5$ Hz, 4 H, $\text{N}_3\text{-CH}_2$), $2,28$ (t, $J = 7,5$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2\text{-COOR}$), $1,89$ (quint, $J = 6,5$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), $1,69\text{--}1,51$ (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOR}$) $1,28$ (s, 8 H, $(\text{CH}_2)_8$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 173,55$ (COOR), $61,03$ (COO-CH_2), $48,17$ ($\text{N}_3\text{-CH}_2$), $34,11$ ($\text{CH}_2\text{-COOR}$), $28,96$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), $28,12$ ($(\text{CH}_2)_8$), $24,80$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOR}$).

Linearer Initiator BTE

Benzylthioessigester (BTE).



Benzylbromid (0,863 g, 5,04 mmol, 1,00 Äq.), Thioessigsäure (0,447 g, 5,87 mmol, 1,2 Äq.) und Kaliumcarbonat (0,828 g, 5,98 mmol, 2,00 Äq.) wurden in Aceton (15 ml) gemischt. Bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch für 45 min gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan (2×15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (15 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Kieselgel, Hexan/Essigester 4:1 Vol-%, $R_f = 0,9$) und in Form einer farblosen Flüssigkeit (742 mg, 4,46 mmol, 89 % Ausbeute) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,34\text{--}7,20$ (m, 5 H, Phenyl- H), $4,15$ (s, 2 H, S-CH_2), $2,37$ (s, 3 H, $(\text{C=O})\text{CH}_3$).

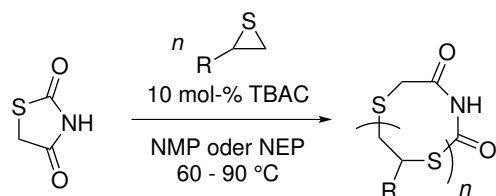
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 30,30$ ($(\text{C=O})\text{CH}_2$), $33,10$ (S-CH_2), $127,3$ (Phenyl- C), $128,6$ (Phenyl- C), $128,8$ (Phenyl- C), $137,6$ (Phenyl- C), $195,1$ (C=O).

ESI-MS (Q^+): $m/z = 167,05$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, $189,03$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$.

8.4 Polymerisationen

8.4.1 Ringexpansionspolymerisation

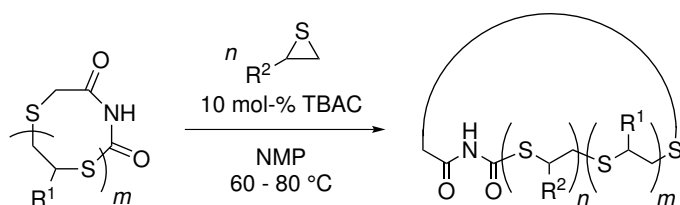
Homopolymerisation von Thiiranen mit 2,4-Thiazolidindioninitiatoren



In einer typischen Ringexpansionspolymerisation wurden 2,4-Thiazolidindion (117 mg, 1,00 mmol, 1,00 Äq.), 2-(Phenoxyethyl)thiiran (8,31 g, 50,0 mmol, 50,0 Äq.) und Tetrabutylammoniumchlorid (27,8 mg, 0,10 mmol, 10 mol-%) eingewogen und anschließend mit *N*-Methylpyrrolidinon aufgefüllt, so dass eine gegebene Monomerkonzentration ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$)

erhalten wurde. Es wurde das Gesamtgewicht der Lösung bestimmt und anschließend mittels dreier *freeze-pump-thaw*-Zyklen an einer Turbomolekularpumpe (EDWARDS EXC 120 oder PFEIFFER TMH 701) entgast. Die erhaltene sauerstofffreie Lösung wurde in der Glovebox (LAB MASTER 130) entweder im Ganzen in einen Rundkolben mit Magnetrührstab umgefüllt und im Ölbad bei gegebener Temperatur für eine vorgegebene Zeit polymerisiert oder auf mehrere Polymerisationsröhrchen aufgeteilt und jeweils für verschiedene gegebene Zeiträume im vorgeheizten Thermoblock (ROTH Rotilabo H250 oder KLEINFELD MBT250-2) polymerisiert (Bestimmung der Umsatzentwicklung). Nach Ablauf der Polymerisation wurde die Reaktion durch Kühlen im Eis- oder Wasserbad gestoppt und die Probe entweder a) zur Weiterverwendung aufgearbeitet, indem mit Dichlormethan verdünnt und zweimal aus Methanol oder Diethylether gefällt, durch Zentrifugieren abgetrennt und anschließend im Vakuum getrocknet wurde oder b) zur Umsatzbestimmung in ein Aluminiumschälchen bekannten Gewichts gegeben und nach Nasswiegen über Nacht im Vakuum bei 60 °C getrocknet und erneut gewogen.

Block-Copolymerisation von Thiiranen mit zyklischen Homopolymeren



In einer typischen Reaktion wurde aufgearbeitetes und getrocknetes *Ring*-PolyMT (1,92 g, $\overline{M}_n = 3824 \text{ g mol}^{-1}$ pro Initiatorgruppe, 0,50 mmol, 1,00 Äq.) in einem Maßkolben vorgelegt. Nach Zugabe von PMT (1,68 g, 10,1 mmol, 20,1 Äq.) und TBAC (14,8 mg, 0,053 mmol, 10,6 mol-%) wurde mit NMP aufgefüllt und eventuelle Rückstände vollständig gelöst. Die Reaktionslösung wurde nach Bestimmung des Gesamtgewichts in einen Entgasungskolben überführt, mittels dreier *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und in der Glovebox a) komplett in einen Rundkolben mit Magnetrührstab umgefüllt und im Ölbad bei gegebener Temperatur für eine vorgegebene Zeit polymerisiert oder b) zur Umsatzverfolgung auf verschiedene Polymerisationsröhrchen aufgeteilt und anschließend bei gegebener Temperatur für verschiedene vorgegebene Zeiträume polymerisiert. Aufarbeitung und Trocknung oder Umsatzbestimmung erfolgte wie für die Homopolymere.

Bestimmung des Polymerisationsgrades der Ringpolymere mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Der Polymerisationsgrad ausgewählter Ringpolymere wurde mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durchgeführt. Dazu wurde mit Hilfe der Spektrensimulation des Programms CHEMBIODRAW ULTRA 12 die Protonensignale zugeordnet (siehe Anhang C auf Seite 253). Durch Vergleich der Intensitäten eines Signals des Monomers / der Monomere $I(x_n)$ und der

Initiatorgruppe $I(y)$ wurde der mittlere Polymerisationsgrad \bar{P}_n nach folgender Gleichung bestimmt:

$$\bar{P}_n = \frac{I(x_n)/m(H_{x_n})}{I(y)/m(H_y)} \quad (8.9)$$

Dabei sind $m(H_x)$ und $m(H_y)$ die Anzahl der Protonen der entsprechenden Gruppe, also beispielsweise $m(H_y) = 2$ im Falle einer CH_2 -Gruppe.

Aus dem Polymerisationsgrad konnte ebenfalls die mittlere Molmasse eines unverschmolzenen Polymerrings $\bar{M}_{n,\text{RP1}}$ nach

$$\bar{M}_{n,\text{RP1}} = \bar{P}_n \cdot M_{\text{Mono}} + M_{\text{Ini}} \quad (8.10)$$

bestimmt werden. Für Blockcopolymere gilt entsprechend:

$$\bar{M}_{n,\text{RP1}} = \sum_{i=1}^m (\bar{P}_{n,i} \cdot M_{\text{Mono},i}) + M_{\text{Ini}} \quad (8.11)$$

Einige exemplarische $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, aus denen die Polymerisationsgrade bestimmt wurden, sind ebenfalls in Anhang C auf Seite 253 aufgeführt.

8.4.2 Lineare Ringöffnungspolymerisation (ROP)

Die linearen Homo- und Blockcopolymere wurden unter Einsatz des Initiators BTE auf die gleiche Weise wie die zyklischen Polymere hergestellt.

8.4.3 RAFT-Polymerisation

In einer typischen radikalischen RAFT-Polymerisation wurde RAFT-Agens (1,00 mmol, 1,00 Äq.), AIBN (0,50 mmol, 0,50 Äq.) und zuvor von Inhibitor befreites Monomer (100,0 mmol, 100 Äq.) zusammen mit Toluol (40 Gew-% bezüglich des Monomers) in einen Entgasungskolben vorgelegt. Nach dreimaligem Durchführen des *freeze-pump-thaw*-Zyklus wurde die Polymerisationslösung a) zur Umsatzbestimmung in sechs bis acht gleichgroße Schraubdeckelgläschen gefüllt und anschließend im Heizblock bei 60°C für verschiedene, vorgegebene Zeiträume polymerisiert oder b) zur Synthese in einen Rundkolben mit Rührstab gefüllt und anschließend bei 60°C im Ölbad für einen vorgegebenen Zeitraum polymerisiert. Nach Ablauf der Polymerisation wurde die Reaktion durch Kühlen im Eis- oder Wasserbad gestoppt und die Probe a) zur Umsatzbestimmung in ein Aluminiumschälchen bekannten Gewichts gegeben und nach Nasswiegen über Nacht unter Vakuum bei 60°C getrocknet und erneut gewogen oder b) nach Entfernen des Rührstabs direkt im Rundkolben getrocknet und zur weiteren Synthese verwendet.

8.4.4 Umsatzbestimmung der Polymerisationen

Der Umsatz der Monomere in den Polymerisationsreihen wurde in der Regel gravimetrisch bestimmt, dazu wurden Aluminiumschälchen jeweils leer (m_{leer}), mit eingefüllter Reaktionsmischung (m_{voll}) und nach Trocknung im Vakuum (m_{trocken}) gewogen. Mit Hilfe des zuvor ermittelten Gesamtgewichts der Polymerisationslösung (m_{gesamt}) konnten die Gewichtsanteile der einzelnen Bestandteile w_{Mono} und w_{LM} aus den Einwaagegewichten $m_{0,\text{Mono}}$, $m_{0,\text{TBAC}}$ und $m_{0,\text{Ini}}$ im Fall einer REP oder $m_{0,\text{Mono}}$, $m_{0,\text{RAFT}}$ und $m_{0,\text{Ini}}$ im Fall einer RAFT-Polymerisation ermittelt werden. Der Umsatz X wurde dann wie folgt bestimmt:

$$X = 1 - \frac{m_{\text{voll}} - m_{\text{trocken}} - w_{\text{LM}} \cdot (m_{\text{voll}} - m_{\text{leer}})}{w_{\text{Mono}} \cdot (m_{\text{voll}} - m_{\text{leer}})} \quad (8.12)$$

mit

$$w_{\text{LM}} = 1 - \frac{m_{0,\text{Mono}} + m_{0,\text{Ini}} + m_{0,\text{TBAC/RAFT}}}{m_{\text{gesamt}}} \quad (8.13)$$

und

$$w_{\text{Mono}} = \frac{m_{0,\text{Mono}}}{m_{\text{gesamt}}} \quad (8.14)$$

$$(8.15)$$

8.4.5 Charakterisierung der Polymere

Die erhaltenen Polymere aus der REP, der RAFT-Polymerisation und der Polyaddition mittels Click-Chemie wurden mittels GPC, DSC und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Ausgewählte Molmassenverteilungen und DSC-Kurven finden sich im entsprechenden Kapitel der Arbeit, ausgewählte NMR-Spektren sind in Anhang C auf Seite 253 zu finden.

8.5 Clickreaktionen

Lineare und zyklische Polymere wurden mittels kupferkatalysierter 1,3-dipolarer Cycloadition von Azid- und Alkingruppen miteinander verbunden. Dazu wurden zwei unterschiedliche Synthesevarianten durchgeführt.

Variante 1: Reaktion mit Kupfer(I)iodid/Diisopropylamin in THF

Es wurde eine Stammlösung von Kupfer(I)iodid (48,5 mg, 0,25 mmol, 2,55 mmol L⁻¹) und DBU (1,00 mmol, 9,98 mmol L⁻¹) in THF (100 mL) angesetzt, 10 min mit Argon gespült und unter Sauerstoffausschluss aufbewahrt.

