

Triphile Blockcopolymer:

Synthese und Charakterisierung in Wasser und an der
Wasser-Luft-Grenzfläche

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II

Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität

Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn Daniel Peter Heinz

geboren am 01. Dezember 1988 in Schlema

Gutachter: Prof. Dr. Jörg Kreßler (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)

Prof. Dr. André Laschewsky (Universität Potsdam)

Tag der Verteidigung: 08.07.2020

Was wir wissen, ist ein Tropfen, was wir nicht wissen, ein Ozean.

Sir Isaac Newton (1643-1727)

INHALTSVERZEICHNIS

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	I
1 EINLEITUNG.....	1
1.1 Triphile Blockcopolymer.....	1
1.2 Synthesemethoden	7
1.2.1 Atom-Transfer-Radikalpolymerisation (ATRP).....	7
1.2.2 Die Kupfer(I) katalysierte Azid-Alkin Cycloaddition (CuAAC) „Click“ Reaktion	12
1.3 Ziel und Motivation der Arbeit.....	15
2 EXPERIMENTELLER TEIL.....	17
2.1 Materialien.....	17
2.2 Analytik	19
2.2.1 Kernresonanz- (NMR) Spektroskopie	19
2.2.2 FTIR-Spektroskopie	19
2.2.3 Gelpermeationschromatographie (GPC)	19
2.2.4 Konzentrationsabhängige Oberflächenspannungsmessungen	20
2.2.5 Langmuir-Kompressionsisotherme	20
2.2.6 Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS).....	21
2.2.6.1 IRRAS Messungen während eines Kompressionsvorganges.....	22
2.2.6.2 IRRAS Messungen während einer Adsorption	22
2.2.7 Aufnahmen von Oberflächenspannungen über einen Untersuchungszeitraum von 11 Stunden	23
2.2.8 Temperaturabhängige Trübungsmessung.....	24
2.2.9 Dynamische Lichtstreuung.....	24
2.2.10 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	25

2.3	Synthese	25
2.3.1	Synthese des bifunktionellen Initiators mit perfluoriertem Segment (Br-CH ₂ -PF-CH ₂ -Br)	25
2.3.2	Synthese des Monomers	26
2.3.3	Synthese des alkinterminierten Poly(propylenglycol)s (BO-PPG _n -CH).....	27
2.3.4	Synthese des Triblockcopolymers Br-PSMA _m - <i>b</i> -PF- <i>b</i> -PSMA _m -Br mit Hilfe der ATRP	28
2.3.5	Austausch der Polymerendgruppen.....	29
2.3.6	Synthese des Pentablockcopolymers (PPG _n - <i>b</i> -PSMA _m - <i>b</i> -) ₂ PF mit Hilfe der CuAAC	30
2.3.7	Entfernen der Schutzgruppe	31
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	33
3.1	Synthese triphiler Blockcopolymerer	33
3.1.1	Reaktionsschema und Übersicht über die wichtigsten Polymere	33
3.1.2	Der bifunktionelle Initiator mit perfluoriertem Segment	35
3.1.3	Das Monomer Solketalmethacrylat	37
3.1.4	Modifizierung des Poly(propylenglycol)s für die CuAAC	38
3.1.5	Anwendung der ATRP für die Synthese der Triblockcopolymerer mit perfluoriertem Segment	40
3.1.5.1	Kinetische Untersuchungen.....	40
a)	Heterogenes System	43
b)	Homogenes System.....	47
3.1.6	Synthese des Triblockcopolymers Br-PSMA ₄₈ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> -PSMA ₄₈ -Br bei definierten Polymerisationsbedingungen	50
3.1.7	Modifizierung des Triblockcopolymers Br-PSMA ₄₈ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> -PSMA ₄₈ -Br für die CuAAC	53
3.1.8	Umwandlung des Triblockcopolymers in ein Pentablockcopolymer mit Hilfe der CuAAC	55
3.1.8.1	Variation der Reaktionsbedingungen.....	55
3.1.8.2	Synthese des Pentablockcopolymers PPG ₁₅ - <i>b</i> -PSMA ₄₈ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> -PSMA ₄₈ - <i>b</i> -PPG ₁₅	58

3.1.9	Entfernen der Schutzgruppe unter Abspaltung von Aceton	61
3.1.10	Zusammenfassung.....	63
3.2	Untersuchung der Triblockcopolymeren und triphiler Pentablockcopolymeren an der Wasser-Luft-Grenzfläche	64
3.2.1	Einfluss der Blockcopolymerkonzentration in der Subphase auf die Oberflächen-spannung	64
3.2.2	Verfolgung der Blockcopolymeradsorption an der Wasseroberfläche.....	68
3.2.2.1	Messung des Oberflächendruckes über einen langen Untersuchungszeitraum	68
3.2.2.2	IRRAS Untersuchungen an der Wasser-oberfläche während der Blockcopolymer-adsorption von (PPG ₁₅ - <i>b</i> -PGMA ₄₈ - <i>b</i> -) ₂ PF	74
3.2.3	Untersuchung der Stabilität des Blockcopolymeroberflächenfilms	78
3.2.4	Langmuir-Kompressionsisothermen der Blockcopolymeren	82
3.2.5	IRRAS Untersuchungen an der Wasser-Luft-Grenzfläche während der Kompression des Polymeroberflächenfilms von (PPG ₁₅ - <i>b</i> -PGMA ₄₈ - <i>b</i> -) ₂ PF	87
3.2.6	Zusammenfassung.....	90
3.3	Untersuchung der Triblockcopolymeren und triphilen Pentablockcopolymeren in wässriger Lösung.....	92
3.3.1	Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit von Poly(propylenglycol) und triphiler Blockcopolymeren	92
3.3.2	Aggregatbildung der Blockcopolymeren in wässriger Lösung.....	95
3.3.3	Temperaturabhängige NMR-spektroskopische Untersuchungen wässriger Blockcopolymerlösungen.....	99
3.3.4	Nachweis von Aggregaten mit Hilfe von TEM Untersuchungen.....	106
3.3.5	Zusammenfassung.....	109
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	111
5	LITERATURVERZEICHNIS.....	114
6	ANHANG	I

Abkürzungsverzeichnis

$(\text{Br-PGMA}_{20-b})_2\text{PPG}_{34}$	bromterminiertes Poly(glycerolmonomethacrylat) mit 20 Wiederholungseinheiten welches beidseitig an ein Poly(propylenoxid)block mit 34 Wiederholungseinheiten angebracht ist.
$(\text{Br-PGMA}_m-b)_2\text{PF}$	bromterminiertes Poly(glycerolmonomethacrylat) mit m Wiederholungseinheiten welches beidseitig an ein perfluoriertes Segment angebracht ist
$(\text{Br-PSMA}_m-b)_2\text{PF}$	bromterminiertes Poly(solketalmethacrylat) mit m Wiederholungseinheiten welches beidseitig an ein perfluoriertes Segment angebracht ist.
$(\text{C}_9\text{F}_{19}-b-\text{PGMA}_{20-b})_2\text{PPO}_{34}$	Perfluorononon-block-Poly(glycerolmonomethacrylat) mit 20 GMA Wiederholungseinheiten welcher beidseitig an ein Poly(propylenoxid)block mit 34 Wiederholungseinheiten angebracht ist.
$(\text{CH}_3)_2$	Dimethylgruppe und Teil des Solketalrings
$(\text{N}_3-\text{PSMA}_m-b)_2\text{PF}$	Azidterminiertes Poly(solketalmethacrylat) mit m Wiederholungseinheiten welches beidseitig an ein perfluoriertes Segment angebracht ist.
$(\text{PPG}_n-b-\text{PGMA}_m-b)_2\text{PF}$	Poly(propylenglycol)-block-Poly(glycerolmonomethacrylat) mit n bzw. m Wiederholungseinheiten welcher beidseitig an ein perfluoriertes Segment angebracht ist
$(\text{PPG}_n-b-\text{PSMA}_m-b)_2\text{PF}$	Poly(propylenglycol)-block-Poly(solketalmethacrylat) mit n bzw. m Wiederholungseinheiten welcher beidseitig an ein perfluoriertes Segment angebracht ist.
n_D^{20}	Brechungsindex bei 20 °C
$\mu\text{-ABC}$	Miktoarmtriblockpolymer mit verschiedenen Polymerarchitekturen an den drei Sternarmen
ATRP	Atom-Transfer-Radikalpolymerisation

BO-PPG _n -OH	OH-terminierter Poly(propylenglycol)monobuthylether mit <i>n</i> Wiederholungseinheiten
BO-PPG-OH	OH-terminierter Poly(propylenglycol)monobuthylether mit <i>n</i> Wiederholungseinheiten
Bpy	2,2'-Bipyridin
Br-CH ₂ -PF-CH ₂ -Br	Bifunktionaler Initiator mit perfluoriertem Segment
C ₆ H ₅	aromatischer Ring des TFT
C ₉ F ₁₉	Perfluorononan
C ₉ F ₁₉ - <i>b</i> -PPO ₂₇ - <i>b</i> -PGMA ₉₄	Perfluorononan-block- Poly(propylenoxid)-block- Poly(glycerolmonomethacrylat), Wiederholungseinheiten Poly(glycerolmonomethacrylat)block 20, Poly(propylenoxid)block 34
CAC	kritische Aggregationskonzentration
CMC	kritische Mizellbildungskonzentration
CRP	Kontrollierte-radikalische Polymerisation
CuAAC	Kupfer(I) katalysierte Alkin-Azid Cycloaddition
d	Duplett (NMR)
<i>D</i>	Polydispersitätsindex
DC	Dünnschichtchromatografie
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethylpyridin-4-amin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
dNbpy	4,4'-Di(5-nonyl)-2,2'-bipyridin
engl.	Englisch
EPR	Elektronenspinresonanz
EtBriB	Ethyl 2-bromoisobutyrat
FTIR	Fourier-Transform Infrarotspektrometrie
GMA	Glycerolmonomethacrylat
HMTETA	<i>N,N'</i> -Bis[2-(dimethylamino)ethyl]- <i>N,N'</i> -dimethylethylendiamin
HO-CH ₂ -PF-CH ₂ -OH	Diol mit perfluoriertem Segment
HO-PPG _n -OH	Poly(propylenglycol) beidseitig OH-terminiert und mit <i>n</i> Wiederholungseinheiten
I	Integral

IRRAS	Infrarot Reflexion Absorptionsspektroskopie
J	Kopplungskonstante
K_{ATRP}	Gleichgewichtskonstante der ATRP
l	Kuhn-Länge
L	Gesamtlänge des Blockcopolymers
LCST	untere kritische Entmischungstemperatur
m	Multipllett
M	Molar
m bzw. n	Anzahl vorhandener Monomereinheiten
MeCN	Acetonitril
MLU	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
mmA	mittlere Fläche pro Molekül
M_n	zahlenmittlere Molmasse
M_w	gewichtsgemittelte Molmasse
NMP	Nitroxid-vermittelte Polymerisation
PEE	Poly(ethylenethylen)
PEO	Poly(ethylenoxid)
PF	perfluoriertes Segment
PFPO	Poly(perfluoropropylenoxid)
PG	Propylenglycol
PGMA	Poly(glycerolmonomethacrylat)
$\text{PGMA}_n\text{-C}_9\text{F}_{19}$	Poly(glycerolmonomethacrylat) mit n Wiederholungseinheiten und einem endständigen Perfluorononanblock
PMDTA	Bis(2-dimethylaminoethyl)methylamin
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PPG_n	Poly(propylenglycol) mit n Wiederholungseinheiten
ppm	Parts per million
$\text{PPO-}b\text{-PEO-}b\text{-PPO}$	Poly(propylenoxid)-block-Poly(ethylenoxid)-block-Poly(propylenoxid) Blockcopolymer, Pluronics [®]
PSMA	Poly(solektalmethacrylat)
R	Reflektivität des Probenroges
R_0	Reflektivität des Referenzroges

RA	Reflexion-Absorption
RAFT	Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungs-Polymerisation
R_h	hydrodynamischer Radius
rm-PGMA-CH ₃	ataktische Triade der PGMA-Methylprotonen
rr-PGMA-CH ₃	syndiotaktische Triade der PGMA-Methylprotonen
s	Singulett
SD	Schichtdicke
t	Triplett
T	Temperatur
T_{cp}	Trübungstemperatur
TEA	Triethylamin
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFT	α,α,α -Trifluortoluol
THF	Tetrahydrofuran
V	Volumen
v/v	Volumenverhältnis
γ	Oberflächenspannung
δ	chemische Verschiebung in ppm
λ	Wellenlänge
ν	Valenzschwingung
π	Oberflächendruck
φ	Einfallswinkel

1 Einleitung

1.1 Triphile Blockcopolymere

Das bestehende Konzept der amphiphilen Polymere mit hydrophilen und lipophilen Segmenten wird durch die Einführung eines dritten, fluorophilen Segmentes zu dem der *triphilen Polymere* erweitert¹⁻⁸. Der Begriff *triphil* wird in der Literatur vielfältig verwendet. 1932 wird er in Bezug auf die Theorie der Flotation und dort speziell auf triphile Sammlermoleküle angewendet^{9,10}. Ebenfalls als triphil werden Flüssigkristalle bezeichnet, die aus zwei Seitenketten (Alkyl- und fluorierte Kette) und einem starren Biarylkern bestehen¹¹. Der Begriff triphil für Polymere mit hydrophilen, lipophilen und fluorophilen Blöcken wurde erstmals im Jahr 2008 von Krafft et al. verwendet¹². Die ersten Polymere mit diesen drei verschiedenen Blöcken wurden bis dahin als „triblock“ bezeichnet. Das Blockcopolymer Poly(ethylenoxid)-*b*-Poly(styrol)-*b*-1,2-Poly(butadien), bei welchem der Poly(butadien)-Block selektiv mit *n*-Perfluorohexyliodid modifiziert wurde, ist das erste lineare Triblockcopolymer und wurde anionisch von Lodge et al. synthetisiert¹³. Im darauffolgenden Jahr (2004) wurde von der gleichen Gruppe ein μ -ABC Mikroarmtriblockpolymer synthetisiert. μ bedeutet, dass die Arme des Sternpolymers verschiedene Polymerarchitekturen aufweisen¹⁴. Hierfür wurde eine perfluorierte Kette (Poly(perfluorpropylenoxid), PFPO) mit einer Poly(ethylenoxid) (PEO)- und einer Poly(ethylethylen)kette (PEE) verknüpft¹⁴.

Im Folgenden soll in einem kurzen Exkurs näher auf die perfluorierten *n*-Alkane, die schon lange im Fokus der Forschung¹⁵⁻¹⁹ stehen, eingegangen werden. Die perfluorierte Kette liegt als Helix vor²⁰. Die Helixkonformation wird aufgrund der Hyperkonjugation von $\sigma_{CC} \rightarrow \sigma^*_{CF}$ gegenüber der Zick-Zack-Konformation bevorzugt²¹. Die Wechselwirkungen zwischen den fluorierten Ketten beruhen auf Dipol-Dipol-Kräften²². Dies wirkt sich auf das thermische Verhalten der Moleküle aus. So liegen die Schmelzpunkte der perfluorierten Ketten höher als die vergleichbarer Alkane^{16,23}. Wenn Alkyl- und perfluorierte Anteile gemischt in einem Molekül vorliegen, so wird hierbei von semifluorierten Alkanen gesprochen. Das Verhältnis der beiden Segmente hat Einfluss auf den Schmelzpunkt (T_m)¹⁹. Fluorierte Moleküle zeigen eine Selbstassoziation, d. h. fluorierte Segmente separieren sich von Alkylsegmenten²⁴⁻²⁸. Dies führt zu verschiedenen Anwendungsfeldern der triphilen Polymere wie: Wechselwirkung

mit Zellmembranen ²⁸⁻³⁰, der aktive Transport von Molekülen durch eben diese Membran hindurch ^{28,31-33} oder die Verwendung im Bereich der Katalyse ³⁴⁻³⁶. Teilfluorierte Lipide können bei Membran- und löslichen Proteinen eine zweidimensionale Kristallisation hervorrufen ^{37,38}. Ein weiteres Anwendungsgebiet von Fluorkohlenwasserstoffen ist die Verwendung von Perfluorkohlenwasserstoffemulsionen als Blutersatz, da sich Sauerstoff stark in ihnen anreichern kann ^{26,39}. Zudem ist der Einsatz in der Augenheilkunde ⁴⁰ möglich. Eines der wichtigsten Einsatzgebiete ist die Verwendung von Teflon (Polytetrafluorethylen, PTFE) oder Polyvinylidenfluorid (PVDF) z.B. in Beschichtungen oder Membranen.

Einen Überblick über die Möglichkeiten der Polymerarchitekturen für triphile Polymere ist in Abbildung 1-1 gegeben ⁴¹. Es ergeben sich verschiedene Architekturen (lineare Blockcopolymere, Sternpolymere und Dendrimere), die in den folgenden Abschnitten einzeln näher beleuchtet werden sollen. Hierbei sind in Abbildung 1-1 in Blau die hydrophilen, in Rot die lipophilen und in Grün die fluorophilen Segmente dargestellt. Der fluorierte Block ist hierbei weder mit den hydrophilen noch mit den lipophilen Segmenten kompatibel. Am häufigsten sind in der Literatur lineare Blockcopolymere beschrieben. Hierbei ergibt sich eine Vielzahl von Varianten die drei verschiedenen Segmente (A-hydrophil, B-lipophil und C-fluorophil) anzuordnen. Erwähnt werden sollen Polymere mit der Anordnung ABC ⁴²⁻⁴⁵, BCA ^{33,46} und CABAC ^{47,48}, wobei der fluorierte Anteil in der Haupt- ^{31,33,47-51} oder in der Seitenkette ^{43-45,52} lokalisiert sein kann. Ein wichtiges Untersuchungsfeld ist das Verhalten dieser Makromoleküle im wässrigen Milieu. Triphile telechelic Polymere mit der Struktur ACB bilden im Wasser Nanopartikel, die einen hydrophoben Kern enthalten und damit als Transportmittel für hydrophobe Arzneimittel dienen können ³³. Polymere mit der Struktur ABC untersuchte u. a. die Gruppe um Laschewsky. Sie stellten fest, dass der hydrodynamische Radius des Polymers sich durch das Anhängen des fluorierten Segmentes ändert. Im Kryoelektronenmikroskop wurden kugelförmige Mizellen mit fluorreichen Domänen sichtbar ⁴⁴. Hierfür ist das Phänomen der *superstarken Segregation* entscheidend. Der kürzeste Block, in diesem Falle das fluorierte Teilstück, wird dabei in voller Länge nebeneinander angeordnet ⁵³⁻⁵⁵. So können durch Selbstorganisation verschiedene Strukturen entstehen ^{36,56} (siehe Abbildung 1-2). So ist zum Beispiel die Ausbildung sphärischer Mizellen mit fluoriertem Kern, lipophiler Zwischenschicht und hydrophiler Corona (siehe Abbildung 1-2(9)) ⁵⁷ oder auch die Bildung von Netzwerken mit ABC Triblockpolymeren möglich ⁵⁸⁻⁶¹.

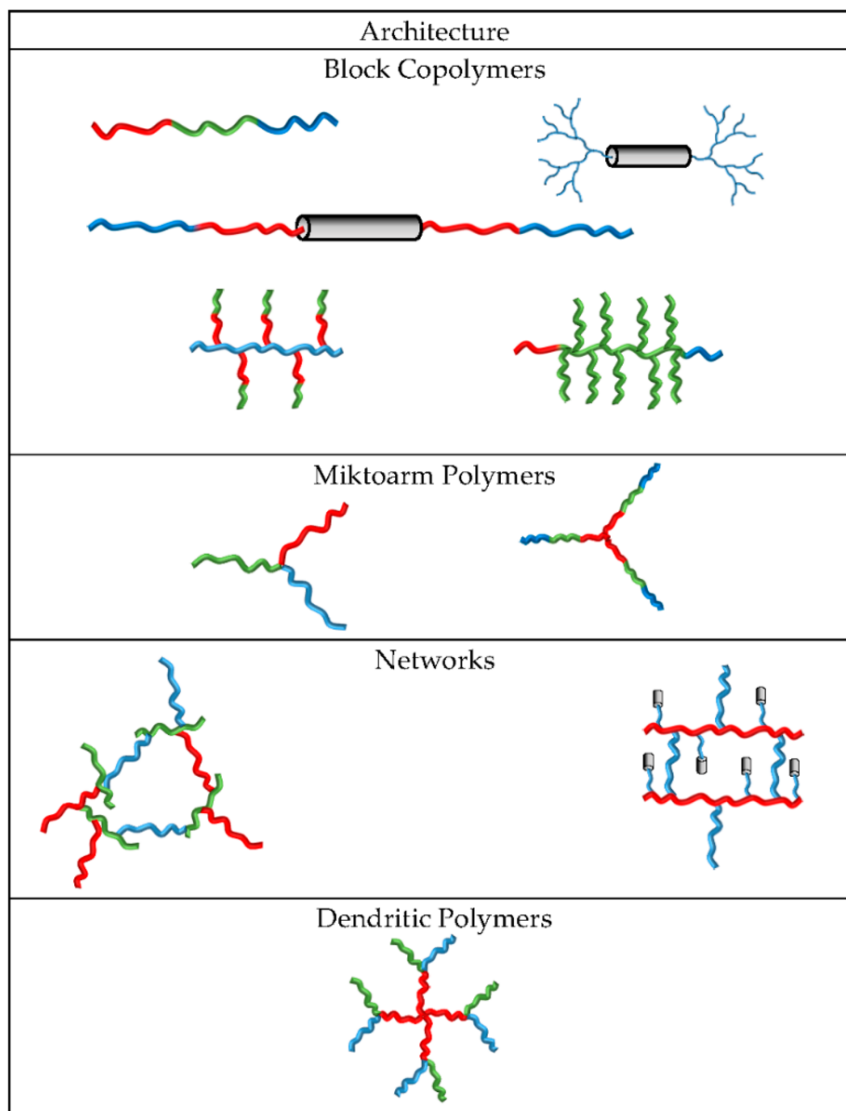


Abbildung 1-1 Architekturvielfalt von triphilen Polymeren ⁴¹. Hierbei stellen Rot die lipophilen, Blau die hydrophilen und Grün die fluorophilen Segmente dar.

Für das Polymer F_{10} -*b*-PGMA₆₆-*b*-PPO₃₄ (CAB) in Wasser kann die Ausbildung von Mizellen mit fluoriertem Kern und Poly(propylenoxid) (PPO) in der Corona beobachtet werden (siehe Abbildung 1-2(8)) ⁴⁹. Das als hydrophiler Block verwendete Poly(glycerolmonomethacrylat) (PGMA) zeichnet sich durch viele verschiedene medizinische Einsatzmöglichkeiten wie der Kontaktlinsenherstellung ⁶², die Verwendung für analytische Sensoren ⁶³, die Anwendung als Hydrogel oder die Nutzung des Einflusses von enantiomerreinem PGMA auf die Proteinadsorption ⁶⁴ aus.

Polymere mit der Struktur der allgemeinen Blockanordnung CABAC wurden mit einer variablen Länge des hydrophilen PGMA Segments untersucht. Das lipophile (PPO) und das perfluorierte Segment (Perfluorononan, C₉F₁₉) sind in beiden Polymeren gleich lang.

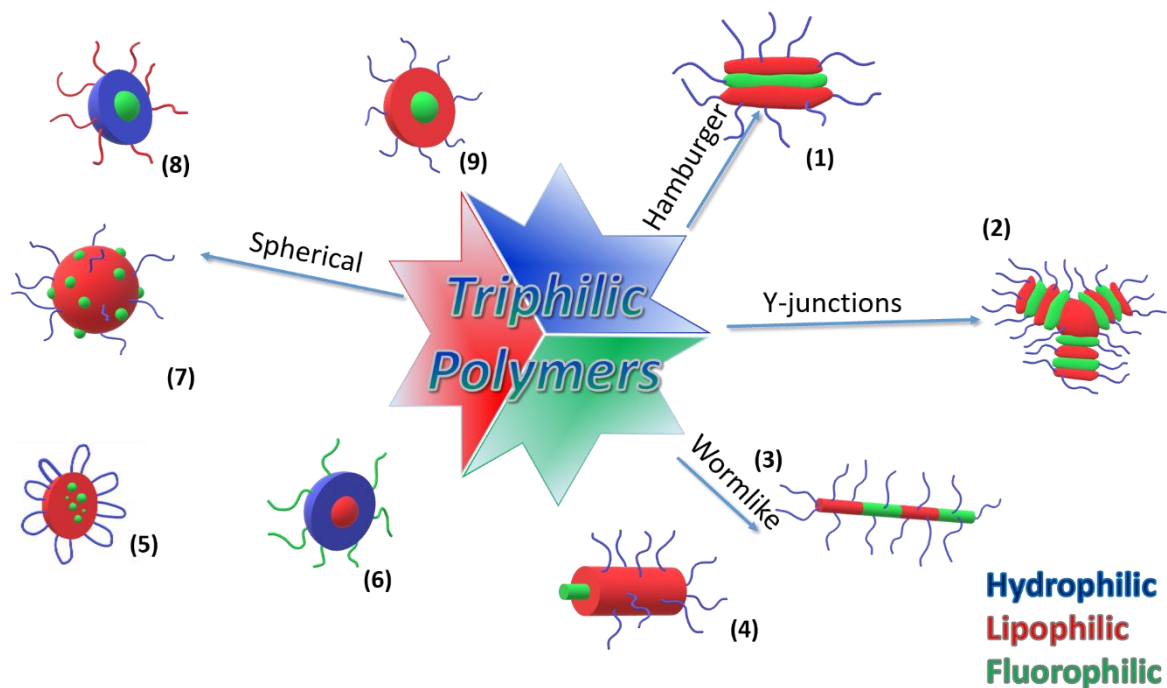


Abbildung 1-2 Die verschiedenen Strukturvariationen der triphilen Blockcopolymeren in wässriger Lösung⁴¹.

