

Julia Möhrke

**Kinetik der konventionellen
radikalischen und
der RAFT-Polymerisation
an Nanopartikeloberflächen**

Dissertation

Göttingen 2016

Kinetik der konventionellen radikalischen und der RAFT-Polymerisation an Nanopartikeloberflächen

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

Julia Möhrke

aus Bernburg (Saale)

Göttingen, 2016

Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Philipp Vana, MBA	Makromolekulare Chemie, Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen
Prof. Dr. Michael Buback	Technische und Makromolekulare Chemie, Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent

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

Korreferent

Prof. Dr. Michael Buback	Technische und Makromolekulare Chemie, Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen
--------------------------	--

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission

Prof. Dr. Ricardo Mata	Computerchemie und Biochemie, Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen
Dr. Florian Ehlers	Makromolekulare Chemie, Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen
PD Dr. Thomas Zeuch	Aggregation und Kinetik von reaktiven Systemen, Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen
Prof. Dr. Götz Eckold	Physikalische Chemie fester Körper, Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 20.05.2016

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

Abstract	1
Zusammenfassung	3
1 Einleitung	5
2 Theoretische Grundlagen	9
2.1 Konventionelle radikalische Polymerisation	9
2.2 Ideale Polymerisationskinetik	10
2.2.1 Initiierung	10
2.2.2 Propagation	11
2.2.3 Terminierung	12
2.2.4 Kinetik der Gesamtreaktion	12
2.3 Abweichungen von der idealen Polymerisationskinetik	13
2.3.1 Übertragungsreaktionen	13
2.3.2 Umsatzabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten	14
2.3.3 Kettenlängenabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten	19
2.4 RAFT-Polymerisation	22
2.5 Methoden zur Bestimmung kinetischer Koeffizienten	25
2.5.1 ESR-Spektroskopie	25
2.5.2 Die PLP-SEC-Methode	27
2.6 Oberflächenmodifizierung anorganischer Materialien mit Polymer	29

Teil I Kinetik der konventionellen radikalischen Polymerisation an Oberflächen.....	33
3 ESR-Untersuchungen mit immobilisierten Azoinitiatoren.....	35
3.1 Immobilisierung von ACTA mittels Cokondensation.....	36
3.2 Immobilisierung von ACTA mittels katalytischer Kondensation	42
3.3 Azoinitiator mit monofunktionaler Ankergruppe	46
3.4 Fazit	51
4 Oberflächeninitiierte Polymerisation mit dem Photoinitiator Silica-DMPTS.....	55
4.1 Der oberflächengebundene Photoinitiator DMPTS	55
4.1.1 Synthese von DMPTS-funktionalisierten Nanopartikeln.....	55
4.1.2 Zerfallsverhalten von Silica-DMPTS.....	56
4.2 Vergleich von Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten.....	62
4.3 Untersuchung der Terminierungskinetik an Oberflächen.....	64
4.4 Untersuchung der Propagationskinetik an Oberflächen.....	76
4.5 Fazit	82
Teil II Kinetik der RAFT-Polymerisation an Oberflächen.....	85
5 Kinetische und mechanistische Aspekte des R- und des Z-Gruppen-Ansatzes	87
5.1 Vorbetrachtungen	87
5.2 R-Gruppen-Ansatz	88
5.2.1 Polymerisationsbedingungen für ESR-Experimente.....	88
5.2.2 ESR-Experimente mit PTPT-funktionalisierten Silica-Partikeln	89
5.2.3 Kinetik der RAFT-Polymerisation an Oberflächen mit vergrößertem Silica-RAFT-Abstand	94
5.3 Z-Gruppen-Ansatz	107
5.3.1 Das oberflächengebundene RAFT-Agens	107
5.3.2 ESR-Experimente mit BT ³ PT-funktionalisierten Silica-Partikeln.....	107

5.4	Fazit.....	113
6	Schlussbemerkungen und Ausblick	117
7	Experimenteller Teil	123
7.1	Verwendete Chemikalien und Materialien.....	123
7.1.1	Monomere	123
7.1.2	Initiatoren	123
7.1.3	RAFT-Agenzien	126
7.1.4	Sonstige Chemikalien	128
7.2	Experimentelle Vorgehensweisen	128
7.2.1	Oberflächenfunktionalisierung von Silica-Nanopartikeln.....	128
7.2.2	Durchführung von Polymerisationen.....	130
7.2.3	Ablösen von oberflächengebundenem, organischem Material	132
7.2.4	Bestimmung von Beladungsdichten	132
7.2.5	Aufnahme und Auswertung von ESR-Spektren.....	133
7.2.6	<i>Pulsed-Laser</i> -Polymerisationen (PLP).....	136
7.3	Geräte und Analysemethoden.....	137
7.3.1	UV/Vis-Spektroskopie	137
7.3.2	Gelpermeationschromatographie (GPC)	137
7.3.3	Massenspektrometrie	137
7.3.4	Dynamische Lichtstreuung.....	137
7.3.5	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	138
7.3.6	Thermogravimetrische Analyse	138
7.3.7	NMR-Spektroskopie	138
7.3.8	Zentrifuge.....	138
7.3.9	Elementaranalyse.....	139

Anhang	141
A Ansätze der durchgeführten ESR-Experimente	143
A.1 ESR-Experimente mit immobilisierten Azoinitiatoren	143
A.2 ESR-Experimente mit DMPTS-funktionalisierten Silica-Partikeln.....	144
A.3 ESR-Experimente mit RAFT-funktionalisierten Silica-Partikeln	145
B Kinetisches Modell für die PREDICI®-Simulation des R-Gruppen-Ansatzes.....	149
C Abkürzungsverzeichnis	153
D Literaturverzeichnis.....	161
Danksagung	171

Abstract

This thesis provides new insights into the kinetic and mechanistic aspects of the conventional radical and the reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization from the surface of silica nanoparticles.

Termination kinetics of the surface-initiated polymerization of *n*-butyl methacrylate (*n*-BMA) was studied via single-pulse–pulsed-laser polymerization (SP–PLP) in conjunction with electron spin resonance (ESR) spectroscopy. Initiation of the polymerization was conducted by the newly developed photoinitiator 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-(2-(2-(trimethoxysilyl)ethyl)phenyl)-1-one (DMPTS). The obtained termination rate coefficients k_t which could unambiguously be assigned to the termination reaction of two surface-attached macroradicals were significantly smaller than literature values for the corresponding homogeneous polymerization. Surprisingly, no chain-length dependence of k_t could be observed. This together with the fact, that temperature-dependent experiments yielded an activation energy of k_t that is in excellent agreement with the one obtained for the propagation rate coefficient gives rise to a picture of a reaction diffusion controlled termination of surface-attached macroradicals.

Besides, the development of the surface-attached photoinitiator DMPTS allowed for new studies on the propagation kinetics—especially concerning its temperature dependence—of grafted macroradicals. Propagation rate coefficients k_p and the corresponding activation energy being deduced from PLP experiments in conjunction with size-exclusion chromatography (SEC) were found to be in excellent agreement with data of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) for the polymerization of *n*-BMA in homogeneous media indicating that there is no influence of the attachment of macroradicals to surfaces on the propagation kinetics.

Additionally, different kinds of ESR spectroscopy methods were employed to investigate the kinetics of the RAFT polymerization of *n*-butyl acrylate from surfaces for the R- and the Z-group approach using trithiocarbonates as surface-attached RAFT agents.

Kinetic studies of the R-group approach via stationary ESR experiments yielded equilibrium constants K_{eq} that were about one order of magnitude smaller than values obtained for comparable homogeneous polymerization systems indicating that there is significant influence on the RAFT-polymerization kinetics by surface immobilization of the RAFT agent. Recording concentration time profiles of the intermediate species and

the propagating radicals via highly time-resolved ESR spectroscopy in conjunction with PREDICI® simulations, these results could be approved, as a decrease of the addition rate coefficient was observed while increasing the number of involved surface-attached macromolecules in the addition reaction. This finding is in agreement with the concept of a diffusion-controlled addition reaction in case of participating grafted macromolecules being caused by suppressed translational and limited segmental diffusion of surface-attached polymer chains.

An even smaller K_{eq} value was determined for the Z-group approach and could be ascribed to the fact that in this case growing chains in solution have to diffuse through the polymer layer on the particles to get into contact with the surface-attached RAFT group being fixed there for the whole period of polymerization. The probability of a successful addition reaction decreased with increasing layer thickness which was proven by a smaller K_{eq} value when using a RAFT-Agent that was immobilized via its Z group and contained a macromolecular instead of a low-molecular-weight R group.

The presented results provide an extensive overview of the influence of surface-anchorage of species participating in the radical polymerization process on the kinetics of surface-initiated radical polymerization and pave the way for systematical studies on correlation between kinetics of polymerizations from surfaces and molecular structure of obtained surface-attached polymers.

Zusammenfassung

Diese Arbeit gibt neue Einblicke in die kinetischen und mechanistischen Aspekte der konventionellen radikalischen und der *Reversible-Addition-Fragmentation-chain-Transfer*- (RAFT-) Polymerisation von der Oberfläche von Silica-Nanopartikeln.

Die Terminierungskinetik der oberflächeninitiierten Polymerisation von *n*-Butylmethacrylat (*n*-BMA) wurde mit Hilfe der *Single-pulse-pulsed-laser*-Polymerisation (SP-PLP) in Kombination mit der Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR-Spektroskopie) analysiert. Die Polymerisation wurde dabei durch den neu entwickelten oberflächengebundenen Photoinitiator 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-(2-(2-(trimethoxysilyl)ethyl)phenyl)-1-on (DMPTS) initiiert. Die erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung k_t , die ausschließlich der Terminierungsreaktion zwischen zwei oberflächengebundenen Radikalen zugeordnet werden konnten, waren signifikant kleiner als die Literaturwerte für das entsprechende homogene Polymerisationssystem. Erstaunlicherweise konnte außerdem keine Kettenlängenabhängigkeit von k_t gefunden werden. Dies zusammen mit der Tatsache, dass bei temperaturabhängigen Untersuchungen eine Aktivierungsenergie für k_t gefunden wurde, die in exzellenter Übereinstimmung mit der des Propagationsgeschwindigkeitskoeffizienten von *n*-BMA ist, lässt das Bild einer reaktionsdiffusionskontrollierten Terminierung oberflächengebundener Makroradikale entstehen.

Die Entwicklung des oberflächengebundenen Photoinitiators DMPTS erlaubte weiterhin neue Einblicke in die Propagationskinetik – insbesondere deren Temperaturabhängigkeit betreffend – oberflächengebundener Makroradikale. Mittels der PLP von *n*-BMA in Kombination mit der Größenausschlusschromatographie (engl. *size-exclusion chromatography*, SEC) wurden Werte für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation k_p und die entsprechende Aktivierungsenergie ermittelt, die exzellent mit den Daten der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) für die Polymerisation von *n*-BMA in homogenem Reaktionsmedium übereinstimmen, sodass kein Einfluss der Oberflächenverankerung der Makroradikale auf die Propagationskinetik ersichtlich ist.

Weiterhin wurde die Kinetik der RAFT-Polymerisation von *n*-Butylacrylat (BA) von Oberflächen bei -40 °C mit Hilfe verschiedener ESR-spektroskopischer Methoden für den R- und den Z-Gruppen-Ansatz unter Verwendung oberflächengebundener Trithiocarbonate als RAFT-Agenzien untersucht.

Die kinetischen Analysen des R-Gruppen-Ansatzes mittels stationärer ESR-Experimente lieferten Gleichgewichtskonstanten K_{eq} , die um eine Größenordnung kleiner sind als die Literaturwerte für entsprechende homogene Polymerisationssysteme, was darauf hindeutet, dass die Oberflächenverankerung des RAFT-Agens einen signifikanten Einfluss auf die Kinetik der RAFT-Polymerisation hat. Durch die Aufnahme zeitlicher Konzentrationsverläufe der Intermediatspezies und der propagierenden Radikale nach Einzelpulsinitiierung mittels der hochaufgelösten zeitabhängigen ESR-Spektroskopie (SP-PLP-ESR-RAFT) in Kombination mit PREDICI®-Simulationen wurden diese Ergebnisse bestätigt, da eine Abnahme des Geschwindigkeitskoeffizienten der Addition eines Makroradikals an die RAFT-Gruppe mit zunehmender Anzahl beteiligter oberflächengebundener Makromoleküle gefunden wurde. Dieser Befund ist im Einklang mit der Vorstellung, dass die Additionsreaktion bei Beteiligung verankerter Makromoleküle diffusionskontrolliert abläuft, was auf die unterdrückte Translations- und die eingeschränkte Segmentdiffusion oberflächengebundener Polymerketten zurückzuführen ist.

Ein noch kleinerer Wert von K_{eq} wurde für den Z-Gruppen-Ansatz gefunden und kann darauf zurückgeführt werden, dass die in Lösung wachsenden Ketten für die Additionsreaktion mit der RAFT-Gruppe, die sich über den gesamten Verlauf der Polymerisation in unmittelbarer Nähe zur Partikeloberfläche befindet, durch die Polymerschicht auf der Oberfläche diffundieren müssen. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass eine Additionsreaktion stattfindet, nimmt mit zunehmender Polymerschichtdicke ab, was durch einen kleineren Wert von K_{eq} bei Verwendung von einem RAFT-Agens, das über die Z-Gruppe verankert war und über eine makromolekulare anstatt einer niedermolekularen R-Gruppe verfügte, gezeigt werden konnte.

Die vorgestellten Ergebnisse geben einen umfangreichen Überblick über den Einfluss der Oberflächenverankerung von Komponenten, die am Prozess der radikalischen Polymerisation beteiligt sind, auf die Kinetik der oberflächeninitiierten radikalischen Polymerisation und ebnen den Weg für detaillierte, systematische Untersuchungen der Zusammenhänge zwischen der Kinetik von radikalischen Polymerisationen an Oberflächen und der molekularen Struktur der erhaltenen oberflächengebundenen Polymere.

1 Einleitung

Natürliche Polymere, wie z. B. Holz, Wolle und Seide, werden seit mehreren tausend Jahren u. a. als Baumaterial, Kleidung und für die Herstellung von Werkzeugen verwendet. Die ersten Hinweise für die gezielte Verarbeitung von Naturkautschuk gehen bereits auf die Zeit um 1600 v. Chr. zurück.¹ In dieser Zeit ernteten Mesoamerikaner Kautschukmilch vom Gummibaum (*Castilla elastica*) und verarbeiteten diese mit verschiedenen Mengen einer aus der Pflanze *Ipomoea alba* extrahierten Flüssigkeit zu Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften. Daraus fertigten sie u. a. Gummibälle, Figuren, Sandalen und andere Gegenstände. Der erste vollsynthetische, industriell produzierte Kunststoff Bakelit wurde jedoch erst ca. 3500 Jahre später durch die Reaktion von Phenol mit Formaldehyd von Baekeland hergestellt.² Im Jahr 1920 erkannte Staudinger schließlich, dass Polymere riesige Moleküle sind, die kettenförmig aus kleinen Wiederholeinheiten aufgebaut sind. Seine Untersuchungen auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie in den darauf folgenden Jahren³ führten schließlich zu einem stetig wachsenden Interesse an synthetischen, polymeren Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften.

Heutzutage werden Kunststoffe in Bereichen wie Bauindustrie, Luft- und Raumfahrtindustrie, Verpackungsindustrie, Medizin- und Elektrotechnik sowie Farb- und Beschichtungsindustrie verwendet.⁴ Bei vielen Anwendungen ersetzen sie dabei andere Materialien aufgrund verbesserter Eigenschaften wie der geringen Dichte, der chemischen Widerstandsfähigkeit, der hohen Belastbarkeit und der guten Formbeständigkeit. Im Jahr 2015 wurden in Deutschland 13,6 Millionen Tonnen Kunststoff mit einem entsprechenden Jahresumsatz von 59,8 Milliarden Euro hergestellt.⁵ Ein großer Anteil synthetischer Polymere wird mittels der radikalischen Polymerisation hergestellt. Der entscheidende Vorteil dieser robusten und preisgünstigen Polymerisationsart ist eine große Vielseitigkeit hinsichtlich der einsetzbaren Monomere und der möglichen Reaktionsbedingungen.⁶

Mit dem stetig wachsenden Interesse an Prozessen, die einen hohen Grad an Miniaturisierung und Energieeffizienz anstreben, werden die Ansprüche an die verwendeten Materialien zunehmend größer. Sie müssen dementsprechend maßgeschneiderte physikalische und chemische Eigenschaften besitzen und möglichst wiederverwertbar sein. Hybridmaterialien, die organische und anorganische Komponenten auf der Nanometerskala kombinieren, sind in der Lage, eine Vielzahl von Elementarfunktionen in einem

kleinen Volumen zu vereinen.⁷ Die Eigenschaften dieser Syngiematerialien sind nicht nur durch die Summe der einzelnen Beiträge der Komponenten gegeben, sondern ebenfalls durch ihre Wechselwirkungen an der Grenzfläche. Dadurch besitzen diese Materialien verbesserte und ungewöhnliche Merkmale, die sich z. B. durch eine bessere Reißfestigkeit, ein spezielles Verformungsverhalten, einen anpassbaren Härtebereich oder eine größere Widerstandsfähigkeit äußern und die die Entwicklung von innovativen industriellen Anwendungen erlauben.

Eine Möglichkeit, Hybridmaterialien herzustellen, ist die oberflächeninitiierte radikalische Polymerisation an Nanopartikeln, bei der kovalent an die Oberfläche gebundene Makromoleküle entstehen. Es ist bereits gelungen, Nanopartikel unterschiedlichster Art einschließlich Silica,⁸⁻¹⁵ Ruß,¹⁶ Diamant¹⁷ und Gold-Nanopartikel¹⁸⁻²⁰ sowie Kohlenstoffnanoröhrchen^{21,22} und Gold-Nanostäbchen²³ mit Hilfe dieser Methode mit Polymer zu funktionalisieren. Diese große Anzahl an existierenden, funktionalisierbaren Oberflächen in Kombination mit einer Vielzahl verfügbarer Polymere resultiert in einem beinahe unendlichen Spektrum an Materialien mit speziellen Eigenschaften. In den letzten Jahren ist ein zunehmendes Interesse an anorganischen Nanopartikeln, die mit kovalent gebundenem Polymer beschichtet sind, aufgrund einer Vielzahl von Anwendungen in wissenschaftlichen und medizinischen Gebieten wie Katalyse²⁴⁻²⁷ und Systemen zur gezielten Wirkstoffabgabe^{28,29} zu verzeichnen. Außerdem führt das Einbinden von polymerfunktionalisierten Nanopartikeln als Füllmaterial in eine Polymermatrix zu Polymer-Nanokompositen mit vielversprechenden Materialeigenschaften.³⁰⁻³³ Bereits sehr kleine Mengen des Füllmaterials haben aufgrund der großen spezifischen Oberfläche der Nanopartikel einen enormen Einfluss auf das Materialverhalten. Um die präzise Kontrolle der Eigenschaften des Nanokomposits zu ermöglichen, ist eine gleichmäßige Dispersion der anorganischen Partikel in der Polymermatrix entscheidend. Ohne eine Modifizierung der Oberfläche durch Polymerketten würden die Partikel in vielen Fällen aufgrund ihrer Inkompatibilität mit der Polymerphase lokal agglomerieren und sich von der Polymermatrix trennen. Eigenschaften wie die makromolekulare Architektur des oberflächenverankerten Polymers haben beim Einbringen der Partikel in die Polymermatrix einen wesentlichen Einfluss auf die Verträglichkeit der beiden Phasen untereinander. Eine Kontrolle über die makromolekulare Architektur des Polymers kann durch die Anwendung kontrollierter radikalischer Polymerisationsarten stattfinden, die auch bereits erfolgreich zur Funktionalisierung von Oberflächen mit Polymer verwendet wurden.^{9,12} Besonders die RAFT-Polymerisation verzeichnet eine zunehmende Aufmerksamkeit seit ihrer Erfindung im Jahr 1998,³⁴ da die Stärken der radikalischen Polymerisation erhalten bleiben und die Polymerisationsgeschwindigkeit unter idealen Bedingungen im Gegensatz zu der von anderen kontrollierten Polymerisationstechniken nicht herabgesetzt ist.

Sowohl bei der konventionellen radikalischen als auch bei der RAFT-Polymerisation bestimmen die Vielzahl der ablaufenden Reaktionsschritte und deren Kinetik die Struk-

tur des erhaltenen Polymers. Das Wissen exakter kinetischer Parameter von Polymerisationen ermöglicht das Vorhersagen von Eigenschaften des dabei entstehenden Materials und ist somit obligatorisch für das gezielte Materialdesign. Während die Kinetik von radikalischen Polymerisationen in homogenem Reaktionsmedium bereits weitreichend untersucht ist, sind kinetische Parameter für die oberflächeninitiierte radikalische Polymerisation weitestgehend unbekannt. Im Jahr 1998 führten Prucker und Rühle¹⁴ die ersten Untersuchungen, die sich mit der Kinetik der oberflächeninitiierten Polymerisation von Styrol an Silica-Partikeln beschäftigten, durch. Sie schlussfolgerten, dass die Geschwindigkeit der Terminierung signifikant beeinflusst ist, wenn die Polymerisation an der Oberfläche initiiert wird, wohingegen die Initiierungs- und die Propagationsgeschwindigkeiten vergleichbar mit denen der Polymerisation in homogenem Medium sind. Allerdings konnten keine quantitativen Aussagen über die Größe der Geschwindigkeitskoeffizienten gemacht werden. Die ersten individuellen Geschwindigkeitskoeffizienten für die Propagation oberflächeninitiierteter Polymerisationen von Styrol und *n*-Butylacrylat wurden im Jahr 2009 von Rotzoll *et al.*¹⁰ mittels der PLP-SEC-Methode bestimmt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Prucker und Rühle wurden im Vergleich zu den entsprechenden Koeffizienten der Polymerisation in homogenem Medium etwas höhere Werte gefunden. Dieses Resultat wurde auf eine schlechtere Abschirmung des aktiven Zentrums durch die wachsende Kette aufgrund ihrer fixierten Position auf der Oberfläche zurückgeführt.

In früheren Untersuchungen konnten ebenfalls spezielle kinetische Effekte bei der oberflächeninitiierten RAFT-Polymerisation beobachtet werden. Die meisten RAFT-Polymerisationen, bei denen ausschließlich oberflächengebundene RAFT-Agenzien verwendet wurden, zeigten eine Art des Verlusts des kontrollierten Charakters dieser Polymerisationstechnik. Die schlechtere Kontrolle zeigte sich entweder dadurch, dass die mittlere molare Masse des erhaltenen oberflächengebundenen polymeren Materials nicht mit steigendem Umsatz des Monomers zunahm³⁵ oder eine Dispersität von $\bar{D} \geq 1,5$ erhalten wurde.^{12,13,36} Eine bessere Kontrolle konnte erreicht werden, wenn zusätzlich zu RAFT-funktionalisierten Partikeln ein freies RAFT-Agens hinzugesetzt wurde.^{12,35-40} Dies deutet darauf hin, dass die Kinetik des RAFT-Gleichgewichtes durch die Verankerung des RAFT-Agens auf der Oberfläche signifikant beeinflusst wird. Bisher gibt es jedoch nur wenige Untersuchungen, die darauf ausgerichtet sind, diesen Effekt zu quantifizieren, da kinetische Koeffizienten meist schwer zugänglich sind. PREDICI®-Simulationen haben sich als leistungsstarkes Hilfsmittel für Rückschlüsse auf kinetische Koeffizienten bewährt.⁴¹⁻⁴⁵ Mit ihrer Hilfe konnte Rotzoll erste quantitative Hinweise dafür finden, dass die Additionsreaktion im RAFT-Gleichgewicht beeinträchtigt ist, wenn oberflächengebundene Makromoleküle beteiligt sind.⁴⁶

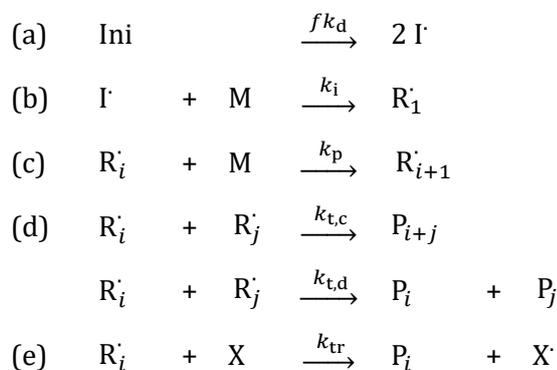
Das Ziel dieser Arbeit ist, ein besseres Verständnis der Kinetik und des Mechanismus oberflächeninitiierteter radikalischer (RAFT-)Polymerisationen zu erhalten. Die Polymerisationen sollen von der Oberfläche von Silica-Nanopartikeln aufgrund ihrer un-

übertroffenen Verfügbarkeit, ihrer chemischen Widerstandsfähigkeit, ihrer mechanischen Stabilität, ihrer Transparenz gegenüber UV-Licht – welche unerlässlich für die geplanten Untersuchungen ist – und ihrer vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten⁴⁷ durchgeführt werden. Zur Bestimmung individueller Geschwindigkeitskoeffizienten sollen hochmoderne Techniken wie die SP-PLP-ESR- und PLP-SEC-Methode in Kombination mit PREDICI®-Simulationen Anwendung finden. Grundvoraussetzung dafür ist, geeignete Polymerisationssysteme für die jeweils verwendete Methode zu finden. Dabei ist vor allem die Wahl des Monomers, der Initiatoren und der RAFT-Agenzien entscheidend, die gegebenenfalls speziell dafür entwickelt werden sollen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Konventionelle radikalische Polymerisation

Die radikalische Polymerisation ist eine Kettenreaktion mit Initiierungs-, Wachstums- und Abbruchsritt. Der Zerfall des Initiators Ini (a), der meistens photochemisch oder thermisch erfolgt, führt zur Bildung von Initiatorfragmentradikalen I , die Monomer M mit reaktiver Doppelbindung addieren (b) und so die Polymerisation initiieren. Durch Addition weiterer Monomereinheiten wächst die Kette R^{\cdot}_i mit der Kettenlänge i (R^{\cdot}_i) im Schritt der Propagation (c) unter Weitergabe der Radikalfunktion an das neue Kettenende. Die Terminierung (d) erfolgt mit einem anderen Radikal mit der Kettenlänge j (R^{\cdot}_j) durch Kombination oder Disproportionierung zum Polymer P . Weiterhin können Übertragungsreaktionen (e) der Kette R^{\cdot}_i zum Monomer, Polymer, Lösungsmittel oder zum speziell dafür eingesetzten Übertragungsagens X stattfinden.



Schema 2-1: Reaktionsgleichungen für die konventionelle radikalische Polymerisation. (a) Initiatorzerfall, (b) Kettenstart, (c) Propagation, (d) Terminierung durch Kombination und Disproportionierung. f – Initiatoreffizienz, k_d – Zerfalls-, k_i – Initiierungs-, k_p – Propagationsgeschwindigkeitskoeffizient, $k_{t,c}$, $k_{t,d}$ – Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten der Kombination und der Disproportionierung, k_{tr} – Geschwindigkeitskoeffizient der Kettenübertragung.

2.2 Ideale Polymerisationskinetik

Bei der idealen Polymerisationskinetik werden folgende Annahmen gemacht:

- Alle Teilreaktionen sind irreversibel.
- Alle Makroradikale haben unabhängig vom Umsatz und der Kettenlänge die gleiche Reaktivität.
- Die einzige Reaktion, bei der Monomere verbraucht werden, ist die Propagation.
- Makroradikale terminieren nur durch Kombination oder Disproportionierung.

2.2.1 Initiierung

Die Initiierung besteht aus den beiden Teilschritten Initiatorzerfall und Initiierung. In Abhängigkeit von der Art des Initiatorzerfalls werden verschiedene Initiortypen verwendet. Zur thermischen Initiierung werden häufig Azoverbindungen oder Peroxide (siehe Abbildung 2-1 a) verwendet. Typische Photoinitiatoren sind z.B. Benzoin und dessen Alkylether, 2,2-Dialkoxy-2-phenylacetophenone sowie α -Aminoketone (siehe Abbildung 2-1 b). Weiterhin können auch Azoinitiatoren und Peroxide für die Photoinitiierung verwendet werden. Diese besitzen im Allgemeinen aber eine geringere Quantenausbeute, sodass erst genannte bevorzugt verwendet werden.

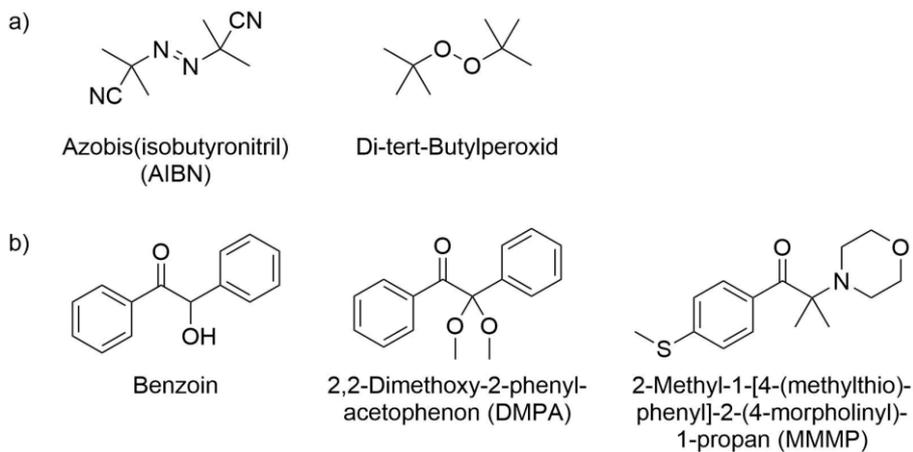


Abbildung 2-1: a) Häufig verwendete thermische Initiatoren. b) Häufig verwendete Photoinitiatoren.

Unter der Annahme, dass der Initiatorzerfall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Initiierung ist, wird die Geschwindigkeit der Initiierung R_i durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschrieben (siehe Gl. (2-1)) und hängt von der Zerfallsrate des Initiators, der Initiatorkonzentration und der Effizienz des Initiators ab.

$$R_i = \frac{dc_R}{dt} = 2fk_d c_{\text{Ini}} \quad (2-1)$$

c_R und c_{Ini} sind dabei die Radikal- bzw. die eingesetzte Initiatorkonzentration.

Bei Polymerisationen, die durch kurze UV-Laserpulse initiiert werden, erzeugt der Laserpuls instantan eine große Anzahl an Primärradikalen. Die Radikalkonzentration c_R^0 , die durch einen Einzelpuls erzeugt wird, ist durch Gl. (2-2) gegeben.

$$c_R^0 = 2\Phi \frac{n_{\text{abs}}}{V} \quad (2-2)$$

Dabei ist Φ die Quantenausbeute, n_{abs} die Anzahl der absorbierten Photonen und V das bestrahlte Volumen. Die Quantenausbeute ist definiert als Produkt aus der Lasereffizienz φ und der Initiatoreffizienz f (siehe Gl. (2-3)).

$$\Phi = f\varphi \quad (2-3)$$

Die Anzahl der absorbierten Photonen kann mit Hilfe von Gl. (2-4) berechnet werden.

$$n_{\text{abs}} = \frac{E_p}{E_\lambda} (1 - 10^{-\varepsilon c_{\text{Ini}} l}) \quad (2-4)$$

Dabei ist E_p die Energie eines Laserpulses, E_λ die Energie von einem Mol Photonen bei der Laserwellenlänge λ , ε der molare Absorptionskoeffizient des Initiatormoleküls bei der Laserwellenlänge und l die optische Weglänge.

2.2.2 Propagation

Für die Geschwindigkeit der Propagation R_p gilt bei idealer Polymerisationskinetik folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$R_p = -\frac{dc_M}{dt} = k_p c_M c_R \quad (2-5)$$

Dabei ist c_M die Monomerkonzentration.

2.2.3 Terminierung

Die Geschwindigkeit der Terminierung R_t wird unter Annahme idealen Polymerisationsverhaltens durch Gl. (2-6) beschrieben.

$$R_t = -\frac{dc_R}{dt} = 2k_t c_R^2 \quad (2-6)$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung k_t ist dabei die Summe aus den Koeffizienten $k_{t,c}$ und $k_{t,d}$.

2.2.4 Kinetik der Gesamtreaktion

Zu Beginn der Polymerisation kommt es zunächst durch den Initiatorzerfall zu einem Anstieg der Radikalkonzentration. Je größer die Radikalkonzentration wird, desto größer wird auch die Terminierungswahrscheinlichkeit. Dadurch stellt sich nach kurzer Zeit ein nach Bodenstein benannter quasistationärer Zustand ein, in dem in einer bestimmten Zeit genauso viele Radikale gebildet werden wie terminieren. Dieser Zustand wird durch die Gl. (2-7) und (2-8) beschrieben.

$$R_i = R_t \quad (2-7)$$

$$2fk_d c_{Ini} = 2k_t c_R^2 \quad (2-8)$$

Umstellen von Gl. (2-8) nach c_R und Einsetzen in Gl. (2-5) liefert die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit R_b (siehe Gl. (2-9)).

$$R_b = -\frac{dc_M}{dt} = k_p c_M \sqrt{\frac{fk_d c_{Ini}}{k_t}} \quad (2-9)$$

2.3 Abweichungen von der idealen Polymerisationskinetik

2.3.1 Übertragungsreaktionen

Die ideale Polymerisationskinetik umfasst keine Nebenreaktionen, bei denen die radikalische Funktionalität inter- oder intramolekular übertragen wird. Solche Transferreaktionen können jedoch in unterschiedlicher Form während der radikalischen Polymerisation stattfinden. Die Geschwindigkeit eines Kettentransfers R_{tr} zu einer Spezies X mit der Konzentration c_X wird durch Gl. (2-10) beschrieben.

$$R_{tr} = -\frac{dc_X}{dt} = k_{tr}c_Rc_X \quad (2-10)$$

Transfer zu Monomer oder ggf. Lösungsmittel findet in jeder radikalischen Polymerisation zu einem gewissen Anteil statt. Hohe Transfargeschwindigkeitskoeffizienten wurden vor allem für allylische Monomere und Vinylacetat sowie für häufig verwendete Lösungsmittel wie Toluol oder Heptan gefunden.⁴⁸

Der Transfer zu Polymer kann inter- oder intramolekular durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom Polymerrückgrat stattfinden. Wächst die Polymerkette von dort weiter entstehen Kurz- und Langkettenverzweigungen. Die Transferreaktion ist begünstigt, wenn das wachsende Radikal am Kettenende im Vergleich zu dem durch Transfer entstehenden Radikal weniger stabilisiert ist. Die intramolekulare Übertragung verläuft meist über einen sechsgliedrigen Übergangszustand und wird dann *backbiting* genannt (siehe Schema 2-2). Dabei entsteht bei Monomeren wie z. B. Acrylaten aus einem sekundären propagierenden Radikal (SPR) ein stabileres tertiäres *midchain*-Radikal (MCR). Dieses MCR weist ein deutlich anderes kinetisches Verhalten hinsichtlich der Propagation und der Terminierung als das SPR auf,⁴⁹⁻⁵⁵ sodass dieser Transfer-schritt in kinetischen Modellen nicht vernachlässigt werden darf, sofern unter Bedingungen gearbeitet wird, bei denen *backbiting* eine wesentliche Rolle spielt.



Schema 2-2: Entstehung eines tertiären *midchain*-Radikals durch intramolekularen 1,5-Wasserstofftransfer (*backbiting*).

Häufig wird zu einer Polymerisationslösung ein Kettentransferagens (engl. *chain transfer agent*, CTA) gezielt zugesetzt, um die molare Masse des Polymers zu kontrollieren. Thiole sind CTA, die während der Polymerisation verbraucht werden. Die Spaltung der S–H-Bindung und die Addition des dabei entstehenden Wasserstoffatoms an die radikalische Funktion der wachsenden Polymerkette führen zur Terminierung des Makroradikals und zur Bildung eines schwefelzentrierten Radikals, das eine neue Kette starten kann.

Auch bei der *Reversible-Addition-Fragmentation-chain-Transfer*-Polymerisation (RAFT-Polymerisation, siehe auch Kapitel 2.4) werden Transferagenzien – sogenannte RAFT-Agenzien – zugesetzt. Dabei werden die RAFT-Agenzien im Gegensatz zu den zuvor genannten CTA im Allgemeinen jedoch nicht verbraucht.

2.3.2 Umsatzabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten

Im Verlauf der Polymerisation werden sukzessive kleine Monomermoleküle in langkettige Polymermoleküle umgewandelt. Dabei erhöht sich die Viskosität η der Reaktionslösung, sodass sich die Kinetik diffusionskontrollierter Prozesse verändert. Zu diesen Prozessen zählt jeweils der erste Schritt von bimolekularen Reaktionen, bei denen sich die miteinander reagierenden Moleküle aufeinander zu bewegen, bevor die eigentliche Reaktion stattfinden kann. Bei radikalischen Polymerisationen wird diese Umsatzabhängigkeit vor allem für die Kinetik der Terminierung aber bei hohen Umsätzen auch für die der Propagation beobachtet.

2.3.2.1 Umsatzabhängigkeit des Propagationsgeschwindigkeitskoeffizienten

Der Wachstumsschritt während einer radikalischen Polymerisation besteht aus zwei Teilschritten. Zunächst diffundieren das Monomer und die wachsende Kette zueinander, um die anschließende chemische Reaktion zu ermöglichen. Daraus ergibt sich, dass sich k_p aus einem Anteil ohne Beitrag von Diffusion $k_{p,0}$ und einem diffusionskontrollierten Anteil $k_{p,D}$ zusammensetzt (siehe Gl. (2-11)).

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p,0}} + \frac{1}{k_{p,D}} \quad (2-11)$$

Mit Hilfe der Smoluchowski-Gleichung⁵⁶ (Gl. (2-12)) können diffusionskontrollierte Geschwindigkeitskoeffizienten k_D beschrieben werden.

$$k_D = 4\pi(D_s^A + D_s^B)N_A R_C \quad (2-12)$$

Dabei sind N_A die Avogadro-Konstante, D_s^A und D_s^B die Diffusionskoeffizienten der Spezies A und B und R_C der Einfangradius. Wird dieser Ausdruck auf $k_{p,D}$ übertragen, so folgt daraus, dass dieser Koeffizient direkt proportional zur Summe der Diffusionskoeffizienten von Monomer und Makroradikal ist. Die Stokes-Einstein-Gleichung

$$D_s = \frac{k_B T}{6\pi r_{s,i} \eta} \quad (2-13)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B , der Temperatur T , dem hydrodynamischen Radius $r_{s,i}$ und der Viskosität η zeigt, dass hauptsächlich der Diffusionskoeffizient des im Vergleich zum Makroradikal signifikant kleineren Monomers zu $k_{p,D}$ beiträgt. Weiterhin folgt aus der Stokes-Einstein-Gleichung, dass D_s und somit auch $k_{p,D}$ indirekt proportional zu der Viskosität des Polymerisationsgemisches sind. Da die Viskosität umsatzabhängig ist, wird die reduzierte Viskosität η_r , die das Verhältnis aus aktuell vorliegender Viskosität η und der Viskosität bei einem Umsatz $X = 0$ η_0 beschreibt, eingeführt (siehe Gl. (2-14)). Der umsatzabhängige Beitrag zu k_p kann folglich durch Gl. (2-15) mit $k_{p,D}^0$ als diffusionskontrolliertem Anteil bei $X = 0$ ausgedrückt werden.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (2-14)$$

$$k_{p,D} = \frac{k_{p,D}^0}{\eta_r} \quad (2-15)$$

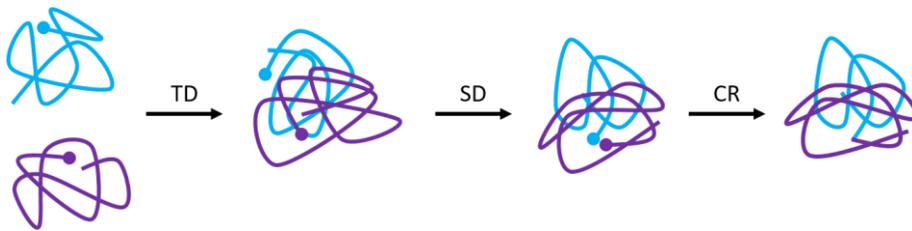
Durch Einsetzen von Gl. (2-15) in Gl. (2-11) ergibt sich folgende Gleichung zur vollständigen Beschreibung von k_p :

$$k_p = \left(\frac{1}{k_{p,0}} + \frac{\eta_r}{k_{p,D}^0} \right)^{-1} \quad (2-16)$$

Da der Diffusionskoeffizient des Monomers sehr groß ist, ist $k_{p,D}$ bei geringen Umsätzen vernachlässigbar. Erst bei hohen Umsätzen und somit hoher Viskosität läuft die Propagation diffusionskontrolliert ab, wodurch k_p abnimmt und asymptotisch gegen null läuft.

2.3.2.2 Umsatzabhängigkeit des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten

Die diffusionskontrollierte Terminierungsreaktion lässt sich in drei Schritte unterteilen. Das zugehörige Reaktionsschema (siehe Schema 2-3) wurde von Benson und North^{57,58} entwickelt. Im ersten Schritt – der Translationsdiffusion (TD) – diffundieren die Makroradikale zueinander. Durch Segmentdiffusion (SD) werden die reaktiven Zentren beider Moleküle in unmittelbare Nähe zueinander gebracht, sodass im Anschluss die eigentliche, sehr schnelle chemische Reaktion (CR) stattfinden kann.



Schema 2-3: Diffusionsprozesse während der bimolekularen Terminierung zweier Makroradikale.

Um die Terminierungskinetik in Abhängigkeit des Umsatzes zu beschreiben, entwickelte Buback^{59,60} ein physikalisch begründetes kinetisches Modell. Da k_t um mehrere Größenordnungen größer als k_p ist, läuft die Terminierung bereits ab der Anfangsphase der Polymerisation diffusionskontrolliert ab. Für die Terminierung wird der Koeffizient $k_{t,D}$ durch Gl. (2-17) mit den entsprechenden Koeffizienten für TD, SD und CR definiert.

$$\frac{1}{k_{t,D}} = \frac{1}{k_{TD}} + \frac{1}{k_{SD}} + \frac{1}{k_{CR}} \quad (2-17)$$

Aus Gl. (2-17) folgt, dass bei stark unterschiedlichen Teilgeschwindigkeitskoeffizienten jeweils der langsamste Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit der chemischen Reaktion bei allen Umsätzen ist dieser Teilschritt nie geschwindigkeitsbestimmend.

Die Umsatzabhängigkeit von k_t kann für unterschiedliche Monomere sehr verschieden sein, sodass diese im Folgenden anhand der Substanzpolymerisation von MMA beschrieben wird. Um den jeweiligen Einfluss der verschiedenen Diffusionsarten zu visualisieren, ist $k_t(\text{MMA})$ in Abhängigkeit vom Umsatz in Abbildung 2-2 graphisch dargestellt.

Bei geringen Umsätzen ist die Segmentdiffusion zunächst der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, da k_{SD} kleiner ist als der Translationsdiffusionskoeffizient k_{TD}^0 bei einem Umsatz von $X = 0$. Dadurch ist k_t bis zu einem Umsatz von ca. 5 % nahezu konstant. Mit

steigendem Umsatz und damit steigender Viskosität des Reaktionsmediums wird der Einfluss der Translationsdiffusion, dessen Geschwindigkeitskoeffizient k_{TD} analog zu $k_{p,D}$ (siehe Gl. (2-15)) indirekt proportional zur Viskosität ist (siehe Gl. (2-18)), stetig größer, sodass k_t stark abnimmt.

$$k_{TD} = \frac{k_{TD}^0}{\eta_r} \quad (2-18)$$

Bei Umsätzen ab ca. 40 % ist die Viskosität so hoch, dass die Translationsdiffusion von langkettigen Molekülen kaum noch stattfindet. Die reaktiven Zentren werden stattdessen dadurch in Kontakt gebracht, dass sie aufeinander zu wachsen. Daraus resultiert, dass der Geschwindigkeitskoeffizient $k_{t,RD}$ dieses als Reaktionsdiffusion bezeichneten Mechanismus proportional zu k_p sowie zur Monomerkonzentration und somit zu $(1 - X)$ ist (siehe Gl. (2-19)).

$$k_{t,RD} = C_{RD} k_p \frac{c_M}{c_M^0} = C_{RD} k_p (1 - X) \quad (2-19)$$

c_M^0 ist die Monomerkonzentration bei $X=0$ und C_{RD} die dimensionslose Reaktionsdiffusionskonstante.

Da die Propagation bis zu einem Umsatz von ca. 70 % nicht diffusionskontrolliert abläuft, führt die Reaktionsdiffusion dazu, dass k_t im Bereich von $X=40\%$ bis $X=70\%$ nahezu konstant bleibt. Ab einem Umsatz von 70 % nimmt k_t weiter ab und läuft gegen null.

k_t kann über den gesamten Umsatzbereich durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$k_t = k_{t,D} + k_{t,RD} \quad (2-20)$$

$$k_t = \left(\frac{1}{k_{SD}} + \frac{\eta_r}{k_{TD}^0} \right)^{-1} + C_{RD} (1 - X) \left(\frac{1}{k_{p,0}} + \frac{\eta_r}{k_{p,D}^0} \right)^{-1} \quad (2-21)$$

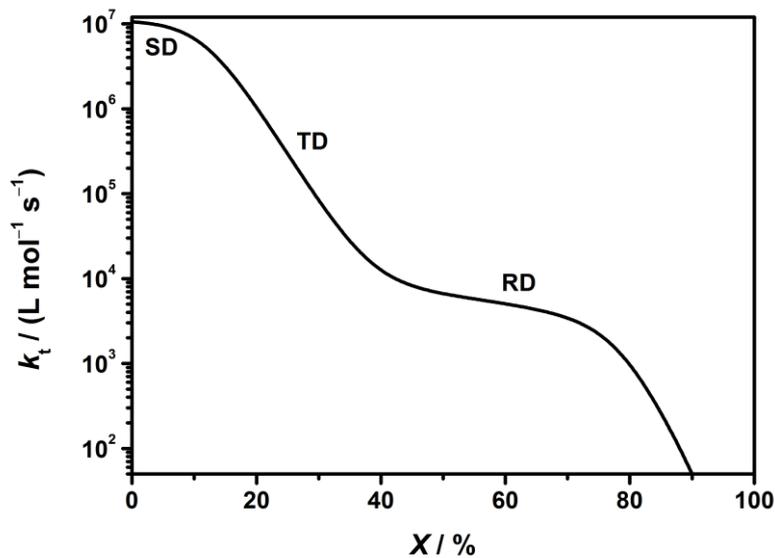


Abbildung 2-2: Umsatzabhängigkeit von k_t am Beispiel der Polymerisation von MMA in Substanz. Die zur Berechnung benötigten Koeffizienten wurden von Buback *et al.*^{59,60} übernommen.

2.3.2.3 Umsatzabhängigkeit der Initiatoreffizienz

Der eigentliche Initiatorzerfall läuft als unimolekulare Reaktion nicht diffusionskontrolliert und somit umsatzunabhängig ab. Der zweite Schritt der Initiierung ist der Kettenstart durch Addition der beim Zerfall gebildeten Initiatorfragmentradikale an Monomermoleküle. Neben diesem erwünschten Schritt können jedoch auch andere teilweise irreversible Nebenreaktionen, wie z. B. die Rekombination der gebildeten Initiatorfragmentradikale oder die Terminierung mit bereits wachsenden Makroradikalen sowie weitere Fragmentierungen der Initiatorradikale, stattfinden. Diese Reaktionen beeinflussen die Effizienz eines Initiators. Da die Zeitspanne zwischen dem Zerfall des Initiators und der Addition an das Monomer für hohe Umsätze aufgrund der langsamen Diffusion aber auch aufgrund der niedrigeren Monomerkonzentration größer ist als am Anfang der Polymerisation, nimmt die Initiatoreffizienz bei hohen Umsätzen ab. Mit Hilfe von ESR-Experimenten⁶¹⁻⁶⁴ und beim Vergleich der Substanz- und der Emulsionspolymerisation von MMA⁶⁵ konnte diese Umsatzabhängigkeit der Initiatoreffizienz bewiesen werden.

2.3.3 Kettenlängenabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten

Während der Polymerisation nehmen Radikale unterschiedlichster Kettenlänge an den einzelnen Prozessen teil, sodass die erwähnten Geschwindigkeitskoeffizienten als über die Kettenlänge gemittelt betrachtet und korrekterweise als $\langle k_t \rangle$, $\langle k_p \rangle$ usw. geschrieben werden müssen.

2.3.3.1 Kettenlängenabhängigkeit von k_p

Um die Kettenlängenabhängigkeit von k_p zu untersuchen, wurden absolute Werte von k_p mittels *transition state theory* (TST) in Kombination mit quantenchemischen *ab-initio*-Berechnungen ermittelt.⁶⁶ In Übereinstimmung mit experimentellen Befunden⁶⁷⁻⁶⁹ wurden signifikant höhere k_p -Werte für kurzkettenige Radikale im Vergleich zu denen von großen Makroradikalen gefunden. Bis jetzt ist jedoch noch nicht geklärt, wie stark k_p mit der Kettenlänge variiert und bis zu welcher Kettenlänge signifikante Effekte ersichtlich sind. Simulationen zeigten jedoch, dass bei einer mikroskopischen Kettenlängenabhängigkeit von k_p bis zu $i = 10$ makroskopisch – das heißt bei der Bestimmung von kettenlängenunabhängigen k_p - und k_t -Werten – noch bei einem Polymerisationsgrad von $\bar{P}_n = 100$ Effekte auf die Kinetik beobachtet werden können.⁷⁰

2.3.3.2 Kettenlängenabhängigkeit von k_t

Wie in Kapitel 2.3.2.2 bereits erwähnt wurde, läuft die Terminierungsreaktion über den gesamten Umsatzbereich diffusionskontrolliert ab. Durch die Stokes-Einstein-Gleichung (Gl. (2-13)) wird der Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten der Translationsdiffusion und dem hydrodynamischen Radius $r_{s,i}$ beschrieben. Mit steigender Kettenlänge eines Makromoleküls und somit zunehmendem hydrodynamischen Radius nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit ab. Daraus resultiert, dass auch die Terminierungsgeschwindigkeit zweier Makroradikale mit den Kettenlängen i und j mit zunehmendem Polymerisationsgrad abnimmt. Aufgrund von Abschirmungseffekten nimmt mit steigender Kettenlänge außerdem die Wahrscheinlichkeit dafür ab, dass zwei reaktive Zentren in unmittelbare Nähe zueinander kommen.

Für die Terminierung zweier Radikale mit unterschiedlichen Kettenlängen gibt es drei Modelle, die $k_t(i, j)$ mit verschiedenen Gewichtungen des Einflusses des größeren oder kleineren Radikals beschreiben (siehe Gl. (2-22) bis Gl. (2-24)).⁷¹⁻⁷³

harmonisch
gemittelt:

$$k_t(i, j) = k_t(1, 1) \left(\frac{2ij}{i + j} \right)^{-\alpha} \quad (2-22)$$

diffusions-
gemittelt:

$$k_t(i, j) = \frac{1}{2} k_t(1,1)(i^{-\alpha} + j^{-\alpha}) \quad (2-23)$$

geometrisch
gemittelt:

$$k_t(i, j) = k_t(1,1)(\sqrt{ij})^{-\alpha} \quad (2-24)$$

Dabei ist α der Exponent, der die Kettenlängenabhängigkeit von k_t beschreibt und $k_t(1,1)$ definiert den Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung zweier Radikale mit nur einer Monomereinheit.

Unter bestimmten Versuchsbedingungen, wie z. B. bei Einzelpulsmessungen, kann in guter Näherung angenommen werden, dass die Kettenlängen aller Makroradikale zu einem bestimmten Zeitpunkt gleich ist, d.h. $i=j$, wodurch sich Gl. (2-22) bis Gl. (2-24) zu Gl. (2-25) vereinfachen.

$$k_t(i, i) = k_t(1,1)i^{-\alpha} \quad (2-25)$$

Es ist weiterhin bekannt, dass sich die Kettenlängenabhängigkeit für kurze und lange Ketten unterscheidet, sodass die bisher gezeigten Gleichungen nicht ausreichen, um die Kettenlängenabhängigkeit der Terminierung vollständig zu beschreiben. Im Kurzkettenbereich bis zu einer für jedes Monomer spezifischen Kettenlänge – der sogenannten *crossover*-Kettenlänge i_c – ist die Terminierung translationsdiffusionskontrolliert. Die kleinen Radikale sind in diesem Bereich noch sehr schnell, sodass eine Terminierung nur stattfindet, wenn die reaktiven Zentren zweier Radikale direkt aufeinander treffen. Mit zunehmendem Polymerisationsgrad nimmt die Translationsdiffusion der Makroradikale ab, sodass auch die Geschwindigkeit der Terminierung kleiner wird. Bei Kettenlängen größer als i_c fangen die Ketten an, sich zu knäulen, und miteinander zu verhaken, sodass die Kontaktzeit zweier Makroradikale groß genug ist, um eine Umorientierung der beteiligten Ketten durch Segmentdiffusion zu ermöglichen und somit die Radikalzentren in unmittelbare Nähe zueinander zu bringen. Der Langkettenbereich ist dementsprechend segmentdiffusionskontrolliert und weist eine geringere Kettenlängenabhängigkeit von k_t als der Kurzkettenbereich auf.