Zu einer Lösung von Alkin-funktionalisiertem Ringpolymer (25 µmol bzgl. Initiatorgruppe, 1,00 Äq.) und Azid-funktionalisiertem linearem RAFT-Polymer (25 µmol bzgl. Azidgruppe,

1,00 Äq.) in THF (1,0 mL) in einem Polymerisationsröhrchen wurden 5 mL der Kupfer(I)-iodid/DBU-Lösung gegeben, nochmals 5 min mit Argon gespült und anschließend für einen vorgegebenen Zeitraum bei RT oder 35 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Belüften abgebrochen, die Reaktionslösung mit Dichlormethan verdünnt und zur Fällung des Polymers auf Diethylether gegeben. Anschließend wurde das Polymer durch Zentrifugieren abgetrennt und nach Lösen in Dichlormethan ein weiteres Mal gefällt und zentrifugiert. Das erhaltene Polymer wurde im Vakuum getrocknet und anschließend charakterisiert.

Ausgewählte Proben (siehe Abschnitt 5.4.2 auf Seite 148) wurden statt unter den üblichen Reaktionsbedingungen im Mikrowellenreaktor (CEM DISCOVERY) für 30 min bei 100 °C (variable Wattzahl) gerührt und wie oben beschrieben aufgearbeitet.

Variante 2: Reaktion mit Kupfer(I)bromid und PMDETA in THF

Es wurde eine Stammlösung von Kupfer(I)bromid (23,0 mg, 0,16 mmol, 16,0 mmol L⁻¹) und PMDETA (27,8 mmol, 16,0 mmol L⁻¹) in THF (10 mL) zur Formierung des [Cu(PMDETA)Br]-Komplexes angesetzt. Anschließend wurde 10 min mit Argon gespült und unter Sauerstoffausschluss aufbewahrt.

Zu einer Lösung von Alkin-funktionalisiertem Ringpolymer (40 µmol bzgl. Initiatorgruppe, 1,00 Äq.) und BADD (40 µmol bzgl. Azidgruppe, 1,00 Äq.) in THF (5,0 mL) in einem Polymerisationsröhrchen wurden 1,25 mL der [Cu(PMDETA)Br]-Lösung gegeben, nochmals 5 min mit Argon gespült und anschließend für einen vorgegebenen Zeitraum bei RT oder 35 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Belüften abgebrochen, mit Dichlormethan (10 mL) verdünnt und mit 0,25 M EDTA-Lösung gewaschen (2 × 25 mL). Anschließend wurde aus Diethylether gefällt und das ausgefallene Polymer durch Zentrifugieren abgetrennt. Nach erneutem Lösen in Dichlormethan wurde ein weiteres Mal gefällt und zentrifugiert. Das erhaltene Polymer wurde im Vakuum getrocknet und anschließend charakterisiert.

8.5.1 Bestimmung des Umsatzes der Clickreaktionen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie

Für die Umstzbestimmung wurde jeweils ein ¹NMR-Spektrum des Produktes und des Eduktes miteinander verglichen. Durch Vergleich der Signale der Protonen in α-Position zur Alkingruppe vor (CH₂O_{Alkin} bei δ = 4,68 ppm) und nach der Reaktion (CH₂O_{Triazol} bei δ = 5,18 ppm) wurde der Umsatz X_{Click} nach

$$X_{\text{Click}} = 1 - \frac{I(\text{CH}_2\text{O}_{\text{Alkin}})}{I(\text{CH}_2\text{O}_{\text{Alkin}}) + I(\text{CH}_2\text{O}_{\text{Triazol}})} \quad (8.16)$$

bestimmt. Ein zugehöriges Beispielspektrum der Probe PR-01 mit Signalzuordnung findet sich in Abb. C.8 auf Seite 257.

Anhang

Anhang A

Übersicht über die durchgeführten Polymerisationsreihen

In der vorliegenden Arbeit wurde im ersten Teil das Polymerisationssystem der TBAC-katalysierten REP von Thiiranen mit diversen Initiatoren untersucht. Im Folgenden sind alle durchgeführten Polymerisationsreihen der Homo- und Blockcopolymerisationen aufgelistet. Die Bedingungen und Ergebnisse der Polymerisationen im zweiten Teil der Arbeit sind größtenteils im Text zusammengefasst und werden hier nicht nochmals aufgeführt, mit Ausnahme der REP mit PTZDA als Initiator und der RAFT-Polymerisationen, die ebenfalls anhand mehrerer Polymerisationsreihen untersucht worden sind.

A.1 Polymerisationen von PMT mit TZD

Tab. A.1: Übersicht über die Bedingungen und Ergebnisse von Polymerisationsreihe 1 bis 3 in NMP.

Probe	Bedingungen	Zeit / h	Umsatz / %	\overline{M}_n / g mol ⁻¹	\overline{D}
1a		0,5	31,1	2 596	1,33
1b		1	95,2	14 910	1,21
1c	$c_{\text{PMT}}=0,87 \text{ mol L}^{-1}$,	2	95,7	17 790	1,18
1d	$c_{\text{PMT}}/c_{\text{TZD}}/c_{\text{TBAC}}$	4	95,3	22 500	1,13
1e	$=50:1:0,08$, 60°C	8	95,4	24 850	1,11
1f		12	95,2	26 040	1,11
2a		0,66	6,5	1 119	1,43
2b	$c_{\text{PMT}}=2,0 \text{ mol L}^{-1}$,	1	98,3	10 940	1,31
2c	$c_{\text{PMT}}/c_{\text{TZD}}/c_{\text{TBAC}}$	3	97,5	16 140	1,31
2d	$=50:1:0,08$, 60°C	8	97,3	19 600	1,25
3a		0,5	— ^a	—	—
3b		1	26,5	781	1,08
3c	$c_{\text{PMT}}=3,6 \text{ mol L}^{-1}$,	2	98,0	8 224	1,22
3d	$c_{\text{PMT}}/c_{\text{TZD}}/c_{\text{TBAC}}$	4	97,7	8 247	1,22
3e	$=50:1:0,08$, 60°C	8	98,2	8 280	1,22
3f		12	97,8	8 342	1,22

^aEs wurde kein Polymer gebildet.

Tab. A.2: Übersicht über die Bedingungen und Ergebnisse der Polymerisationsreihen 4 bis 8. Bis auf Reihe 6, die in NEP durchgeführt wurde, wurde für alle weiteren Polymerisationen NMP verwendet.

Probe	Bedingungen	Zeit / h	Umsatz / %	$\bar{M}_n / \text{g mol}^{-1}$	\bar{D}
4a		0,5	— ^a	—	—
4b	$c_{\text{PMT}}=5,5 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{PMT}}/c_{\text{TZD}}/c_{\text{TBAC}}$ $=50:1:0,09$, 60°C	1	— ^a	—	—
4c		2	— ^a	—	—
4d		4	— ^a	—	—
4e		8	— ^b	5 912	1,20
4f		12	— ^b	5 962	1,21
5a			0,5	93,4	21 540
5b	$c_{\text{PMT}}=0,87 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{PMT}}/c_{\text{TZD}}/c_{\text{TBAC}}$ $=50:1:0,08$, 80°C	1	93,6	20 270	1,21
5c		2	93,6	20 330	1,21
5d		4	93,6	20 640	1,21
5e		8	93,6	20 820	1,18
5f		12	92,3	13 560	1,18
6a			0,5	4,8	656
6b	$c_{\text{PMT}}=3,0 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{PMT}}/c_{\text{TZD}}/c_{\text{TBAC}}$ $=50:1:0,08$, 90°C	1	15,3	1 728	1,22
6c		1,5	79,8	6 468	1,22
6d		2	84,7	7 220	1,20
6e		7	96,4	8 134	1,21
6f		12	97,4	8 559	1,19
7a			2	99	28 270
7b	$c_{\text{PMT}}=1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{PMT}}/c_{\text{TZD}}/c_{\text{TBAC}}$ $=100:1:0,11$, 60°C	4	99	29 810	1,52
7c		6	77,8	27 850	1,34
7d		8	99	29 560	1,42
7e		16	99	28 110	1,37
7f		24	99	36 100	1,96
8a			2	83,3	21 540
8b	$c_{\text{PMT}}=1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{PMT}}/c_{\text{TZD}}/c_{\text{TBAC}}$ $=200:1:0,10$, 60°C	4	99	20 270	1,98
8c		6	99	20 330	1,81
8d		8	99	20 640	1,73
8e		16	99	20 820	1,95
8f		24	99	13 560	1,98

^aEs wurde kein Polymer gebildet.

^bDer Umsatz konnte nicht bestimmt werden, da die gebildete Polymerlösung aufgrund ihrer hohen Viskosität mechanisch nicht aus dem Polymerisationsgläschen entfernt werden konnte.

A.2 Polymerisationen von MT mit TZD

Tab. A.3: Übersicht über die Bedingungen und Ergebnisse der Polymerisationsreihen 10 bis 13 in NMP.

Probe	Bedingungen	Zeit / h	Umsatz / %	$\overline{M}_n / \text{g mol}^{-1}$	D
10a		2	3,21	— ^a	1,28
10b	$c_{\text{MT}}=1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{MT}}/c_{\text{TZD}}/c_{\text{TBAC}}$ $=50:1:0,07$, 60°C	4	23,3	2 437	1,34
10c		6	33,9	3 360	1,36
10d		8	37,9	3 687	1,34
10e		24	60,9	3 486	1,35
10f		48	52,3	3 674	1,35
11a			2,5	28,8	1 008
11b	$c_{\text{MT}}=1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{MT}}/c_{\text{TZD}}/c_{\text{TBAC}}$ $=50:1:0,07$, 70°C	5	75,7	2 658	1,37
11c		9	94,1	3 348	1,33
11d		16	99,1	3 523	1,30
11e		22,8	99,6	3 488	1,30
11f		48	99,9	3 612	1,30
12a			2	3,31	2 948
12b	$c_{\text{MT}}=0,51 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{MT}}/c_{\text{TZD}}/c_{\text{TBAC}}$ $=50:1:0,07$, 70°C	5,17	2,89	8 177 ^b	2,93
12c		8	12,1	17 807 ^b	2,27
12d		16	83,4	2 639	1,21
12e		24,5	85,7	2 865	1,22
12f		42	87,1	3 055	1,21
13a			2	1,88	327
13b	$c_{\text{MT}}=2,0 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{MT}}/c_{\text{TZD}}/c_{\text{TBAC}}$ $=50:1:0,07$, 70°C	4	90,6	3 734	1,32
13c		8	86,5	3 615	3,51
13d		12	94,3	3 877	1,29
13e		16	92,5	3 920	1,30
13f		24	95,2	3 860	1,29

^aEs wurde in der GPC kein Signal beobachtet.

^bEs wurde eine breite, höhermolekulare Molmassenverteilung beobachtet. Vermutlich fand eine unkontrollierte Polymerisation oder Ringverschmelzung statt.

Tab. A.4: Übersicht über die Bedingungen und Ergebnisse der Polymerisationsreihen 14 bis 16 in NMP.

Probe	Bedingungen	Zeit / h	Umsatz / %	$\overline{M}_n / \text{g mol}^{-1}$	\overline{D}
14a		2	98,0	3 610	1,40
14b	$c_{\text{MT}}=4,0 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{MT}}/c_{\text{TZD}}/c_{\text{TBAC}}$ $=50:1:0,07$, 70°C	4	99,9	3 617	1,35
14c		8	99,8	3 649	1,42
14d		12	99,9	3 470	1,36
14e		16	99,9	3 659	1,39
14f		24	95,4	3 412	2,54
15a			2	49,3	1 925
15b	$c_{\text{MT}}=1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{MT}}/c_{\text{TZD}}/c_{\text{TBAC}}$ $=100:1:0,07$, 60°C	4	47,7	3 247	1,39
15c		6	81,0	5 870	1,27
15d		7,7	99,9	6 928	1,39
15e		16	99,7	7 166	1,25
15f		24	99,9	7 414	1,30
16a			2	11,5	1 085
16b	$c_{\text{MT}}=1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{MT}}/c_{\text{TZD}}/c_{\text{TBAC}}$ $=200:1:0,07$, 60°C	4	16,4	1 588	1,19
16c		6	20,2	2 055	1,19
16d		8	25,1	2 678	1,17
16e		16	43,4	4 922	1,18
16f		24	60,2	6 814	1,17

A.3 Polymerisationen von weiteren Monomeren mit TZD

Tab. A.5: Übersicht über die Bedingungen und Ergebnisse der Polymerisationsreihen 17 von MPMT in NEP und 18 von TBMT in NMP.