Die kritische Mizellbildungskonzentration *CMC* ist bei dem Polymer mit der kürzeren hydrophilen Kette höher ($9,5 \mu\text{M}$, PGMA₂₄) als bei dem mit dem längeren hydrophilen Block ($2,5 \mu\text{M}$, PGMA₄₂). Dass es zur Herausbildung einer Spezies mit kleinerem hydrodynamischem Radius kommt, wenn die *CMC* überschritten wird, kann durch die dynamische Lichtstreuung gezeigt werden. NMR-spektroskopische und transmissions-elektronenmikroskopische (*TEM*) Untersuchungen führen zu dem in Abbildung 1-2(5) vorgeschlagenem Modell. Ein Zurückfalten der hydrophilen Kette und die Ausbildung von „blumenartigen“ Mizellen, bei welchen der Kern von der fluorierten Einheit und dem PPO Block gebildet wird, sind durch die längeren hydrophilen Segmente möglich. Mizellen mit lipophilem Kern und dem fluorierten Teil des Polymers in der wässrigen Umgebung sind dann möglich, wenn die hydrophile Kette zu kurz für das Zurückfalten ist (siehe Abbildung 1-2(6))⁶⁵.

Sternpolymere sind eine weitere Variationsmöglichkeit der Polymerarchitektur^{14,31,66–69}. So wurde von der Arbeitsgruppe um Lodge et al. die Länge der einzelnen Polymerarme (PFPO, PEO und PEE) mannigfaltig variiert, ihr Verhalten im wässrigen System mithilfe von Kryoelektronenmikroskopie und dynamischer Lichtstreuung untersucht und in einem ternären Phasendiagramm dargestellt⁶⁶. Polymere mit einem geringen Volumenanteil von

PFPO im Mizellkern bevorzugen die Ausbildung von segmentierten wurmartigen Bändern (siehe Abbildung 1-2(3)), Y-Verknüpfungen (siehe Abbildung 1-2(2)) oder Netzwerken. Himbeerartige (siehe Abbildung 1-2(7)) oder wurmartige Multikomponentenmizellen (siehe Abbildung 1-2(4)) können sich herausbilden, wenn der lipophile gegenüber dem fluorierten Anteil sinkt. Hamburgerstrukturen können bei sehr langen hydrophilen Anteilen entstehen. Dabei zeigt das fluorierte Segment eine sehr starke Hydrophobizität und ist oben und unten von lipophilen Segmenten abgeschirmt (siehe Abbildung 1-2(1))^{36,66}.

Hochkomplexe Strukturen sind dendritische Polymere. Von einem Startmolekül aus, ein Molekül mit mehreren modifizierbaren Gruppen, wächst das Polymer und verzweigt sich bei jedem nachfolgenden Schritt erneut^{67,70-72}.

Auch das Verhalten der triphilen Polymere an der Wasser-Luft-Grenzfläche wurde vielfältig untersucht. Am Anfang soll zunächst der Unterschied zwischen einem Gibbsfilm und einem Langmuirfilm erläutert werden. Einer, der diesen Sachverhalt umfangreich beschrieben hat, ist Motomura⁷³. Im Allgemeinen kann gesagt werden, dass die Adsorption von gelösten Molekülen (in dieser Arbeit von Makromolekülen) aus der Subphase an die Wasser-Luft-Grenzfläche zur Ausbildung eines Gibbsfilms führt. Im Gegensatz dazu bildet sich ein Langmuirfilm aus, wenn die Lösung auf die Wasseroberfläche gespreitet wird⁷⁴. Im Falle des Gibbsfilms stellt sich bei konstanten Bedingungen während des Untersuchungszeitraumes zwischen der Ad- und der Desorption von Molekülen ein Gleichgewicht ein^{74,75}. Für die Langmuirfilme gilt, dass das Molekül im Idealfall nicht in der Subphase löslich ist. Dies kann allerdings lediglich theoretisch ermöglicht werden. Liegen amphiphile Moleküle mit einer hydrophoben und einer hydrophilen Komponente vor, so ermöglicht der hydrophile Anteil, bei der Verwendung von Wasser als Subphase, die freie Beweglichkeit des amphiphilen Moleküls auf der Wasseroberfläche. Die hydrophilen Gruppen wechselwirken mit dem Wasser und werden als *Ankergruppen* bezeichnet^{74,76-78}.

Für triphile Blockcopolymere wurden sowohl Gibbsfilme, als auch Langmuirfilme untersucht. So wurden der Adsorptionsprozesse (Gibbsfilme) der beiden triphilen Blockcopolymere $C_9F_{19}-b-PPO_{27}-b-PGMA_{94}$ und $(C_9F_{19}-b-PGMA_{42}-b)_2-PPO_{27}$ verglichen. Dabei zeigte sich, dass die 5,4-fache Konzentration des telechelen Blockcopolymers $C_9F_{19}-b-PPO_{27}-b-PGMA_{94}$ benötigt wird, um die Oberflächenaktivität des triphilen Pentablockcopolymers $(C_9F_{19}-b-PGMA_{42}-b)_2-PPO_{27}$ zu erreichen. Die größere Oberflächenaktivität des triphilen Pentablockcopolymers $(C_9F_{19}-b-$

$\text{PGMA}_{42}\text{-}b\text{-})_2\text{-PPO}_{27}$ wird durch die größere Hydrophobizität, bedingt durch eine höhere Anzahl an fluorierten Blöcken gegenüber den telecheligen Blockcopolymeren $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{-}b\text{-PPO}_{27}\text{-}b\text{-PGMA}_{94}$ ermöglicht⁴⁸. Der Einfluss der fluorierten Endblöcke auf die Oberflächenaktivität eines Blockcopolymeren ist am Beispiel des amphiphilen Blockcopolymeren $(\text{Br-PGMA}_{20}\text{-}b\text{-})_2\text{PPO}_{34}$ und des triphilen Pentablockcopolymeren $(\text{C}_9\text{F}_{19}\text{-}b\text{-PGMA}_{20}\text{-}b\text{-})_2\text{PPO}_{34}$ untersucht. Es konnte dabei nachgewiesen werden, dass die Oberflächenaktivität des triphilen gegenüber der des amphiphilen Blockcopolymeren deutlich erhöht war. Auch hier wird als Erklärung der höheren Oberflächenaktivität der Einfluss der fluorierten Blöcke auf die Hydrophobizität des Blockcopolymeren angebracht³⁰. Der Einfluss des fluorierten Blockes für das Verhalten der Blockcopolymeren $(\text{Br-PGMA}_{20}\text{-}b\text{-})_2\text{PPO}_{34}$ und $(\text{C}_9\text{F}_{19}\text{-}b\text{-PGMA}_{20}\text{-}b\text{-})_2\text{PPO}_{34}$ an der Wasser-Luft-Grenzfläche wurde mit Hilfe von Langmuirkompressionsisothermen nachgewiesen. Durch das Anbringen einer fluorierten Endgruppe an den beiden Seiten des amphiphilen Blockcopolymeren $(\text{Br-PGMA}_{20}\text{-}b\text{-})_2\text{PPO}_{34}$ stieg die Oberflächenaktivität des triphilen gegenüber der des amphiphilen Blockcopolymeren deutlich an³⁰. Es wurde dabei davon ausgegangen, dass während der Kompression des Polymeroberflächenfilms die hydrophilen PGMA-Blöcke in die Subphase gedrückt werden und die beiden hydrophoben Anteile (der PPO Block und der fluorierte Block) an der Wasseroberfläche verbleiben³⁰. Liegt das amphiphile Blockcopolymer als Oberflächenfilm vor, wurde davon ausgegangen, dass die PGMA- und PPO-Blöcke eine pilzartige Struktur (mushroom) bilden. Bei steigender Kompression wird das amphiphile Blockcopolymer in die Subphase gedrückt. Bei dem gleichen Oberflächendruck ist das fluorierte Pentablockcopolymer noch an der Wasseroberfläche durch die C_9F_{19} -Blöcke „verhaftet“³⁰. Durch die weitere Kompression des Oberflächenfilms kommt es zur Ausbildung von einer bürstenartigen Struktur (brush).

Die Synthesewege hin zu den triphilen Polymeren sind vielfältig. Eine Möglichkeit stellt die anionische Polymerisation dar^{14,79}. 2004 synthetisierte Lodge et al. mit dieser Methode μ -ABC Sternblockpolymere¹⁴. Viel wichtiger als die anionische Polymerisation haben sich die Atom-Transfer-Radikalpolymerisation *ATRP*^{7,47,71,79–81} und die Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungs-Polymerisation *RAFT*^{42,67,79,82–84} hervor getan. Beide Methoden gehören zu den kontrollierten radikalischen Polymerisationen *CFRP*. Die ATRP wird in dieser Arbeit angewandt und soll daher im folgenden Abschnitt 1.2.1 näher beschrieben werden.

1.2 Synthesemethoden

1.2.1 Atom-Transfer-Radikalpolymerisation (ATRP)

Radikalische Polymerisationen stellen für die Polymerchemie eine wichtige Synthesemethode dar. Unkontrollierte radikalische Polymerisationen erzeugen Polymere mit einer breiten Molmassenverteilung sowie mit möglichen Seitenkettenverzweigungen. Dies kann sich, je nach gewünschter Anwendung, nachteilig auf die physikalischen Eigenschaften der Polymere auswirken. Gerade für Blockcopolymere, wo die Blocksequenzlänge für die spätere Anwendung entscheidend ist, sind Polymerisationsmethoden, die eine enge Molmassenverteilung ermöglichen, wichtig. Deshalb gab und gibt es die Bestrebung für die Entwicklung von kontrolliert-radikalischen Polymerisationsmethoden CRP. Nach IUPAC werden sie *reversible-deactivation radical polymerisation* genannt. Darunter fallen die RAFT, die Nitroxid-vermittelte Polymerisation *NMP* und die ATRP⁸⁵. Diese kontrollierten radikalischen Polymerisationsmethoden erlauben u. a. die Synthese von Polymeren mit einer geringen Molmassenverteilung, was einem kleinen Polydispersitätsindex ($D < 1,5$) entspricht, die Verhinderung der Bildung von ungewollten Seitenketten, sowie das Einstellen der Polymersequenz und der Polymerendgruppen. Hierbei wechselt das Gleichgewicht zwischen der nur im geringen Maße vorliegenden aktiven Spezies und der am häufigsten vorliegenden „schlafenden“ Spezies.

Für die ATRP werden Übergangsmetalle (wie Ruthenium, Kupfer, Eisen), Liganden, Monomere, sowie ein Initiator mit einem Halogenatom benötigt. Schon 1945 entwickelte Kharasch mit Alkylhalogeniden und Radikalen (Peroxide) eine Additionsreaktion. Diese führte zu einer anti-Markovnikov-Addition und wurde als *atom transfer radical addition ATRA* bezeichnet⁸⁶. Weitere Entwicklungsschritte waren 1956 und 1961 mit der Entdeckung, dass durch die Zugabe von Übergangsmetallen die Selektivität der Addition an der C-X-Bindung steigt, verbunden^{87,88}. Das Übergangsmetall (Kupfer oder Eisen) lag hierbei zwischen 10-30 mol%, bei einem molaren Verhältnis von Monomer zu Alkylhalogenid von ca. 1:1, vor⁸⁹.

Für die ATRP wird eine deutlich geringere Menge an Übergangsmetall und ein signifikant größeres molares Verhältnis von Monomer zu Alkylhalogenid verwendet. Die ATRP wurde, unabhängig voneinander, von Sawamoto und Matyjaszewski 1995 entwickelt. Hierbei arbeitete der Japaner Sawamoto mit Rutheniumsalzen⁹⁰ und der in den USA forschende polnische Chemiker Matyjaszewski mit Kupfersalzen⁹¹. In der Anwendung setzte sich die Verwendung von Kupfersalzen durch. Daneben ist auch die Anwendung von Eisensalzen⁹²⁻⁹⁶ möglich, wie 1997 wieder Sawamoto zeigte⁹³. Ebenfalls sind Forschungen auf dem Gebiet der metallfreien ATRP vorliegend. Hierbei wird durch die Zugabe eines organischen Photoredoxkatalysators mit UV-Licht polymerisiert⁹⁷⁻⁹⁹.

Das allgemeine Reaktionsschema für eine ATRP ist in Abbildung 1-3 dargestellt.

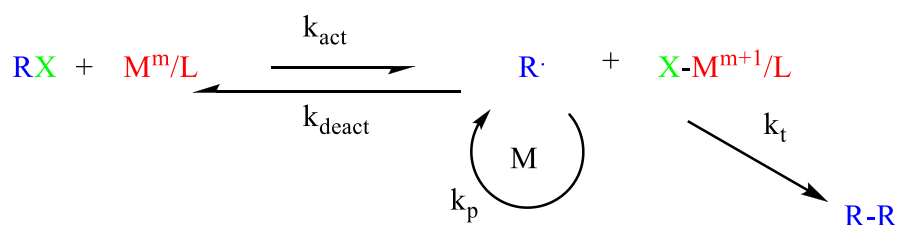


Abbildung 1-3 Allgemeiner Mechanismus der ATRP¹⁰⁰. Hierbei steht R-X für die Polymerkette mit Halogenatom (inaktive Spezies), M^m/L für den Übergangsmetall-Ligand-Komplex, $\text{R}\cdot$ für die radikaltragende Spezies (aktive Spezies), $\text{X-M}^{m+1}/\text{L}$ für den Halogenatom-Metall-Ligand-Komplex, k_{act} , k_{deact} , k_p und k_t für die Geschwindigkeitskonstanten der Aktivierung, der Deaktivierung, der Polymerkettenverlängerung und der Terminierung, M für das Monomer und R-R für die terminierte, inaktive Polymerkette.

In der ATRP kommt es zu einem Atom- und Elektronentransfer. Für den Atomtransfer muss das Halogenatom von der *schlafenden/inaktiven* Spezies auf den Metall-Ligand-Komplex M/L übertragen werden. Hierbei entsteht, ohne die Bildung eines Radikalanions¹⁰¹, durch den Elektronentransfer mit Hilfe eines M-X-C Übergangszustandes ein Alkylradikal¹⁰¹⁻¹⁰³. An das Alkylradikal können solange Monomereinheiten angelagert werden, bis sich das Gleichgewicht (sehr schnell) wieder auf die Seite der inaktiven Spezies, durch den Übergang des Halogens vom Metallkomplex auf das Radikalkettenende, verschiebt.

Die Gleichgewichtskonstante K_{ATRP} , (siehe Gleichung 1-1)¹⁰⁴

$$K_{ATRP} = \frac{[X-M^{m+1}/L][R\cdot]}{[RX][M^m/L]} = \frac{k_{act}}{k_{deact}} \quad (1-1)$$

kann über die Bestimmung von $[X-M^{m+1}/L]$ oder den Monomerverbrauch während der Reaktionszeit bestimmt werden ^{105,106}.

Sie beschreibt den Quotient der Konzentration des Halogen-Übergangsmetall-Ligand-Komplexes $[X-M^{m+1}/L]$ und des freien Radikals $[R\cdot]$ zu den Konzentrationen des Übergangsmetall-Ligand-Komplex $[M^m/L]$ und des verwendeten Initiators $[RX]$. Die Gleichgewichtskonstante K_{ATRP} kann theoretisch auch aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Aktivierung k_{act} und der Deaktivierung k_{deact} bestimmt werden ¹⁰⁵.

Die in der Gleichung (1-1) beschriebenen Parameter sind allerdings schwer zugänglich, sodass, im Fall von Kupfer als Übergangsmetall M^m , die Messung des Halogen-Kupfer(II)-Ligand-Komplex $[X-Cu^{II}/L]$, welcher sich in der Lösung akkumuliert ^{107,108}, eine bessere Zugänglichkeit von K_{ATRP} ermöglicht. Die Reduktion der Cu^{II}/L zurück zur Cu^I/L Spezies ist durch eine Vielzahl an Methoden erreichbar und ermöglicht die Verringerung der Katalysatorkonzentration, höhere Monomerumsätze sowie kleinere Polydispersitäten ¹⁰⁹. Zu nennen wären hierbei unter anderem die ATRP in der Gegenwart von Cu^0 (supplemental activator and reducing agent, SARA, 1997) ¹¹⁰, die *Activators Generated by Electron Transfer* ATRP (AGET, 2005) ¹¹¹, die *Activators Regenerated by Electron Transfer* ATRP (ARGET, 2006) ¹¹²⁻¹¹⁵, die elektrochemisch beeinflusste ATRP (2011) ^{116,117} oder aber auch die photochemisch beeinflusste ATRP (*photo*ATRP, 2012) ^{118,119}. Einen wichtigen Einfluss auf die ATRP hat der Sauerstoffgehalt im System. Dieser sollte bei den klassischen ATRP-Methoden so niedrig wie möglich gehalten werden, da dieser mit den vorhandenen Radikalen reagieren kann und inaktive Peroxyradikale bildet ¹²⁰. Auch Kupferkomplexe können durch ihre Sensitivität gegenüber Sauerstoff deaktiviert werden und Oxide oder Peroxide bilden ⁸⁹. Mögliche sauerstoffresistente ATRP Systeme sind unter der Verwendung von Cu^0 ¹²¹, Ascorbinsäure ¹¹² oder Amine in Kombination mit Licht ¹²² als Reduktionsmittel erreichbar.

Das verwendete Übergangsmetall liegt nicht elementar aber in einer niedrigeren Oxidationsstufe vor und wird durch die Liganden in Lösung gebracht. Ferner haben die Liganden einen starken Einfluss auf die Aktivität des Übergangmetallkomplexes. Die Art der

Liganden ist vielfältig und reicht von den anfänglich verwendeten Bipyridinen, und anderen über mehrzählige Amine (linear, mehrarmig, zyklisch) bis hin zu verschiedenen Picolyamine⁸⁹. Für die Verwendung des Übergangmetalls Kupfer ist eine Gemeinsamkeit die Verwendung von Stickstoff für die Koordinierung des Kupfersalzes⁸⁹. So koordinieren zwei Bipyridinmoleküle (bpy) an ein Cu^I bzw. Cu^{II}. Für den Cu^I(bpy)₂⁺-Komplex wurde eine verzerrte tetraedrische¹²³ und für den X-Cu^{II}(bpy)₂⁺-Komplex eine fast perfekte trigonal bipyramidale¹²⁴ Geometrie nachgewiesen. In Einzelfällen kann in unpolaren Lösungsmitteln ein Cu-X überbrückter [(X)₂Cu^I(bpy)₂]₂ Komplex gebildet werden¹²⁵. Um die Löslichkeit der Kupferkomplexe zu erhöhen, ist die Modifizierung der Seitenkette des Liganden von großer Wichtigkeit. So wurde durch die Verwendung von 4,4'-Di(5-nonyl)-2,2'-bipyridin *dNbpy* die erste homogene ATRP bei einer gleichzeitig niedrigen Polydispersität ermöglicht^{126,127}.

Einer der Vorteile von Aminliganden ist deren reduzierende Wirkung^{128,129}, d.h. Reduzierung des inaktiven Cu^{II}- zum aktiven Cu^I-Komplex. Die Verwendung des dreizähligen Aminliganden Bis(2-dimethylaminoethyl)methylamin *PMDTA* ermöglicht im Falle der Polymerisation von Methacrylaten bzw. Styrol eine schnellere Polymerisationsgeschwindigkeit bei gleichzeitiger niedriger Polydispersität und höheren Monomerumsatz (< 70 %) als bei dem Einsatz von Bipyridin als Ligand. Zurückzuführen ist dies auf die geringere sterische Hinderung um das Cu^{II}-Zentrum herum, was die Deaktivierung stärkt^{89,130}. Die Erhöhung der Zähigkeit/Koordinationszahl von drei auf vier im Falle des Liganden *N,N'*-Bis[2-(dimethylamino)ethyl]-*N,N'*-dimethylethylendiamin *HMTETA* führt, im Falle von Cu^I, zu einer verzerrten tetraedrischen und für Cu^{II} zu einer verzerrten trigonal bipyramidalen Geometrie. Zudem ist der Ligand-Kupfersalz-Komplex ähnlich aktiv, wie bei der Verwendung von *dNbpy*¹⁰⁵.

Eine Übersicht der verschiedenen Liganden und ihrer ATRP Gleichgewichtskonstante K_{ATRP} ist in Abbildung 1-4 gegeben. Zur besseren Abschätzung der Liganden ist es wichtig, nicht nur die Gleichgewichtskonstante K_{ATRP} , sondern auch die Geschwindigkeitskonstanten k_{act} und k_{deact} zu betrachten. Ein stark aktivierender Ligand kann die Geschwindigkeit der ATRP erhöhen, was sich zu Lasten der Kettenkontrolle auswirkt. Hingegen zeigt ein System mit stark deaktivierendem Ligand eine gute Kettenkontrolle aber auch sehr lange Polymerisationszeiten. Ist ein Ligand stark aktivierend, so ist er schwach deaktivierend und umgekehrt¹⁰⁵. Der Kupfer(I)-Ligand-Komplex kann zu einem Kupfer(II)-Ligand-Komplex sowie zu Kupfer(0) und freien Liganden disproportionieren. Die Gleichgewichtskonstante der

Disproportionierung ist sowohl von dem Lösungsmittel (in Wasser ist sie viel höher als in organischen Lösungsmitteln ¹³¹) als auch von der Affinität der Liganden zu Cu^I und Cu^{II} abhängig. In Acetonitril ist sie kaum vorhanden ¹³².

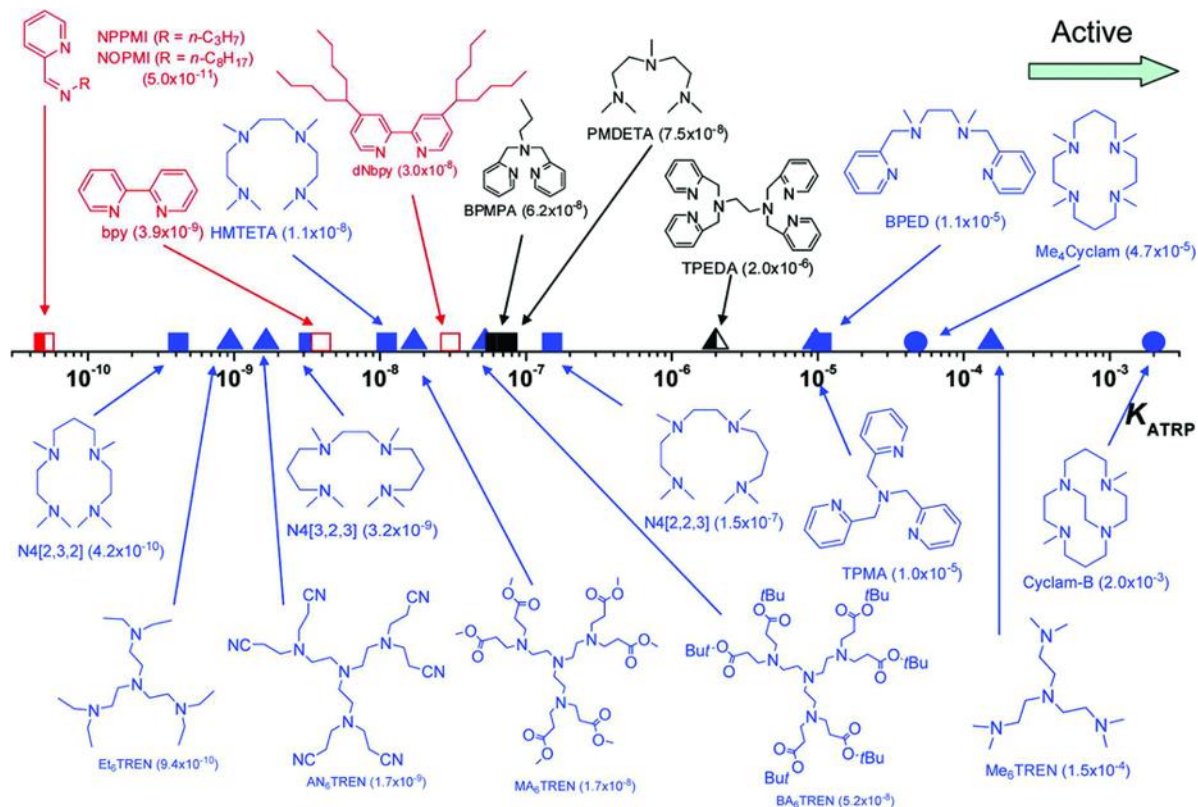


Abbildung 1-4 Verschiedene ATRP Liganden und ihre gemessene ATRP-Gleichgewichtskonstante K_{ATRP} , im System Cu(I)Br/L + EtBr/B in Acetonitril bei 22 °C. Farbschlüssel: rot (zweizähne), blau (vierzähne), schwarz (sechszähne). Symbolschlüssel: ausgefüllt (Amin/Imin), offen (Pyridin), halbausgefüllt (Amin/Imin und Pyridin); Rechtecke (linear), Dreieck (verzweigt), Kreis (zyklisch) ¹⁰⁵.