Das von Smith *et al.*⁷⁴ entwickelte *Composite*-Modell beschreibt diese Kettenlängenabhängigkeit von $k_t(i, i)$ in den zwei oben genannten Bereichen mit Hilfe folgender Gleichungen:

für $i \leq i_c$

$$k_t(i, i) = k_t(1,1)i^{-\alpha_s} \quad (2-26)$$

für $i > i_c$

$$k_t(i, i) = k_t(1,1)i_c^{-\alpha_s + \alpha_1} i^{-\alpha_1} = k_t^0 i^{-\alpha_1} \quad (2-27)$$

α_s und α_l sind die Exponenten, die die Kettenlängenabhängigkeit von $k_t(i, i)$ im Kurz- bzw. Langkettenbereich beschreiben und k_t^0 definiert den Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten zweier hypothetisch geknäulter Radikale mit $i = 1$. Theoretische Berechnungen^{75,76} und Messungen von Diffusionskoeffizienten kleiner Moleküle mit unterschiedlichen Größen⁷⁷ ergaben für die Kettenlängenabhängigkeit im Kurzkettenbereich für verdünnte Lösungen $\alpha_s = 0,5$. Experimentelle Untersuchungen ergaben teilweise Werte für α_s , die gut mit diesem Wert übereinstimmen.⁷⁸⁻⁸² In anderen Arbeiten zu Butylacrylat^{83,84} und Dodecylacrylat^{85,86} wurden jedoch auch Werte gefunden, die signifikant höher waren und sogar $\alpha_s = 1$ überschritten, sodass α_s von der Art des Monomers abhängt. Für die Terminierung zweier Radikale mit dem reaktiven Zentrum am Kettenende wurde für die Kettenlängenabhängigkeit im Langkettenbereich $\alpha_l = 0,16$ durch theoretische Berechnungen durch Khoklov⁸⁷ und O'Shaughnessy^{88,89} vorhergesagt. Dies konnte in guter Näherung durch experimentelle Ergebnisse bestätigt werden.^{53,79,82,90-96}

In Abbildung 2-3 ist die Kettenlängenabhängigkeit von $k_t(i, i)$ exemplarisch für die Annahme von $k_t(1,1) = 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $i_c = 100$, $\alpha_s = 0,5$ und $\alpha_l = 0,16$ graphisch dargestellt.

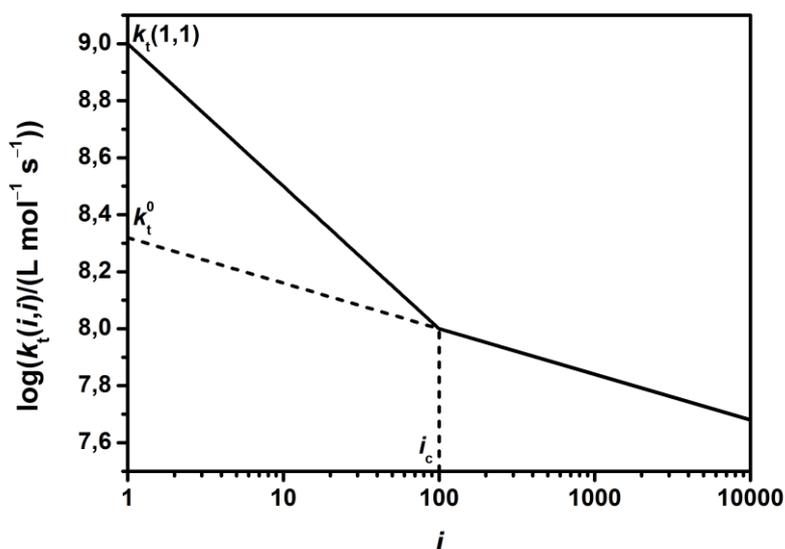


Abbildung 2-3: Änderung von $k_t(i, i)$ als Funktion der Radikalkettenlänge i nach dem *Composite*-Modell. Für weitere Details siehe Text.

2.4 RAFT-Polymerisation

Neben den in Abschnitt 2.1 genannten Vorteilen der konventionellen radikalischen Polymerisation hat diese auch einige nicht zu vernachlässigende Nachteile. Dazu gehört z. B., dass in der Regel nur hohe Dispersitäten von $\mathcal{D} > 1,5$ erhalten werden. Außerdem ist es aufgrund der unkontrollierten Reaktionsführung nicht möglich besondere Polymerarchitekturen aufzubauen.

Um schmalere Molmassenverteilungen zu erhalten, wurden reversibel-desaktivierte Polymerisationen entwickelt. Sowohl die *Nitroxide Mediated Polymerization*^{97,98} (NMP) als auch die *Atom Transfer Radical Polymerization*⁹⁹⁻¹⁰¹ (ATRP) machen sich dabei die reversible Terminierung wachsender Ketten zu Nutze. Während bei der NMP relativ stabile Nitroxid-Radikale zur zwischenzeitlichen Desaktivierung der Makroradikale verwendet werden, führt bei der ATRP die Übertragung eines Halogenatoms von einem Übergangsmetallkomplex auf die wachsende Kette zur reversiblen Terminierung. Um eine gute Kontrolle der Polymerisation zu erhalten, muss bei beiden Polymerisationstechniken das Gleichgewicht zwischen aktiver und inaktiver Spezies stark auf Seiten der desaktivierten Kette liegen. Dadurch wird die Radikalkonzentration während der gesamten Polymerisation sehr gering gehalten, wodurch die Wahrscheinlichkeit für irreversible Terminierungsprozesse zwischen zwei Makroradikalen stark herabgesetzt wird. Aus dem gleichmäßigeren Wachstum aller Ketten resultiert eine verringerte Dispersität der Molmassenverteilung im Vergleich zur konventionellen radikalischen Polymerisation. Durch die niedrige Radikalkonzentration wird jedoch auch die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit abgesenkt, sodass die Polymerisationsdauer bis zum Erreichen des gleichen Umsatzes signifikant erhöht wird.

Bei der RAFT-Polymerisation, die von Chieffari *et al.*³⁴ entwickelt wurde, wird dieses Problem umgangen, da sie auf einem degenerativen Kettentransfer basiert. Bei der Addition eines Makroradikals an das Übertragungsagens – das sogenannte RAFT-Agens – kommt es sehr zeitnahe zur Abspaltung eines zuvor an das RAFT-Agens gebundenen Radikals, wodurch unter idealen Bedingungen die Radikalkonzentration nicht abgesenkt ist.

Als RAFT-Agenzien werden in der Regel Dithioesterverbindungen verwendet. Sie besitzen an einem ihrer Schwefelatome eine Abgangsgruppe R', die leicht als Radikal abgespalten werden kann, und an dem zentralen Kohlenstoffatom eine stabilisierende Z-Gruppe (siehe Abbildung 2-4).

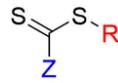
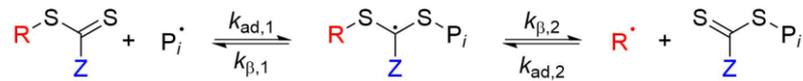


Abbildung 2-4: Strukturformel eines RAFT-Agens mit Abgangsgruppe R' und stabilisierender Z-Gruppe.

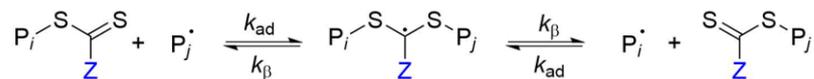
Vorgleichgewicht



Reinitiiierung



Hauptgleichgewicht



Schema 2-4: Darstellung des Vorgleichgewichts, der Reinitiiierung und des Hauptgleichgewichts des RAFT-Mechanismus. $k_{\text{ad},1}$, $k_{\text{ad},2}$ sowie k_{ad} sind die jeweiligen Geschwindigkeitskoeffizienten der Addition und $k_{\beta,1}$, $k_{\beta,2}$ sowie k_{β} die der Fragmentierung im Vor- und Hauptgleichgewicht der RAFT-Polymerisation.

Das grundsätzliche kinetische Schema der RAFT-Polymerisation beinhaltet neben den Teilreaktionen der konventionellen radikalischen Polymerisation das Vorgleichgewicht, die Reinitiiierung der Abgangsgruppe R' und das Hauptgleichgewicht (siehe Schema 2-4). Während der RAFT-Polymerisation liegt das RAFT-Agens in einer signifikant höheren Konzentration als die Makroradikale vor, sodass die Addition an ein RAFT-Agens der Terminierung zweier Radikalketten untereinander bevorzugt wird.

Durch die Addition des Makroradikals an die C=S-Doppelbindung des RAFT-Agens entsteht ein Intermediatradikal, das durch die Z-Gruppe stabilisiert wird. Diesem Schritt folgt die Fragmentierung entweder des soeben erst addierten Makroradikals oder der R-Gruppe unter erneuter Ausbildung der C=S-Doppelbindung. Nach Abspaltung der Abgangsgruppe R' kann diese Monomer addieren und somit reinitiiieren. Sobald die R-Gruppen aller RAFT-Agenzien abgespalten worden sind und reinitiiert haben, befindet sich das System im Hauptgleichgewicht. Durch ständige Addition an das RAFT-Agens und Fragmentierung von diesem haben alle Radikale im Mittel dieselbe Zeit für die Propagation, wodurch enge Molmassenverteilungen entstehen. Das Hauptgleichgewicht wird häufig durch die Gleichgewichtskonstante K_{eq} , die die Stabilität des Intermediats wiedergibt und durch Gl. (2-28) definiert ist, charakterisiert.

$$K_{\text{eq}} = \frac{k_{\text{ad}}}{k_{\beta}} \quad (2-28)$$

Je nach verwendetem Monomer muss die Wahl des RAFT-Agens angepasst werden. Liegen sehr stabile Makroradikale wie z. B. tertiäre Radikale während einer Methacrylat-Polymerisation in der Reaktionslösung vor, so muss die Z-Gruppe eine möglichst hohe stabilisierende Wirkung auf das Intermediatradikal haben, um so eine schnelle Additionsreaktion zu ermöglichen. Gleichzeitig muss R' relativ stabil sein, damit die Fragmentierung der R-Gruppe überhaupt stattfindet und nicht nur die Rückreaktion der vorherigen Addition des Makroradikals an das RAFT-Agens abläuft. Bei der Polymerisation anderer Monomere wie z.B. Vinylacetat sind die vorliegenden Makroradikale weniger stabilisiert als in dem zuvor beschriebenen Fall, sodass ein zu stabiles Intermediat nach der Addition des Makroradikals an das RAFT-Agens zur Folge hätte, dass keine Fragmentierung des Makroradikals stattfinden würde. Die Z-Gruppe muss also so gewählt werden, dass die C=S-Doppelbindung stabilisiert wird. Die R-Gruppe muss in allen RAFT-Polymerisationen effizient reinitiiieren können. Um dies bei Polymerisationen, bei denen wenig stabilisierte Makroradikale entstehen, zu ermöglichen, darf R' nicht zu stabil sein. In Abbildung 2-5 ist eine Übersicht über gängige R- und Z-Gruppen sowie ihre mögliche Einsetzbarkeit bei RAFT-Polymerisationen häufig verwendeter Monomere dargestellt.¹⁰²

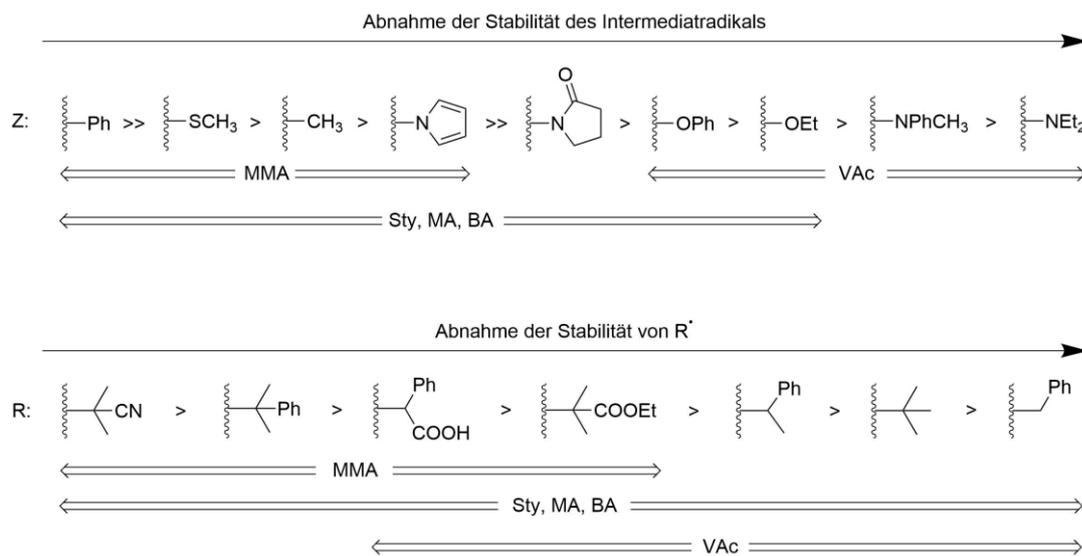


Abbildung 2-5: Übersicht über gängige R- und Z-Gruppen sowie ihre mögliche Einsetzbarkeit bei RAFT-Polymerisationen häufig verwendeter Monomere (Styrol = Sty, Methacrylat = MA, *n*-Butylacrylat = BA, Vinylacetat = VAc).¹⁰²

2.5 Methoden zur Bestimmung kinetischer Koeffizienten

2.5.1 ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektroskopie ist eine leistungsstarke Untersuchungsmethode für radikalische Polymerisationen. Durch sie ist es möglich, eine oder mehrere Radikalspezies gleichzeitig zu untersuchen, da Radikale mit unterschiedlichen chemischen Umgebungen verschiedene Kopplungsmuster in den ESR-Spektren aufweisen. Aufgrund des Kopplungsmusters können nicht nur Rückschlüsse auf die atomare Umgebung eines ungepaarten Elektrons in einem Makroradikal, sondern auch auf die Rotationsbeweglichkeit der Kette gezogen werden.¹⁰³⁻¹⁰⁵ Bei einer Homopolymerisation, bei der mehrere Makroradikalspezies gleichzeitig vorliegen wie z. B. bei der Polymerisation von BA, können deren entsprechenden Anteile an der Gesamtradikalkonzentration bestimmt werden, wodurch wiederum Rückschlüsse auf kinetische Koeffizienten gezogen werden können.^{106,107} Die simultane Untersuchung zweier Radikalspezies mittels ESR-Spektroskopie wird auch zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K_{eq} des RAFT-Gleichgewichts verwendet (siehe dazu auch Abschnitt 2.5.1.2).¹⁰⁸⁻¹¹³ Mittels einer Kalibrierung des ESR-Spektrometers unter Verwendung eines stabilen Radikals wie z. B. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO) sind sogar absolute Radikalkonzentrationen zugänglich.⁸² In Verbindung mit der Möglichkeit zur Messung zeitaufgelöster ESR-Spektren erlaubt dies die Bestimmung individueller Geschwindigkeitskoeffizienten wie k_t , k_{ad} , k_{β} und k_{tr} .^{53,78,79,82,91,107,110-115}

2.5.1.1 Bestimmung von k_t mittels zeitaufgelöster ESR-Spektroskopie

Die ersten Versuche, k_t mittels zeitaufgelöster ESR-Spektroskopie zu ermitteln, wurden von Westmoreland *et al.* und Zhu *et al.* durchgeführt.^{116,117} Ihre Untersuchungen waren jedoch in dem Sinne für die Bestimmung von k_t begrenzt, dass zum Zeitpunkt $t = 0$, an dem die Initiierung gestoppt wurde, um im Anschluss daran die Abnahme der Radikalkonzentration zu verfolgen, bereits eine breite Molmassenverteilung vorlag, sodass eine eventuelle Kettenlängenabhängigkeit von k_t nicht analysiert werden konnte. Diese Beschränkungen wurden mit der SP-PLP-ESR-Methode, die im Jahr 2004 von Buback *et al.*⁷⁹ entwickelt wurde, überwunden. Hierbei wird die Abnahme der Makroradikalkonzentration nach Photoinitiierung durch einen sehr kurzen Laserpuls, bei dem die Primärradikale (nahezu) instantan gebildet werden, *online* mit Hilfe der zeitaufgelösten ESR-Spektroskopie gemessen. Durch diese Versuchsdurchführung ist gewährleistet, dass die gebildeten Makroradikale nach dem Puls in guter Näherung alle die gleiche Kettenlänge besitzen, sodass eine Untersuchung der Kettenlängenabhängigkeit von k_t ermöglicht wird.

Liegt keine Kettenlängenabhängigkeit von k_t vor oder wird diese in der Auswertung der SP-PLP-ESR-Messungen nicht berücksichtigt, so wird die gemessene zeitabhängige Radikalkonzentration zur Bestimmung von k_t bzw. $\langle k_t \rangle$ durch die integrierte Form von Gl. (2-6) angepasst (siehe Gl. (2-29)). Für kettenlängenabhängige Terminierungsreaktionen ist diese Art der Auswertung jedoch ungenügend genau, sodass in diesem Fall auf eine kompliziertere von Buback *et al.*⁷⁹ entwickelte Interpretation, die auf dem *Composite*-Modell basiert, zurückgegriffen werden sollte.

$$\frac{c_R(t)}{c_R^0} = \frac{1}{2k_t c_R^0 t + 1} \quad (2-29)$$

In den letzten Jahren hat sich die SP-PLP-ESR-Spektroskopie zur Bestimmung von k_t der Polymerisation verschiedener Monomere in Substanz und in unterschiedlichen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen als leistungsstarke Analysemethode etabliert.^{53,78,79,82,91} Erst kürzlich gelangen die ersten Untersuchungen der Terminierungskinetik der Polymerisation an Silica-Nanopartikeln mittels SP-PLP-ESR (siehe auch Kapitel 4.3).¹¹⁵

2.5.1.2 Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten im RAFT-Gleichgewicht

Die Gleichgewichtskonstanten K_{eq} im RAFT-Gleichgewicht können mit Hilfe zweier verschiedener ESR-basierter Methoden bestimmt werden, die im Folgenden vorgestellt werden.

(I) Quasistationäre ESR-Experimente

Kwak *et al.*¹⁰⁸ bestimmten im Jahr 2002 erstmals Geschwindigkeitskoeffizienten für das RAFT-Gleichgewicht mittels ESR-Spektroskopie. Unter der Annahme, dass die Terminierungsgeschwindigkeiten im Vergleich zu denen von Addition und Fragmentierung vernachlässigbar klein sind und somit das Intermediatradikal INT^{\cdot} mit dem propagierenden Radikal P^{\cdot} im Quasi-Gleichgewicht steht, gilt folgender Zusammenhang:

$$\frac{c(INT^{\cdot})}{c(P^{\cdot})} = \frac{k_{ad}}{k_{\beta}} c_{RAFT} = K_{eq} c_{RAFT} \quad (2-30)$$

Während Kwak *et al.*¹⁰⁸ nur $c_{INT^{\cdot}}$ mit Hilfe der ESR-Spektroskopie bestimmten und $c_{P^{\cdot}}$ aus einem unabhängigen Experiment erhielten, entwickelten Meiser *et al.*¹¹⁰⁻¹¹⁴ eine Methode, bei der das Verhältnis der Radikalkonzentrationen $c(INT^{\cdot})/c(P^{\cdot})$ direkt aus einem ESR-Spektrum, das während der Polymerisation aufgenommen wurde, berechnet werden kann. Da das Verhältnis der Doppelintegrale der Signale der jeweiligen Radikalspezies $c(INT^{\cdot})/c(P^{\cdot})$ entspricht, ist eine Kalibrierung des ESR-Spektrometers dafür nicht notwendig, wodurch die Messung erheblich erleichtert wird. Eine Auftragung

von $c(\text{INT}')/c(\text{P}')$ gegen die eingesetzte RAFT-Konzentration c_{RAFT} liefert K_{eq} als Anstieg der so erhaltenen Geraden. Aus Gl. (2-30) folgt außerdem, dass c_{RAFT} ungefähr K_{eq}^{-1} sein muss, damit beide Radikalspezies gleichzeitig gut im ESR-Spektrum zu erkennen sind. Ein Vorteil dieser Methode ist zweifelsohne ihre Einfachheit. Es ist jedoch nicht möglich, mit ihr die individuellen Geschwindigkeitskoeffizienten k_{ad} und k_{β} zu bestimmen.

(II) Zeitaufgelöste ESR-Experimente

Die Gleichgewichtskonstante K_{eq} kann auch über das Verhältnis von k_{ad} zu k_{β} berechnet werden. Für diese Methode müssen zunächst die zeitlichen Verläufe der Radikalkonzentrationen von INT' und P' nach Laser-Einzelpulsinitiierung mittels zeitaufgelöster ESR-Spektroskopie (SP-PLP-ESR-RAFT)¹¹⁰⁻¹¹⁴ gemessen werden. Anschließend werden diese mit Hilfe des Software-Paketes PREDICI® (*Polyreaction Distributions by Countable System Integration*) angepasst, um k_{ad} und k_{β} daraus ermitteln zu können. Die so erhaltenen Gleichgewichtskonstanten K_{eq} stimmen gut mit denen überein, die mittels der quasistationären ESR-Experimente erhalten wurden. Neben der Ermöglichung der Bestimmung von individuellen Geschwindigkeitskoeffizienten für die Addition und die Fragmentierung bietet diese Methode den Vorteil, dass durch die PREDICI®-Simulationen Rückschlüsse auf die Kinetik möglicher Nebenreaktionen gezogen werden können. Sie ist jedoch wesentlich aufwändiger und komplexer als die zuerst beschriebene Methode zur Bestimmung von K_{eq} .

2.5.2 Die PLP-SEC-Methode

Die *pulsed-laser polymerization* (PLP) in Kombination mit der Gelpermeationschromatographie (GPC; engl. *size-exclusion chromatography*, SEC) wurde im Jahr 1987 von Olaj *et al.*¹¹⁸ entwickelt und ist heute die von der IUPAC empfohlene Methode zur Bestimmung des Propagationsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{p} .^{119,120} In gleichen Zeitabständen t_0 wird eine Probe, die typischerweise aus Monomer, Photoinitiator und ggf. Lösungsmittel besteht, durch kurze Laserpulse (ungefähr 20 ns lang) bestrahlt.^{118,121} Mit jedem Puls wird eine neue Generation an Primärradikalen gebildet, die Kettenwachstum durch Addition von Monomermolekülen starten. Zwischen zwei Pulsen findet sowohl die Propagation als auch die Terminierung von Makroradikalen statt, wodurch die Radikalkonzentration in diesem Zeitraum zu einem bestimmten Anteil abnimmt. Aufgrund der Bildung beträchtlicher Mengen an Radikalen bei der Bestrahlung der Probe mit einem Laserpuls, wird jedoch vor allem zu diesem Zeitpunkt ein großer Anteil der propagierenden Ketten terminiert. Radikale, die den Zeitraum zwischen ihrer Bildung und dem n -ten darauf folgenden Puls überleben, wachsen bis zu einer Kettenlänge i_n :

$$i_n = nk_{\text{p}}c_{\text{M}}t_0 \text{ with } n = 1, 2, 3 \dots \quad (2-31)$$

In der Molmassenverteilung (engl. *molar mass distribution*, MMD) entsteht aus diesem Grund die sogenannte PLP-Struktur mit charakteristischen Punkten bei $M_0 i_n$ mit M_0 als molarer Masse der Monomerwiederholeinheit. Die Kettenlänge i_n wird üblicherweise aus den Wendepunkten auf der niedermolekularen Seite der MMD bestimmt (siehe Abbildung 2-6).^{122,123} Um die Richtigkeit der ermittelten k_p -Werte zu gewährleisten, muss neben dem Wendepunkt bei i_1 mindestens ein weiterer bei $i_2 = 2i_1$ als Konsistenzkriterium identifiziert werden können.¹¹⁹ Weitere Konsistenzkriterien sind, dass die k_p -Werte unabhängig von der Initiatorkonzentration, der Laserpulsenergie sowie der Laserpulsfrequenz sind.¹¹⁹

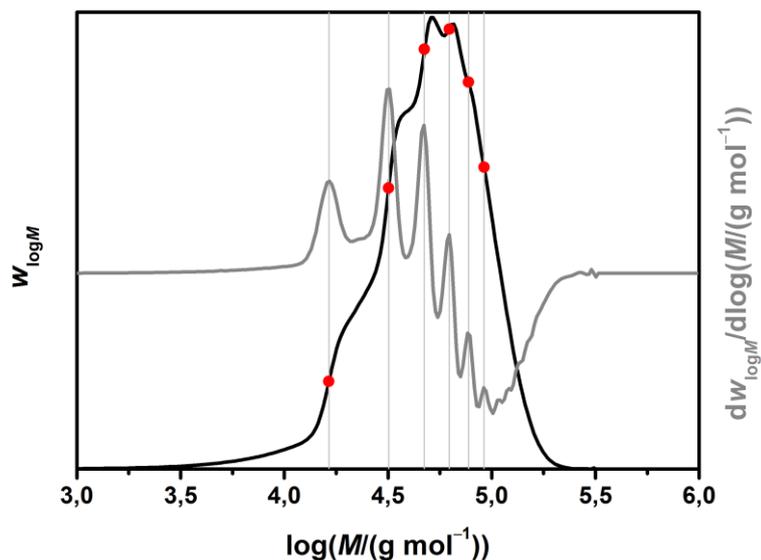


Abbildung 2-6: Simulierte MMD (schwarz) und zugehörige erste Ableitung (grau). Es wurde keine SEC-Verbreiterung berücksichtigt. Die roten Punkte zeigen die Wendepunkte zur Bestimmung der k_p -Werte an.

Wichtig ist es, bei der Wahl der Messbedingungen darauf zu achten, dass zwischen zwei Laserpulsen nicht zu viele (engl. *high termination rate limit*, HTL) aber auch nicht zu wenige Makroradikale (engl. *low termination rate limit*, LTL) terminieren.¹²⁴ Im Fall des HTL überlebt nur ein vernachlässigbar kleiner Anteil der Radikale den ersten Laserpuls nach ihrer Bildung, sodass in der MMD keine Makromoleküle der Kettenlänge i_n mit $n > 1$ zu erkennen sind. Beim LTL hingegen wachsen die Makroradikale eventuell über mehrere Pulse hinweg, da sich durch die langsame Terminierung die Makroradikale anreichern. In diesem Fall entsteht eine breite Molmassenverteilung im Hintergrund und überlagert die PLP-Struktur, sodass eine Bestimmung von k_p erschwert oder sogar unmöglich gemacht wird.

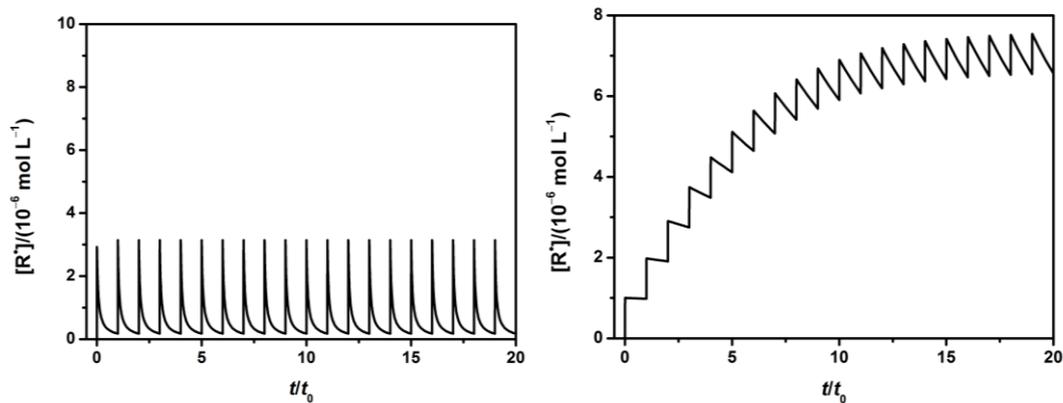


Abbildung 2-7: Simulierter zeitlicher Verlauf der Radikalkonzentration im Fall des HTL (links) und des LTL (rechts).

Ein Wert, um abschätzen zu können, ob unter geeigneten Messbedingungen gearbeitet wird, ist der Anteil der Radikale β , der vor dem nächsten Puls terminiert.^{118,125,126}

$$\beta = \frac{[\Delta R^{\cdot}]}{[R^{\cdot}]_{\max}} = \frac{\langle k_t \rangle [R^{\cdot}]_{\max} t_0}{1 + \langle k_t \rangle [R^{\cdot}]_{\max} t_0} \quad (2-32)$$

Hier sind $[\Delta R^{\cdot}]$ der Anstieg der Radikalkonzentration mit jedem Puls und $[R^{\cdot}]_{\max}$ die maximale Radikalkonzentration, die nahezu instantan nach einem Laserpuls durch die sehr schnelle erste Monomeraddition an ein Initiatorfragmentradikal erhalten wird. Unter Berücksichtigung einer typischen SEC-Verbreiterung liegt β in einem Bereich von ca. 0,2 bis 0,9 für gut auswertbare PLP-SEC-Messungen.¹²⁶

2.6 Oberflächenmodifizierung anorganischer Materialien mit Polymer

Um Polymerketten auf eine anorganische Oberfläche aufzubringen werden häufig zwei verschiedene Ansätze verfolgt: die *grafting-to*- und die *grafting-from*-Methode.¹²⁷ Bei dem *grafting-to*-Ansatz wird zunächst das Polymer synthetisiert und anschließend über eine funktionelle Endgruppe auf der Oberfläche verankert, was den Vorteil mit sich bringt, dass die Eigenschaften des verankerten Polymers genau bekannt sind. Aufgrund des großen sterischen Anspruchs der Polymerketten werden mit dieser Methode jedoch nur geringe Beladungsdichten und dünne Polymerfilme auf der Oberfläche erhalten.^{15,128,129}

Bei der *grafting-from*-Methode wird die radikalische Polymerisation direkt von der Oberfläche gestartet. Dafür wird zunächst entweder ein Initiator oder ein Übertragungsagens (z. B. ein RAFT-Agens) kovalent auf der Oberfläche verankert. Die radikalische Polymerisation unter Verwendung eines oberflächengebundenen Initiators wurde bereits mit großem Erfolg durchgeführt, wobei hohe Beladungsdichten erhalten wurden.^{11,14,15,130-132} Um eine Kontrolle über Eigenschaften wie Kettenlänge und Topologie des oberflächengebundenen Polymers zu erhalten, kann neben dem Initiator auch ein RAFT-Agens auf der Oberfläche verankert¹¹ oder ein freies RAFT-Agens zur Polymerisation hinzugegeben werden.¹³³⁻¹³⁶

Die Immobilisierung eines RAFT-Agens auf eine Oberfläche kann sowohl über die R- als auch über die Z-Gruppe erfolgen. Beide Ansätze haben für die oberflächeninitiierte Polymerisation spezifische Vor- und Nachteile.

Beim Z-Gruppen-Ansatz^{13,37-39,137} ist das RAFT-Agens dauerhaft über die stabilisierende Funktionalität auf die Oberfläche gebunden. Die Makroradikale wachsen nur in der Lösung, sodass keine Terminierung von Radikalketten an der Oberfläche stattfinden kann. Weiterhin kann das oberflächengebundene RAFT-Agens nach der Polymerisation durch Abspaltung der Polymerketten vollständig zurückgewonnen und gegebenenfalls erneut verwendet werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass an der Oberfläche tatsächlich nur desaktivierte Makroradikale vorliegen, während sich in der umgebenden Polymerisationslösung auch tote Polymere befinden können. Dies ermöglicht eine einfache Abtrennung des toten Polymers. Da sich die RAFT-Gruppen jedoch sehr nahe an der Oberfläche befinden, sind diese vor allem für lange Makroradikale schwierig zu erreichen, wodurch die Beladungsdichte im Vergleich zum R-Gruppen-Ansatz herabgesetzt wird.³⁹

Beim R-Gruppen-Ansatz^{12,46,138-141} ist die reinitiiierende Funktionalität des RAFT-Agens kovalent an die Oberfläche gebunden. Das bedeutet, dass Makroradikale von der Oberfläche weg wachsen und sich die RAFT-Gruppe immer an dem äußeren Ende des immobilisierten, desaktivierten Makroradikals befindet. Dadurch wird die Beladungsdichte weniger durch Effekte sterischer Hinderung beeinflusst. Es ist jedoch möglich, dass zwei an die Oberfläche gebundene Makroradikale miteinander terminieren, sodass sich tote Polymerketten ohne RAFT-Agens auf der Oberfläche befinden. Simulationen von Zhou *et al.*⁴⁰ zeigten, dass die Terminierung in diesem Fall durch die sogenannten *hopping*- und *rolling*-Mechanismen sogar begünstigt ist.

Eine Übersicht über mögliche oberflächeninitiierte radikalische Polymerisationen mittels oberflächengebundenem Initiator oder RAFT-Agens ist in Abbildung 2-8 zusammengestellt.

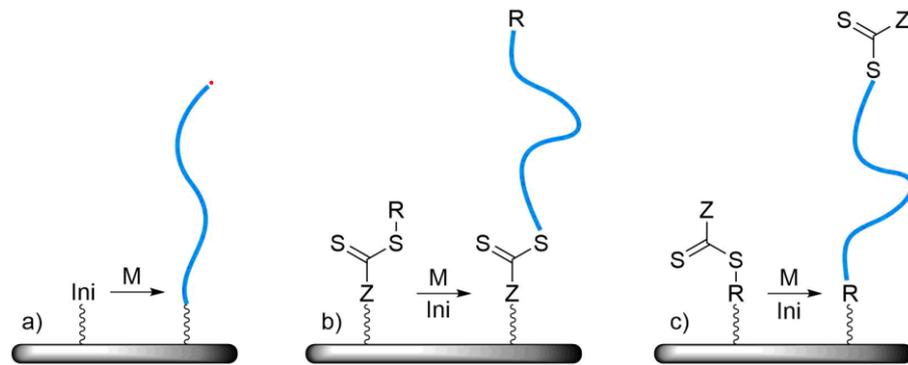


Abbildung 2-8: Verschiedene *grafting-from*-Ansätze für die Funktionalisierung von Oberflächen mit Polymer. a) Immobilisierter Initiator, b) Z-Gruppen-Ansatz, c) R-Gruppen-Ansatz.

Teil I

Kinetik der konventionellen radikalischen Polymerisation an Oberflächen

3 ESR-Untersuchungen mit immobilisier- ten Azoinitiatoren

Die ESR-Spektroskopie ist die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Methode zur Untersuchung der Kinetik der radikalischen Polymerisation an Oberflächen. Dem Wissen des Autors nach gibt es bisher nur eine Veröffentlichung, die sich mit der Untersuchung kinetischer Aspekte der *grafting-from*-Polymerisation mit Hilfe der *online*-ESR-Spektroskopie beschäftigt (siehe dazu Kapitel 4).¹¹⁵ Aus diesem Grund werden in den Abschnitten 3.1 bis 3.3 zunächst einige grundlegende Fragen hinsichtlich des Einflusses der verwendeten Silica-Partikel und der Verankerung des Initiators auf der Oberfläche auf die mittels ESR-Spektroskopie erhaltenen Ergebnisse geklärt. Für diese Untersuchungen wurde der von Rotzoll *et al.*¹¹ entwickelte Azoinitiator 4,4'-Azobis(4-cyano-N-(3-(triethoxysilyl)-propyl)-valerianamid (ACTA) sowie dessen Analogon mit monofunktionellen Silan-Ankergruppen 4,4'-Azobis(4-cyano-N-(3-(dimethylethoxysilyl)-propyl)-valerianamid (ACMA), der erstmals in dieser Arbeit synthetisiert wurde, verwendet (siehe Abbildung 3-1).

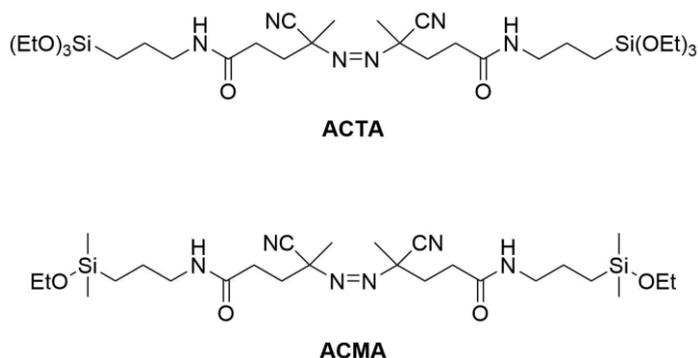


Abbildung 3-1: Strukturformeln der Azoinitiatoren ACTA und ACMA.

3.1 Immobilisierung von ACTA mittels Cokondensation

Die Immobilisierung von ACTA erfolgte zunächst in einer Cokondensation¹⁴²⁻¹⁴⁷ unter Reaktionsbedingungen des Stöber-Prozesses (siehe Abschnitt 7.2.1.1, **A1**),¹⁴⁸ mit dem üblicherweise sphärische, monodisperse Silica-Nanopartikel dargestellt werden. Dabei werden sowohl die Ethoxy-Gruppen am Silicium-Atom des Initiators als auch die des zugesetzten Tetraethylorthosilikats (TEOS) in alkanolischer Lösung unter Ammoniak-Katalyse hydrolysiert und anschließend kondensiert. Die Partikelsynthese und die Immobilisierung des Initiators erfolgen dementsprechend gleichzeitig. Aufgrund dieser Prozessführung entstehen Partikel, in deren Silannetzwerk der Initiator sowohl im Inneren als auch im Äußeren immobilisiert wird (siehe Abbildung 3-2).¹⁴⁹ Mit Hilfe dieser Methode wurden Silica-Partikel mit einer Beladungsdichte von 0,47 mmol g⁻¹, die mit Hilfe der Elementaranalyse bestimmt wurde, erhalten.

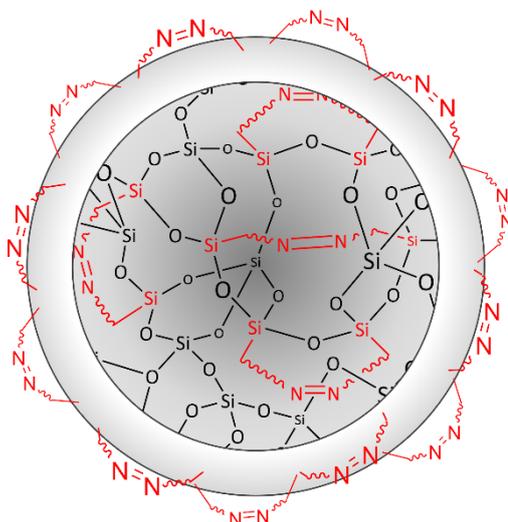


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung eines durch Cokondensation erhaltenen, funktionalisierten Silica-Partikels. Um einen Einblick in das Innere des Partikels gewinnen zu können, ist er aufgeschnitten dargestellt. Aufgrund der Prozessführung ist der Initiator (rot) homogen in ein Silannetzwerk sowohl im Inneren als auch auf der Oberfläche des Partikels eingebaut.

Bevor der verankerte Initiator mit Hilfe der ESR-Spektroskopie untersucht wurde, wurde zunächst der Zerfall des freien Azoinitiators ACTA analysiert. Dafür wurde ein ESR-Spektrum von ACTA in Toluol unter Bestrahlung mit einem gepulsten Laser mit einer Repetitionsrate von 20 Hz bei Raumtemperatur aufgenommen (siehe Abbildung

3-4 a). Es wird erwartet, dass beim Zerfall von ACTA das in Abbildung 3-3 gezeigte Radikal entsteht, für das das ESR-Spektrum mit den Kopplungskonstanten $a(^1\text{H}, \text{CH}_2) = 20,9 \text{ G}$, $a(^1\text{H}, \text{CH}_3) = 20,5 \text{ G}$ und $a(^{14}\text{N}) = 3,3 \text{ G}^{150}$ simuliert wurde (siehe Abbildung 3-4 b).

Es ist zu erkennen, dass das experimentelle Spektrum in guter Übereinstimmung mit dem simulierten Spektrum ist, sodass davon ausgegangen werden kann, dass beim Zerfall von ACTA tatsächlich das in Abbildung 3-3 gezeigte Radikal entsteht. In der Mitte weicht das gemessene Spektrum jedoch deutlich von der Simulation ab. Es scheint, eine Überlagerung mehrerer Signale verschiedener Radikalspezies vorzuliegen. Wie diese Radikalspezies aussieht, wird am Ende von Abschnitt 3.2 diskutiert.

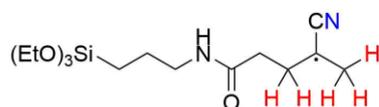


Abbildung 3-3: Radikal, das durch den Zerfall von ACTA entsteht. Das simulierte ESR-Spektrum in Abbildung 3-4 b ergibt sich aus der Wechselwirkung des Spins des ungepaarten Elektrons mit den Kernspins der fünf in Rot gekennzeichneten Wasserstoffatome und dem des in Blau gekennzeichneten Stickstoffatoms.

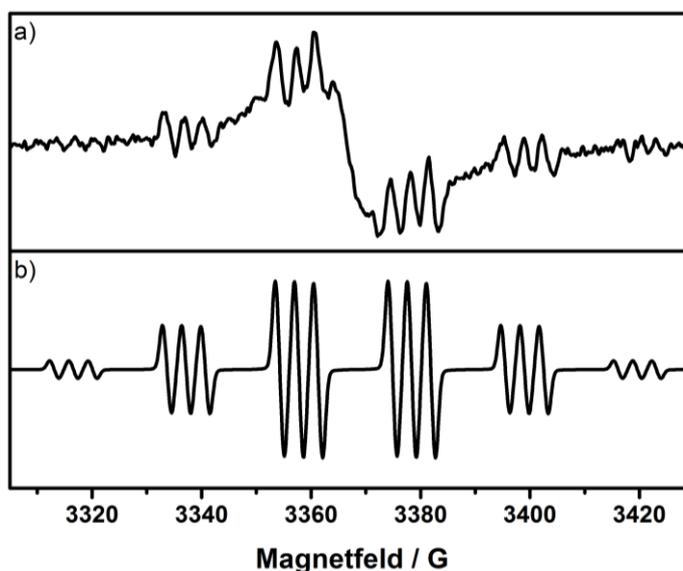


Abbildung 3-4: a) ESR-Spektrum von ACTA in Toluol unter Bestrahlung mit einem gepulsten Laser mit einer Repetitionsrate von 20 Hz bei Raumtemperatur. Das Spektrum wurde mit einer Modulationsamplitude von 3 G aufgenommen. b) Simuliertes ESR-Spektrum für das in Abbildung 3-3 gezeigte Radikal mit den Kopplungskonstanten $a(^1\text{H}, \text{CH}_2) = 20,9 \text{ G}$, $a(^1\text{H}, \text{CH}_3) = 20,5 \text{ G}$ und $a(^{14}\text{N}) = 3,3 \text{ G}$.

Im Anschluss daran erfolgten die ersten ESR-spektroskopischen Untersuchungen des oberflächengebundenen Initiators **A1**. Dabei wurde zunächst kein Monomer hinzugefügt, um den Effekt der Oberflächenverankerung auf das Spektrum der Initiatorfragmentradikale herausstellen zu können. Für die ESR-Messungen wurden funktionalisierte Silica-Partikel in das ESR-Röhrchen gegeben und mit Toluol überschichtet. Unter Bestrahlung der Probe mit einem gepulsten Laser mit einer Repetitionsrate von 20 Hz wurde das in Abbildung 3-5 (schwarz) gezeigte ESR-Spektrum erhalten. Es unterscheidet sich deutlich von dem des nicht-verankerten ACTA, das zum Vergleich ebenfalls in Abbildung 3-5 (grau) zu sehen ist. Bei genauerer Betrachtung fällt jedoch auf, dass im Bereich der äußeren Triplets des Spektrums des freien ACTA breite Singulets im Spektrum von **A1** zu erkennen sind. Das deutet darauf hin, dass die Peaks durch die gehinderte Beweglichkeit für das immobilisierte ACTA verbreitert sind, sodass die einzelnen Peaks, die durch die Kopplung zum Kernspin des Stickstoffatoms entstehen, nicht mehr aufgelöst werden können. Beim Vergleich der Zentren beider in Abbildung 3-5 dargestellter Spektren sind kaum Übereinstimmungen zu finden. Wie jedoch vorher schon für freies ACTA diskutiert, liegt auch bei **A1** mindestens eine weitere Radikalspezies vor, auf die am Ende von Abschnitt 3.2 genauer eingegangen wird.

Im Anschluss an diese ersten ESR-spektroskopischen Analysen monomerfreier Systeme wurde zur Untersuchung eines Polymerisationssystems übergegangen, bei dem das Wachstum der Polymerketten von der Oberfläche stattfindet. Dafür wurden der Initiator **A1** und das Monomer *n*-Dodecylmethacrylat (DMA) verwendet. Dieses Monomer wurde gewählt, da dessen Polymerisationskinetik in homogenem Medium – u. a. mit Hilfe der ESR-Spektroskopie – bereits weitreichend untersucht wurde.^{79,151-154} Es ist weiterhin bekannt, dass die während der Polymerisation gebildeten Makroradikale langsam terminieren, sodass DMA ebenfalls gut für zeitabhängige ESR-Messungen geeignet ist.

Wie zuvor auch wurden für die ESR-Experimente mit ACTA funktionalisierte Silica-Partikel in das ESR-Röhrchen gegeben und anschließend mit DMA überschichtet. Unter Bestrahlung der Probe mit einem Laser mit einer Repetitionsrate von 20 Hz wurde das in Abbildung 3-6 (schwarz) gezeigte ESR-Spektrum aufgenommen. Das Spektrum ähnelt mit Ausnahme des sogenannten *baseline shifts* im zentralen Magnetfeldbereich literaturbekannten Spektren für das propagierende Radikal während Methacrylatpolymerisationen, die entweder bei hohen Umsätzen¹⁵⁵ – und dementsprechend hoher Viskosität – oder bei sehr niedrigen Temperaturen im glasartigen Zustand¹⁵⁶⁻¹⁵⁸ von Methacrylatradikalspezies aufgenommen wurden. Das Kopplungsmuster des in Abbildung 3-6 gezeigten Spektrums deutet also darauf hin, dass die Beweglichkeit der Makroradikale durch die fixierte Position an der Oberfläche begrenzt ist. Zusätzlich befindet sich nur sehr wenig Flüssigkeit in den Zwischenräumen zwischen den sehr dicht gepackten Silica-Partikeln, sodass alle Arten der Diffusion stark eingeschränkt sind. Dadurch ist eine

freie Rotation um die $C_{\alpha}-C_{\beta}$ -Bindung nicht mehr möglich, wodurch anstatt des 13-Linien-Spektrums, welches für kleine Umsätze bei der DMA-Polymerisation erwartet werden würde,^{103,159} das gemessene ESR-Spektrum resultiert (siehe Abbildung 3-6).

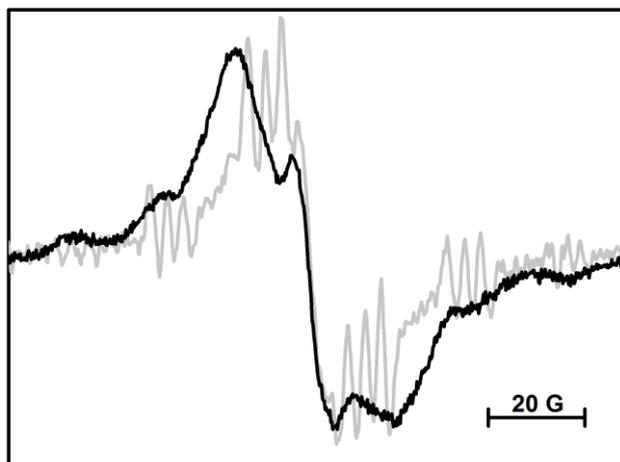


Abbildung 3-5: ESR-Spektren von Silica-ACTA (schwarz, A1) und ACTA (grau) in Toluol unter Bestrahlung mit einem gepulsten Laser mit einer Repetitionsrate von 20 Hz bei einer Temperatur von 295 K. Die Modulationsamplitude betrug für beide Spektren 3 G.

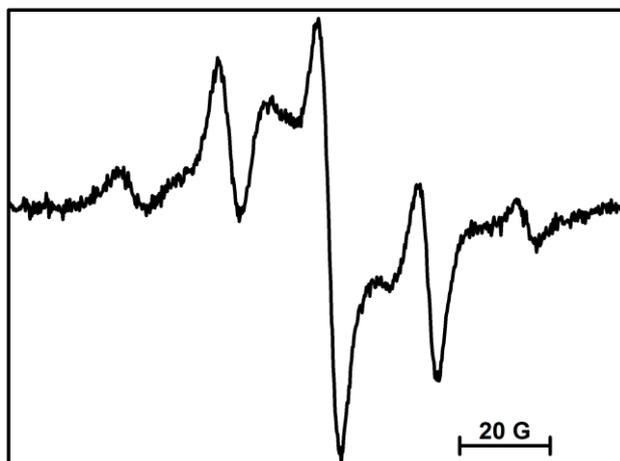


Abbildung 3-6: ESR-Spektrum von Silica-ACTA (A1) in DMA aufgenommen unter Bestrahlung mit einem gepulsten Laser mit einer Repetitionsrate von 20 Hz bei einer Temperatur von 295 K. Die Modulationsamplitude betrug 3 G.

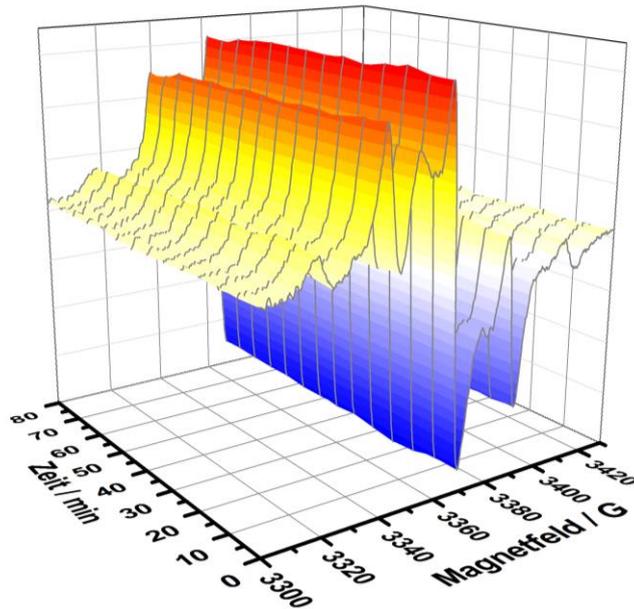


Abbildung 3-7: Sequenz von ESR-Spektren, die in definierten Zeitabständen, nachdem die Initiierung der *grafting-from*-Polymerisation von DMA durch einen Laser mit einer Pulsrepetitionsrate von 20 Hz beendet worden war, gemessen wurden.

Im Folgenden wurde das zuvor beschriebene System hinsichtlich der Terminierung zweier oberflächengebundener Makroradikale untersucht. Dafür wurde eine Sequenz von ESR-Spektren aufgenommen, nachdem die Bestrahlung der Probe beendet worden war (siehe Abbildung 3-7). Dabei konnte festgestellt werden, dass sich das ESR-Signal nicht signifikant mit der Zeit ändert. Eine Terminierung zwischen den oberflächengebundenen Makroradikalen findet in diesem System also nicht statt. Wie in Abschnitt 2.3.2.2 beschrieben, wird dies für hochviskose Systeme wie das hier vorliegende erwartet. In diesem Fall kann also nicht untersucht werden, inwiefern die Fixierung der wachsenden Ketten an der Oberfläche die Terminierungskinetik beeinflusst.

Um die Viskosität im Polymerisationssystem zu verringern, wurden Suspensionen mit verschiedenen Anteilen an funktionalisierten Silica-Partikeln in DMA hergestellt und unter ansonsten identischen Bedingungen wie das zuvor untersuchte System analysiert. Die erhaltenen ESR-Spektren (siehe Abbildung 3-8) während der Initiierung durch den gepulsten Laser mit einer Repetitionsrate von 20 Hz ähnelten dem in Abbildung 3-6 gezeigten Spektrum. Dies bestätigt, dass die Beweglichkeit der Polymerketten tatsächlich durch die Verankerung auf der Oberfläche eingeschränkt ist.

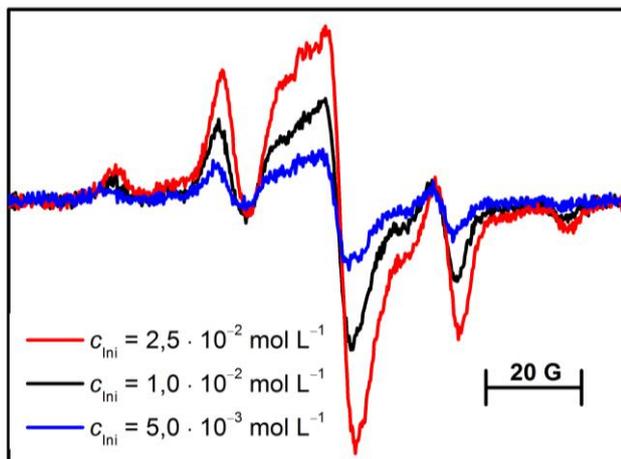


Abbildung 3-8: ESR-Spektren von verschiedenen Konzentrationen von Silica-ACTA (**A1**) in DMA aufgenommen unter Bestrahlung mit einem gepulsten Laser mit einer Repetitionsrate von 20 Hz bei einer Temperatur von 295 K. Die Modulationsamplitude betrug 3 G.

Die Terminierung oberflächengebundener Makroradikale wurde durch die Aufnahme von ESR-Spektren in bestimmten Zeitabständen nach Beendigung der Bestrahlung durch den Laser verfolgt. Für jedes Spektrum wurde die Intensität des zentralen Maximums bestimmt und auf den Wert, der während der Bestrahlung erhalten wurde, normiert. Wie in Abbildung 3-9 zu erkennen ist, nimmt die Radikalkonzentration für alle Polymerisationssysteme, in denen die funktionalisierten Silica-Partikel suspendiert waren, ab. Die Terminierung von Makroradikalen findet also statt. Je kleiner der Anteil an Silica-Partikeln ist, desto schneller nimmt die Radikalkonzentration ab. Im Vergleich zur Literatur,¹⁵⁴ in der auch für hohe Umsätze von bis zu 70 % $k_t(\text{DMA})$ in der Größenordnung von $10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegt, ist die Terminierung jedoch für alle untersuchten Polymerisationssysteme verhältnismäßig langsam. Der Grund hierfür ist vermutlich, dass sowohl die Translations- als auch die Segmentdiffusion der Makroradikale durch die Fixierung auf der Oberfläche eingeschränkt sind. Bei allen untersuchten Polymerisationssystemen geht die Radikalkonzentration nicht auf den Wert Null zurück. Diese Tatsache ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass nicht alle oberflächengebundenen Radikale gut erreichbar für andere Radikale sind und somit nicht terminieren können. Wie bereits erwähnt, enthalten die funktionalisierten Silica-Partikel sowohl im Inneren als auch im Äußeren eine homogene Verteilung der verankerten organischen Moleküle. Nach dem Initiatorzerfall, der auch im Inneren der Silica-Partikel stattfinden kann, initiieren also nicht alle Initiatorradikale, sodass dadurch auch ein bestimmter Anteil an Radikalen während des gesamten Experiments erhalten bleibt. Dabei handelt es sich selbstverständlich um eine andere Radikalspezies als das propagierende Radikal.