Probe	Bedingungen	Zeit / h	Umsatz / %	$\overline{M}_n / \text{g mol}^{-1}$	D
17a		1	— ^a	440	1,20
17b	$c_{\text{MPMT}}=0,87 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{MPMT}}/c_{\text{TZD}}/c_{\text{TBAC}}$ $=50:1:0,09$, 70°C	1,5	28,5	1 686	1,40
17c		2	33,6	1 881	1,33
17d		4	43,5	2 294	1,34
17e		8	43,4	2 899	1,36
17f		12	45,9	3 170	1,34
18a			2	2,22	— ^b
18b	$c_{\text{TBMT}}=1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{TBMT}}/c_{\text{TZD}}/c_{\text{TBAC}}$ $=50:1:0,09$, 60°C	4	5,09	— ^b	—
18c		6	50,5	7 384	1,19
18d		8	84,9	7 389	1,20
18e		24	69,0	5 790	1,20
18f		48	87,1	7 397	1,22

^aDer Umsatz wurde nicht bestimmt.

^bEs wurde in der GPC kein makromolekulares Signal beobachtet.

A.4 Polymerisationen von PMT mit anderen Initiatoren

Tab. A.6: Übersicht über die Bedingungen und Ergebnisse der Polymerisationsreihen 19 bis 23 in NMP.

Probe	Bedingungen	Zeit / h	Umsatz / %	$\bar{M}_n / \text{g mol}^{-1}$	\bar{D}
19a		2	— ^a	3 940	1,67
19b	$c_{\text{PMT}}=1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{PMT}}/c_3\text{-ETZD}/c_{\text{TBAC}}$ $=44:1:0,09$, 80°C	5	1,34	5 371	1,48
19c		9	23,0	35 522	1,32
19d		16	45,3	52 281	1,43
19e		24,5	60,1	60 041	1,52
19f		47	73,2	66 312	1,62
20a			4	5,19	12 160
20b	$c_{\text{PMT}}=10,0 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{PMT}}/c_3\text{-PTZD}/c_{\text{TBAC}}$ $=51:1:0,10$, 80°C	8	41,6	— ^b	—
20c		12	45,8	55 630	1,41
20d		16	53,2	59 720	1,42
20e		24	63,8	69 320	1,40
20f		48	77,1	70 720	1,58
20g		72	82,9	79 100	1,62
21a		2	14,8	— ^b	—
21b	$c_{\text{PMT}}=10,0 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{PMT}}/c_5\text{-ETZD}/c_{\text{TBAC}}$ $=48:1:0,11$, 60°C	5,5	16,6	1 483	1,44
21c		9	18,8	1 723	1,44
21d		16	45,8	5 727	1,37
21e		24	57,3	7 597	1,34
21f		48	81,4	11 670	1,31
22a			2,5	4,87	— ^b
22b	$c_{\text{PMT}}=10,0 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{PMT}}/c_5\text{-BTZD}/c_{\text{TBAC}}$ $=56:1:0,19$, 60°C	5	9,68	10 230	1,21
22c		8,25	84,7	9 040	1,21
22d		16	95,2	10 660	1,21
22e		24	93,0	10 440	1,22
22f		48	95,2	10 990	1,21
23a			2	7,71	237
23b	$c_{\text{PMT}}=10,0 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{PMT}}/c_{\text{PTZDA}}/c_{\text{TBAC}}$ $=20:1:0,10$, 60°C	4	13,7	320	1,28
23c		7,5	99,9	3 304	1,34
23d		17	99,9	3 232	1,34
23e		25	99,9	3 291	1,34
23f		49	99,9	3 395	1,37

^aDer Umsatz wurde nicht bestimmt.^bEs wurde in der GPC kein makromolekulares Signal beobachtet.

A.5 Blockcopolymerisationen von PMT und MT

Tab. A.7: Übersicht über die Bedingungen und Ergebnisse der Polymerisationsreihen der Blockcopolymerisationen BP50-20, BP50-50, BP50-80 und BPHT50-50 in NMP. Als erster Block wurde *Ring*-Poly(MT₅₀) (RP(MT₅₀)) verwendet ($\overline{M}_n = 3730$, $D = 1, 23$, $\overline{P}_n = 50$)

Probe	Bedingungen	Zeit / h	Umsatz / %	$\overline{M}_n / \text{g mol}^{-1a}$	D
BP50-20a		2	26,1	4 788	1,25
BP50-20b	$c_{\text{PMT}}=1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{PMT}}/c_{\text{RP}(\text{MT}_{50})}/c_{\text{TBAC}}$ $=20:1:0,11$, 60°C	4	47,0	5 578	1,34
BP50-20c		8	65,9	6 258	1,32
BP50-20d		16	88,6	7 967	1,22
BP50-20e		24	99,9	7 502	1,30
BP50-20f		88,75	99,9	8 422	1,41
BP50-50a			1	9,72	9 058
BP50-50b		2	12,2	6 692	1,25
BP50-50c	$c_{\text{PMT}}=1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{PMT}}/c_{\text{RP}(\text{MT}_{50})}/c_{\text{TBAC}}$ $=50:1:0,11$, 60°C	3	15,0	6 708	1,34
BP50-50d		6	29,2	9 186	1,28
BP50-50e		8	43,2	11 880	1,25
BP50-50f		18	68,5	14 250	1,25
BP50-50g		26	78,7	17 190	1,25
BP50-50h		48	87,4	18 500	1,24
BP50-80a		1	6,32	— ^b	—
BP50-80b		2	6,24	— ^b	—
BP50-80c	$c_{\text{PMT}}=1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{PMT}}/c_{\text{RP}(\text{MT}_{50})}/c_{\text{TBAC}}$ $=80:1:0,10$, 60°C	3	6,20	— ^b	—
BP50-80d		4	6,56	— ^b	—
BP50-80e		6	6,60	— ^b	—
BP50-80f		8	6,79	— ^b	—
BP50-80g		17,25	9,17	— ^b	—
BP50-80h		27,75	10,3	— ^b	—
BPHT50-50a		2	89,5	16 430	2,05
BPHT50-50b	$c_{\text{PMT}}=0,95 \text{ mol L}^{-1}$, $c_{\text{PMT}}/c_{\text{RP}(\text{MT}_{50})}/c_{\text{TBAC}}$	4	87,5	17 540	2,93
BPHT50-50c		8	— ^c	—	—
BPHT50-50d		$=50:1:0,10$, 80°C	16,5	90,1	21 400
BPHT50-50e		24	89,7	26 600	19,5

^aDie Molmassen wurden anhand einer RPPMT-Kalibrierung bestimmt.

^bAufgrund der geringen Umsätze wurden hier keine Molmassenverteilungen bestimmt.

^cEs wurde kein Polymeres Produkt erhalten.

A.6 RAFT-Polymerisationen

Tab. A.8: Übersicht über die Bedingungen und Ergebnisse der RAFT-Polymerisationen von BDAPT mit Styrol in Substanz (24) und Butylacrylat (25) in Toluol und von DAAD-TTC mit Butylacrylat (26) und Methylacrylat (27) in Toluol.

Probe	Bedingungen	Zeit / h	Umsatz / %	$\bar{M}_n / \text{g mol}^{-1}$	\bar{D}	
24a		4	5,83	4 107	1,19	
24b	in Styrol, $c_{\text{Sty}}/c_{\text{BDAPT}}/c_{\text{AIBN}}$ =499:1:0,24, 60°C	9	14,7	9 360	1,21	
24c		16	26,1	15 620	1,19	
24d		24	34,8	20 090	1,18	
24e		32	42,4	23 660	1,19	
24f		49	50,8	24 510	1,20	
25a			5	0,24	543	1,24
25b	BA in Toluol (40 Gew-%), $c_{\text{BA}}/c_{\text{BDAPT}}/c_{\text{AIBN}}$ =98:1:0,49, 60°C	10	2,99	830	1,34	
25c		20	14,6	2 846	1,16	
25d		40	41,9	7 187	1,12	
25e		60	59,1	9 844	1,11	
25f		90	71,7	9 920	1,10	
25g		120	79,1	11 600	1,11	
26a			10	3,4	877	1,28
26b	BA in Toluol (40 Gew-%), $c_{\text{BA}}/c_{\text{BDAPT}}/c_{\text{AIBN}}$ =101:1:0,50, 60°C	20	22,5	3 258	1,20	
26c		40	49,5	6 563	1,15	
26d		60	62,3	8 182	1,14	
26e		90	73,5	9 344	1,15	
26f		120	79,8	9 961	1,17	
27a			10	5,03	382	1,44
27b		MA in Toluol (40 Gew-%), $c_{\text{BA}}/c_{\text{BDAPT}}/c_{\text{AIBN}}$ =103:1:0,52, 60°C	20	20,9	1 435	1,38
27c	40		43,0	3 315	1,16	
27d	60		55,9	3 978	1,16	
27e	90		66,7	4 791	1,13	
27f	120		74,7	5 753	1,13	

Anhang B

Quantenchemische Rechnungen zur Bestimmung von Partialladungen

Die quantenchemischen *ab-initio*-Berechnungen zur Bestimmung der Partialladungen in den Thiourethangruppen verschiedener Initiatoren wurden mit Hilfe des GAMESS-Interface im Programm CHEMBIO3D durchgeführt. Dazu wurden verschiedene, im Folgenden näher beschriebene Basissätze verwendet.

B.1 Basissätze

Der verwendete Basissatz zur Berechnung der Strukturen der einzelnen Initiatoren in Abschnitt 3.8.3 auf Seite 82 lautet

HF6-311++G(d,p).

Dieser Basissatz setzt sich aus verschiedenen Komponenten zusammen, die sog. Basisfunktionen, die auf den verschiedenen Atomorbitalen (AO) s, p, d etc. basieren. Dabei gibt es unterschiedliche Funktionen, zum einen primitive gaussartige Orbitale (gauss type orbital, GTO), die einzelne AOs beschreiben, dann zusammengezogene GTOs (CGTOs), die Linearkombinationen verschiedener AOs beschreiben. Der verwendete Basissatz setzt sich folgendermaßen zusammen: verwendete Rechenmethode, in diesem Fall Hartree-Fock mit geschlossener Valenzschale (closed shell), (kurz: **HF**); Anzahl von GTOs für die Beschreibung der Orbitale der inneren Schalen (hier sechs); drei CGTOs, hier aus jeweils drei, einem und einem GTO bestehend, zur Beschreibung der Valenzschalenorbitale (zusammengesetzt **6-311**); zwei diffuse Orbitalfunktionen (weit ausgedehnte Orbitale) (++) zur besseren Beschreibung der Ladungsdichteverteilung und eine Polarisationsfunktion, die die Mischung verschiedener Orbitaltypen schwererer Atome (z.b. sp², sp-Hybridorbitale in C-Atomen) beschreibt (hier: **G(d,p)**). Eine ausführlichere Beschreibung findet sich in der Literatur.^[236,237] Die weiteren Basissätze sind in Tab. B.1 auf der nächsten Seite erläutert.

B.2 Partialladungsbestimmung

Die Bestimmung der Partialladungen erfolgte über eine Populationsanalyse nach Mulliken. Diese wurde mit Hilfe des GAMESS-Interfaces durchgeführt. Details hierzu finden sich in der Literatur.^[238]

Tab. B.1: Übersicht über die verwendeten Basissätze zur berechnung der Partialladungen der Initiatoren (siehe Abschnitt 3.8.3 auf Seite 82).

Basissatz	Anzahl GTOs für Innere Schalen	Anzahl (C)GTOs für Valenzschale	Diffuse Orbitalfunktionen	Polarisationsfunktionen
HF3-21G	drei	ein CGTO aus zwei GTOs, ein GTO	nein	nein
HF6-31G	sechs	ein CGTO aus drei GTOs, ein GTO	nein	nein
HF6-31G(d,p)	sechs	ein CGTO aus drei GTOs, ein GTO	nein	d und p
HF6-31++G(d,p)	sechs	ein CGTO aus drei GTOs, ein GTO	sp	d und p
HF6-311++G(2d,2p)	sechs	ein CGTO aus drei GTOs, zwei GTOs	sp	2d und 2p

Anhang C

NMR-Spektren ausgewählter Ringpolymere

In diesem Anhang finden sich ausgewählte ^1H -NMR-Spektren der verschiedenen synthetisierten zyklischen Homo- und Blockcopolymere sowie eines Poly-Ringpolymers mit Signalzuordnungen. Zudem sind für jedes Polymer die Signale, aus denen der Polymerisationsgrad \bar{P}_n bestimmt wurde, angegeben.