Für die ATRP werden Initiatoren benötigt, die mit einem Halogenatom versehen sind. Hierbei werden hauptsächlich Chloride und Bromide verwendet. In einer Studie wurde die Verwendung der Halogene Fluor, Chlor, Brom und Jod in der ATRP untersucht. Das Standardreduktionspotential des aktiven Kupfersalzkomplexes $[X-Cu^{II}/L]^+$ nimmt in der Reihenfolge $I > Br > Cl > F$ ab. Hingegen zeigt die Affinität von Cu^{II} zu dem Halogenid die Abfolge $K_{ATRP,F} < K_{ATRP,Cl} < K_{ATRP,I} < K_{ATRP,Br}$. Es konnte in der Studie ausgeschlossen werden, dass C-F funktionalisierte Moleküle als ATRP Initiatoren wirken ¹³³.

Auch die chemische Struktur des Initiators hat Einfluss auf die Gleichgewichtskonstante der ATRP. So zeigen vergleichbare primäre gegenüber sekundären, und sekundäre zu tertiären Halogeniden eine deutlich geringere Aktivität. Zudem ist ein Einfluss der α -Substituenten (aromatisch, aliphatisch) auf die Aktivität der Initiatorgruppe erkennbar ^{105,134}. Die Reaktivität

der untersuchten α -substituierten sekundären Alkylhalogenide verlief ansteigend von Aminen < sekundäre Benzylgruppen < Propionat < Propionitril (1:4:8:600) ¹³⁴.

Für die verwendeten Lösungsmittel und Temperaturen kann festgehalten werden, dass bei gleichem System (Katalysator, Initiator, Monomer) sowohl höhere Temperaturen ^{135,136} als auch polarere Lösungsmittel ¹³⁷⁻¹³⁹ zu einer Steigerung der K_{ATRP} führen. Vor allem bei der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel ist K_{ATRP} und besonders k_{act} sehr groß ¹⁴⁰.

Wie in allen radikalischen Polymerisationsmethoden kommt es auch bei der ATRP, wenn auch deutlich seltener als im Vergleich zu einer freien radikalischen Polymerisation, zu Kettenabbrüchen/-terminierungen. So ist in der ATRP von Acrylaten die Cu^I katalysierte radikalische Terminierung CRT ¹⁴¹⁻¹⁴³ vorherrschend. CRT bedeutet, dass zunächst über die organometallisch-vermittelte Polymerisation OMRP ^{144,145} aus Cu^I/L^+ und einer Polymerkette mit dem Radikal P_n ein P_n-Cu^{II}/L^+ Komplex gebildet wird. Dieser reagiert anschließend mit einem neuen Radikal oder intramolekular zu Cu^I/L^+ und einer mit Wasserstoff terminierten Polymerkette P_n-H ^{143,146}. Im Falle der Polymerisation von tertiären Methacrylaten ist die CRT nicht vorhanden ¹⁴¹. Andere mögliche Terminierungsreaktionen sind die Rekombination von zwei freien Polymerkettenenden, die Disproportionierung oder dass Radikale über intramolekulare Umlagerungsreaktionen (backbiting) auf die Polymerkette übertragen werden ¹⁴³. Die geringe Tendenz für Terminierungen ermöglicht es als großer Vorteil der ATRP, dass bei kontrollierten Bedingungen das Halogenid als Endgruppe erhalten bleibt ¹⁴⁷. Es kann eine weitere ATRP an diesem, nun als Makroinitiator zu verwendenden, Polymer durchgeführt ¹⁴⁸ oder das Halogen durch ein Azid ausgetauscht und mittels Kupfer(I) katalysierte Azid-Alkin Cycloaddition CuAAC ein weiteres (Makro)molekül angefügt werden ^{81,149,150}. Die ATRP kann auch verwendet werden, um Polymerketten an biologische Moleküle/Ziele, wie die DNA und Proteine ^{151,152} (z. B. das grün fluoreszierende Protein, GFP ¹⁵¹) zu synthetisieren ¹⁵³.

1.2.2 Die Kupfer(I) katalysierte Azid-Alkin Cycloaddition (CuAAC) „Click“ Reaktion

Unter dem Begriff „Click“ Reaktionen bzw. -Chemie werden verschiedene chemische Reaktionen zusammengefasst. Gemeinsamkeit aller Reaktionsansätze ist, dass sie unterschiedliche Voraussetzungen erfüllen müssen. Dazu gehört, dass die Reaktion mit hohen Ausbeuten, ohne störende Nebenprodukte und stereospezifisch abläuft, sowie breit

anwendbar und modular aufbaubar sein muss. Die verwendeten Lösungsmittel sollen leicht entfernbar und ebenso wie die Ausgangsprodukte leicht zugängliche sein. Sie soll sowohl Wasser als auch Sauerstoff unempfindlich sein und die Aufarbeitung ohne Chromatografie ermöglicht werden ¹⁵⁴. Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen kann z. B. die Thiol-En-Reaktion ^{155,156} und die Kupfer(I) katalysierte Alkin-Azid Cycloaddition (CuAAC) ^{154,157} den „Click“-Reaktionen zugeordnet werden.

Die Grundlagen für die CuAAC legte Huisgen in der Mitte des vergangenen Jahrhunderts. Er untersuchte die 1,3-dipolare Cycloaddition, die zur Ausbildung von Heterozyklen führt. Hierbei wird auch die Reaktion von Azid und Alkin zum Triazol, welche schon seit 1888 unter dem Begriff Osazone bekannt ist ^{158,159}, beschrieben. Dies geschieht bei hohen Temperaturen, was zur Ausbildung eines Produktgemisches von 1,4- und 1,5- substituierten 1,2,3-Triazolen führt ^{160–162}.

Mit der Anwendung eines Kupfer(I)-Katalysators (Meldal und Fokin ¹⁶³, sowie Sharpless et al. ^{154,164}) kann selektiv eine 1,3-dipolare Cycloaddition ausgeführt werden. Neben Kupfer sind noch weitere Metalle (u. a. Ruthenium, Nickel, Iridium und Zink ¹⁵⁷) für die Azid-Alkin-Cycloaddition in Verwendung, keines ist aber so stark vertreten wie Kupfer.

Für die CuAAC-Reaktion werden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen. Den Ersten beschrieben Sharpless et al. 2005 ¹⁶⁵. Schubert et al. schlagen den folgenden Katalysemechanismus vor (siehe Abbildung 1-5) ¹⁶⁶.

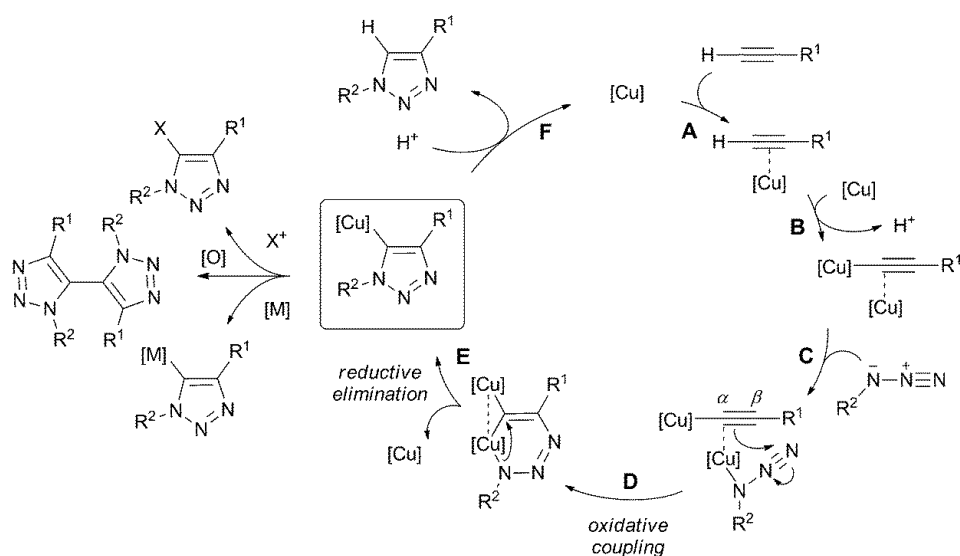


Abbildung 1-5 Ein vorgeschlagener Katalysemechanismus der Kupfer(I) katalysierte Alkin-Azid Cycloaddition ¹⁶⁶.

Hierbei wird zunächst eine π -Koordination zwischen der Kupfer(I)-Spezies und dem Alkin ausgebildet (**A**). Dies erhöht die CH-Azidität und es kommt unter Protonabspaltung, die Aminbase (eingesetzt als Ligand) wirkt dabei als Protonenakzeptor, zur Bildung eines σ -koordinierten Kupfer(I)-Acetylid-Komplexes. Ein zweites Kupfer(I)-Atom bleibt über eine π -Koordination mit dem Alkin verbunden (**B**). Durch eine Nebenreaktion kann es hierbei zur Bildung von Dialkinen kommen. An das über π -Koordination gebundene Kupfer-(I) folgt bevorzugt die Anlagerung des Azides und damit die Vororientierung der Reaktionspartner (**C**). Im vierten, geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt (**D**) wird ein sechsgliedriger Metallatriazacyclohexadien Komplex gebildet. Eine stark exotherme reduktive Eliminierung führt unter Kupfer(I)-Abspaltung zum Ringschluss und damit zur Bildung des 1,2,3-Triazols (**E**), wodurch Protonierung das noch gebundene Kupfer(I) verdrängt und das Produkt frei wird (**F**). Ein weiteres Nebenprodukt kann das 5,5'-Bis(1,2,3-triazol) sein, das unter Dimerisierung nach Schritt (**E**) entstehen kann.

Für die CuAAC können mannigfaltige Lösungsmittel sowie Liganden (meistens handelt es sich dabei um Aminliganden), verschiedene Formen von Kupfer (z.B. CuSO_4 , CuBr und CuI) und Lösungsmittel (protisch als auch aprotisch) verwendet werden^{167,168}. Um die Anfälligkeit von Kupfer(I) gegenüber Sauerstoff zu minimieren, kann Kupfer(II) und deren Reduzierung zu Kupfer(I) unter UV-Einstrahlung verwendet werden¹⁶⁹.

Der CuAAC Mechanismus hat vielfältige Anwendungsmöglichkeiten; z. B. für Polymere^{49,167,170}, selbstheilende Materialien^{171,172}, kleinere biologische Moleküle¹⁷³, mit Alkin oder Azid modifizierte Aminosäuren¹⁷⁴ und Proteine^{175,176}. Ein Nachteil der CuAAC ist, gerade bei niedermolekularen Aziden, deren Explosionsfähigkeit¹⁷⁷ sowie die Bildung der hochtoxischen Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 , wenn das Azid unter Säureeinfluss steht¹⁵⁴. Zudem ist die vollständige Entfernung des Kupferkatalysators gerade für biologische, aber auch z. B. für Leitfähigkeitsanwendungen, unerlässlich aber nur schwer erreichbar. Aus diesem Grund wurden verschiedene metallfreie „Click“-Reaktionen entwickelt^{162,178}.

1.3 Ziel und Motivation der Arbeit

In dieser Arbeit soll die Synthese triphiler Blockcopolymerer, bestehend aus einem fluorierten, einem hydrophilen und einem lipophilen Block, mit der allgemeinen Blockcopolymerstruktur $PPG_n-b-PGMA_m-b-PF-b-PMGA_m-b-PPG_n$, abgekürzt werden diese Strukturen ($PPG_n-b-PGMA_m-b$)₂PF bezeichnet, beschrieben werden. Als hydrophiler Block wird hierbei das Polymer Poly(glycerolmonomethacrylat) *PGMA* und als lipophiler Block das Polymer Poly(propylenglycol) *PPG* verwendet. Für den mittleren, perfluorierten Block *PF* wird als Ausgangssubstanz 1*H*,1*H*,12*H*,12*H*-Perfluoro-1, 12-dodecanediol eingesetzt.

Für die Synthese werden die Atom-Transfer-Radikalpolymerisation *ATRP* und die Kupfer(I) katalysierte Alkin-Azid Cycloaddition *CuAAC* in Kombination verwendet. Hierbei soll der Fokus auf der Synthese von Blockcopolymeren mit einer geringen Polydispersität liegen. Dies ist für die weiteren Untersuchungen wichtig, damit ausgeschlossen werden kann, dass mögliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Blocklängen auf die Polydispersität der Blöcke zurückzuführen sind. Für die *ATRP* soll durch die Durchführung von kinetischen Untersuchungen das beste System für den Erhalt einer solchen geringen Polydispersität gefunden werden. Hierbei sind der Katalysator, der Ligand, das Lösungsmittel, die Temperatur und die jeweiligen stöchiometrischen Verhältnisse zu variieren. Im gleichen Maße sind diese Untersuchungen für die *CuAAC* durchzuführen, um eine vollständige Umsetzung von Triblock- zum Pentablockcopolymer zu gewährleisten (siehe Kapitel 3.1).

In bisherigen Arbeiten sind schon vielfältige amphiphile Blockcopolymerer untersucht worden. Gerade die Substanzklasse der Poloxamere (Pluronics®) wurde sehr ausführlich erforscht und zeigt eine vielseitige medizinische und pharmazeutische Anwendbarkeit. In vorangegangenen Studien wurden triphile Pentablockcopolymerer synthetisiert und untersucht, die vom Aufbau denen der Pluronics® ähneln. Die fluorierten Blöcke befanden sich dabei an beiden Enden des Blockcopolymerers. In dieser Arbeit soll untersucht werden, welchen Einfluss auf die Selbstorganisation die Verschiebung des fluorierten Blockes in die Mitte der Polymersequenz hat. Dafür werden zunächst die Eigenschaften der triphilen Pentablockcopolymerer an der Wasser-Luft-Grenzfläche untersucht. Hierbei ist die Adsorption der in Wasser löslichen Blockcopolymerer an der Wasser-Luft-Grenzfläche zeit- und konzentrationsabhängig zu

untersuchen. Es sollen neben den Messungen des Oberflächendruckes als Funktion der mittleren molaren Fläche auch IRRAS-Untersuchungen an der Wasseroberfläche durchgeführt werden. Dabei ist der Einfluss der Blocklängen von PGMA und PPG auf die Geschwindigkeit und den Grad der Adsorption zu klären. In einer weiteren Fragestellung soll überprüft werden, ob die Blockcopolymerer beim Spreiten auf der Wasseroberfläche stabile Filme bilden. Das Verhalten dieser Polymerfilme während der Kompression ist dabei über die Änderung des Oberflächendruckes als Funktion der mittleren molaren Fläche und mit IRRAS-Aufnahmen nachzuverfolgen. Ziel hierbei ist es nachzuvollziehen, wie sich die einzelnen Blocksegmente während der Kompression verhalten (siehe Kapitel 3.2).

In dieser Arbeit soll in einer weiteren Reihe von Experimenten das Verhalten der triphilen Pentablockcopolymerer in wässriger Lösung mit Hilfe von dynamischen Lichtstreuexperimenten untersucht und dabei die Strukturbildung analysiert werden. Mittels NMR-Spektroskopie (^1H und ^{19}F) sollen die Wechselwirkungen der Polymerblöcke untereinander und zum Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden. Hierbei sind zudem Informationen bezüglich der Abschirmung des fluorierten Segmentes gegenüber der wässrigen Umgebung zu erhalten. Mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie sollen eingetrocknete Polymerlösungen auf mögliche Mizellen oder Aggregate untersucht werden (siehe Kapitel 3.3).

2 Experimenteller Teil

2.1 Materialien

In der folgenden Tabelle (siehe Tabelle 2-1) sind die in dieser Arbeit verwendeten Materialien zusammengefasst.

Tabelle 2-1 Verwendete Chemikalien und ihre Hersteller

Chemikalie	Hersteller
1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethyltetramin (97 %)	Sigma-Aldrich/ Merck (Deutschland)
1,4-Dioxan (99,8 %, wasserfrei)	Sigma-Aldrich/ Merck (Deutschland)
1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,12 <i>H</i> ,12 <i>H</i> -Perfluoro-1,12-dodecandiol (96 %)	abcr (Deutschland)
2,2'-Bipyridin (≥98,0 %)	Sigma-Aldrich/ Merck (Deutschland)
2-Bromisobutyrylbromid (98 %)	Sigma-Aldrich/ Merck (Deutschland)
4-(Dimethylamino)pyridin (≥99 %)	Carl Roth GmbH + Co. KG (Deutschland)
Acetonitril (≥99,9 %, ≤10 ppm H ₂ O),	Carl Roth GmbH + Co. KG (Deutschland)
Aluminiumoxid (activated, neutral, Brockmann Activity I)	Sigma-Aldrich/ Merck (Deutschland)
Anisol (99,7 %, wasserfrei)	Sigma-Aldrich/ Merck (Deutschland)
Calciumchlorid (entwässert)	Fluka (Schweiz)
schweres Wasser (D ₂ O)	Berlin-Chemie (Deutschland)
deuteriertes DMSO (DMSO- <i>d</i> ₆)	ARMAR (Schweiz)
Deuteriochloroform (CDCl ₃)	ARMAR (Schweiz)
Dichlormethan (≥99,8 %, ≤ 50 ppm H ₂ O),	Carl Roth GmbH + Co. KG (Deutschland)
Diethylether (≥99,5 %)	Carl Roth GmbH + Co. KG (Deutschland)
Dimethylformamid (99,8 %, wasserfrei)	Sigma-Aldrich/ Merck (Deutschland)
Essigsäureethylester (>99,5 %)	Carl Roth GmbH + Co. KG (Deutschland)
Hex-5-insäure (97 %)	abcr (Deutschland)
Kieselgel 60 (0,03-0,2 mm)	Carl Roth GmbH + Co. KG (Deutschland)

Kupfer(I)-bromid (≥ 98,0 %)	Sigma-Aldrich/ Merck (Deutschland)
Lithiumbromid (54 wt % in Wasser)	Sigma-Aldrich/ Merck (Deutschland)
Methacrylsäure (99 %, stabilisiert mit 100-250 ppm Hydroquinon)	abcr (Deutschland)
Methanol (technisch)	VWR International GmbH (Deutschland)
<i>N,N,N',N'',N''</i> -Pentamethyldiethyltriamin (99 %)	Sigma-Aldrich/ Merck (Deutschland)
<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid (≥98 %),	Carl Roth GmbH + Co. KG (Deutschland)
Natriumascorbat	abcr (Deutschland)
Natriumazid (≥ 99,0 %)	Sigma-Aldrich/ Merck (Deutschland)
Natriumchlorid (≥ 99,8 %)	Carl Roth GmbH + Co. KG (Deutschland)
Natriumhydrogencarbonat (≥ 99 %)	Carl Roth GmbH + Co. KG (Deutschland)
Natriumhydroxid (≥ 98 %, Plätzchen)	Carl Roth GmbH + Co. KG (Deutschland)
Natriumsulfat (≥ 99 %, wasserfrei)	Carl Roth GmbH + Co. KG (Deutschland)
<i>n</i> -Hexan (≥ 95 %)	VWR International GmbH (Deutschland)
Oxalsäure	VEB Jenapharm, Laborchemie Apolda (Deutschland)
Phenothiazin (≥ 98 %)	Sigma-Aldrich/ Merck (Deutschland)
Poly(propylenglycol)monobutylether	Sigma-Aldrich/ Merck (Deutschland)
Solketalmethacrylat (98 %)	Sigma-Aldrich/ Merck (Deutschland)
Tetrahydrofuran (THF)	VWR International GmbH (Deutschland)
Toluol (≥ 98 %)	VWR International GmbH (Deutschland)
Triethylamin (99,5 %)	Sigma-Aldrich/ Merck (Deutschland)
α,α,α -Trifluortoluol (≥ 99 %, wasserfrei)	Sigma-Aldrich/ Merck (Deutschland)
entionisiertes Wasser	Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg

2.2 Analytik

2.2.1 Kernresonanz- (NMR) Spektroskopie

Für die Aufnahme von NMR-Spektren in Lösung wurden 20 mg der Substanz in dem entsprechenden deuterierten Lösungsmittel (0,75 mL) gelöst. Für die temperaturabhängigen Aufnahmen in D₂O wurden 2mM Polymerlösungen in D₂O hergestellt. Für die Aufnahme der Spektren bei 27 °C wurde von der NMR-AG um Dr. Dieter Ströhl (MLU) das Spektrometer 500 MHz DD₂ von Agilent Technologies (USA) verwendet. Die temperaturabhängigen Spektren wurden mit den gleichen Geräten, aber in den Temperaturbereich von 25 °C bis 50 °C in 5 °C-Schritten aufgenommen. Die Spektren für ¹H wurden bei 500 MHz, die von ¹³C bei 125 MHz (Protonen entkoppelt) und die von ¹⁹F Spektren bei 470 MHz (¹³C entkoppelt) aufgenommen. Die ¹H-¹³C-HSQC- und –HMBC-NMR-Spektren wurden bei 400 MHz aufgenommen. Für die Kalibrierung der NMR-Skala wurde im Falle der ¹H und ¹³C Spektren Tetramethylsilan (TMS) und für die ¹⁹F Spektren CFCl₃ verwendet. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software von MestreNova (Mestrelab Research, Spanien).

2.2.2 FTIR-Spektroskopie

Für die Aufnahme eines Fourier-Transform-Infrarot- (FTIR)–Spektrums wurden 1-2 mg der Substanz zusammen mit 300 mg KBr in einer Kugelmühle gemahlen und unter Druck zu einer dünnen Scheibe gepresst. Diese wurde am Tensor VERTEX 70 der Firma Bruker (Deutschland) in getrockneter Luft vermessen. Die Auswertung der Fourier-transformierten Daten (FT) erfolgte mit dem Programm OPUS.

2.2.3 Gelpermeationschromatographie (GPC)

3-5 mg des entsprechenden Polymers wurden in 1-1,5 mL Laufmittel gelöst und zweimal durch einen Polytetrafluorethylen (PTFE) 0,2 µm Spritzenfilter filtriert. Von der Probe wurden 20 µL in das System, bei einer Flussrate des Eluents von 1 mL/min eingespritzt. Als Laufmittel wurde *N,N*-Dimethylformamid (DMF) zusammen mit 10 mM Lithiumbromid bei einer Temperatur von 25 °C verwendet. Für die Messung wurde das Gerät der Firma Viscotek (Deutschland),

zusammen mit einer PSS PolarSil Säule (Polymer Standards Service, Deutschland, 300 Å, 5 µm, 8 x 300 mm) und der Detektion über den Brechungsindex verwendet. Als Standards für die Kalibrierung ist Poly(methymethacrylate) (PMMA) der Firma PSS in einem Bereich von 1.850 bis 342.900 g/mol angewandt worden.

2.2.4 Konzentrationsabhängige Oberflächenspannungsmessungen

Für die Bestimmung der konzentrationsabhängigen Oberflächenspannung (γ) wurde das Tensiometer DCAT11 (DataPhysics Instruments GmbH, Deutschland) und eine zuvor ausgeglühte Wilhelmy Platte aus Platin verwendet. Das Glasprobengefäß wurde vor der Messung gereinigt und die Sauberkeit durch die Messung der Oberflächenspannung von Reinstwasser (Milli-Q Wasser, TKA GenPure Labor & Reinstwassertechnik Christian Wiesenack, Deutschland) nachgewiesen. Durch das vorhandene Pumpensystem war es möglich, die Konzentration des Polymers während einer Messreihe in der wässrigen Lösung automatisch zu erhöhen. Hierfür wurde die Injektionsnadel des Pumpensystems in der wässrigen Lösung fixiert und nach der automatischen Zugabe eines bestimmten Volumens an wässriger Polymerstammlösung (0,5 mM) die wässrige Lösung für 5 min gerührt. Anschließend erfolgte bis zur Messung der Oberflächenspannung eine 20-minütige Wartezeit. Die Messung wurde bei einer Temperatur von $25\text{ °C} \pm 0,1\text{ °C}$ (Thermostat LAUDA S, LAUDA DR. R. WOBSE GMBH & CO. KG, Deutschland) durchgeführt.

2.2.5 Langmuir-Kompressionsisotherme

Für die Messung der Kompressionsisothermen wurde eine Langmuirfilmwaage (Eigenbau der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Deutschland) mit einem Druckaufnehmer ($\pi \pm 0,1\text{ mN/m}$, Riegler & Kirstein, Deutschland) und zwei verschiebbaren Barrieren verwendet. Die Daten wurden von der RUK Trough Control Software (Riegler & Kirstein, Deutschland) mit einer zeitlichen Auflösung von 2 s und bei einer Temperatur von 20 °C (Thermostat Haake F3, Thermo Haake, Deutschland) aufgenommen. Das Volumen der Subphase betrug 250 mL, die Fläche der Filmwaage 550 cm^2 und das Verhältnis der Fläche

zwischen vollständig expandiertem und vollständig komprimiertem Zustand betrug 10. Die Kompressionsgeschwindigkeit bei jeder Messung war $5 \text{ \AA}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Für die Messung wurde die Oberfläche des Trogs, welcher aus Teflon bestand, zunächst 30 min mit einer wässrig verdünnten Hellmanex®III-Lösung (Hellma GmbH & Co. KG, Deutschland) und anschließend sowohl mit Wasser als auch einer Mischung aus Chloroform/Methanol (2:1) gereinigt. Als Subphase wurde deionisiertes Milli-Q Wasser (TKA GenPure Labor & Reinstwassertechnik Christian Wiesenack, Deutschland) eingesetzt. Der Oberflächendruck des reinen Wasser wurde auf 72,8 mN/m festgelegt und die Sauberkeit der Oberfläche bei maximaler Kompression ($\pi < 0,1 \text{ mN/m}$) überprüft. Für das Spreiten der Polymerlösung auf der Wasseroberfläche wurde eine digitale Mikroliterspritze (Hamilton 700 Series, Hamilton Bonaduz AG, Schweiz) verwendet. Diese wurde zuvor mit einer Lösung von Chloroform/Methanol (v/v 2:1) und anschließend mit der Probelösung mehrfach gespült. Für die Herstellung der Probelösung wurde Chloroform und Methanol in HPLC-Reinheit (Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland) eingesetzt. Nach dem Spreiten erfolgte eine 20-minütige Wartephase, damit das Lösungsmittel verdampfen und das Polymer sich gleichmäßig ausbreiten konnte.