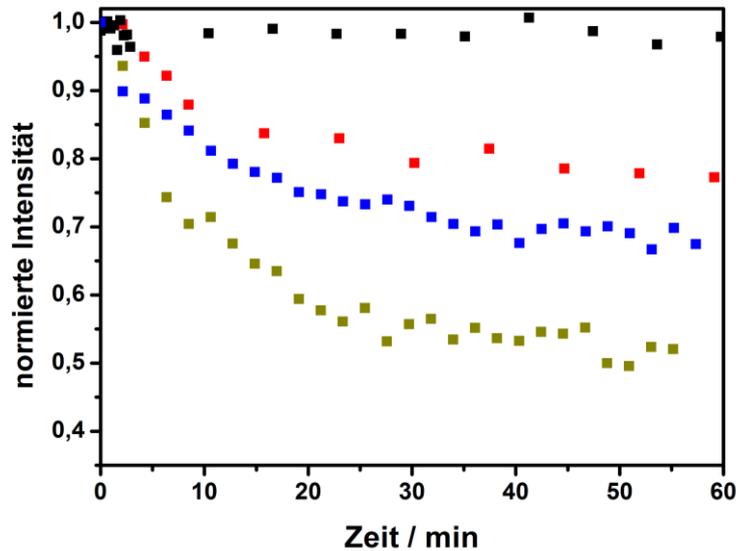


Abbildung 3-9: Auftragung der normierten Intensität des zentralen Peakmaximums gegen die Zeit nach Beendigung der Bestrahlung der Polymerisationsproben durch einen gepulsten Laser mit einer Repetitionsrate von 20 Hz. Die Polymerisationsmischungen bestanden aus DMA und Silica-ACTA (A1) mit verschiedenen Initiatorkonzentrationen. $c_{\text{ini}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (■), $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (■), $0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (■), nicht suspendiert (■, Daten wurden aus Abbildung 3-7 übernommen).

Aufgrund der zuvor genannten Charakteristika dieses Polymerisationssystems – vor allem hinsichtlich der außerordentlich langsamen Terminierung und der Verankerung von organischen Molekülen innerhalb der Silica-Partikel – ist es erstrebenswert, andere Systeme zur Untersuchung von Terminierungsreaktionen an Oberflächen zu verwenden.

3.2 Immobilisierung von ACTA mittels katalytischer Kondensation

Um zu verhindern, dass sich während der *grafting-from*-Polymerisation Radikale im Inneren der Silica-Partikel bilden, darf sich der Initiator nach der Immobilisierung ausschließlich auf der Oberfläche und nicht im Inneren der Partikel befinden. Am einfachsten ist dies zu erreichen, indem die Partikelsynthese und die Immobilisierungsreaktion nacheinander erfolgen. Für die Untersuchungen, die in diesem Abschnitt vorgestellt werden, wurde ACTA auf kommerziell erhältlichen Silica-Partikeln nach einer literatur-

bekanntem Methode^{9-12,37} in Dichlormethan unter Zugabe von katalytischen Mengen gesättigter wässriger Maleinsäureanhydridlösung immobilisiert (siehe Abschnitt 7.2.1.2, **A2**).

Abbildung 3-10 (schwarz) zeigt das ESR-Spektrum, das während der oberflächeninitiierten Polymerisation von DMA mit **A2** als Initiator unter Bestrahlung mit einem gepulsten Laser mit einer Repetitionsrate von 20 Hz aufgenommen wurde. Beim Vergleich mit dem simulierten 13-Linien-Spektrum (Abbildung 3-10, rot) fällt auf, dass – im Gegensatz zu dem zuvor aufgenommenen Spektrum mit **A1** als Initiator – die zentrumsnahen Peaks in dem experimentellen Spektrum unter gegebenen Polymerisationsbedingungen aufgelöst werden können. Das spricht dafür, dass die oberflächengebundenen Makroradikale in diesem Fall beweglicher sind als bei Verwendung von **A1**. Diese erhöhte Flexibilität der Ketten resultiert vermutlich aus der verwendeten Immobilisierungsmethode, bei der die ACTA-Moleküle ausschließlich auf der Oberfläche der Silica-Partikel verankert werden, während der Einbau von ACTA in die Partikel unter Verwendung der ersten Immobilisierungsmethode unregelmäßig und undefiniert erfolgte. Nichtsdesto-trotz weicht das gemessene Spektrum deutlich vom simulierten ab. Es scheint, ein breites Singulett mit dem Signal des propagierenden Methacrylatradikals – wie auch schon bei den zuvor aufgenommenen Spektren – zu überlagern. Für die Auflösung der äußeren kleinen Peaks, die im simulierten Spektrum zu sehen sind, ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des gemessenen Spektrums zu klein.

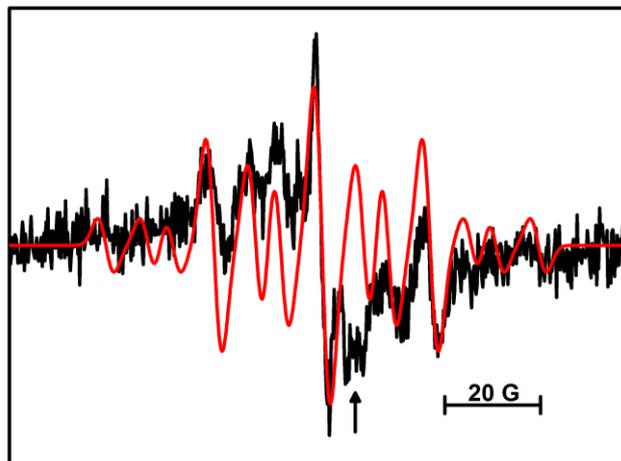


Abbildung 3-10: Schwarz: ESR-Spektrum von Silica-ACTA (**A2**) in DMA aufgenommen unter Bestrahlung mit einem gepulsten Laser mit einer Repetitionsrate von 20 Hz bei einer Temperatur von 295 K. Die Initiatorkonzentration betrug $c_{\text{ini}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Der Pfeil markiert einen Peak, der bereits vor der Bestrahlung im ESR-Spektrum zu sehen war und deshalb für die Auswertung des Spektrums nicht berücksichtigt wurde. Rot: Simuliertes ESR-Spektrum mit den Hyperfeinkopplungskonstanten $a(\beta\text{-H}_1) = 14,0 \text{ G}$, $a(\beta\text{-H}_2) = 8,8 \text{ G}$ und $a(\text{CH}_3) = 22,5 \text{ G}$.

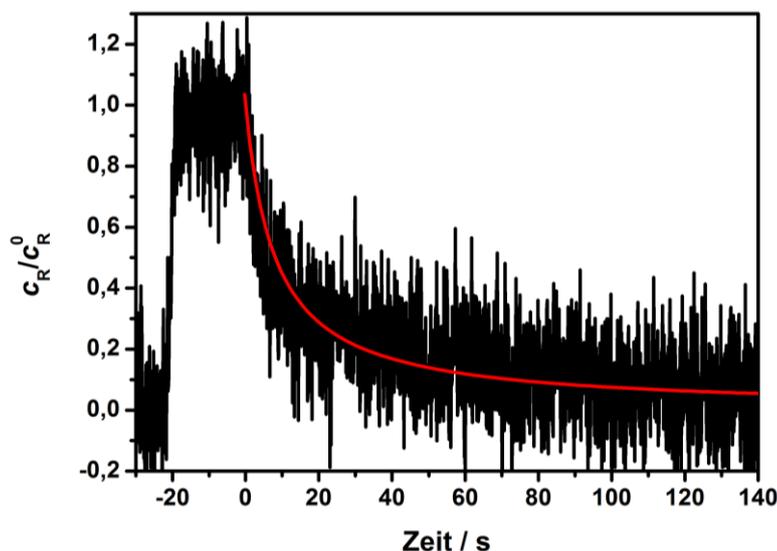


Abbildung 3-11: Zeitaufgelöste ESR-Messung der Intensität der zentralen Bande des ESR-Signals des Methacrylatradikals bei 295 K. Die Bestrahlung der Probe – bestehend aus DMA und **A2** ($c_{\text{ini}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) – durch einen gepulsten Laser mit einer Repetitionsrate von 20 Hz wurde bei -20 s begonnen und bei 0 s beendet. Die rote Kurve zeigt die Anpassung der experimentellen Daten durch Gl. (2-29). Dabei wurde die pseudostationäre Radikalkonzentration als c_{R}^0 angenommen.

Für dieses Polymerisationssystem wurden ebenfalls zeitaufgelöste ESR-Messungen durchgeführt. Wie zuvor auch wurde zunächst eine Sequenz von ESR-Spektren nach Beendigung der Bestrahlung durch den gepulsten Laser aufgenommen. Die Abnahme des ESR-Signals war jedoch zu schnell, sodass mit Hilfe dieser Methode die Auswertung hinsichtlich der Terminierung oberflächengebundener Makroradikale nicht erfolgen konnte. Dass die Terminierung bei Verwendung von **A2** anstatt von **A1** schneller ist, unterstützt die These, dass die Ketten auf der Oberfläche im Fall von **A2** flexibler und beweglicher sind als bei **A1**. Der Grund hierfür ist sicherlich, dass bei **A2** die Immobilisierung des Initiators ausschließlich auf der Oberfläche erfolgte.

Im Anschluss daran wurde die Terminierung mittels einer Methode, die eine höhere Zeitauflösung erlaubt, untersucht. Dafür wurde die Intensität der zentralen positiven Magnetfeldbande zeitlich verfolgt. Die Messung wurde so durchgeführt, dass die Probe zunächst so lange bestrahlt wurde, bis sich eine pseudostationäre Radikalkonzentration eingestellt hatte, woraufhin die Bestrahlung beendet und die Abnahme der Radikalkonzentration ESR-spektroskopisch aufgenommen wurde (siehe Abbildung 3-11). Die Anpassung der experimentellen Daten, die nach dem Beenden der Bestrahlung der Probe aufgenommen wurden, durch Gl. (2-29) (Abbildung 3-11, rot) liefert einen Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten von $k_t = (6,2 \pm 0,9) \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei

295 K.^a Dieser Wert ist um ca. eine Größenordnung kleiner als der aus der Literatur bekannte Wert für homogene Polymerisationssysteme mit DMA bei kleinen Umsätzen.^{79,154} Diese Beobachtung geht einher mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen, bei denen als Ursache für kleinere k_t -Werte für die Terminierung zweier oberflächengebundener Radikale eine andere Art der Diffusionskontrolle als in Lösung gefunden wurde (siehe dazu Abschnitt 4.3).¹¹⁵ Es sind jedoch auch noch weitere Faktoren denkbar, die einen Einfluss auf den ermittelten k_t -Wert haben könnten und im Folgenden vorgestellt werden.

Im vorherigen Abschnitt hat die Silica-Partikel-Konzentration die Abnahme der Radikalkonzentration beeinflusst, sodass analog zu der vorherigen zeitaufgelösten Messung mit **A2** ein weiteres Experiment mit $c_{\text{mi}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ und dementsprechend kleinerer Partikelkonzentration durchgeführt. Dabei wurde ein Geschwindigkeitskoeffizient von $k_t = (6,9 \pm 1,1) \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erhalten, der gut mit dem zuvor ermittelten Wert für eine Initiatorkonzentration von $c_{\text{mi}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ übereinstimmt, sodass die Partikelkonzentration als mögliche Ursache für kleinere k_t -Werte ausgeschlossen wurde.

Wie bereits erwähnt, liegt während der oberflächeninitiierten Polymerisation neben den gewünschten Makroradikalen mindestens eine weitere Radikalspezies vor, dessen Signal mit dem der propagierenden Radikale überlagert. Die Kinetik dieser Radikalspezies beeinflusst dementsprechend auch die Abnahme der Intensität an der Magnetfeldposition, bei der die zeitaufgelösten Messungen durchgeführt wurden, sodass der erhaltene Wert für k_t eventuell verfälscht sein könnte.

Um ein System zu finden, bei dem diese zweite Radikalspezies nicht auftritt oder zumindest keinen Einfluss auf die Terminierungskinetik der propagierenden Radikale hat, müssen zunächst Überlegungen über das Aussehen der Radikalspezies angestellt werden. Die bisher untersuchten Systeme hatten alle gemeinsam, dass der Initiator ACTA – in freier oder oberflächengebundener Form – verwendet wurde. Zur Immobilisierung trägt er zwei trifunktionelle Silan-Ankergruppen. Es ist bekannt, dass trifunktionelle Silane dazu neigen, untereinander zu kondensieren und dreidimensionale Netzwerke auszubilden.^{9,160} Daraus kann ein Einschluss von Initiator-molekülen in dieses Netzwerk resultieren, sodass nach der Initiierung der Polymerisation stabile Initiatorfragmentradikale auf den Silica-Partikeln vorliegen, deren ESR-Signal aufgrund der geringen Beweglichkeit der organischen Gruppen vermutlich verbreitert ist. Außerdem ist eine Wechselwirkung dieser Radikale mit dem umgebenden Netzwerk denkbar, wodurch die erhaltenen ESR-Spektren erklärt werden könnten. Die Netzwerkbildung wird durch die Verwendung bestimmter Lösungsmittel – wie z. B. Toluol – begünstigt.⁹ Auf diese Weise ist es möglich, dass auch schon bei der Verwendung von freiem ACTA

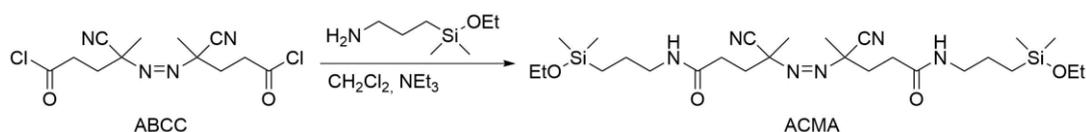
^a Für c_{R}^0 wurde dabei die pseudostationäre Radikalkonzentration angenommen.

in Toluol kleine Partikel entstehen, in denen nach der Initiierung Radikale gefangen sind, wodurch auch das in Abbildung 3-4 auftretende Signal erklärt werden könnte.

3.3 Azoinitiator mit monofunktionaler Ankergruppe

Die Ausbildung dreidimensionaler Netzwerke kann durch die Verwendung von Silanen mit monofunktionaler Ankergruppe verhindert werden. Deshalb erfolgten die nächsten Untersuchungen mit dem monofunktionalen Analogon von ACTA – 4,4'-Azobis(4-cyano-*N*-(3-(dimethylethoxysilyl)-propyl)-valerianamid (ACMA) –, das erstmals in dieser Arbeit synthetisiert wurde.

Die exakte Synthesevorschrift des Initiators ACMA ist in Abschnitt 7.1.2 beschrieben. Die Darstellung von ACMA erfolgte analog zu der Synthese von ACTA. Es musste jedoch nach der Aktivierung von 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) zum Säurechlorid ABCC für die anschließende Amidbildung aus ABCC und 3-Aminopropyldimethylethoxysilan Triethylamin hinzugegeben werden (siehe Schema 3-1), da sonst kein Umsatz stattfand.



Schema 3-1: Synthese von ACMA.

Die Immobilisierung des monofunktionalen Initiators ACMA erfolgte nach der gleichen Methode wie die Synthese von **A2**. Abbildung 3-11 zeigt das ESR-Spektrum, das während der oberflächeninitiierten Polymerisation von DMA mit **A2** als Initiator unter Bestrahlung mit einem gepulsten Laser mit einer Repetitionsrate von 20 Hz aufgenommen wurde. Das gemessene Spektrum stimmt sehr gut mit dem simulierten Spektrum überein. Im zentralen Magnetfeldbereich weicht das gemessene Spektrum nicht signifikant vom simulierten ab. Die zweite Radikalspezies liegt dementsprechend wie erwartet nicht oder nur in vernachlässigbar kleinen Mengen vor.

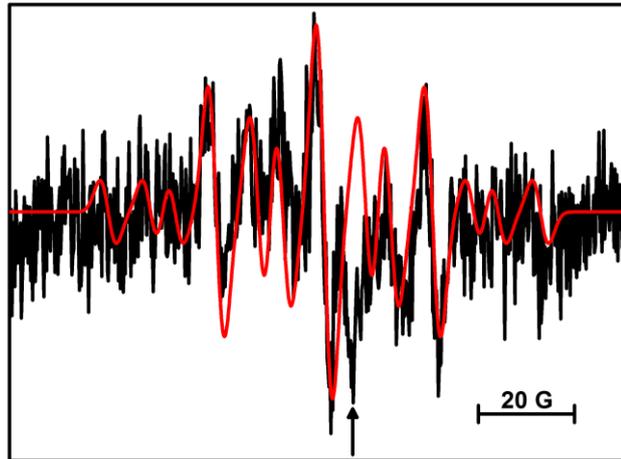


Abbildung 3-12: Schwarz: ESR-Spektrum von Silica-ACMA (**A3**) in DMA aufgenommen unter Bestrahlung mit einem gepulsten Laser mit einer Repetitionsrate von 20 Hz bei einer Temperatur von 295 K. Die Initiatorkonzentration betrug $c_{\text{Ini}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Der Pfeil markiert einen Peak, der bereits vor der Bestrahlung im ESR-Spektrum zu sehen war und deshalb für die Auswertung des Spektrums nicht berücksichtigt wurde. Rot: Simuliertes ESR-Spektrum mit den Hyperfeinkopplungskonstanten $a(\beta\text{-H}_1) = 14,0 \text{ G}$, $a(\beta\text{-H}_2) = 8,8 \text{ G}$ und $a(\text{CH}_3) = 22,5 \text{ G}$.

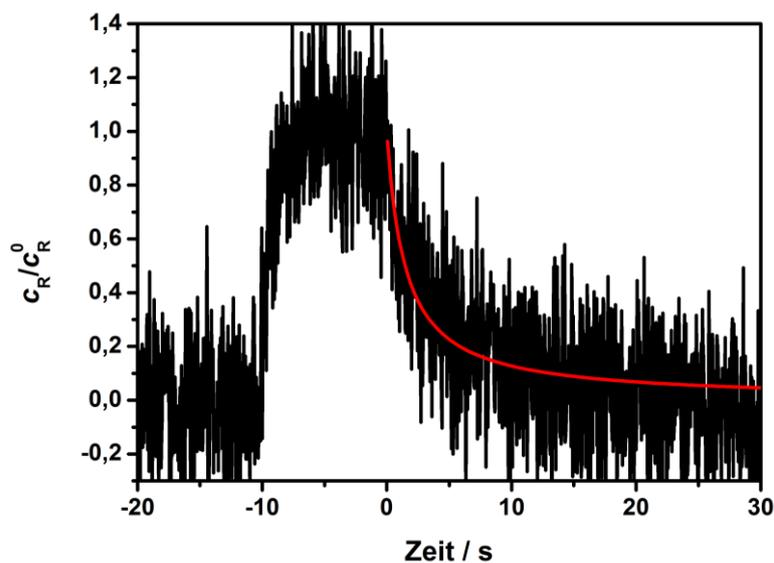
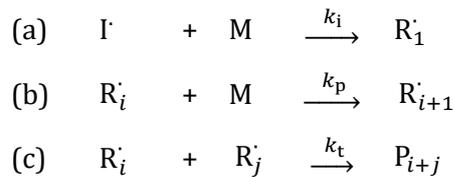


Abbildung 3-13: Zeitaufgelöste ESR-Messung der Intensität der zentralen Bande des ESR-Signals des Methacrylatradikals bei 295 K. Die Bestrahlung der Probe – bestehend aus DMA und **A3** ($c_{\text{Ini}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) – durch einen gepulsten Laser mit einer Repetitionsrate von 20 Hz wurde bei -10 s begonnen und bei 0 s beendet. Die rote Kurve zeigt die Anpassung der experimentellen Daten durch Gl. (2-29), wobei für c_{R}^0 die pseudostationäre Radikalkonzentration angenommen wurde.

Zeitaufgelöste ESR-Messungen zur Untersuchung der Terminierung oberflächengebundener Radikale wurden wie bei der Analyse mit **A2** als Initiator durchgeführt. Die erhaltene Messkurve ist in Abbildung 3-13 (schwarz) gezeigt. Die Anpassung der experimentellen Daten durch Gl. (2-29) (siehe Abbildung 3-13, rot) resultiert in einem Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten von $k_t = 3,2 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 295 K. Dieser Wert ist ca. halb so groß wie der Literaturwert von $k_t(295 \text{ K}) = 5,3 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^a für ein entsprechendes homogenes Polymerisationssystem und ungefähr doppelt so groß wie der Wert, der unter Verwendung von **A2** erhalten wurde. Zum einen deutet dies darauf hin, dass bei Verwendung von **A2** die Kinetik des stabilen Radikals einen Einfluss auf den erhaltenen, zeitlichen Verlauf der Radikalkonzentration hat und somit der ermittelte Wert von k_t für dieses System verfälscht ist. Zum anderen ist der kleinere Wert für k_t unter Verwendung von **A3** im Vergleich zum Literaturwert für ein homogenes Polymerisationssystem im Einklang mit den weiter unten gezeigten Resultaten, dass die Terminierung oberflächengebundener Radikale unter einer anderen Diffusionskontrolle stattfindet als die zweier Radikale in Lösung.

Die bisherigen zeitaufgelösten ESR-Experimente wurden unter Bedingungen durchgeführt, unter denen nach Beendigung der Bestrahlung der Polymerisationsprobe Makroradikale unterschiedlicher Kettenlänge vorlagen. Deswegen konnten bisher keine Rückschlüsse auf die Kettenlängenabhängigkeit der Terminierungsreaktion oberflächengebundener Makroradikale gezogen werden. Die Methode der Wahl zur Bestimmung kettenlängenabhängiger Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten ist die SP-PLP-ESR-Methode. Um ein möglichst hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten, sollte die Radikalkonzentration, die durch die Initiierung durch einen Laserpuls erzeugt wird, möglichst hoch sein. In der Literatur^{53,79,91,126} sind typische Werte von $c_R^{\text{Puls}} = 10^{-6} - 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ für die Anfangsradikalkonzentration nach einem Laserpuls bei Verwendung eines geeigneten Photoinitiators zu finden. Aus den hier gemessenen Daten ist es nicht direkt möglich, die Radikalkonzentration, die durch einen Puls erzeugt wird, zu bestimmen. Da jedoch die kinetischen Koeffizienten des Systems bekannt sind, kann diese unbekannte Größe mit Hilfe von PREDICI®-Simulationen ermittelt werden. Für die Simulationen wurden die in Schema 3-2 gezeigten Reaktionsschritte berücksichtigt. Die verwendeten Koeffizienten und Konzentrationen sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst. Der zeitliche Ablauf der Polymerisation wurde entsprechend des Verlaufs in Abbildung 3-13 simuliert. Bei jedem Puls wird die Konzentration von I' auf c_R^{Puls} gesetzt.

^a Der Wert wurde aus dem Wert von $k_t(273,15 \text{ K}) = 3,8 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁷⁹ und einer angenommenen Aktivierungsenergie von $E_A = 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet.



Schema 3-2: Reaktionsschritte, die für die PREDICI®-Simulationen zur Bestimmung von c_R^{Puls} der oberflächeninitiierten Polymerisation von DMA mit Silica-ACMA als Initiator berücksichtigt wurden.

Tabelle 3-1: Parameter, die für die PREDICI®-Simulationen zur Bestimmung von c_R^{Puls} der oberflächeninitiierten Polymerisation von DMA mit Silica-ACMA als Initiator verwendet wurden. Die Parameter gelten für eine Temperatur von 295 K.

Parameter	Wert
$k_i / (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})^a$	830
$k_p / (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})^{161}$	454
$k_t / (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})^b$	$3,2 \cdot 10^6$
$c_M^0 / (\text{mol L}^{-1})$	3,43
ν / s^{-1}	20

^a Es wurde der Wert für die Initiierung von Methylmethacrylat durch ein Isobutyronitrilradikal in einem homogenen Polymerisationssystem angenommen.¹⁶²

^b Kettenlängengemittelter Wert, der in dieser Arbeit bestimmt wurde.

Abbildung 3-14 zeigt den experimentellen Verlauf der Makroradikalkonzentration einer oberflächeninitiierten PLP von DMA bei 295 K mit **A3** als Initiator sowie die entsprechenden Simulationen für drei verschiedene Werte von c_R^{Puls} . Die beste Anpassung der experimentellen Daten ist dabei durch die Simulation mit $c_R^{\text{Puls}} = 3,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ gegeben. Dieser Wert ist um ca. drei bis vier Größenordnungen kleiner als der bei Verwendung eines geeigneten Photoinitiators. Der kleine Wert könnte aus einer geringen Quantenausbeute beim Zerfall des Azoinitiators resultieren. Tatsächlich ist bekannt, dass Azoinitiatoren unter UV-Bestrahlung auf der PLP-Zeitskala nicht instantan zerfallen.¹⁶³⁻¹⁶⁵ Die absorbierte Strahlung wird zunächst zum Wechsel von der relativ stabilen *trans*- in die weniger stabile *cis*-Konfiguration benötigt, aus der anschließend der relativ langsame Zerfall in die Fragmentradikale stattfindet. In den Simulationen wurde angenommen, dass nur während der Bestrahlung durch den Laserpuls Radikale gebildet werden. In der Realität werden aber auch in der Dunkelzeit Radikale nachgeliefert, so dass der Wert für c_R^{Puls} als scheinbarer Wert der Radikalkonzentration, die durch einen

Laserpuls erzeugt wird, angesehen werden muss. In den Simulationen wurde weiterhin nicht die Initiatoreffizienz berücksichtigt. Es wäre möglich, dass durch einen Laserpuls zunächst mehr Initiatorfragmentradikale gebildet werden als hier ermittelt, ein gewisser Anteil davon jedoch durch Nebenreaktionen wie z. B. die Rekombination nicht für den Kettenstart und somit zur Bildung von Makroradikalen zur Verfügung steht. Da das k_i unter gegebenen Bedingungen klein ist (siehe Tabelle 3-1), ist die Zeit bis zum Kettenstart relativ lang, sodass Nebenreaktionen begünstigt werden. Allgemein gilt, dass ein für SP-PLP-Experimente geeigneter Photoinitiator schnell zerfallen und eine hohe Initiatoreffizienz aufweisen sollte, sodass anstatt oberflächengebundener Azoinitiatoren andere Photoinitiatoren für die Untersuchung der Terminierung bevorzugt verwendet werden sollten.

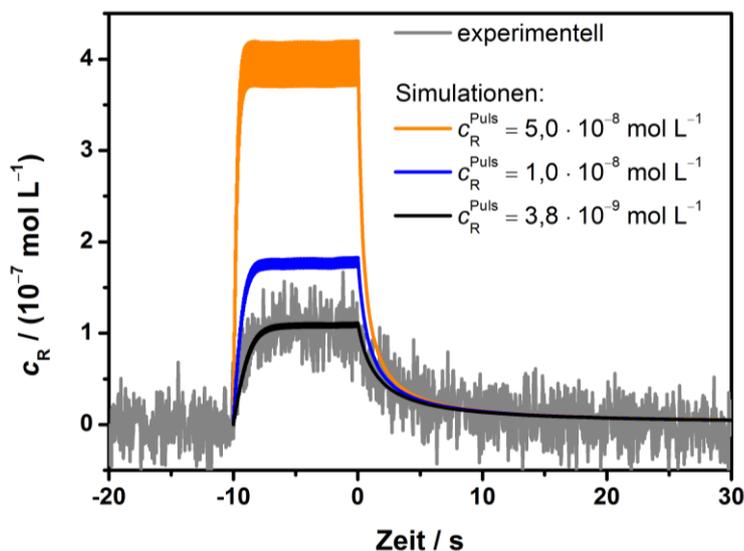


Abbildung 3-14: Experimenteller und simulierter zeitlicher Verlauf der Makroradikalkonzentration für eine oberflächeninitiierte PLP von DMA bei 295 K. Die experimentellen Daten wurden durch eine Kalibrierung des ESR-Spektrometers mit TEMPO aus den in Abbildung 3-13 gezeigten Daten erhalten. Die Simulationen wurden mit den in Tabelle 3-1 gegebenen Parametern durchgeführt und sind in dieser Abbildung für drei verschiedene Werte von c_R^{Puls} gezeigt.

3.4 Fazit

In diesem Kapitel wurden ESR-Experimente zur Untersuchung von Polymerisationen an Oberflächen, die durch einen gepulsten Laser initiiert wurden, vorgestellt. Dafür wurde zunächst der oberflächengebundene Azoinitiator ACTA, der bereits erfolgreich in vorherigen Arbeiten^{10,11,46,166,167} – unter anderem zur Analyse der Propagationskinetik oberflächeninitiiert Polymerisationen mit Hilfe der PLP-SEC-Methode – eingesetzt wurde, verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass die Immobilisierungsmethode einen signifikanten Einfluss auf die Stabilität und die Beweglichkeit der während der Polymerisation auftretenden Radikale hat. Bei der Verankerung des Initiators während der Partikelsynthese durch eine Cokondensation wird der Initiator unkontrolliert sowohl im Inneren als auch im Äußeren der Partikel eingebaut. Die während der durch Laserpulse initiierten Polymerisation von DMA an der Oberfläche gebildeten Radikale sind dadurch langlebig und wenig flexibel.

Im Gegensatz dazu zeigen die oberflächengebundenen Makroradikale bei der Verwendung von Silica-ACTA, bei dem der Initiator durch katalytische Kondensation ausschließlich auf die Oberfläche von kommerziell erhältlichen Silica-Partikeln gebunden wurde, eine erhöhte Mobilität und sie terminieren rapide. Der ermittelte Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient für die oberflächeninitiierte Polymerisation von DMA ist um ca. eine Größenordnung kleiner als der Literaturwert für die entsprechende homogene Polymerisation. Der Unterschied kann zum einen darauf zurückgeführt werden, dass die Terminierung oberflächengebundener Radikale unter einer anderen Diffusionskontrolle stattfindet als die in Lösung. Zum anderen beeinflusst das Auftreten einer zweiten Radikalspezies den gemessenen zeitlichen Verlauf der Makroradikalkonzentration und verfälscht somit das ermittelte k_t . Das Vorliegen der zweiten Radikalspezies wurde dadurch begründet, dass die trifunktionellen Silangruppen von ACTA während der Immobilisierung untereinander kondensieren und somit dreidimensionale Netzwerke auf der Silica-Oberfläche ausbilden. Dadurch können während der Polymerisation Radikale entstehen, die in diesem Netzwerk gefangen sind.

Zur Vermeidung des Auftretens gefangener Radikalspezies durch ein dreidimensionales Netzwerk der oberflächengebundenen Silane wurden ESR-Untersuchungen unter Verwendung des monofunktionellen Initiators ACMA, der mit Hilfe derselben Methode wie zuvor ACTA auf Silica-Partikel gebunden wurde, durchgeführt. Während der *grafting-from*-Polymerisation von DMA konnte neben dem Methacrylatradikal die zweite Radikalspezies in signifikant kleineren Mengen als bei Verwendung von ACTA-funktionalisierten Partikeln beobachtet werden. Der ermittelte Wert von k_t bei Verwendung von Silica-immobilisiertem ACMA ist ca. halb so groß wie der Literaturwert der entsprechenden homogenen Polymerisation, was durch die unterschiedliche Diffusionskontrolle der Terminierung erklärt werden kann. Gleichzeitig ist der Wert für k_t unter Verwendung von **A3** ca. doppelt so groß wie der bei Verwendung von **A2**. Dies zeigt,

dass durch die Verankerung von monofunktionellen Silanen auf Silica die Ausbildung stabiler Radikalspezies verhindert wird.

Zusammenfassend erscheint demnach die Verwendung von Reagenzien mit monofunktioneller Silangruppe zur Immobilisierung auf Silica-Partikeln für die ESR-spektroskopischen Untersuchungen der Kinetik oberflächeninitiiertter Polymerisationen am sinnvollsten. Der Einsatz trifunktioneller Silane bleibt trotzdem denkbar, wenn das zu untersuchende Radikal während der oberflächeninitiierten Polymerisation ein Maximum, das ausschließlich ihm zugeordnet werden kann, im ESR-Spektrum zeigt. Die Verankerung sollte sowohl bei mono- als auch bei trifunktionellen Ankergruppen einzig auf der Oberfläche von bereits vorliegenden Silica-Partikeln vorgenommen werden.

Zur Analyse der Terminierungskinetik mittels Einzelpulseexperimenten in Kombination mit der zeitaufgelösten ESR-Spektroskopie sind die in diesem Kapitel verwendeten Azoinitiatoren nicht geeignet. Es konnte mittels PREDICI®-Simulationen gezeigt werden, dass die scheinbare Radikalkonzentration, die mit jedem Laserpuls durch den Zerfall des Initiators erzeugt wird, sehr gering ist. Außerdem zerfällt der Initiator nicht instantan, sodass nach der Bestrahlung der Probe mit einem Laserpuls keine einheitlichen Kettenlängen der Makroradikale erhalten werden. Dadurch könnte die Kettenlängenabhängigkeit der Terminierung durch zeitaufgelöste SP-PLP-ESR-Experimente nur ungenügend beschrieben werden. Weitere Nachteile der eingesetzten Azoinitiatoren sind ihre geringe Initiatoreffizienz und, dass sie nicht nur als Photoinitiatoren, sondern auch als thermische Initiatoren fungieren, sodass sie nur in einem begrenzten Temperaturbereich einsetzbar sind.

Stattdessen sollte ein reiner Photoinitiator, der eine schnelle Initiierung zulässt, auf der Oberfläche verankert werden. Da das Ziel ist, ausschließlich die Terminierungskinetik oberflächengebundener Makroradikale zu untersuchen, muss der immobilisierte Initiator weitere wichtige Kriterien erfüllen. Die Initiierung der Polymerisation sollte dazu möglichst nur an der Oberfläche stattfinden. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, ist, dass der Initiator wie bei den zuvor verwendeten Azoinitiatoren mit beiden Seiten auf den Silica-Partikeln verankert ist, sodass nach der Initiierung beide Fragmentradikale auf der Oberfläche fixiert sind. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, einen Initiator, der unter UV-Bestrahlung in ein kettenstartendes und ein unreaktives Fragment bezüglich der Initiierung zerfällt, über seine reaktive Seite kovalent an die Oberfläche zu binden. Da für PLP-Experimente häufig verwendete Photoinitiatoren, wie z. B. 2-Methyl-4-(Methylthio)-2-morpholinopropiophenon (MMMP)^{168,169} und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (DMPA)^{170,171}, asymmetrisch sind, ist die Funktionalisierung beider Initiatorfragmente mit Silangruppen zur Ermöglichung der Immobilisierung aufwändig. Wie jedoch im nächsten Kapitel genauer beschrieben ist, erfüllt der Initiator DMPA die Bedingung, dass hauptsächlich ein Initiatorfragment reaktiv hinsichtlich des Kettenstarts ist. Durch eine einfache Funktionalisierung ist es möglich, diesen Initiator kovalent auf Silica-Partikel zu binden, sodass er im Folgenden für weitere kinetische

Untersuchungen bezüglich der Terminierung oberflächeninitiiertter Polymerisationen verwendet wurde.

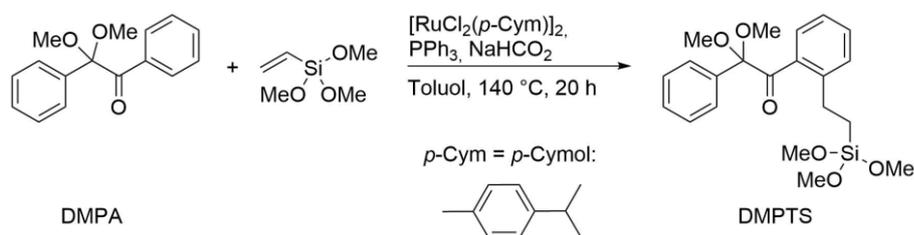
4 Oberflächeninitiierte Polymerisation mit dem Photoinitiator Silica-DMPTS

Die folgenden Abschnitte behandeln verschiedene kinetische Aspekte der konventionellen radikalischen Polymerisation, die durch den auf Silica-Nanopartikeln gebundenen Photoinitiator DMPTS initiiert wird. Dazu wird in Kapitel 4.1 zunächst auf die Synthese und das Zerfallsverhalten des Photoinitiators eingegangen. Daraufhin werden die Resultate erster einfacher Messungen der Umsatz-Zeit-Verläufe verschiedener MMA-Polymerisationen, die sowohl im homogenen als auch im heterogenen Reaktionsmedium durchgeführt wurden, vorgestellt. Im Anschluss daran folgt in Abschnitt 4.3 mit der Präsentation der Ergebnisse der Untersuchung der Terminierungskinetik mit Hilfe der zeitaufgelösten ESR-Spektroskopie der Hauptteil dieses Teils der Arbeit. In Abschnitt 4.4 wird schließlich die Propagationskinetik der oberflächeninitiierten konventionellen radikalischen Polymerisation, die mit Hilfe der PLP-SEC-Methode untersucht wurde, vorgestellt.

4.1 Der oberflächengebundene Photoinitiator DMPTS

4.1.1 Synthese von DMPTS-funktionalisierten Nanopartikeln

Der Initiator DMPTS wurde in einer Ruthenium-katalysierten Reaktion, die unter Verwendung von Vinylsilanen die regioselektive Alkylierung aromatischer Ketone in der *ortho*-Position erlaubt, aus dem kommerziell erhältlichen Photoinitiator 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (DMPA) hergestellt (siehe Schema 4-1).¹⁷²



Schema 4-1: Synthese von DMPTS.

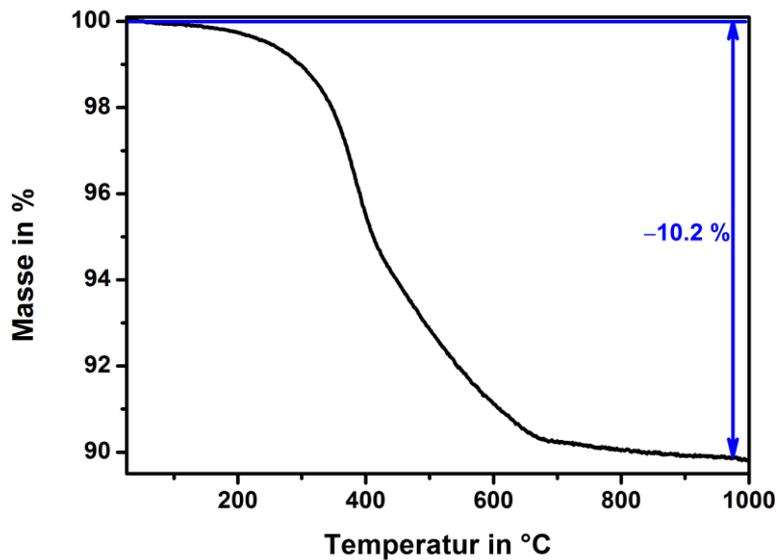


Abbildung 4-1: TGA der mit DMPTS funktionalisierten Silica-Nanopartikel.

Die anschließende Immobilisierungsreaktion wurde zur direkten Kondensation der Silanolgruppen auf der Oberfläche der Silica-Nanopartikel und der Silangruppe des DMPTS zur Ausbildung von stabilen Siloxybindungen unter Rückfluss in Toluol durchgeführt. Die erfolgreiche Immobilisierung wurde mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) mit dem Ergebnis einer Beladungsdichte von 0,25 mmol DMPTS pro 1 g Silica-DMPTS nachgewiesen (siehe Abbildung 4-1).

4.1.2 Zerfallsverhalten von Silica-DMPTS

Das Zerfallsverhalten des immobilisierten Initiators bei Bestrahlung mit UV-Licht wurde mit Hilfe einer photoinitierten Polymerisation von *n*-BMA in Benzol als Lösungsmittel untersucht. Die genaue Polymerisationsvorschrift ist in Abschnitt 7.2.2.2 zu finden. Der Anteil des gebildeten Polymers an dem erhaltenen getrockneten Material, welches aus Polymer und Silica-Nanopartikeln bestand, wurde mit der TGA bestimmt und betrug 40 % (siehe Abbildung 4-2). Nachdem die Probe mehrmals mit Tetrahydrofuran gewaschen und anschließend getrocknet wurde, verringerte sich der Polymeranteil auf 37 %, was darauf hindeutet, dass während des Polymerisationsprozesses ein kleiner Anteil an nicht verankertem Polymer neben der großen Mehrheit an oberflächengebundenen Polymerketten entstanden ist.

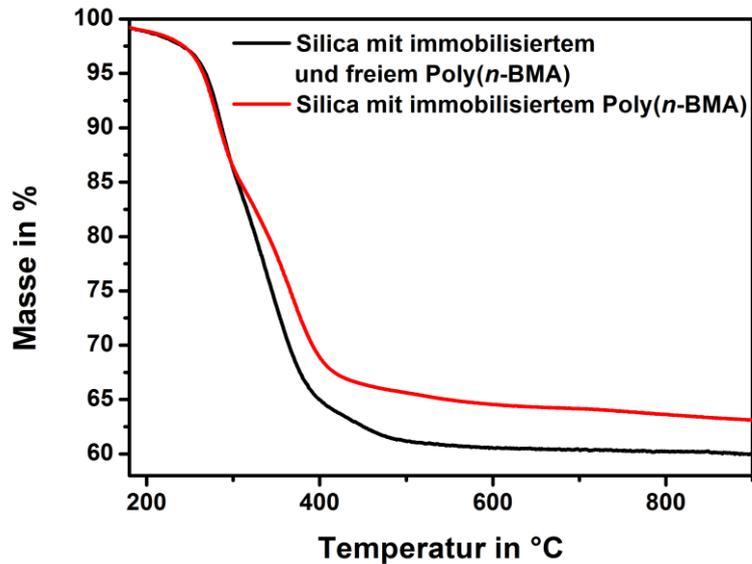
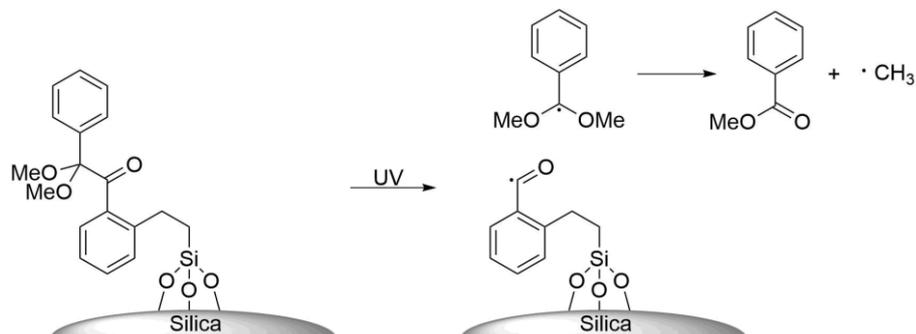


Abbildung 4-2: TGA des polymeren Materials mit (schwarz) und ohne (rot) nicht verankertem Poly(*n*-BMA), das während der Polymerisation von *n*-BMA mit DMPTS-funktionalisierten Silica-Partikeln als Initiator erhalten wurde.

DMPA-ähnliche Photoinitiatoren wurden umfassend hinsichtlich ihres Photozerfallsverhaltens analysiert.¹⁷³⁻¹⁷⁵ Entsprechend der Erkenntnisse in der Literatur wird angenommen, dass die Photolyse des Silica-gebundenen DMPTS ein benzoylähnliches Radikal, das kovalent an die Oberfläche gebunden ist, und ein nicht gebundenes Dimethoxybenzyl-Radikal, das in einer weiteren Fragmentierungsreaktion in Methylbenzoat und ein Methylradikal zerfällt, liefert (siehe Schema 4-2).



Schema 4-2: Zerfallsverhalten des oberflächengebundenen Photoinitiators Silica-DMPTS unter UV-Bestrahlung.

Es ist bekannt, dass das Dimethoxybenzyl-Radikal die Polymerisation in einem viel geringeren Ausmaß initiiert als benzoylähnliche Radikale.^{176,177} Weiterhin wurde postuliert, dass Methylradikale aufgrund ihrer hohen Reaktivität und Diffusionsfähigkeit hauptsächlich zur Terminierung wachsender Ketten führen.¹⁷⁶ Diese Erkenntnisse stimmen gut mit den aus der TGA erhaltenen Ergebnissen überein. Sie deuten darauf hin, dass tatsächlich das meiste Polymer, das während der Polymerisation mit Silica-DMPTS als Initiator gebildet wurde, kovalent an die Oberfläche gebunden ist. Allerdings ist bekannt, dass die Geschwindigkeit des weiterführenden Fragmentierungsschritts des Dimethoxybenzyl-Radikals von Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Lichtintensität abhängt.¹⁷⁸ Deshalb ist es interessant, die Endgruppen des nicht verankerten Polymers mittels der *Electrospray-Ionization*-Massenspektrometrie (ESI-MS) zu analysieren. In Abbildung 4-3 a ist das entsprechende Massenspektrum gezeigt. Es ist zu erkennen, dass sich das Peakmuster in regelmäßigen Abständen von $\Delta(m/z) = 142,1$, was exakt der molaren Masse einer *n*-BMA-Monomereinheit entspricht, wiederholt, so dass sichergestellt ist, dass es sich bei dem nicht auf der Oberfläche gebundenen Material um Polymer handelt. Zur Ermittlung der Polymerendgruppen ist in Abbildung 4-3 b eine Vergrößerung des in Abbildung 4-3 a gezeigten Massenspektrums zu sehen. Die Vergrößerung zeigt genau den Bereich einer vollständigen Massenwiederholeinheit des Poly(*n*-BMA). Mögliche Terminierungsprodukte durch Kombination oder Disproportionierung von Makroradikalen in Lösung sind mit den zugehörigen Abkürzungen und entsprechenden *m/z*-Werten in Tabelle 4-1 zusammengefasst. Das Massenspektrum zeigt, dass Methylradikale unter gegebenen Bedingungen die Polymerisation in Lösung hauptsächlich initiieren, da die Peaks der Methyl-initiierten Spezies C_{1,1}, D_{1,1} und D_{1,2} am höchsten sind. Das Verhältnis der Disproportionierungsprodukte der Methyl-initiierten Polymerspezies (D_{1,1} und D_{1,2}) zu denen der Dimethoxybenzyl-initiierten Polymere (D_{2,1} und D_{2,2}) beträgt ungefähr 6,4:1, was darauf hindeutet, dass unter gegebenen Polymerisationsbedingungen die Fragmentierung des Dimethoxybenzyl-Fragments schneller als die Initiierung durch dieses Radikal ist. Der ähnlich große Anteil an Disproportionierungsprodukten wie der an Kombinationsprodukten weist darauf hin, dass keiner dieser beiden Terminierungsmechanismen bevorzugt abläuft, was in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen ist.¹⁷⁹

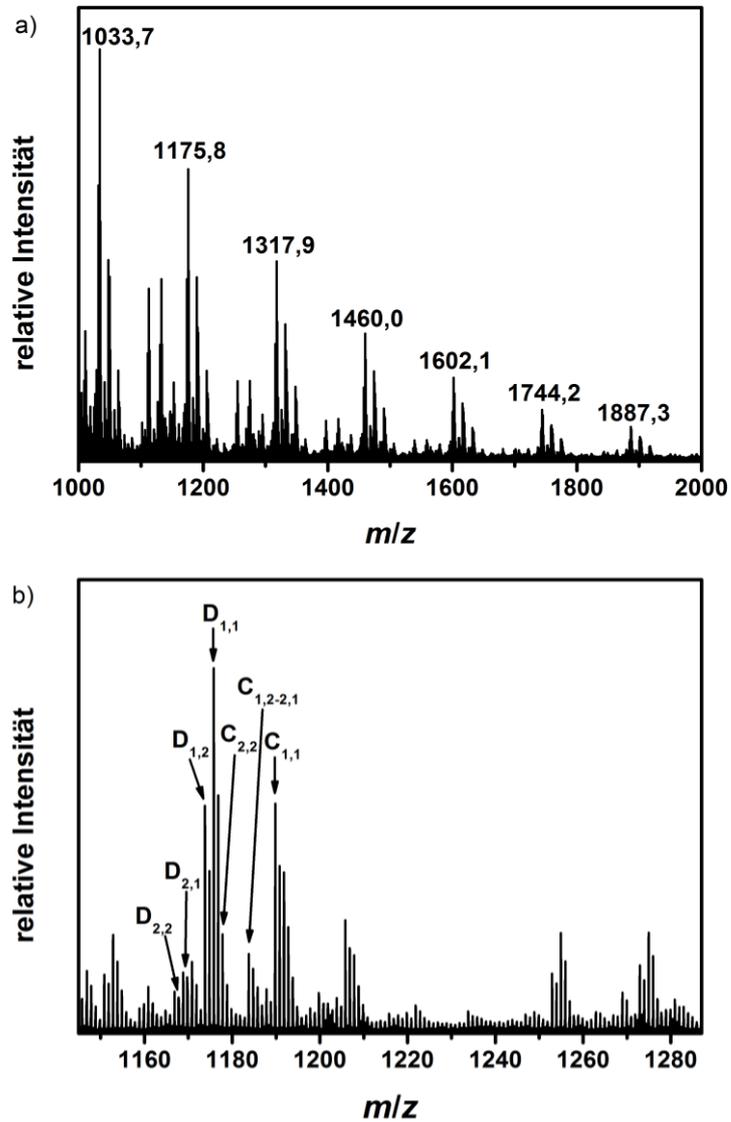
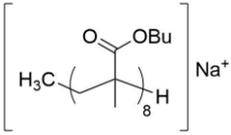
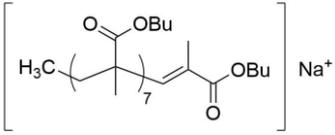
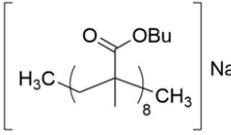
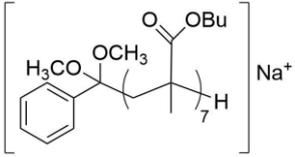
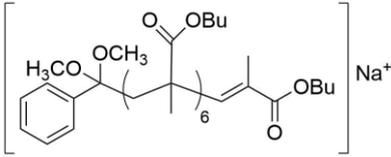
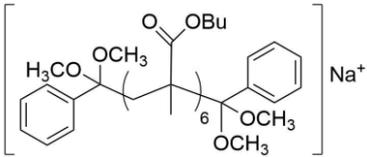
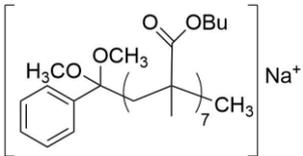


Abbildung 4-3: a) ESI-Massenspektrum des nicht-verankerten polymeren Materials, das während der photoinitierten Polymerisation von *n*-BMA bei Raumtemperatur mit Silica-DMPTS als Initiator erhalten wurde. In regelmäßigen Abständen von $\Delta(m/z) = 142,1$, was der molaren Masse der Monomereinheit *n*-BMA entspricht, wiederholt sich das Peak-Muster. b) Vergrößerung des unter a) gezeigten Massenspektrums, sodass genau der Bereich einer vollständigen Monomerwiederholeinheit zu sehen ist. Die Bedeutung der Peakbezeichnungen ist Tabelle 4-1 zu entnehmen.

Tabelle 4-1: Ionen der Polymerspezies, die während der Polymerisation von *n*-BMA durch Initiierung des nicht-verankerten Dimethoxybenzyl- oder Methyl-Radikals erhalten wurden, mit entsprechenden Abkürzungen, *m/z*-Werten und Intensitäten im Massenspektrum.

Ionen der Polymerspezies	Abkürzung	<i>m/z</i>	Intensität ^a
	D _{1,1}	1175,8	hoch
	D _{1,2}	1173,8	hoch
	C _{1,1}	1189,8	hoch
	D _{2,1}	1169,8	niedrig
	D _{2,2}	11678	niedrig
	C _{2,2}	1177,7	niedrig
	C _{1,2-2,1}	1183,8	mittel

^a Die Intensität wurde unter Berücksichtigung der Überlagerung der untersuchten Peaks mit den Isotopenpeaks anderer Spezies abgeschätzt.

Das Zerfallsverhalten des Silica-gebundenen DMPTS wurde weiterhin mit Hilfe von ESR-Messungen in Benzol ohne Monomer untersucht. Abbildung 4-4 zeigt das zugehörige ESR-Spektrum, das unter kontinuierlicher Bestrahlung der Probe durch einen gepulsten Laser mit einer Pulsrepetitionsrate von 20 Hz aufgenommen wurde. Das Spektrum resultiert aus einer Überlagerung der Spektren dreier verschiedener Radikalspezies: (i) das an die Oberfläche gebundene benzoylartige Radikal, (ii) das freie Dimethoxybenzyl-Radikal und (iii) das freie Methyl-Radikal. Es ist zu erwarten, dass die nicht gebundenen Radikale sehr schnell miteinander oder mit den immobilisierten Radikalen terminieren, da sie schnell durch das flüssige Reaktionsmedium diffundieren können, wohingegen die Geschwindigkeit der Terminierung zweier benzoylähnlicher Radikale miteinander drastisch herabgesenkt ist, da ihre fixierte Position an den Silica-Partikeln die Translationsdiffusion erheblich erschwert. Die Pfeile in Abbildung 4-4 markieren Peaks, die während der kontinuierlichen Initiierung durch den Laser (schwarze Linie) auftraten, 35 s, nachdem die Bestrahlung beendet worden war, jedoch vollständig verschwunden sind (rote Linie). Das deutet darauf hin, dass im Reaktionsmedium wie erwartet Radikale vorhanden sind, die bereitwillig miteinander terminieren. Ein weiteres ESR-Spektrum wurde 16 min, nachdem die Bestrahlung beendet worden war, aufgenommen (siehe Abbildung 4-4, blaue Linie). Das erhaltene breite Singulett ist den oben erwähnten langlebigen benzoylartigen Radikalen, die auf der Silica-Oberfläche fixiert sind und denen die Terminierungspartner in ihrer Umgebung fehlen, zuzuordnen.