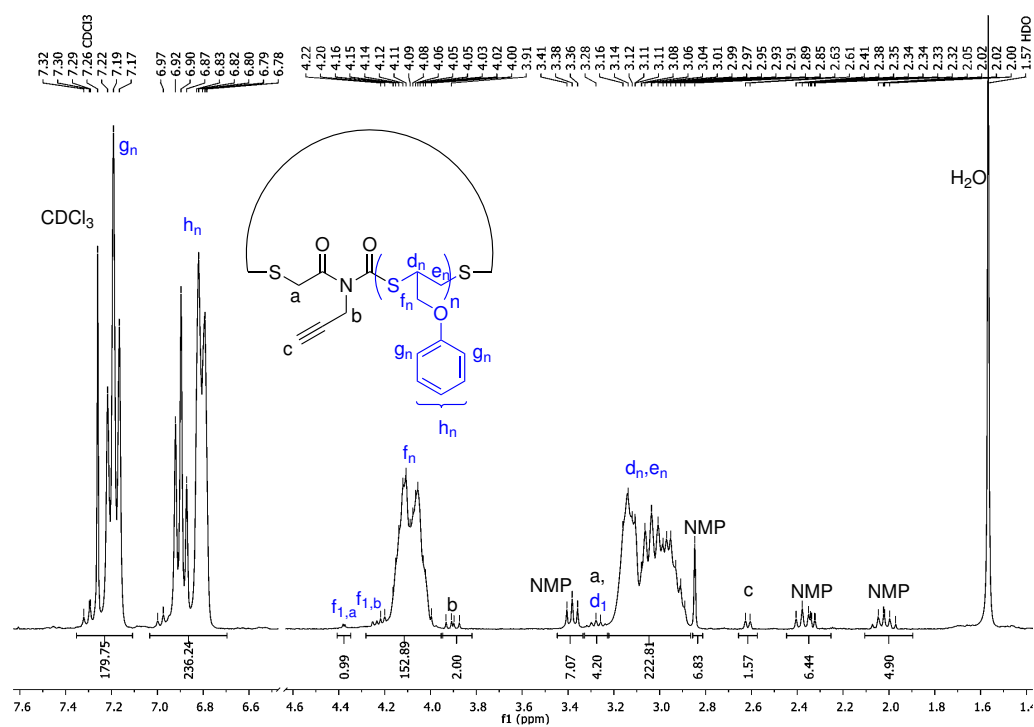


Abb. C.1: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz in CDCl_3) der Probe 20f der Polymerisation von PMT mit 3-Propinyl-TZD mit Signalzuordnungen. \bar{P}_n wurde aus den Signalen h_n und b bestimmt.

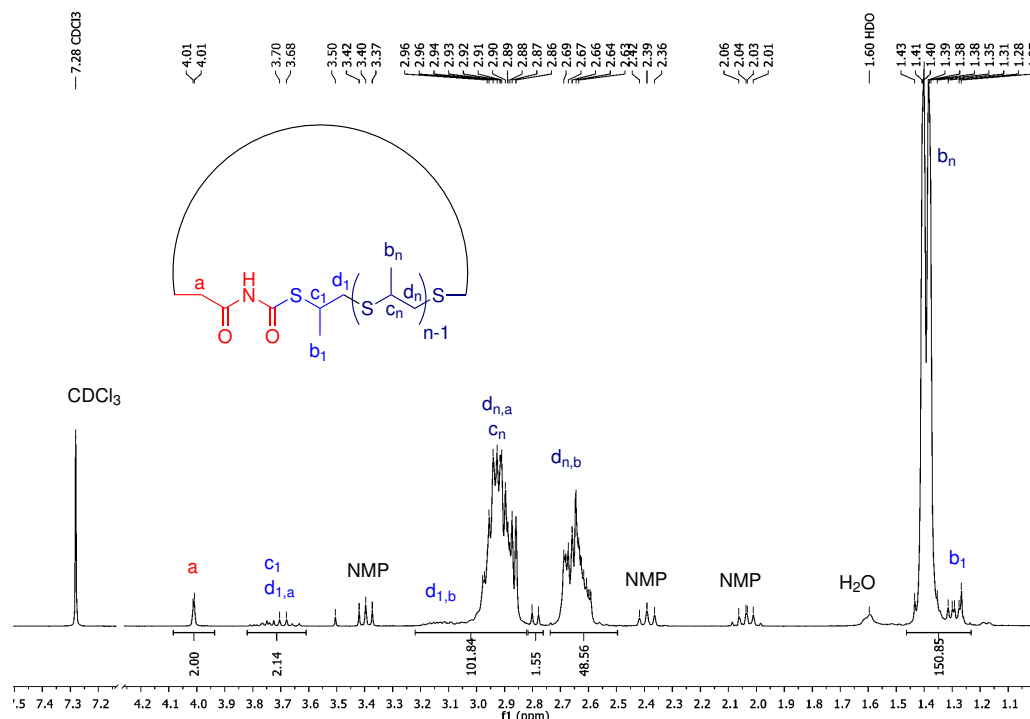


Abb. C.2: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz in CDCl₃) von Ring-Poly(MT) mit Signalzuordnung. \bar{P}_n wurde aus den Signalen a und b₁+b_n bestimmt.

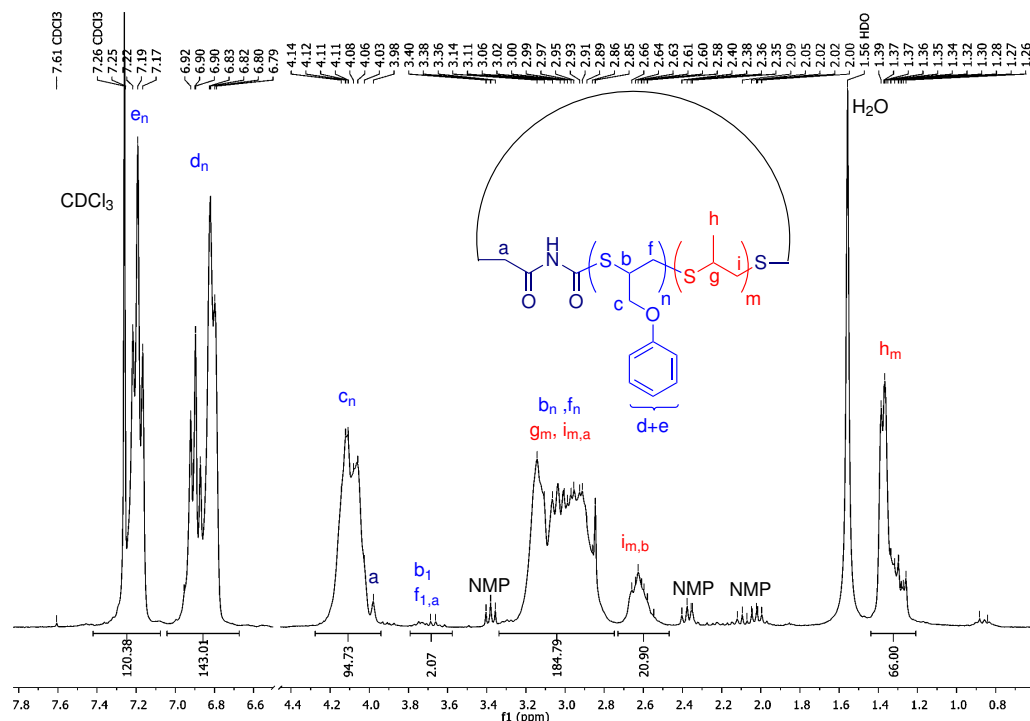


Abb. C.3: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz in CDCl₃) der Blockcopolymerprobe BP25-50 mit Signalzuordnung. $\bar{P}_{n,MT}$ und $\bar{P}_{n,PMT}$ wurden aus den Signalen b₁, h_m und d_n bestimmt.

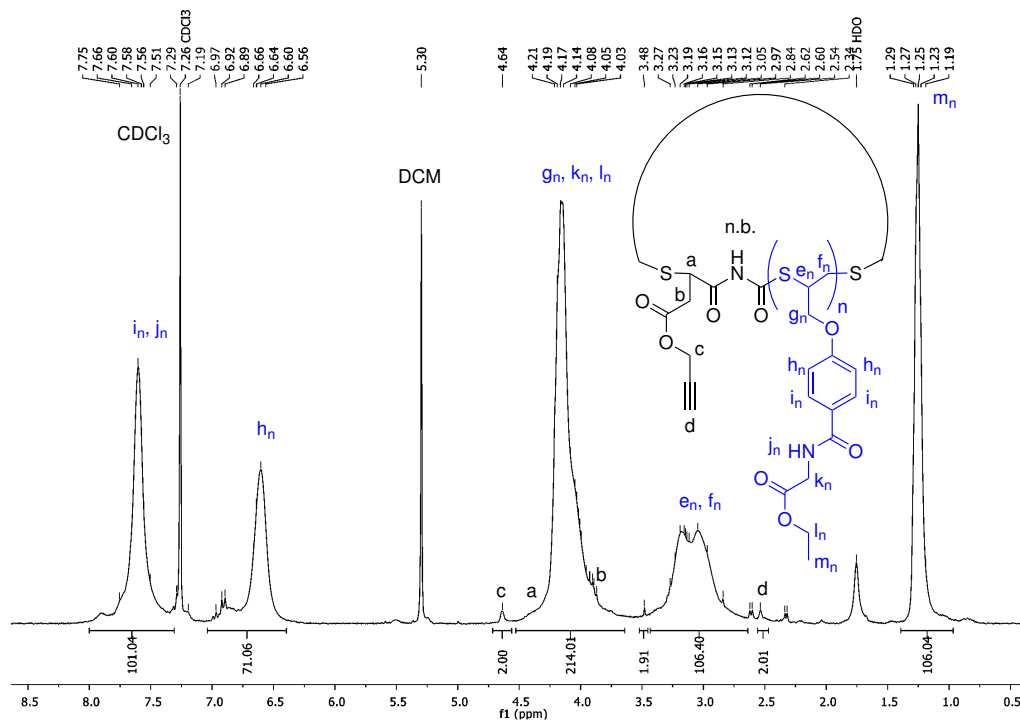


Abb. C.4: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz in CDCl_3) der Probe RPETBAA-30 mit Signalzuordnungen. \bar{P}_n wurde aus den Signalen a und b_1+b_n bestimmt.

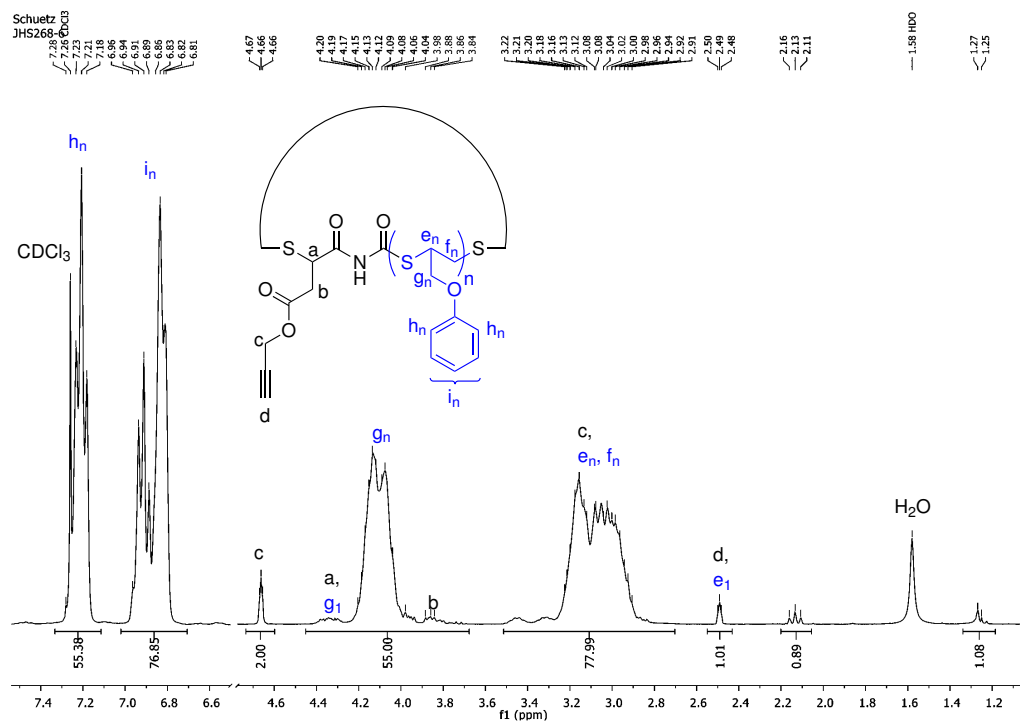


Abb. C.5: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz in CDCl_3) der Probe 23f mit Signalzuordnungen. \bar{P}_n wurde aus den Signalen c und h_n bestimmt.