2.2.6 Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS)

In einer hermetisch versiegelten Box aus PMMA befand sich das Langmuir-Trogssystem, bestehend aus einem zirkularen ($r = 3 \text{ cm}$) und einem rechteckigen Trog ($30 \text{ cm} \cdot 6 \text{ cm}$) mit zwei symmetrisch beweglichen Barrieren und für die Messung des Oberflächendruckes eine Wilhelmy Platte ($\pi \pm 0,1 \text{ mN/m}$, Riegler & Kirstein, Deutschland). Sowohl der runde als auch der rechteckige Trog konnte mithilfe eines Shuttelsystems in den IR-Strahl bewegt werden. Für die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie wurde ein BRUKER Vector 70 FTIR-Spektrometer mit einer A511 Reflexionseinheit und einem mit Flüssigstickstoff gekühlten MCT Detektor (Bruker Optics, Deutschland) verwendet. Der IR-Strahl konnte in verschiedenen Einfallswinkeln in Bezug auf die Oberflächennormale fokussiert werden. In diesen hier durchgeführten Messungen betrug der Einfallswinkel 40° . Der KRS-5 Drahtgitterpolarisator ermöglichte die p-Polarisation des IR-Lichtes. Für die p-polarisierten Spektren 2000 Scans akkumuliert. Die Auflösung betrug 4 cm^{-1} , bei einer Scangeschwindigkeit von 80 Hz. Vor der

Fourier-Transformation wurde durch ein zero filling die Auflösung auf 2 cm^{-1} verbessert. Die Differenz der Absorption von Referenztrög (R_0) zu Probentrög (R) ergab das Reflexions-Absorptions Spektrum (R_A), $R_A = -\log(R/R_0)$. Zur Einstellung der Füllhöhe in den beiden Trögen wurde ein lasergestütztes Pumpensystem angewandt. Als Subphase wurde deionisiertes Milli-Q Wasser (TKA GenPure Labor & Reinstwassertechnik Christian Wiesenack, Deutschland) verwendet. Die Messung erfolgte bei einer Temperatur von $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Oberflächendruck des reinen Wassers wurde auf $72,8 \text{ mN/m}$ festgelegt und die Sauberkeit der Oberfläche bei maximaler Kompression ($\pi < 0,1 \text{ mN/m}$) überprüft.

2.2.6.1 IRRAS Messungen während eines Kompressionsvorganges

Für die Messung der Kompressionsisotherme wurde der runde Trög als Referenz- und der rechteckige Trög als Probentrög verwendet. Nach dem Säubern der Tröge und dem Einstellen der Füllstandshöhe wurde für das Spreiten der Polymerlösung auf der Wasseroberfläche eine digitale Mikroliterspritze (Hamilton 700 Series, Hamilton Bonaduz AG, Schweiz) verwendet. Diese wurde zuvor mit einer Lösung von Chloroform/Methanol (v/v 2:1) und anschließend mit der Probelösung mehrfach gespült. Für die Herstellung der Probelösung wurde Chloroform und Methanol in HPLC-Reinheit (Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland) verwendet. Nach dem Spreiten erfolgte eine 20-minütige Wartephase, damit das Lösungsmittel verdampfen und das Polymer sich gleichmäßig ausbreiten kann. Die Messung erfolgte bei einer Temperatur von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (Thermostat Haake F3, Thermo Haake, Deutschland). Die Kompressionsgeschwindigkeit betrug $10 \text{ } \text{Å}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Bei dem untersuchten Blockcopolymer ($\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-}$)₂PF wurde nach $20 \text{ } \text{Å}^2$ die Kompression gestoppt und die Messung durchgeführt.

2.2.6.2 IRRAS Messungen während einer Adsorption

Für die Messung der Adsorptionskinetik wurden die Tröge wie beschrieben vorbereitet. Der rechteckige Trög diente bei diesem Messaufbau als Referenztrög, wohingegen der zirkuläre den Probentrög darstellte. Nach dem Einstellen der Füllstandshöhe wurde die Messung gestartet und zunächst ein reines Wasserspektrum aufgenommen. Anschließend wurde die

Probelösung in die Subphase injiziert und weitere Spektren über einen Zeitraum von mindestens 12 h detektiert. Die Messung einer Sequenz dauerte 15 min.

2.2.7 Aufnahmen von Oberflächenspannungen über einen Untersuchungszeitraum von 11 Stunden

Für die Messung des Oberflächendruckes über einen Untersuchungszeitraum von 11 h, nach der Zugabe eines definierten Volumens einer Polymerlösung, wurden zwei runde Teflontröge ($r = 6$ cm, Eigenbau der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Deutschland) mit einem Druckaufnehmer ($\pi \pm 0,1$ mN/m, Riegler & Kirstein, Deutschland) verwendet. Die Oberfläche des Trogs wurde für die Messung zunächst 30 min mit einer wässrig verdünnten Hellmanex®III-Lösung (Hellma GmbH & Co. KG, Deutschland) und anschließend mit Wasser sowie mit einer Mischung von Chloroform/Methanol (v/v 2:1) gereinigt. Als Subphase wurde deionisiertes Milli-Q Wasser (TKA GenPure Labor & Reinstwassertechnik Christian Wiesenack, Deutschland) eingesetzt. Die Füllhöhe wurde mithilfe einer Kanüle eingestellt. Der Oberflächendruck des reinen Wassers wurde auf 72,8 mN/m festgelegt. Die verwendeten Spritzen wurden vor der Verwendung mehrfach mit Chloroform/Methanol (v/v 2/1) und der Probelösung (0,5 mM) gespült. Für die Probelösung wurde ebenfalls deionisiertes Milli-Q Wasser verwendet und die Temperatur mithilfe des Thermostates (Haake F6, ThermoHaake, Deutschland) auf 20 °C eingestellt. In jedem Trog befand sich eine Stahlkugel, um die gleichmäßige Verteilung der Probe durch langsames Rühren zu ermöglichen. Die Messung wurde gestartet und für die erste Messanordnung (Adsorptionskinetik) die wässrige Probelösung durch einen separaten Kanal in die wässrige Subphase injiziert, ohne die Wasseroberfläche zu durchbrechen. Im Falle der zweiten Experimentreihe wurde die Probelösung (Chloroform/Methanol-Mischung) auf die Wasseroberfläche gespreitet. Anschließend wurde das System mit einer Haube aus Plexiglas abgedeckt. Die mit Wasserdampf gesättigte Atmosphäre wurde durch kleine Wasserschalen unter der Abdeckung ermöglicht. Die Messungen wurden über einen Zeitraum von 11 h durchgeführt.

2.2.8 Temperaturabhängige Trübungsmessung

Für die temperaturabhängige Trübungsmessung wurde das Gerät Litesizer 500 (Anton Paar GmbH, Österreich), ausgestattet mit einem Halbleiterlaser (40 mW, $\lambda = 658 \text{ nm}$), verwendet. Die Messung wurde in einer Ultra-Mikro-Küvette (Hellma Analytics, Deutschland) mit einem Probenvolumen von $100 \mu\text{L}$ durchgeführt. Für die temperaturabhängige Messung wurde die Küvette nach dem Erreichen der Messtemperatur für 45 s equilibriert und anschließend die Transmission für 20 s gemessen. Die Temperierungsschritte betragen im Falle des Poly(propylenglycol)s mit 42 Wiederholungseinheiten $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei dem Poly(propylenglycol) mit 15 Wiederholungseinheiten $1 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Heizrate wurde von dem Gerät automatisch ermittelt, konnten nicht händig eingestellt werden und betragen für BO-PPG₁₅-OH sowie für BO-PPG₄₂-CH $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, für BO-PPG₁₅-CH $1,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und für BO-PPG₄₂-OH $0,75 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Als Referenz wurde entionisiertes, mindestens dreifach durch ein CME-Filter ($0,2 \mu\text{m}$) filtriertes Wasser verwendet. Das Polymer wurde in einer Hersafe-Sicherheitswerkbank (Thermo Electron LED GmbH, Deutschland) unter ständiger Luftabsaugung mit mindestens dreifach filtrierte, entioniertem Wasser gelöst und eine Konzentration von $0,5 \text{ mM}$ eingestellt.

2.2.9 Dynamische Lichtstreuung

Für die dynamische Lichtstreuung wurde das Gerät Litesizer 500 (Anton Paar GmbH, Graz, Österreich), ausgestattet mit einem Halbleiterlaser (40 mW, $\lambda = 658 \text{ nm}$), verwendet. Der Streuwinkel betrug 90° . Für die Messung wurde eine Ultra-Mikro-Küvette (Hellma Analytics, Deutschland) mit einem Probenvolumen von $100 \mu\text{L}$ verwendet. Für die temperaturabhängige Messung, die Temperierungsschritte betragen $10 \text{ }^\circ\text{C}$, wurde die Küvette nach dem Erreichen der Messtemperatur für 45 s equilibriert und anschließend sechs Messungen á 30 s durchgeführt. Als Fitmodell wurde der CONTI-Algorithmus verwendet. Das Polymer wurde in einer Hersafe-Sicherheitswerkbank (Thermo Electron LED GmbH, Deutschland) unter ständiger Luftabsaugung mit mindestens dreifach filtrierte ($0,2 \mu\text{m}$ CME-Filter), entioniertem Wasser gelöst und eine Konzentration von $0,5 \text{ mM}$ eingestellt.

2.2.10 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Im Falle der ersten Probenpräparation für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden 3 μL des in Wasser gelösten Blockcopolymers (20 μM) auf ein mit Formvar[®]-Film beschichtetes Cu-Netz (Plano, Deutschland) gegeben und die überschüssige Flüssigkeit nach einer Inkubationszeit von einer Minute mit Hilfe eines Filterpapierstreifens abgesaugt. Im zweiten Verfahren wurden 3 μL einer wässrigen Polymerlösung (1 μM) auf das Gitter aufgebracht und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdunstet. Die Proben wurden von Frau Dr. Meister (MLU) mit einem Zeiss EM 900 Transmissionselektronenmikroskop (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Deutschland) vermessen. Die Aufnahmen wurden mit einer SSCCD SM-1K-120 Kamera (TRS, Deutschland) erstellt.

2.3 Synthese

Vorbemerkung: Für die Beschreibung der Polymersynthesen wurde die Darstellung des hydrophilsten der triphilen Pentablockcopolymeren ($\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b$)₂PF ausgewählt. Es ist das Blockcopolymer mit den längsten PSMA- bzw. PGMA-Block (48 Wiederholungseinheiten) und den kürzesten PPG-Block (15 Wiederholungseinheiten). Die Angaben für die weiteren Polymersynthesen sind im Anhang unter dem Punkt 6.2 gegeben.

2.3.1 Synthese des bifunktionellen Initiators mit perfluoriertem Segment (Br-CH₂-PF-CH₂-Br)

1*H*,1*H*,12*H*,12*H*-Perfluoro-1,12-dodecanediol (HO-CH₂-PF-CH₂-OH, 10 g, 17,8 mmol) und Triethylamin (12,3 mL, 88,9 mmol) wurden in einem Einhalsrundkolben vorgelegt und in 100 mL frisch destilliertem THF gelöst. Für die Stabilität des zu bildenden Esters ist eine CH₂-Gruppe zwischen dem perfluorierten Segment und der OH-Gruppe vorhanden. Die THF-Lösung wurde in einem Eiswasserbad gekühlt und eine Lösung von 2-Bromoisobutylbromid (16,7 mL, 71,16 mmol) in 10 mL THF mit Hilfe eines Tropftrichters unter Rühren zugetropft. Nach einer eintägigen Reaktionszeit wurde der braun-trübe Reaktionsansatz abfiltriert. Das

Lösungsmittel wurde anschließend am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Diethylether gelöst. Im weiteren Verlauf wurde die Lösung mehrfach mit Wasser, 0,1 M HCl, 0,1 M NaOH und einer konzentrierten NaCl-Lösung gewaschen. Die pH-neutrale Lösung wurde mit Natriumsulfat (Na_2SO_4) getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Produkt wurde über Nacht im Kühlschrank in *n*-Hexan umkristallisiert und die leicht gelblichen Kristalle über einer Fritte abgesaugt. Die Kristalle wurden erneut in Toluol gelöst, auf eine Kieselgelsäule gegeben und mittels Toluol eluiert. Die Lösung wurde eingeeengt und filtriert. Nach der vollständigen Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt erneut in *n*-Hexan umkristallisiert. Die entstandenen weißen Kristalle wurden anschließend über einer Fritte abgesaugt, mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 6,2 g (40 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3 ; δ ; ppm) 1,96 (s; 12 H; $-\text{C}(\text{Br})-\underline{\text{CH}_3}$); 4,68 (t; $^3J(\text{F},\text{H}) = 13,1$ Hz; 4,65 – 4,70; 4 H; $-\text{CH}_2-$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz; CDCl_3 ; δ ; ppm) 30,4 (s $-\text{C}(\text{Br})-\underline{\text{CH}_3}$); 53,9 (s $-\underline{\text{C}}(\text{Br})-$); 60,7 (t; $^2J(\text{C-F}) 27,7$ Hz 179 ; $-\text{CF}_2-\underline{\text{CH}_2}-$); 110-116 ($-\underline{\text{CF}_2}-$); 170,3 (s; $-\text{O}-\underline{\text{C}}(\text{O})$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz; CDCl_3 ; δ ; ppm) $-123,27$ (m; $-122,94$ – $-123,49$; 4 F; $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\underline{\text{CF}_2}-$); $-121,85$; (4 F; $-121,85$ – $-122,10$; $-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_2-\underline{\text{CF}_2}-$); (8 F; $-121,30$ – $-121,85$; $-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_3-(\underline{\text{CF}_2})_4-$); $-119,42$ (4 F; m; $-119,77$ – $-119,07$; $-\text{CH}_2-\underline{\text{CF}_2}-$).

2.3.2 Synthese des Monomers

Solketal (143 mL, 0,986 mol), Methacrylsäure (60 mL, 0,704 mol) und *N,N*-Dimethylpyridin-4-amin (DMAP, 12,9 g, 0,106 mol) wurden in einem 2 L Einhalsrundkolben in 100 mL Dichlormethan (DCM) gelöst, unter Rühren für 20 min mit Stickstoff gespült und unter Zuhilfenahme eines Eiswasserbades gekühlt. Auf die gekühlte Lösung wurde bei anhaltenden leichten Stickstoffstrom eine Lösung von *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) (218 g, 1,06 mol), gelöst in DCM (150 mL), getropft und nach der vollständigen Zugabe des Kopplungsreagenzes für insgesamt 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der ausgefallene Harnstoff abfiltriert, Phenothiazin als Stabilisator hinzugegeben und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend wurde

das Produkt in Diethylether gelöst und für die Entfernung des überschüssigen Dicyclohexylcarbodiimids, Oxalsäure (gelöst in THF) tropfenweise aufgegeben¹⁸⁰. Die trübe Lösung wurde filtriert und im Scheidetrichter einmalig mit einer verdünnten Natriumchloridlösung, dreimalig mit einer verdünnten Natriumhydrogencarbonatlösung und abschließend zweimalig mit einer verdünnten Natriumchloridlösung, sowie schlussendlich einmalig mit einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer abgezogen. Die finale Aufreinigung erfolgte durch fraktionierte Vakuumdestillation (Siedepunkt 52-55 °C/ 1 mbar) mit der Abtrennung des farblosen Produktes.

Ausbeute: 58,1 g (41 %)

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃; δ; ppm) 1,35 (s; 1,32 – 1,33; 3 H; -C(CH₃)₂-); 1,42 (s; 1,39 – 1,45; 3 H; -C(CH₃)₂); 1,94 (dd; ⁴J(H,H) = 1,6 (trans) Hz; 1 (cis) Hz; 3 H; -CH₂=C(CH₃)-C(O)-); 3,78 (dd; ²J(H,H) = 8,4 Hz; ³J(H,H) = 6,1 Hz; 1 H; -C(O)-O-CH₂-CH(O)-CH₂-O-); 4,07 (dd; ²J(H,H) = 8,4 Hz; ³J(H,H) = 6,4 Hz; 1 H; -C(O)-O-CH₂-CH-O-); 4,19 (m; 4,15 – 4,24; 2 H; -C(O)-O-CH₂-CH-); 4,34 (m; 4,31 – 4,38; 1 H; -CH₂-CH(O)-CH₂(O)-); 5,58 (m; 5,56 – 5,60; -CH₂=C(CH₃)-C(O)-); 6,13 (m; 6,11 – 6,14; -CH₂=C(CH₃)-C(O)-).

¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃; δ; ppm) 18,25 (CH₂-C(CH₃)-C(O)); 25,36 (C-(CH₃)₂); 26,64 (C-(CH₃)₂); 64,67 (C(O)-O-CH₂-CH); 66,33 (CH(O)-CH₂-O-); 73,87 (C(O)-O-CH₂-CH-); 109,72 (-(O)₂C(CH₃)₂); 125,99 (CH₂-C(CH₃)-); 135,89 (CH₂-C(CH₃)-C(O)-O-); 167,06 (-C(CH₃)-C(O)-O-).

2.3.3 Synthese des alkinterminierten Poly(propylenglycol)s (BO-PPG_n-CH)

Poly(propylenglycol)monobuthylether (BO-PPG-OH, 1000 g/mol, 10 g, 10 mmol), Hex-5-insäure (1,23 g, 1,214 mL, 110 mmol) und DMAP (0,1833 g, 1,5 mmol) wurden in einem Einhalsrundkolben in trockenem DCM (90 mL) gelöst. Die Lösung wurde anschließend in einem Eiswasserbad gekühlt und eine Lösung von *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (DIC) (1,8930 g, 2,323 mL, 0,015 mol) in DCM (10 mL), mit Hilfe eines Tropftrichters, zu getropft. Nach 24 h Reaktionsdauer wurde der Ansatz filtriert und anschließend zweimalig mit einer Natriumchloridlösung gewaschen und die mit Natriumsulfat getrocknete organische Phase

wurde filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Im Anschluss erfolgte die Reinigung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel). Bei der mobilen Phase wurde die Polarität von unpolar zu polar während des Säulenvorganges in folgender Art verändert; (a) *n*-Hexan, (b) *n*-Hexan: Essigsäureethylester 10:1 (v/v), (c) 5:3 (v/v) und (d) Essigsäureethylester. Das nach dem Entfernen der Lösungsmittel erhaltene, leicht gelbliche und hochviskose Produkt wurde mithilfe einer kleinen Säule (Aluminiumoxid, neutral, *n*-Hexan) entfärbt. Die am Rotationsverdampfer konzentrierte Lösung wurde mit einem Spritzenfilter (PTFE, 0,2 µm) filtriert und anschließend unter Stickstoffstrom für drei Tage getrocknet.

Ausbeute: 4,1 g (38 %)

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃; δ; ppm) 0,89 (t; ³J(H,H) = 7,4 Hz; 3 H; -O-(CH₂)₃-CH₃); 1,11 (m; 1,07 – 1,14; -O-CH(CH₃)-CH₂-); 1,19 (m; 1,16 – 1,23; -C(O)-O-CH(CH₃)-CH₂-O-); 1,34 (h; ³J(H,H) = 7,4 Hz; -O-(CH₂)₂-CH₂-CH₃); 1,52 (p; ³J(H,H) = 6,8 Hz; -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃); 1,82 (p; ³J(H,H) = 7,3 Hz; -O-C(O)-CH₂-CH₂-CH-); 1,94 (t; ⁴J(H,H) = 2,8 Hz; -CH≡C-CH₂-); 2,23 (td; ³J(H,H) = 7,0 Hz; ⁴J(H,H) = 2,7 Hz; -CH≡C-CH₂-CH₂-); 2,41 (t; ³J(H,H) = 7,4 Hz; -CH≡C-(CH₂)₂-CH₂-C(O)-O-); 3,46 (m; 3,18 – 3,62; -CH(CH₃)-CH₂-O-); 5,01 (m; 4,95 – 5,07 ppm; -C(O)-O-CH(CH₃)-CH₂-O-).

2.3.4 Synthese des Triblockcopolymeres Br-PSMA_m-*b*-PF-*b*-PSMA_m-Br mit Hilfe der ATRP

Für diese ATRP wurden Kupfer(I)-bromid (0,3069 g, 0,1392 mmol), 2,2'-Bipyridin (Bpy) (0,6682 g, 4,2784 mmol) und der bifunktionelle Initiator mit perfluoriertem Segment (Br-CH₂-PF-CH₂-Br) (0,6682 g, 4,2782 mmol) zusammen in ein Schlenkgefäß (250 mL) gegeben, dieses mit einem Gummiseptum verschlossen und anschließend mit Hilfe von dreimaligem Vakuum-Stickstoffzyklus sekuriert. Eine Lösung von Solketal (50 mL, 51,4 g, 256,7 mmol) im trockenen Acetonitril (50 mL) wurde in das Schlenkgefäß überführt und die sich schnell, durch die Bildung des Cu/Bpy Komplexes, braunfärbende Lösung in flüssigem Stickstoff eingefroren. Anschließend wurde durch fünfmalige Gefrier-Pump-Auftau-Zyklen die Lösung von Sauerstoff

befreit. Die Reaktion wurde je nach gewünschter Blocklänge (36 min für einen Polymerisationsgrad von 96) in einem 40 °C warmen Ölbad gerührt. Durch das Öffnen des Schlenkgefäßes und der Überführung des Ansatzes in kaltes *n*-Hexan wurde die Reaktion gestoppt. Dabei kam es zur Farbänderung von Braun zu Grün [Cu(I) zu Cu(II)]. Das Blockcopolymer fiel im *n*-Hexan aus und ein Großteil des überschüssigen Monomers konnte durch Dekantieren abgetrennt werden. Im Anschluss wurde das Produktgemisch in THF gelöst und mit Hilfe einer Säule (Aluminiumoxid, neutral) das Kupfersalz entfernt. Das Lösungsmittel wurde fast vollständig am Rotationsverdampfer (niedrige Temperatur) entfernt und die verbleibende Lösung anschließend mit Hilfe eines Spritzenfilters (PTFE, 0,2 µm) filtriert. Die leicht viskose Polymer-THF-Lösung wurde im kalten *n*-Hexan dreimal ausgefällt, anschließend zunächst im Vakuum und schlussendlich unter Stickstoffstrom getrocknet.

Ausbeute: 7,4 g (Monomerumsatz 40 %)

Polymerisationsgrad: 96 (Br-PSMA_{48-*b*})₂PF

¹H-NMR (500 MHz; DMSO-*d*₆; δ; ppm) 0,86 (m; 0,64-1,06 ppm; -CH₂-C(CH₃)-); 1,32 (m; 1,18 – 1,41 ppm; (CH₃)₂-C-); 1,81 (m; 1,60-2,06 ppm; -CH₂-C(CH₃)-); 3,69 (m; 3,59 – 3,78 ppm; -O-CH₂-CH(O)-CH₂-O-C(O)) 3,92 (m; 3,79 – 3,99 ppm; -O-CH₂-CH(O)-CH₂-O-C(O)-); 4,00 (m; 3,99 – 4,08 ppm; -O-CH₂-CH(O)-CH₂-O-C(O)-); 4,27 (m; 4,20 – 4,35 ppm; -O-CH₂-CH(O)-CH₂-O-C(O)-).

¹⁹F-NMR (470 MHz; DMSO-*d*₆; δ; ppm) -122,78 (m; 4 F; -123,20 - -124,40; -CH₂-CF₂-CF₂-); -121,79 (4 F; -121,70 - -122,10; -CH₂-(CF₂)₂-CF₂-); -121,55 (8 F; -121,17 - -121,70; -CH₂-(CF₂)₃-(CF₂)₄-); -118,38 (m; 4 F; -118,73 - -117,97; -CH₂CF₂-).