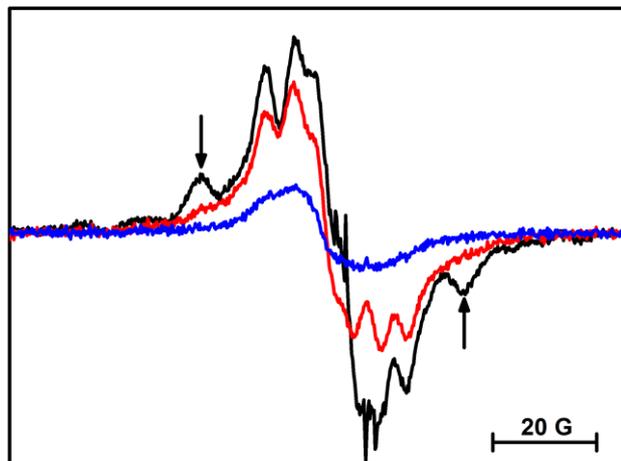


Abbildung 4-4: ESR-Spektrum von Silica-DMPTS in Benzol unter kontinuierlicher Initiierung durch einen gepulsten Laser mit einer Repetitionsrate von 20 Hz (schwarz). Das rote und das blaue Spektrum wurden 35 s bzw. 16 min, nachdem die Bestrahlung beendet worden war, aufgenommen.

4.2 Vergleich von Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten

In diesem Abschnitt sollen zunächst die Ergebnisse verschiedener UV-initiiertener Polymerisationen von MMA in Substanz im Hinblick darauf diskutiert werden, welchen Einfluss die Zugabe unfunktionalisierter Silica-Nanopartikel zu der Polymerisationslösung und die Verankerung des Initiators auf der Oberfläche auf die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit haben. So soll ein erster Einblick darein gewährleistet werden, welche kinetischen Aspekte von besonderer Relevanz für die konventionelle radikalische *grafting-from*-Polymerisation sind.

Die einfachste Möglichkeit, Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten zu ermitteln, ist, den zeitlichen Verlauf des Umsatzes zu verfolgen. Der Umsatz wurde hier gravimetrisch bestimmt und ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$X = 1 - \frac{c_M}{c_M^0} \quad (4-1)$$

Wird diese Gleichung in die Gleichung zur Beschreibung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit (Gl. (2-9)) eingesetzt, so ergibt sich:

$$\frac{d(1 - X)}{dt} = k_p(1 - X) \sqrt{\frac{fk_d c_{\text{Ini}}}{k_t}} \quad (4-2)$$

Diese Gleichung kann zu Gl. (4-3) umgestellt werden.

$$\frac{-d\ln(1 - X)}{dt} = k_p \sqrt{\frac{fk_d c_{\text{Ini}}}{k_t}} \equiv k_b \quad (4-3)$$

Wird also $-\ln(1 - X)$ gegen die Zeit aufgetragen, so ergibt sich aufgrund der Kinetik pseudo-erster Ordnung eine Gerade mit dem Anstieg k_b , sofern sich die Koeffizienten, die k_b definieren, nicht zu stark im betrachteten Umsatzintervall ändern. Wie in Abschnitt 2.3.2.2 beschrieben, ist k_t stark umsatzabhängig, sodass eine lineare Anpassung nur für kleine Umsätze bis ca. 15 % sinnvoll ist.

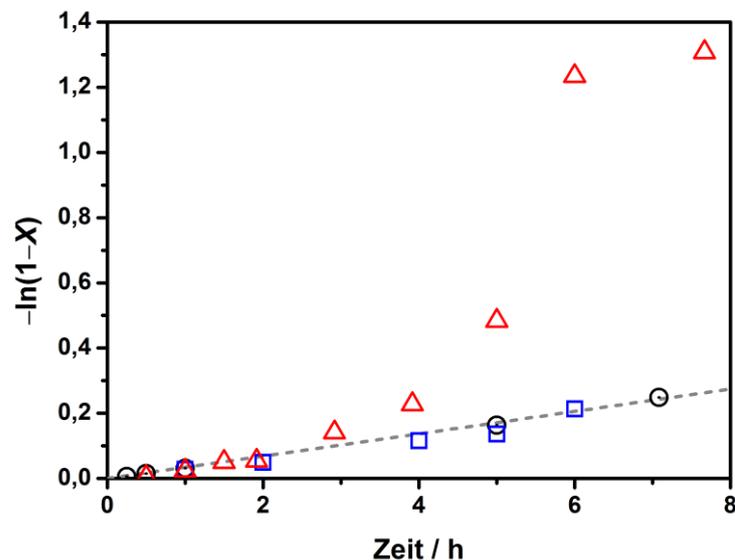


Abbildung 4-5: Zeitlicher Verlauf des Umsatzes verschiedener UV-initiiertter Polymerisationen von MMA in Substanz mit einer jeweiligen Initiatorkonzentration von $c_{\text{ini}} = 1 \text{ mmol L}^{-1}$. Polymerisation ohne Silica-Partikel mit DMPTS als Initiator (O), Polymerisation mit unfunktionalisierten Silica-Partikeln mit DMPTS als Initiator (□), Polymerisation mit Silica-DMPTS als Initiator (Δ). Die gestrichelte graue Linie ist die lineare Anpassung der Polymerisation ohne Silica-Nanopartikel nach Gl. (4-3).

Abbildung 4-5 zeigt den zeitlichen Verlauf des Umsatzes verschiedener UV-initiiertter Polymerisationen von MMA in Substanz mit einer jeweiligen Initiatorkonzentration von $c_{\text{ini}} = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ (die genaue Durchführung der Polymerisationen ist in Abschnitt 7.2.2.1 beschrieben). Es ist zu erkennen, dass die Kinetik der homogenen Polymerisation mit DMPTS als Initiator (O) durch das durch Gl. (4-3) gegebene Geschwindigkeitsgesetz beschrieben werden kann, da die erhaltenen Messwerte gut durch lineare Regression angepasst werden können. Ein deutlich anderes kinetisches Verhalten zeigt die oberflächeninitiierte Polymerisation (Δ), bei der streng darauf geachtet wurde, dass Bedingungen wie Temperatur, Initiatorkonzentration sowie Wellenlänge und Intensität der UV-Strahlung im Vergleich zur homogenen Polymerisation konstant gehalten wurden. Während im Anfangsbereich bis zu einem Umsatz von ca. 10 % die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten beider zuvor genannter Polymerisationen unter Berücksichtigung der Genauigkeit des Experiments in guter Näherung übereinstimmen, nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit der oberflächeninitiierten Polymerisation im Gegensatz zu der der homogenen Polymerisation danach zunächst stark zu und geht bei einem Umsatz von ca. 70 % gegen $R_b = 0$. Selbstverständlich wurde die *grafting-from*-Polymerisation aufgrund der Verankerung des Initiators auf den Silica-Partikeln nicht in homogenem Medium durchgeführt. Eine veränderte Kinetik allein durch das

Vorhandensein der Silica-Partikel wäre also denkbar. Um diesen Effekt ausschließen zu können, wurde eine weitere Polymerisationsreihe (□) unter exakt den gleichen Bedingungen wie die homogene Polymerisation unter Zugabe der gleichen Menge unfunktionalisierter Silica-Partikel wie bei der *grafting-from*-Polymerisation – bei der selbstverständlich ausschließlich DMPTS-funktionalisierte Partikel verwendet wurden – durchgeführt. Wie in Abbildung 4-5 zu erkennen ist, ist die Kinetik dieser Polymerisation im untersuchten Zeitintervall in exzellenter Übereinstimmung mit der der homogenen Polymerisation, sodass ein kinetischer Effekt allein durch die Heterogenität des oberflächeninitiierten Polymerisationssystems ausgeschlossen werden kann. Der Grund für das unterschiedliche kinetische Verhalten muss also auf mikroskopischer Ebene gesucht werden.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird von mehreren kinetischen Koeffizienten beeinflusst (siehe Gl. (4-3)). Dazu zählen die Initiatoreffizienz sowie die Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierung und der Propagation. Alle diese Koeffizienten haben die Gemeinsamkeit, dass sie viskositätsabhängig sind. Es ist zu erwarten, dass bereits bei geringen Umsätzen eine Vielzahl an Makromolekülen in der Größenordnung von ca. 10^2 bis 10^3 auf der Oberfläche um den gleichen Platz, den in einer homogenen Polymerisation eines von ihnen in der Lösung hätte, konkurrieren.¹⁴ Dadurch ist die lokale Viskosität an der Oberfläche extrem erhöht. Wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, läuft die Geschwindigkeit der Terminierungsreaktion über den gesamten Umsatzbereich diffusionskontrolliert ab, während sich f und k_p erst bei sehr hoher Viskosität ändern. Deswegen ist zu erwarten, dass k_t am meisten bei der Polymerisation von der Oberfläche beeinflusst ist. Aus diesem Grund wird im nächsten Abschnitt zunächst die Terminierungskinetik genauer analysiert.

4.3 Untersuchung der Terminierungskinetik an Oberflächen

Abschnitt 4.3 ist an eine Veröffentlichung¹¹⁵ des Autors angelehnt.

Die Terminierungskinetik der radikalischen Polymerisation an Oberflächen wurde mit Hilfe der SP-PLP-ESR-Methode genauer untersucht. Dabei wurde *n*-Butylmethacrylat (*n*-BMA) anstatt Methylmethacrylat als Monomer verwendet, da *n*-BMA eine geringere Dielektrizitätskonstante besitzt. Durch eine geringere Dielektrizitätskonstante wird der Qualitätsfaktor (Q-Faktor), der angibt, wie effizient die *Cavity* des ESR-Spektrometers die Mikrowellenenergie speichert, vergrößert. Dadurch wird die Messung mit größeren Probenvolumina, was mit einer größeren Anzahl an Radikalen während der Polymerisation und somit einer höheren Sensitivität des ESR-Spektrometers einhergeht,

ermöglicht. Um den Q-Faktor weiter zu erhöhen, wurde als Lösungsmittel Benzol zugesetzt ($c(n\text{-BMA}) = 3,1 \text{ mol L}^{-1}$). Als Initiator dienten DMPTS-funktionalisierte Silica-Nanopartikel.

Vor jeder zeitaufgelösten ESR-Messung wurde ein Spektrum unter pseudostationären PLP-Bedingungen aufgenommen, um die Peak-Maximumpositionen für die SP-PLP-ESR-Messungen zu identifizieren. Abbildung 4-6 a (schwarz) zeigt das aufgenommene ESR-Spektrum bei Bestrahlung der Probe mit einem Laser mit einer Pulsrepetitionsrate von 20 Hz. Es ist in guter Übereinstimmung mit dem simulierten 13-Linien-ESR-Spektrum (Abbildung 4-6 a, rote Linie) für Methacrylat-Polymerisationen mit den Hyperfeinkopplungskonstanten von $a(\beta\text{-H}_1) = 14,0 \text{ G}$, $a(\beta\text{-H}_2) = 8,8 \text{ G}$ und $a(\text{CH}_3) = 22,5 \text{ G}$. Trotzdem sind – wie auch schon bei dem zuvor untersuchten ACTA – Unterschiede zwischen den beiden Spektren insbesondere in der Mitte des gezeigten Magnetfeldbereichs zu erkennen. Das deutet darauf hin, dass das experimentell aufgenommene Spektrum eine Überlagerung des Spektrums der wachsenden Spezies und dem eines anderen Radikals – wahrscheinlich eines Initiatorfragmentradikals – ist. Dieses Radikal muss relativ stabil sein, da es sonst die *n*-BMA-Polymerisation ebenfalls initiieren und nicht als individuelle Spezies zu erkennen sein würde. Prucker und Rühle¹⁴ konnten nachweisen, dass während der thermisch initiierten Polymerisation von Styrol an Silica-Nanopartikeln ein großer Anteil der oberflächengebundenen Initiatorfragmentradikale aufgrund eines Käfigeffekts nicht initiiert. In einer theoretischen Analyse zeigten Xue *et al.*¹⁸⁰, dass dieser Effekt mit steigender Initiatorbeladungsdichte und abnehmender Oberflächenkrümmung größer wird. In dieser Arbeit waren hohe Beladungsdichten beabsichtigt, da hohe Radikalkonzentrationen für ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis in den ESR-Experimenten sorgen. Aus diesem Grund ist es sehr wahrscheinlich, dass die zweite Radikalspezies, die während der pseudostationären PLP von *n*-BMA beobachtet wurde, das benzoylähnliche oberflächengebundene Radikal ist, das von verankerten Polymerketten oder anderen immobilisierten Molekülen, die wie bereits in Abschnitt 3.2 erläutert auch in dreidimensionalen Netzwerken vorliegen können, abgeschirmt wird. Um dieses Phänomen näher zu untersuchen, wurden mehrere ESR-Spektren in bestimmten Zeitabständen, nachdem die UV-Bestrahlung der Probe beendet wurde, aufgenommen. Abbildung 4-6 b zeigt das ESR-Spektrum, das 1,5 min nach der PLP aufgenommen wurde. Wie erwartet hat das Signal eine ähnliche Form wie das ESR-Spektrum, das dem oberflächengebundenen Initiatorfragmentradikal zugeordnet wurde (Abbildung 4-4, blau).

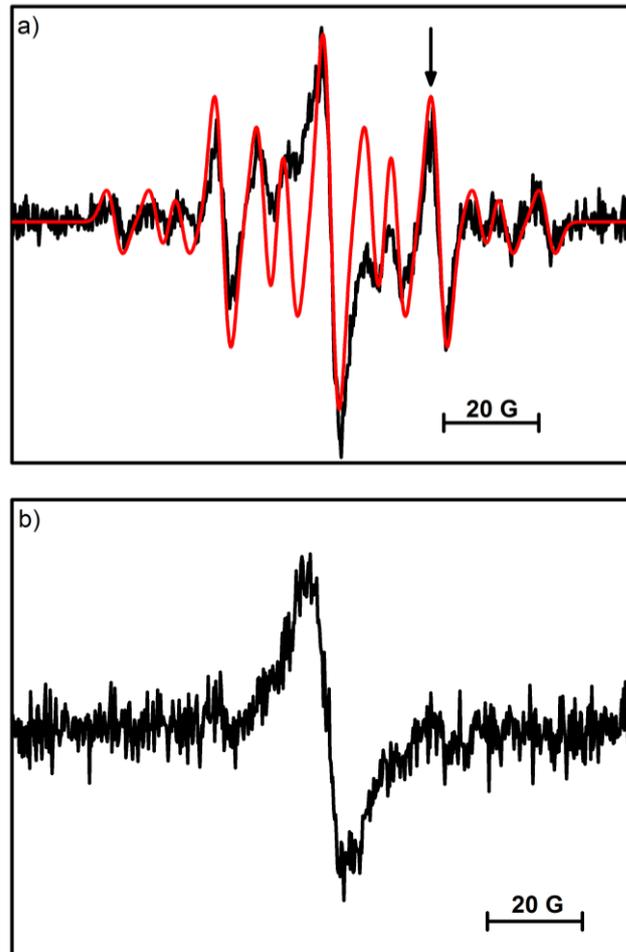


Abbildung 4-6: a) ESR-Spektrum, das während der *n*-BMA-Polymerisation in Benzol mit Silica-DMPTS als Photoinitiator unter pseudostationären PLP-Bedingungen mit einer Laserpulsrepetitionsrate von 20 Hz bei einer Temperatur von 295 K aufgenommen wurde. Die rote Linie stellt das simulierte Spektrum der Poly(*n*-BMA)-Radikal-Spezies mit den im Text gegebenen Hyperfeinkopplungskonstanten dar. b) ESR-Spektrum der langlebigen immobilisierten benzoylähnlichen Radikalspezies während der Polymerisation von *n*-BMA in Benzol ($c(n\text{-BMA}) = 3,1 \text{ mol L}^{-1}$) mit Silica-DMPTS als Initiator. Das Spektrum wurde 1,5 min nach dem Beenden der UV-Bestrahlung aufgenommen. Alle Spektren wurden mit einer Modulationsamplitude von 3 G, einer *Sweep*-Zeit von 5,24 s und einer Attenuierung von 25 dB aufgenommen.

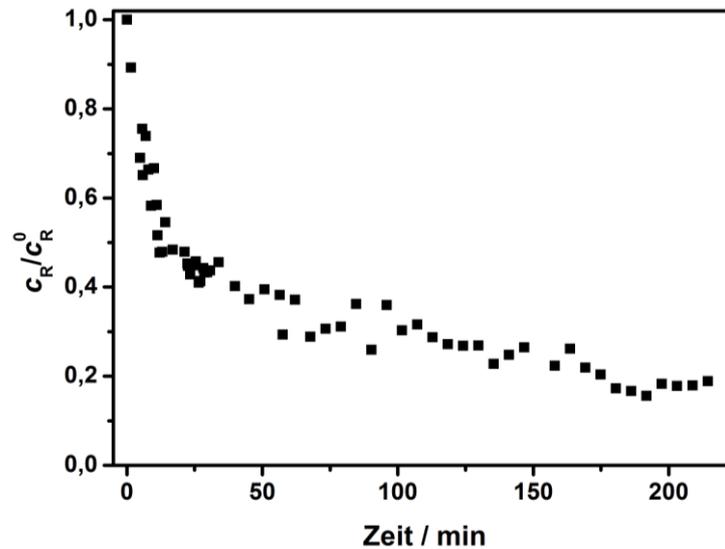


Abbildung 4-7: Normierter Verlauf der Radikalkonzentration gegen die Zeit für das langlebige Benzoyl-Derivat-Radikal. Die Datenpunkte wurden aus der Messung des Doppelintegrals nach verschiedenen Zeiten, nachdem die Bestrahlung der Probe beendet worden war, bestimmt.

Der zeitliche Verlauf der Konzentration des Benzoyl-Derivat-Radikals nach Beendigung der UV-Bestrahlung ist in Abbildung 4-7 gezeigt. Die Konzentration nimmt aufgrund der schlechten Erreichbarkeit des oberflächengebundenen Radikals für andere Radikale nur sehr langsam ab. Der wahrscheinlichste Mechanismus für die Terminierung dieses Radikals ist, dass die radikalische Funktionalität zunächst auf ein Lösungsmittelmolekül übertragen wird, das anschließend schnell terminiert. Zur Erklärung des exakten Ablaufs der Terminierung sind jedoch weitere Untersuchungen nötig.

Um den Einfluss des relativ stabilen Radikals auf die Untersuchung der Kinetik der Terminierungsreaktion wachsender Ketten der oberflächeninitiierten *n*-BMA-Polymerisation ausschließen zu können, wurde für die zeitaufgelösten ESR-Messungen eine Magnetfeldposition gewählt, die ausschließlich dem Signal der wachsenden Makroradikale zugeordnet werden kann, was an der exzellenten Übereinstimmung dieses Peaks im experimentellen und im simulierten Spektrum zu erkennen ist (markiert mit einem Pfeil in Abbildung 4-6 a).

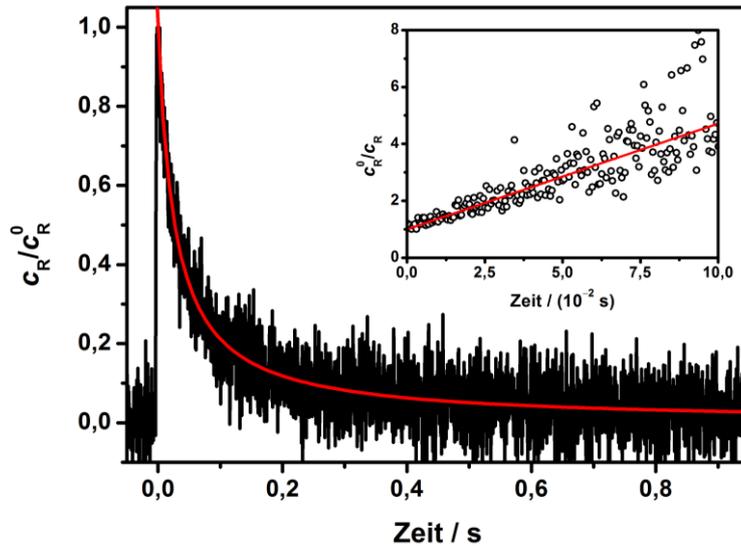


Abbildung 4-8: Normierter zeitlicher Verlauf der ESR-Intensität für die Polymerisation von *n*-BMA in Benzol ($c(n\text{-BMA}) = 3,1 \text{ mol L}^{-1}$) mit Silica-DMPTS als Initiator nach Einzelpulsinitiiierung bei 335 K. Es wurden 110 einzelne Verläufe gemittelt, um das SP-PLP-ESR-Signal zu erhalten. Die ESR-Intensität wurde an der in Abbildung 4-6 a markierten Position gemessen. Die initiale Radikalkonzentration betrug ca. $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Die rote Kurve stellt die Anpassung von Gl. (2-29) an die experimentellen Daten dar. Das eingeschobene Diagramm zeigt die reziproke relative Radikalkonzentration gegen die Zeit. Die rote Gerade ist die lineare Anpassung der experimentellen Werte mit dem Ordinatenabschnitt $c_R^0/c_R = 1$. Die Analyse im eingeschobenen Graphen ist auf $t \leq 0,1 \text{ s}$ begrenzt, da die Signalqualität für größere Zeiten stark abnimmt.

Abbildung 4-8 zeigt die gemessene Makroradikalkonzentration nach der Initiierung mit einem Laserpuls bei 335 K. Unter Annahme einer idealen Terminierungskinetik zweiter Ordnung gilt Gl. (2-6). Um die Anpassung der experimentellen Daten mit dieser Gleichung zu ermöglichen, müsste zunächst die erste Ableitung des zeitlichen Verlaufs der Radikalkonzentration gebildet werden. Die Auflösung der erhaltenen SP-PLP-ESR-Daten ist jedoch nicht ausreichend, sodass die Auswertung auf andere Weise erfolgen muss. Dafür wird wie in Abschnitt 2.5.1.1 beschrieben die integrierte Form von Gl. (2-6) verwendet (Gl. (2-29)). Die Anpassung der Daten mit Hilfe dieser Gleichung ist als rote Linie in Abbildung 4-8 dargestellt. Ausgehend von Gl. (2-29) kann k_t aus dem Anstieg der reziproken relativen Radikalkonzentration gegen die Zeit ermittelt werden. Im idealen Fall, dass k_t kettenlängenunabhängig ist, liefert diese Auftragung eine gerade Linie mit dem Ordinatenabschnitt $c_R^0/c_R = 1$. Wie in Abbildung 4-8 gezeigt ist, können die experimentellen Daten gut mit der entsprechenden Anpassung ausgewertet werden, was darauf hindeutet, dass k_t in diesem Experiment tatsächlich unabhängig von der Kettenlänge ist. Dieser Befund ist gegensätzlich zu dem allgemein anerkannten Konzept des kettenlängenabhängigen k_t für homogene Polymerisationssysteme.^{181,182}

Der berechnete Wert von $k_t = (5,4 \pm 0,7) \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die hier untersuchte Terminierungskinetik einer oberflächeninitiierten Polymerisation ist unter gegebenen Bedingungen zwei Größenordnungen kleiner als der Literaturwert von $k_t^{1,1} = 3,0 \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁸², der für die Terminierung zweier Radikale mit $i = 1$ für die homogene Polymerisation von *n*-BMA gefunden wurde. Der kleinere Wert von k_t für die Polymerisation an Oberflächen kann leicht durch die eingeschränkte Beweglichkeit der oberflächengebundenen Makroradikale erklärt werden. Eine genauere mechanistische Betrachtung der Terminierungsreaktion – insbesondere im Hinblick auf den speziellen Fall der Kettenlängenunabhängigkeit von k_t – ist weiter unten gegeben.

Zunächst soll jedoch eine weitere wichtige Schlussfolgerung aus dem kleinen k_t gezogen werden. Wie in Abschnitt 4.1.2 gezeigt, zerfällt der oberflächengebundene Initiator in ein auf der Oberfläche verankertes Radikal und ein Radikal, das in die Lösung diffundieren kann (siehe Schema 4-2). Die Radikale in Lösung können, wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, ebenfalls die Polymerisation initiieren. Aus der Literatur⁸² ist jedoch bekannt, dass die entsprechenden Makroradikale sehr schnell terminieren, sodass deren Terminierung bei der gewählten Zeitauflösung in Abbildung 4-8 nicht berücksichtigt wird. Durch die schnelle Terminierung der Radikale in Lösung untereinander bleiben oberflächengebundene Radikale im Reaktionsmedium zurück. Es wird erwartet, dass nur ein geringer Anteil an oberflächengebundenen Radikalen durch Radikale in Lösung terminiert wird, da diese Art der Terminierung vermutlich langsamer ist als die Terminierung in Lösung. Aufgrund der Stöchiometrie des Initiatorzerfalls können jedoch nicht alle immobilisierten Radikale durch Makroradikale in Lösung terminiert werden. Nach einem sehr kurzen Zeitintervall nach der Initiierung durch den Laserpuls befinden sich also nur noch oberflächengebundene Radikale in der Polymerisationsmischung. Dadurch kann die relativ langsame Abnahme der Radikalkonzentration nach der Einzelpulsinitiierung, die in Abbildung 4-8 gezeigt ist, eindeutig der Terminierung zweier oberflächengebundener Radikale zugeordnet werden.

Im Folgenden soll analysiert werden, wie die Kettenlängenunabhängigkeit von k_t für die Terminierung zweier oberflächengebundener Makroradikale zu erklären ist. Dabei sind zwei mögliche Szenarien denkbar:

(I) *Die Segmentdiffusion überwiegt über den gesamten Kettenlängenbereich.*

Wie in Abschnitt 2.3.3.2 erklärt ist, besteht für die Kinetik der Terminierungsreaktion zweier Makroradikale in homogenen Polymerisationssystemen eine Kettenlängenabhängigkeit von k_t . Dabei nimmt k_t zunächst stark mit der Kettenlänge im Bereich der Translationsdiffusionskontrolle und ab einer Kettenlänge i_c weniger stark unter Segmentdiffusionskontrolle ab. Da die Makroradikale bei der konventionellen *grafting-from*-Polymerisation mit einem Kettenende an der Oberfläche fixiert sind, ist die Translationsdiffusion der wachsenden Ketten signifikant verringert und die lokale Polymerkettendichte am reaktiven Zentrum erhöht. Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses bei der Messung der Abnahme der Radikalkonzentration mit der Zeit

(siehe Abbildung 4-8) wurden 110 Einzelpulsmessungen gemittelt. Mit jedem Puls wird das Wachstum neuer Polymerketten an der Oberfläche initiiert. Aufgrund der räumlichen Nähe zueinander werden die wachsenden Ketten – im Gegensatz zu den Makroradikalen bei der Polymerisation in Lösung, die sich bei kleinen Umsätzen nahezu unabhängig vom toten Polymer bewegen – durch bereits vorhandenes oberflächengebundenes Polymer beeinflusst. Dies könnte ein Grund sein, warum sich kurze Makroradikale an der Oberfläche im Hinblick auf die Terminierungsreaktion ähnlich verhalten wie lange, sodass keine Kettenlängenabhängigkeit beobachtet werden kann.

(II) Die Reaktionsdiffusion überwiegt.

Eine weitere Möglichkeit, die Kettenlängenunabhängigkeit von k_t zu erklären, ist, dass die Terminierungsreaktion zweier immobilisierter Makroradikale unter Reaktionsdiffusionskontrolle stattfindet. Dabei bewegen sich die reaktiven Zentren zweier wachsender Ketten durch Propagation aufeinander zu. Diese Möglichkeit ist ein wahrscheinliches Szenario, da diffusive molekulare Bewegungen aufgrund der fixierten Position der wachsenden Ketten auf der Oberfläche nur in geringem Maße stattfinden können. Die Reaktionsdiffusion wird durch die Propagationskinetik – die wenn überhaupt nur für kurze Ketten eine Kettenlängenabhängigkeit aufweist (siehe Abschnitt 2.3.3.1) – des entsprechenden Monomers bestimmt, sodass die Kettenlängenabhängigkeit in diesem Fall vernachlässigt werden kann.

Um zu ermitteln, welcher der beiden denkbaren Terminierungsmechanismen tatsächlich stattfindet, können Aktivierungsenergien verglichen werden. Für die Segmentdiffusionskontrolle wird dabei ein ähnlicher wie der aus der Literatur bekannte Wert von $E_A(k_t, n\text{-BMA}) = 9,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁸² erwartet. Im Gegensatz dazu würde sich für die Reaktionsdiffusionskontrolle ein Wert, der mit der Aktivierungsenergie von k_p , $E_A(k_p, n\text{-BMA}) = 22,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ¹⁸³ übereinstimmt, ergeben. In Abbildung 4-9 ist die Temperaturabhängigkeit von k_t der oberflächeninitiierten von n -BMA in Benzol als Arrhenius-Auftragung gezeigt. Die Datenpunkte können am besten mit dem durch Gl. (4-4) definierten linearen Zusammenhang angepasst werden.

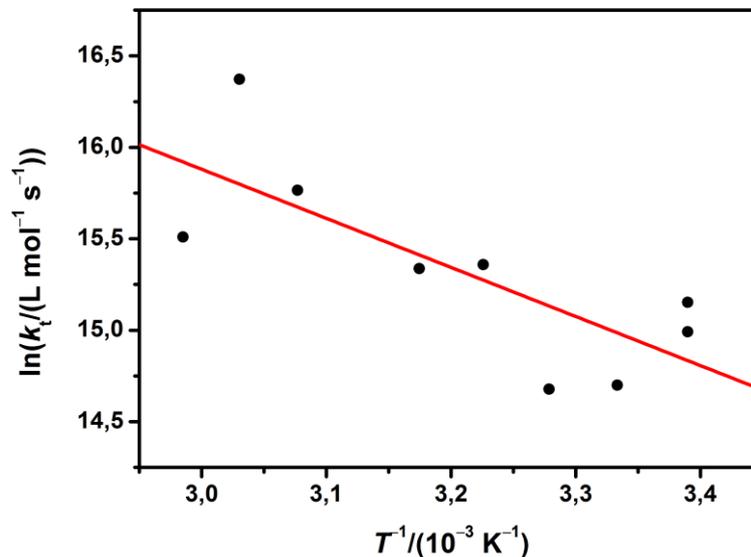


Abbildung 4-9: Arrhenius-Auftragung von k_t der oberflächeninitiierten Polymerisation von n -BMA in Benzol ($c(n\text{-BMA}) = 3,1 \text{ mol L}^{-1}$) mit Silica-DMPTS als Initiator.

$$\ln k_t = 23,9 - 2682 \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^{-1} \quad (4-4)$$

Daraus ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_A(k_t, n\text{-BMA}) = 22,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, die in exzellenter Übereinstimmung mit der Aktivierungsenergie von k_p ist und eindeutig die zweite Hypothese – dass die Terminierung oberflächengebundener Makroradikale reaktionsdiffusionskontrolliert abläuft – unterstützt.

In der Literatur ist für die reaktionsdiffusionskontrollierte Terminierung der homogenen Substanzpolymerisation von MMA ein Wert von $k_t \approx 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^{59,60} zu finden. Er sollte in der gleichen Größenordnung liegen wie der für n -BMA. Für die oberflächeninitiierte Polymerisation wurde hier jedoch ein Wert gefunden, der ca. zwei Größenordnungen größer ist. Es gilt also mögliche Erklärungen für diesen Unterschied zu finden.

Zunächst kann die Situation der homogenen Polymerisation im Bereich der Reaktionsdiffusionskontrolle nicht direkt mit der bei der oberflächeninitiierten Polymerisation verglichen werden. Während sich die Ketten im Fall der homogenen Polymerisation überhaupt nicht durch das Reaktionsmedium bewegen können, ist bei der *grafting-from*-Polymerisation nur ein Kettenende fixiert, sodass eingeschränkte Bewegungen des Makroradikals denkbar sind. Diese verbleibende Beweglichkeit der Ketten könnte zu einem erhöhten k_t führen.

Außerdem resultieren die ermittelten Werte für k_t aus der Anwendung eines Geschwindigkeitsgesetzes, in dem die Konzentration der Makroradikale berücksichtigt werden muss. Es wurde angenommen, dass die Radikale im gesamten Polymerisationssystem homogen verteilt sind. Dementsprechend müssten die mikroskopische und die makroskopische Radikalkonzentration identisch sein. Im Fall der oberflächeninitiierten Polymerisation trifft diese Annahme jedoch nicht zu, da sich die Radikale alle in der Nähe der Oberfläche befinden, wodurch das tatsächliche Reaktionsvolumen signifikant verringert ist und die lokale Makroradikalkonzentration im Vergleich zur makroskopischen deutlich erhöht ist. Um für eine höhere Radikalkonzentration die gleichen Kurven für die Abnahme der Radikalkonzentration mit der Zeit nach der Einzelpulsinitiiierung zu erhalten, muss der tatsächliche Wert für k_t – wie erwartet für die Reaktionsdiffusionskontrolle – kleiner sein (siehe Gl. (2-6)) als der hier berechnete, scheinbare Wert.

Um abschätzen zu können, ob ein Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient von $k_t \approx 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ unter Berücksichtigung, dass sich die Radikale nur in der unmittelbaren Nähe zu den Silica-Partikeln in der Polymerhülle befinden, sinnvoll ist, wurden Berechnungen durchgeführt, die auf die Dicke der Polymerhülle schließen lassen. Dafür wurde zunächst angenommen, dass sich auf den Partikeln eine einheitliche Polymerschicht befindet, deren Volumen V_{Polymer} das eigentliche Reaktionsvolumen ist. Die tatsächliche Radikalkonzentration $c_{\text{R,real}}^0$, die durch einen Laserpuls erzeugt wird, hängt mit der scheinbaren Konzentration c_{R}^0 über folgenden Ausdruck zusammen:

$$c_{\text{R,real}}^0 = \frac{c_{\text{R}}^0 V_{\text{gesamt}}}{V_{\text{Polymer}}} \quad (4-5)$$

Das Gesamtvolumen V_{gesamt} der Probe setzt sich aus dem Volumen der Partikel $V_{\text{Partikel,g}}$ und dem Volumen der Lösung $V_{\text{Lösung}}$ bestehend aus *n*-BMA und Benzol zusammen.

$$V_{\text{gesamt}} = V_{\text{Lösung}} + V_{\text{Partikel,g}} \quad (4-6)$$

Das Volumen der Polymerschichten aller Partikel hängt sowohl von der Schichtdicke des Polymers d_{Polymer} als auch vom Durchmesser der Partikel d sowie der Anzahl der Partikel N_{Partikel} ab:

$$V_{\text{Polymer}} = N_{\text{Partikel}} \pi \frac{(d + 2d_{\text{Polymer}})^3 - d^3}{6} \quad (4-7)$$

Die Anzahl der Partikel wird aus dem Quotienten von $V_{\text{Partikel,g}}$ und dem Volumen eines Partikels V_{Partikel} berechnet:

$$N_{\text{Partikel}} = \frac{V_{\text{Partikel,g}}}{V_{\text{Partikel}}} \quad (4-8)$$

Das Volumen eines Partikels V_{Partikel} wird aus Gl. (4-9) ermittelt.

$$V_{\text{Partikel}} = \frac{\pi d^3}{6} \quad (4-9)$$

Das Gesamtvolumen aller Partikel kann aus dem Quotienten der Masse aller Partikel $m_{\text{Partikel,g}}$ und der Dichte von Silicium-Dioxid $\rho_{\text{Partikel}} = 2,648 \text{ g cm}^{-3}$ ¹⁸⁴ bestimmt werden:

$$V_{\text{Partikel,g}} = \frac{m_{\text{Partikel,g}}}{\rho_{\text{Partikel}}} \quad (4-10)$$

Auf der Grundlage der tatsächlichen Radikalkonzentration nach einem Puls kann der tatsächliche Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung k_t^{real} aus Gl. (4-11) berechnet werden.

$$k_t^{\text{real}} = \frac{k_t c_R^0}{c_{R,\text{real}}^0} \quad (4-11)$$

Für die ersten Berechnungen wurde angenommen, dass im Reaktionsmedium gut separierte sphärische Silica-Partikel mit einem Durchmesser von $d = 12 \text{ nm}$ entsprechend der Herstellerangabe vorliegen. Abbildung 4-10 (schwarz) zeigt den Verlauf von k_t^{real} in Abhängigkeit von d_{polymer} . Die Bedingungen wurden dafür gemäß der SP-PLP-ESR-Messung, die bei 335 K unter Verwendung von Silica-DMPTS als Initiator, *n*-BMA als Monomer und Benzol als Lösungsmittel durchgeführt wurde (siehe Abbildung 4-8), gewählt. Unter diesen Bedingungen wäre die Schichtdicke der Polymerhülle in einem Bereich von nur ca. 0,5 nm bis 3 nm, damit k_t^{real} in der Größenordnung von $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegt. Dieser Wert erscheint jedoch sehr niedrig. Unter der Annahme, dass auf der Oberfläche ausgestreckte Polymerbürsten vorliegen, entspricht die Länge des Polymers dem Produkt aus den Monomereinheiten in der Polymerkette und dem Abstand zwischen dem ersten und dem dritten Kohlenstoffatom (C1 bzw. C3) des Polymerückgrats. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslänge beträgt 153 pm¹⁸⁵ und der Winkel, der von drei aneinandergereichten Kohlenstoffatomen eingeschlossen wird, ist ca. 110°. Daraus ergibt sich ein C1-C3-Abstand von ca. 250 pm. Abbildung 4-8 zeigt, dass ca. 80 % der Radikale bis zu einer Zeit von 0,1 s terminieren. In dieser Zeit wachsen die längsten Polymerbürsten bis zu einer Kettenlänge von $i \approx 310$ ($k_p = 1008 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ¹⁸⁶, $c_M = 3,1 \text{ mol L}^{-1}$). Daraus resultiert eine Länge von ca. 80 nm für die oberflächengebundene Polymerbürste. Der tatsächliche Wert wird vermutlich etwas kleiner sein, da die

Polymerbürsten nicht komplett ausgestreckt vorliegen. Die Schichtdicke der Polymerhülle sollte jedoch in dieser Größenordnung liegen. Es ist bekannt, dass der Prozess der Oberflächenfunktionalisierung unter bestimmten Bedingungen dazu führt, dass die Partikel stabile Aggregate ausbilden.⁹ Befinden sich die unfunktionalisierten Silica-Partikel in einem für sie schlechten Lösungsmittel, so entstehen Aggregate, die in einem besseren Lösungsmittel wieder in einzelne Partikel aufgespalten werden können. Wird jedoch die Oberflächenmodifikation mit einem trifunktionellen Silan in einem für Silica-Partikel schlechten Lösungsmittel durchgeführt, so bilden sich verbrückende Silannetze zwischen den Partikeln aus. Dadurch werden die Aggregate fixiert und können nach der Funktionalisierung nicht mehr aufgespalten werden. Da für die Immobilisierung des trifunktionellen Silans DMPTS Toluol – ein schlechtes Lösungsmittel für Silica-Partikel – verwendet wurde, wird erwartet, dass Partikel in aggregierter Form in der Polymerisationsmischung vorlagen. Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen (TEM-Aufnahmen) von DMPTS-funktionalisierten Partikeln (siehe Abbildung 4-11) bestätigen diese Annahme. Die Größe der Aggregate wurde, wie in Abbildung 4-11 durch die roten Pfeile angedeutet, durch das manuelle Ausmessen abgeschätzt. Insgesamt wurden 730 Abstände gemessen, woraus die in Abbildung 4-12 gezeigte Größenverteilung resultiert. Die meisten Aggregate besitzen eine durchschnittliche Größe von ca. 100 nm. Einfachheitshalber wurde für erneute Berechnungen von k_t^{real} in Abhängigkeit von d_{polymer} angenommen, dass es sich dabei um den Durchmesser der „sphärischen“ Silica-Aggregate handelt. Wie in Abbildung 4-10 gezeigt ist, sind so Polymerschichtdicken von ca. 4 nm bis 30 nm möglich, um einen Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten, der in der Größenordnung für die reaktionsdiffusionskontrollierte Terminierung liegt, zu erhalten. Eine Polymerschichtdicke in dieser Größenordnung scheint auf der Grundlage der zuvor berechneten Länge für Polymerbürsten sinnvoller. Die Berechnungen unterstützen also die zuvor erhaltenen Ergebnisse hinsichtlich der Reaktionsdiffusionskontrolle der Terminierung oberflächengebundener Makroradikale.

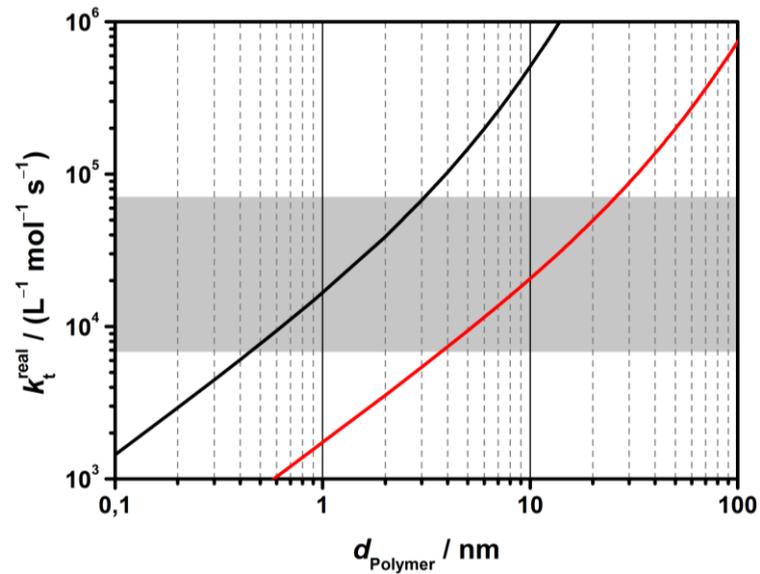


Abbildung 4-10: Verlauf von k_t^{real} in Abhängigkeit von d_{Polymer} für Partikeldurchmesser von $d = 12 \text{ nm}$ (schwarz) und 100 nm (rot). Die Werte wurden für ein System mit $m_{\text{Partikel,g}} = 14 \text{ mg}$ und $V_{\text{Lösung}} = 1 \text{ mL}$ berechnet. c_{R}^0 und k_t betragen $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ bzw. $5,4 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Der graue Bereich gibt die Größenordnung von k_t , die für eine reaktionsdiffusionskontrollierte Terminierung erwartet werden würde, wieder

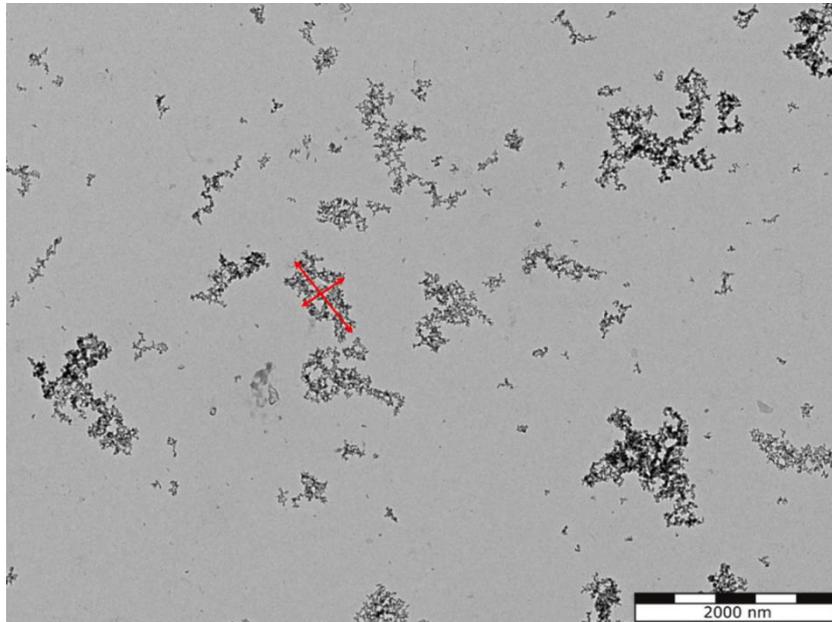


Abbildung 4-11: TEM-Aufnahme von DMPTS-funktionalisierten Silica-Partikeln. Die roten Pfeile deuten an, wie die Größe der Aggregate für die Größenverteilung in Abbildung 4-12 abgeschätzt wurde.

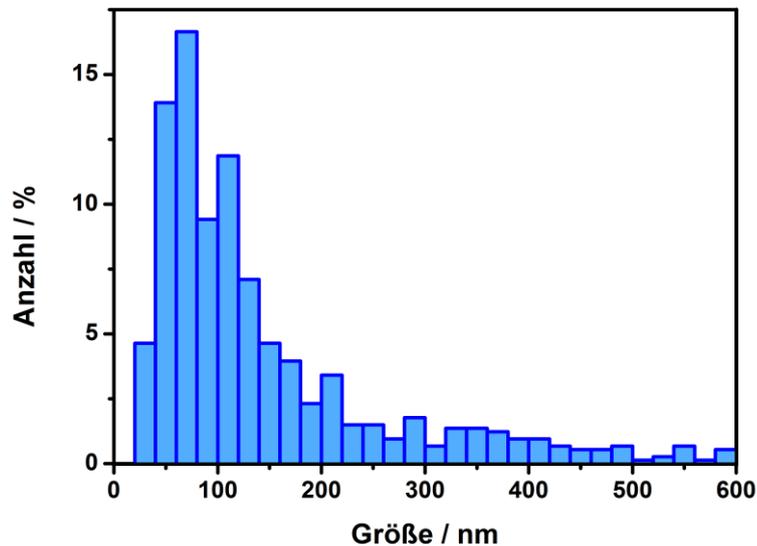


Abbildung 4-12: Größenverteilung der DMPTS-funktionalisierten Silica-Nanopartikel.

4.4 Untersuchung der Propagationskinetik an Oberflächen

Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit wird wie in Abschnitt 4.2 gezeigt nicht nur durch k_t , sondern auch durch k_p beeinflusst. Die veränderte Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit für oberflächeninitiierte Polymerisationen (siehe Abschnitt 4.2) kann dementsprechend auch aus einer Kombination des kleineren k_t -Wertes und eines im Vergleich zur homogenen Polymerisation veränderten k_p -Wertes resultieren. Obwohl Prucker und Rühle¹⁴ postuliert haben, dass die Propagationsgeschwindigkeit nicht durch die Verankerung der Makroradikale beeinflusst wird, erhielten Rotzoll *et al.*^{10,46,166} in früheren Untersuchungen höhere k_p -Werte für die Polymerisation von Styrol und *n*-Butylacrylat an Oberflächen. Da der verwendete Azoinitiator jedoch aufgrund seiner thermischen Instabilität nur in einem begrenzten Temperaturbereich einsetzbar war, wurde die Temperaturabhängigkeit der Propagationskinetik oberflächeninitiiertter Polymerisationen nur in geringem Ausmaß untersucht. Durch den hier entwickelten Initiator DMPTS, der ein reiner Photoinitiator ist, wird es ermöglicht, Polymerisationen an Oberflächen in einem ausgedehnten Temperaturbereich zu analysieren und so weitere Rückschlüsse auf die Propagationskinetik zu ziehen. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Bestimmung von k_p -Werten für die oberflächeninitiierte Polymerisation von *n*-BMA unter Verwendung von Silica-DMPTS als Initiator. Dafür wurde die von Olaj

*et al.*¹¹⁸ entwickelte PLP–SEC-Methode, die sich bereits für die Bestimmung von k_p -Werten von Polymerisationen sowohl in Substanz^{49,119,125,151} als auch in verschiedenen Lösungsmitteln^{187–198} sowie in heterogenem Reaktionsmedium^{199,200} bewährt hat, verwendet.

Die PLP–SEC-Experimente von *n*-BMA in Substanz mit DMPTS-funktionalisierten Silica-Partikeln als Initiator wurden im Temperaturbereich von 272 K bis 308 K bei Pulsrepetitionen von 5 Hz und 10 Hz durchgeführt. Die Initiatorkonzentration betrug bei allen Versuchen 1,6 mmol L⁻¹. Zur Bestimmung der Monomerkonzentration wurde die Temperaturabhängigkeit der Dichte der Literatur¹⁸⁶ entsprechend berücksichtigt.

Abbildung 4-13 zeigt die MMD und die dazugehörige erste Ableitung von oberflächengebundenem Poly(*n*-BMA), das aus einer PLP von *n*-BMA bei 3,7 °C mit einer Pulsrepetitionenrate von 10 Hz mit DMPTS-funktionalisierten Silica-Partikeln als Initiator erhalten wurde. Die Auswertung des erhaltenen GP-Chromatogramms erfolgte nach der in Abschnitt 2.5.2 beschriebenen Methode. In diesem Fall weist die MMD fünf gut sichtbare Wendepunkte, für die $i_n = ni_1$ gilt, auf. Der Propagationsgeschwindigkeitskoeffizient wurde aus dem zweiten Wendepunkt bestimmt, da durch Simulationen gezeigt werden konnte, dass die Verwendung des ersten Wendepunktes meistens in einem zu großen k_p -Wert resultiert.¹²⁶ Dabei ergab sich $k_p(3,7\text{ °C}) = 188\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$, das sehr gut mit dem Literaturwert von $k_p(3,7\text{ °C}) = 193\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ¹⁶¹ übereinstimmt.

Neben dem auf der Oberfläche verankerten Polymer wurde auch freies Polymer gefunden. Aufgrund der in Abschnitt 4.1.2 erhaltenen Ergebnisse bezüglich des Zerfallsverhaltens von DMPTS war dies zu erwarten, da durch das Initiatorfragmentradikal in Lösung und durch das bei dessen Fragmentierung entstehende Methylradikal die Polymerisation in Lösung in geringem Ausmaß initiiert wird. Die MMD des Polymers, das in Lösung erhalten wurde, ist in Abbildung 4-14 (rot) dargestellt. Sie ist im Vergleich zu der des oberflächengebundenen Polymers (siehe Abbildung 4-14, schwarz) zu höheren molaren Massen verschoben. Außerdem zeigt sie eine weniger markante PLP-Struktur. Die bestimmten Wendepunkte liegen im Vergleich zu denen der MMD des verankerten Polymers bei höheren molaren Massen, woraus ein höherer k_p -Wert resultiert. Aus dem zweiten Wendepunkt wurde ein Propagationsgeschwindigkeitskoeffizient von $k_p(3,7\text{ °C}) = 207\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ermittelt, der somit größer als der Literaturwert von k_p ist. Die Molmassenverteilung gleicht der eines Polymers, das durch PLP im *low termination rate limit* (LTL) erhalten wurde. Der Grund für das Auftreten des LTL ist, dass zu wenige Radikale zwischen zwei Laserpulsen terminieren und somit viele Radikale mehrere Pulse überleben, wodurch eine breite Hintergrundmolmassenverteilung entsteht.

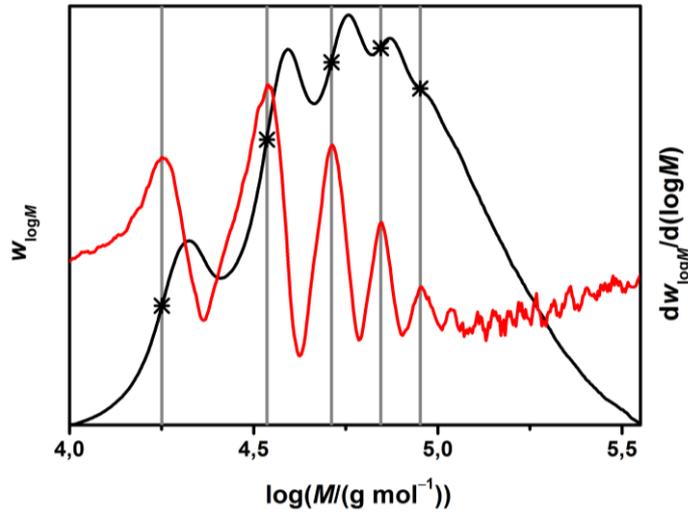


Abbildung 4-13: MMD (schwarz) und dazugehörige erste Ableitung (rot) von oberflächengebundenem Poly(*n*-BMA) aus der PLP von *n*-BMA in Substanz ($c(n\text{-BMA}) = 6,40 \text{ mol L}^{-1}$) bei $3,7 \text{ }^\circ\text{C}$ und 10 Hz unter Verwendung von Silica-immobilisiertem DMPTS als Initiator ($c_{\text{ini}} = 1,6 \text{ mmol L}^{-1}$). Die Pulsanzahl betrug 1000. Die Kreuze und die vertikalen Linien markieren die Wendepunkte der MMD auf der niedermolekularen Seite, aus denen die k_p -Werte berechnet wurden.