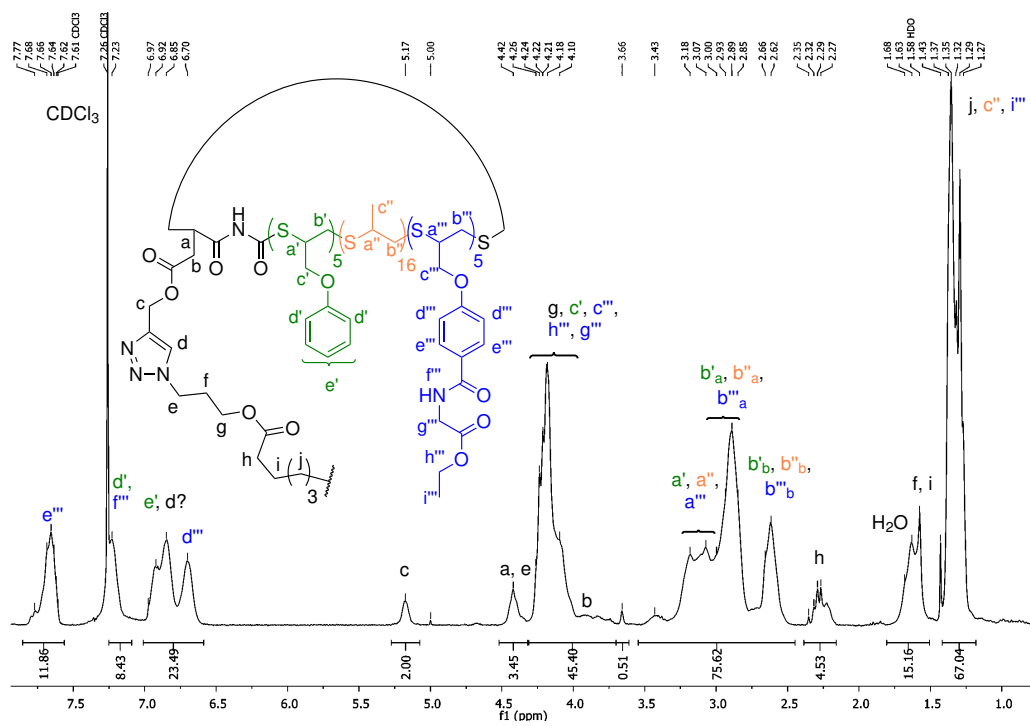


Abb. C.8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Probe PR-01 mit Signalzuordnungen.

Anhang D

Abkürzungsverzeichnis

\ddot{A}_q	Äquivalente
α_P	Mark-Houwink-Koeffizient des Polymers P
A	Querschnittsfläche
A_0	ursprüngliche Querschnittsfläche
$(ABC)_n$	Multiblockcopolymer, bestehend aus insgesamt n Blöcken der Komponenten A, B und C
$(AB)_n$	Multiblockcopolymer, bestehend aus insgesamt n Blöcken der Komponenten A und B
α_{CoPo}	Mark-Houwink-Koeffizient eines Multiblockcopolymers
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> , Rasterkraftmikroskopie
AGTP	<i>Acyl Group Transfer Polymerization</i> , Acylgruppentransferpolymerisation
AIBN	2,2'-Azo-bis(isobutyronitril)
\bar{A}_n	mittlerer zahlengemittelter Polyadditionsgrad
\bar{A}_w	mittlerer massengemittelter Polyadditionsgrad
anhyd., anh.	anhydridisch
\bar{A}_n^{\max}	maximaler mittlerer Polyadditionsgrad
$\bar{A}_{n,Ringe}$	mittlerer Polyadditionsgrad bezügl. der Ringpolymere
$\bar{A}_{n,Ringe}^{\max}$	maximaler mittlerer Polyadditionsgrad bezügl. der Ringpolymere
ATRP	<i>Atom Transfer Radical Polymerization</i> , radikalische Atomtransfer-Polymerisation
$\bar{A}_{w,Ringe}$	massengemittelter Polyadditionsgrad bezügl. der Ringpolymere
BA	<i>n</i> -Butylacrylat
BADD	<i>Bis</i> (3-azidopropyl)decandioat
BDAPT	<i>S,S'</i> -Bis(α,α' -dimethyl- α'' -(3-azidopropyl)acetat)trithiocarbonat
BTE	Benzylthioessigester
BZI	Bifunktionaler zyklischer Initiator
$c_{0,S}$	Einwaagekonzentration der Substanz S
c_S	Konzentration der Substanz S
const	Konstante, konstant
D	Dispersität
(D,A)-	Donor-Akzeptor-

DAAD-TTC	<i>S</i> -(α,α' -Dimethyl- α'' -(3-azidopropylacetat)- <i>S'</i> -(dodecyl)trithiocarbonat
d_{AFM}	Partikeldurchmesser aus AFM-Oberflächenbildern
δ_c	Auslenkung des Cantilevers
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
d	Tag
d (vor Variable)	Differential
DEAD	Diethylazodicarboxylat
ΔG	Änderung der freien Enthalpie
ΔG_{mix}	Änderung der freien Mischungsenthalpie
ΔH	Änderung der Enthalpie
Δl	Längenänderung
δM	Differenz der Signale der Monomerwiederholeinheiten im Massenspektrum
DMAP	Dimethylaminopyridin
d_{max}	maximal möglicher Durchmesser
DMF	Dimethylformamid
DMT-Modul	<i>Derjaguin Muller Toporov</i> -Modul
ΔS	Änderung der Entropie
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> , Differentialkalorimetrische Analyse
ΔS_{mix}	Änderung der freien Mischungsentropie
$d(\text{X-Y})$	Abstand zwischen den Atomen X und Y
ϵ	Dehnung
ϵ_0	Dehnung zum Zeitpunkt $t = 0$
E	Elastizitätsmodul
ϵ_b	Bruchdehnung
ESI-MS	<i>Electrospray Mass Spectrometry</i>
ETBAA	Ethyl-2-(4-(thiiran-2-ylmethoxy)benzamido)acetat
F	Kraft
F_{adh}	Adhäsionskraft
G	Schermodul
Gew-%	Anteil in Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
η	Viskosität
$[\eta]$	Grenzviskosität
h_{AFM}	Partikelhöhe aus AFM-Oberflächenbildern
HBTU	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-O-(1 <i>H</i> -benzotriazol-1-yl)uroniumhexafluorophosphat

h	Stunde
HOBt	1-Hydroxybenzotriazol
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> , Hochleistungs-Flüssigchromatographie
i	Kettenlänge
IR	infrarot
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> , Internationale Organisation für Normung
K	Kompressionsmodul
K_P	Mark-Houwink-Koeffizient des Polymers P
k_{12}	Geschwindigkeitskoeffizient der Ringverschmelzung von Einer- zu Zweierlingen
k_{ad}	Geschwindigkeitskoeffizient der Addition an RAFT-Agens
k_β	Geschwindigkeitskoeffizient der Fragmentierung am RAFT-Agens
k_c	Federkonstante des Cantilevers
K_{CoPo}	Mark-Houwink-Koeffizient eines Multiblockcopolymers
k_{ij}	Geschwindigkeitskoeffizient der Ringverschmelzung zwischen Spezies mit Ringverschmelzungsgrad i und j
KRK	<i>Kette-Ring-Kette</i> -Polymer
KWW-Modell	Kohlrausch-Williams-Watts-Modell
l	Länge
l_0	ursprüngliche Länge
LBP m - n	lineares Poly(MT $_m$ - b -PMT $_n$)
LPMT	lineares Poly(2-Methylthiiran)
LPPMT	lineares Poly(2-(Phenoxymethyl)thiiran)
MakroRAFT	makromolekulares RAFT-Agens
MA	Methylacrylat
M_i	Molmasse der Kettenlänge i in Molmassenverteilung
min	Minute
\overline{M}_n	mittlere, zahlengemittelte Molmasse
$\overline{M}_{n,\text{theo}}$	theoretische, mittlere zahlengemittelte Molmasse
mol-%	Anteil in Molprozent
$M_{p,1}$	Molmasse des Signals der Einerringe in multimodalen Molmassenverteilungen
MPMT	2-((<i>o</i> -Methylphenoxy)methyl)thiiran
M_S	Molmasse der Substanz S
MT	2-Methylthiiran
\overline{M}_w	mittlere, massengemittelte Molmasse
n	ganzzahliger Zähler
NEP	<i>N</i> -Ethylpyrrolidinon
n_i	Anzahl der Kettenlänge i in Molmassenverteilung

$n_{\log M}$	logarithmierter molarer Anteil der Molmasse M in der Molmassenverteilung
n_M	molarer Anteil der Molmasse M in der Molmassenverteilung
NMP	<i>Nitroxide Mediated Polymerization</i> , Nitroxid-vermittelte Polymerisation
NMP	<i>N</i> -Methylpyrrolidinon
NMR-Spektroskopie	<i>Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i> , Kernmagnetresonanzspektroskopie)
n_{reg}	Anzahl der Regenerierungszyklen
PGMEA	Propylenglycolmonomethyletheracetat
PMT	2-(Phenoxymethyl)thiiran
\bar{P}_n	mittlerer zahlengemittelter Polymerisationsgrad
PR	Poly-Ringpolymere
PTFE	Polytetrafluorethylen
PTZDA	Prop-2-yn-1-yl 2-(2,4-Thiazolidindion-5-yl)acetat
\bar{P}_w	mittlerer massengemittelter Polymerisationsgrad
QNM	<i>Quantitative Nanomechanical Mapping</i> , quantitatives nanomechanisches Abbilden/Rastern
R	universelle Gaskonstante
RAFT-Polymerisation	<i>Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization</i> , reversible Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer-Polymerisation
RBP m - n	<i>Ring-Poly</i> (MT $_m$ - b -PMT $_n$)
REP	Ringexpansionspolymerisation
RETBAAs	<i>Ring-Poly</i> (Ethyl-2-(4-(thiiran-2-ylmethoxy)benzamido)acetat)
r_f	<i>Ratio of Fronts</i> , Retentionsfaktor
r_G	hydrodynamischer Radius
RI	<i>Refractive Index</i> , Brechungsindex, Intensität des RI-Signals in der GPC
\bar{R}_n	mittlerer zahlengemittelter Ringverschmelzungsgrad
ROP	<i>Ring Opening Polymerization</i> , Ringöffnungspolymerisation
RPMT	<i>Ring-Poly</i> (2-Methylthiiran)
RP n	Ringspezies mit Verschmelzungsgrad n
RPP m -E n	<i>Ring-Poly</i> (PMT $_m$ - b -ETBAAs)
RPPMT	<i>Ring-Poly</i> (2-(Phenoxymethyl)thiiran)
RT	Raumtemperatur
σ	Zugspannung
σ_0	Zugspannung zum Zeitpunkt $t = 0$
$\sigma_{20\%}$	Zugspannung bei 20 % Dehnung
SEC	<i>Size Exclusion Chromatography</i> , Gelpermeationschromatographie
s	Sekunde

σ_{tech}	technische Zugspannung
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i> , Rastertunnelmikroskopie
τ	Zähigkeit
T	Temperatur (K oder °C)
t	Zeit
TBAC	Tetrabutylammoniumchlorid
TBMT	2-(<i>tert</i> -Butoxymethyl)thiiran
T_g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
THS	Thioharnstoff
$\theta(X-Y-Z)$	Bindungswinkel zwischen XY und YZ
TZD	2,4-Thiazolidindion
UV _{korrr}	Intensität des massenkorrigierten UV-Signals
UV	ultraviolett, Intensität des UV-Signals in der GPC
V_h	hydrodynamischer Radius
Vis	sichtbares Licht
Vol-%	Volumenprozent
W_{diss}	Energiedissipation
w_i	massengewichteter Anteil der Kettenlänge i in Molmassenverteilung
$w_{\log M}$	logarithmierter Massenanteil der Molmasse M in der Molmassenverteilung
X	Monomerumsatz
χ_{AB}	Flory-Huggins-Parameter der Polymermischung aus A und B
x_S, x_K	Molarer Anteil der Substanz S oder molarer Anteil der Komponente K im Polymer
z.B.	zum Beispiel
ZP	zyklisches Präpolymer