2.3.5 Austausch der Polymerendgruppen

Für den Austausch der Bromatome für das Polymer (Br-PSMA_{48-*b*})₂-PF wurden 7 g (0,7865 mmol) des Polymers zusammen mit Natriumazid (0,1534 g, 2,36 mmol) und einem Rührfisch in einen Rundkolben gegeben und in 50 mL trockenem DMF gelöst. Der Kolben wurde mit einem Trockenrohr, gefüllt mit Calciumchlorid (CaCl₂), verschlossen und die Lösung für 30 min leicht mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde der Kolben in ein 50 °C warmes Ölbad getaucht und die Lösung für 24 h gerührt. Danach wurde die Lösung in 150 mL Diethylether gegeben und die daraus entstandene leicht trübe Lösung durch einen Faltenfilter

abfiltriert. Im Anschluss erfolgte sechsmaliges Waschen der Lösung mit einer verdünnten Kochsalzlösung im Scheidetrichter und final mit einer gesättigten Kochsalzlösung. Die organische Phase wurde mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert, am Rotationsverdampfer konzentriert und im kalten *n*-Hexan ausgefällt. Das Produkt wurde anschließend unter Stickstofffluss getrocknet.

Ausbeute: 4,8 g (69%)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; $\text{DMSO-}d_6$; δ ; ppm) 0,86 (m; 0,64-1,06 ppm; $-\text{CH}_2-\text{C}(\underline{\text{CH}_3})-$); 1,32 (m; 1,18 – 1,41 ppm; $(\underline{\text{CH}_3})_2-\text{C}-$); 1,81 (m; 1,60-2,06 ppm; $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$); 3,69 (m; 3,59 – 3,78 ppm; $-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$); 3,92 (m; 3,79 – 3,99 ppm; $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\underline{\text{CH}_2}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$); 4,00 (m; 3,99 – 4,08 ppm; $-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$); 4,27 (m; 4,20 – 4,35 ppm; $-\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz; $\text{DMSO-}d_6$; δ ; ppm) $-122,78$ (m; 4 F; $-123,20 - -124,40$; $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$); $-121,79$ (4 F; $-121,70 - -122,10$; $-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_2-\text{CF}_2-$); $-121,55$ (8 F; $-121,17 - -121,70$; $-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_3-(\text{CF}_2)_4-$); $-118,38$ (m; 4 F; $-118,73 - -117,97$; $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$).

2.3.6 Synthese des Pentablockcopolymer (PPG_n-*b*-PSMA_m-*b*-)₂PF mit Hilfe der CuAAC

In einem Schlenkgefäß mit Rührfisch wurden für diese Synthese das Azid-funktionalisierte (N_3 -PSMA₄₈-*b*-)₂PF (3,00 g, 0,2143 mmol), Alkin-terminierter Poly(propylenglycol)-monobuthylether BO-PPG₁₅-CH (0,7034 g, 0,6429 mmol), Kupfer(I)-bromid (0,0307 g, 0,2143 mmol) und ein Rührfisch gegeben. Der Kolben wurde mehrfach unter Zuhilfenahme eines Vakuum-Stickstoff-Zyklus gespült und anschließend das Lösungsmittelgemisch Triethylamin/THF (90 ml/30 ml) zugegeben, der Kolben sofort wieder mit dem Septum verschlossen und fünfmalige Gefrier-Pump-Auftau-Zyklen durchgeführt und damit der Sauerstoff aus der Lösung entfernt. Als Farbe der klaren Lösung stellte sich ein schwaches Grün ein. Die Lösung wurde anschließend eine Stunde lang mit Stickstoff gespült. Während dieser Zeit wechselte die Farbe der Lösung zu einem leichten Braunton. Das Schlenkgefäß wurde für drei Tage in ein 60 °C warmes Ölbad gegeben. Dann wurde das Gefäß aus dem Ölbad entnommen, das Septum entfernt und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer

abgezogen. Das erhaltene Produkt wurde erneut in THF gelöst und das Kupfersalz durch eine Säule (Aluminiumoxid, neutral) entfernt. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und durch einen Spritzenfilter (PTFE, 0,45 μm) filtriert. Aus einer konzentrierten THF-Lösung wurde schließlich das Polymer in kaltes *n*-Hexan ausgefällt. Der erhaltene Feststoff wurde für mehrere Tage unter Stickstoffstrom getrocknet. Ausbeute: 2,1 g (61 %)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; DMSO- d_6 ; δ ; ppm) 0,87 (m; 0,66 – 0,99; $-\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)-$); 1,02 (m; 0,99 – 1,09; $-\text{CH}_2-\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)-$); 1,31 (m; 1,17 – 1,40; $(\underline{\text{CH}}_3)_2-\text{C}-$); 1,79 (m; 1,58 – 2,09; $-\text{CH}_2-\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)-$); 3,30 (m; 3,26–3,33; $-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)-$); 3,46 (m; 3,39–3,54; $-\text{CH}_2-\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)-$); 3,68 (m; 3,56–3,77; $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$); 3,90 (m; 3,77 – 3,96; $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$); 4,01 (m; 3,96 – 4,09; $-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$); 4,25 (m; 4,17 – 4,34; $-\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (470 MHz; DMSO- d_6 ; δ ; ppm) $-122,79$ (m; 4 F; $-123,33$ – $-124,50$; $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$); $-121,79$ (4 F; $-121,70$ – $-122,10$; $-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_2-\text{CF}_2-$); $-121,55$ (8 F; $-121,17$ – $-121,70$; $-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_3-(\text{CF}_2)_4-$); $-118,39$ (m; $-118,82$ – $-118,02$; $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$).

2.3.7 Entfernen der Schutzgruppe

Für die Synthese der triphilen Polymere wurde Aceton aus der Solketalgruppe unter Säureeinwirkung abgespalten. Im Falle des Polymers (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*)₂PF wurde in einem 100 mL Einhalsrundkolben, versehen mit einem Rührfisch und einem Trockenrohr, das Polymer (PPG₁₅-*b*-PSMA₄₈-*b*)₂PF (0,8 g, 0,072 mmol) in 1,4-Dioxan (40 mL) gelöst und 4 mL 1 M HCl tropfenweise zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen bei Raumtemperatur wurde die Lösung mit 1 M NaOH neutralisiert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, sowie das erhaltene Produkt in Methanol gelöst. Dabei fiel ein Teil des entstandenen Natriumchlorids aus. Die Lösung ist durch ein Faltenfilter abgetrennt und in einer Säule (Aluminiumoxid, neutral) eluiert worden. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer bei niedriger Temperatur (30 °C) eingeeengt, anschließend durch einen PTFE-Spritzenfilter (0,2 μm) filtriert und im kalten Diethylether ausgefällt und dekantiert. Der weiße Feststoff ist in Wasser gelöst und gefriertrocknet worden.

Ausbeute: 0,55 g (85 %)

Für die komplette Entfernung von Natriumchlorid wurden die Polymere in Wasser gelöst, in das Dialysesystem Amicon® Ultra-15 (Ultracel® - 3K, regenerierte Zellulose, Porengröße 3000 Da; Merck, Deutschland) gegeben und 20 min bei 4000 rpm zentrifugiert (Centrifuge 5810R, Eppendorf, Deutschland). Der Überstand wurde mit entionisiertem Wasser verdünnt und erneut zentrifugiert. Dieser Prozess wurde dreimal durchgeführt und die wässrige Polymerlösung anschließend gefriergetrocknet.

Ausbeute: 0,063 g (10 %)

¹H-NMR (500 MHz; DMSO-*d*₆; δ; ppm) 0,91 (m; 0,38 – 1,08; -CH₂-C(CH₃)-); 1,03 (m; 1,01 – 1,07; -O-CH₂-CH(CH₃)-); 1,73 (m; 1,54 – 2,24; -CH₂-C(CH₃)-); 3,34 (m; 3,12 – 3,56; -O-CH₂-CH(CH₃)-); -O-CH₂-CH(CH₃)-; -O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-C(O)-); 3,70 (m; 3,61 – 3,82; -O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-C(O)-); 3,89 (m; 3,82 – 4,09; -C(O)-O-CH₂-CH-); 4,98 (m; 4,70 – 5,48; HO-CH₂-; HO-CH-).

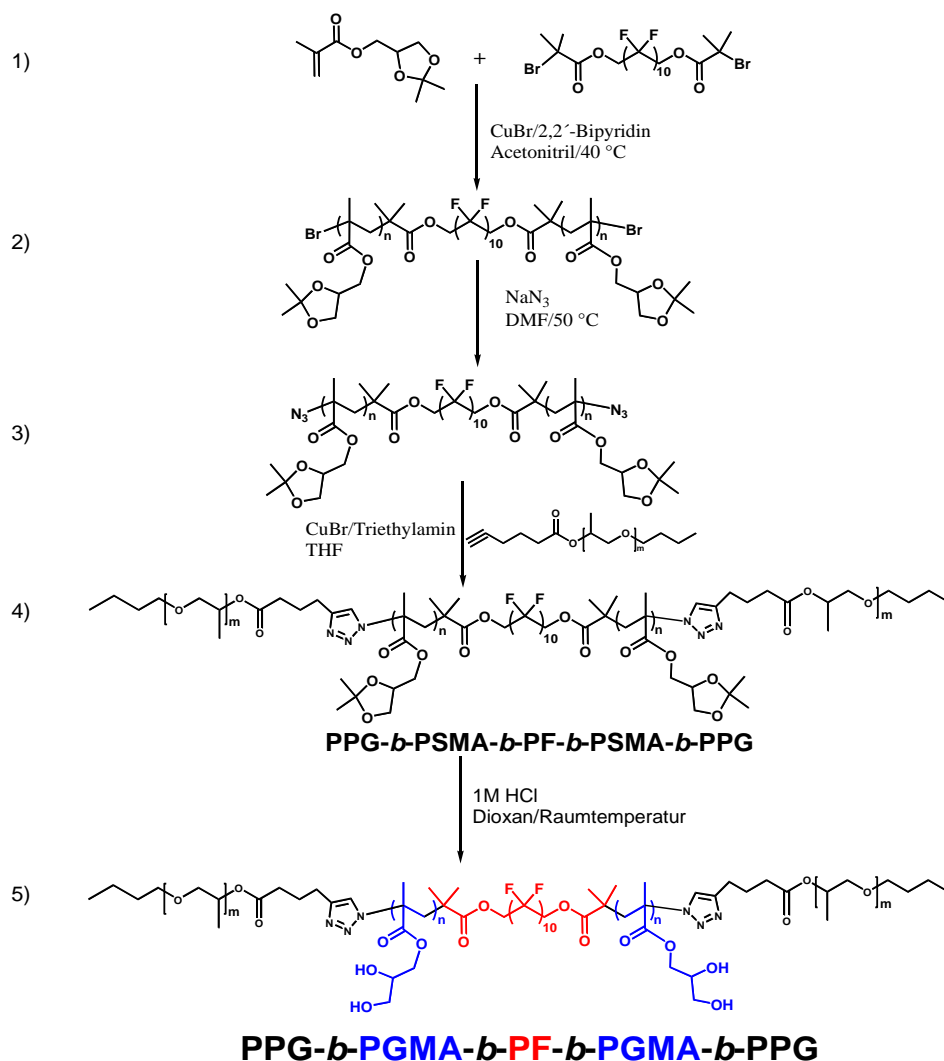
¹⁹F-NMR (470 MHz; DMSO-*d*₆; δ; ppm) -122,81 (m; 4 F; -123,10 - -122,59; -CH₂-CF₂-CF₂-); -121,72 (4 F; -121,66 - -121,97; -CH₂-(CF₂)₂-CF₂-); -121,51 (8 F; -121,36 - -121,66; -CH₂-(CF₂)₃-(CF₂)₄-); -118,46 (m; 4 F; -118,70 - -118,27; -CH₂CF₂-).

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese triphiler Blockcopolymerer

3.1.1 Reaktionsschema und Übersicht über die wichtigsten Polymere

Im folgenden Schema 3-1 ist der Ablauf für die Synthese der triphilen Pentablockcopolymerer dargestellt.



Schema 3-1 Übersicht über die Reaktionsstufen für die Synthese der triphilen Blockcopolymerer.

Zunächst ist das Monomer Solketalmethacrylat und der bifunktionelle Initiator mit perfluoriertem Segment (Br-CH₂-PF-CH₂-Br) herzustellen (1). Anschließend erfolgt über die ATRP die Synthese eines Triblockcopolymerer (2). Die Bromatome als Endgruppe des

Blockcopolymeren werden durch Azidgruppen ausgetauscht (3) und das zuvor mit einer Alkinfunktion modifizierte Poly(propyleneglycol) wurde unter Verwendung der CuAAC an das Blockcopolymer angebracht (4). Die Schutzgruppe wurde unter Freierwerdung von Aceton entfernt und das triphile Blockcopolymer erhalten (5).

In

Tabelle 3-1 sind verschiedene Blockcopolymeren, ihre zahlengemittelte Molmasse M_n (bestimmt über die NMR-Spektroskopie oder GPC), ihr Polydispersitätsindex \mathcal{D} (M_w/M_n) und die verwendete Abkürzung aufgelistet.

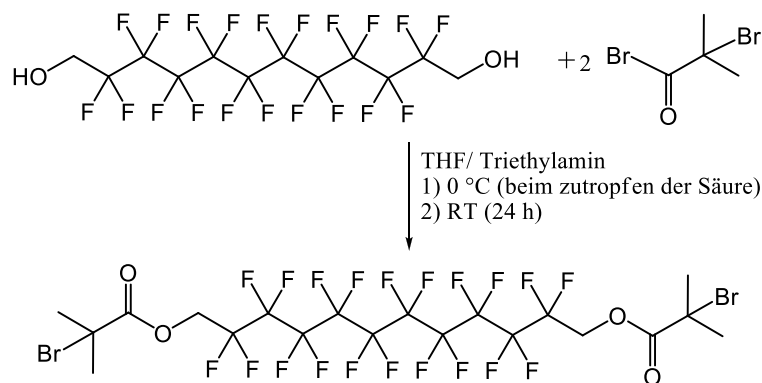
Tabelle 3-1 Übersicht über die verschiedenen Blockcopolymeren.

Probe	$M_{n(NMR)}^{\ddagger}$ (g/mol)	$M_{n(GPC)}$ (g/mol)	\mathcal{D}	Abkürzung
Br-PSMA ₁₉ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> - PSMA ₁₉ -Br	10.400	9.300	1,14	(Br-PSMA ₁₉ - <i>b</i> -)₂PF
Br-PSMA ₄₈ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> - PSMA ₄₈ -Br	17.600	20.000	1,13	(Br-PSMA ₄₈ - <i>b</i> -)₂PF
PPG ₁₅ - <i>b</i> -PSMA ₁₉ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> - PSMA ₁₉ - <i>b</i> -PPG ₁₅	10.500	12.400	1,13	(PPG ₁₅ - <i>b</i> -PSMA ₁₉ - <i>b</i> -)₂PF
PPG ₄₂ - <i>b</i> -PSMA ₁₉ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> - PSMA ₁₉ - <i>b</i> -PPG ₄₂	13.600	15.100	1,26	(PPG ₄₂ - <i>b</i> -PSMA ₁₉ - <i>b</i> -)₂PF
PPG ₁₅ - <i>b</i> -PSMA ₄₈ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> - PSMA ₄₈ - <i>b</i> -PPG ₁₅	22.100	20.800	1,10	(PPG ₁₅ - <i>b</i> -PSMA ₄₈ - <i>b</i> -)₂PF
PPG ₄₂ - <i>b</i> -PSMA ₄₈ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> - PSMA ₄₈ - <i>b</i> -PPG ₄₂	25.200	23.900	1,17	(PPG ₄₂ - <i>b</i> -PSMA ₄₈ - <i>b</i> -)₂PF
PPG ₁₅ - <i>b</i> -PGMA ₁₉ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> - PGMA ₁₉ - <i>b</i> -PPG ₁₅	9.500	17.700	1,20	(PPG ₁₅ - <i>b</i> -PGMA ₁₉ - <i>b</i> -)₂PF
PPG ₄₂ - <i>b</i> -PGMA ₁₉ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> - PGMA ₁₉ - <i>b</i> -PPG ₄₂	12.700	14.600	1,14	(PPG ₄₂ - <i>b</i> -PGMA ₁₉ - <i>b</i> -)₂PF
PPG ₁₅ - <i>b</i> -PGMA ₄₈ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> - PGMA ₄₈ - <i>b</i> -PPG ₁₅	19.700	37.200	1,10	(PPG ₁₅ - <i>b</i> -PGMA ₄₈ - <i>b</i> -)₂PF
PPG ₄₂ - <i>b</i> -PGMA ₄₈ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> - PGMA ₄₈ - <i>b</i> -PPG ₄₂	22.800	23.600	1,10	(PPG ₄₂ - <i>b</i> -PGMA ₄₈ - <i>b</i> -)₂PF
Br-PGMA ₁₉ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> -PGMA ₁₉ -Br	7.400	17.400	1,19	(Br-PGMA ₁₉ - <i>b</i> -)₂PF
Br-PGMA ₄₈ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> -PGMA ₄₈ -Br	17.500	34.100	1,10	(Br-PGMA ₄₈ - <i>b</i> -)₂PF

$^{\dagger}M_{n(\text{NMR})} = M_n$ von PSMA bzw. PGMA. Über die Integralverhältnisse der ^{19}F NMR-Signale und ^1H NMR-Signale wurde die Berechnung des Polymerisationsgrades DP und die der zahlengemittelten Molmassen M_n von PSMA und PGMA durchgeführt (Details siehe Abschnitt 3.1.6).

3.1.2 Der bifunktionelle Initiator mit perfluoriertem Segment

Für die Synthese des bifunktionellen Initiators mit perfluoriertem Segment (Abkürzung: Br-CH₂-PF-CH₂-Br) wird ein Alkohol mit perfluoriertem Segment (HO-CH₂-PF-CH₂-OH) verwendet, bei welchem sich jeweils eine CH₂-Gruppe als Spacer zwischen den CF₂- und den beiden Alkohol-Gruppen befindet. Wie in Schema 3-2 dargestellt, reagiert der Dialkohol mit perfluoriertem Segment mit einem aktiviertem Säurebromid. Das dabei entstehende HBr wird über die zugegebene Base Triethylamin abgefangen. Es bildet sich das entsprechende Triethylammoniumbromid. Der verwendete Alkohol ist, im Gegensatz zu dem späterem Diester, nicht in Chloroform löslich.



Schema 3-2 Syntheschema von 1H,1H,12H,12H-Perfluorododecanyl-1,12-di(2-bromo)isobutylat (Br-CH₂-PF-CH₂-Br).

Das erhaltene ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 3-1) von Br-CH₂-PF-CH₂-Br zeigt neben dem Lösungsmittelsignal des Chloroforms noch zwei weitere Signale. Zum einen ist das Singulett-Signal der beiden CH₃-Gruppen erkennbar (1,96 ppm) und zum anderen weist das Signal der CH₂-Gruppe (4,68 ppm) eine Triplet-Aufspaltung auf ($^3J(\text{F},\text{H}) = 13,1$ Hz). Sie ist bedingt durch die 3J -Kopplung der CH₂ mit der sich in Nachbarschaft befindlichen CF₂-Gruppe ¹⁷⁹.

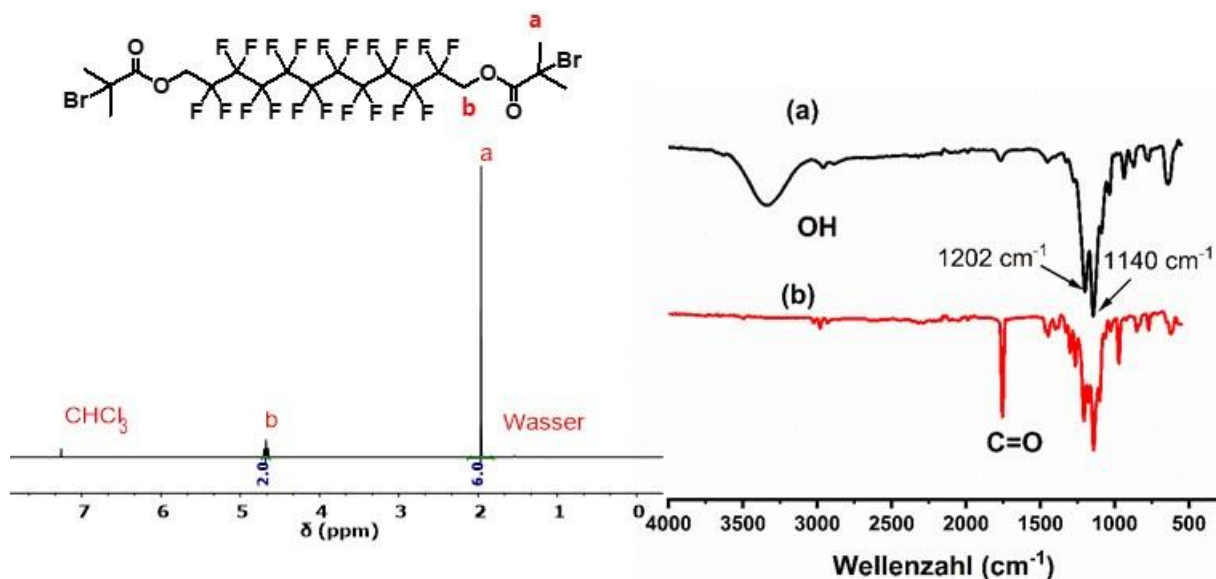


Abbildung 3-1 links: ^1H NMR-Spektrum (in CDCl_3 , $T = 27^\circ\text{C}$) des bifunktionellen Initiators mit perfluoriertem Segment; rechts: FTIR- (der Polymere in KBr) Spektrum des 1H, 1H, 12H, 12H-Perfluorododecandiol ($\text{HO-CH}_2\text{-PF-CH}_2\text{-OH}$)(a) und des bifunktionellen Initiators mit perfluoriertem Segment ($\text{Br-CH}_2\text{-PF-CH}_2\text{-Br}$) (b).

Die erste CF_2 -Gruppe ($-\text{CH}_2\text{-CF}_2-$) (siehe Abbildung 3-2, A) kann im ^{19}F -NMR-Spektrum bei ≈ -119 ppm beobachtet werden¹⁷⁹. Das Signal der zweiten CF_2 -Gruppe (siehe Abbildung 3-2, B) ist dem Peak bei ≈ -123 ppm und das der weiteren CF_2 -Gruppen bei ≈ -121 ppm (siehe Abbildung 3-2, C und D) zuzuordnen¹⁸¹. Zudem zeigt das ^{13}C -APT-Spektrum (protonenentkoppelt) im Bereich der CF_2 Signale, verursacht durch die C-F Kopplungen, viele Aufspaltungen (siehe Anhang: Abbildung 6-1).

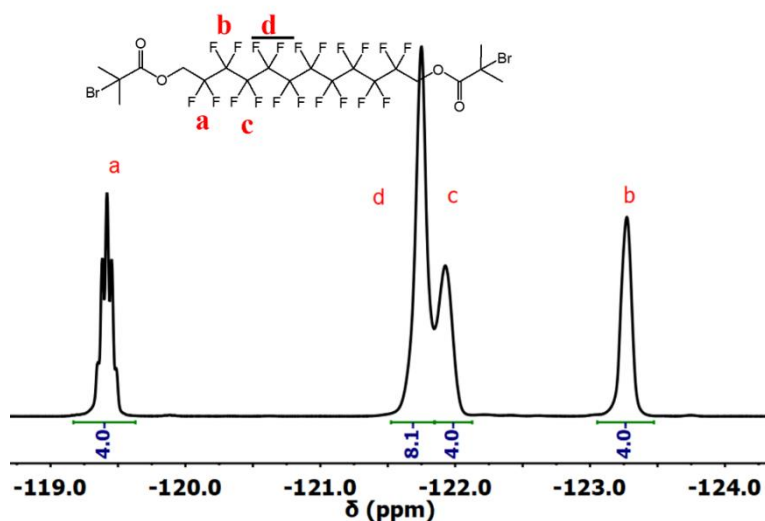
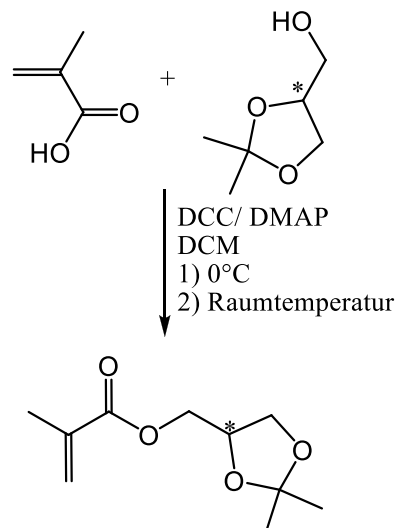


Abbildung 3-2 ^{19}F -NMR-Spektrum (in CDCl_3 , $T = 27^\circ\text{C}$) von 1H,1H,12H,12H-Perfluorododecanyl-1,12-di(2-bromo)isobutylat.

Im FTIR-Spektrum wird durch das Verschwinden der OH-Streckschwingung ersichtlich, dass die OH-Gruppe des Alkohols ($\nu(O-H) = 3325 \text{ cm}^{-1}$) vollständig umgesetzt ist. Nach der Veresterung erscheint das Signal der Carbonylgruppe ($\nu(C=O) = 1755 \text{ cm}^{-1}$) des Esters (siehe Abbildung 3-1) im FTIR-Spektrum. Das Schwingungssignal bei 1202 cm^{-1} kann der $\nu_{as}(CF_2)$ -Schwingung und das bei 1140 cm^{-1} der $\nu_s(CF_2)$ -Schwingung zugeordnet werden ^{182,183}.