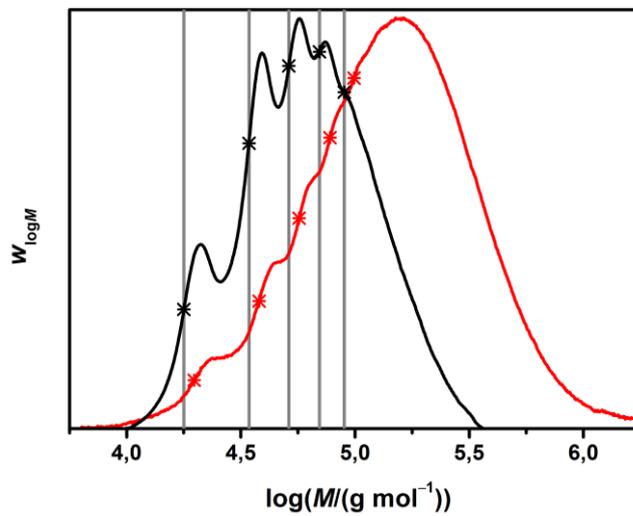


Abbildung 4-14: MMD von oberflächengebundenem Poly(*n*-BMA) (schwarz) und freiem Poly(*n*-BMA) (rot) aus der PLP von *n*-BMA in Substanz ($c(n\text{-BMA}) = 6,40 \text{ mol L}^{-1}$) bei $3,7 \text{ }^\circ\text{C}$ und 10 Hz unter Verwendung von Silica-immobilisiertem DMPTS als Initiator ($c_{\text{ini}} = 1,6 \text{ mmol L}^{-1}$). Die Pulsanzahl betrug 1000. Die Kreuze markieren die Wendepunkte der MMD auf der niedermolekularen Seite, aus denen die k_p -Werte berechnet wurden. Die vertikalen Linien markieren die Positionen der ersten fünf Wendepunkte der MMD des oberflächengebundenen Polymers.

Wie in Abschnitt 2.5.2 gezeigt, wird der Anteil der Radikale, der zwischen zwei Pulsen terminiert, als Größe β definiert. Dieser hängt von der Dunkelzeit zwischen zwei Pulsen t_0 , dem Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $\langle k_t \rangle$ und der maximalen Radikalkonzentration, die durch jeden Puls instantan erzeugt wird, ab (siehe Gl. (2-32)). Aus den Untersuchungen von Abschnitt 4.3 geht hervor, dass $\langle k_t \rangle$ für die Terminierung zweier oberflächengebundener Makroradikale signifikant kleiner ist als für die zweier Makroradikale in Lösung, sodass bei gleicher Dunkelzeit erwartet werden würde, dass der Wert von β für das Polymer in Lösung im Vergleich zu dem an der Oberfläche in Richtung HTL zunimmt. Das Aussehen der erhaltenen MMD für das Polymer in Lösung muss also aus einem veränderten Initiierungsverhalten in Lösung im Vergleich zu dem an der Oberfläche resultieren, wodurch der Wert der maximalen Radikalkonzentration nach einem Puls für beide Polymerisationsorte unterschiedlich ist. Auf der Grundlage der Untersuchungen in Abschnitt 4.1.2 ist bereits bekannt, dass das Dimethoxybenzyl-Radikal, das sich in Lösung befindet, nur sehr langsam initiiert. Durch die außerdem ablaufende Fragmentierung dieses Radikals, entsteht ein Methyl-Radikal, das mit hoher Geschwindigkeit initiiert, aber gleichzeitig auch sehr schnell mit anderen Radikalen unter Aufhebung beider radikalischer Funktionalitäten reagiert. Die Initiatoreffizienz in Lösung ist dementsprechend im Vergleich zu der an der Oberfläche, an der das kovalent gebundene Benzoyl-Radikal die Polymerisation instantan startet, deutlich herabgesetzt. Aus diesem Grund ist die Radikalkonzentration in Lösung über den gesamten Zeitraum des PLP-Experiments kleiner als an der Oberfläche. Diese Situation ist vergleichbar mit einer anfänglich geringeren Initiatorkonzentration in Lösung als an der Oberfläche. Wie durch Drawe *et al.*¹²⁶ gezeigt wurde, führt eine geringere Initiatorkonzentration bei gleicher Pulsrepetitionsrate zu einer breiteren, zu höheren Molmassen verschobenen MMD sowie zu einer geringen Verschiebung der Wendepunkte zu größeren Kettenlängen, sodass mit sinkender Initiatorkonzentration geringfügig zunehmende k_p -Werte berechnet werden.

Zum Vergleich wurden PLP-Experimente mit einer Pulsrepetitionsrate von 5 Hz durchgeführt. Zur besser vergleichbaren Gegenüberstellung der GPC-Ergebnisse, die aus den Experimenten mit unterschiedlichen Pulsrepetitionsraten erhalten wurden, erfolgte die Auftragung gegen eine reduzierte Molmasse n (siehe Abbildung 4-15). Dabei wurde n nach Gl. (4-12) berechnet.

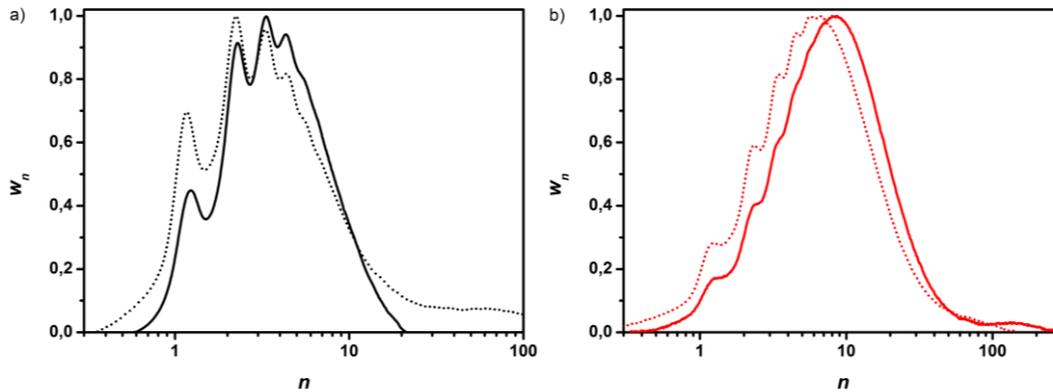


Abbildung 4-15: GP-Chromatogramme von Poly(*n*-BMA)-Ketten aus der PLP von *n*-BMA in Substanz ($c(n\text{-BMA}) = 6,40 \text{ mol L}^{-1}$) bei $3,7 \text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von der reduzierten molaren Masse n . Als Initiator wurden DMPTS-funktionalisierte Silica-Partikel ($c_{\text{ini}} = 1,6 \text{ mmol L}^{-1}$) eingesetzt. Es wurden Pulsrepetitionsraten von 5 Hz (····) und 10 Hz (—) verwendet. a) Oberflächenverankertes Polymer. b) Polymer in Lösung.

$$n = 2 \frac{M(\text{Poly}(n\text{-BMA}))}{i_2 M(n\text{-BMA})} \quad (4-12)$$

Dabei ist zu erkennen, dass vor allem im Fall des Polymers in Lösung die Verringerung der Pulsrepetitionsrate zu einer markanteren PLP-Struktur führt, was dadurch erklärt werden kann, dass β aufgrund der größeren Dunkelzeit zunimmt. Sowohl für die Polymerisation an der Oberfläche als auch in Lösung wird der ermittelte Wert für k_p unter gegebenen Bedingungen minimal kleiner ($k_p(\text{Oberfläche}) = 183 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_p(\text{Lösung}) = 202 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Der Unterschied ist jedoch nicht signifikant.

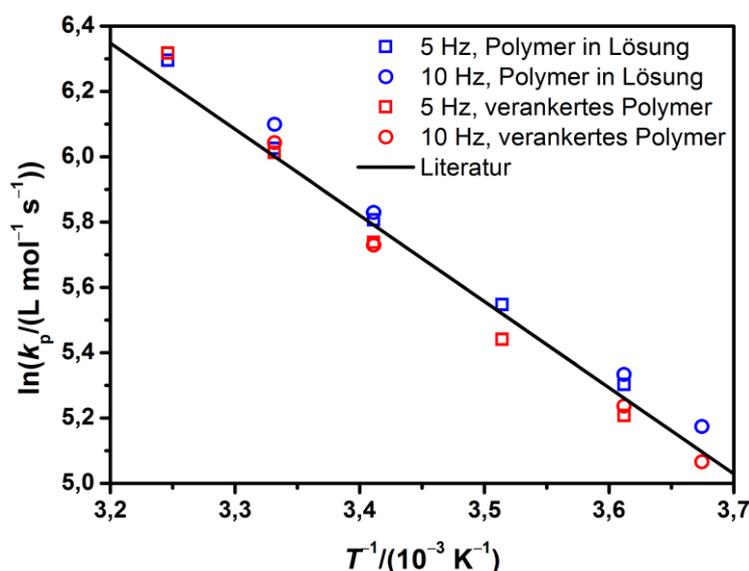


Abbildung 4-16: Temperaturabhängigkeit von k_p für die Polymerisation von *n*-BMA in Substanz unter Verwendung von Silica-immobilisiertem DMPTS als Initiator ($c = 1,6 \text{ mmol L}^{-1}$).

Um eine bessere Vergleichbarkeit der Propagationskinetik der durch DMPTS-funktionalisierte Silica-Partikel initiierten Polymerisation mit Literaturwerten für die homogene Polymerisation von *n*-BMA zu erreichen, wurde die Temperaturabhängigkeit des Propagationsgeschwindigkeitskoeffizienten untersucht. Wie in Abbildung 4-16 zu erkennen ist, stimmt die Temperaturabhängigkeit der erhaltenen k_p -Werte gut mit der Literatur^{161,186} überein, was darauf schließen lässt, dass die Propagationskinetik während einer oberflächeninitiierten Polymerisation nicht durch die fixierte Position der Makroradikale auf der Oberfläche beeinflusst wird. Dies wurde wie bereits erwähnt bereits im Jahr 1998 von Prucker und Rühle¹⁴ postuliert, steht jedoch im Widerspruch zu den Ergebnissen, die Rotzoll *et al.*^{10,46,166} erhalten haben. Als wahrscheinlichste Erklärung für deren erhaltene k_p -Werte, die höher waren als die Literaturwerte, wurde eine geringere Abschirmung des aktiven, radikalischen Kettenendes aufgrund der fixierten Position des anderen Kettenendes auf der Oberfläche angeführt. Ein ähnlicher Grund wurde in früheren Arbeiten von Olaj *et al.*²⁰¹⁻²⁰³ für die Kettenlängenabhängigkeit von k_p postuliert. Die hier verwendeten funktionalisierten Silica-Partikel besitzen eine höhere Beladungsdichte als die von Rotzoll *et al.* Aus diesem Grund sollten sich die Makroradikale eher wie oberflächengebundene Bürsten verhalten und eine noch geringere Abschirmung der Radikalfunktionalität zulassen, was in einer zusätzlichen Erhöhung der erhaltenen k_p -Werte resultieren müsste. Die ermittelten Werte liegen hier jedoch im Bereich der Literaturwerte für die homogene Polymerisation und sind somit kleiner

als die von Rotzoll *et al.*, sodass andere Ursachen für die Unterschiede zwischen den zuvor gefundenen und den in dieser Arbeit erhaltenen Werten in Betracht gezogen werden müssen.

Es muss berücksichtigt werden, dass sich das in dieser Arbeit verwendete Polymerisationssystem signifikant von dem von Rotzoll unterscheidet. Mit der hier verwendeten Immobilisierungsmethode konnte eine um einen Faktor von 2,5 bis ca. 10 höhere Beladungsdichte von Silica mit dem Initiator erhalten werden. Außerdem ist der Initiator DMPTS ein reiner Photoinitiator mit einer im Vergleich zu ACTA höheren Quantenausbeute, wodurch eine geringere Initiatorkonzentration verwendet werden konnte. Aus diesen Gründen konnten hier Silica-Partikelkonzentrationen, die um einen Faktor von ca. 40 geringer waren, eingesetzt werden. Ein System mit einer sehr hohen Partikelkonzentration kann vermutlich die bei einer radikalischen Polymerisation entstehende Reaktionswärme aufgrund der geringer ausfallenden Wärmeübertragung durch Konvektion nicht ausreichend abführen. Dadurch wäre die Temperatur in der Messzelle höher als erwartet, woraus scheinbar höhere k_p -Werte in den früheren Arbeiten von Rotzoll *et al.* resultieren würden.

4.5 Fazit

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass der Silica-immobilisierte Photoinitiator DMPTS hervorragend für die Untersuchung der Kinetik oberflächeninitiiertter Polymerisationen geeignet ist. Erste einfache Messungen des Umsatzes mit der Zeit für die Polymerisation von MMA in Substanz zeigten bereits, dass sich die Polymerisationskinetik für oberflächeninitiierte Polymerisationen signifikant von der der Polymerisation in homogenem Medium unterscheidet. Mit Hilfe von SP-PLP-ESR-Messungen konnten frühere Vermutungen von Prucker und Rühle¹⁴, dass die Terminierungskinetik von Makroradikalen entscheidend durch die Fixierung auf der Oberfläche beeinflusst wird, bestätigt werden. Die Ergebnisse der Experimente, bei denen sichergestellt wurde, dass ausschließlich die Terminierung oberflächengebundener Makroradikale untersucht wurde, legen dar, dass k_t kettenlängenunabhängig und um ca. zwei Größenordnungen kleiner als der unter ähnlichen Bedingungen erhaltene Literaturwert für $k_t(1,1)$ ist. Dieses Resultat ist wirklich bemerkenswert, da es gegensätzlich zu dem allgemein anerkannten Konzept der Kettenlängenabhängigkeit von k_t für homogene Polymerisationssysteme ist. Temperaturabhängige SP-PLP-ESR-Experimente lieferten eine Aktivierungsenergie des Terminierungsprozesses, die im Einklang mit der Vorstellung ist, dass oberflächengebundene Makroradikale unter Reaktionsdiffusionskontrolle terminieren, da ihre Translationsdiffusion unterdrückt ist.

Des Weiteren wurde die Propagationskinetik oberflächeninitiiertter Polymerisationen mit Hilfe der PLP-SEC-Methode unter Verwendung von DMPTS-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln als Initiator und *n*-BMA als Monomer untersucht. Dabei wurden sowohl für die Polymerisation in Lösung als auch für die an der Oberfläche bei verschiedenen Temperaturen k_p -Werte gefunden, die gut mit den Literaturwerten für die entsprechende homogene Polymerisation übereinstimmen. Dieser Befund deckt sich mit Ergebnissen von Prucker und Rühle, die ebenfalls vermuteten, dass die Propagationskinetik von Makroradikalen nicht durch deren Fixierung auf der Oberfläche beeinflusst wird.

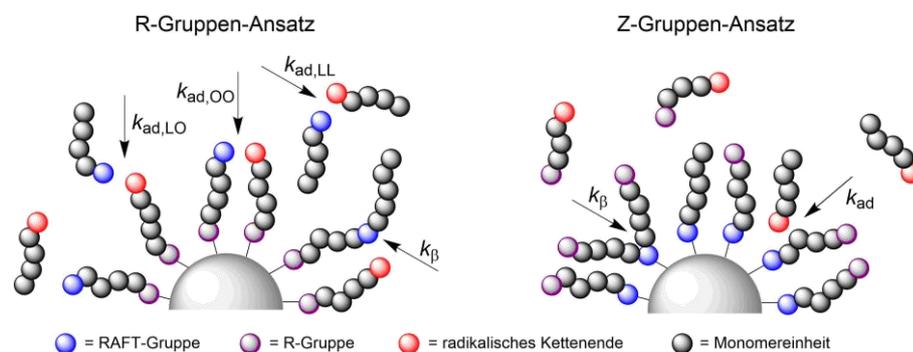
Teil II

Kinetik der RAFT-Polymerisation an Oberflächen

5 Kinetische und mechanistische Aspekte des R- und des Z-Gruppen-Ansatzes

5.1 Vorbetrachtungen

In diesem Kapitel werden zwei verschiedene Ansätze für die RAFT-Polymerisation an Oberflächen verfolgt: der R-Gruppen-Ansatz und der Z-Gruppen-Ansatz. Für die Untersuchung der Kinetik dieser beiden Ansätze werden ausschließlich oberflächengebundene RAFT-Agenzien verwendet. Es wird also kein zusätzliches RAFT-Agens in Lösung dazugegeben. Dadurch soll erreicht werden, dass der Effekt der Oberflächenverankerung auf die Kinetik der RAFT-Polymerisation am besten ersichtlich ist.



Schema 5-1: Darstellung der ablaufenden Additions- und Fragmentierungsreaktionen im RAFT-Hauptgleichgewicht für den R- und Z-Gruppen-Ansatz, bei denen zunächst ausschließlich oberflächengebundene RAFT-Agenzien vorlagen.

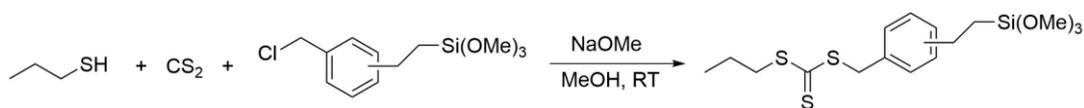
Schema 5-1 zeigt die im RAFT-Hauptgleichgewicht ablaufenden Additions- und Fragmentierungsreaktionen für die beiden verschiedenen Ansätze. Beim R-Gruppen-Ansatz können die Additionsreaktionen des Hauptgleichgewichtes zwischen oberflächengebundenen Molekülen ($k_{ad,OO}$), zwischen Molekülen in der Lösung und an der Oberfläche ($k_{ad,LO}$) sowie als dritte Möglichkeit nur zwischen Lösungsmolekülen ($k_{ad,LL}$) stattfinden.

Das reaktive Zentrum der oberflächengebundenen Makromoleküle befindet sich dabei immer am äußeren Kettenende. Im Gegensatz dazu findet die Additionsreaktion des RAFT-Gleichgewichtes beim Z-Gruppen-Ansatz ausschließlich zwischen einem Makroradikal in Lösung und dem über die Z-Gruppe an der Oberfläche fixierten RAFT-Agens statt. Die wachsenden Ketten müssen dementsprechend zur Addition an ein Makro-RAFT-Agens durch die Polymerschicht auf den Partikeln diffundieren, damit die Möglichkeit zur Reaktion besteht. Durch die gegebenen Besonderheiten der beiden Systeme wird erwartet, dass die Additionsreaktion im Fall des Z-Gruppen-Ansatzes langsamer abläuft als die des R-Gruppen-Ansatzes. Nichtsdestotrotz wird auch für den R-Gruppen-Ansatz vermutet, dass die Additionsreaktionen, bei denen oberflächengebundene Makroradikale beteiligt sind, langsamer ablaufen, als bei einer vergleichbaren homogenen RAFT-Polymerisation. Aufgrund höherer Polymerdichten in Oberflächennähe sind die reaktiven Zentren auch hierbei stärker abgeschirmt und somit schlechter erreichbar. Die Geschwindigkeit der Fragmentierungsreaktion sollte als unimolekulare Reaktion bei beiden Ansätzen nicht durch die Oberflächenverankerung beeinflusst sein.

5.2 R-Gruppen-Ansatz

5.2.1 Polymerisationsbedingungen für ESR-Experimente

Das kontrollierende RAFT-Agens soll zunächst über seine R-Gruppe auf Silica-Nanopartikel gebunden werden. In früheren Arbeiten wurde für RAFT-Polymerisationen an Silica-Nanopartikeln über den R-Gruppen-Ansatz das RAFT-Agens Propyl((trimethoxysilyl)ethyl-phenylmethyl)trithiocarbonat (PTPT) verwendet.^{46,204} Es kann durch eine einfache Eintopf-Synthese dargestellt werden (siehe Schema 5-2). Die R-Gruppe besteht aus einer *meta*- oder *para*-substituierten Benzylgruppe und enthält eine trifunktionelle Silangruppe, über die die Verankerung an der Oberfläche erfolgen kann. Als Z-Gruppe dient eine *n*-Propylthiolgruppe. Abbildung 2-5 entsprechend ist dieses RAFT-Agens für die Kontrolle der Polymerisation von Acrylat-Monomeren gut geeignet. Die Immobilisierung des RAFT-Agens auf Silica-Nanopartikeln erfolgte in dieser Arbeit mit Hilfe der gleichen Methode wie die von DMPTS (siehe Abschnitt 7.2.1.3).



Schema 5-2: Synthese von PTPT.

Die Kinetik von RAFT-Polymerisationen in homogenem Medium wurde bereits umfangreich mittels ESR-Spektroskopie analysiert.^{109-114,205} Dabei wurde unter anderem auch die RAFT-Polymerisation von BA mit einem sehr ähnlichen RAFT-Agens wie PTPT – Benzylpropyltrithiocarbonat (BPT) – untersucht.¹⁰⁹ PTPT unterscheidet sich von BPT nur in der Substitution an der Benzylgruppe, sodass in homogenem Medium ähnliche Geschwindigkeitskoeffizienten für die Addition und die Fragmentierung im RAFT-Vor- und Hauptgleichgewicht erwartet werden. Aus diesem Grund sollte bei der RAFT-Polymerisation von BA unter Verwendung von PTPT-funktionalisierten Partikeln der Einfluss der Oberflächenverankerung des RAFT-Agens auf die Kinetik der relevanten Additions- und Fragmentierungsreaktionen durch den Vergleich mit dem entsprechenden homogenen Polymerisationssystem herausgestellt werden können. Um einen möglichst hohen Q-Faktor während der ESR-Messungen zu erreichen, wurden Toluol oder Hexan als Lösungsmittel zur Polymerisationsmischung hinzugefügt ($c(\text{BA}) = 1,4 \text{ mol L}^{-1}$). Als Initiator wurde MMMP ($c_{\text{ini}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) verwendet. Um *backbiting* des SPR zu verhindern, wurden die ESR-Experimente bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

5.2.2 ESR-Experimente mit PTPT-funktionalisierten Silica-Partikeln

Um die Gleichgewichtskonstante K_{eq} mit Hilfe von quasistationären ESR-Experimenten bestimmen zu können, müssen das Signal der Intermediatspezies und das des propagierenden Radikals gleichzeitig im ESR-Spektrum zu erkennen sein. Die Konzentration des RAFT-Agens muss dementsprechend angepasst werden.

Abbildung 5-2 a (schwarz) zeigt ein experimentelles ESR-Spektrum der UV-initiierten RAFT-Polymerisation von BA in Toluol unter Verwendung von PTPT-funktionalisierten Silica-Partikeln. Ein weiteres Spektrum wurde direkt nach der Beendigung der Bestrahlung aufgenommen (siehe Abbildung 5-2 a, rot). Es zeigt, dass im zentralen Magnetfeldbereich das Signal eines relativ stabilen C-zentrierten Radikals erhalten bleibt. In diesem Bereich wird auch das Signal der Intermediatspezies des RAFT-Gleichgewichts erwartet, sodass zur weiteren Analyse der Kinetik der RAFT-Polymerisation an Oberflächen zunächst geklärt werden muss, welche Radikalspezies hier vorliegt. Um dies zu überprüfen, wurden verschiedene Vergleichsmessungen durchgeführt. Zunächst wurden dafür in Toluol dispergierte, unfunktionalisierte Silica-Nanopartikel unter UV-Bestrahlung ESR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde jedoch kein ESR-Signal erhalten, sodass ausgeschlossen werden kann, dass die Silica-Partikel an sich bereits Radikale durch UV-Bestrahlung liefern. Das gleiche Ergebnis wurde für PTPT-funktionalisierte Silica-Partikel erhalten. Es muss dementsprechend eine aktive Radikalquelle zur Verfügung gestellt werden, damit die gezeigte stabile Radikalspezies entstehen kann. Deswegen wurde ein weiteres Experiment mit MMMP in Toluol und darin dispergierten, unfunktionalisierten Silica-Partikeln durchgeführt. Dabei wurde während der UV-Bestrahlung das in Abbildung 5-1 a (schwarz) gezeigte Spektrum erhalten. Es ähnelt dem literaturbekannten Spektrum von MMMP in Toluol.^{206,207} Auffällig ist jedoch, dass

das linke Signal B stärker ausgeprägt ist als in der Literatur. Entsprechend der Literatur zeigen die beiden zu erkennenden Radikalspezies unterschiedliche Reaktivitäten. Während das Signal der Radikalspezies A bei einer Temperatur von 295 K innerhalb 1 ms nach Anwendung eines Laserpulses verschwindet, überlebt Radikal B bis zu einer Zeit von ca. 0,1 s. Es konnte außerdem festgestellt werden, dass sich Signal B je nach verwendetem Lösungsmittel bezüglich der Breite und Intensität verändert. Die stärkere Ausprägung von Signal B in dem in Abbildung 5-1 a (schwarz) gezeigten ESR-Spektrum kann dementsprechend auf das veränderte Reaktionsmedium (Toluol-Silica-Gemisch) zurückgeführt werden. Ein weiteres Spektrum wurde direkt nach Beendigung der Bestrahlung der Mischung bestehend aus Toluol, MMMP und Silica-Nanopartikeln aufgenommen (siehe Abbildung 5-1 a und b, rot). Dabei muss beachtet werden, dass ca. 5 s aufgrund einer gewählten *sweep*-Zeit von 10,5 s bis zur Aufnahme des zentralen Magnetfeldbereichs des Spektrums vergehen. Nach dieser Zeit ist Signal B immer noch deutlich zu erkennen. Ein Vergleich dieses Spektrums mit dem, das direkt nach Beendigung der Bestrahlung der Probe bestehend aus BA, Toluol, MMMP und PTPT-funktionalisierten Silica-Partikeln aufgenommen wurde, deutet darauf hin, dass hierbei aufgrund der exakt übereinstimmenden Form des Signals die gleiche langlebige Radikalspezies vorliegt. Es kann somit ausgeschlossen werden, dass das Signal durch eine stabile Intermediatspezies hervorgerufen wird.

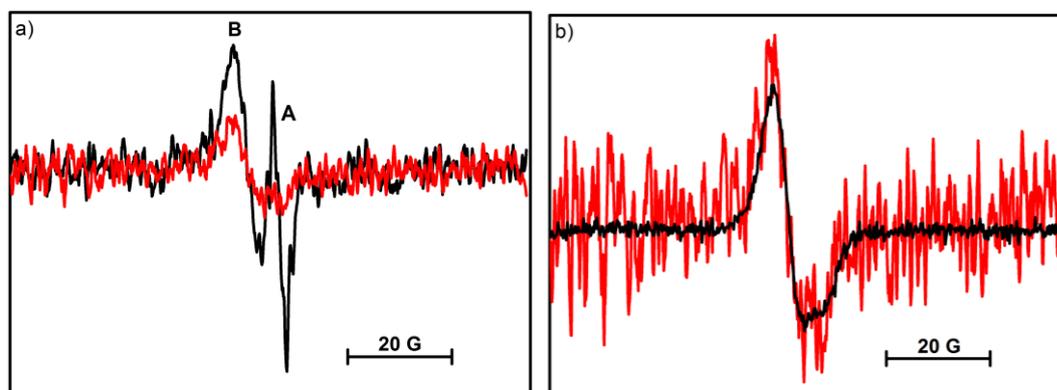


Abbildung 5-1: a) ESR-Spektren, die während (schwarz) und direkt nach (rot) der UV-Bestrahlung einer Probe bestehend aus Toluol, MMMP und unfunktionalisierten Silica-Partikeln bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommen wurden. Die *sweep*-Zeit betrug 10,5 s. b) ESR-Spektren, die direkt nach der UV-Bestrahlung von Proben bestehend aus BA ($c(\text{BA}) = 1,4\text{ mol L}^{-1}$), Toluol, MMMP ($c(\text{MMMP}) = 1,6 \cdot 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$) und PTPT-funktionalisierten Partikeln ($c(\text{PTPT}) = 2,2 \cdot 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$) (schwarz) bzw. Toluol, MMMP und unfunktionalisierten Silica-Partikeln (rot) bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommen wurden.

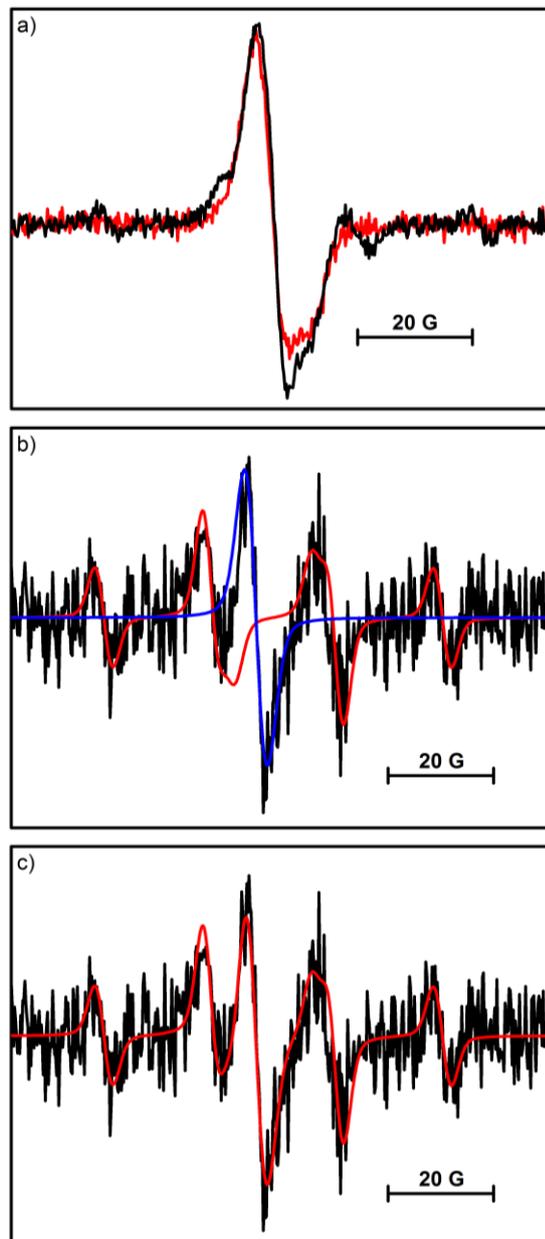


Abbildung 5-2: a) ESR-Spektren, die während (schwarz) und direkt nach (rot) der UV-Bestrahlung einer Probe bestehend aus BA ($c(\text{BA}) = 1,4 \text{ mol L}^{-1}$), Toluol, MMMP ($c(\text{MMMP}) = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) und PTPT-funktionalisierten Partikeln ($c(\text{PTPT}) = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen wurden. Die UV-Bestrahlung wurde mit einer 500 W-UV-Lampe durchgeführt. Die *sweep*-Zeit betrug 10,5 s. b) Korrigiertes ESR-Spektrum (schwarz), das aus der Subtraktion des roten vom schwarzen Spektrum aus Abbildung 5-2 a erhalten wurde (Details siehe Text) sowie simulierte Spektren des propagierenden BA-Radikals (rot) bzw. der Intermediatspezies (blau). c) Korrigiertes ESR-Spektrum (schwarz) und aus der Addition der beiden simulierten Spektren erhaltenes Spektrum (rot).

Im Folgenden wurde deshalb so verfahren, dass nach jedem gemessenen ESR-Spektrum unter UV-Bestrahlung direkt ein weiteres Spektrum ohne Bestrahlung der Probe aufgenommen wurde. Teilweise nahm die Intensität der langlebigen Radikalspezies innerhalb der Zeit, die zwischen der Beendigung der Bestrahlung und der Messung des zentralen Magnetfeldbereichs des danach aufgenommenen Spektrums verging (ca. 5 s), ab. Um diese Intensitätsabnahme zu berücksichtigen, wurde das Spektrum, das ohne Bestrahlung gemessen wurde, mit einem Korrekturfaktor (siehe Abschnitt 7.2.5.4) multipliziert und anschließend vom während der UV-Bestrahlung gemessenen ESR-Spektrum subtrahiert.

Entsprechend dieser Prozedur wurde das in Abbildung 5-2 b und c (schwarz) gezeigte korrigierte ESR-Spektrum aus den Spektren in Abbildung 5-2 a erhalten. In Abbildung 5-2 b sind weiterhin die simulierten Spektren des sekundären propagierenden Makroradikals (P' , rot) während der BA-Polymerisation und das der Intermediatspezies (INT', blau) gezeigt. Das Spektrum von P' wurde mit Hyperfeinkopplungskonstanten von $a(\alpha\text{-H}) = 23,5 \text{ G}$ und $a(\beta\text{-H}) = 20,4 \text{ G}^{208}$ angepasst. Das ungepaarte Elektron von INT' ruft aufgrund nicht vorhandener Kopplungspartner ein Singulett im ESR-Spektrum hervor. Die Addition beider simulierter Spektren resultiert in einem Spektrum, das gut mit dem gemessenen ESR-Spektrum übereinstimmt (siehe Abbildung 5-2 c). Um die Gleichgewichtskonstante K_{eq} bestimmen zu können, müssen die Doppelintegrale beider Radikalspezies unabhängig voneinander ermittelt werden. Da die Signale der beiden Spezies jedoch im zentralen Magnetfeldbereich des gemessenen ESR-Spektrums überlagern, kann eine Bestimmung der Doppelintegrale nicht direkt aus diesem Spektrum vorgenommen werden. Stattdessen müssen die simulierten Spektren an das gemessene Spektrum angepasst und deren Doppelintegrale bestimmt werden.

Die beschriebene Prozedur wurde für verschiedene Konzentrationen von PTPT-funktionalisierten Silica-Partikeln durchgeführt und resultiert in der in Abbildung 5-3 gezeigten Abhängigkeit des $c(\text{INT}')/c(P')$ -Verhältnisses von der eingesetzten RAFT-Konzentration. Gl. (2-30) entsprechend liefert die lineare Anpassung, die durch den Koordinatenursprung verläuft, die Gleichgewichtskonstante $K_{\text{eq}} = (470 \pm 40) \text{ L mol}^{-1}$. Dieser Wert ist ca. um einen Faktor von 20 kleiner als der Literaturwert von $K_{\text{eq}} = 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ für die RAFT-Polymerisation von BA mit BPT als Übertragungsagens in homogenem Medium unter ansonsten gleichen Bedingungen.

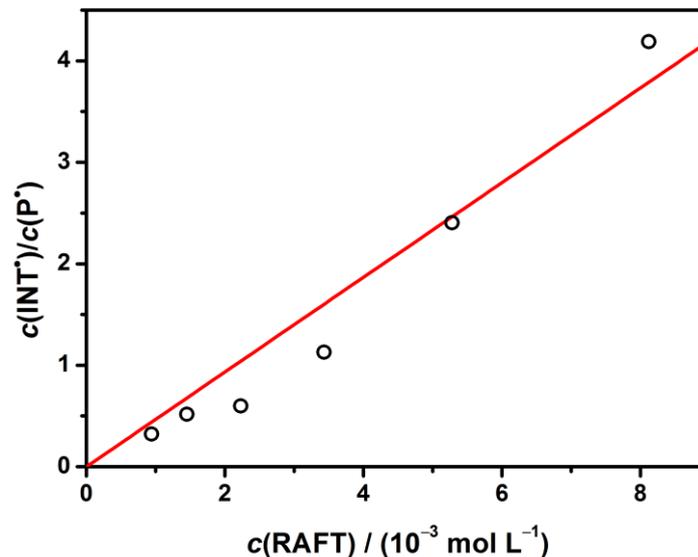


Abbildung 5-3: $c(\text{INT}^*)/c(\text{P}^*)$ -Verhältnis in Abhängigkeit von der RAFT-Konzentration während der BA-Polymerisation ($c(\text{BA}) = 1,4 \text{ mol L}^{-1}$ in Toluol) bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ mit MMMP als Photoinitiator und PTPT-funktionalisierten Partikeln als Übertragungsgagens. Der Anstieg der linearen Anpassung liefert K_{eq} .

Es muss klargestellt werden, dass sich das System, bei dem die RAFT-Polymerisation an der Oberfläche stattfindet, signifikant hinsichtlich der mikroskopischen und makroskopischen Konzentrationen der Reaktionspartner unterscheidet. In einer homogenen Polymerisation stimmen die mikroskopische und makroskopische Konzentration des RAFT-Agens überein. Im Gegensatz dazu ist die mikroskopische RAFT-Agens-Konzentration zu Beginn der Polymerisation über den R-Gruppen-Ansatz in unmittelbarer Nähe zu den Silica-Partikeln sehr hoch, wohingegen sich zwischen den Partikeln ein großes Volumen befindet, in dem sich zunächst ausschließlich Monomer und Initiator als reaktive Spezies befinden. Findet die Addition einer wachsenden Kette an das RAFT-Agens statt, so folgt die Fragmentierung als Prozess erster Ordnung vermutlich so schnell wie in einer homogenen RAFT-Polymerisation. Die Geschwindigkeit der Initiierung durch die dabei entstehende, oberflächenverankerte R-Gruppe und die des anschließenden Wachstums der Makroradikale werden ebenfalls nicht durch die Verankerung beeinflusst. Als Konsequenz aus der erhöhten Konzentration der RAFT-Moleküle an der Oberfläche und deren stark eingeschränkter Beweglichkeit ergibt sich jedoch, dass die RAFT-Agenzien, die sich in unmittelbarer Nähe zu oberflächengebundenen Polymerketten befinden, besonders schlecht erreichbar sind. Aus diesem Grund ist es wahrscheinlich, dass nicht alle vorliegenden RAFT-Agenzien in die Polymerisation involviert

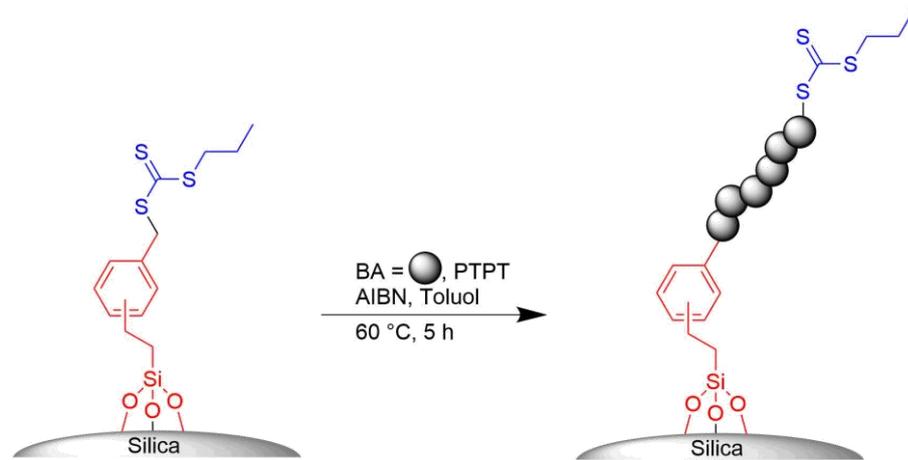
sind, sodass die RAFT-Konzentration kleiner wäre als erwartet. Daraus würden scheinbar kleinere Werte für K_{eq} resultieren.

Die erhöhte RAFT-Konzentration in Partikelnähe zu Beginn der Polymerisation führt außerdem dazu, dass die mikroskopische Polymerkettendichte auf der Oberfläche im Vergleich zu der in einem homogenen Polymerisationsmedium im Hauptgleichgewicht erhöht ist. Aus diesem Grund könnte der Additionsschritt einer wachsenden Kette an das RAFT-Agens, wobei mindestens eines der beiden Makromoleküle an die Oberfläche gebunden ist, diffusionskontrolliert ablaufen und somit langsamer als die eigentliche chemische Reaktion sein.²⁰⁹ Unter der Annahme, dass sich k_{β} nicht durch die Verankerung auf der Oberfläche ändert, führt dieser Effekt zu einer Verringerung von K_{eq} , was die hier erhaltenen Ergebnisse unterstützen würde.

5.2.3 Kinetik der RAFT-Polymerisation an Oberflächen mit vergrößertem Silica-RAFT-Abstand

5.2.3.1 Vergrößerung des Silica-RAFT-Abstandes

Das Problem der schlechten Erreichbarkeit der RAFT-Gruppe sollte verringert werden, indem der Abstand zwischen der Trithiocarbonatgruppe der RAFT-Moleküle und dem Silica-Partikel, an den diese jeweils gebunden sind, mit Hilfe eines flexiblen Makromoleküls vergrößert wird. Die einfachste Methode, dies zu erreichen, stellt eine RAFT-Polymerisation unter Einbeziehung der bereits verankerten RAFT-Moleküle dar. Die Polymerisation wurde bei 60 °C in einem System bestehend aus PTPT-funktionalisierten Silica-Partikeln, BA, Toluol, AIBN und freiem PTPT durchgeführt. Die genaue Polymerisationsvorschrift ist in Abschnitt 7.2.2.3 beschrieben. Freies PTPT wurde hinzugegeben, da bekannt ist, dass dadurch eine bessere Kontrolle der Polymerisation erzielt wird.⁴⁰ Durch den Einsatz von BA als Monomer wird erreicht, dass die neu entstehende R-Gruppe chemisch identisch mit den wachsenden Radikalen bei späteren erneuten Untersuchungen der Kinetik der RAFT-Polymerisation von BA unter Verwendung der Poly(BA)-funktionalisierten Partikel mittels ESR-Spektroskopie ist. Dadurch liegt im Vorgleichgewicht die gleiche R-Gruppe wie im Hauptgleichgewicht vor, wodurch K_{eq} ausschließlich durch die Bindung der RAFT-Moleküle auf der Oberfläche beeinflusst werden sollte. Die erhaltenen Partikel werden im Folgenden als Silica-Poly(BA)-1 bezeichnet.



Schema 5-3: Polymerisation von BA an PTPT-funktionalisierten Silica-Partikeln bei 60 °C.

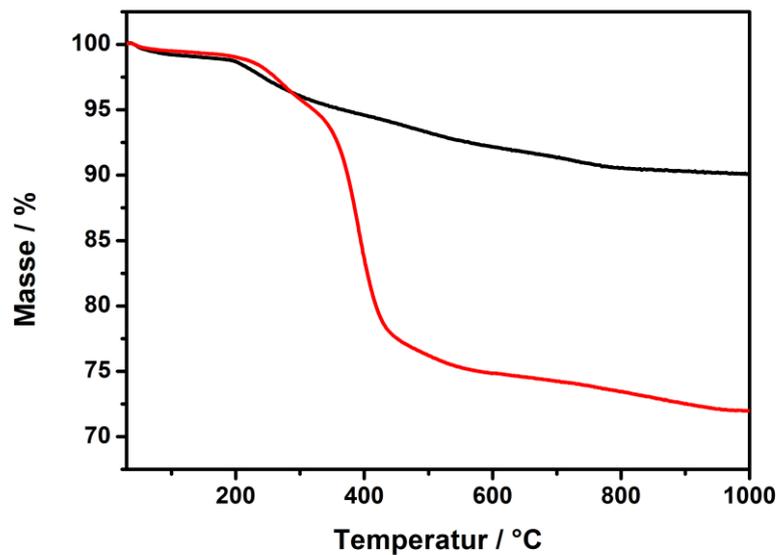


Abbildung 5-4: Thermogravimetrische Analyse von PTPT-funktionalisierten Silica-Partikeln (schwarz) und Silica-Poly(BA)-1 (rot).

Nach der Polymerisation wurden das Polymer in Lösung und die funktionalisierten Partikeln durch Waschen voneinander getrennt. Das erhaltene Silica-Polymer-Hybridmaterial wurde anschließend mittels TGA untersucht (siehe Abbildung 5-4). Im Vergleich zu den PTPT-funktionalisierten Silica-Partikeln ist der erhaltene Massenverlust um ca.

20 % größer, was den Erfolg der Polymerisation an der Oberfläche bestätigt. Die Oberflächenbeladung mit RAFT-Agenzien, die nach einer von Huebner *et al.* entwickelten Methode⁹ mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt wurde, betrug 0,15 mmol pro Gramm Silica-Polymer-Hybridmaterial.

Sowohl das Polymer in Lösung als auch das Polymer an der Oberfläche wurden weiterhin mittels GPC analysiert. Die erhaltenen Molmassenverteilungen sind in Abbildung 5-5 gezeigt. Dabei ist zu beachten, dass die UV-Kurven jeweils korrigiert wurden, da der UV-Detektor im Gegensatz zum RI-Detektor, der eine Massenverteilung liefert, eine Zahlenverteilung ausgibt. Die Korrektur wurde der Literatur entsprechend durchgeführt.^{210,211} Sowohl beim Polymer in Lösung als auch beim Polymer an der Oberfläche weichen das UV- und RI-Signal voneinander ab. Der größte Unterschied zwischen den beiden Chromatogrammen des polymeren Materials, das in Lösung erhalten wurde, ist die Höhe des zweiten Maximums in der Molmassenverteilung. Dieses Phänomen ist bereits literaturbekannt und resultiert aus der Kondensation der trifunktionellen Silan-Gruppen des PTPT.^{37,204} Dadurch entstehen Polymere, die zwei RAFT-Gruppen enthalten und die im Vergleich zu den Polymerketten die doppelte Kettenlänge aufweisen. Aufgrund der zwei RAFT-Gruppen im Polymer ist das UV-Signal an dieser Stelle doppelt so hoch wie das RI-Signal. Eine weitere Abweichung der beiden Signale voneinander im niedermolekularen Bereich entsteht durch die Terminierung von Makroradikalen, die während der RAFT-Polymerisation nicht unterdrückt werden kann. Dabei entstehen Makromoleküle, die keine UV-Gruppe enthalten und somit nicht durch den UV-Detektor detektiert werden können.

Die GP-Chromatogramme des Polymers an der Oberfläche unterscheiden sich deutlich von denen des Polymers in Lösung. Das höchste Maximum ist im Vergleich zu dem des Polymers in Lösung zu kleineren Molmassen verschoben. Dies kann jedoch als Effekt der Auflösung der Silica-Partikel durch Flusssäure gedeutet werden, da dabei durch die Spaltung der Si-O-Bindungen sowie den Angriff der Butylestergruppen Polymere mit etwas geringeren Molmassen entstehen. Da in diesem Fall aneinander kondensierte RAFT-Agenzien ebenfalls voneinander getrennt werden, ist der Peak bei der doppelten Molmasse im Gegensatz zu dem in der MMD des Polymers in Lösung nicht zu erkennen. Auffällig ist, dass an der Oberfläche ebenfalls eine nicht vernachlässigbare Menge an Polymer bzw. Oligomeren bei kleineren Molmassen erhalten wurde. In diesem Bereich ist das UV-Signal signifikant kleiner als das RI-Signal, was darauf hindeutet, dass eine relativ große Menge an Terminierungsprodukten entstanden ist. Dies kann vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass diese Ketten aufgrund der hohen Polymerketten-dichte in Oberflächennähe nicht gut für polymere RAFT-Spezies erreichbar waren und somit entweder mit anderen wachsenden Ketten auf der Oberfläche oder mit kleinen Radikalen in der Lösung terminiert haben. Auch die Tatsache, dass eine signifikante Menge an Polymer mit kleinen Molmassen gebildet wurde und ein gewisser Anteil davon durch den UV-Detektor bei gegebener Wellenlänge detektiert werden konnte, deutet darauf hin, dass diese Ketten ins RAFT-Gleichgewicht involviert, jedoch aufgrund

ihrer schlechteren Erreichbarkeit seltener aktiviert worden sind, wodurch sie einen geringeren Polymerisationsgrad aufweisen.

Nichtsdestotrotz wurde das Ziel dieser RAFT-Polymerisation, den Abstand zwischen den Trithiocarbonatgruppen und den Silica-Partikeln durch ein flexibles Makromolekül zu vergrößern, erreicht, sodass diese polymerfunktionalisierten Partikel für weitere quasistationäre ESR-Untersuchungen verwendet wurden.

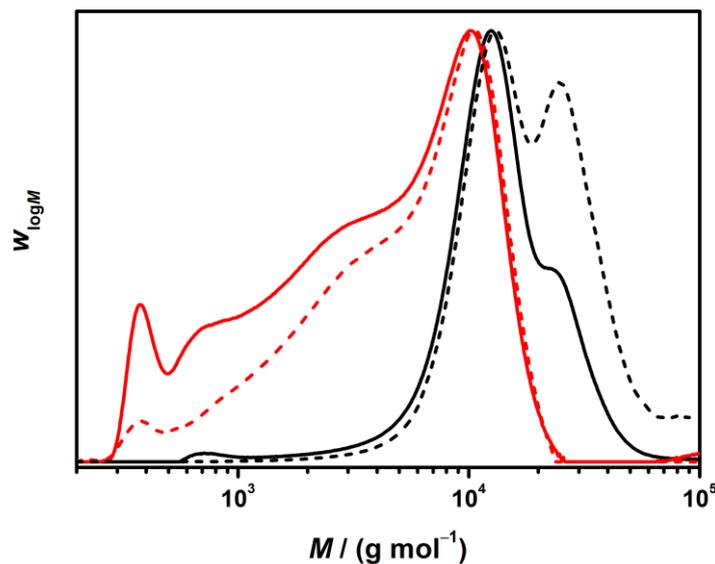


Abbildung 5-5: Molmassenverteilungen, die bei der Polymerisation von BA ($c(\text{BA}) = 1,4 \text{ mol L}^{-1}$) in Toluol mit Silica-PTPT und PTPT als RAFT-Agenzien sowie AIBN als Initiator für das Polymer in Lösung (schwarz) und das Polymer an der Oberfläche (rot) erhalten wurden. Die Chromatogramme wurden mit einem RI-Detektor (—) und einem UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 310 nm (---) aufgenommen.

5.2.3.2 Quasistationäre ESR-Experimente

Abbildung 5-6 zeigt ein Beispiel für ein nach der zuvor beschriebenen Methode korrigiertes ESR-Spektrum (schwarz) sowie das angepasste simulierte ESR-Spektrum (rot), das aus der Addition der jeweiligen Spektren des BA-Radikals und der Intermediatspezies erhalten wurde. Frühere Untersuchungen der Kinetik von RAFT-Polymerisationen mit BPT in homogenem Medium mit der gleichen Methode zeigten, dass $c(\text{INT}^{\cdot})/c(\text{P}^{\cdot})$ sich mit der Zeit verringern kann.¹⁰⁹ Der Effekt wurde darauf zurückgeführt, dass eine Kreuzterminierung zwischen einem Intermediatradikal und einem wachsenden Radikal stattfindet und das RAFT-Agens somit im Anschluss daran keine Additions- und Fragmentierungsreaktionen mehr eingeht. Da die Kreuzterminierung für Trithiocarbonate im Allgemeinen eine untergeordnete Rolle spielt,²⁰⁵ können auch andere Ursachen

für die Abnahme des $c(\text{INT}^{\bullet})/c(\text{P}^{\bullet})$ -Verhältnisses mit der Bestrahlungszeit in Frage kommen. Da das RAFT-Agens das eingestrahlte UV-Licht ebenfalls in geringem Ausmaß absorbiert, könnte dies zu einer Verringerung der RAFT-Konzentration mit der Bestrahlungszeit führen. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass sich K_{eq} mit der Zeit ändert. Bei der Untersuchung der RAFT-Polymerisation mit den Poly(BA)-funktionalisierten Partikeln trat ebenfalls eine Abnahme des $c(\text{INT}^{\bullet})/c(\text{P}^{\bullet})$ -Verhältnisses, die bei den vorherigen Analysen mit Silica-PTPT nicht gefunden wurde, mit zunehmender Bestrahlungszeit der Polymerisationsprobe auf. In Abbildung 5-7 ist die zeitliche Abnahme von $c(\text{INT}^{\bullet})/c(\text{P}^{\bullet})$ für drei verschiedene RAFT-Konzentrationen dargestellt. Empirisch wurde gefunden, dass eine Auftragung von $c(\text{INT}^{\bullet})/c(\text{P}^{\bullet})$ gegen die Wurzel der Zeit eine lineare Anpassung der Daten ermöglicht. Um eine gegebenenfalls vorliegende Abnahme der RAFT-Konzentration zu berücksichtigen, wurde eine Extrapolation zu $t = 0$ durchgeführt, wodurch das $c(\text{INT}^{\bullet})/c(\text{P}^{\bullet})$ -Verhältnis für die eingesetzte RAFT-Konzentration erhalten wird. Eine Auftragung der erhaltenen Werte für $c(\text{INT}^{\bullet})/c(\text{P}^{\bullet})$ zum Zeitpunkt $t = 0$ gegen die eingesetzte RAFT-Konzentration (siehe Abbildung 5-8) für dieses Polymerisationssystem resultiert in einer Gleichgewichtskonstante von $K_{\text{eq}} = (1290 \pm 50) \text{ L mol}^{-1}$.

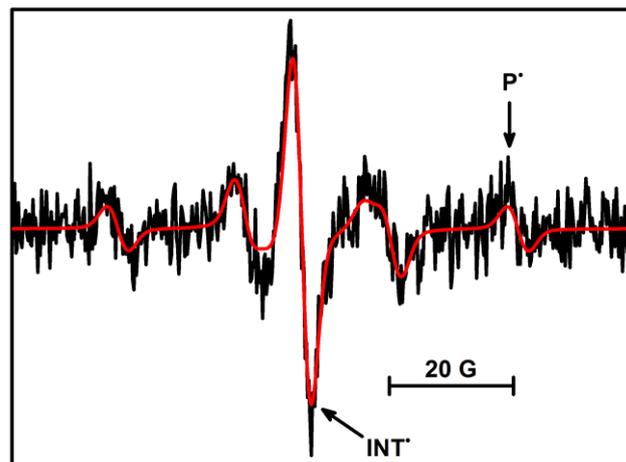


Abbildung 5-6: Korrigiertes ESR-Spektrum einer RAFT-Polymerisation bei $-40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ in einem System bestehend aus BA ($c(\text{BA}) = 1,4 \text{ mol L}^{-1}$), Toluol, MMMP ($c(\text{MMMP}) = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) und Silica-Poly(BA)-1 als RAFT-Agens ($c(\text{RAFT}) = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) (schwarz) und aus der Addition der angepassten, simulierten Spektren des BA-Radikals und des INT-Radikals erhaltenes Spektrum (rot).