Anhang E

Literaturverzeichnis

- [1] E. Simon, *Liebigs Ann. der Chemie* **1839**, 31, 265–277.
- [2] R. T. Gottesman, D. Goodman, „Poly(vinyl chloride)“ in *Appl. Polym. Sci.*, , Bd. 285 von ACS Symposium Series American Chemical Society, **1985**, S. 18–383.
- [3] C. N. Goodyear, „Improvements in India-Rubber Fabrics“, **1844**, US-Patent 3633.
- [4] L. H. Baekeland, „Method of making insoluble products of phenol and formaldehyde“, **1907**, US-Patent 942699.
- [5] E. Peffgen, Ifo-Institut für Wirtschaftsforschung, *Die Kunststoffverarbeitende Industrie aus der Sicht der Siebzigerjahre*, Duncker & Humblott, Berlin, München, **1974**, S. 17.
- [6] Statistisches Bundesamt, „Fachserie 4, Reihe 3.1“, **2007**.
- [7] T. L. Hensel, *Kunststoffe* **2000**, 90(1), 34–38.
- [8] Germany Trade & Invest, „Germany Trade and Invest – Kunststoff-Industrie“, **2012**, entnommen von <http://www.gtai.de/GTAI/Navigation/DE/Invest/Industrien/Chemie-materialien/kunststoff-industrie.html> (14.01.2014).
- [9] Gesamtverband Kunststoffverarbeitende Industrie, „Branchenüberblick Kunststoffindustrie“, entnommen von <http://www.gkv.de/branchen.html> (07.04.2014).
- [10] Plastics the Mag - Magazine of Plastics and Innovation, „Plastics“, **2012**.
- [11] PlasticsEurope, „Plastics the Facts 2012 An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011“ Technischer Bericht, PlasticsEurope, **2012**, entnommen von http://www.plasticseurope.org/documents/document/20121120170458-final_plasticsthefacts_nov2012_en_web_resolution.pdf (05.07.2014).
- [12] T. Schulte, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2004**.
- [13] M. A. Meyers, P.-Y. Chen, A. Y.-M. Lin, Y. Seki, *Prog. Mater. Sci.* **2008**, 53(1), 1–206.

- [14] D. W. P. M. Löwik, L. Ayres, J. M. Smeenk, J. C. M. V. Hest, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, (February), 19–52.
- [15] M. Viani, T. E. Scha, J. B. Thompson, N. A. Frederick, J. Kindt, P. K. Hansma, *Nature* **1999**, 399(June), 761–763.
- [16] B. Tieke, „Charakterisierung von Polymeren - Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung“ in *Makromol. Chemie – Eine Einführung*, 4. Aufl., WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2005**, S. 259ff.
- [17] G. H. Lathe, C. R. Ruthven, *Biochem. J.* **1956**, 62(4), 665–74.
- [18] H. Determann, *Angew. Chemie Int. Ed. ed. English* **1964**, 3(9), 608–617.
- [19] J. C. Moore, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1964**, 2, 835–843.
- [20] J. F. Johnson, R. S. Porter, M. J. R. Cantow, *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **1966**, 1(2), 393–434.
- [21] L. H. Tung, *Sep. Sci.* **1970**, 5(3), 339–347.
- [22] N. L. J. Meijerink, H. M. Schoffeleers, A. M. G. Brands, *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, 29, 3763–3782.
- [23] P. F. Mijnlief, F. W. Wiegel, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1978**, 16(2), 245–263.
- [24] G. J. Price, J. W. Moore, J. E. Guillet, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1989**, 27(9), 2925–2935.
- [25] a. Klug, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.* **1999**, 354(1383), 531–5.
- [26] R. A. Hutchinson, M. T. Aronson, J. R. Richards, *Macromolecules* **1993**, 26(24), 6410–6415.
- [27] M. Szwarc, *Nature* **1956**, 178, 1168.
- [28] M. Szwarc, *Makromol. Chemie* **1960**, 35, 132–158.
- [29] M. Szwarc, *Pure Appl. Chem.* **1966**, 12, 127–164.
- [30] B. Tieke, „Synthetische makromolekulare Chemie - Sonstige Polymerisationen“ in *Makromol. Chemie – Eine Einführung*, 4. Aufl., WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2005**, S. 169–171.
- [31] J. P. Kennedy, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1999**, 37, 2285–2293.
- [32] R. H. Grubbs, W. Tumas, *Science* **1989**, 243(4893), 907–15.
- [33] P. Mehrkhodavandi, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123(43), 10746–7.

- [34] O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. Rajanbabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5706–5708.
- [35] T. Otsu, M. Yoshida, T. Tazaki, *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.* **1982**, *3*(2), 133–140.
- [36] T. Otsu, M. Yoshida, *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.* **1982**, *3*(2), 127–132.
- [37] G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Macromolecules* **1982**, *15*(3), 909–914.
- [38] C. J. Hawker, a. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*(12), 3661–88.
- [39] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimuras, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721–1723.
- [40] K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 674–680.
- [41] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*(9), 2921–2990.
- [42] S. Perrier, P. Takolpuckdee, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43*(22), 5347–5393.
- [43] E. Rizzardo, M. Chen, B. Chong, G. Moad, M. Skidmore, S. H. Thang, *Macromol. Symp.* **2007**, *248*(1), 104–116.
- [44] H. R. Kricheldorf, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4723–4742.
- [45] H. R. Kricheldorf, *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **2010**, *48*, 251.
- [46] H. R. Kricheldorf, *Macromolecules* **2003**, *36*(7), 2302–2308.
- [47] C. W. Bielawski, D. Benitez, R. H. Grubbs, *Science* **2002**, *297*(5589), 2041–4.
- [48] K. J. Shea, S. Y. Lee, B. B. Bush, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5746.
- [49] T. He, G.-h. Zheng, C.-y. Pan, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5960–5966.
- [50] A. Narumi, S. Zeidler, H. Barqawi, C. Enders, W. H. Binder, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2010**, *48*(15), 3402–3416.
- [51] C. Bonnans-Plaisance, G. Levesque, *Die Makromol. Chemie* **1986**, *187*(12), 2841–2851.
- [52] C. Bonnans-Plaisance, G. Levesque, *Macromolecules* **1989**, *22*(4), 2020–2023.
- [53] A. Kameyama, M. Kiyota, T. Nishikubo, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*(26), 4571–4574.
- [54] A. Kameyama, Y. Murakami, T. Nishikubo, *Macromolecules* **1999**, *32*(5), 1407–1412.

- [55] H. Kudo, S. Makino, A. Kameyama, T. Nishikubo, *Macromolecules* **2005**, *38*(14), 5964–5969.
- [56] H. Kudo, M. Sato, R. Wakai, T. Iwamoto, T. Nishikubo, *Macromolecules* **2008**, *41*(3), 521–523.
- [57] J.-H. Schuetz, Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2009**.
- [58] J.-H. Schuetz, P. Vana, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*(12), 1263–1275.
- [59] S. A. Ballard, R. C. Morris, „A process for the preparation of cyclic thioethers“, **1951**.
- [60] F. R. Jones, *Eur. Polym. J.* **1974**, *10*(3), 249–254.
- [61] K. Dodgson, J. A. Semlyen, *Polymer (Guildf)*. **1977**, *18*(12), 1265–1268.
- [62] K. Dodgson, D. J. Bannister, J. A. Semlyen, *Polymer (Guildf)*. **1980**, *21*(6), 663–667.
- [63] D. Geiser, H. Hocker, *Macromolecules* **1980**, *13*(3), 653–656.
- [64] A. Horbach, H. Vernaleken, *Makromol. Chemie* **1980**, *124*, 111–124.
- [65] A. Deffieux, M. Schappacher, L. Rique-Lurbet, *Polymer (Guildf)*. **1994**, *35*(21), 4562–4568.
- [66] Y. Assem, A. Greiner, S. Agarwal, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*(18–19), 1923–1928.
- [67] B. A. Laurent, S. M. Grayson, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*(8), 2202–13.
- [68] J. Roovers, P. M. Toporowski, *Macromolecules* **1983**, *16*, 843–849.
- [69] D. J. Orrah, J. A. Semlyen, S. B. Ross-Murphy, *Polymer (Guildf)*. **1988**, *29*(8), 1455–1458.
- [70] J. Klein, *Macromolecules* **1986**, *19*, 105–118.
- [71] D. J. Bannister, J. A. Semlyen, *Polymer (Guildf)*. **1981**, *22*(3), 377–381.
- [72] S. J. Clarson, J. A. Semlyen, *Polymer (Guildf)*. **1986**, *27*(10), 1633–1636.
- [73] Y. Gan, D. Dong, T. E. Hogen-Esch, *Macromolecules* **1995**, *28*(1), 383–385.
- [74] E. A. Di Marzio, C. M. Guttman, *Macromolecules* **1987**, *20*(6), 1403–1407.
- [75] M. Fukatsu, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*(12), 4539.
- [76] Y.-D. Gan, J. Zöller, R. Yin, T. E. Hogen-Esch, *Macromol. Symp.* **1994**, *77*(1), 93–104.

- [77] J. Roovers, P. M. Toporowski, *J. Polym. Sci., Part B Polym. Phys.* **1988**, *26*, 1251.
- [78] J. Roovers, *Macromolecules* **1985**, *18*(6), 1359–1361.
- [79] R. Yin, T. E. Hogen-Esch, *Polym. Prepr.* **1992**, *33*(1), 239–240.
- [80] H. Iatrou, N. Hadjichristidis, G. Meier, H. Frielinghaus, M. Monkenbusch, *Macromolecules* **2002**, *35*(14), 5426–5437.
- [81] A. Takano, O. Kadoi, K. Hirahara, S. Kawahara, Y. Isono, J. Suzuki, Y. Matsushita, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3045–3050.
- [82] S. Lecommandoux, R. Borsali, M. Schappacher, A. Deffieux, T. Narayanan, C. Rochas, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1843–1848.
- [83] Y. Zhu, S. P. Gido, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, J. W. Mays, *Macromolecules* **2003**, *36*(1), 148–152.
- [84] E. Piedra-Arroni, C. Ladavière, A. Amgoune, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*(36), 13306–9.
- [85] J. A. Kaitz, C. E. Diesendruck, J. S. Moore, *Macromolecules* **2013**, *46*(20), 8121–8128.
- [86] M. C. Orilall, U. Wiesner, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*(2), 520–35.
- [87] M. D. Ward, M. J. Horner, *CrystEngComm* **2004**, *6*(67), 401.
- [88] M. W. Matsen, *Eur. Phys. J. E. Soft Matter* **2009**, *30*(4), 361–9.
- [89] G. Zhang, Z. Fan, Y. Yang, F. Qiu, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*(17), 174902.
- [90] B. Zhang, H. Zhang, Y. Li, J. N. Hoskins, S. M. Grayson, *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 845–848.
- [91] R. L. Lescanec, D. a. Hajduk, G. Y. Kim, Y. Gan, R. Yin, S. M. Gruner, T. E. Hogen-Esch, E. L. Thomas, *Macromolecules* **1995**, *28*(9), 3485–3489.
- [92] J. F. Marko, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1442–1444.
- [93] W. H. Jo, S. S. Jang, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*(4), 1712.
- [94] H.-J. Qian, Z.-Y. Lu, L.-J. Chen, Z.-S. Li, C.-C. Sun, *Macromolecules* **2005**, *38*(4), 1395–1401.
- [95] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, *41*(14), 2596–2599.