3.1.3 Das Monomer Solketalmethacrylat

Die Synthese wird, anders als in der Literatur beschrieben ^{184,185}, nicht mit dem Säurechlorid der Methacrylsäure durchgeführt. Säurechloride sind sehr empfindlich gegenüber Wasser. Schon Spuren reichen aus und das Methacrylsäurechlorid reagiert zur Methacrylsäure ab. Dies würde den Abbruch der Reaktion bedeuten. Eigene Experimente haben gezeigt, dass der Methacrylsäureester und die noch vorhandene Methacrylsäure nicht destillativ getrennt werden können. Somit ist die Erstellung eines weniger empfindlichen Syntheseweges notwendig. Hierfür wird der Mechanismus der Steglich-Veresterung verwendet (siehe Schema 3-3).



Schema 3-3 Syntheschema des Monomers (R,S)-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methylmethacrylat (Solketalmethacrylat, SMA).

Der Alkohol Solketal (racemisch) ist im deutlichen Überschuss gegenüber der Säure zu verwenden. Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) dient als Kupplungsreagenz und als Base wird DMAP verwendet. Auch bei dieser Reaktion ist es notwendig, Wasser aus dem System

auszuschließen. Das in deutlichem Überschuss zugegebene DCC wird nach der Reaktion unter Zugabe von Oxalsäure zu CO, CO₂ und dem resultierenden Harnstoff neutralisiert¹⁸⁰. Die beiden Protonen der CH₂-Gruppe (e) im Solketalring zeigen sich im ¹H-NMR-Spektrum nicht magnetisch äquivalent, was zur Aufspaltung in zwei Signale führt, die jeweils ein Duplett-Duplett-Spaltungsmuster (²J(H,H) = 6,1 Hz und ³J(H,H) = 8,4 Hz) aufweisen (siehe Abbildung 3-3). Die geminale Kopplung der CH₂-Gruppe ist hierbei stärker als die Kopplung der CH₂-Protonen mit der vicinalen CH-Gruppe (d). In der Abbildung 6-4 (siehe Anhang) ist das ¹H-¹³C-

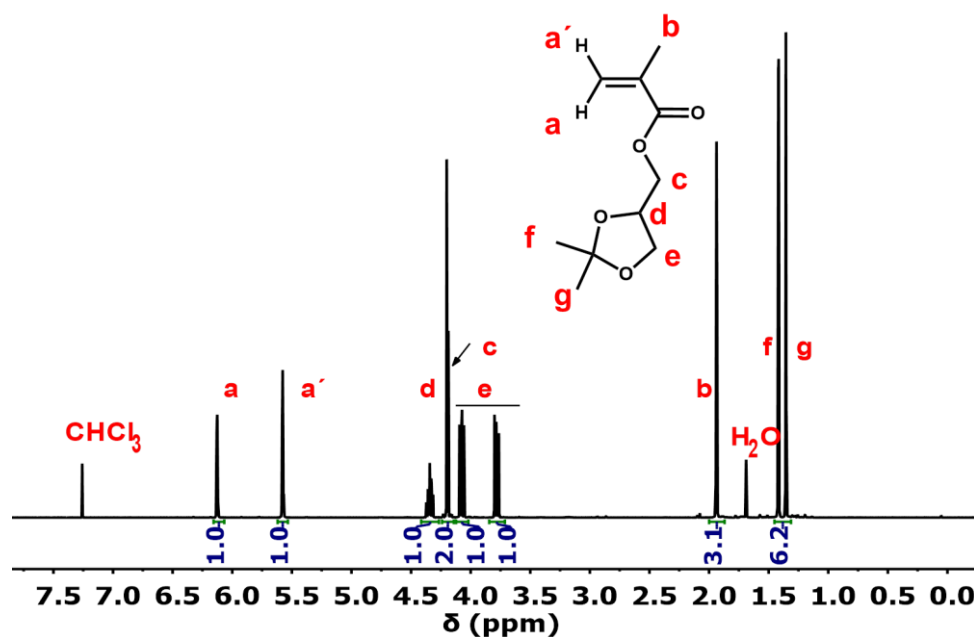


Abbildung 3-3 ¹H-NMR-Spektrum (in CDCl₃, T = 27 °C) des Monomers Solketalmethacrylat.

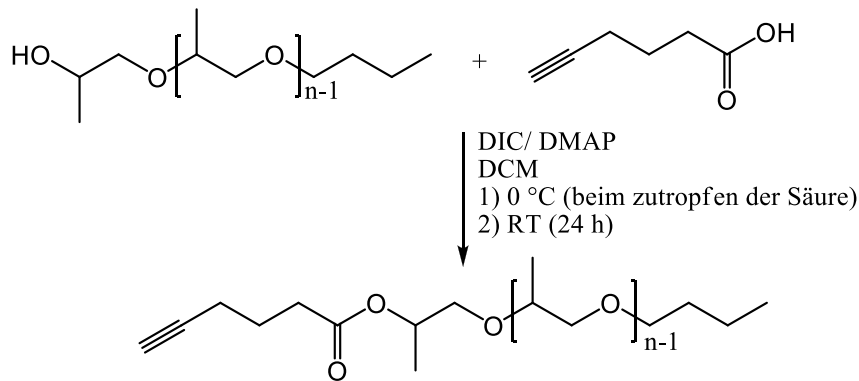
HMBC-NMR-Spektrum und in der Abbildung 6-5 (siehe Anhang) das ¹H-¹³C-HSQC-NMR-Spektrum des

Monomers Solketalmethacrylat für die Nachverfolgbarkeit der Protonenzuordnung abgebildet. Zudem ist unter der Abbildung 6-6 (siehe Anhang) das ¹³C-APT-NMR-Spektrum dargestellt.

3.1.4 Modifizierung des Poly(propylenglycol)s für die CuAAC

Die Synthese des alkinfunktionalisierten Poly(propylenglycol)s BO-PPG_n-CH folgt dem Mechanismus der Steglichveresterung. DMAP trockenes DCM und Diisopropylcarbodiimid (DIC), deutlich reaktiver als DCC, werden für die Reaktionsführung verwendet (siehe Schema

3-4). Der Poly(propylenglycol)monobuthylether mit einer OH-Endgruppe wird folgend BO-PPG_n-OH abgekürzt. Der alkinfunktionalisierte Poly(propylenglycol)monobuthylether wird BO-PPG_n-CH abgekürzt. Bei diesem Molekül wurde die OH-Gruppe von BO-PPG_n-OH mit Hex-5-ensäure verestert. *n* steht hierbei für die Anzahl der Wiederholungseinheiten.



Schema 3-4 Syntheschema des alkynterminierten Poly(propylenglycol)s (Hex-5-ensäure-(*n*-buthylpoly(propylenglycol))ester, BO-PPG-CH).

Die Aufarbeitung des Polymers ist schwierig. Grund dafür ist die sehr schlechte Phasenseparation beim Waschen der verwendeten organischen Phase (DCM) gegen eine wässrige Phase. Spätere Versuche belegen, dass der Ersatz von DCM gegen Toluol dieses Problem zwar nicht gänzlich vermeiden, aber zumindest deutlich reduzieren kann. Hierbei ist anzumerken, dass Poly(propylenglycol) mit beidseitigen OH-Endgruppen in Toluol eine sehr gute Phasenseparation gegen wässrige Lösungen zeigt. Die Separation verschlechtert sich leicht, wenn nur noch eine Endgruppe eine Alkoholfunktion aufweist. Sind beide Endgruppen modifiziert, nimmt die Ausprägung der Phasenseparation zwischen der organischen und der wässrigen Phase deutlich ab. Ebenso schwierig ist die Anwendung der Säulenchromatographie. Aufgrund der Gegebenheit, dass BO-PPG-OH und BO-PPG-CH keinen scharfumgrenzten Spot in der Dünnschichtchromatographie (DC, Laufmittelart und Zusammensetzung sind in Abschnitt 2.3.3 beschrieben) aufweisen, wird zunächst ein unpolares Lösungsmittel (*n*-Hexan) als mobile Phase verwendet, um alle unpolaren Substanzen zu entfernen. PPG zeigt bei der Verwendung von *n*-Hexan als mobile und Kieselgel als stationäre Phase keine Wanderungstendenz in der DC. Mit der langsamen und schrittweisen Erhöhung der Polarität des Lösungsmittelgemisches (*n*-Hexan/Essigsäureethylester) können weitere polare Verunreinigungen entfernt werden. Das saubere Produkt ist schließlich mit reinem Essigsäureethylester zu eluieren. In Abbildung 3-4 ist das ¹H-

NMR-Spektrum von BO-PPG₁₅-CH dargestellt. Für die Berechnung der Integralverhältnisse wird die CH₃-Gruppe des Isotbutylrestes (n) verwendet. Die Integrale des Hexinesters sprechen für die vollständige Veresterung von PPG.

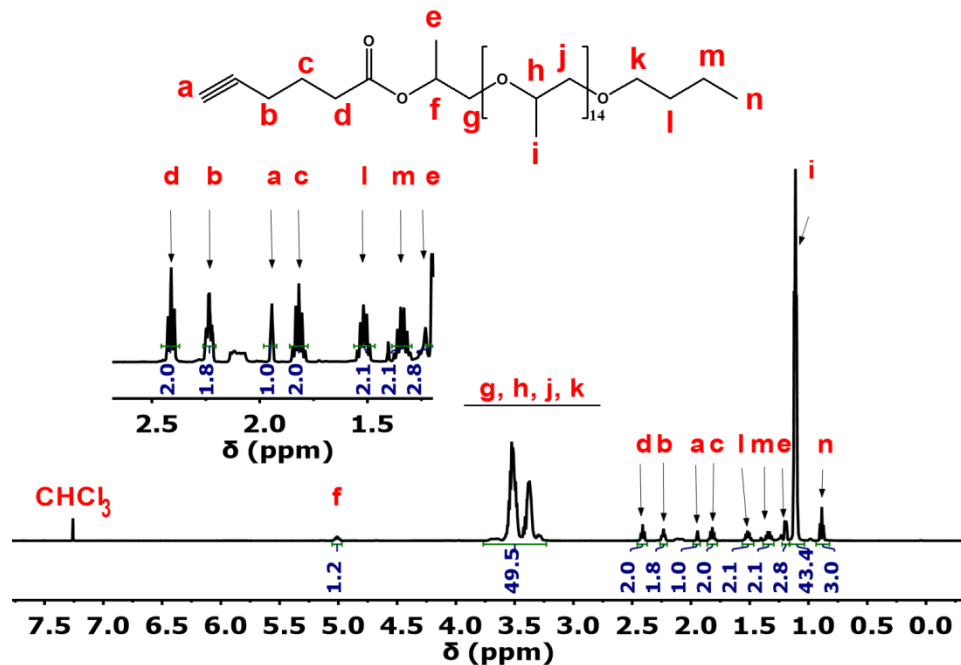


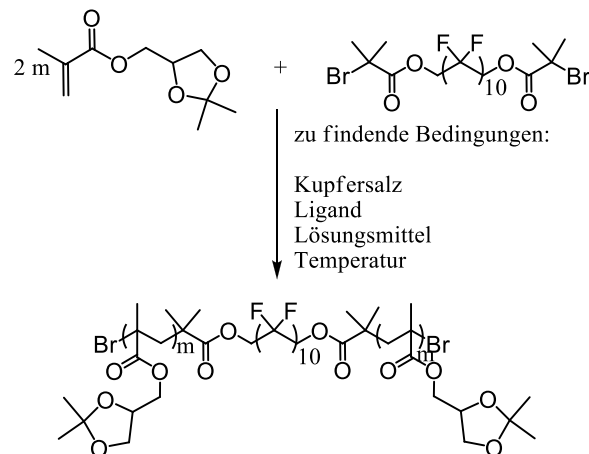
Abbildung 3-4 ¹H-NMR (in CDCl₃, T = 27 °C) Spektrum von BO-PPG₁₅-CH.

3.1.5 Anwendung der ATRP für die Synthese der Triblockcopolymeren mit perfluoriertem Segment

3.1.5.1 Kinetische Untersuchungen

Um mit Hilfe der ATRP eine definierte Blocklänge zu gewährleisten, ist es notwendig kinetische Untersuchungen durchzuführen. Dabei soll für die Synthese, bei gegebenem Monomer und dem verwendeten bifunktionellem Initiator mit perfluoriertem Segment, die besten Bedingungen, also die Menge des Kupfersalzes, Art und Menge des Liganden, Art des Lösungsmittels und die zu verwendende Temperatur, gefunden werden. Ziel ist die definierte Einstellung der Blocklänge über die Polymerisationszeit und ein kleiner Polydispersitätsindex des zu synthetisierenden Polymers. Die Durchführung einer ATRP-Reaktion ist in Abschnitt 2.3.4 anhand der Synthese des Triblockcopolymeren (Br-PSMA_{48-b})₂PF beschrieben. In Schema 3-5 ist das Reaktionsschema für die folgenden kinetischen Untersuchungen dargestellt. Das

Monomer Solketalmethacrylat soll mit dem bifunktionellen Initiator mit perfluoriertem Segment zu dem Triblockcopolymer Br-PSMA_m-*b*-PF-*b*-PSMA_m-Br (abgekürzt: (Br-PSMA_m-*b*-)2PF), wobei *m* die Anzahl der Solketalmethacrylatwiederholungseinheiten im Poly(solketalmethacrylat) und *PF* den perfluorierten Block wiedergibt) reagieren.



Schema 3-5 Reaktionsschema der Untersuchung der ATRP-Kinetik für die Synthese des Triblockcopolymer (Br-PSMA_m-*b*-)2PF.

Es werden kinetische Untersuchungen in Systemen durchgeführt, in denen das Kupfersalz vollständig (homogen) oder nur unvollständig (heterogen) gelöst vorliegt. Tabelle 3-2 zeigt die Löslichkeit von Kupfer(I)-bromid (CuBr) mit verschiedenen Liganden und in unterschiedlichen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur.

Hieraus wird ersichtlich, dass alle Kupfer-Ligand-Komplexe mit 2,2'-Bipyridin (aromatischer Amin-Ligand, bpy) als Ligand eine braune Farbe aufweisen¹⁸⁶. Dahingegen bilden die aliphatischen Amin-Liganden unabhängig von der Zahl der verwendeten Aminogruppen einen grünen Komplex aus^{129,187}. Bei der Verwendung der Lösungsmittel Anisol bzw. α,α,α -Trifluortoluol (TFT) wird eine heterogene, im Gegensatz dazu bei den Lösungsmitteln Acetonitril bzw. DMF eine homogene Mischung gebildet. Im Falle der beiden letztgenannten Lösungsmittel kommen in deren Struktur Stickstoffatome vor, welche die Lösung von CuBr unterstützen und eine reduzierende Wirkung aufweisen¹²⁹. Das Verhältnis Kupfersalz zu Ligand ist weder bei den heterogenen, noch bei den homogenen Mischungen für die Löslichkeit von Belangen. Aus der Literatur ist bekannt, dass der Komplex Cu^{II}/bpy in unpolaren Lösungsmitteln eine begrenzte Löslichkeit aufweist¹⁰⁴. Aber auch aliphatische Aminliganden (PMDTA, HMTETA) können Kupfersalze in unpolaren Lösungsmitteln nicht vollständig lösen, wie die Ergebnisse in Tabelle 3-2 zeigen.

Tabelle 3-2 Löslichkeit von Kupfer(I)-bromid mit verschiedenen Liganden, in unterschiedlichen Lösungsmitteln, bei Raumtemperatur.

Kupfersalz	Ligand	Verhältnis Kupferbromid (molar)	Verhältnis Ligand (molar)	Lösungsmittel	Zustand der Mischung	Farbe des Kupferbromid-Ligand-Komplexes
CuBr	Bpy	1	2	Anisol	Heterogen	braun
CuBr	Bpy	1	3	TFT	Heterogen	braun
CuBr	Bpy	1	4	TFT	Heterogen	braun
CuBr	Bpy	1	5	TFT	Heterogen	braun
CuBr	Bpy	1	3	MeCN	Homogen	braun
CuBr	Bpy	1	4	MeCN	Homogen	braun
CuBr	Bpy	1	5	MeCN	Homogen	braun
CuBr	Bpy	1	2	DMF	Homogen	braun
CuBr	PMDTA	1	1	TFT	Heterogen	grün
CuBr	PMDTA	1	2	TFT	Heterogen	grün
CuBr	PMDTA	1	3	TFT	Heterogen	grün
CuBr	PMDTA	1	4	TFT	Heterogen	grün
CuBr	PMDTA	1	1	MeCN	Homogen	grün
CuBr	PMDTA	1	2	MeCN	Homogen	grün
CuBr	PMDTA	1	3	MeCN	Homogen	grün
CuBr	PMDTA	1	4	MeCN	Homogen	grün
CuBr	HMTETA	1	2	DMF	Homogen	grün
CuBr	HMTETA	1	2	MeCN	Homogen	grün
CuBr	HMTETA	1	2	TFT	Heterogen	grün

Bpy : 2,2'-Bipyridin

CuBr : Kupfer(I)-bromid

DMF : *N,N*-Dimethylmethanamid

HMTETA : 1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylenetetramin

Die Konzentration des Kupferbromids im Lösungsmittel betrug 0,023 mM.

MeCN : Acetonitril

PMDTA : Bis(2-dimethylaminoethyl)methylamin

TFT : α,α,α -Trifluortoluol

Für die ATRP ist nicht die Gesamtmenge des gelösten Kupfersalzes von Bedeutung, sondern das Verhältnis von $[Cu^I]/[Cu^{II}]$, stellt dies doch die Beziehung zwischen der aktiven und der schlafenden Spezies im System dar¹⁰⁴. Für die hier durchgeführte Löslichkeitstestung ist festzuhalten, dass die Lösungsmittel Anisol und TFT die Kupferbromid/Ligand-Komplexe nicht vollständig lösen können. Dieses unvollständige Lösen hat womöglich einen negativen Einfluss auf die Güte der ATRP-Kinetiken in diesen Lösungsmitteln (Anisol und TFT) (siehe folgende Untersuchungen).

Für die vorliegenden kinetischen Untersuchungen wurden in regelmäßigen Zeitintervallen definierte Probenvolumina entnommen und mittels 1H -NMR-Spektroskopie und GPC analysiert. Daraus wurden über die NMR-Spektroskopie der Monomerumsatz $\ln[M_0/M_t]$ (Monomerausgangskonzentration M_0 beim Start der Reaktion $t = 0$ und Monomerkonzentration zum Zeitpunkt der Entnahme t M_t) und die Geschwindigkeitskonstante k_p bestimmt und somit der lineare Verlauf der Kinetik überprüft, sowie zahlenmittlere Molmasse (M_n), gewichtsmittlere Molmasse (M_w) und der Polydispersitätsindex \mathcal{D} über die GPC-Analyse ermittelt. In jedem System wurde für die Berechnung der molaren Verhältnisse zwischen Initiator, Monomer, Kupfer(I)-bromid und Ligand der bifunktionelle Initiator mit perfluoriertem Segment als Bezugssystem gewählt. Die Bildungstendenz eines $[F-Cu^{II}/L]^+$ Komplexes wird in der Literatur¹³³ gegenüber dem des $[Br-Cu^{II}/L]^+$ Komplexes als signifikant erniedrigt beschrieben. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass die erhebliche Stabilität der C-F-Bindungen eine schwache Reaktivität bedingt und sie damit für eine Verwendung als Initiator für ATRP-Reaktionen begrenzt bzw. ausschließt¹³³. Somit kann davon ausgegangen werden, dass nur das Bromatom im vorliegenden Initiatormolekül für die ATRP-Initiierung wichtig ist.

a) Heterogenes System

Zur Weiterführung einer vorhergehenden Arbeit zur Synthese von PSMA mit Hilfe der ATRP wurde zunächst versucht, das schon bekannte System mit dem Lösungsmittel Anisol zu übernehmen⁴⁸. Als Temperatur wurde in beiden Reaktionen 40 °C verwendet. Heterogenes System bedeutet, dass das Kupfersalz nicht vollständig gelöst vorliegt (siehe Tabelle 3-3 und Abbildung 3-5, jeweils die Einträge 1-4).

Heterogene ATRP										
Nummer		Initiator	Kupfersalz	Ligand	Monomer	Lösungsmittel	Temperatur (°C)	GPC-Kurvenform	k_p (min ⁻¹)	R ²
1	molares Verhältnis	F-In	CuBr	Bpy	SMA	Anisol				
		1	2	4	60	$V_{\text{Monomer}}/V_{\text{Lsgm}} : 0,16$	40	Monomodal	$0,00317 \pm 4,13 \cdot 10^{-4}$	0,935
2	molares Verhältnis	F-In	CuBr	Bpy	SMA	Anisol				
		1	3	6	60	$V_{\text{Monomer}}/V_{\text{Lsgm}} : 0,16$	40	Monomodal	$0,00618 \pm 1,99 \cdot 10^{-4}$	0,995
3	molares Verhältnis	F-In	CuBr	Bpy	SMA	TFT				
		1	2	4	60	$V_{\text{Monomer}}/V_{\text{Lsgm}} : 0,15$	40	Monomodal	$0,001870 \pm 5,53 \cdot 10^{-5}$	0,996
4	molares Verhältnis	F-In	CuBr	Bpy	SMA	TFT				
		1	2	4	60	$V_{\text{Monomer}}/V_{\text{Lsgm}} : 0,15$	60	Monomodal	$0,00849 \pm 2,37 \cdot 10^{-4}$	0,995
Homogene ATRP										
Nummer		Initiator	Kupfer	Ligand	Monomer	Lösungsmittel	Temperatur (°C)	Zusatz	k_p (min ⁻¹)	R ²
5	molares Verhältnis	F-In	CuBr	HMTETA	SMA	DMF				
		1	2	2	60	$V_{\text{Monomer}}/V_{\text{Lsgm}} : 0,15$	40	Monomodal	$0,00849 \pm 5,18 \cdot 10^{-4}$	0,985
6	molares Verhältnis	F-In	CuBr	HMTETA	SMA	Acetonitril				
		1	2	2	60	$V_{\text{Monomer}}/V_{\text{Lsgm}} : 0,15$	40	Monomodal	$0,00473 \pm 6,83 \cdot 10^{-4}$	0,999
7	molares Verhältnis	F-In	CuBr	Bpy	SMA	Acetonitril				
		1	2	4	240	$V_{\text{Monomer}}/V_{\text{Lsgm}} : 1$	60	Bimodal	$0,02718 \pm 4,67 \cdot 10^{-4}$	0,999
8	molares Verhältnis	F-In	CuBr	HMTETA	SMA	Acetonitril				
		1	2	20	240	$V_{\text{Monomer}}/V_{\text{Lsgm}} : 1$	60	Monomodal	$0,02021 \pm 0,0029$	0,914
9	molares Verhältnis	F-In	CuBr	HMTETA	SMA	Acetonitril				
		1	0,2	2	240	$V_{\text{Monomer}}/V_{\text{Lsgm}} : 1$	60	Bimodal	$0,0092 \pm 0,00109$	0,959
10	molares Verhältnis	F-In	CuBr	Bpy	SMA	Acetonitril				
		1	2	4	120	$V_{\text{Monomer}}/V_{\text{Lsgm}} : 0,5$	60	Monomodal	$0,00861 \pm 7,60 \cdot 10^{-4}$	0,977
11	molares Verhältnis	F-In	CuBr	Bpy	SMA	Acetonitril				
		1	2	4	240	$V_{\text{Monomer}}/V_{\text{Lsgm}} : 1$	40	Monomodal	$0,00499 \pm 1,56 \cdot 10^{-4}$	0,996

Tabelle 3-3 Kinetisch untersuchte ATRP-Systeme, mit variierten Liganden, Kupfersalz-Ligand-Verhältnisse, Lösungsmitteln und Temperaturen, sowie die erhaltenen GPC-Kurvenform (siehe Abbildung 3-6 und Abbildung 6-8 im Anhang), die Polymerisationsgeschwindigkeitskonstante k_p und deren Korrelations-R-Quadrats R^2 (siehe Abbildung 3-5)

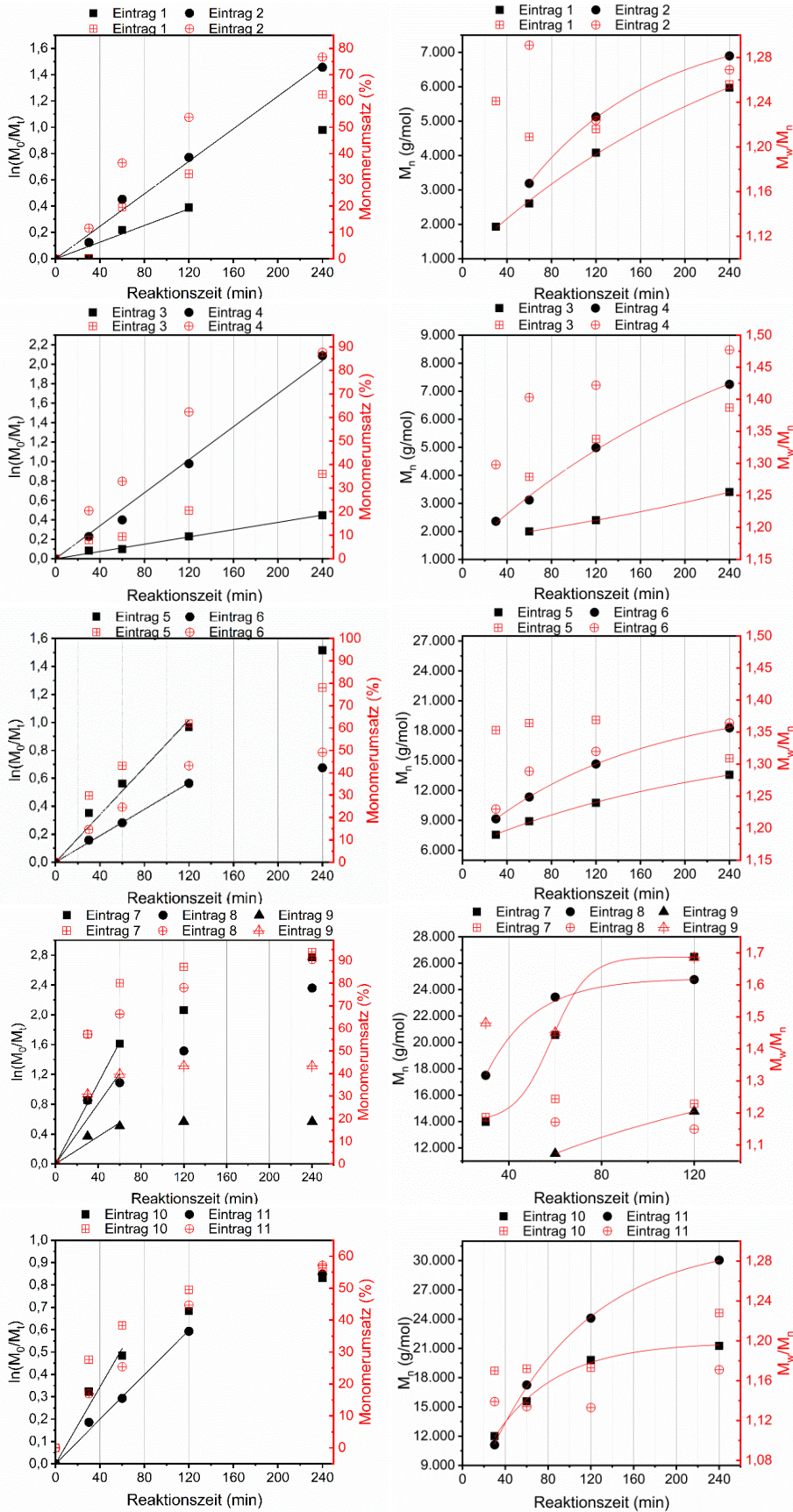


Abbildung 3-5 Kinetisch untersuchte ATRP-Systeme, mit variierten Liganden, Kupfer-Ligand-Verhältnissen, Lösungsmittel-Verhältnissen und Temperaturen. Dargestellt sind:

linke Graphik - die erhaltene Kinetik erster Ordnung (schwarze Geraden) mit $\ln(M_0/M_t)$ auf der Ordinate wobei M_0 die Startmonomerkonzentration ($t = 0$ min) und M_t die Monomerkonzentration beim Zeitpunkt t ist, sowie der Monomerumsatz (rote Datenpunkte);

rechte Graphik - die erhaltenen GPC-Resultate repräsentiert durch die zahlen-gemittelte Molmasse M_n (schwarz) und den Polydispersitäts-index (rot, M_w/M_n). Die Kurve (rechts) dient zur besseren Verfolgbarkeit von M_n mit der Reaktionszeit (siehe Tabelle 3-3).