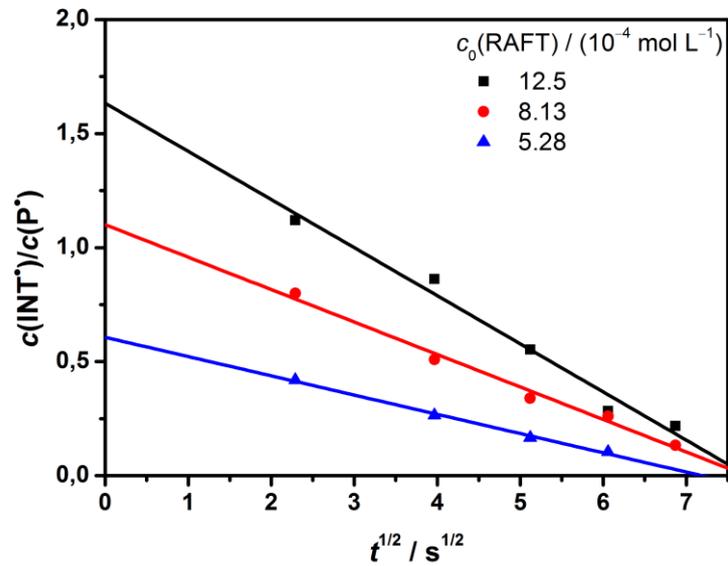


Abbildung 5-7: Experimentell erhaltene $c(\text{INT}^*)/c(\text{P}^*)$ -Verhältnisse in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit für drei verschiedene anfängliche RAFT-Konzentrationen $c_0(\text{RAFT})$. Die Daten sind gegen die Wurzel der Zeit aufgetragen, da dies eine lineare Anpassung der Daten erlaubt.

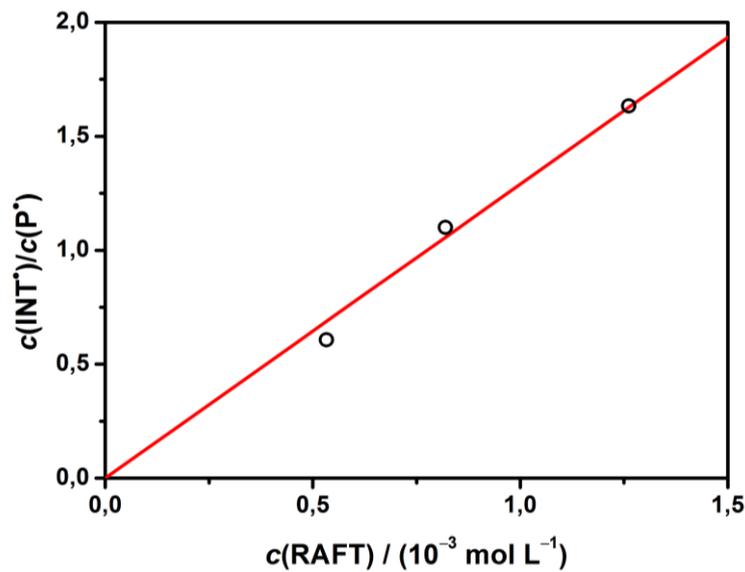


Abbildung 5-8: $c(\text{INT}^*)/c(\text{P}^*)$ -Verhältnis in Abhängigkeit von der anfänglichen RAFT-Konzentration während der BA-Polymerisation ($c(\text{BA}) = 1,4 \text{ mol L}^{-1}$ in Toluol) bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ mit MMMP als Photoinitiator und Silica-Poly(BA)-1 als Übertragungsagens.

Im Vergleich zu der Gleichgewichtskonstanten, die zuvor unter Verwendung von PTPT-funktionalisierten Partikeln als Übertragungsagens erhalten wurde, ist der erhaltene Wert beim Einsatz eines RAFT-Agens mit gleicher Z-Gruppe, das sich am äußeren Kettenende von oberflächengebundenen Makromolekülen befindet, um einen Faktor von ca. 2,7 größer.

Ein Grund für die höhere Gleichgewichtskonstante könnte die erhöhte Flexibilität der oberflächengebundenen RAFT-Moleküle sein. Als weiterer möglicher Grund soll angeführt werden, dass die Möglichkeit besteht, dass sich das RAFT-System nach der untersuchten Polymerisationszeit bei Verwendung von PTPT-funktionalisierten Partikeln noch nicht im Hauptgleichgewicht befindet. Da sich die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Addition und die Fragmentierung in diesem Fall im Vor- und Hauptgleichgewicht unterscheiden, kann auch daraus ein veränderter Wert für K_{eq} resultieren. Dieser Effekt konnte zuvor auch schon für homogene RAFT-Polymerisationen beobachtet werden:^{109,113} Der Unterschied zwischen den beiden ermittelten Gleichgewichtskonstanten für das homogene Polymerisationssystem lag bei einem Faktor von 2,6, der bemerkenswert gut mit dem hier erhaltenen Faktor übereinstimmt.

Im Vergleich zur Gleichgewichtskonstanten der entsprechenden RAFT-Polymerisation in homogenem Reaktionsmedium ist der erhaltene Wert für K_{eq} unter Verwendung der Poly(BA)-funktionalisierten Silica-Partikel als Übertragungsagens jedoch immer noch um eine Größenordnung kleiner. Da sich der Wert für k_{β} für das homogene und das inhomogene Polymerisationssystem nicht unterscheiden sollte, ist zu erwarten, dass der Unterschied aus der veränderten Additions geschwindigkeit resultiert. Es muss angemerkt werden, dass die hier ermittelte Gleichgewichtskonstante aufgrund der Besonderheit des Systems, dass die Übertragungsreaktionen in Lösung, an der Oberfläche und zwischen den beiden Medien stattfinden können, einen über das ganze System gemittelten Wert darstellt. Dabei unterscheiden sich die verschiedenen Additionsreaktionen signifikant in ihrer Geschwindigkeit. Wie oben bereits ausführlich diskutiert wurde, findet die Additionsreaktion an der Oberfläche aufgrund hoher Polymerdichten wahrscheinlich diffusionskontrolliert statt und ist dadurch langsamer als die der Additionsreaktion in Lösung. Es ist weiterhin denkbar, dass die kürzeren, oberflächengebundenen Ketten aufgrund der größeren Abschirmung ihrer reaktiven Zentren durch die höhere Anzahl der sie umgebenden Makromoleküle seltener eine Additionsreaktion eingehen als die längeren. Insgesamt betrachtet resultiert dadurch eine kleinere Gleichgewichtskonstante im Vergleich zu der, die in einem homogenen Polymerisationssystem erhalten wurde.

Die Geschwindigkeit der Addition an ein RAFT-Agens an der Oberfläche in einer RAFT-Polymerisation wird also entscheidend durch die Abschirmung der beteiligten reaktiven Zentren beeinflusst. Diese sollte sich auch bei Verwendung verschieden guter Lösungsmittel für Poly(BA) ändern. In einem schlechten Lösungsmittel sollten die Poly-

merketten kollabieren, wobei die Dichte der Makromoleküle auf der Oberfläche im Vergleich zu der in einem besseren Lösungsmittel steigt. Dadurch werden die reaktiven Zentren an der Oberfläche noch stärker abgeschirmt, gleichzeitig rücken sie aber auch näher zusammen, sodass sowohl ein kleinerer als auch ein größerer Wert für k_{ad} denkbar wäre. Im Folgenden soll überprüft werden, welches Verhalten für die RAFT-Polymerisation an Silica-Nanopartikeln beobachtet werden kann. Als Lösungsmittel wurde dafür anstatt Toluol Hexan eingesetzt. Wie zuvor bei den Messungen in Toluol konnte eine Abnahme des $c(\text{INT}')/c(\text{P}')$ -Verhältnisses mit der Bestrahlungszeit beobachtet werden. Deswegen wurde nach der oben beschriebenen Methode $c(\text{INT}')/c(\text{P}')(t = 0)$ bestimmt und gegen die entsprechende, eingesetzte RAFT-Konzentration aufgetragen (siehe Abbildung 5-9).

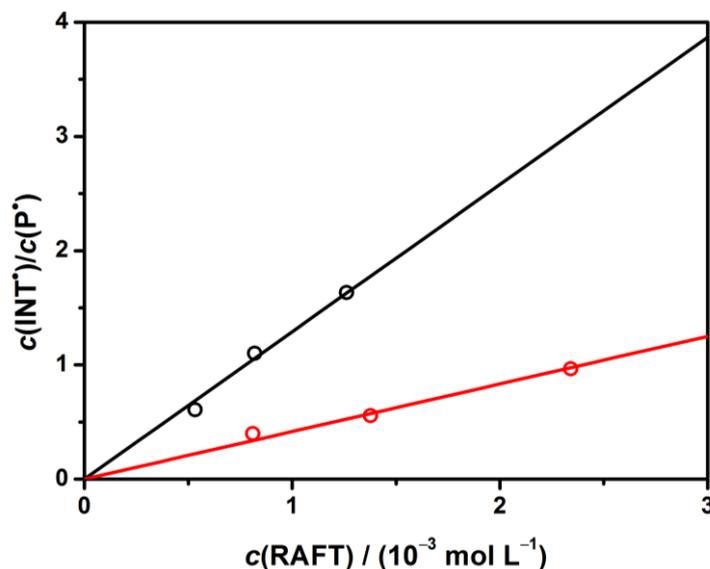


Abbildung 5-9: $c(\text{INT}')/c(\text{P}')$ -Verhältnis in Abhängigkeit von der anfänglichen RAFT-Konzentration während der BA-Polymerisation ($c(\text{BA}) = 1,4 \text{ mol L}^{-1}$) in Toluol (schwarz) bzw. Hexan (rot) bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ mit MMMP als Photoinitiator und Silica-Poly(BA)-1 als Übertragungsgagens.

Die daraus ermittelte Gleichgewichtskonstante beträgt $K_{eq} = (420 \pm 20) \text{ mol L}^{-1}$ und ist somit um den Faktor 3 kleiner als die in Toluol erhaltene Gleichgewichtskonstante. Durch das Kollabieren der oberflächengebundenen Polymerketten liegt eine dichte Polymerschicht auf der Oberfläche vor, die schlecht von wachsenden Radikalen in der Lösung durchdrungen werden kann. Dies ist der entscheidende Schritt für die untersuchte RAFT-Polymerisation. Da zunächst alle RAFT-Agenzien oberflächengebunden sind, kann nur durch die Addition eines in der Lösung wachsenden Radikals, der degenera-

tive Kettentransfer initiiert werden. Durch die entsprechende kleine Additions-geschwindigkeit ist die über das System gemittelte Gleichgewichtskonstante in Hexan kleiner als in Toluol. Außerdem neigen die polymerfunktionalisierten Partikel in Hexan zur Aggregation, was makroskopisch an der Trübung der Suspension zu erkennen war. Dadurch sind einige oberflächengebundene RAFT-Agenzien nicht mehr für Makroradi-kale aus der Lösung erreichbar. Die reale RAFT-Konzentration ist demnach kleiner als angenommen, wodurch scheinbar kleinere Additions-geschwindigkeitskoeffizienten er-halten werden, die ebenfalls in einer kleineren Gleichgewichtskonstante resultieren.

5.2.3.3 Zeitaufgelöste ESR-Experimente

Bisher wurden ausschließlich Gleichgewichtskonstanten, jedoch nicht die individuellen Geschwindigkeitskoeffizienten k_{ad} und k_{β} ermittelt. Um dies zu ermöglichen wurden zeitabhängige Radikalkonzentrationsverläufe der Intermediatspezies und des propa-gierenden Radikals mit Hilfe der ESR-Spektroskopie für die RAFT-Polymerisation von BA in Toluol unter Verwendung von Silica-Poly(BA)-1 als Übertragungsagens aufge-nommen. Die entsprechenden Magnetfeldpositionen, die dafür verwendet wurden, sind in Abbildung 5-6 durch Pfeile markiert. Für das propagierende Radikal wurde die ge-zeigte Position gewählt, da diese ausschließlich dieser Radikalspezies zugeordnet wer-den kann. Das Intermediatradikal liefert im ESR-Spektrum aufgrund fehlender Kopp-lungspartner ein Singulett. Die Auswahl an möglichen Magnetfeldpositionen für die Messung zeitabhängiger Radikalkonzentrationen ist dementsprechend begrenzt. Da das Maximum des Singuletts mit dem Signal des propagierenden Radikals überlagert, wurde das Minimum des Singuletts gewählt. Es muss erwähnt werden, dass dieses Mi-nimum mit dem Signal des langlebigen Radikals überlagert (siehe Abbildung 5-2). Es wäre also denkbar, dass der zeitliche Konzentrationsverlauf von INT^{\cdot} durch die Kinetik des stabilen Radikals, wie bereits in Abschnitt 3.2 für eine andere Radikalspezies beo-bachtet werden konnte, verfälscht ist. Aufgrund dessen wurden die gemessenen SP-PLP-ESR-Signale nicht wie üblich direkt von der ESR-Mess-*Software* gemittelt, sondern einzeln ausgewertet. Dabei konnte festgestellt werden, dass sich die Basislinie^a an der untersuchten Magnetfeldposition mit zunehmender Anzahl der Pulse tatsächlich stetig in Richtung negativer Werte verschiebt. Dies kann auf die Zunahme der Konzentration des stabilen Radikals mit jedem Puls zurückgeführt werden. Im Vergleich zu der maxi-mal erreichten Intensität des INT^{\cdot} -Signals nach einem Puls beträgt diese Verschiebung der Basislinie pro Puls jedoch weniger als 0,5 % für beide gemessenen Konzentrationen, sodass kein großer Einfluss auf ein einzelnes SP-PLP-ESR-Signal erwartet wird. Um ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erreichen, werden jedoch im Allgemeinen mehrere Konzentrations-Zeit-Verläufe gemittelt. Um einen Fehler durch die Summie-rung der Basislinienverschiebung über mehrere Pulse zu verhindern, wurde zunächst

^a Der Wert der Basislinie wurde durch Mittelung der Intensitäten, die vor Anwendung des La-serpulses gemessen wurden – d.h. im Zeitraum bis $t = 0$ – berechnet.

von jedem gemessenen SP-PLP-ESR-Signal die Basislinie subtrahiert, bevor die Mittelung der gemessenen SP-PLP-ESR-Signale erfolgte. Insgesamt wurden jeweils 30 INT[•]- und P[•]-Konzentrations-Zeit-Verläufe gemessen und gemittelt. Die absoluten Radikalkonzentrationen wurden durch die in Abschnitt 7.2.5.3 beschriebene Methode erhalten. Abbildung 5-10 zeigt die durch SP-PLP-ESR-RAFT erhaltenen Konzentrations-Zeit-Verläufe für zwei verschiedene RAFT-Konzentrationen. Dabei ist zu erkennen, dass mit sinkender RAFT-Konzentration wie erwartet $c(P^{\bullet})$ zunimmt und $c(INT^{\bullet})$ abnimmt.

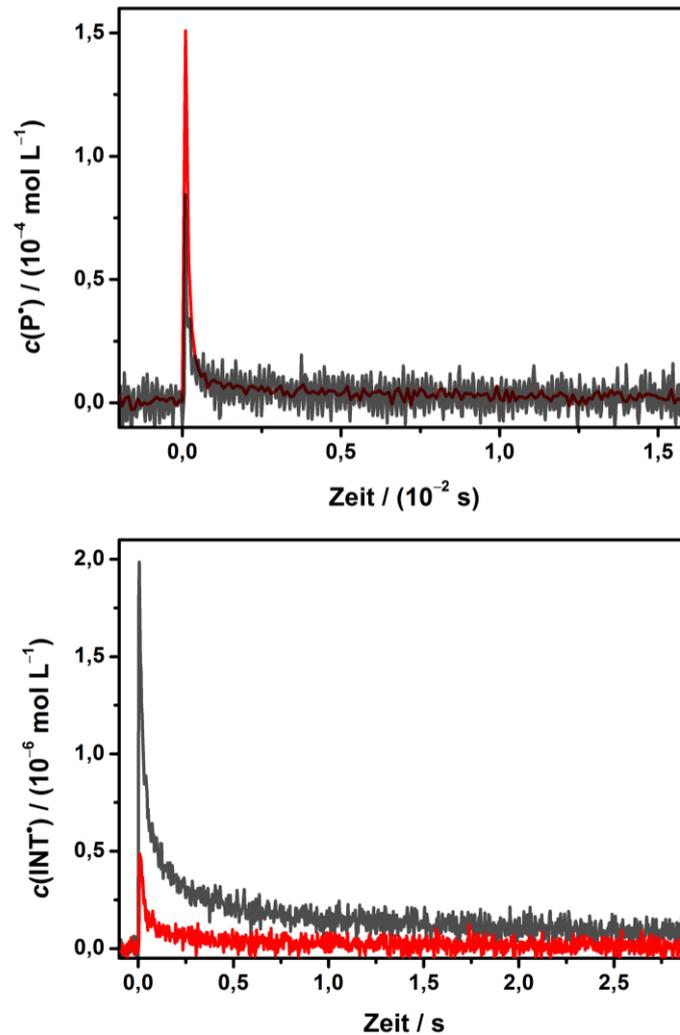


Abbildung 5-10: Konzentrations-Zeit-Verläufe des propagierenden und des Intermediatradikals, die mittels ESR-Spektroskopie in einer einzelpulsinitiierten Polymerisation von BA ($1,4 \text{ mol L}^{-1}$ in Toluol) bei $-40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Silica-Poly(BA)-1 als Übertragungsgagens und MMMP als Initiator ($c = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). Es wurden RAFT-Konzentrationen von $c(\text{RAFT}) = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (grau) und $2,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (rot) verwendet.

Die experimentellen Daten wurden durch das kinetische Modell, das zusammen mit den literaturbekannten Koeffizienten in Kapitel B des Anhangs zu finden ist, angepasst. Folgende Voraussetzungen wurden dem Modell zugrunde gelegt:

- Die Kreuzterminierung zwischen einem Intermediatradikal und einer wachsenden Kette wurde vernachlässigt, da bekannt ist, dass diese für Trithiocarbonate eine untergeordnete Rolle spielt.
- Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Propagation,⁴⁹ der Terminierung⁵³ sowie der Addition und Fragmentierung im RAFT-Hauptgleichgewicht¹¹³ in Lösung sind literaturbekannt.
- Für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Initiierung wurde $k_i = 10 k_p = 2.27 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ¹¹⁰ angenommen.
- Der Geschwindigkeitskoeffizient der Propagation an der Oberfläche unterscheidet sich nicht von dem in Lösung, wie in Abschnitt 4.4 gezeigt werden konnte.
- Der Geschwindigkeitskoeffizient der Reinitiierung k_{rein} ist identisch mit k_p , da die R-Gruppe ein Poly(BA)-Makroradikal darstellt.
- Aus dem gleichen Grund unterscheiden sich die kinetischen Koeffizienten der Addition für das Vor- und Hauptgleichgewicht in den Reaktionsräumen^a „Lösung + Oberfläche“ bzw. „Oberfläche“ nicht.
- Die Fragmentierung läuft in allen Reaktionsräumen mit dem gleichen Wert für k_β ab.
- Die Additionsreaktionen unterscheiden sich in allen drei Reaktionsräumen, wobei die Geschwindigkeitskoeffizienten der Addition in den Reaktionsräumen „Lösung + Oberfläche“ ($k_{\text{ad,L0}}$) und „Oberfläche“ ($k_{\text{ad,O0}}$) unbekannt sind.
- Aus Abschnitt 4.3 ist bekannt, dass die Terminierung zweier oberflächengebundener Radikale reaktionsdiffusionskontrolliert abläuft und somit keine Kettenlängenabhängigkeit zeigt. Der exakte Wert des entsprechenden Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{\text{t,00}}$ ist jedoch unbekannt.^b

^a Einfachheit halber werden drei Reaktionsräume („Lösung“, „Lösung + Oberfläche“, „Oberfläche“) für die stattfindenden Reaktionen zwischen Reaktionspartnern in Lösung, zwischen denen in Lösung und an der Oberfläche bzw. zwischen denen an der Oberfläche definiert.

^b Mittels der SP-PLP-ESR-Spektroskopie hätte ein scheinbarer Wert für $k_{\text{t,00}}$ wie in Abschnitt 4.3 bestimmt werden können. Der reale Wert ist jedoch wie bereits diskutiert von der Partikelgröße und der Polymerschichtdicke abhängig. Beide Parameter sind sowohl für eine oberflächeninitiierte Polymerisation mit einem oberflächengebundenen Initiator als auch für eine RAFT-Polymerisation mit einem verankerten RAFT-Agens nicht bekannt und es ist davon auszugehen, dass sich zumindest die Polymerschichtdicken für beide Systeme signifikant unterscheiden. Dadurch ist es nicht möglich, einen Wert für $k_{\text{t,00}}$ für die RAFT-Polymerisation an der Oberfläche durch experimentelle Methoden zu ermitteln.

- Es ist denkbar, dass die Terminierung zwischen einem oberflächengebundenen Makroradikal und einer wachsenden Kette in Lösung von der Kettenlänge des Radikals in Lösung abhängt, da kleinere Moleküle schneller durch die Lösung und die Polymerschicht auf der Oberfläche diffundieren können als größere. Da jedoch keine exakte Beschreibung dieser Kettenlängenabhängigkeit bekannt ist, wird ein kettenlängengemittelter Wert für den entsprechenden Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{t,LO}$ mittels PREDICI®-Simulationen ermittelt.

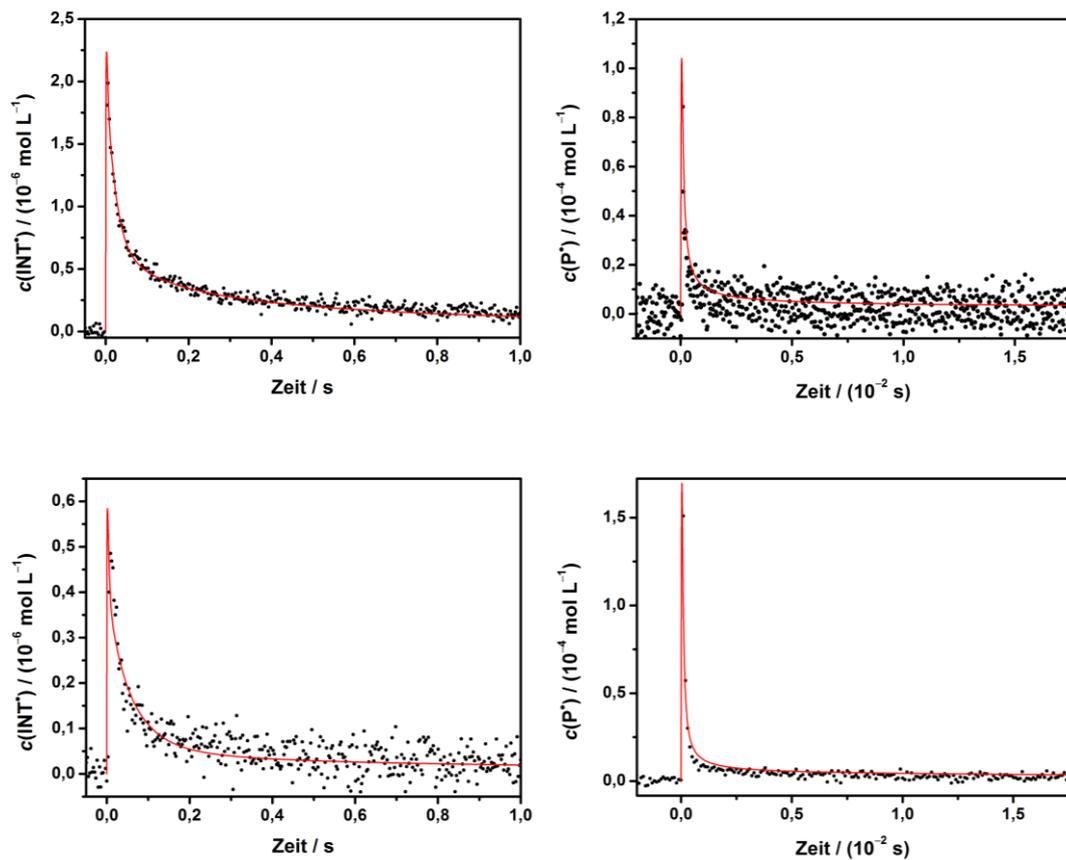


Abbildung 5-11: Vergleich der simulierten (rot) und experimentellen (•••) Konzentrations-Zeit-Verläufe für propagierende und Intermediatradikale während der BA-RAFT-Polymerisation ($1,4 \text{ mol L}^{-1}$ in Toluol) bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Silica-Poly(BA)-1 als RAFT-Agens (oben: $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, unten $2,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) und MMMP ($1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) als Photoinitiator.

Tabelle 5-1: Geschwindigkeitskoeffizienten und primäre Radikalkonzentration für zwei RAFT-Polymerisationen von BA ($1,4 \text{ mol L}^{-1}$ in Toluol) bei -40 °C mit Silica-Poly(BA)-1 als RAFT-Agens mit zwei verschiedenen RAFT-Konzentrationen und MMMP ($c_{\text{ini}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) als Photoinitiator.

$c(\text{RAFT}) / \text{mol L}^{-1}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$2,54 \cdot 10^{-4}$
$c_{\text{R}}^0 / \text{mol L}^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
$k_{\text{t},00} / \text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$8,2 \cdot 10^5$	$8,2 \cdot 10^5$
$k_{\text{t},\text{LO}} / \text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$3,3 \cdot 10^6$	$3,3 \cdot 10^6$
$k_{\text{ad},00} / \text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$4,3 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^4$
$k_{\text{ad},\text{LO}} / \text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$7,0 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^4$

Durch die genannten Voraussetzungen reduzieren sich die unbekanntenen Größen auf fünf Parameter, die mit Hilfe von PREDICI® angepasst werden sollen: $k_{\text{ad},\text{LO}}$, $k_{\text{ad},00}$, $k_{\text{t},\text{LO}}$ und $k_{\text{t},00}$ und c_{R}^0 .

Abbildung 5-11 zeigt, dass die experimentellen Daten – insbesondere die der Intermediatspezies – für beide RAFT-Konzentrationen bemerkenswert gut durch das genannte Modell simuliert werden können. Die daraus erhaltenen Parameter sind in Tabelle 5-1 dargestellt. Zunächst ist festzuhalten, dass sich die ermittelten Werte für beide untersuchten RAFT-Konzentrationen sehr ähnlich sind, sodass davon ausgegangen werden kann, dass das untersuchte RAFT-System gut durch diese Parameter beschrieben werden kann. Die Werte für die Geschwindigkeitskoeffizienten der Addition, bei der mindestens ein oberflächengebundenes Makromolekül beteiligt ist, sind, wie bereits aus den Ergebnissen der pseudostationären ESR-Experimente vermutet, signifikant kleiner als die der Addition, die zwischen zwei Molekülen in der Lösung ($k_{\text{ad},\text{LL}} = 3,16 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) stattfindet. Weiterhin ist zu erkennen, dass $k_{\text{ad},00}$ kleiner ist als $k_{\text{ad},\text{LO}}$. Dieses Resultat war zu erwarten, da die oberflächengebundenen Ketten stark in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt sind, wohingegen die Makromoleküle in Lösung flexibler sind. Ihre Diffusionsgeschwindigkeit wird jedoch bei der Bewegung durch die dichte Polymerhülle stark verringert, woraus ein signifikant kleinerer Wert für $k_{\text{ad},\text{LO}}$ als für $k_{\text{ad},\text{LL}}$ resultiert. Auch für die Terminierungsreaktion sind die gleichen Tendenzen hinsichtlich der Geschwindigkeitskoeffizienten zu erkennen. Mit zunehmender Anzahl beteiligter Silica-immobilisierter Makroradikale nimmt der Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung ab. Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.3, dass die Terminierung an Oberflächen im Gegensatz zu der in Lösung reaktionsdiffusionskontrolliert abläuft.

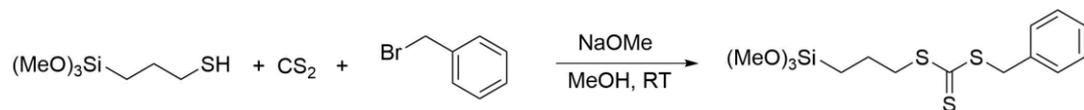
Ein quantitativer Vergleich der erhaltenen Ergebnisse aus den pseudostationären und den zeitaufgelösten ESR-Experimenten gestaltet sich schwierig, da sich der Geschwindigkeitskoeffizient der Addition für das untersuchte System aus drei verschiedenen

Werten zusammensetzt. Wie der Gesamtgeschwindigkeitskoeffizient von den einzelnen Koeffizienten abhängt, ist nicht bekannt, sodass für die zeitaufgelösten Experimente keine Gleichgewichtskonstante bestimmt werden kann. Qualitativ ist jedoch durch beide Untersuchungsmethoden bewiesen worden, dass die Additionsgeschwindigkeit eines Makroradikals an ein RAFT-Molekül während einer RAFT-Polymerisation unter Beteiligung oberflächengebundener Makromoleküle signifikant kleiner ist als die in homogenem Medium.

5.3 Z-Gruppen-Ansatz

5.3.1 Das oberflächengebundene RAFT-Agens

In diesem Kapitel werden kinetische Untersuchungen einer RAFT-Polymerisation über den Z-Gruppen-Ansatz vorgestellt. Dafür wurde das RAFT-Agens Benzyl(3-(trimethoxysilyl)propyl)trithiocarbonat (BT³PT) verwendet, das nach einer literaturbekannten Methode in einer Eintopf-Reaktion synthetisiert wurde (siehe Schema 5-4).³⁷



Schema 5-4: Synthese von BT³PT.

Die Immobilisierung des RAFT-Agens erfolgte mit Hilfe der gleichen Methode wie die von DMPTS und PTPT. Das RAFT-Agens ähnelt wiederum BPT und PTPT mit dem einzigen Unterschied, dass in diesem Fall die Z-Gruppe über eine Silangruppe zur Verankerung auf der Oberfläche verfügt. Aus diesem Grund ist eine gute Vergleichbarkeit der kinetischen Koeffizienten sowohl mit Literaturwerten für die homogene RAFT-Polymerisation mit BPT als auch mit den in Kapitel 5.2 gezeigten Ergebnissen für immobilisiertes PTPT gegeben.

5.3.2 ESR-Experimente mit BT³PT-funktionalisierten Silica-Partikeln

Die quasistationären ESR-Experimente wurden wie zuvor mit BA als Monomer in Toluol und MMMP als Photoinitiator durchgeführt. Als Übertragungsagens wurden BT³PT-funktionalisierte Silica-Partikel eingesetzt. Wie bei der Verwendung von PTPT-funktionalisierten Silica-Partikeln trat bei der Messung der ESR-Spektren ein stabiles Radikal auf, sodass die Spektren nach der in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Methode korrigiert wurden. Abbildung 5-12 zeigt ein Beispiel für ein dadurch erhaltenes korri-

giertes ESR-Spektrum (schwarz) und die entsprechende Anpassung durch die simulierten Spektren von P' und INT' (rot). Durch die lineare Regression einer Auftragung von $c(\text{INT}')/c(\text{P}')$ gegen die RAFT-Konzentration wurde für dieses System eine Gleichgewichtskonstante von $K_{\text{eq}} = (35 \pm 1) \text{ mol L}^{-1}$ erhalten. Sie ist somit um eine Größenordnung kleiner als der entsprechende Wert für den R-Gruppen-Ansatz mit PTPT-funktionalisierten Partikeln. Da sich alle RAFT-Gruppen über den gesamten Zeitraum der RAFT-Polymerisation in unmittelbarer Nähe zur Silica-Oberfläche befinden, sind diese schwer für die wachsenden Ketten, die sich ausschließlich in Lösung befinden, erreichbar. Der zur Addition an das RAFT-Agens nötige Teilschritt der Diffusion wachsender Ketten zur Silica-Oberfläche wird mit zunehmender Anzahl oberflächengebundener Makromoleküle schwieriger, da die RAFT-Gruppen durch die Polymerhülle eine stärkere Abschirmung erfahren. Der daraus resultierende kleinere Wert für k_{ad} führt somit zu einer ebenfalls kleineren Gleichgewichtskonstanten.

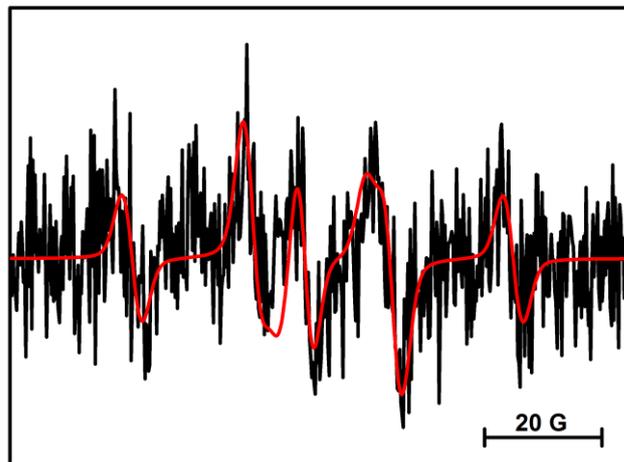


Abbildung 5-12: Korrigiertes ESR-Spektrum einer RAFT-Polymerisation bei -40 °C in einem System bestehend aus BA ($c(\text{BA}) = 1,4 \text{ mol L}^{-1}$), Toluol, MMMP ($c(\text{MMMP}) = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) und BT^3PT -funktionalisierten Silica-Partikeln als RAFT-Agens ($c(\text{RAFT}) = 8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) (schwarz) und aus der Addition der angepassten, simulierten Spektren des BA-Radikals und des INT-Radikals erhaltenes Spektrum (rot).

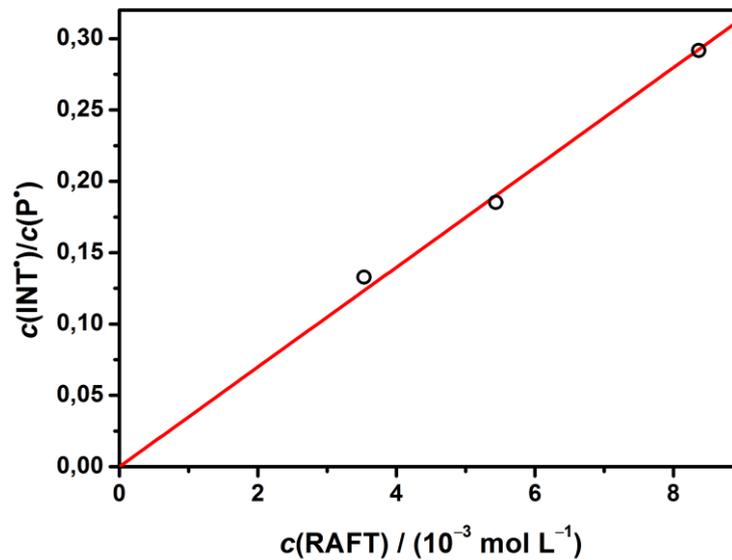
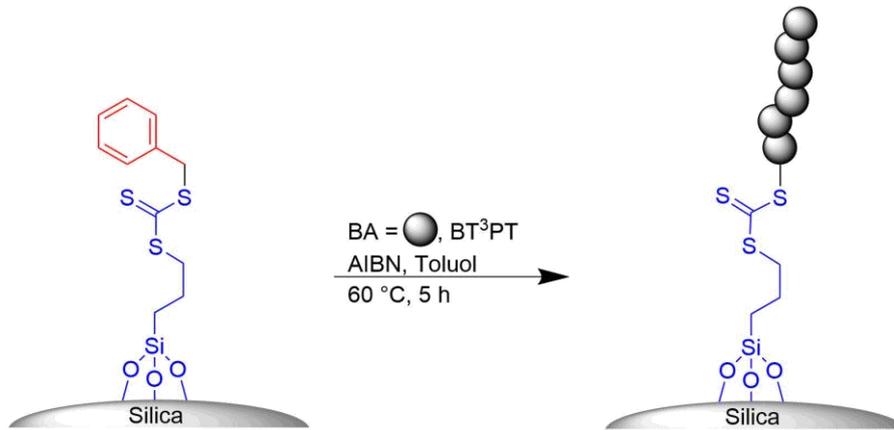


Abbildung 5-13: $c(\text{INT}')/c(\text{P}')$ -Verhältnis in Abhängigkeit von der RAFT-Konzentration während der BA-Polymerisation ($c(\text{BA}) = 1,4 \text{ mol L}^{-1}$ in Toluol) bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ mit MMMP als Photoinitiator und BT^3PT -funktionalisierten Silica-Partikeln als Übertragungsgagens.

Es ist zu erwarten, dass die Additions­geschwindigkeit an ein RAFT-Agens ebenfalls durch die Schicht­dicke der Polymer­hülle beeinflusst wird, da die Zeit, die eine wachsende Kette für die Diffusion zur RAFT-Gruppe an der Oberfläche benötigt, mit zunehmender Dicke steigt.

Aus diesem Grund sollte weiterhin die Kinetik der RAFT-Polymerisation unter Verwendung von RAFT-Agenzien, die über ihre Z-Gruppe auf der Oberfläche fixiert sind und eine makromolekulare R-Gruppe besitzen, untersucht werden. Um ein solches RAFT-Agens zu erhalten, wurden die BT^3PT -funktionalisierten Silica-Partikel als Übertragungsgagens in einer RAFT-Polymerisation von BA eingesetzt (siehe Schema 5-5). Dadurch bleibt die Z-Gruppe unverändert und als R-Gruppe entsteht ein Poly(BA)-Makromolekül.



Schema 5-5: Polymerisation von BA an BT³PT-funktionalisierten Silica-Partikeln bei 60 °C.

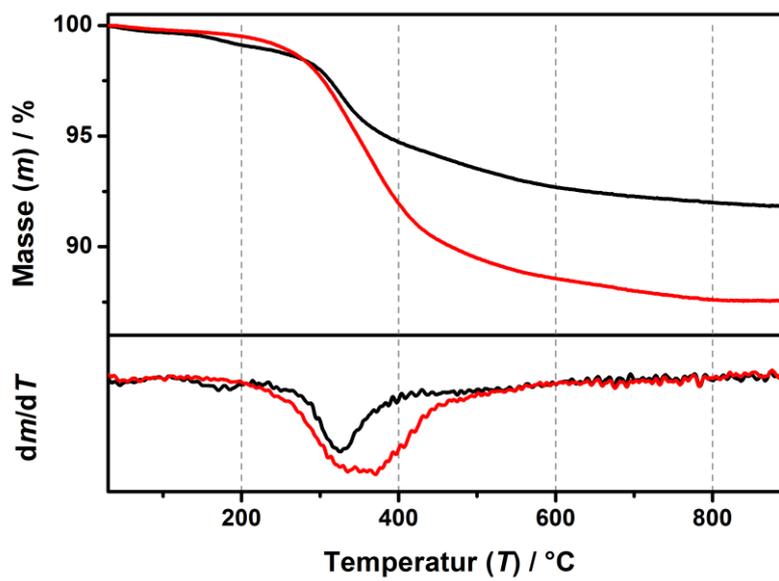


Abbildung 5-14: Thermogravimetrische Analyse (oben) und entsprechende erste Ableitung (unten) von BT³PT-funktionalisierten Silica-Partikeln (schwarz) und Silica-Poly(BA)-2 (rot).

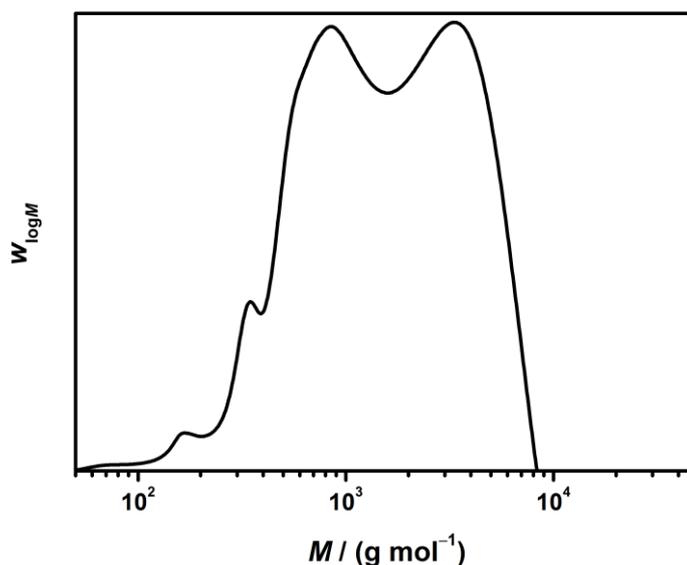


Abbildung 5-15: Molmassenverteilung, die bei der Polymerisation von BA ($c(\text{BA}) = 1,4 \text{ mol L}^{-1}$) in Toluol mit Silica-BT³PT und BT³PT als RAFT-Agenzien sowie AIBN als Initiator für Polymer an der Oberfläche mittels UV-Detektion bei einer Wellenlänge von 310 nm erhalten wurde.

Mittels TGA wurde kontrolliert, ob die Funktionalisierung der Silica-Partikel erfolgreich war. Es wurde durch mehrmaliges Waschen der Partikel vor der TGA-Analyse sichergestellt, dass ausschließlich oberflächengebundenes organisches Material untersucht wurde. Abbildung 5-14 zeigt, dass die Massenabnahme der BT³PT-funktionalisierten Silica-Partikel kleiner war, als die des nach der RAFT-Polymerisation erhaltenen Silica-Poly(BA)-Hybridmaterials (Silica-Poly(BA)-2), sodass davon ausgegangen werden kann, dass oberflächengebundene Polymerketten vorliegen. Die Massenabnahme der BA-funktionalisierten Partikel verläuft über zwei ineinander übergehende Stufen. Vorherige Untersuchungen zeigten, dass über den Z-Gruppen-Ansatz keine großen Beladungsdichten von Oberflächen mit Polymer erreicht werden können.³⁹ Aufgrund dessen und des Vergleichs der ersten Ableitungen der TG-Analysen von Silica-BT³PT und Silica-Poly(BA)-2 wird vermutet, dass die erste Stufe der TGA von Silica-Poly(BA)-2 aus der Zersetzung oberflächengebundener RAFT-Agenzien ohne makromolekulare R-Gruppe resultiert. Die zweite Stufe würde dementsprechend der Zersetzung von oberflächenverankertem Poly(BA) zugeordnet werden können. Auch die GPC-Analyse des oberflächengebundenen Polymers mittels UV-Detektion zeigt, dass an einen großen Teil der RAFT-Agenzien nur Oligomere mit ca. fünf Monomereinheiten gebunden sind. Andere RAFT-Moleküle besitzen wiederum eine Kettenlänge von ca. 20 bis 30. (siehe

Abbildung 5-15), sodass das Ziel erreicht worden ist, Makromoleküle als R-Gruppen der oberflächengebundenen RAFT-Agenzien einzuführen.

Die erhaltenen Partikel wurden analog zu den vorherigen quasistationären ESR-Experimenten zur Untersuchung der Kinetik der RAFT-Polymerisation an der Oberfläche eingesetzt. Die Auswertung der erhaltenen ESR-Spektren erfolgte entsprechend der in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Methode. Dadurch resultiert der in Abbildung 5-16 gezeigte lineare Zusammenhang zwischen dem $c(\text{INT}^{\cdot})/c(\text{P}^{\cdot})$ -Verhältnis und der eingesetzten RAFT-Konzentration. Die daraus ermittelte Gleichgewichtskonstante beträgt $K_{\text{eq}} = (12 \pm 2) \text{ L mol}^{-1}$. Dieser Wert ist tatsächlich noch etwas kleiner als der Wert bei der Verwendung von BT^3PT -funktionalisierten Silica-Partikeln unter ansonsten gleichen Bedingungen. Dieses Resultat spricht dafür, dass die längeren Makromoleküle an der Oberfläche die oberflächennahen Trithiocarbonatgruppen abschirmen und die Diffusion wachsender Ketten von der Lösung zur Oberfläche nur eingeschränkt zulassen. Dadurch ist der Additionsgeschwindigkeitskoeffizient im Vergleich zu dem unter Verwendung von BT^3PT -funktionalisierten Silica-Partikeln zusätzlich verringert. Dieses Resultat ist im Einklang mit durch Simulationen erhaltenen Ergebnissen für Z-RAFT-Sternpolymerisationen.²¹²⁻²¹⁵ Dabei nimmt die Abschirmung der RAFT-Gruppe ebenfalls mit zunehmender Kettenlänge der Arme zu.

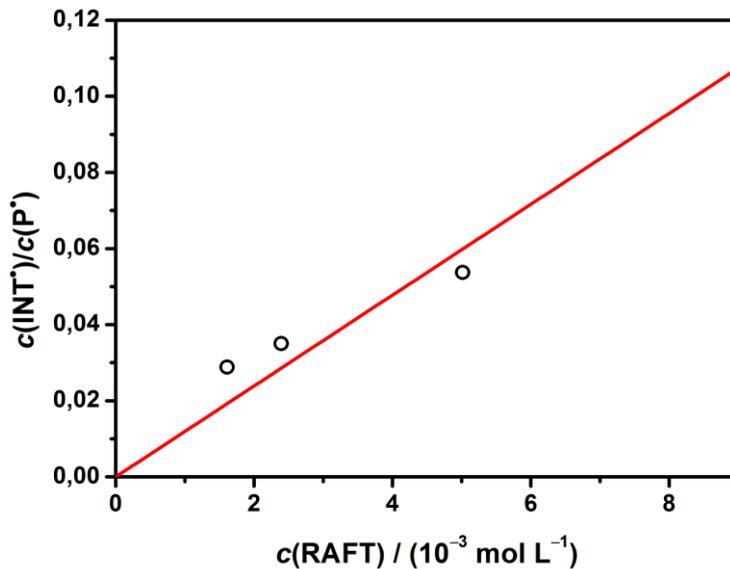


Abbildung 5-16: $c(\text{INT}^{\cdot})/c(\text{P}^{\cdot})$ -Verhältnis in Abhängigkeit von der RAFT-Konzentration während der BA-Polymerisation ($c(\text{BA}) = 1,4 \text{ mol L}^{-1}$ in Toluol) bei $-40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mit MMMP als Photoinitiator und Silica-Poly(BA)-2 als Übertragungsagens.

Ein direkter Vergleich der hier erhaltenen Gleichgewichtskonstante mit dem für den R-Gruppen-Ansatz ermittelten Wert unter Verwendung von Silica-Poly(BA)-1 ist schwierig, da beim R-Gruppen-Ansatz drei verschiedene Hauptgleichgewichte vorliegen, für die durch quasistationäre ESR-Experimente eine gemittelte Gleichgewichtskonstante erhalten wurde. Da beim Z-Gruppen-Ansatz ausschließlich die Addition eines wachsenden Radikals an die oberflächengebundene RAFT-Gruppe stattfindet, sollte der Vergleich mit dem R-Gruppen-Ansatz auch mit dem Hauptgleichgewicht zwischen einem oberflächengebundenen Makromolekül und einer Polymerkette in Lösung erfolgen. Eine entsprechende Gleichgewichtskonstante $K_{\text{eq},\text{LO}}$ kann über das Verhältnis von $k_{\text{ad},\text{LO}}$, die durch zeitaufgelöste ESR-Experimente in Kombination mit PREDICI®-Simulationen ermittelt wurde, zu k_{β} zu $K_{\text{eq},\text{LO}} = 450 \text{ L mol}^{-1}$ abgeschätzt werden. Der Wert ist um ca. eine Größenordnung größer als der für den Z-Gruppen-Ansatz ermittelte Wert. Es ist somit von entscheidender Bedeutung für die Kinetik des RAFT-Gleichgewichts, ob sich das RAFT-Agens in unmittelbarer Nähe zum Partikel oder am äußeren Kettenende eines oberflächengebundenen Makromoleküls befindet. Dieses Ergebnis geht einher mit vorherigen Resultaten von Simulationen der Z- und R-RAFT-Sternpolymerisation.²¹² Dabei wurde eine geringere Abschirmung für reaktive Zentren, die sich am äußeren Kettenende befinden, als für die, die in unmittelbarer Nähe zum Kern des Sterns vorliegen, gefunden.

5.4 Fazit

Dem Wissen des Autors nach wurden in diesem Kapitel die ersten experimentellen Untersuchungen hinsichtlich individueller Geschwindigkeitskoeffizienten für die RAFT-Gleichgewichte von RAFT-Polymerisationen an Oberflächen vorgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl quasistationäre als auch zeitaufgelöste ESR-Experimente in Kombination mit PREDICI®-Simulationen zur Ermittlung kinetischer Koeffizienten von RAFT-Polymerisationen an Oberflächen verwendet werden können. In Tabelle 5-2 sind die Ergebnisse der pseudostationären ESR-Messungen für die verschiedenen Polymerisationsansätze zusammengefasst.

Beim Vergleich der Werte miteinander kann festgestellt werden, dass für den Z-Gruppen-Ansatz signifikant kleinere Werte für K_{eq} erhalten werden als für den R-Gruppen-Ansatz unter ähnlichen Bedingungen. Es muss dabei berücksichtigt werden, dass K_{eq} für den R-Gruppen-Ansatz einen kombinierten Wert aus drei verschiedenen Gleichgewichten darstellt. Nichtsdestotrotz konnte durch den Vergleich von $K_{\text{eq},\text{LO}}$ aus SP-PLP-ESR-RAFT-Experimenten bei Verwendung von Silica-Poly(BA)-1 als Übertragungsagens mit K_{eq} beim Z-Gruppen-Ansatz gezeigt werden, dass sich die beiden Werte um eine Größenordnung unterscheiden. Dieser Unterschied resultiert aus verschiedenen Additionsgeschwindigkeitskoeffizienten. Bei RAFT-Polymerisationen an der Oberfläche läuft die Additionsreaktion diffusionskontrolliert ab. Dabei ist entscheidend, wie stark

das reaktive Zentrum des an der Oberfläche befindlichen Reaktionspartners abgeschirmt ist. Die Abschirmung ist größer, wenn sich das reaktive Zentrum wie beim Z-Gruppen-Ansatz in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche befindet, als wenn es sich am äußeren Kettenende eines oberflächengebundenen Makromoleküls wie beim R-Gruppen-Ansatz befindet. Die Abschirmung der Trithiocarbonatgruppe beim Z-Gruppen-Ansatz kann durch die Funktionalisierung mit Makromolekülen noch verstärkt werden. Andernfalls müsste K_{eq} bei Verwendung von BT³PT-funktionalisierten Silica-Partikeln aufgrund des Zusammenspiels der Koeffizienten für Vor- und Hauptgleichgewicht kleiner sein als $K_{eq}(\text{Silica-Poly(BA)-2})$.

Tabelle 5-2: Vergleich der durch pseudostationäre ESR-Experimente erhaltenen Gleichgewichtskonstanten für BA-Polymerisationen unter Verwendung verschiedener oberflächengebundener RAFT-Agenzien.

	Lösungsmittel	$K_{eq} / \text{L mol}^{-1}$
PTPT-funktionalisierte Silica-Partikel	Toluol	470 ± 40
Silica-Poly(BA)-1	Toluol	1290 ± 50
Silica-Poly(BA)-1	Hexan	420 ± 20
BT ³ PT-funktionalisierte Silica-Partikel	Toluol	35 ± 1
Silica-Poly(BA)-2	Toluol	12 ± 2

Aus den Ergebnissen von Abschnitt 5.2 geht jedoch auch hervor, dass die gemittelte Additions geschwindigkeit beim R-Gruppen-Ansatz im Vergleich zu einer entsprechenden RAFT-Polymerisation in homogenem Medium signifikant herabgesetzt ist. Dabei konnte mittels zeitaufgelöster ESR-Spektroskopie in Kombination mit PREDICI[®]-Simulationen gezeigt werden, dass der Wert von k_{ad} mit zunehmender Anzahl beteiligter oberflächengebundener Makromoleküle abnimmt ($k_{ad,LL} > k_{ad,LO} > k_{ad,OO}$). Dieses Ergebnis geht mit vorherigen Untersuchungen der Kinetik der Terminierung oberflächengebundener Makroradikale einher. Aufgrund ihrer Fixierung an der Oberfläche ist die Translations- und Segmentdiffusion der verankerten Makromoleküle stark eingeschränkt. Zusätzlich werden ihre reaktiven Zentren durch die sie umgebende Polymerhülle abgeschirmt, sodass sie auch für makromolekulare Reaktionspartner in Lösung schlecht erreichbar sind. Daraus resultiert der im Vergleich zu $k_{ad,LL}$ ebenfalls kleinere Wert für $k_{ad,LO}$.

Eine weitere Absenkung von k_{ad} erfolgt, wenn ein schlechtes Lösungsmittel für Poly(BA) (z. B. Hexan) während der Polymerisation verwendet wird. In diesem Fall kollabieren die oberflächengebundenen Makromoleküle, sodass die sich in der Polymerhülle befindenden reaktiven Zentren eine noch stärkere Abschirmung erfahren als in

einem besseren Lösungsmittel. Dadurch wird zusätzlich auch die Beweglichkeit der immobilisierten Polymerketten eingeschränkt.

6 Schlussbemerkungen und Ausblick

In dieser Arbeit wurden erfolgreich umfangreiche kinetische Untersuchungen der oberflächeninitiierten radikalischen Polymerisationen von Silica-Nanopartikeln durchgeführt. Diese umfassen die Analyse der Propagations- und Terminierungskinetik der konventionellen radikalischen Polymerisation sowie die der kinetischen Koeffizienten der RAFT-Polymerisation an Oberflächen. Dass die Bestimmung der genannten kinetischen Parameter überhaupt möglich war, ist grundlegend auf den Einsatz hochmoderner Techniken wie SP-PLP-ESR(-RAFT) und PLP-SEC in Kombination mit PREDICI®-Simulationen sowie die gezielte Anpassung der verwendeten Polymerisationssysteme zurückzuführen.

Die Entwicklung des neuen oberflächengebundenen Photoinitiators DMPTS brachte viele Vorteile mit sich. Aufgrund seiner höheren Quantenausbeute im Vergleich zu der von zuvor verwendeten verankerten Azoinitiatoren wurden nur kleine Konzentrationen der funktionalisierten Silica-Partikel benötigt. Dies ist entscheidend für die korrekte Temperatureinstellung in der untersuchten Probe, da eine ausreichende Abführung der Reaktionswärme, die während der radikalischen Polymerisation entsteht, bei Verwendung hoher Partikel-Konzentrationen aufgrund eingeschränkter Konvektion vermutlich nicht gewährleistet ist. Ein weiterer Vorteil von DMPTS ist, dass der Zerfall in den analysierten Temperaturbereichen ausschließlich photochemisch erfolgt, sodass die Temperaturabhängigkeit der kinetischen Parameter zugänglich war. Obwohl DMPTS nur über eine Seite kovalent auf die Silica-Partikel gebunden wurde und somit nach dem Initiatorzerfall ein Radikalfragment in Lösung vorlag, ermöglichte sein besonderes Initiierungsverhalten – nämlich, dass die Polymerisation hauptsächlich durch das oberflächengebundene Radikalfragment gestartet wird –, das kinetische Verhalten oberflächengebundener Makroradikale während der oberflächeninitiierten konventionellen radikalischen Polymerisation detailliert zu untersuchen.