- [96] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*(11), 2004–2021.
- [97] M. V. Gil, M. J. Arévalo, O. López, *Synthesis (Stuttg.)* **2007**, *11*, 1589–1620.
- [98] R. Huisgen, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1961**, 357.
- [99] R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*(10), 565–632.
- [100] V. O. Rodionov, V. V. Fokin, M. G. Finn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*(15), 2210–15.
- [101] S. Punna, J. Kuzelka, Q. Wang, M. G. Finn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*(15), 2215–20.
- [102] V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *European J. Org. Chem.* **2006**, *2006*(1), 51–68.
- [103] B. S. Sumerlin, A. P. Vogt, *Macromolecules* **2010**, *43*(1), 1–13.
- [104] W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*(12-13), 952–981.
- [105] P. L. Golas, N. V. Tsarevsky, B. S. Sumerlin, L. M. Walker, K. Matyjaszewski, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*(6), 400–404.
- [106] M. Ergin, B. Kiskan, B. Gacal, Y. Yagci, *Macromolecules* **2007**, *40*(13), 4724–4727.
- [107] H. Durmaz, A. Dag, O. Altintas, T. Erdogan, G. Hizal, U. Tunca, *Macromolecules* **2007**, *40*(2), 191–198.
- [108] D. J. V. C. v. Steenis, O. R. P. David, G. P. F. v. Strijdonck, J. H. M. V., J. N. H. Reek, *Chem. Commun.* **2005**, (34), 4333–4335.
- [109] Y. Zhu, Y. Huang, W.-D. Meng, H. Li, F.-L. Qing, *Polymer (Guildf.)* **2006**, *47*(18), 6272–6279.
- [110] N. L. Le Baut, D. D. Diaz, S. Punna, M. G. Finn, H. R. Brown, *Polymer (Guildf.)* **2007**, *48*(1), 239–244.
- [111] Y. Liu, D. D. Díaz, A. A. Accurso, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, M. G. Finn, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2007**, *45*, 5182.
- [112] A. Qin, C. K. W. Jim, W. Lu, J. W. Y. Lam, M. Haussler, Y. Dong, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, G. K. L. Wong, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2007**, *40*(7), 2308–2317.
- [113] Y. Li, W. Zhang, J. Chang, J. Chen, G. Li, Y. Ju, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 322.

- [114] Q. Liu, Y. Chen, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2006**, *44*, 6103–6113.
- [115] H. Gao, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*(20), 6633–9.
- [116] J. W. Lee, J. H. Kim, B.-K. Kim, J. H. Kim, W. S. Shin, S.-H. Jin, *Tetrahedron* **2006**, *62*(39), 9193–9200.
- [117] Q. Liu, P. Zhao, Y. Chen, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2007**, *45*, 3330–3341.
- [118] S. Cavalli, A. R. Tipton, M. Overhand, A. Kros, *Chem. Commun. (Camb)*. **2006**, (30), 3193–5.
- [119] Q. Zeng, T. Li, B. Cash, S. Li, F. Xie, Q. Wang, *Chem. Commun. (Camb)*. **2007**, (14), 1453–5.
- [120] J.-F. Lutz, H. G. Börner, K. Weichenhan, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*(6), 410–413.
- [121] B. Tieke, „Polymere im festen Zustand - Mechanische Eigenschaften“ in *Makromol. Chemie – Eine Einführung*, , Bd. 784. Aufl., WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2005**, S. 306ff.
- [122] R. J. Young, C. I. Chung, „Introduction to Polymers“, **2011**.
- [123] R. Kohlrausch, *Poggendorfs Ann. der Phys.* **1847**, *12*, 353–405.
- [124] C. Watts, *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *66*, 80–85.
- [125] F. R. Schwarzl, *Polymermechanik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1990**, S. 416.
- [126] G. Binning, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*(9), 930–934.
- [127] K. Molhave, „AFMSetup.jpg“, **2013**, entnommen von <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:AFMsetup.jpg> (17.12.2013).
- [128] Veeco Instruments Inc., „Chapter 9 Contact AFM Mode“ in *Multimode 8 Instr. Man. A*, **2010**, S. 149ff.
- [129] Veeco Instruments Inc., „Chapter 10 Tapping Mode AFM“ in *Multimode 8 Instr. Man. A*, **2010**, S. 167ff.
- [130] Veeco Instruments Inc., „Chapter 8 ScanAsyst“ in *Multimode 8 Instr. Man. A*, **2010**, S. 119ff.
- [131] T. J. Young, M. a. Monclus, T. L. Burnett, W. R. Broughton, S. L. Ogini, P. a. Smith, *Meas. Sci. Technol.* **2011**, *22*(12), 125703.
- [132] Veeco Instruments Inc., „Chapter 2 PeakforceQNM Operation“ in *PeakForce QNM User Guid.*, **2010**, S. 15ff.

- [133] B. V. Derjaguin, V. M. Muller, Y. Toporov, *J. Colloid Interface Sci.* **1975**, *53*(2), 314–326.
- [134] Veeco Instruments Inc., „Chapter 4 Calibration“ in *PeakForce QNM User Guid.*, **2010**, S. 53ff.
- [135] Z. Guan, *Polym. Int.* **2007**, *473*(December 2006), 467–473.
- [136] A. M. Kushner, Z. Guan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*(39), 9026–57.
- [137] N. Becker, E. Oroudjev, S. Mutz, J. P. Cleveland, P. K. Hansma, C. Y. Hayashi, D. E. Makarov, H. G. Hansma, *Nat. Mater.* **2003**, *2*(4), 278–83.
- [138] D. Porter, F. Vollrath, *Adv. Mater.* **2009**, *21*(4), 487–492.
- [139] Z. B. Guan, J. T. Roland, J. Z. Bai, S. X. Ma, T. M. McIntire, M. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(7), 2058–2065.
- [140] M. Xu, R. V. Lewis, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1990**, *87*(18), 7120–4.
- [141] K. Wang, *Adv. Biophys.* **1996**, *33*(0), 123–134.
- [142] K. Maruyama, *FASEB J.* **1997**, *11*(5), 341–345.
- [143] M. Rief, *Science (80-.)*. **1997**, *276*(5315), 1109–1112.
- [144] H. Lu, K. Schulten, *Biophys. J.* **2000**, *79*(1), 51–65.
- [145] H. Lu, A. Krammer, B. Isralewitz, V. Vogel, K. Schulten, „Computer modeling of force-induced titin domain unfolding“ in *Elastic Filaments Cell, Bd. 481* (Hrsg.: H. L. Granzier, G. H. Pollack), Kluwer Academic / Plenum Publ, New York, **2000**, S. 143–162.
- [146] M. J. Winningham, D. Y. Sogah, *Macromolecules* **1997**, *30*, 862–876.
- [147] O. Rathore, D. Y. Sogah, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1477–1486.
- [148] O. Rathore, D. Y. Sogah, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*(22), 5231–9.
- [149] K. Nagapudi, W. T. Brinkman, J. Leisen, B. S. Thomas, E. R. Wright, C. Haller, X. Wu, R. P. Apkarian, V. P. Conticello, E. L. Chaikof, *Macromolecules* **2005**, *38*(2), 345–354.
- [150] D. L. Guzmán, A. Randall, P. Baldi, Z. Guan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2010**, *107*(5), 1989–94.
- [151] F. H. Beijer, R. P. Sijbesma, H. Kooijman, A. L. Spek, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*(13), 6761–6769.

- [152] A. T. ten Cate, H. Kooijman, A. L. Spek, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(12), 3801–8.
- [153] A. M. Kushner, J. D. Vossler, G. A. Williams, Z. B. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*(25), 8766–8768.
- [154] N. Iranpoor, F. Kazemi, *Synthesis (Stuttg.)*. **1996**, (7), 821–822.
- [155] B. Bandgar, N. S. Joshi, V. Kamble, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*(27), 4775–4777.
- [156] M. Brimeyer, A. Mehrota, S. Quici, A. Nigam, S. L. Regen, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4254–4255.
- [157] T. Takido, Y. Kobayashi, K. Itabashi, *Synthesis (Stuttg.)*. **1986**, (9), 779–780.
- [158] S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, B. Yadollahi, S. M. R. Mirmohammadi, *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.* **2005**, *137*(2), 235–242.
- [159] F. G. Bordwell, H. M. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*(20), 4959–4962.
- [160] H. Bouda, M. E. Borredon, M. Delmas, a. Gaset, *Synth. Commun.* **1987**, *17*(8), 943–951.
- [161] H. Bouda, M. E. Borredon, M. Delmas, a. Gaset, *Synth. Commun.* **1989**, *19*(3-4), 491–500.
- [162] E. van Tamelen, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 3444–3448.
- [163] C. C. J. Culvenor, W. Davies, K. H. Pausacker, *J. Chem. Soc.* **1946**, (November), 1050–1052.
- [164] J. S. Yadav, B. V. Subba Reddy, S. Sengupta, M. K. Gupta, G. Baishya, S. J. Harshavardhana, U. Dash, *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.* **2008**, *139*(11), 1363–1367.
- [165] C. M. Kleiner, P. R. Schreiner, *Chem. Commun. (Camb.)*. **2006**, (41), 4315–7.
- [166] C. M. Kleiner, L. Horst, C. Würtele, R. Wende, P. R. Schreiner, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*(7), 1397–403.
- [167] S. Kawakami, A. Kameyama, M. Miyata, T. Nishikubo, *Polym. J.* **1997**, *29*(6), 550–552.
- [168] A. Kameyama, T. Ide, T. Nishikubo, *High Perform. Polym.* **2003**, *15*, 207.
- [169] A. Nagai, N. Koike, H. Kudo, T. Nishikubo, *Macromolecules* **2007**, *40*(23), 8129–8131.
- [170] H. Kudo, K. Sato, T. Nishikubo, *Macromolecules* **2010**, *43*(23), 9655–9659.

- [171] M. Hirata, B. Ochiai, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2010**, *48*, 525–531.
- [172] H. Kudo, S. Makino, T. Nishikubo, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2007**, *45*(4), 680–687.
- [173] J.-H. Schuetz, L. Sandbrink, P. Vana, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*(13), 1484–1495.
- [174] D. Boschmann, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2007**.
- [175] J. E. Mark (Hrsg.:), *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, New York, **1999**, S. 830.
- [176] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, G. Meyer, *Science* **2009**, *325*(5944), 1110–4.
- [177] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, G. Meyer, R. Ebel, W. M. Abdel-Mageed, M. Jaspars, *Nat. Chem.* **2010**, *2*(10), 821–5.
- [178] J. Kumaki, Y. Nishikawa, T. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*(13), 3321–3322.
- [179] G. Cheng, A. Bo, M. Zhang, G. Krausch, A. H. E. Mu, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6883–6888.
- [180] S. S. Sheiko, M. Möller, *Chem. Rev.* **2001**, *101*(12), 4099–124.
- [181] S. S. Sheiko, S. A. Prokhorova, K. L. Beers, K. Matyjaszewski, I. I. Potemkin, A. R. Khokhlov, M. Mo, *Macromolecules* **2001**, *34*, 8354–8360.
- [182] A. Kiriya, G. Gorodyska, S. Minko, M. Stamm, C. Tsitsilianis, *Macromolecules* **2003**, *36*(23), 8704–8711.
- [183] G. Gorodyska, A. Kiriya, S. Minko, C. Tsitsilianis, M. Stamm, *Nano Lett.* **2003**, *3*(3), 365–368.
- [184] JPK Instruments AG, „Tutorials - Surface chemistry in BioAFM“, entnommen von <http://www.jpik.com/substrates-in-general-mica.443.en.html> (05.02.2014).
- [185] N. Ouarti, P. Viville, R. Lazzaroni, E. Minatti, M. Schappacher, A. Deffieux, J.-L. Putaux, R. Borsali, *Langmuir* **2005**, *21*(20), 9085–90.
- [186] A. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, **2007**, S. 2006.
- [187] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1978**, *553*(7), 12–14.
- [188] G. Bruno, T. Schirmeister, *Arch. Pharm. (Weinheim)*. **2004**, *337*(2), 90–5.