Bei der Verwendung des molaren Verhältnisses von Initiator zu Kupfersalz zu Ligand von 1:2:4 (siehe Abbildung 3 5 und Tabelle 3-3, Eintrag 1) kann ein Monomerumsatz von 32 % nach 120 min erreicht werden. Die Kinetik verläuft bis zu einer Reaktionszeit von 120 min linear. Die Geschwindigkeitskonstante k_p dieser als 1. Ordnung angesehenen Reaktion beträgt $3,17 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Der Monomerumsatz von 32 % bei $t = 120 \text{ min}$ verdoppelt sich bis zur Reaktionszeit von 240 min auf 62 %. Die Polydispersität beträgt am Ende der Linearität der Kinetik nach 120 min 1,22. Durch die Erhöhung der Kupfersalz/bpy Konzentration (siehe Tabelle 3-3, Eintrag 2), bei sonst konstant gehaltenen Bedingungen, wird die Geschwindigkeit deutlich erhöht. Der lineare Verlauf der Kinetik beträgt 240 min. Der Monomerumsatz steigt bei 240 min auf 76 %. Ein deutlicher Nachteil der schnelleren Reaktionskinetik ist der Anstieg der Polydispersität auf 1,27 bei $t = 240 \text{ min}$. Dies ist mit der nicht mehr so stark kontrollierten ATRP erklärbar.

Für eine ATRP des Monomers Solketalmethacrylat wurde in vorherigen Arbeiten auch α,α,α -Trifluortoluol (TFT) als Lösungsmittel verwendet ⁴⁹. Der Unterschied zwischen den beiden Lösungsmitteln besteht in der Substitution der Protonen der Methylgruppe gegen Fluor. Dies führt zu einem größeren Raumbedarf der Trifluormethyl- gegenüber der Methylgruppe und der Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels.

Die Reaktion im Lösungsmittel TFT mit einem molaren Verhältnis von Initiator zu Kupfersalz zu Ligand von 1:2:4 zeigt sich bei gleicher Temperatur ($T = 40 \text{ °C}$, Tabelle 3-3, Eintrag 3) deutlich reaktiver als das gleiche System in Anisol (siehe Tabelle 3-3, Eintrag 1). Der Monomerumsatz in TFT (siehe Tabelle 3-3, Eintrag 3) sinkt gegenüber dem Verfahren mit gleichen Konzentrationen von Kupfersalz, Initiator, etc. in Anisol (siehe Tabelle 3-3, Eintrag 1) allerdings fast um die Hälfte, auf 36 % bei $t = 240 \text{ min}$, ab. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wirkt sich nicht positiv auf die Polydispersität aus. Diese beträgt nach einer Reaktionszeit von 240 min 1,39. Eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur auf 60 °C , bei sonst konstanten Bedingungen, bewirkt einen deutlichen Anstieg der Geschwindigkeitskonstante k_p von ca. $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ bei $T = 40 \text{ °C}$ auf ca. $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ bei $T = 60 \text{ °C}$. Dabei steigt der Monomerumsatz nach 240 min auf 87 % an. In beiden untersuchten Fällen ist die Kinetik über den gesamten Untersuchungszeitraum nahezu linear. Außerdem ist festzuhalten, dass die Polydispersitäten in TFT gegenüber dem Anisol-System deutlich ansteigen und somit gezeigt werden kann, dass das Lösungsmittel im heterogenen System einen großen Einfluss auf ein kinetisches System aufweist.

Schlussfolgernd sind beide Lösungsmittel, TFT eher als Anisol, für eine kinetische Kontrolle der ATRP im vorliegenden System nicht geeignet.

b) Homogenes System

Im weiteren Verlauf werden als Lösungsmittel DMF und Acetonitril verwendet. Alle zu untersuchenden Kupfersalz/Ligand-Komplexe (Liganden: Bpy, HMETA, PMDTA) liegen in den untersuchten Lösungsmitteln homogen und vollständig gelöst vor. Zunächst wird das Verhältnis Kupfersalz zu Ligand konstant gehalten und bei gleicher Temperatur und Monomerverhältnis der Unterschied zwischen DMF und Acetonitril untersucht. Ein Vorteil von Acetonitril besteht darin, dass es in diesem Lösungsmittel kaum zur Disproportionierung des Kupfer(I)-Liganden zu einem Kupfer(II)-Ligand-Komplex und elementarem Kupfer, sowie freiem Ligand kommt¹³². Bei der Verwendung der gleichen Parameter ist die Geschwindigkeitskonstante bei $t = 120$ min im Falle des eingesetzten Lösungsmittels DMF fast um den Faktor 2 höher als im Lösungsmittel Acetonitril (siehe Tabelle 3-3, Eintrag 5).

Beide Kinetiken von DMF und Acetonitril können bis zu einer Reaktionszeit von 120 min und bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C als linear angesehen werden (siehe Abbildung 3-5, Eintrag 5 für DMF und 6 für Acetonitril). Der Monomerumsatz bei $t = 120$ min liegt mit ca. 61 % im DMF höher als mit ca. 44 % im Acetonitril. Die deutlich schnellere Kinetik spiegelt sich nicht in der Polydispersität wieder. Es wird ersichtlich, dass sich bei einer Reaktionszeit von $t = 120$ min das System im DMF mit einer Polydispersität von 1,32, gegenüber dem von Acetonitril als Lösungsmittel mit einer Polydispersität von 1,37, weniger kontrolliert zeigt.

Für weitere Untersuchungen wird auf die Verwendung von DMF als Lösungsmittel verzichtet. Es werden in dem anschließendem Experiment sowohl die Monomerkonzentration als auch die Reaktionstemperatur erhöht. Die erhöhte initiale Monomerkonzentration führt zu einem kleineren Grad von Kettenabbrüchen¹⁰⁴. Eine weitere Möglichkeit Kettenabbrüche zu vermeiden ist die Erhöhung des Polymerisationsgrades, bei gleichzeitig geringerem Monomerumsatz, was eine höhere Start-Monomerkonzentration voraussetzt¹⁸⁸. Als Liganden werden Bpy und HMTETA verwendet. HMTETA weist laut Literatur eine deutliche Erhöhung der Gleichgewichtskonstante der ATRP K_{ATRP} , im Vergleich zu Bpy, auf, was auf die größere Menge an Stickstoffatomen in HMTETA (4) gegenüber Bpy (2) zurückgeführt werden

kann. Allgemein lässt sich sagen, dass die steigende Anzahl von Stickstoffatomen im Ligand (vierzählig > dreizählig > zweizählig), die steigende Anzahl der Brückenatome zwischen den Stickstoffatomen ($C_2 \gg C_3 > C_4$), die Art des Liganden (Pyridin \approx Alkylamin > Alkylimin > Arylamin), sowie der Aufbau des Liganden (mit Brücke > verzweigt > zyklisch \approx linear) die Aktivität des Liganden und somit die Gleichgewichtskonstante der ATRP und die Aktivität des Katalysators steigen lassen ^{104,105}.

Die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit spiegelt sich nicht in den Messwerten wieder. Die Geschwindigkeitskonstante in der untersuchten Reaktion mit HMTETA als Ligand ist mit der von Bpy als Ligand in etwa gleich (siehe Tabelle 3-3, Eintrag 7, 8). Beide Reaktionen sind bei der angewandten Reaktionstemperatur von 60 °C nur bis zur Reaktionszeit von 60 min linear. Der Monomerumsatz bei $t = 60$ min unterscheidet sich dahingehend, dass im Bpy-System mit 80 % signifikant mehr Monomer verbraucht wird, als mit 66 % im HMTETA System. Dies stimmt mit der stärkeren Aktivität des Bpy-Systems überein. Als Nachteil im Bpy-System ist die erhöhte Aktivität zu nennen, die ein nicht gleichmäßiges Kettenwachstum bewirkt und sich in einer bimodalen Verteilung in der GPC-Kurve und einer höheren Polydispersität des Bpy-Systems von 1,24 gegenüber der Polydispersität im HMTETA System von 1,17 zeigt (siehe Abbildung 3-6 und Abbildung 6-8 im Anhang).

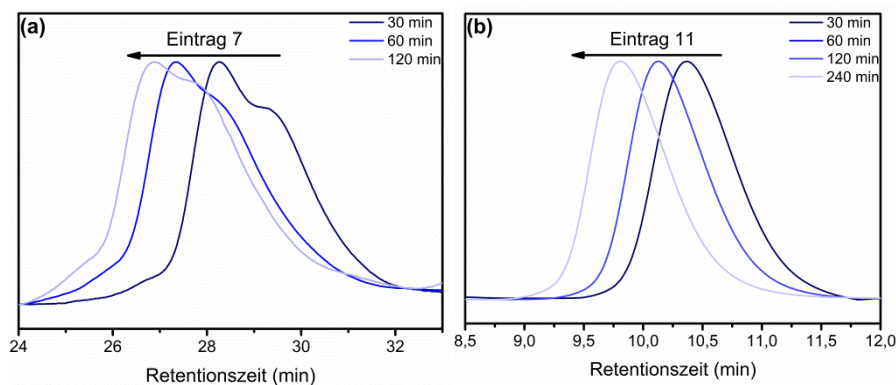


Abbildung 3-6 Beispiele von GPC-Kurven (mobile Phase: 10 mM [LiBr] DMF Mischung; Standard: PMMA, $T = 25$ °C) von kinetisch untersuchten ATRP-Systemen(a) eine bimodale Verteilung (siehe Tabelle 3-3, Eintrag 7) und (b) eine monomodale Verteilung (siehe Tabelle 3-3, Eintrag 11). Der Pfeil gibt die Richtung der Molmassensteigerung an. Alle weiteren GPC-Kurven sind in der Abbildung 6-8 im Anhang dargestellt.

Die Verringerung der Konzentration des Kupfersalz/Ligand-Komplexes bei der Verwendung von HMTETA als Ligand um den Faktor 10 (siehe Tabelle 3-3, Eintrag 9) soll eine kontrollierte

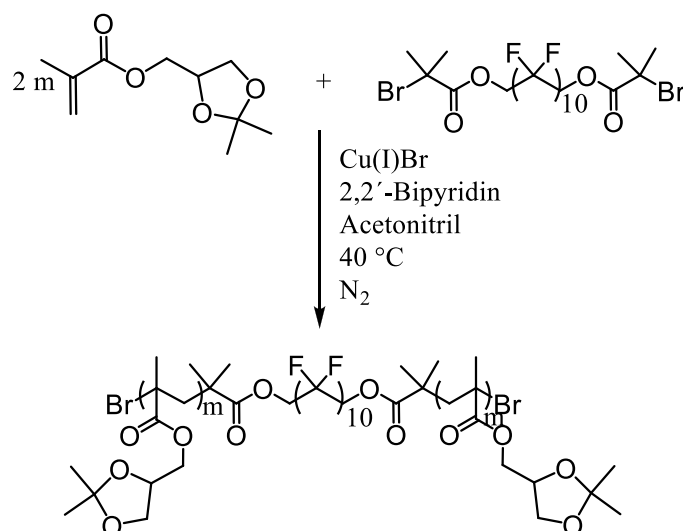
Reaktion ermöglichen (Temperatur und Monomer-Lösungsmittelverhältnis bleiben konstant). Aus den erhaltenen Ergebnissen folgt, dass die Geschwindigkeitskonstante sich um den Faktor 2 verringert und der Wert des Korrelations-R-Quadrats (R^2) steigt (linearer Bereich bis $t = 60$ min). Auch in dieser Kinetik kommt es zu einem nicht gleichmäßigem Kettenwachstum (bimodale Verteilung, siehe Tabelle 3-3, Eintrag 9 und Abbildung 6-8 im Anhang), was auf eine schlechte kinetische Kontrolle schließen lässt.

Im nächsten Experiment (siehe Tabelle 3-3, Eintrag 10) wird der Ligand Bpy bei einem molaren Verhältnis von Kupfersalz zu Ligand von 2:4, in Bezug auf den Initiator, bei einer Temperatur von 60 °C verwendet. Die erhaltene GPC-Kurve zeigt bis zu $t = 60$ min ein monomodales Verhalten und im linearen Bereich der Kinetik kann eine Polydispersität von 1,17 erreicht werden. Die Geschwindigkeitskonstante ist gegenüber dem Experiment mit einem höheren molaren Monomerverhältnis von 240 (siehe Tabelle 3-3, Eintrag 7) zu dem jetzt verwendeten molaren Monomerverhältnis von 120 (siehe Tabelle 3-3, Eintrag 10) um den Faktor 3 verringert.

In der letzten durchgeführten kinetischen Untersuchung (siehe Tabelle 3-3, Eintrag 11) liegen das Kupfersalz-Ligand-Verhältnis, das Monomerverhältnis sowie das Monomer-Lösungsmittelverhältnis wie im Eintrag 7 der Tabelle 3-3 vor. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Reaktionstemperatur von 60 °C auf 40 °C gesenkt wurde. Die Linearität der Polymerisation von Eintrag 11 in Tabelle 3-3 ist bis zu einer Reaktionszeit von 120 min, mit einem R^2 von 0,996, gegeben. Bei $t = 120$ min beträgt der Monomerumsatz 45 % und die Polydispersität der monomodalen Verteilung 1,13 (siehe Abbildung 3-6). Die Geschwindigkeitskonstante k_p kann mit ca. $5,0 \cdot 10^{-3}\text{ min}^{-1}$ bei $t = 120$ min angegeben werden. Sowohl die geringe Polydispersität, die lange Linearität der Polymerisationskinetik als auch der ansprechende Monomerumsatz führten zur Auswahl dieses Systems für weitere Reaktionen.

3.1.6 Synthese des Triblockcopolymeres Br-PSMA₄₈-*b*-PF-*b*-PSMA₄₈-Br bei definierten Polymerisationsbedingungen

Für die Synthese des Triblockcopolymeres Br-PSMA₄₈-*b*-PF-*b*-PSMA₄₈-Br werden die Polymerisationsbedingungen aus Tabelle 3-3, Eintrag 11, angewendet. Bei dieser Kinetik wird das gleiche Volumen an flüssigem Monomer wie an Lösungsmittel Acetonitril eingesetzt. Die molaren Verhältnisse von Initiator zu Kupfersalz zu Ligand zu Monomer werden auf den Initiator bezogen und betragen 1:2:4:240. Die Reaktionstemperatur beträgt 40 °C. Durch das umfangreiche Entfernen von Sauerstoff aus dem System, z. B. durch Vakuum-Stickstoffzyklen oder die Gefrier-Pump-Auftau-Zyklen, ist auch nach der längeren Reaktionszeit von 36 min noch ein aktiver Katalysatorkomplex, sichtbar durch die tief braune Farbe des Reaktionsansatzes, vorhanden. In Schema 3-6 ist das allgemeine Syntheschema für die Synthese der Blockcopolymeres Br-PSMA_{*m*}-*b*-PF-*b*-PSMA_{*m*}-Br dargestellt. PSMA steht hierbei für Poly(solketalmethacrylat), *m* für den Polymerisationsgrad, PF für das perfluorierte Segment und Br für die Bromatome an den Enden jeder Polymerkette.



Schema 3-6 Allgemeines Syntheschema für Synthese der Triblockcopolymeres PSMA-*b*-PF-*b*-PSMA mit Hilfe der ATRP.

Für die Berechnung des Polymerisationsgrades DP wurden 20 mg des Triblockcopolymeres in DMSO-*d*₆ gelöst und eine geringe Menge an α,α,α -Trifluortoluol (TFT) als interner Standard ⁴⁹ hinzugegeben. Von der Polymerlösung wurden ¹H und ¹⁹F-NMR-Spektren aufgenommen und

die Flächen der Fluorsignale des Triblockcopolymers und des TFT im ^{19}F -NMR-Spektrum integriert. Von dieser Integration wurden die absoluten Flächenintegrale verwendet. Im ^1H -NMR-Spektrum wurden die Flächen der $(\text{CH}_3)_2$ -Protonen der Solketalgruppe und die Flächen der Protonen des TFT integriert und auf die Fläche der TFT Protonen mit einem Wert von 5 normiert. Für die Berechnung des Polymerisationsgrades werden folgende Gleichungen angewandt:

$$X = \frac{\text{Anzahl der Fluoratome von TFT}}{\text{Anzahl der Fluoratome des Blockcopolymers}} = \frac{I_{\text{CF}_3}/3}{I_{\text{CF}_{20}}/20} = \frac{20}{3} \cdot \frac{I_{\text{CF}_3}}{I_{\text{CF}_{20}}} \quad (3-1)$$

$$Y = \frac{\text{Anzahl der } (\text{CH}_3)_2 \text{ Protonen PSMA}}{\text{Anzahl der Protonen des TFT}} = \frac{I_{(\text{CH}_3)_2}/6}{I_{\text{C}_6\text{H}_5}/5} = \frac{5}{6} \cdot \frac{I_{(\text{CH}_3)_2}}{I_{\text{C}_6\text{H}_5}} \quad (3-2)$$

dabei gibt I die absoluten Integrale für die Fluoratome des Triblockcopolymers CF_{20} , die des TFT CF_3 im ^{19}F -NMR-Spektrum, sowie im ^1H -NMR-Spektrum die der $(\text{CH}_3)_2$ der Solketalenschutzgruppe (bei 1,32 ppm) und der TFT Protonen wieder. Diese absoluten Integrale werden durch die Anzahl der damit verbundenen Atome geteilt. Somit gibt X das Verhältnis von TFT und Triblockcopolymer in der verwendeten Lösung wieder. Die Kombination von I und $A_{(\text{CH}_3)_2}$ gibt den Integralwert für eine Solketalgruppe an (Y).

Durch die Kombination der beiden Gleichungen X und Y ist es möglich den Polymerisationsgrad des Triblockcopolymers zu bestimmen:

$$\overline{DP}_{\text{PSMA}} = X \cdot Y \quad (3-3)$$

Der Polymerisationsgrad beträgt für das kürzere Triblockcopolymer $\text{Br-PSMA}_{19}\text{-}b\text{-PF-}b\text{-PSMA}_{19}\text{-Br}$ 38 und für das längere Triblockcopolymer $\text{Br-PSMA}_{19}\text{-}b\text{-PF-}b\text{-PSMA}_{19}\text{-Br}$ 96. Das Triblockcopolymer $\text{Br-PSMA}_{19}\text{-}b\text{-PF-}b\text{-PSMA}_{19}\text{-Br}$ wird im folgenden $(\text{Br-PSMA}_{19}\text{-}b)_2\text{PF}$ und das Triblockcopolymer $\text{Br-PSMA}_{48}\text{-}b\text{-PF-}b\text{-PSMA}_{48}\text{-Br}$ mit $(\text{Br-PSMA}_{48}\text{-}b)_2\text{PF}$ abgekürzt.

In Abbildung 3-7 sind die GPC-Kurven der Triblockcopolymere mit dem Bromatom bzw. der Azidgruppe als Endgruppen dargestellt. Die Umwandlung der Endgruppen von Bromatomen in Azidgruppen wird in den Kapiteln 2.3.5 und 3.1.7 beschrieben. In den GPC-Kurven ist die monomodale Verteilung der Triblockcopolymere erkennbar. Für das Blockcopolymer $(\text{Br-}$

PSMA₁₉-*b*-)PF ergibt sich eine Polydispersität von 1,16 und für das Blockcopolymer (Br-PSMA₄₈-*b*-)PF von 1,10. Durch die monomodale Verteilung und die geringe Polydispersität kann eine gut kontrollierte Kinetik der Polymerisation und eine schmale Verteilung der Polymerkettenlängen bei einem gleichmäßigen, beidseitigen Kettenwachstum angenommen werden.

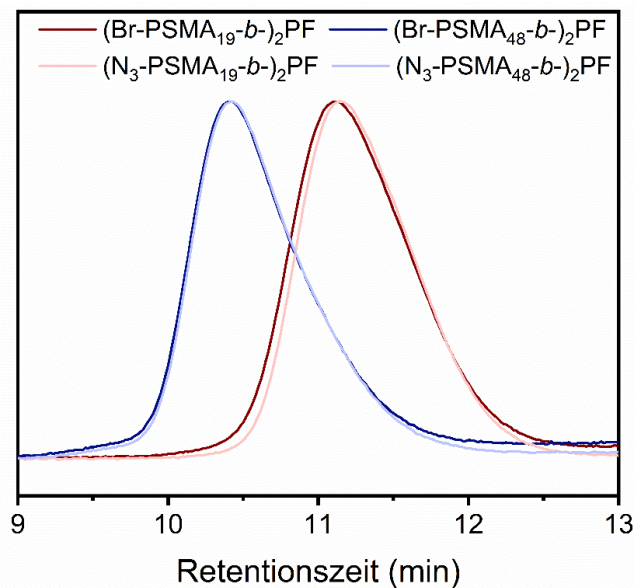


Abbildung 3-7 GPC-Kurve (mobile Phase: 10 mM [LiBr] DMF Mischung; Standard: PMMA, $T = 25\text{ °C}$) von (Br-PGMA₁₉-*b*-)PF, (Br-PGMA₄₈-*b*-)PF, (N₃-PGMA₁₉-*b*-)PF und (N₃-PGMA₄₈-*b*-)PF.

Die Abbildung 3-8 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum und als Inset das ¹⁹F-NMR-Spektrum des Triblockcopolymeres (Br-PSMA₄₈-*b*-)PF in DMSO-*d*₆. In dem ¹⁹F-NMR-Spektrum ist gut erkennbar, dass die Aufspaltung der CH₂-CF₂ (A) Fluoroatome im Gegensatz zu dem bifunktionellen Initiator mit perfluoriertem Segment in CDCl₃ (siehe Abbildung 3-2) nicht mehr vorhanden ist. Dies ist auf die kürzere T₁-Zeit, die schnellere Dynamik des Triblockcopolymeres im Vergleich zu dem bifunktionellen Initiator mit perfluoriertem Segment und auf das leicht viskosere Lösungsmittel (DMSO-*d*₆ vs. CDCl₃) zurückzuführen. Auch in dem ¹H-NMR-Spektrum sind keine Aufspaltungen der Signale des Poly(solketalmethacrylates) erkennbar. Die ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren der Triblockcopolymeren (Br-PSMA₁₉-*b*-)PF und (Br-PSMA₄₈-*b*-)PF sind in der Abbildung 6-9 (im Anhang) abgebildet.