Die Terminierungskinetik oberflächengebundener Makroradikale wurde erstmals mit Hilfe der SP-PLP-ESR-Methode analysiert. Sie erlaubt die quantitative Bestimmung von k_t , wohingegen zuvor nur qualitative Aussagen über die Terminierungskinetik während der radikalischen *grafting-from*-Polymerisation möglich waren.¹⁴ Die erhaltenen k_t -Werte, die ausschließlich der Terminierung oberflächengebundener Makroradikale zugeordnet werden konnte, waren signifikant kleiner als die, die in früheren Untersu-

chungen⁸² für entsprechende homogene Polymerisationssysteme erhalten wurden. Außerdem zeigten sie keine Kettenlängenabhängigkeit. Zusammen mit der Tatsache, dass temperaturabhängige Experimente eine Aktivierungsenergie ergaben, die in Übereinstimmung mit der Aktivierungsenergie von k_p ist,¹⁸³ lassen diese Resultate auf eine reaktionsdiffusionskontrollierte Terminierungsreaktion zwischen zwei verankerten Makroradikalen schließen.

Im Gegensatz dazu ergab die Untersuchung der Propagationskinetik an der Oberfläche mittels der PLP-SEC-Methode k_p -Werte, die gut mit Literaturwerten für die entsprechende homogene Polymerisation^{49,161} übereinstimmen. Dieses Resultat bestätigt frühere Erkenntnisse von Prucker und Rühle,¹⁴ dass die Oberflächenverankerung der Makroradikale keinen signifikanten Einfluss auf die Propagationskinetik hat.

Wie bei der Terminierungsreaktion der oberflächeninitiierten konventionellen radikalischen Polymerisation konnten ebenfalls Einflüsse der Oberflächenverankerung des RAFT-Agens auf die Kinetik der RAFT-Polymerisation an Oberflächen beobachtet werden. Mittels stationärer ESR-Spektroskopie und SP-PLP-ESR-RAFT in Kombination mit PREDICI®-Simulationen wurden im Vergleich zu den Werten einer entsprechenden homogenen Polymerisation signifikant kleinere Werte für K_{eq} bzw. k_{ad} gefunden, wenn oberflächengebundene Makromoleküle an der Additionsreaktion einer wachsenden Kette an ein RAFT-Agens beteiligt waren.

Die zuvor erwähnten Ergebnisse für die Terminierungskinetik der konventionellen radikalischen Polymerisation und die Kinetik der Additionsreaktion eines Makroradikals an ein Übertragungsagens während der RAFT-Polymerisation an der Oberfläche deuten darauf hin, dass die Absenkung der Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionspartner aufgrund der Oberflächenverankerung die Kinetik oberflächeninitiiertem radikalischer Polymerisationen entscheidend beeinflusst. Die resultierende Diffusionsgeschwindigkeit hängt dabei von verschiedenen Faktoren ab, die im Folgenden anhand der gefundenen Ergebnisse näher erläutert werden sollen.

Während der RAFT-Polymerisation über den R-Gruppen-Ansatz konnten mittels der SP-PLP-ESR-RAFT-Methode deutliche Unterschiede zwischen den Werten für $k_{ad,LL}$, $k_{ad,LO}$ und $k_{ad,OO}$ ermittelt werden. Dabei nahm der Geschwindigkeitskoeffizient der Addition mit zunehmender Anzahl beteiligter Makromoleküle ab. Dies ist zunächst ein eindeutiger Hinweis darauf, dass diese Reaktion diffusionskontrolliert abläuft, sobald mindestens ein Makromolekül an der Reaktion teilnimmt. Aufgrund der Fixierung auf den Silica-Nanopartikeln wird die Translationsdiffusion der betroffenen Makromoleküle unterdrückt. Auch die Segmentdiffusion ist beschränkt, da sich nur ein Kettenende bewegen kann. Die gezeigten Untersuchungen der Terminierung oberflächenverankerter Makroradikale suggerieren, dass Reaktionen, bei denen zwei oberflächengebundene Makromoleküle beteiligt sind, dadurch reaktionsdiffusionskontrolliert ablaufen. Es ist denkbar, dass das gleiche auch auf die Addition eines verankerten Makroradikals an eine immobilisierte RAFT-Gruppe zutrifft.

Der etwas höhere Wert für $k_{ad,LO}$ im Vergleich zu $k_{ad,00}$ ist auf das höhere Maß an Beweglichkeit und daraus resultierender größerer Diffusionsgeschwindigkeit des beteiligten Makromoleküls in Lösung zurückzuführen. Nichtsdestotrotz wird die entsprechende Diffusionsgeschwindigkeit kleiner, wenn sich dieses „freie“ Makromolekül in der Polymerschicht auf den Silica-Partikeln befindet, in der die Viskosität lokal erhöht ist. Je tiefer das Makromolekül in die Polymerschicht bis zum Erreichen eines Reaktionspartners eindringen muss, desto unwahrscheinlicher wird es, dass eine Reaktion stattfindet. Dieser Effekt geht mit der Abschirmung des aktiven Zentrums eines oberflächenverankerten Makromoleküls durch die umgebende Polymerschicht einher. In dieser Arbeit konnten zunächst durch den Vergleich des R- und des Z-Gruppen-Ansatzes Hinweise für das beschriebene Phänomen gefunden werden. Befand sich die RAFT-Gruppe am äußeren Kettenende des oberflächenverankerten Makromoleküls (R-Gruppen-Ansatz), wurden um zwei Größenordnungen höhere Werte für K_{eq} erhalten als wenn sie über den gesamten Zeitraum der Polymerisation in unmittelbarer Nähe zur Partikeloberfläche über ihre Z-Gruppe fixiert (Z-Gruppen-Ansatz) vorlag. Selbstverständlich ist ein Grund dafür, dass beim R-Gruppen-Ansatz das RAFT-Agens nicht über den gesamten Zeitraum auf der Oberfläche fixiert ist und die Reaktionen des RAFT-Gleichgewichtes somit auch zwischen Makromolekülen in Lösung stattfinden. Nichtsdestotrotz konnte ein Vergleich von K_{eq} des Z-Gruppen-Ansatzes mit $K_{eq,LO} = k_{ad,LO}/k_{\beta}$ des R-Gruppen-Ansatzes – in beiden Fällen wird die Additionsreaktion eines Makromoleküls in Lösung an ein aktives Zentrum an der Oberfläche untersucht – zeigen, dass eine zunehmende Abschirmung des aktiven Zentrums zur Abnahme der ermittelten Gleichgewichtskonstante führt. Eine größere Abschirmung der RAFT-Gruppe beim Z-Gruppen-Ansatz konnte weiterhin durch die Vergrößerung der umgebenden Polymerschicht durch Verwendung einer makromolekularen anstatt einer niedermolekularen R-Gruppe beobachtet werden.

Die Abschirmung eines aktiven Zentrums an der Oberfläche hängt vermutlich auch stark von der Konformation der oberflächengebundenen Makroradikale ab. Besonders im Fall, dass sich das aktive Zentrum am äußeren Ende der verankerten Polymerkette befindet, ist der Effekt leicht begreiflich. Liegen die Makromoleküle als ausgestreckte Bürsten auf der Oberfläche vor, so ragen die aktiven Zentren in die sie umgebende Polymerisationslösung und sind leicht zugänglich für Reaktionspartner in Lösung. Im Gegensatz dazu erfährt das Reaktionszentrum eine größere Abschirmung, wenn die immobilisierten Polymerketten in geknäuelter Form auftreten. Einen entscheidenden Einfluss auf die Konformation hat die Beladungsdichte der wachsenden Makromoleküle, die je nach verwendeter Polymerisationsart durch die Beladung mit dem Initiator bzw. dem Übertragungsagens angepasst werden kann. In dieser Arbeit wurden relativ hohe Beladungsdichten verwendet, da die Silica-Partikel-Konzentrationen dadurch klein gehalten werden konnten und gleichzeitig eine hohe Konzentration der aktiven, oberflächenverankerten Spezies vorlag. Es wird also erwartet, dass die gewonnenen Erkenntnisse vor allem für ausgestreckte Bürsten gelten. Es ist deshalb erstrebenswert, weitere

Experimente mit niedrigeren Beladungsdichten durchzuführen, um das kinetische Verhalten auch für geknäuelte, oberflächenverankerte Polymerketten untersuchen zu können. Die Konformation kann weiterhin durch das verwendete Lösungsmittel beeinflusst werden. In einem für das Polymer schlechte Lösungsmittel kollabieren die Polymerketten, während sie in einem für sie guten Lösungsmittel eher ausgestreckt vorliegen. Erste Untersuchungen dazu wurden bereits in dieser Arbeit durchgeführt, indem beim R-Gruppen-Ansatz der RAFT-Polymerisation von BA das Lösungsmittel (LM) Toluol (gutes LM) gegen Hexan (schlechtes LM) ausgetauscht wurde. Die dabei erhaltene Gleichgewichtskonstante war im Fall des schlechten LM signifikant kleiner, was die Vermutung der größeren Abschirmung des reaktiven Zentrums durch immobilisierte Polymerketten in geknäuelter Form bestätigt. Es müssten jedoch weitere Untersuchungen mit verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt werden, um dieses Ergebnis verifizieren zu können.

Abschließend soll darauf eingegangen werden, inwiefern die erhaltenen Resultate auf andere Systeme anwendbar sind. Zunächst ist dazu anzumerken, dass die gezeigten quantitativen Ergebnisse bemerkenswert gut im Einklang mit den Beobachtungen früherer Untersuchungen der konventionellen radikalischen und der RAFT-Polymerisation an Oberflächen sind. Wie bereits mehrfach erwähnt, wurden im Jahr 1998 von Prucker und Rühle Hinweise dafür gefunden, dass die Terminierungsreaktion langsamer abläuft, wenn oberflächengebundene Makroradikale beteiligt sind,¹⁴ was in dieser Arbeit erstmals durch quantitative Werte für k_t bestätigt werden konnte. Weiterhin konnte wie eingangs beschrieben in mehreren vorherigen Untersuchungen eine schlechtere Kontrolle der RAFT-Polymerisation bei Verwendung oberflächenverankerter RAFT-Agenzien verzeichnet werden.^{12,13,35,36} Auch dafür konnten in dieser Arbeit durch die erstmalige Anwendung ESR-spektroskopischer Methoden zur Untersuchung von RAFT-Polymerisationen unter Einsatz oberflächenverankerter Übertragungsagenzien quantitative Beweise durch kleinere erhaltene Werte für k_{ad} und K_{eq} gefunden werden. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die ermittelten kinetischen Koeffizienten quantitativ nur für die hier verwendeten Polymerisationssysteme gelten. Wie bereits in Abschnitt 4.3 angedeutet wurde, unterscheiden sich die mikroskopischen und makroskopischen Konzentrationen der oberflächengebundenen aktiven Spezies signifikant. Die verankerten Reaktionspartner befinden sich ausschließlich in der Polymerhülle, die die Partikel umgibt, sodass ihre Konzentration in Partikelnähe hoch ist wohingegen diese außerhalb der Polymerhülle gegen null geht. Da die Untersuchung der Kinetik auf Geschwindigkeitsgesetzen beruht, bei denen neben den Geschwindigkeitskoeffizienten auch die Konzentrationen der Reaktionspartner eine Rolle spielen, wäre zur Bestimmung der tatsächlichen Koeffizienten oberflächeninitiiert Polymerisationen das Wissen über die mikroskopische Konzentration nötig. Diese Konzentration hängt von verschiedenen Parametern wie der Polymerschichtdicke, der Partikelgröße und der Anzahl der Partikel in einem gegebenen Volumen ab, sodass weitere

Einblicke in die Kinetik oberflächeninitiiertter Polymerisationen durch systematische Messungen unter Veränderung dieser Faktoren gewonnen werden können.

Diese Arbeit zeigt, dass kinetische Koeffizienten von Polymerisationen an Oberflächen zuverlässig durch Methoden wie SP-PLP-ESR(-RAFT) und PLP-SEC zugänglich sind. Weitere Untersuchungen von verschiedensten Polymerisationssystemen können mit ihrer Hilfe zu einem umfassenden kinetischen Verständnis von radikalischen Polymerisationen an Oberflächen führen, sodass schließlich Rückschlüsse auf Zusammenhänge zwischen Kinetik und makromolekularer Architektur der oberflächengebundenen Polymere möglich sind, die entscheidend für die gezielte Synthese von Hybridmaterialien bestehend aus Nanopartikeln und verankertem Polymer sind.

7 Experimenteller Teil

7.1 Verwendete Chemikalien und Materialien

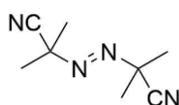
Sofern nicht anders angegeben, waren alle Chemikalien kommerziell erhältlich (SIGMA-ALDRICH, FLUKA, ACROS, MERCK, ABCR, ROTH) und wurden ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

7.1.1 Monomere

n-Dodecylmethacrylat (DMA, FLUKA, > 95 %, stabilisiert mit Hydrochinonmonomethylether (MEHQ)), Methylmethacrylat (MMA, ALDRICH, 99 %, stabilisiert mit MEHQ), *n*-Butylmethacrylat (*n*-BMA, FLUKA, > 99,5 %, stabilisiert mit MEHQ) und *n*-Butylacrylat (BA, FLUKA, 99,5 %, stabilisiert mit MEHQ) wurden durch säulenchromatographische Aufreinigung über *inhibitor remover* (ALDRICH) von Inhibitor befreit.

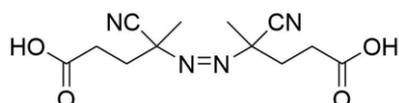
7.1.2 Initiatoren

Azobis(isobutyronitril) (AIBN)



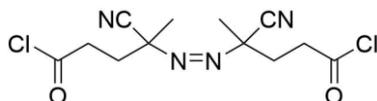
AIBN ($M = 164,21 \text{ g mol}^{-1}$, AKZO NOBEL, 98 %) wurde vor der Verwendung aus Diethylether umkristallisiert.

4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) (ABCA)



4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) ($M = 280,28 \text{ g mol}^{-1}$, FLUKA, $\geq 99 \%$) wurde vor der Verwendung bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck getrocknet.

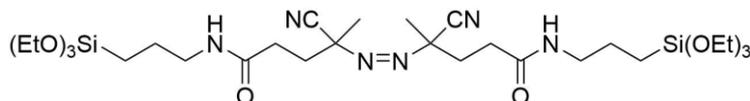
4,4'-Azobis(4-cyanopentanoylchlorid) (ABCC)



ABCC wurde gemäß einer Vorschrift von Boven *et al.*¹³⁰ synthetisiert.

Unter Argonatmosphäre wurde zu einer Lösung von ABCA (3,00 g, 10,7 mmol, 1,0 Äq.) in Toluol (30 mL) bei 0 °C Phosphorpentachlorid (6,00 g, 28,8 mmol, 2,7 Äq.) gegeben. Danach wurde 10 min bei 0 °C und dann 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in gekühltes Hexan (200 mL) gegeben. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt konnte als weißer Feststoff (762 mg, 2,40 mmol, 22 %) isoliert werden.

4,4'-Azobis(4-cyano-N-(3-(triethoxysilyl)-propyl)-valerianamid) (ACTA)



ACTA wurde gemäß einer Synthesevorschrift von Hübner¹⁶⁶ dargestellt.

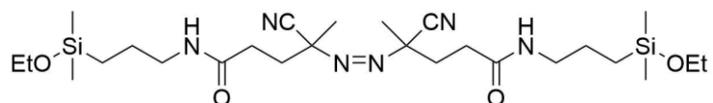
ABCC (762 mg, 2,40 mmol, 1,0 Äq.) wurde in Dichlormethan (20 mL) suspendiert. 3-Aminopropyltriethoxysilan (2,09 g, 2,2 mL, 6,62 mmol, 2,8 Äq.) wurde bei 0 °C dazugegeben. Anschließend wurde 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser (3 × 20 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt konnte als weißer Feststoff (1,37 g, 1,99 mmol, 83 %) isoliert werden.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0,59–0,67 (m, 4 H, 2 × CH₂-CH₂-CH₂-Si), 1,22 (t, J = 7,0 Hz, 18 H, 6 × CH₃-CH₂-O-Si), 1,55–1,76 (m, 10 H, 2 × CH₂-CH₂-CH₂-Si, 2 × CN-C-CH₃), 2,10–2,55 (m, 8 H, 2 × CH₂-CH₂-C=O, 2 × CH₂-CH₂-C=O), 3,15–3,34 (m, 4 H, 2 × CH₂-CH₂-CH₂-Si), 3,82 (q, J = 7,0 Hz, 12 H, 6 × CH₃-CH₂-O-Si).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8,0 (CH₂-CH₂-CH₂-Si), 18,5 (CH₃-CH₂-O-Si), 22,9 (CH₂-CH₂-CH₂-Si), 24,0 (CN-C-CH₃), 31,2 (CH₂-CH₂-C=O), 34,1 (CH₂-CH₂-C=O), 42,2 (C-CN), 58,7 (CH₃-CH₂-O-Si), 72,0 (CH₂-CH₂-CH₂-Si), 118,1 (CN), 170,3 (CONH).

MS (ESI): m/z = 709,4 [M + Na]⁺, 687,5 [M + H]⁺.

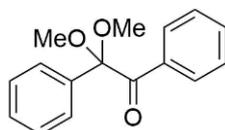
4,4'-Azobis(4-cyano-N-(3-(dimethylethoxysilyl)-propyl)-valerianamid (ACMA)



ABCC (514 mg, 1,62 mmol, 1,0 Äq.) wurde in Dichlormethan (50 mL) suspendiert. 3-Aminopropyldimethylethoxysilan (519 mg, 3,22 mmol, 2,0 Äq.) und Triethylamin (428 mg, 0,59 mL, 4,23 mmol, 2,6 Äq.) wurden bei 0 °C dazugegeben. Anschließend wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser (3 × 50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt konnte als weißer Feststoff (0,81 g, 1,43 mmol, 88 %) isoliert werden.

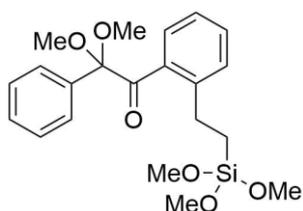
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 0,10 (s, 12 H, 4 × Si-CH₃), 0,53–0,64 (m, 4 H, 2 × CH₂-CH₂-CH₂-Si), 1,13–1,32 (m, 6 H, 2 × CH₃-CH₂-O-Si), 1,45–1,80 (m, 10 H, 2 × CH₂-CH₂-CH₂-Si, 2 × CN-C-CH₃), 2,09–2,60 (m, 8 H, 2 × CH₂-CH₂-C=O, 2 × CH₂-CH₂-C=O), 3,10–3,36 (m, 4 H, 2 × CH₂-CH₂-CH₂-Si), 3,58–3,76 (m, 4 H, 2 × CH₃-CH₂-O-Si).

2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (DMPA)



DMPA ($M = 256,30 \text{ g mol}^{-1}$, ALDRICH, 99 %) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-(2-(2-(trimethoxysilyl)ethyl)phenyl)ethan-1-on (DMPTS)



DMPTS wurde nach einer Vorschrift von Martinez *et al.*¹⁷² synthetisiert.

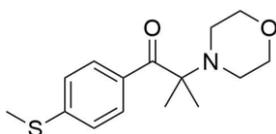
Zu einer Mischung von 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (2,59 g, 10,1 mmol, 1,0 Äq.), Dichloro(*p*-cymen)ruthenium(II)-Dimer (164 mg, 268 μmol, 2,7 mol-%), Triphenylphosphan (401 mg, 1,53 mmol, 15 mol-%) und Natriumformiat (274 mg, 4,03 mmol, 40 mol-%) in Toluol (trocken, 10 mL) wurde Trimethoxyvinylsilan (3,01 g,

20,3 mmol, 2,0 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde durch Einleiten von Argon entgast und unter Rühren für zwei Tage unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Ethylacetat/Cyclohexan 4:21 → 3:7) gereinigt. Das Produkt (1,55 g, 3,83 mmol, 38 %) wurde als gelbes Öl erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 0,87–0,96 (m, 2 H, Si-CH₂), 2,46–2,54 (m, 2 H, Si-CH₂-CH₂), 3,29 (s, 6 H, C(O-CH₃)₂), 3,53 (s, 9 H, Si(O-CH₃)₃), 7,04–7,12 (m, 1 H, Ar-H), 7,17–7,22 (m, 1 H, Ar-H), 7,27–7,37 (m, 4 H, 4 × Ar-H), 7,48–7,54 (m, 1 H, Ar-H), 7,57–7,62 (m, 1 H, Ar-H).

MS (ESI, *m/z*): 427,2 [M + Na]⁺.

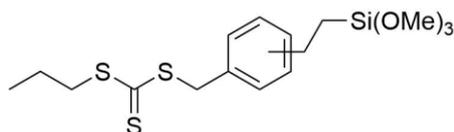
2-Methyl-4-(Methylthio)-2-morpholinopropiophenon (MMMP)



Der Photoinitiator MMMP ($M = 279,40 \text{ g mol}^{-1}$, ALDRICH, > 98 %) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

7.1.3 RAFT-Agenzien

Propyl-((trimethoxysilyl)ethyl-phenylmethyl)-trithiocarbonat (PTPT)



PTPT wurde nach einer Vorschrift von Rotzoll⁴⁶ synthetisiert.

Zu einer Lösung von Natriummethanolat (2,70 g, 6,91 mmol, 50,0 mmol, 1,0 Äq.) in Methanol (30 mL) wurde unter Argon-Atmosphäre 1-Propanthiol (3,16 g, 4,5 mL, 50,0 mmol, 1,0 Äq.) unter Rühren tropfenweise hinzugegeben. Nach 2 h Rühren wurde Kohlenstoffdisulfid (5,08 g, 4,01 mL, 66,7 mmol, 1,3 Äq.) zugetropft. Nachdem die Reaktionsmischung für weitere 3 h gerührt worden war, wurde ((Chlormethyl)phenylethyl)trimethoxysilan (Mischung aus *meta*- und *para*-Isomeren, 12,3 mL, 13,7 g, 50,0 mmol, 1,0 Äq.) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 17 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Chloroform gelöst. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Zielverbindung (19,5 g, 50,0 mmol, > 99 %) wurde als gelbe Flüssigkeit erhalten.

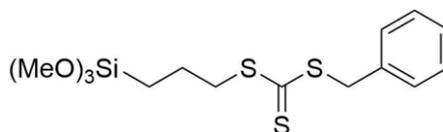
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 0,92–1,07 (m, 5 H, Si- CH_2 , CH_3 - CH_2 - CH_2 -S), 1,69–1,81 (m, 2 H, CH_3 - CH_2 - CH_2 -S), 2,67–2,77 (m, 2 H, Si- CH_2 - CH_2), 3,33–3,40 (m, 2 H, CH_3 - CH_2 - CH_2 -S), 3,56 (s, 9 H, 3 \times O- CH_3), 4,59 (s, 2 H, Ar- CH_2 -S), 7,08–7,25 (m, 4 H, Ar- H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 11,3 (Si- CH_2), 13,6 (CH_3 - CH_2 - CH_2 -S), 21,7 (CH_3 - CH_2 - CH_2 -S), 28,5, 28,7 (Si- CH_2 - CH_2 , *meta* und *para*), 39,0 (CH_3 - CH_2 - CH_2 -S), 41,4, 41,7 (Ar- CH_2 -S, *meta* und *para*), 50,7 (O- CH_3), 126,6, 127,4, 128,3, 128,9, 129,4, 132,4, 135,1, 144,1, 145,1 (Ar-C, *meta* und *para*), 224 (C=S).

UV/Vis (Ethanol) $\epsilon_{308 \text{ nm}} = 14979 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($n \rightarrow \pi^*$).

UV/Vis (THF) $\epsilon_{309 \text{ nm}} = 14018 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($n \rightarrow \pi^*$).

Benzyl-(3-(trimethoxysilyl)propyl)trithiocarbonat (BT³PT)



Das RAFT-Agens wurde von Anja Poblitzki nach folgender Synthesevorschrift von Rotzoll³⁷ dargestellt:

Zu einer Lösung von Natriummethanolat (1,62 g, 30,0 mmol, 1,0 Äq.) in Methanol (20 mL) wurde Trimethoxysilylpropan-1-thiol (5,89 g, 5,57 mL, 30,0 mmol, 1,0 Äq.) tropfenweise bei 0 °C unter Argon-Atmosphäre hinzugegeben. Nach 2 h Rühren wurde Kohlenstoffdisulfid (2,29 g, 1,81 mL, 30,0 mmol, 1,0 Äq.) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für weitere 3 h gerührt. Anschließend wurde Benzylbromid (5,13 g, 3,56 mL, 30,0 mmol, 1,0 Äq.) hinzugefügt und für weitere 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Toluol gelöst. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt als gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 0,70–0,83 (m, 2 H, Si- CH_2), 1,73–1,93 (m, 2 H, Si- CH_2 - CH_2), 3,53–3,55 (m, 2 H, Si- CH_2 - CH_2 - CH_2), 3,57 (s, 9 H, 3 \times O- CH_3), 4,59 (s, 2 H, Ar- CH_2 -S), 7,28–7,44 (m, 5 H, Ar- H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8,8 (Si- CH_2), 21,8 (Si- CH_2 - CH_2), 39,4 (Si- CH_2 - CH_2 - CH_2), 41,5 (Ar- CH_2), 50,5 (O- CH_3), 127,7, 128,7, 129,2, 134,9 (Ar-C), 224 (C=S).

MS (ESI, m/z): 363,1 [M + H]⁺, 385,0 [M + Na]⁺.

UV/Vis (Ethanol) $\epsilon_{308 \text{ nm}} = 12669 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($n \rightarrow \pi^*$).

UV/Vis (THF) $\epsilon_{309 \text{ nm}} = 16198 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($n \rightarrow \pi^*$).

7.1.4 Sonstige Chemikalien

(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxidanyl (TEMPO)

Der ESR-Kalibrierungsstandard TEMPO ($M = 156,25 \text{ g mol}^{-1}$, ALDRICH, 99 %) wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Silica Nanopowder

Die verwendeten Silica-Nanopartikel (ALDRICH) besaßen entsprechend der Herstellerangabe einen durchschnittlichen Durchmesser von 12 nm und eine spezifische Oberfläche von 175 bis 225 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$.

7.2 Experimentelle Vorgehensweisen

7.2.1 Oberflächenfunktionalisierung von Silica-Nanopartikeln

7.2.1.1 Immobilisierung von ACTA unter Stöber-Bedingungen

Eine Lösung aus ACTA (1,13 g, 1,64 mmol, 1,0 Äq.), Wasser (0,55 mL, 30,6 mmol, 19 Äq.) Ammoniaklösung (32 %-ig, 0,60 mL) und Ethanol (25 mL) wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Tetraethylorthosilicat (1,3 mL, 1,22 g, 5,85 mmol) schnell hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde durch wiederholtes Suspendieren in Ethanol, Zentrifugieren und Abdekantieren gewaschen. Anschließend wurden die erhaltenen Nanopartikel unter vermindertem Druck getrocknet. Die Elementaranalyse über den Stickstoffgehalt ergab eine Beladungsdichte von 0,47 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.

Die Substanz wird im Text als **A1** bezeichnet.

7.2.1.2 Katalytische Immobilisierung von ACTA und ACMA

Zu einer Suspension von Silica-Nanopartikeln im entsprechenden Lösungsmittel wurde der jeweilige Azoinitiator gegeben. Wenige Tropfen einer gesättigten Lösung von Maleinsäureanhydrid in Wasser wurden hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde durch wiederholtes Suspendieren in Ethanol bzw. Aceton, Zentrifugieren und Abdekantieren gewaschen. Anschließend wurden die Partikel unter vermindertem Druck getrocknet. Die Beladungsdichten wurden

für ACTA-funktionalisierte Partikel mit Hilfe der Elementaranalyse und für ACMA-funktionalisierte Partikel mit Hilfe der TGA ermittelt.

Tabelle 7-1: Übersicht über die eingesetzten Reagenzien und deren Mengen zur katalytischen Immobilisierung von ACTA und ACMA.

Bezeichnung	Initiator	$m(\text{Ini})$ in mg	$m(\text{SiNP})$ in g	Lösungsmittel	$V(\text{Lösungsmittel})$ in mL	Beladungsdichte in mmol g^{-1}
A2	ACTA	200	0,50	Dichlormethan	10	0,52
A3	ACMA	441	1,00	1,2-Dimethoxyethan	20	0,39

7.2.1.3 Immobilisierung von DMPTS und der RAFT-Agenzien unter erhöhter Temperatur

Zu Silica-Nanopartikeln wurde eine Lösung der zu immobilisierenden organischen Substanz in Toluol gegeben. Die Suspension wurde entgast und für zwei Tage unter Rückfluss erhitzt. Die Partikel wurden durch wiederholtes Zentrifugieren, Abdekantieren und Dispergieren in Aceton gewaschen. Die Bestimmung der Beladungsdichte von DMPTS-funktionalisierten Partikeln erfolgte mittels TGA und die der RAFT-funktionalisierten Partikel mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie.

Tabelle 7-2: Übersicht über die eingesetzten Reagenzien und deren Mengen zur Immobilisierung von DMPTS und der RAFT-Agenzien auf Silica-Nanopartikeln.

Bezeichnung	zu immobilisierende Substanz S	$m(\text{S})$ in g	$m(\text{SiNP})$ in g	$V(\text{Toluol})$ in mL	Beladungsdichte in mmol g^{-1}
D1	DMPTS	0,60	1,03	30	0,25
R1	PTPT	1,77	3,00	150	0,21
R2	BT ³ PT	1,64	3,00	150	0,26

7.2.2 Durchführung von Polymerisationen

7.2.2.1 Konventionelle radikalische Polymerisationen von MMA in Substanz

In einer typischen konventionellen radikalischen Polymerisation von MMA in Substanz wurde eine Initiatorkonzentration von $c_{\text{ini}} = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ verwendet. Wurde freies DMPTS als Initiator eingesetzt, so wurde dieses zunächst in MMA gelöst. Im Fall von immobilisiertem DMPTS als Initiator wurden die funktionalisierten Silica-Partikel (10 mg) in Polymerisationsgläschen vorgelegt. Erfolgte die Polymerisation mit freiem DMPTS unter Zugabe von unfunktionalisierten Silica-Partikeln, so wurden die Partikel (10 mg) ebenfalls in Polymerisationsgläschen vorgelegt. Das Monomer bzw. das Monomer-Initiator-Gemisch wurde durch drei *freeze-pump-and-thaw*-Zyklen an einer Hochvakuumpumpe (EDWARDS, EXC 120) entgast. Die entgaste Flüssigkeit sowie die ggf. gefüllten Probengläschen wurden in eine mit Argon befüllte *Glovebox* (Fa. BRAUN, Lab Master 130) geschleust. Anschließend wurde in jedes Probengläschen eine definierte Menge (2 mL) von MMA bzw. des MMA-DMPTS-Gemisches gegeben. Die Proben wurden luftdicht verschlossen und nach dem Ausschleusen bei Raumtemperatur unter UV-Bestrahlung (Fa. HEROLAB GMBH LABORGERÄTE, N-8 L UV-Handlampe, Emissionswellenlänge: 365 nm) für definierte Zeiten polymerisiert. Zum Reaktionsabbruch wurden die Gläschen aus dem Strahlengang genommen, geöffnet, sodass Luft eintreten konnte, und im Eisbad gekühlt. Anschließend wurden die Proben in Aluminiumschälchen gegeben, sodass die flüchtigen Bestandteile abdampfen konnten. Die durchgeführten Polymerisationen sind zusammen mit den Polymerisationszeiten und den erhaltenen Umsätzen in Tabelle 7-3 zusammengefasst.

7.2.2.2 Konventionelle radikalische Polymerisation von *n*-BMA in Benzol

Eine Lösung von *n*-BMA (60 mg) in Benzol (5 mL) wurde durch drei *freeze-pump-and-thaw*-Zyklen entgast und in einer *Glovebox* in ein Polymerisationsgläschen mit vorgelegten DMPTS-funktionalisierten Silica-Partikeln (110 mg) gegeben. Die Probe wurde unter UV-Bestrahlung (366 nm) für 20 h polymerisiert. Zum Reaktionsabbruch wurde das Gläschen aus dem Strahlengang genommen, geöffnet, sodass Luft eintreten konnte, und im Eisbad gekühlt. Anschließend wurde die Probe in ein Aluminiumschälchen gegeben, sodass die flüchtigen Bestandteile abdampfen konnten.

Tabelle 7-3: Zusammenfassung der durchgeführten Polymerisationen von MMA in Substanz.

Ansatz	Initiator	Zeit / min	Umsatz / %
P1.a	DMPTS	15	0,6
P1.b	DMPTS	30	1,5
P1.c	DMPTS	60	3,1
P1.d	DMPTS	300	15,1
P1.e	DMPTS	425	22,0
P2.a	Silica-DMPTS	30	0,4
P2.b	Silica-DMPTS	60	2,4
P2.c	Silica-DMPTS	90	4,9
P2.d	Silica-DMPTS	115	5,2
P2.e	Silica-DMPTS	175	13,1
P2.f	Silica-DMPTS	235	20,4
P2.g	Silica-DMPTS	300	38,3
P2.h	Silica-DMPTS	360	70,9
P2.i	Silica-DMPTS	800	72,9
P3.a	DMPTS + Silica	60	2,7
P3.b	DMPTS + Silica	120	4,8
P3.c	DMPTS + Silica	240	10,9
P3.d	DMPTS + Silica	300	12,7
P3.e	DMPTS + Silica	360	19,2

7.2.2.3 RAFT-Polymerisationen mit funktionalisierten Silica-Partikeln

Zu einer Suspension von PTPT- bzw. BT³PT-funktionalisierten Silica-Nanopartikeln (500 mg, PTPT: $2,3 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹; BT³PT: $2,6 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹) in Toluol (40 mL) wurden BA (10 mL, 1,4 mol L⁻¹), AIBN (20 mg, $2,4 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹) und das entsprechende freie RAFT-Agens (PTPT: 200 mg, $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹; BT³PT: 290 mg, $1,6 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹) hinzugegeben. Sauerstoff wurde durch das Spülen der Reaktionsmischung mit Argon entfernt. Anschließend wurde die Polymerisation für 5 h bei 60 °C durchgeführt. Zum Reaktionsabbruch wurde die Polymerisationsmischung im Eisbad abgekühlt und mit Luft

geflutet. Anschließend wurde die Mischung in eine Teflonschale gegeben, sodass flüchtige Bestandteil abdampfen konnten. Die Bestimmung der Beladungsdichten des Silica-Polymer-Hybridmaterials mit RAFT-Gruppen erfolgte mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie.

Tabelle 7-4: Übersicht über die eingesetzten funktionalisierten Partikel und deren Beladungsdichten mit RAFT-Gruppen nach der Polymerisation mit BA.

Bezeichnung	eingesetzte Partikel	Beladungsdichte in mmol g ⁻¹
R3	Silica-PTPT	0,15
R4	Silica-BT ³ PT	0,23

7.2.3 Ablösen von oberflächengebundenem, organischem Material

Die funktionalisierten Partikel wurden nach deren Synthese zunächst in mehreren Zyklen bestehend aus Dispersion der Partikel in verschiedenen Lösungsmitteln, Zentrifugieren und Abdekantieren der überstehenden Lösung gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Zu den gewaschenen Partikeln wurden Aceton (5 mL) und Flusssäure (40 %ig, 0,4 mL auf 0,1 g Silica) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß zum Abdampfen der flüchtigen Bestandteile geöffnet.

7.2.4 Bestimmung von Beladungsdichten

7.2.4.1 Bestimmung der Beladungsdichten mit Hilfe der Elementaranalyse

Die Beladungsdichten der ACTA-funktionalisierten Partikel wurden mit Hilfe der Elementaranalyse über den Stickstoffgehalt $x(\text{N})$ der Probe mit Hilfe folgender Gleichung ermittelt:

$$\frac{n(\text{ACTA})}{1 \text{ g Silica-ACTA}} = \frac{x(\text{N})}{nM(\text{N})} \quad (7-1)$$

Dabei ist $M(\text{N})$ die molare Masse von Stickstoffatomen und n die Anzahl der Stickstoffatome in einem ACTA-Molekül ($n = 6$).

7.2.4.2 Bestimmung der Beladungsdichte mittels TGA

Die Beladungsdichte der mit einer Substanz S mit der molaren Masse $M(S)$ funktionalisierten Partikel wurde über den prozentualen Massenverlust $x(S)$ im untersuchten Temperaturbereich mit Hilfe der folgenden Gleichung bestimmt:

$$\frac{n(S)}{1 \text{ g Silica-S}} = \frac{x(S)}{100M(S)} \quad (7-2)$$

7.2.4.3 Bestimmung der Beladungsdichte mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie

Für die Bestimmung der Beladungsdichten der mit RAFT-Agenzien funktionalisierten Partikel wurde eine definierte Masse m dieser Partikel in HF aufgelöst (siehe Abschnitt 7.2.3). Nachdem die flüchtigen Bestandteile abgedampft waren, wurde der Rückstand in einem definierten Volumen V von Ethanol bzw. THF gelöst und die Konzentration des RAFT-Agens $c(\text{RAFT})$ in der entsprechenden Lösung bestimmt. Die Beladungsdichte ergibt sich dann aus folgender Gleichung:

$$\frac{n(\text{RAFT})}{1 \text{ g Silica-RAFT}} = \frac{Vc(\text{RAFT})}{m} = \frac{V\varepsilon}{mEd} \quad (7-3)$$

Dabei sind ε der Extinktionskoeffizient des RAFT-Agens, E die gemessene Absorption und d die Weglänge.

7.2.5 Aufnahme und Auswertung von ESR-Spektren

7.2.5.1 Messaufbau

Der Messaufbau des ESR-Spektrometers ist in Abbildung 7-1 gezeigt. Die ESR-Spektren wurden mit einem ESR-CW/transient-Spektrometer-System Eleksys-II 500T (BRUKER) mit einer ER 41122SHQE-LC-Cavity (BRUKER) aufgenommen. Die ESR-Probenröhrchen wurden in die mit einem Gitter ausgestattete Cavity eingebracht, sodass eine Bestrahlung der Probe ermöglicht wurde. Die Bestrahlung erfolgte durch einen XeF-Laser (LPX 210 iCC, LAMBDA PHYSIK) mit einer Wellenlänge von 351 nm und einer Pulsenergie von ca. 50 mJ/Puls oder einer 500-W-Quecksilber-UV-Lampe (LAX 1450, MUELLER ELEKTRONIK). Ein Quantum-Composers-9314-Pulsgenerator (SCIENTIFIC INSTRUMENTS) synchronisierte das ESR-Spektrometer und die Laserquelle. Die Temperatur wurde im Bereich von 233 K bis 335 K durch eine ER-4131VT-Einheit (BRUKER) mittels Stickstoffspülung der Cavity kontrolliert.

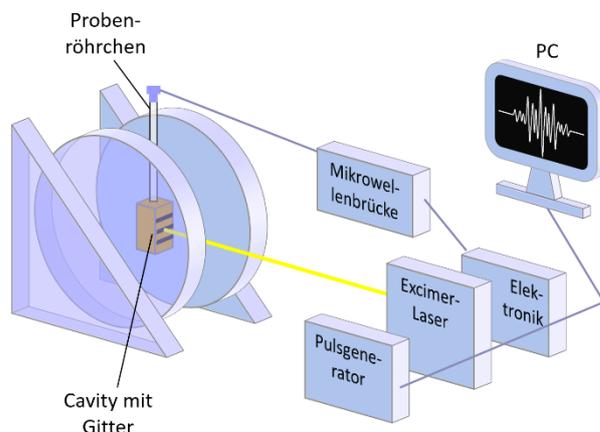


Abbildung 7-1: Messaufbau des ESR-Spektrometers.

7.2.5.2 Probenvorbereitung

Zu funktionalisierten Silica-Nanopartikeln wurden Monomer und gegebenenfalls Lösungsmittel sowie für die Untersuchung der RAFT-Polymerisationen der Initiator MMMP gegeben. Die Mischung wurde unter Ausschluss von sichtbarem Licht gerührt, bis die Partikel gut suspendiert waren. Danach wurde Sauerstoff durch mehrere *freeze-pump-and-thaw*-Zyklen entfernt. In einer *Glovebox* wurde eine definierte Probenmenge in jedes ESR-Röhrchen gefüllt. Die Röhrchen wurden mit Plastikdeckeln und Parafilm verschlossen und direkt nach der Vorbereitung verwendet.

Die exakten Einwaagen der jeweiligen Substanzen sind im Anhang in Kapitel A zu finden.

7.2.5.3 Messung von ESR-Spektren

ESR-Spektren wurden unter pseudostationären PLP-Bedingungen mit einer Laserpulsrepetitionsrate von 20 Hz oder unter Bestrahlung mit der UV-Lampe aufgenommen. Vor jeder SP-PLP-ESR-Messung wurden geeignete Peakmaximum-Positionen für die zeitaufgelösten Experimente aus diesen Spektren ermittelt. Zuvor wurden die experimentellen Parameter – insbesondere die Modulationsamplitude und die Mikrowellenenergie – angepasst. Um absolute Radikalkonzentrationen zu erhalten, wurde eine Kalibrierung mit (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxidanyl (TEMPO) nach einer literaturbekannten Methode durchgeführt.⁸²

7.2.5.4 Ermittlung von Korrekturfaktoren für die Korrektur von gemessenen Spektren für die RAFT-Polymerisation an Oberflächen

Zum Auswerten der ESR-Spektren der RAFT-Polymerisationen muss berücksichtigt werden, dass das Signal einer langlebigen Radikalspezies die Signale der P' und INT'-Spezies überlagert. Um das $c(\text{INT}')/c(\text{P}')$ -Verhältnis ermitteln zu können, muss das Signal der langlebigen Spezies quantifiziert und vom gemessenen Spektrum abgezogen werden. Deswegen wurde nach jeder Messung unter UV-Bestrahlung ein weiteres Spektrum ohne UV-Bestrahlung gemessen, bei dem ausschließlich das Signal der langlebigen Spezies beobachtet werden konnte. Bis zur Messung des Signals vergehen dabei ca. 5 s, in denen die Probe nicht mit UV-Licht bestrahlt wird. Dadurch nimmt auch das Signal der langlebigen Radikalspezies in geringem Ausmaß ab. Um dessen Intensität während der Bestrahlung bestimmen zu können, muss ein Korrekturfaktor berechnet werden, mit dem anschließend das ESR-Spektrum, das nach der Bestrahlung aufgenommen wurde, multipliziert wird. Zur Bestimmung des Korrekturfaktors muss eine Magnetfeldposition ermittelt werden, die ausschließlich dem Signal der langlebigen Spezies zugeordnet werden kann. Dafür wurde das kombinierte simulierte Spektrum für P' und INT' mit dem gemessenen Spektrum unter UV-Bestrahlung verglichen. Die graue gestrichelte Linie in Abbildung 7-2 deutet die zur Berechnung des Korrekturfaktors verwendete Magnetfeldposition an. Der Korrekturfaktor f_{RAFT} ergibt sich als Verhältnis der Intensitäten y_1 und y_2 . Typische Werte für den Korrekturfaktor waren $f_{\text{RAFT}} \approx 1,4$.

$$f_{\text{RAFT}} = \frac{y_1}{y_2} \quad (7-4)$$

Die Intensität I_B^{UV} des Signals der langlebigen Spezies während der UV-Bestrahlung in Abhängigkeit von der Magnetfeldposition B wurde durch die Multiplikation von f_{RAFT} mit den entsprechenden Intensitäten I_B des Signals, das nach der UV-Bestrahlung gemessen wurde, erhalten.

$$I_B^{\text{UV}} = I_B f_{\text{RAFT}} \quad (7-5)$$

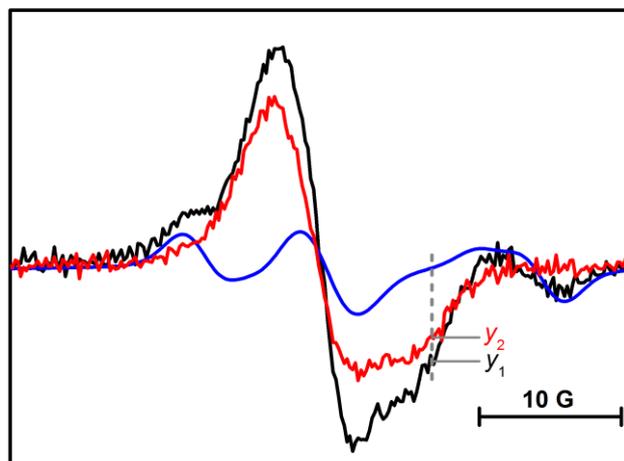


Abbildung 7-2: Ausschnitt aus Beispielen für ESR-Spektren, die während (schwarz) und nach (rot) der UV-Bestrahlung einer Probe bestehend aus RAFT-funktionalisierten Silica-Partikeln, MMMP, Toluol und BA gemessen wurden. Zusätzlich ist das kombinierte simulierte Spektrum der Spezies P' und INT' gezeigt (blau). Weitere Details siehe Text.

7.2.6 Pulsed-Laser-Polymerisationen (PLP)

Eine Mischung aus *n*-BMA und mit DMPTS-funktionalisierten Silica-Partikeln ($5,2 \text{ g L}^{-1}$, $c_{\text{ini}} = 1,6 \text{ mmol L}^{-1}$) wurden für 1 h zum Dispergieren der Silica-Partikel gerührt, anschließend in eine doppelwandige zylindrische Küvette (STARNA, 65.14/Q/10, Spectrosil Quarzglas, Transmission von 80 % im Bereich von 192 nm bis 2700 nm, Weglänge 10 mm) gegeben und mit Argon für 10 min entgast. Die Probe wurde mit einem Thermostaten (HAAKE K, Haake F3) in einem Temperaturbereich von $-1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ temperiert. Zum Triggern der Initiierung und somit dem Start der Polymerisation wurde ein ATLEX-I Laser (ATL LASERTECHNIK GMBH, Pulsbreite: 20 ns, maximale Pulsenergie: 7 mJ), der bei der XeF-Linie bei 351 nm arbeitet, mit Pulsrepetitionraten von 5 Hz und 10 Hz verwendet. Nach der Polymerisation wurden die Reaktionsmischungen in Gläschen gegeben und restliches Monomer wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Polymer in Lösung wurde mit Hilfe der GPC analysiert und anschließend durch Waschen mit THF vom Polymer-Silica-Hybridmaterial entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde mit Flusssäure behandelt, um das oberflächengebundene Polymer isolieren und analysieren zu können.

7.3 Geräte und Analysemethoden

7.3.1 UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektren von Lösungen und wurden an einem Cary 300 UV/Vis-Spektrometer der Firma VARIAN aufgenommen, wobei eine 1,0 cm dicke Quarzküvette verwendet wurde. Die Auswertung erfolgte mit der Software Cary Win UV Scan.

7.3.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Anlage der Firma AGILENT TECHNOLOGY vom Typ 1260 Infinity bestand aus einer HPLC-Pumpe (G1310B, 1260 ISO PUMP), einem Autosampler (G1329B, 1260 ALS), einer Säulenkolonne und einem Detektorsystem (RI-Detektor: G1314B, 1260 VWDVL; UV-Detektor: G1362A, 1260 RID). Die Säulenkolonne setzte sich aus einer Vorsäule (PSS SDV, 8 × 50 mm, Partikelgröße: 5 µm) und drei Trennsäulen (PSS SDV, 8 × 300 mm, Partikelgröße: 5 µm, Porengröße: 10⁶, 10⁵ und 10³ Å) zusammen. Als Elutionsmittel wurde Tetrahydrofuran bei 35 °C mit einer Flussgeschwindigkeit von 1,0 mL min⁻¹ verwendet. Toluol wurde als interner Standard verwendet. Das Gerät war mit eng verteilten Polystyrol-Standards ($M_n = 4 \cdot 10^2 - 3 \cdot 10^6$ g mol⁻¹) kalibriert worden.

7.3.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektren der Polymerproben wurden mit einem Electrospray-Ionisierungs-maXis-Massenspektrometer (BRUKER DALTONICS INC.) aufgenommen. Der Messbereich lag zwischen 300 und 2900 m/z mit einer Sprayspannung von 3800 V und einer Kapillartemperatur von 180 °C. Der Inertgasstrom betrug 4 L min⁻¹ mit einem Druck von 0,3 bar. Die Proben in einer Mischung aus Tetrahydrofuran und Methanol mit Natriumformiat als Additiv gemessen.

7.3.4 Dynamische Lichtstreuung

Die Messungen der dynamischen Lichtstreuung wurden an einem Zetasizer Nano S (MALVERN) mit einem Laser mit der Wellenlänge $\lambda = 633$ nm durchgeführt. Die Proben wurden in einer 12-mm-Quartz-Küvette gemessen. Alle Messungen wurden mit einem Detektionswinkel von 173° aufgenommen.

7.3.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Alle Messungen wurden mit einem PHILIPS CM12-Rastertransmissionselektronenmikroskop durchgeführt. Dieses arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV und einer maximalen Auflösung von 2,4 Å. Es ist mit einem Reflexionsgoniometer und einer Olympus 1376 × 1032 Pixel CCD-Kamera ausgestattet.

Zur Probenvorbereitung wurden die gewaschenen und anschließend getrockneten Silica-Partikel in 1,2-Dimethoxyethan suspendiert (3 mg mL⁻¹). Anschließend wurde ein Tropfen dieser Suspension auf einen PLANO-Kohlenstofffilm auf einem Kupfernetz 400 mesh aufgetragen (*drop-casting*).

7.3.6 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde mit einer NETZSCH TG 209 F3 Tarsus von 25 °C bis 1000 °C mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ unter Stickstoffatmosphäre mit einer Flussrate von 20 mL min⁻¹ durchgeführt.

7.3.7 NMR-Spektroskopie

Für die Messung der NMR-Spektren wurde ein BRUKER Avance 300 Gerät verwendet. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm gegen TMS angegeben. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur in deuteriertem Chloroform aufgenommen. Der Lösungsmittelpeak diente hierbei als interner Standard. Die verwendeten Abkürzungen lauten s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, J = Kopplungskonstante in Hz.

7.3.8 Zentrifuge

Zum Zentrifugieren wurden die Zentrifugen SIGMA 2-16PK, SIGMA 2-16KC oder SIGMA 2-16KL mit temperierbarer Probenkammer und den SIGMA-Rotoren 12151, 12139-H und 12181 verwendet. Es wurden konische SUPERCLEAR™-Zentrifugenröhrchen (15 mL, 50 mL) mit auslaufsicheren Verschlusskappen oder OAK RIDGE-Zentrifugenröhrchen (10 mL, 30 mL) aus FEP verwendet.

7.3.9 Elementaranalyse

Die Bestimmungen der Anteile von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel in den zu untersuchenden Verbindungen erfolgten im analytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen mit einem Gerät der Firma ELEMENTAR vom Typ Vario El III.

Anhang

A Ansätze der durchgeführten ESR-Experimente

A.1 ESR-Experimente mit immobilisierten Azoinitiatoren

Tabelle A.1: Übersicht über die Einwaagen und die verwendeten Reagenzien für die ESR-Experimente mit **A1**. Die Beladungsdichte der Partikel betrug $0,47 \text{ mmol g}^{-1}$.

Probe	Konzentration der Silica-Partikel / (g L^{-1})	$c_{\text{Ini}} / (10^{-2} \text{ mol L}^{-1})$	verwendetes Lösungsmittel/ Monomer
A1.a	ca. 200 ^a	ca. 10	Toluol
A1.b	ca. 200 ^a	ca. 10	DMA
A1.c	50	2,5	DMA
A1.d	20	1,0	DMA
A1.e	10	0,5	DMA

^a Die funktionalisierten Silica-Partikel wurden nicht dispergiert, sondern ohne exakte Einwaage in die ESR-Röhrchen gegeben und anschließend mit Toluol/DMA überschichtet.

Tabelle A.2: Übersicht über die Einwaagen für die ESR-Experimente mit **A2**. Die Beladungsdichte der Partikel betrug $0,52 \text{ mmol g}^{-1}$.

Probe	Konzentration der Silica-Partikel / (g L^{-1})	$c_{\text{Ini}} / (10^{-2} \text{ mol L}^{-1})$	verwendetes Lösungsmittel/ Monomer
A2.a	48	2,5	DMA
A2.b	19	1,0	DMA

A Ansätze der durchgeführten ESR-Experimente

Tabelle A.3: Übersicht über die Einwaagen für die ESR-Experimente mit **A3**. Die Beladungsdichte der Partikel betrug 0,39 mmol g⁻¹.

Probe	Konzentration der Silica-Partikel / (g L ⁻¹)	$c_{\text{Ini}} / (10^{-2} \text{ mol L}^{-1})$	verwendetes Lösungsmittel/ Monomer
A3.a	28	1,0	DMA

A.2 ESR-Experimente mit DMPTS-funktionalisierten Silica-Partikeln

Tabelle A.4: Übersicht über die Einwaagen für die ESR-Experimente mit **D1**. Die Beladungsdichte der Partikel betrug 0,25 mmol g⁻¹.

Probe	Konzentration der Silica-Partikel / (g L ⁻¹)	$c_{\text{Ini}} / (10^{-3} \text{ mol L}^{-1})$	verwendetes Lösungsmittel/ Monomer
D1.a	14	3,5	Benzol
D1.b	14	3,5	BMA/Benzol = 1:1

A.3 ESR-Experimente mit RAFT-funktionalisierten Silica-Partikeln

Tabelle A.5: Übersicht über die Einwaagen für die ESR-Experimente mit **R1**. Die Beladungsdichte der Partikel betrug $0,21 \text{ mmol g}^{-1}$. Alle Experimente wurden mit BA ($c(\text{BA}) = 1,4 \text{ mol L}^{-1}$) in Toluol mit dem Photoinitiator MMMP ($c_{\text{mi}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) durchgeführt.