- [189] K. Fujii, *Eur. J. Biochem.* **1992**, *203*(1-2), 75–80.
- [190] P. W. Erhardt, W. G. Anderson, R. J. Gorczynski, *J. Med. Chem.* **1982**, *25*(12), 1408–1412.
- [191] R. W. Marquis, A. M. Lago, J. F. Callahan, A. Rahman, X. Dong, G. B. Stroup, S. Hoffman, M. Gowen, E. G. DelMar, B. C. Van Wagenen, S. Logan, S. Shimizu, J. Fox, E. F. Nemeth, T. Roethke, B. R. Smith, K. W. Ward, P. Bhatnagar, *J. Med. Chem.* **2009**, *52*(13), 6599–605.
- [192] W. König, R. Geiger, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 788–798.
- [193] S. C. Conway, R. B. Perni, *Synth. Commun.* **1998**, *28*(9), 1539–1545.
- [194] M. Bosma, G. Brinke, T. S. Ellist, *Macromolecules* **1988**, *21*, 1465–1470.
- [195] C. T. Moynihan, P. B. Macedo, C. J. Montrose, P. K. Gupta, M. a. DeBolt, J. F. Dill, B. E. Dom, P. W. Drake, a. J. Easteal, P. B. Elterman, R. P. Moeller, H. Sasabe, J. a. Wilder, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1976**, *279*, 15–35.
- [196] S. G. Alvarez, M. T. Alvarez, *Synthesis (Stuttg.)* **1997**, (4), 413–414.
- [197] N. Aoyagi, B. Ochiai, H. Mori, T. Endo, *Synlett* **2006**, (4), 0636–0638.
- [198] N. Aoyagi, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3702–3709.
- [199] J. T. Lai, D. Filla, R. Shea, *Macromolecules* **2002**, *35*(18), 6754–6756.
- [200] R. Narain, A. Housni, G. Gody, P. Boullanger, M.-T. Charreyre, T. Delair, *Langmuir* **2007**, *23*(26), 12835–41.
- [201] O. Mitsunobu, M. Yamada, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*(4), 935–939.
- [202] X. Lian, J. Jin, J. Tian, H. Zhao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*(8), 2261–8.
- [203] M. Buback, F.-D. Kuchta, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*(6), 1887–1898.
- [204] A. Müller, B. Krebs, *Monatshefte für Chemie* **1967**, *98*(4), 1540–1544.
- [205] M. a. Bradley, S. W. Prescott, H. a. S. Schoonbrood, K. Landfester, F. Grieser, *Macromolecules* **2005**, *38*(15), 6346–6351.
- [206] M. Chernie, *Die Makromol. Chemie* **1972**, *154*, 191–200.
- [207] J. M. Asua, S. Beuermann, M. Buback, P. Castignolles, B. Charleux, R. G. Gilbert, R. a. Hutchinson, J. R. Leiza, A. N. Nikitin, J.-P. Vairon, A. M. van Herk, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*(16), 2151–2160.

- [208] S. R. Gondi, A. P. Vogt, B. S. Sumerlin, *Macromolecules* **2007**, *40*(3), 474–481.
- [209] M. Li, P. De, S. R. Gondi, B. S. Sumerlin, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*(12–13), 1172–1176.
- [210] J. E. Mark (Hrsg.:), *Polymer Data Handbook*, online ver Aufl., Oxford University Press, Inc., New York, **1999**, S. 641.
- [211] S. Caddick, R. Fitzmaurice, *Tetrahedron* **2009**, *65*(17), 3325–3355.
- [212] J.-W. Yang, C. Li, X.-P. He, H. Zhao, L.-X. Gao, W. Zhang, X.-X. Shi, Y. Tang, J. Li, G.-R. Chen, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, *31*(11), 3359–3365.
- [213] C. O. Kappe, E. Van der Eycken, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*(4), 1280–90.
- [214] A. K. Nanda, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2003**, *36*(5), 1487–1493.
- [215] „ISO37:2011 Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of tensile stress-strain properties“, Internationale Organisation für Standardisierung, **2011**.
- [216] „ISO527-2:1996 Plastics - Determination of tensile properties - Part 2: Test conditions for moulding and extrusion“, Internationale Organisation für Standardisierung, **1996**.
- [217] J. Klein, *Macromolecules* **1986**, *19*(1), 105–118.
- [218] W. G. Knauss, I. Emri, *Mech. Time-Dependent Mater.* **2002**, *6*, 3–51.
- [219] P. Mott, J. Dorgan, C. Roland, *J. Sound Vib.* **2008**, *312*(4-5), 572–575.
- [220] A. Lendlein, S. Kelch, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, *41*, 2034–2057.
- [221] M. Behl, A. Lendlein, *Mater. Today* **2007**, *10*(4), 20–28.
- [222] A. Lendlein, H. Jiang, O. Jünger, R. Langer, *Nature* **2005**, *434*(April), 695–697.
- [223] D. Aoki, Y. Teramoto, Y. Nishio, *Biomacromolecules* **2007**, *8*(12), 3749–57.
- [224] R. P. Sijbesma, *Science (80-.)*. **1997**, *278*(5343), 1601–1604.
- [225] J. Li, J. Viveros, M. Wrue, M. Anthamatten, *Adv. Mater.* **2007**, *19*(19), 2851–2855.
- [226] A. B. W. Brochu, S. L. Craig, W. M. Reichert, *J. Biomed. Mater. Res. A* **2011**, *96*(2), 492–506.
- [227] Y. Yang, M. W. Urban, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*(17), 7446–7467.
- [228] R. S. Trask, H. R. Williams, I. P. Bond, *Bioinspir. Biomim.* **2007**, *2*(1), P1–9.
- [229] M. M. Caruso, D. a. Davis, Q. Shen, S. a. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2009**, *109*(11), 5755–98.

- [230] M. W. Keller, „CHAPTER 2 Encapsulation-Based Self-Healing Polymers and Composites“ in *Heal. Polym. Syst.*, The Royal Society of Chemistry, **2013**, S. 16–61.
- [231] C. J. Kloxin, „CHAPTER 3 Reversible Covalent Bond Formation as a Strategy for Healable Polymer Networks“ in *Heal. Polym. Syst.*, The Royal Society of Chemistry, **2013**, S. 62–91.
- [232] F. Herbst, D. Döhler, P. Michael, W. H. Binder, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*(3), 203–220.
- [233] B. W. Greenland, G. L. Fiore, S. J. Rowan, C. Weder, „CHAPTER 4 Healable Supramolecular Polymeric Materials“ in *Heal. Polym. Syst.*, The Royal Society of Chemistry, **2013**, S. 92–125.
- [234] A. Wolpers, G. T. Russell, P. Vana, *Macromol. Theory Simulations* **2011**, *20*(8), 667–674.
- [235] H. Stadler, Bruker Nano Surfaces Division, „Schriftliche Mitteilung“, **2013**.
- [236] E. R. Davidson, D. Feller, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 681–696.
- [237] ChemViz, „Basis Sets Lab Activity“, **2000**, entnommen von <http://www.shodor.org/chemviz/basis/index.html> (13.05.2014).
- [238] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*(10), 1833.

Danksagungen

Zu allererst danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Philipp Vana für die Möglichkeit der Arbeit an diesem interessanten und anspruchsvollen Thema und für die fortwährende Unterstützung in Form von motivierenden Gesprächen und vielerlei Tipps während meiner gesamten Arbeitszeit.

Großer Dank geht an Prof. Dr. Michael Buback für seine Betreuung meiner Arbeit als Korreferent.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die kontinuierliche finanzielle Unterstützung meiner Arbeit im Rahmen des DFG-Projekts VA226/5.

Ich danke den gesamten Analytikabteilungen im Institut für Organische und Biomolekulare Chemie für die Messungen zahlreicher NMR- und Massenspektren. Im Speziellen danke ich Dr. Holm Frauendorf für seine Hilfe bei der Polymeranalytik mittels ESI-MS.

Ein großer Dank geht an Dr. Hans Peter Vögele und Rouven Henkel für zahlreiche anregende und nützliche Gespräche, vor allem zu kalorimetrischen Messungen und zu Zugversuchen und weiteren mechanischen Messmethoden an Polymeren.

Großer Dank gilt Reinhard Hildebrandt und Volker Meyer, sowie der gesamten Feinmechanikwerkstatt für die schnelle und unkomplizierte Anfertigung von PTFE-Gussformen für mechanische Zugproben. Außerdem danke ich Rouven Henkel für die Bereitstellung weiterer PTFE-Formen.

Des Weiteren danke ich Annika von Roden und der gesamten Glaswerkstatt für die Anfertigung und Reparatur diverser Glasgeräte.

Ein spezieller Dank geht an Hartmut Stadler von der Firma BRUKER NANO SURFACES für seine Tipps und Hilfestellung bei der Kalibrierung der AFM für mechanische Messungen an Oberflächen.

Besonders möchte ich mich bei Julia Möhrke für die Durchführung der TGA-Messungen sowie die Bereitstellung einer Kamera und die Aufnahme diverser Bilder und Videos im Rahmen der durchgeführten Zugversuche bedanken.

Ich danke Lennart Sandbrink und Peng Wentao ganz herzlich für ihre Zusammenarbeit mit mir während ihrer Bachelorarbeiten, die ich betreuen durfte. Ihr großer Einsatz und ihre

fortwährende Begeisterung für die geleistete Arbeit während dieser Zeit, ihre selbstständige und von Eigeninitiative geprägte Arbeitsweise und die daraus erfolgreich gewonnenen Ergebnisse haben in großem Maße zu Denkanstößen und Erkenntnissen der vorliegenden Arbeit beigetragen.

Ein großer Dank geht an Julia Möhrke, Dr. Nils Wittenberg, Michael Hendrich, Björn Sölter und Dennis Hübner für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meinen derzeitigen und ehemaligen Büro- und Laborkollegen Dr. Nadja Förster, Dr. Martin Mänz, Prof. Dr. Gregory T. Russell, Heike Rohmann, Sebastian Primpke, Rouven Henkel, Björn Sölter, Nino Hinte, Dr. Florian Ehlers und Michael Hendrich danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die stets unterhaltsamen Gespräche. Vor allem danke ich für die nicht fachbezogenen Gespräche, die oft für eine willkommene Zerstreuung gesorgt haben.

Außerdem danke ich den gesamten Abteilungen Buback und Vana für die gute und stets entspannte Atmosphäre, sowohl bei der Arbeit als auch bei diversen Freizeitaktivitäten vom gemütlichen Filmabend bis zur feuchtfröhlichen Boßeltour.

Ein riesengroßer Dank geht an alle Göttinger und inzwischen ehemals Göttinger Freunde, die mich während meiner Studien- und Promotionszeit begleitet haben und mit denen ich schon so manches erlebt habe. Vor allem bei der Reisegruppe möchte ich mich für die vielen tollen gemeinsamen, unterhaltsamen Erlebnisse, sowohl in Göttingen als auch auf diversen Dänemarkfahrten bedanken. Ein ebenso großer Dank geht auch an meinen Freundeskreis aus der Heimat, der stets für eine unterhaltsame Zeit und eine Ablenkung von der Chemie gesorgt hat.

Ganz besonders danke ich meinen Eltern und meiner Schwester, die mich während meiner gesamten Studien- und Promotionszeit immer bedingungslos unterstützt haben.

Zuletzt möchte ich mich bei Julia bedanken, die mich stets mit viel Verständnis und Geduld bei allen Dingen unterstützt hat und die mich immer wieder motiviert hat, weiterzumachen. Dafür danke ich Dir von ganzem Herzen!

Lebenslauf - Jan-Hendrik Schütz



Geboren 20.04.1984 in Verden

Staatsangehörigkeit Deutsch

Akademischer Werdegang

10.06.2014 Disputation

04/2010 – 06/2014 Promotion mit dem Thema: „Bioinspirierte Titin-analoge Polymere“ im Arbeitskreis von Prof. Dr. Philipp Vana, Institut für Physikalische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen.

01/2010 Diplomprüfung, Note: „sehr gut“.

03/2009 – 11/2009 Diplomarbeit mit dem Thema „Synthese von Ringpolymeren durch Ringexpansionspolymerisation einer zyklischen Thioesterverbindung mit Thiiranen“ im Arbeitskreis von Prof. Dr. Philipp Vana, Institut für Physikalische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen.

04/2008 – 07/2008 Auslandsaufenthalt an der „Universitat Autònoma de Barcelona“, Institut für Organische Chemie, Abteilung Prof. Dr. Rosa M. Sebastián.

10/2006 Diplomvorprüfung, Note: „gut“.

10/2004 Studienbeginn im Diplomstudiengang Chemie an der Georg-August-Universität Göttingen.

06/2004 Abitur am Domgymnasium Verden, Note: 2,4.

Veröffentlichungen

2011 J.H. Schuetz, P. Vana, „*On the Mechanism of the Ring-Expansion Polymerization of Thiiranes*“ *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 1263–1275.

2011 R. Rotzoll, J.H. Schuetz, M. Schwabe, K. Samwer, P. Vana, „*H-Bonding in Polymers from RAFT Polymerization*“ *Polymer Preprints* **2011**, *52*, 421–422.

2013 J.H. Schuetz, L. Sandbrink, P. Vana „*Insights into the Ring-Expansion Polymerization of Thiiranes with 2,4-Thiazolidinedione*“ *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1484–1495.