Probe	Konzentration der Silica-Partikel / (g L^{-1})	$c(\text{RAFT}) / (10^{-3} \text{ mol L}^{-1})$
R1.a	39	8,1
R1.b	25	5,3
R1.c	16	3,4
R1.d	11	2,2
R1.e	6,9	1,5
R1.f	4,5	0,94

Tabelle A.6: Übersicht über die Einwaagen für die ESR-Experimente mit **R2**. Die Beladungsdichte der Partikel betrug $0,26 \text{ mmol g}^{-1}$. Alle Experimente wurden mit BA ($c(\text{BA}) = 1,4 \text{ mol L}^{-1}$) in Toluol mit dem Photoinitiator MMMP ($c_{\text{mi}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) durchgeführt.

Probe	Konzentration der Silica-Partikel / (g L^{-1})	$c(\text{RAFT}) / (10^{-3} \text{ mol L}^{-1})$
R2.a	32	8,4
R2.b	21	5,4
R2.c	14	3,5

A Ansätze der durchgeführten ESR-Experimente

Tabelle A.7: Übersicht über die Einwaagen für die ESR-Experimente mit **R3**. Die Beladungsdichte der Partikel betrug $0,15 \text{ mmol g}^{-1}$. Alle Experimente wurden mit BA ($c(\text{BA}) = 1,4 \text{ mol L}^{-1}$) in dem angegebenen Lösungsmittel mit dem Photoinitiator MMMP ($c_{\text{ini}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) durchgeführt.

Probe	Konzentration der Silica-Partikel / (g L^{-1})	$c(\text{RAFT}) / (10^{-4} \text{ mol L}^{-1})$	Lösungsmittel	Art des Experiments
R3.a	8,2	12,5	Toluol	pseudostationär/ zeitabhängig
R3.b	5,3	8,2	Toluol	pseudostationär
R3.c	3,5	5,3	Toluol	pseudostationär
R3.d	15,6	23,4	Hexan	pseudostationär
R3.e	9,2	13,8	Hexan	pseudostationär
R3.f	5,4	8,1	Hexan	pseudostationär
R3.g	1,7	2,5	Toluol	zeitabhängig

Tabelle A.8: Übersicht über die Einwaagen für die ESR-Experimente mit **R4**. Die Beladungsdichte der Partikel betrug $0,23 \text{ mmol g}^{-1}$. Alle Experimente wurden mit BA ($c(\text{BA}) = 1,4 \text{ mol L}^{-1}$) in Toluol mit dem Photoinitiator MMMP ($c_{\text{ini}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) durchgeführt.

Probe	Konzentration der Silica-Partikel / (g L^{-1})	$c(\text{RAFT}) / (10^{-3} \text{ mol L}^{-1})$
R4.a	21,8	5,0
R4.b	10,4	2,4
R4.c	7,0	1,6

Tabelle A.9: Übersicht über die Einwaagen der Vergleichsexperimente zur Ermittlung der Ursache für das Auftreten des stabilen Radikals bei den RAFT-Polymerisationen. Alle Untersuchungen wurden in Toluol durchgeführt.

Probe	Art der Silica-Partikel	Konzentration der Silica-Partikel / (g L ⁻¹)	$c(\text{MMMP}) / (10^{-2} \text{ mol L}^{-1})$
V1	unfunktionalisiert	12,8	0
V2	R4	12,8	0
V3	unfunktionalisiert	10	1,6

B Kinetisches Modell für die PREDICI[®]-Simulation des R-Gruppen-Ansatzes

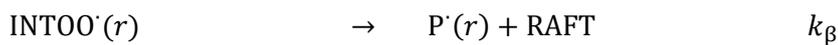
Initiierung in Lösung



Propagation in Lösung



Vergleichsgewichte



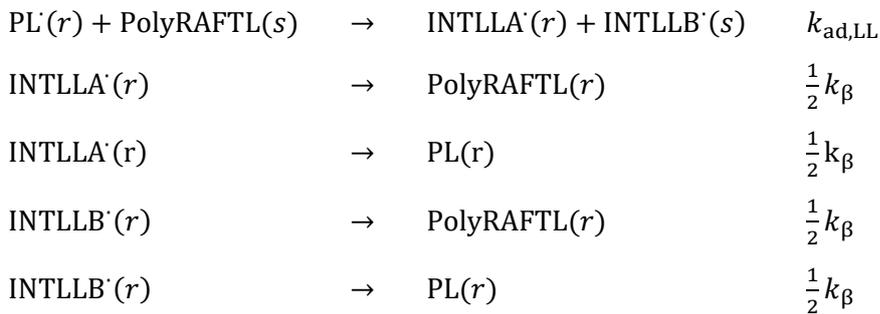
Reinitiierung



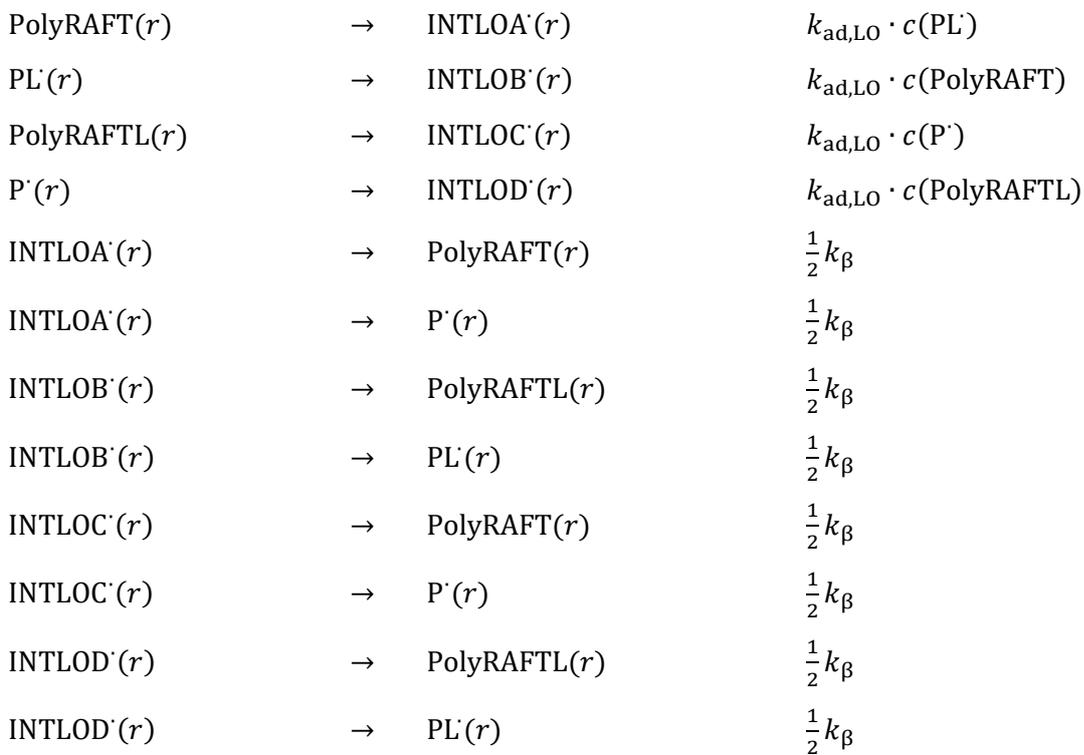
Propagation an der Oberfläche



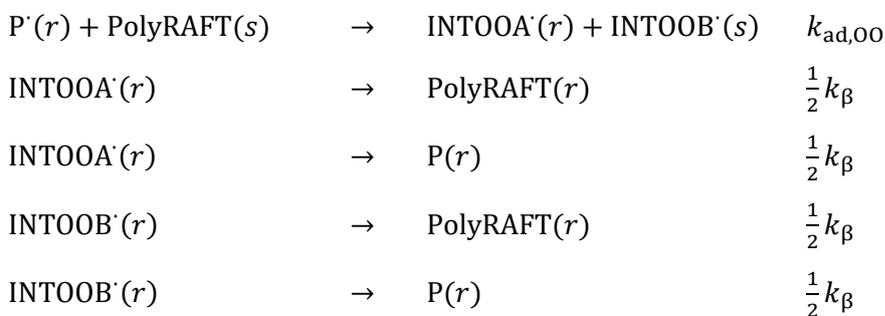
Hauptgleichgewicht in Lösung



Hauptgleichgewichte zwischen Lösung und Oberfläche



Hauptgleichgewicht an der Oberfläche



Terminierung

$PL'(r) + PL'(s)$	\rightarrow	$TLL(r + s)$	$k_{t,LL}$
$P'(r) + PL'(s)$	\rightarrow	$TLO(r + s)$	$k_{t,LO}$
$P'(r) + P'(s)$	\rightarrow	$TOO(r + s)$	$k_{t,OO}$
$R' + R'$	\rightarrow	$RR(r + s)$	$k_{t,OO}$
$R' + PL'(r)$	\rightarrow	$TLO(r)$	$k_{t,LO}$
$R' + P'(r)$	\rightarrow	$TOO(r)$	$k_{t,OO}$

Tabelle B.1: Parameter, die für die PREDICI®-Simulationen der zeitaufgelösten ESR-Messungen während einer RAFT-Polymerisation von BA mit Silica-Poly(BA)-1 als Übertragungsgangens in Abschnitt 5.2.3.3 verwendet wurden.

Parameter	Wert
$k_i / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$2,27 \cdot 10^4$
$k_{ad,LL}^{113} / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$3,16 \cdot 10^6$
$k_{\beta}^{113} / \text{s}^{-1}$	$1,58 \cdot 10^2$
$k_p^{49} / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$2,27 \cdot 10^3$
$k_{t,LL}(1,1)^{53} / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$1,65 \cdot 10^8$
i_c^{53}	30
α_I^{53}	0,22
α_S^{53}	0,85

C Abkürzungsverzeichnis

a	Hyperfeinkopplungskonstante
α	Exponent zu Beschreibung der Kettenlängenabhängigkeit von k_t
ABCA	4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure)
ABCC	4,4'-Azobis(4-cyanopentanoylchlorid)
ACMA	4,4'-Azobis(4-cyano- <i>N</i> -(3-(dimethylethoxysilyl)-propyl)-valerianamid)
ACTA	4,4'-Azobis(4-cyano- <i>N</i> -(3-(triethoxysilyl)-propyl)-valerianamid)
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
ATRP	<i>Atom Transfer Radical Polymerization</i>
<i>al.</i>	<i>alii</i>
α_l	Exponent zu Beschreibung der Kettenlängenabhängigkeit von k_t im Langkettenbereich
α_s	Exponent zu Beschreibung der Kettenlängenabhängigkeit von k_t im Kurzkettenbereich
B	Magnetfeld
β	Anteil der Radikale, die vor dem nächsten Laserpuls terminieren
BA	<i>n</i> -Butylacrylat
BPT	Benzylpropyltrithiocarbonat
BT ³ PT	Benzyl-(3-(trimethoxysilyl)propyl)trithiocarbonat
bzw.	beziehungsweise

ca.	circa
c_A	Konzentration der Spezies A
c_R^0	Radikalkonzentration, die durch einen Laserpuls erzeugt wird
$c_{R,real}^0$	tatsächliche Radikalkonzentration an der Oberfläche nach einem Laserpuls
CR	chemische Reaktion
C_{RD}	Reaktionsdiffusionskonstante
c_R^{Puls}	Primärradikalkonzentration nach einem Laserpuls
CTA	Kettentransferagens (engl. <i>chain transfer agent</i>)
d	Durchmesser der Silica-Partikel oder derer Aggregate
\mathcal{D}	Dispersität
δ	chemische Verschiebung
DMA	n -Dodecylmethacrylat
DMPA	2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon
DMPTS	2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-(2-(2-(trimethoxysilyl)ethyl)phenyl)ethan-1-on
$d_{polymer}$	Polymerschichtdicke
$[\Delta R^{\cdot}]$	Anstieg der Radikalkonzentration mit jedem Puls
D_S^A	Diffusionskoeffizienten der Spezies A
ε	molarer Absorptionskoeffizient
η	Viskosität
η_0	Viskosität bei $X = 0$
E_A	Aktivierungsenergie
E_λ	Energie eines Mols Photonen bei der Wellenlänge λ
E_p	Energie eines Laserpulses
η_r	reduzierte Viskosität
ESI	<i>Electrospray Ionization</i>
ESR	Elektronenspinresonanz

f	Initiatoreffizienz
f_{RAFT}	Korrekturfaktor
Gl.	Gleichung
GPC	Gelpermeationschromatographie
HTL	<i>high termination rate limit</i>
i	Kettenlänge
I \cdot	Initiatorfragmentradikal
I_B	Intensität des Signals einer langlebigen Spezies im ESR-Spektrum bei einem gegebenen Magnetfeld nach der UV-Bestrahlung
I_B^{UV}	Intensität des Signals einer langlebigen Spezies im ESR-Spektrum bei einem gegebenen Magnetfeld während der UV-Bestrahlung
i_c	<i>crossover</i> -Kettenlänge
Ini	Initiator
INT \cdot	Intermediatradikal im RAFT-Gleichgewicht
INTLLA \cdot , INTLLB \cdot	fiktive Intermediatspezies im RAFT-Hauptgleichgewicht in Lösung
INTLO \cdot	Intermediatspezies im RAFT-Vorgleichgewicht zwischen Oberfläche und Lösung
INTLOA \cdot , INTLOB \cdot , INTLOC \cdot , INTLOD \cdot	fiktive Intermediatspezies im RAFT-Hauptgleichgewicht zwischen Lösung und Oberfläche
INTOO \cdot	Intermediatspezies im RAFT-Vorgleichgewicht an der Oberfläche
INTOOA \cdot , INTOOB \cdot	fiktive Intermediatspezies im RAFT-Hauptgleichgewicht an der Oberfläche
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
j	Kettenlänge

k_{ad}	Geschwindigkeitskoeffizient der Addition eines Makroradikals an ein RAFT-Agens im Hauptgleichgewicht
$k_{ad,1}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Addition eines Makroradikals an ein RAFT-Agens im Vergleichgewicht
$k_{ad,2}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Addition des R-Gruppen-Radikals an ein RAFT-Agens im Vergleichgewicht
$k_{ad,LL}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Addition eines Makroradikals in Lösung an ein RAFT-Agens in Lösung
$k_{ad,LO}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Addition im RAFT-Hauptgleichgewicht zwischen Lösung und Oberfläche
$k_{ad,00}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Addition eines oberflächengebundenen Makroradikals an ein immobilisiertes RAFT-Agens
k_b	Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskoeffizient
k_B	Boltzmann-Konstante
k_β	Geschwindigkeitskoeffizient der Abspaltung eines Makroradikals von einem RAFT-Agens im Hauptgleichgewicht
$k_{\beta,1}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Abspaltung eines Makroradikals von einem RAFT-Agens im Vergleichgewicht
$k_{\beta,2}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Abspaltung des R-Gruppen-Radikals von einem RAFT-Agens im Vergleichgewicht
k_{CR}	Geschwindigkeitskoeffizient der chemischen Terminierungsreaktion
k_d	Geschwindigkeitskoeffizient des Initiatorzerfalls
k_D	diffusionskontrollierter Geschwindigkeitskoeffizient
K_{eq}	Gleichgewichtskonstante des RAFT-Hauptgleichgewichtes
$K_{eq,LO}$	Gleichgewichtskonstante des RAFT-Hauptgleichgewichtes zwischen Lösung und Oberfläche
k_i	Geschwindigkeitskoeffizient des Kettenstarts
k_p	Geschwindigkeitskoeffizient der Propagation
$k_{p,0}$	Anteil des Propagationsgeschwindigkeitskoeffizienten ohne Beitrag von Diffusion
$k_{p,D}$	diffusionskontrollierter Anteil des Propagationsgeschwindigkeitskoeffizienten
$k_{p,D}^0$	diffusionskontrollierter Anteil des Propagationsgeschwindigkeitskoeffizienten bei $X = 0$

k_{SD}	Geschwindigkeitskoeffizient der Segmentdiffusion
k_t	Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung
k_t^0	Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient zweier hypothetisch geknaulter Radikale mit $i = 1$
$k_t(1,1)$	Geschwindigkeitskoeffizient für die Terminierung zweier Radikale mit der Kettenlänge 1
$k_{t,c}$	Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient der Kombination
$k_{t,d}$	Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient der Disproportionierung
$k_{t,D}$	diffusionskontrollierter Anteil des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten
k_{TD}	Geschwindigkeitskoeffizient der Translationsdiffusion
k_{TD}^0	Geschwindigkeitskoeffizient der Translationsdiffusion bei $X = 0$
$k_{t,LO}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung eines Makroradikals in Lösung mit einem an der Oberfläche
$k_{t,OO}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung zweier oberflächengebundener Makroradikale
k_{tr}	Geschwindigkeitskoeffizient der Kettenübertragung
$k_{t,RD}$	Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient der Reaktionsdiffusion
k_t^{real}	tatsächlicher Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung zweier oberflächengebundener Makroradikale
l	optische Weglänge
λ	Wellenlänge
LTL	low termination rate limit
m	Masse
M	Monomer
M	molare Masse
MA	Methylacrylat
MCR	<i>midchain</i> -Radikal
MEHQ	Hydrochinonmonomethylether

MMA	Methylmethacrylat
MMD	Molmassenverteilung (engl. <i>molar mass distribution</i>)
MMMP	2-Methyl-1-[4-(methylthio)-phenyl]-2-(4-morpholinyl)-1-propan
$m_{\text{Partikel,g}}$	Masse der Partikel
MS	Massenspektrometrie
n	Anzahl der Laserpulse
ν	Pulsrepetitionsrate des Lasers
N_A	Avogadro-Konstante
n_{abs}	Anzahl absorbierter Photonen
n -BMA	n -Butylmethacrylat
NMP	<i>Nitroxide Mediated Polymerization</i>
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
N_{Partikel}	Anzahl der Silica-Partikel
P	Polymer
P \cdot	wachsende Kette (an der Oberfläche) während der RAFT-Polymerisation
φ	Lasereffizienz
Φ	Primärquantenausbeute
p -Cym	p -Cymol
PL \cdot	wachsende Kette in Lösung während der RAFT-Polymerisation
PLP	<i>pulsed-laser polymerization</i>
\bar{P}_n	zahlengemittelter Polymerisationsgrad
PolyRAFT	Makro-RAFT-Agens an der Oberfläche
PolyRAFTL	Makro-RAFT-Agens in Lösung
PREDICI®	<i>Polyreaction Distributions by Countable System Integration</i>
PTPT	Propyl-((trimethoxysilyl)ethyl-phenylmethyl)-trithiocarbonat
Q-Faktor	Qualitätsfaktor

$R\cdot$	Makroradikal während der konventionellen radikalischen Polymerisation Abgangsgruppenradikal eines RAFT-Agens
RAFT	<i>Reversible Addition Fragmentation chain Transfer</i>
R_b	Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit
R_c	Einfangradius
R_i	Geschwindigkeit der Initiierung
RI	Brechungsindex (engl. <i>refractive index</i>)
$[R\cdot]_{\max}$	maximale Radikalkonzentration, die nach einem Laserpuls durch die sehr schnelle erste Monomeraddition an ein Initiatorfragmentradikal erhalten wird
R_p	Geschwindigkeit der Propagation
ρ_{Partikel}	Dichte von Siliciumdioxid
RR	Terminierungsprodukt zweier R-Gruppen-Radikale
$r_{s,i}$	hydrodynamischer Radius
R_t	Geschwindigkeit der Terminierung
R_{tr}	Geschwindigkeit der Kettenübertragung
SD	Segmentdiffusion
SEC	<i>size-exclusion chromatography</i>
SiNP	Silica-Nanopartikel
SP	<i>single pulse</i>
SPR	sekundäres propagierendes Radikal
Sty	Styrol
t	Zeit
T	Temperatur
t_0	Dunkelzeit
TD	Translationsdiffusion
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
TEOS	Tetraethylorthosilikat

C Abkürzungsverzeichnis

TGA	Thermogravimetrische Analyse
TLL	Terminierungsprodukt zweier Makroradikale in Lösung
TLO	Terminierungsprodukt eines Makroradikals in Lösung und eines an der Oberfläche
TOO	Terminierungsprodukt zweier oberflächengebundener Makroradikale
TST	<i>transition state theory</i>
u. a.	unter anderem
UV	Ultraviolett
V	Volumen
VAc	Vinylacetat
V_{gesamt}	Gesamtvolumen bestehend aus dem Volumen des flüssigen Reaktionsmediums und der Partikel
$V_{\text{Lösung}}$	Gesamtvolumen der Lösung bestehend aus Monomer und Lösungsmittel
V_{Partikel}	Volumen eines Partikels
$V_{\text{Partikel,g}}$	Gesamtvolumen aller Partikel
V_{Polymer}	Gesamtvolumen der Polymerschichten aller Partikel
X	Übertragungsagens
X	Umsatz
y_1, y_2	Intensitäten im ESR-Spektrum
Z	Z-Gruppe eines RAFT-Agens
z. B.	zum Beispiel

D Literaturverzeichnis

- (1) Hosler, D.; Burkett, S. L.; Tarkanian, M. J. *Science* **1999**, *284* (5422), 1988–1991.
- (2) Baekeland, L. H. Method of making insoluble products of phenol and formaldehyde. US-Patent 942699, 1907.
- (3) Staudinger, H.; Fritschi, J. *Helv. Chim. Acta* **1922**, *5* (5), 785–806.
- (4) *Macromolecular Engineering. Precise Synthesis, Materials Properties, Applications.*, 1st ed.; Matyjaszewski, K., Gnanou, Y., Leibler, L., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- (5) *Kunststoffverarbeitung 2015*; Gesamtverband Kunststoffverarbeitende Industrie e. V.: <http://www.gkv.de/de/statistik.html>, Zugriff am 02.04.2016.
- (6) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (9), 1133–1142.
- (7) Sanchez, C.; Julian, B.; Belleville, P.; Popall, M. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (35-36), 3559.
- (8) Huang, Y.; Liu, Q.; Zhou, X.; Perrier, S.; Zhao, Y. *Macromolecules* **2009**, *42* (15), 5509–5517.
- (9) Huebner, D.; Koch, V.; Ebeling, B.; Mechau, J.; Steinhoff, J. E.; Vana, P. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2015**, *53* (1), 103–113.
- (10) Rotzoll, R.; Vana, P. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30* (23), 1989–1994.
- (11) Rotzoll, R.; Vana, P. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62* (11), 1473–1478.
- (12) Rotzoll, R.; Vana, P. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46* (23), 7656–7666.
- (13) Nguyen, D. H.; Vana, P. *Polym. Adv. Technol.* **2006**, *17* (9-10), 625–633.
- (14) Prucker, O.; Rühle, J. *Macromolecules* **1998**, *31* (3), 602–613.
- (15) Prucker, O.; Rühle, J. *Macromolecules* **1998**, *31* (3), 592–601.
- (16) Yang, Q.; Wang, L.; Xiang, W.; Zhou, J.; Tan, Q. hua. *Polymer* **2007**, *48* (12), 3444–3451.
- (17) Barbey, R.; Lavanant, L.; Paripovic, D.; Schüwer, N.; Sugnaux, C.; Tugulu, S.; Klok, H.-A. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5437–5527.
- (18) Han, D.-H.; Pan, C.-Y. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46* (1), 341–352.
- (19) Raula, J.; Shan, J.; Nuopponen, M.; Niskanen, A.; Jiang, H.; Kauppinen, E. I.; Tenhu, H. *Langmuir* **2003**, *19* (8), 3499–3504.

- (20) Ohno, K.; Koh, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, *42* (24), 2751–2754.
- (21) Xu, G.; Wu, W.-T.; Wang, Y.; Pang, W.; Zhu, Q.; Wang, P.; You, Y. *Polymer* **2006**, *47*, 5909–5918.
- (22) Wang, G.-J.; Huang, S.-Z.; Wang, Y.; Liu, L.; Qiu, J.; Li, Y. *Polymer* **2007**, *48* (3), 728–733.
- (23) Wei, Q.; Ji, J.; Shen, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29* (8), 645–650.
- (24) Lu, Y.; Mei, Y.; Ballauff, M.; Drechsler, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (9), 3930–3937.
- (25) Lu, Y.; Mei, Y.; Drechsler, M.; Ballauff, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45* (5), 813–816.
- (26) Li, D.; Dunlap, J. R.; Zhao, B. *Langmuir* **2008**, *24* (11), 5911–5918.
- (27) Ballauff, M.; Lu, Y. *Polymer* **2007**, *48* (7), 1815–1823.
- (28) Ferrari, M. *Nat. Rev. Cancer* **2005**, *5* (3), 161–171.
- (29) Peer, D.; Karp, J. M.; Hong, S.; Farokhzad, O. C.; Margalit, R.; Langer, R. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2* (12), 751–760.
- (30) Ash, B. J.; Siegel, R. W.; Schadler, L. S. *Macromolecules* **2004**, *37* (4), 1358–1369.
- (31) Kumar, S. K.; Jouault, N.; Benicewicz, B.; Neely, T. *Macromolecules* **2013**, *46* (9), 3199–3214.
- (32) Kumar, S. K.; Krishnamoorti, R. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2010**, *1*, 37–58.
- (33) Sanchez, C.; Julián, B.; Belleville, P.; Popall, M. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (35-36), 3559–3592.
- (34) Chiefari, J.; Chong, Y. K. B.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, *31* (16), 5559–5562.
- (35) Tsujii, Y.; Ejaz, M.; Sato, K.; Goto, A.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2001**, *34* (26), 8872–8878.
- (36) Nguyen, D. H.; Wood, M. R.; Zhao, Y.; Perrier, S.; Vana, P. *Macromolecules* **2008**, *41* (19), 7071–7078.
- (37) Rotzoll, R.; Nguyen, D. H.; Vana, P. *Macromol. Symp.* **2009**, *275-276* (1), 1–12.
- (38) Zhao, Y.; Perrier, S. *Macromolecules* **2007**, *40* (25), 9116–9124.
- (39) Zhao, Y.; Perrier, S. *Macromolecules* **2006**, *39* (25), 8603–8608.
- (40) Zhou, D.; Mastan, E.; Zhu, S. *Macromol. Theory Simulations* **2012**, *21* (9), 602–614.
- (41) Zetterlund, P. B.; Gody, G.; Perrier, S. *Macromol. Theory Simulations* **2014**, *23* (5), 331–339.
- (42) Wulkow, M.; Busch, M.; Davis, T. P.; Barner-kowollik, C. J. *Polym. Sci. Part A Polym.*

-
- Chem.* **2003**, *42*, 1441–1448.
- (43) Wulkow, M. *Macromol. Theory Simulations* **1996**, *5*, 393–416.
- (44) Vana, P.; Goto, A. *Macromol. Theory Simulations* **2010**, *19* (1), 24–35.
- (45) Barner-Kowollik, C.; Quinn, J. F.; Morsley, D. R.; Davis, T. P. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39* (9), 1353–1365.
- (46) Rotzoll, R. *Tailored Silica–Polymer Composites and ABA Type Copolymers: Polymerization Kinetics, Structural Design, and Mechanical Properties*; Georg-August-Universität Göttingen, 2011.
- (47) Radhakrishnan, B.; Ranjan, R.; Brittain, W. J. *Soft Matter* **2006**, *2* (5), 386–396.
- (48) *Polymer Handbook*, 4. Auflage.; Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1999.
- (49) Asua, J. M.; Beuermann, S.; Buback, M.; Castignolles, P.; Charleux, B.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Leiza, J. R.; Nikitin, A. N.; Vairon, J.-P.; van Herk, A. M. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205* (16), 2151–2160.
- (50) Nikitin, A. N.; Hutchinson, R. A. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30* (5), 1581–1588.
- (51) Nikitin, A. N.; Hutchinson, R. A. *Macromol. Theory Simulations* **2006**, *15* (2), 128–136.
- (52) Nikitin, A. N.; Hutchinson, R. A.; Buback, M.; Hesse, P. *Macromolecules* **2007**, *40* (24), 8631–8641.
- (53) Barth, J.; Buback, M.; Hesse, P.; Sergeeva, T. *Macromolecules* **2010**, *43* (9), 4023–4031.
- (54) Plessis, C.; Arzamendi, G.; Leiza, J. R.; Schoonbrood, H. a S.; Charmot, D.; Asua, J. M. *Macromolecules* **2000**, *33* (1), 4–7.
- (55) Buback, M.; Hesse, P.; Junkers, T.; Sergeeva, T.; Theis, T. *Macromolecules* **2008**, *41* (2), 288–291.
- (56) von Smoluchowski, M. *Z. Phys. Chem.* **1917**, *92*, 129–168.
- (57) Benson, S. W.; North, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81* (6), 1339–1345.
- (58) Benson, S. W.; North, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84* (6), 935–940.
- (59) Buback, M.; Huckestein, B.; Russell, G. T. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195* (2), 539–554.
- (60) Buback, M. *Makromol. Chemie* **1990**, *191* (7), 1575–1587.
- (61) Zetterlund, P. B.; Yamauchi, S.; Yamada, B. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205* (6), 778–785.
- (62) Zetterlund, P. B.; Yamazoe, H.; Yamada, B. *Macromol. Theory Simulations* **2003**, *12* (6), 379–385.
- (63) Zetterlund, P. B.; Yamazoe, H.; Yamada, B.; Hill, D. J. T.; Pomery, P. J.

- Macromolecules* **2001**, *34* (22), 7686–7691.
- (64) Carswell, T. G.; Hill, D. J. T.; Londero, D. I.; O'Donnell, J. H.; Pomery, P. J.; Winzor, C. L. *Polymer* **1992**, *33* (1), 137–140.
- (65) Ballard, M. J.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1984**, *22* (11), 3225–3253.
- (66) Heuts, J. P. A.; Gilbert, R. G.; Radom, L. *Macromolecules* **1995**, *28* (26), 8771–8781.
- (67) Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H.; Beckwith, A. L. J. *Polym. Bull.* **1992**, *29* (6), 647–652.
- (68) Zetterlund, P. B.; Busfield, W. K.; Jenkins, I. D. *Macromolecules* **2002**, *35* (19), 7232–7237.
- (69) Gridnev, A. A.; Ittel, S. D. *Macromolecules* **1996**, *29* (18), 5864–5874.
- (70) Heuts, J. P. A.; Russell, G. T. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42* (1), 3–20.
- (71) Russell, G. T. *Aust. J. Chem.* **2002**, *55* (7), 399–414.
- (72) Olaj, O. F.; Zifferer, G. *Macromolecules* **1987**, *20* (4), 850–861.
- (73) Olaj, O. F.; Kornherr, A.; Zifferer, G. *Macromol. Theory Simulations* **1998**, *7* (5), 501–508.
- (74) Smith, G. B.; Russell, G. T.; Heuts, J. P. A. *Macromol. Theory Simulations* **2003**, *12* (5), 299–314.
- (75) Mahabadi, H. K.; O'Driscoll, K. F. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1977**, *15* (2), 283–300.
- (76) Mahabadi, H. K.; O'Driscoll, K. F.; Stages, I.; Polymerization, F. R. *Macromolecules* **1977**, *10* (1), 55–58.
- (77) Piton, M. C.; Gilbert, R. G.; Chapman, B. E.; Kuchel, P. W. *Macromolecules* **2003**, *26* (17), 4472–4477.
- (78) Barth, J.; Buback, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30* (21), 1805–1811.
- (79) Buback, M.; Egorov, M.; Junkers, T.; Panchenko, E. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25* (10), 1004–1009.
- (80) Johnston-Hall, G.; Theis, A.; Monteiro, M. J.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206* (20), 2047–2053.
- (81) Smith, G. B.; Russell, G. T.; Yin, M.; Heuts, J. P. A. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41* (2), 225–230.
- (82) Barth, J.; Buback, M.; Hesse, P.; Sergeeva, T. *Macromolecules* **2009**, *42* (2), 481–488.
- (83) Buback, M.; Junkers, T.; Vana, P. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26* (10), 796–802.
- (84) Junkers, T.; Theis, A.; Buback, M.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Vana, P.; Barner-Kowollik, C. *Macromolecules* **2005**, *38* (23), 9497–9508.

-
- (85) Theis, A.; Feldermann, A.; Charton, N.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. *Polymer* **2005**, *46* (18), 6797–6809.
- (86) Buback, M.; Hesse, P.; Junkers, T.; Theis, T.; Vana, P. *Aust. J. Chem.* **2007**, *60* (10), 779–787.
- (87) Khokhlov, A. R. *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.* **1981**, *2* (9-10), 633–636.
- (88) Friedman, B.; O’Shaughnessy, B. *Macromolecules* **1993**, *26* (21), 5726–5739.
- (89) Karatekin, E.; O’Shaughnessy, B.; Turro, N. J. *Macromol. Symp.* **2002**, *101* (1), 81–101.
- (90) Buback, M.; Egorov, M.; Feldermann, A. *Macromolecules* **2004**, *37* (5), 1768–1776.
- (91) Kattner, H.; Buback, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215* (12), 1180–1191.
- (92) Mahabadi, H. K. *Macromolecules* **1985**, *18* (2), 1319–1324.
- (93) Mahabadi, H.-K. *Macromolecules* **1991**, *24* (2), 606–609.
- (94) Olaj, O. F.; Vana, P. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *19* (8), 433–439.
- (95) Olaj, O. F.; Vana, P. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19* (10), 533–538.
- (96) Olaj, O. F.; Vana, P.; Kornherr, A.; Zifferer, G. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200* (9), 2031–2039.
- (97) Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H. *Macromolecules* **1982**, *15* (3), 909–914.
- (98) Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (12), 3661–3688.
- (99) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1996**, *28* (5), 1721–1723.
- (100) Matyjaszewski, K.; Patten, T. E.; Xia, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (11), 674–680.
- (101) Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (9), 2921–2990.
- (102) Rizzardo, E.; Chen, M.; Chong, B.; Moad, G.; Skidmore, M.; Thang, S. H. *Macromol. Symp.* **2007**, *248* (1), 104–116.
- (103) Kamachi, M. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2002**, *40* (3), 269–285.
- (104) McCaffrey, V. P.; Harbron, E. J.; Forbes, M. D. E. *Macromolecules* **2005**, *38* (8), 3342–3350.
- (105) Hermosilla, L.; Sieiro, C.; Calle, P.; Zerbetto, M.; Polimeno, A. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (36), 11202–11208.
- (106) Willemse, R. X. E.; van Herk, A. M.; Panchenko, E.; Junkers, T.; Buback, M. *Macromolecules* **2005**, *38* (12), 5098–5103.
- (107) Barth, J.; Buback, M.; Hesse, P.; Sergeeva, T. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30* (23), 1969–1974.
- (108) Kwak, Y.; Goto, A.; Tsujii, Y.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2002**, *35* (8), 3026–3029.

- (109) Barth, J.; Buback, M.; Meiser, W.; Vana, P. *Macromolecules* **2010**, *43* (1), 51–54.
- (110) Meiser, W.; Buback, M.; Barth, J.; Vana, P. *Polymer* **2010**, *51* (25), 5977–5982.
- (111) Meiser, W.; Barth, J.; Buback, M.; Kattner, H.; Vana, P. *Macromolecules* **2011**, *44* (8), 2474–2480.
- (112) Meiser, W.; Buback, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33* (15), 1273–1279.
- (113) Meiser, W.; Buback, M.; Sidoruk, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214* (18), 2108–2114.
- (114) Meiser, W.; Buback, M.; Ries, O.; Ducho, C.; Sidoruk, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214* (8), 924–933.
- (115) Moehrke, J.; Vana, P. *Macromolecules* **2015**, *48* (10), 3190–3196.
- (116) Zhu, S.; Tian, Y.; Hamielec, A. E. *Macromolecules* **1990**, *24* (4), 1144–1150.
- (117) Westmoreland, D. G.; Lau, W. *Macromolecules* **1989**, *22* (1), 496–498.
- (118) Olaj, O. F.; Bitai, I.; Hinkelmann, F. *Makromol. Chemie* **1987**, *188* (7), 1689–1702.
- (119) Buback, M.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Klumperman, B.; Kuchta, F.-D.; Manders, B. G.; O'Driscoll, K. F.; Russell, G. T.; Schweer, J. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196* (10), 3267–3280.
- (120) Beuermann, S.; Buback, M.; Davis, T. I.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Friedrich, O.; Gregory, O. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198* (5), 1545–1560.
- (121) Olaj, O. F.; Bitai, I. *Die Angew. Makromol. Chemie* **1987**, *155* (1), 177–190.
- (122) Zifferer, G.; Kornherr, A.; Schnöll-Bitai, I.; Olaj, O. F. *Macromol. Symp.* **2004**, *217* (1), 289–294.
- (123) Olaj, O. F.; Schnöll-Bitai, I. *Eur. Polym. J.* **1989**, *25* (7-8), 635–641.
- (124) Sarnecki, J.; Schweer, J. *Macromolecules* **1995**, *28* (12), 4080–4088.
- (125) Beuermann, S.; Paquet, D. A.; McMinn, J. H.; Hutchinson, R. A. *Macromolecules* **1996**, *29* (12), 4206–4215.
- (126) Drawe, P.; Buback, M. *Macromol. Theory Simulations* **2016**, *25* (1), 74–84.
- (127) Tu, H.; Heitzman, C. E.; Braun, P. V. *Langmuir* **2004**, *20* (19), 8313–8320.
- (128) Biesalski, M.; Ruhe, J. *Langmuir* **2000**, *16* (4), 1943–1950.
- (129) Edmondson, S.; Osborne, V. L.; Huck, W. T. S. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33* (1), 14–22.
- (130) Boven, G.; Oosterling, M. L. C. M.; Challa, G.; Jan Schouten, A. *Polymer* **1990**, *31* (12), 2377–2383.
- (131) Czaun, M.; Hevesi, L.; Takafuji, M.; Ihara, H. *Macromolecules* **2009**, *42* (13), 4539–4546.
- (132) Feng, L.; Ye, J.; Qiang, X.; Zhang, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *121* (1), 454–461.
- (133) Pyun, J.; Matyjaszewski, K. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (10), 3436–3448.

-
- (134) Wang, W.-C.; Neoh, K.-G.; Kong, E.-T. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27* (19), 1665–1669.
- (135) Edmondson, S.; Osborne, V. L.; Huck, W. T. S. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33* (1), 14–22.
- (136) Titirici, M.-M.; Sellergren, B. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (7), 1773–1779.
- (137) Perrier, S.; Takolpuckdee, P. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43* (22), 5347–5393.
- (138) Li, C.; Han, J.; Ryu, C. Y.; Benicewicz, B. C. *Macromolecules* **2006**, *39* (9), 3175–3183.
- (139) Liu, C.-H.; Pan, C.-Y. *Polymer* **2007**, *48* (13), 3679–3685.
- (140) Rowe-Konopacki, M. D.; Boyes, S. G. *Macromolecules* **2007**, *40* (4), 879–888.
- (141) Roy, D.; Guthrie, J. T.; Perrier, S. *Macromolecules* **2005**, *38* (25), 10363–10372.
- (142) Branda, F.; Silvestri, B.; Luciani, G.; Constantini, A. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *299* (1-3), 252–255.
- (143) Kobler, J.; Bein, T. *ACS Nano* **2008**, *2* (11), 2324–2330.
- (144) Naka, Y.; Komori, Y.; Yoshitake, H. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, *361* (1-3), 162–168.
- (145) Rahman, I. A.; Jafarzadeh, M.; Sipaut, C. S. *Ceram. Int.* **2009**, *35* (5), 1883–1888.
- (146) Suzuki, T. M.; Nakamura, T.; Fukumoto, K.; Yamamoto, M.; Akimoto, Y.; Yano, K. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *280* (1-2), 224–232.
- (147) Chen, S.; Osaka, A.; Hayakawa, S.; Tsuru, K.; Fujii, E.; Kawabata, K. *Chem. Lett.* **2008**, *37* (11), 1170–1171.
- (148) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26* (1), 62–69.
- (149) Rahman, I. A.; Padavettan, V. *J. Nanomater.* **2012**, *2012*, 1–15.
- (150) McCaffrey, V. P.; Forbes, M. D. E. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (22), 4891–4898.
- (151) Hutchinson, R. A.; Beuermann, S.; Paquet, D. A.; McMinn, J. H. *Macromolecules* **1997**, *30* (12), 3490–3493.
- (152) Buback, M.; Kollowik, C.; Kamachi, M.; Kajiwara, A. *Macromolecules* **1998**, *31* (21), 7208–7212.
- (153) Buback, M.; Kowolik, C. *Macromolecules* **1999**, *32* (5), 1445–1452.
- (154) Buback, M.; Kowolik, C. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200* (7), 1764–1770.
- (155) Müller, E. *Detailed Investigations into the Propagation and Termination Kinetics of Bulk Homo- and Copolymerization of (Meth)Acrylates*; Georg-August-Universität Göttingen, 2005.
- (156) Harris, J. A.; Hinojosa, O.; Arthur, J. C. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1973**, *11* (12), 3215–3226.
- (157) Kamachi, M.; Kohno, M.; Liaw, D. J.; Katsuki, S. *Polym. J.* **1978**, *10* (1), 69–75.

- (158) Kamachi, M.; Kuwae, Y.; Nozakura, S.; Hatada, K.; Yuki, H. *Polym. J.* **1981**, *13* (10), 919–925.
- (159) Kamachi, M.; Kajiwara, A. *Macromol. Symp.* **2002**, *179* (1), 53–74.
- (160) Fadeev, A. Y.; McCarthy, T. J. *Langmuir* **2000**, *16* (18), 7268–7274.
- (161) Beuermann, S.; Buback, M. *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70* (7), 1415–1418.
- (162) Fischer, H.; Radom, L. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40* (8), 1340–1371.
- (163) Bergert, U.; Beuermann, S. *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16* (6), 425–434.
- (164) Engel, P. S.; Bishop, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (23), 6754–6762.
- (165) Engel, P. S. *Chem. Rev.* **1980**, *80* (2), 99–150.
- (166) Hübner, D. *Untersuchung der Propagationskinetik oberflächeninitiiertter radikalischer Polymerisationen mittels der PLP-SEC-Methode*; Georg-August-Universität Göttingen, 2010.
- (167) Rotzoll, R. *Oberflächengebundene Polymerschlaufen durch kontrollierte radikalische Polymerisation*; Georg-August-Universität Göttingen, 2007.
- (168) Buback, M.; Kuelpmann, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204* (4), 632–637.
- (169) Vana, P.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C. *Aust. J. Chem.* **2002**, *55* (5), 315.
- (170) Buback, M.; Kowollik, C.; Kurz, C. H.; Wahl, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201* (4), 464–469.
- (171) Buback, M.; Busch, M.; Kowollik, C. *Macromol. Theory Simulations* **2000**, *9* (8), 442–452.
- (172) Martinez, R.; Simon, M.-O.; Chevalier, R.; Pautigny, C.; Genet, J.-P.; Darses, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (22), 7887–7895.
- (173) Faria, J. L.; Steenken, S. *J. R. Soc. Chem. Perkin Trans. 2* **1997**, 1153–1159.
- (174) Fouassier, J.-P.; Merlin, A. *J. Photochem.* **1980**, *12* (1), 17–23.
- (175) Fischer, H.; Baer, R.; Hany, R.; Verhoolen, I.; Walbiner, M. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 787–798.
- (176) Szablan, Z.; Lovestead, T. M.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. *Macromolecules* **2007**, *40* (1), 26–39.
- (177) Barner-Kowollik, C.; Vana, P.; Davis, T. P. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2002**, *40* (5), 675–681.
- (178) Gruber, H. F. *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17* (6), 953–1044.
- (179) Buback, M.; Günzler, F.; Russell, G. T.; Vana, P. *Macromolecules* **2009**, *42* (3), 652–662.
- (180) Xue, Y.-H.; Zhu, Y.-L.; Quan, W.; Qu, F.-H.; Han, C.; Fan, J.-T.; Liu, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (37), 15356–15364.
- (181) Buback, M.; Egorov, M.; Gilbert, R. G.; Kaminsky, V.; Olaj, O. F.; Russell, G. T.; Vana,

-
- P.; Zifferer, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203* (18), 2570–2582.
- (182) Barner-Kowollik, C.; Buback, M.; Egorov, M.; Fukuda, T.; Goto, A.; Olaj, O. F.; Russell, G. T.; Vana, P.; Yamada, B.; Zetterlund, P. B. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30* (6), 605–643.
- (183) Vana, P.; Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P.; Matyjaszewski, K. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; Mark, H. F., Ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, 2004; pp 359–472.
- (184) Calderon, E.; Gauthier, M.; Decremps, F.; Hamel, G.; Syfosse, G.; Polian, A. *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19* (43), 436228–436240.
- (185) Bartell, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81* (14), 3497–3498.
- (186) Buback, M.; Geers, U.; Kurz, C. H.; Heune, J. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198* (11), 3451–3464.
- (187) Beuermann, S.; Buback, M.; Schmaltz, C. *Macromolecules* **1998**, *31* (23), 8069–8074.
- (188) Beuermann, S.; Buback, M. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199* (6), 1209–1216.
- (189) Beuermann, S.; Buback, M.; Nelke, D. *Macromolecules* **2001**, *34* (19), 6637–6640.
- (190) Beuermann, S.; Buback, M.; Isemer, C.; Lacík, I.; Wahl, A. *Macromolecules* **2002**, *35* (10), 3866–3869.
- (191) Lacík, I.; Beuermann, S.; Buback, M. *Macromolecules* **2003**, *36* (25), 9355–9363.
- (192) Harrison, S.; Mackenzie, S. R.; Haddleton, D. M. *Macromolecules* **2003**, *36* (14), 5072–5075.
- (193) Lacík, I.; Beuermann, S.; Buback, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205* (8), 1080–1087.
- (194) Seabrook, S. A.; Tonge, M. P.; Gilbert, R. G. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43* (7), 1357–1368.
- (195) Beuermann, S.; Buback, M.; Hesse, P.; Lacík, I. *Macromolecules* **2006**, *39* (1), 184–193.
- (196) Stach, M.; Lacík, I.; Chorvát, D.; Buback, M.; Hesse, P.; Hutchinson, R. A.; Tang, L. *Macromolecules* **2008**, *41* (14), 5174–5185.
- (197) Woecht, I.; Schmidt-Naake, G.; Beuermann, S.; Buback, M.; García, N. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46* (4), 1460–1469.
- (198) Beuermann, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30* (13), 1066–1088.
- (199) Jung, M.; van Casteren, I.; Monteiro, M. J.; van Herk, A. M.; German, A. L. *Macromolecules* **2000**, *33* (10), 3620–3629.
- (200) Jung, M.; Van Hamersveld, E. M. S.; Julien, T.; Van Herk, A. M. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22* (12), 978–982.
- (201) Olaj, O. F.; Vana, P.; Zoder, M. *Macromolecules* **2002**, *35* (4), 1208–1214.

- (202) Olaj, O. F.; Zoder, M.; Vana, P.; Kornherr, A.; Schnöll-Bitai, I.; Zifferer, G. *Macromolecules* **2005**, *38* (5), 1944–1948.
- (203) Olaj, O. F.; Vana, P.; Zoder, M.; Kornherr, A.; Zifferer, G. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21* (13), 913–920.
- (204) Hübner, D. *Mechanische Eigenschaften von Silica-Polymer-Kompositmaterialien*; Georg-August-Universität Göttingen, 2012.
- (205) Meiser, W. *Investigation of the Kinetics and Mechanism of RAFT Polymerization via EPR Spectroscopy*; Georg-August-Universität Göttingen, 2012.
- (206) Barth, J. *Untersuchung der Terminierungs- und Transferkinetik radikalischer Polymerisationen durch hoch-zeitaufgelöste quantitative ESR-Spektroskopie nach Puls laserinitiierung*; Georg-August-Universität Göttingen, 2008.
- (207) Hesse, P. *Studies into the Radical Polymerization Kinetics in Homogeneous Aqueous Solution and into Systems with Secondary and Tertiary Macroradicals by Novel Pulsed-Laser Polymerization Techniques*; Georg-August-Universität Göttingen, 2008.
- (208) Junkers, T. *Novel Single Pulse-Pulsed Laser Polymerization Methods for the Determination of Chain-Length Dependent Termination Kinetics in Conventional and Controlled Free-Radical Polymerization*; Georg-August-Universität Göttingen, 2006.
- (209) Wang, A. R.; Zhu, S. *Macromol. Theory Simulations* **2003**, *12* (2-3), 196–208.
- (210) Hutchinson, R. A.; Aronson, M. T.; Richards, J. R. *Macromolecules* **1993**, *26* (24), 6410–6415.
- (211) Boschmann, D. *Sternpolymere mittels RAFT-Polymerisation*; Georg-August-Universität Göttingen, 2008.
- (212) Nardai, M. M.; Zifferer, G. *Polymer* **2013**, *54* (16), 4183–4193.
- (213) Fröhlich, M. G.; Nardai, M. M.; Förster, N.; Vana, P.; Zifferer, G. *Polymer* **2010**, *51* (22), 5122–5134.
- (214) Fröhlich, M. G.; Vana, P.; Zifferer, G. *Macromol. Theory Simulations* **2007**, *16* (6), 610–618.
- (215) Fröhlich, M. G.; Vana, P.; Zifferer, G.; Fröhlich, M. G. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127* (16), 164906.

Danksagung

Zunächst bedanke ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Philipp Vana dafür, dass er es mir ermöglicht hat, an dieser interessanten und anspruchsvollen Themenstellung während meiner Promotion arbeiten zu können. Er unterstützte mich fortwährend durch motivierende Gespräche und sein Vertrauen in meine Fähigkeiten.

Bei Prof. Dr. Michael Buback bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferats.

Ich danke Dr. Florian Ehlers, PD Dr. Thomas Zeuch, Jun.-Prof. Dr. Ricardo Mata und Prof. Dr. Götz Eckold als Mitgliedern der Prüfungskommission.

Den Abteilungen Vana und Buback gilt ein besonders großer Dank für die freundliche Zusammenarbeit und die stete Hilfsbereitschaft sowie die vielen abwechslungsreichen gemeinsamen Aktivitäten.

Für die nette und entspannte Atmosphäre im Büro möchte ich mich bei meinen Bürokollegen Dennis Hübner, Jia Tian, Malte Kritzler-Kosch, Sandra Lotze und Heike Rohmann bedanken.

Bei Dennis Hübner bedanke ich mich besonders für die zahlreichen Diskussionen zu unterschiedlichsten Fragestellungen, die mir bei der Anfertigung dieser Arbeit sehr weitergeholfen haben.

Ein großer Dank gilt Dr. Hans-Peter Vögele, der immer ein offenes Ohr für mich hatte und auf vielen Gebieten eine große Hilfe war. Die zahlreichen, nicht fachbezogenen Gespräche zu Themen wie Wandern und Radfahren waren eine sehr willkommene Abwechslung. Besonders habe ich mich auch über Ihre Unterstützung durch den Besuch mehrerer Unicante-Konzerte gefreut!

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Jan-Hendrik Schütz, Christian Roßner, Alex Groschopp, Lara Riemann und Michael Hendrich.

Ich bedanke mich bei Anja Poblitzki, Henning Hemmen, Katharina Dabow und Christian-Ole Meier, die ich während ihrer Abteilungspraktika, Bachelor- und Masterarbeiten betreuen durfte. Die vielen fachlichen Diskussionen mit ihnen haben zu relevanten Denkanstößen geführt, die sich auch für meine Arbeiten als nützlich erwiesen.

Ich danke der Abteilung für Massenspektrometrie des Instituts für Organische und Biomolekulare Chemie für die zuverlässige Aufnahme der Massenspektren.

Weiterhin danke ich dem Analytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie für die Elementaranalysen.

Ein riesengroßer Dank geht an meine Freunde, die mir im und neben dem Studium eine interessante und abwechslungsreiche Zeit mit vielen großartigen Erlebnissen beschert haben. Ich freue mich, dass wir es schaffen, uns weiterhin regelmäßig zu treffen, obwohl uns inzwischen teilweise einige Kilometer voneinander trennen.

Meiner Familie gilt ein besonders großer Dank! Sie haben mich jederzeit und in jeglicher Hinsicht während meines Studiums und meiner Promotion unterstützt.

Abschließend bedanke ich mich ganz herzlich bei Jan! Du weißt immer, wie du mich unterstützen und motivieren kannst. Durch dich sind die letzten Jahre besonders schön geworden! Vielen Dank für alles!

Lebenslauf – Julia Möhrke

Persönliche Daten

geboren am 12. September 1988 in Bernburg (Saale), Deutsch

Akademischer Werdegang

- 20.05.2016 Disputation
- 11/2012–05/2016 Promotion mit dem Thema „Kinetik der konventionellen radikalischen und der RAFT-Polymerisation an Nanopartikeloberflächen“ im Arbeitskreis von Prof. Dr. Philipp Vana, Institut für Physikalische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen.
- 03/2012–09/2012 Masterarbeit mit dem Thema „Terminierung der radikalischen Polymerisation an Oberflächen“ im Arbeitskreis von Prof. Dr. Philipp Vana, Institut für Physikalische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen, Note: 1,0.
- 09/2010–09/2012 *Master of Science* Chemie, Note: 1,3.
- 04/2010–07/2010 Bachelorarbeit mit dem Thema „Kristallcharakterisierung mit optischen und Beugungsmethoden“ im Arbeitskreis von Prof. Dr. Götz Eckold, Institut für Physikalische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen, Note: 1,0.
- 10/2007–07/2010 *Bachelor of Science* Chemie, Note: 1,5.
- 06/2007 Abitur am Fallstein-Gymnasium Osterwieck, Note: 1,4.

Veröffentlichungen

- 2015 J. Moehrke, P. Vana, „Termination Kinetics of Surface-Initiated Radical Polymerization Measured by Time-Resolved ESR Spectroscopy after Laser-Pulse Initiation“ *Macromolecules* **2015**, *48*, 3190–3196.