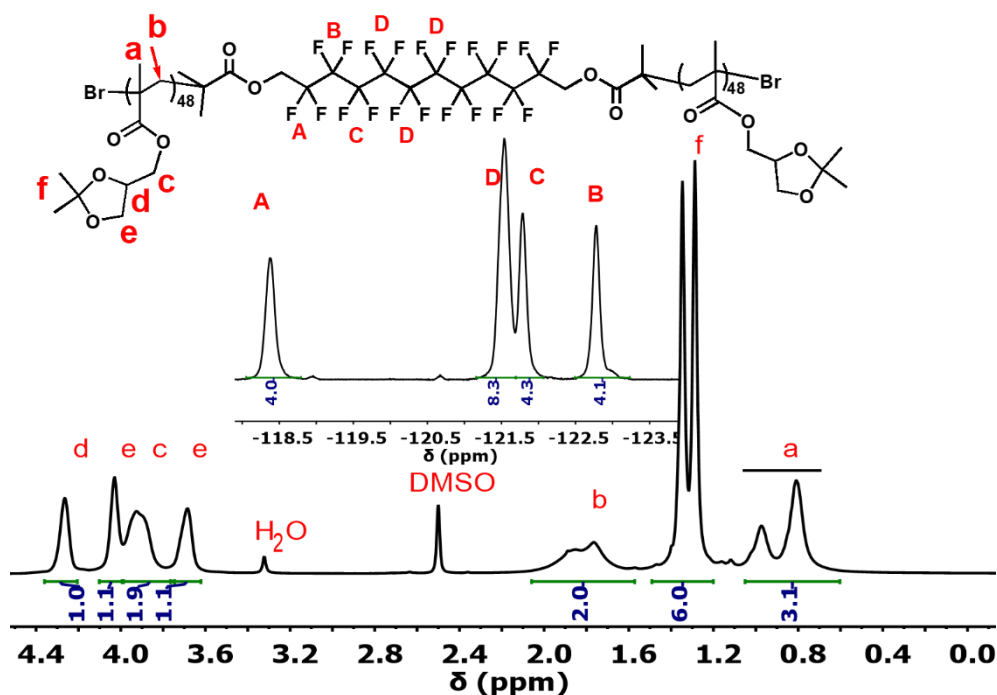
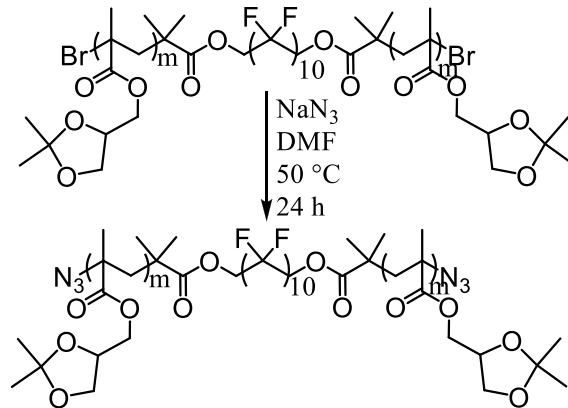


Abbildung 3-8 ^1H -NMR-Spektrum (in $\text{DMSO}-d_6$, $T = 27\text{ °C}$) und ^{19}F -NMR-Spektrum (470 MHz, Inset) von $(\text{Br-PSMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$.

3.1.7 Modifizierung des Triblockcopolymers $\text{Br-PSMA}_{48}\text{-}b\text{-PF-}b\text{-PSMA}_{48}\text{-Br}$ für die CuAAC

Ein großer Vorteil der ATRP ist, bei richtig eingestelltem System, die Möglichkeit das Halogenatom in der Endgruppe, in diesem Falle Brom, auszutauschen. In der Literatur werden vielfältige Beispiele einer Verknüpfung von ATRP mit einer CuAAC-Reaktion beschrieben^{100,149,170,189–192}. Die Anwendungen beziehen sich nicht nur auf die Kombination von synthetischen Polymeren^{170,190,191}, sondern auch von synthetischen mit Biopolymeren^{175,176,193}. In der verwendeten kinetisch kontrollierten Synthese wurde darauf geachtet, dass der Monomerumsatz nicht zu stark ansteigt (ca. 40 %)¹⁹⁴. Je höher der Monomerumsatz wird, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass noch eine aktive Endgruppe vorhanden ist¹⁸⁸. Der Austausch der Bromatome gegen Azidgruppen erfolgte durch eine S_{N} -Reaktion^{195–197}. Das Reaktionsschema für die Synthese von $\text{N}_3\text{-PSMA}_{48}\text{-}b\text{-PF-}b\text{-PSMA}_{48}\text{-N}_3$, abgekürzt $(\text{N}_3\text{-PSMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$, ist in Schema 3-7 gegeben. Das Triblockcopolymer mit den Bromatomen in den Endgruppen wurde in DMF gelöst und mit Natriumazid im Überschuss bei 50 °C für 24 h gerührt. Hierbei kommt es zum Austausch der Bromatome gegen Azidgruppen. In der Literatur

werden neben der hier verwendeten Azidgruppe auch Austauschreaktionen mit primären Aminogruppen beschrieben^{195,196}. Ebenfalls ausführlich werden Azid-modifizierte ATRP-Initiatoren in der Literatur aufgeführt^{167,189}.



Schema 3-7 Allgemeines Syntheschema für den Austausch der Bromatome- gegen Azid-Gruppen.

Der Nachweis über den erfolgreichen Austausch der Bromatome gegen die Azidgruppen wurde durch die FTIR-Spektroskopie erbracht (siehe **Abbildung 3-9**). Die Valenzschwingung der Azidgruppe ($\nu(N_3)$) kann dem Signal bei 2126 cm^{-1} zugeordnet (siehe **Abbildung 3-9**) und auch leicht in anschließenden Reaktionen verfolgt werden, da für dieses Polymer in diesem Bereich keine weiteren Schwingungen vorhanden sind. Die Signale bei 3400 cm^{-1} können von noch enthaltener Restfeuchte ($\nu(OH)$) oder von Resten des Kupfersalz/Ligandkomplexes

Dass der Austausch der Bromatome gegen Azidgruppen keinen Einfluss auf die Polydispersität und die Molmasse des Triblockcopolymers hat, ist in der GPC-Messung in **Abbildung 3-7** sichtbar.

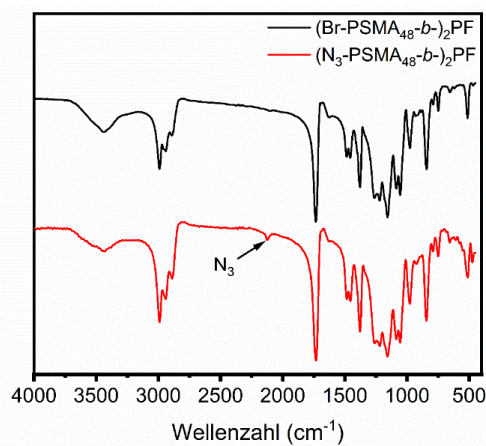


Abbildung 3-9 FTIR-Spektrum (der Polymere in KBr) vor (schwarz) und nach (rot) dem Austausch der Bromatome gegen Azidgruppen, erkennbar durch das neu detektierte Azid-Signal (2126 cm^{-1}) im roten Spektrum.

3.1.8 Umwandlung des Triblockcopolymers in ein Pentablockcopolymer mit Hilfe der CuAAC

3.1.8.1 Variation der Reaktionsbedingungen

Für die Verlinkung des Polymerblocks BO-PPG-CH mit $(N_3\text{-PSMA-}b\text{-})_2\text{PF}$ wurde die CuAAC gewählt. In der Literatur werden vielfältige Umwandlungen beschrieben, um Polymerblöcke über diesen Reaktionstyp zu verknüpfen^{100,149,170,189–192}. Um die optimalen Reaktionsbedingungen (Ligand, Lösungsmittel, Temperatur, Reaktionszeit, usw.) für das vorliegende System zu finden, wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt. Diese sind in der Tabelle 3-4 zusammengefasst. Die Kontrolle und Einschätzung der Reaktionen erfolgte mittels FTIR-Spektroskopie und GPC.

In der GPC war neben dem Signal des Pentablockcopolymers mit der allgemeinen Formel $(\text{PPG}_n\text{-}b\text{-PSMA}_m\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$, wobei n die Anzahl der Wiederholungseinheiten der Propylenglycoleinheiten im Poly(propylenglycol)monobuthyletherblocks, ab jetzt PPG abgekürzt, wiedergibt, das Signal des Triblockcopolymers mit der allgemeinen Formel $(N_3\text{-PSMA}_m\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ und als drittes Signal das des BO-PPG-CH detektierbar. Ein vollständiges Verschwinden des BO-PPG-CH-Signals war nicht erreichbar, da diese Komponente im Überschuss zugegeben wurde. Deshalb ist lediglich eine qualitative Beurteilung der Reaktion in der Abnahme des Triblockcopolymersignals und der Zunahme des Pentablockcopolymersignals durch die GPC möglich. Die quantitative Einschätzung kann durch die Analyse der Azidbande im FTIR-Spektrum gewährleistet werden (siehe Anhang: Abbildung 3-10). Die Anwendung der NMR-Spektroskopie wäre auch möglich, aber die FTIR-Spektroskopie ist dieser Methode durch die gute Zugänglichkeit des Azidsignals ohne Überlappung mit weiteren Schwingungen, sowie deren quantitative Detektierbarkeit und der geringen Menge an benötigtem Probenmaterial überlegen.

Der Ablauf einer „Click“-Reaktion ist in Abschnitt 2.3.5 beschrieben. Für die erste Synthesevariante (siehe Tabelle 3-4, Eintrag 1) wird ein molares Verhältnis von Triblockcopolymer $(N_3\text{-PSMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ zu Kupfer(I)-bromid zu Ligand (PMDTA) zu BO-PPG₁₅-CH von 1:1:2:3 und als Lösungsmittel Acetonitril verwendet. Die Temperatur beträgt 60 °C und die Reaktionszeit 24 h. Die nach dem Entgasen durch die Bildung des Kupfer-Ligand-

Komplexes grünliche Kupfer(I)-haltige-Lösung, wechselte nach der Reaktionszeit die Farbe zu Blau, was auf die Oxidation des Kupfersalzes hinweist. Im FTIR-Spektrum ist das Azidsignal noch vorhanden (siehe Abbildung 3-10). Weiterhin bringt weder eine Erhöhung des BO-PPG₁₅-CH Anteils noch die der Temperatur oder der Reaktionszeit im Lösungsmittel TFT eine verbesserte Reaktion (siehe Tabelle 3-4, Eintrag 2).

Eine unvollständige CuAAC-“Click“-Reaktion wird unter Verwendung von Natriumascorbat als Reduktionsmittel von CuSO₄ erhalten (siehe Tabelle 3-4, Eintrag 3). Das Lösungsmittelgemisch Wasser/THF bewirkt hierbei, dass keine homogene, sondern eine heterogene Reaktionsführung vorliegt, da das Polymer (N₃-PSMA_{48-b})₂PF ausfällt.

Die Verwendung der Aminbasen Diisopropylen DIPEA und Triethylamin TEA (siehe Tabelle 3-4, Eintrag 4 bis 6) als Ligand und Lösungsmittel (siehe Tabelle 3-4, Eintrag 5 und 6), die, wie schon im Abschnitt 3.1.5.1 beschrieben, Kupfer reduzieren können ¹²⁹, erbringt nach einer Reaktionszeit von drei Tagen keinen kompletten Umsatz. Dies kann z.B. an der schlechten Löslichkeit des PSMA-Polymers in der Base liegen. Hierbei wurde DIPEA als reines Lösungsmittel (siehe Tabelle 3-4, Eintrag 5) und in einem zweiten Versuch mit THF als Lösungsmittel/Ligand-Gemisch (siehe Tabelle 3-4, Eintrag 4) verwendet.

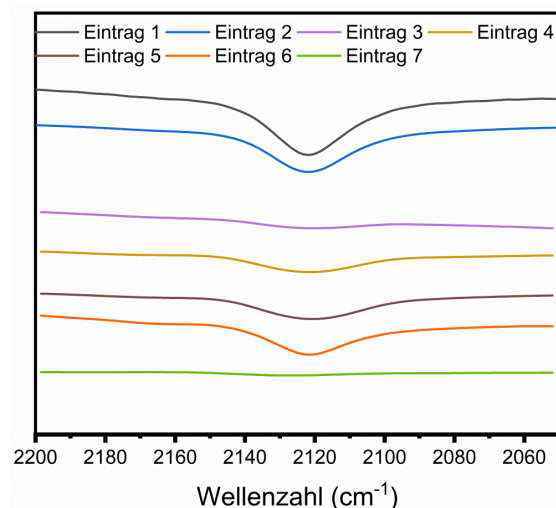


Abbildung 3-10 FTIR-Spektren (in KBr) der verschiedenen untersuchten CuAAC-Systeme zur Synthese der Pentablockcopolymeren (siehe Tabelle 3-4).

Nummer	(N ₃ -PSMA ₄₈ -b-) ₂ PF	BO-PPG-CH	Kupfersalz	Ligand/Reduktionsmittel	Lösungsmittel	Temperatur (°C)	Zeit (h)	Die Kopplung ist
1	PSMA	PPG	CuBr	PMDTA	Acetonitril	60		
	molares Verhältnis	3	1	2	m _{PSMA} /V _{Lsgm} : 46		24	unvollständig
2	PSMA	PPG	CuBr	PMDTA	TFT	65		
	molares Verhältnis	4	1	2	m _{PSMA} /V _{Lsgm} : 55		72	unvollständig
3	PSMA	PPG	CuSO ₄	Natriumascorbat	THF/Wasser (5:1)	60		
	molares Verhältnis	4	1	0,3	m _{PSMA} /V _{Lsgm} : 73		24	unvollständig
4	PSMA	PPG	CuBr	DIPEA	THF	60		
	molares Verhältnis	3	1	2411	m _{PSMA} /V _{Lsgm} : 0,15		72	unvollständig
5	PSMA	PPG	CuBr	DIPEA	DIPEA	60		
	molares Verhältnis	3	1	2411	m _{PSMA} /V _{Lsgm} : 33		72	unvollständig
6	PSMA	PPG	CuBr	TEA	TEA	60		
	molares Verhältnis	3	1	3030	m _{PSMA} /V _{Lsgm} : 33		72	unvollständig
7	PSMA	PPG	CuBr	TEA	THF/TEA (3:1)	60		
	molares Verhältnis	3	1	3030	m _{PSMA} /V _{Lsgm} : 25		72	vollständig

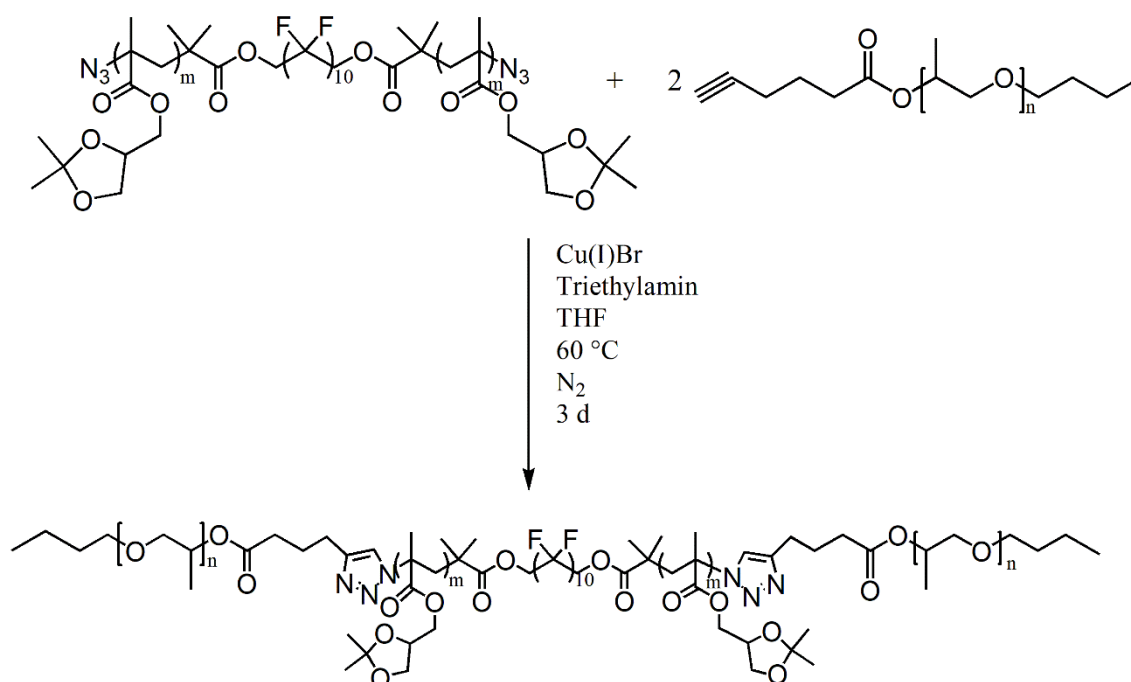
Tabelle 3-4 Untersuchte CuAAC-Systeme zur Synthese der Pentablockcopolymeren, mit variierten Liganden und Lösungsmitteln.

CuBr Kupfer(I)-bromid
 CuSO₄ Kupfersulfat
 DIPEA Diisopropylethylamin
 Lsgm. Lösungsmittel
 PMDTA Bis(2-dimethylaminoethyl)methylamin
 PPG-CH Poly(propylenglycol)monobuthylether mit Hex-5insäure modifiziert
 PSMA (Poly(solketalmethacrylat)
 TEA Triethylamin

Die Verwendung der im Gegensatz zu DIPEA weniger sterisch anspruchsvollen Base TEA als Ligand und Lösungsmittel führte ebenfalls zu einer heterogenen Mischung und keiner vollständigen Umsetzung der Azidgruppe (siehe Tabelle 3-4, Eintrag 6). Erst die Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus THF und Triethylamin (v/v 3:1) (siehe Tabelle 3-4, Eintrag 7) mit einer Reaktionszeit von drei Tagen bei 60 °C führte zum vollständigen Verschwinden des Azidsignals im FTIR-Spektrum, was die vollständige Umsetzung der Azidgruppe bedeutet.

3.1.8.2 Synthese des Pentablockcopolymeres PPG₁₅-*b*-PSMA₄₈-*b*-PF-*b*-PSMA₄₈-*b*-PPG₁₅

Für die Synthese der Pentablockcopolymeren mit der allgemeinen Formel PPG_{*n*}-*b*-PSMA_{*m*}-*b*-PF-*b*-PSMA_{*m*}-*b*-PPG_{*n*} werden die Reaktionsbedingungen verwendet, die in Tabelle 3-4, Eintrag 7, beschrieben und im Schema 3-8 dargestellt sind. Hierbei wird ein molares Verhältnis von Triblockcopolymer (N₃-PSMA₄₈-*b*-)PF zu Alkin-modifiziertem Poly(propylenglycol)-monobuthylether BO-PPG₁₅-CH zu Kupfer(I)-bromid von 1:3:1 eingestellt. Als Ligand wurde Triethylamin gewählt und im Volumenverhältnis zum Lösungsmittel THF 1:3 eingesetzt.



Schema 3-8 Allgemeines Schema für die Synthese der Pentablockcopolymeren PPG_{*n*}-*b*-PSMA_{*m*}-*b*-PF-*b*-PSMA_{*m*}-*b*-PPG_{*n*}, abgekürzt (PPG_{*n*}-*b*-PSMA_{*m*}-*b*-)PF, aus den Triblockcopolymeren (N₃-PSMA_{*m*}-*b*-)PF und BO-PPG_{*n*}-CH mittels der CuAAC „Click“ Reaktion.

Die Kontrolle über den vollständigen Umsatz erfolgt mit FTIR–Spektroskopie und GPC. Im FTIR–Spektrum des Pentablockcopolymer (siehe Abbildung 3-11) ist nach einer Reaktionszeit von 3 d bei 60 °C kein Azid-Signal mehr nachweisbar. Im Spektrum sind noch OH-Schwingungen ($\nu(\text{OH})$) bedingt durch die Restfeuchte oder durch den Aminliganden bedingte NH-Schwingungen ($\nu(\text{NH})$) erkennbar. Eine Unterscheidung zwischen den Schwingungen des PPG-Blocks und des PSMA-Blocks im FTIR–Spektrum ist nur schwer möglich, da sich sowohl die Schwingungen der Carbonylgruppe als auch die der Ethergruppen, die in beiden Molekülen BO-PPG_n-CH und (N₃-PSMA_m-b-)₂PF vorhanden sind, überlappen (siehe Anhang: Abbildung 6-15). Allerdings kann festgehalten werden, dass die eine Carbonylschwingung des Hex-5-esters in BO-PPG_n-CH, gegenüber den vielen Carbonylschwingungen im PSMA-Block, nicht ins Gewicht fällt.

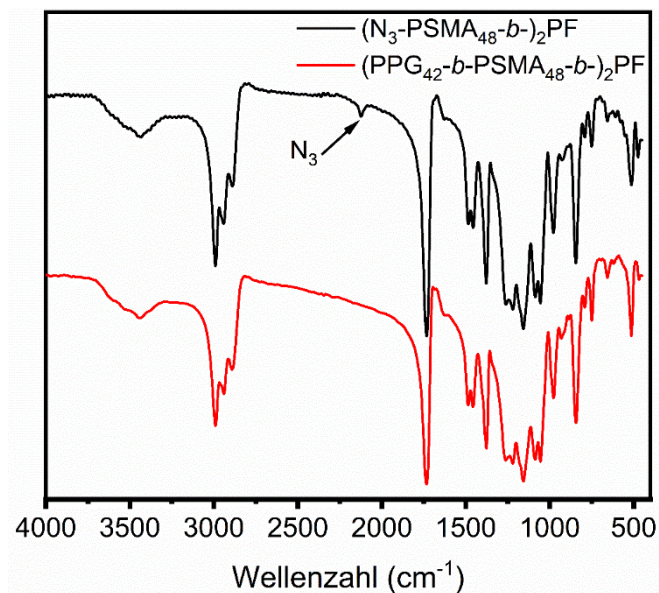


Abbildung 3-11 FTIR–Spektrum (der Polymere in KBr) des Triblockcopolymer (N₃-PSMA₄₈-b-)₂PF vor (schwarz) und des Pentablockcopolymer (PPG₁₅-b-PSMA₄₈-b-)₂PF nach (rot) der CuAAC Reaktion. Bei dieser Reaktion wird die Azidgruppe (2126 cm⁻¹) umgesetzt und ist damit im FTIR–Spektrum des Produktes nicht mehr sichtbar.

Die GPC-Kurven aller synthetisierten Pentablockcopolymer mit der abgekürzten Schreibweise (PPG₁₅-b-PSMA₁₉-b-)₂PF, (PPG₄₂-b-PSMA₁₉-b-)₂PF, (PPG₁₅-b-PSMA₄₈-b-)₂PF und (PPG₄₂-b-PSMA₄₈-b-)₂PF zeigen keine Schultern aber eine Zunahme der Molmasse im Vergleich zu den Triblockcopolymeren (N₃-PSMA₁₉-b-)₂PF bzw. (N₃-PSMA₄₈-b-)₂PF (siehe Abbildung 3-12 für die Pentablockcopolymer und Abbildung 3-7 für die Triblockcopolymer). Dies zeigt, dass die „Click“-Reaktion vollständig auf beiden Seiten des Blockcopolymer erfolgte. Die

Polydispersität bewegt sich zwischen 1,10 für $(\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PSMA}_{48}\text{-}b)_2\text{PF}$ und 1,26 bei $(\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PSMA}_{19}\text{-}b)_2\text{PF}$.

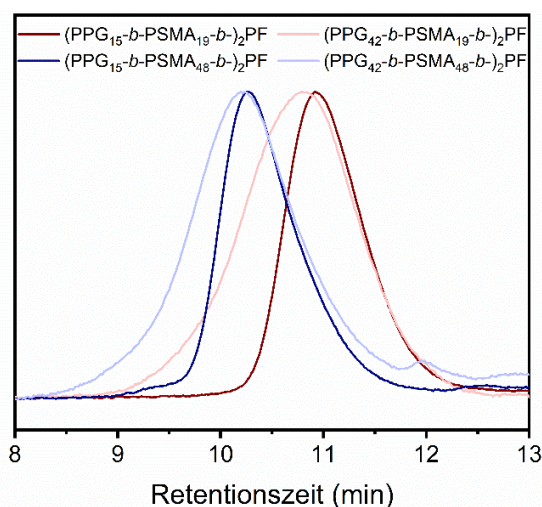


Abbildung 3-12 GPC-Kurve (mobile Phase: 10 mM [LiBr] DMF-Mischung; Standard: PMMA, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$) der Pentablockcopolymeren $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PSMA}_{19}\text{-}b)_2\text{PF}$, $(\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PSMA}_{19}\text{-}b)_2\text{PF}$, $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PSMA}_{48}\text{-}b)_2\text{PF}$ und $(\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PSMA}_{48}\text{-}b)_2\text{PF}$ nach der „Click“-Reaktion der Triblockcopolymeren $(\text{N}_3\text{-PSMA}_{19}\text{-}b)_2\text{PF}$ bzw. $(\text{N}_3\text{-PSMA}_{48}\text{-}b)_2\text{PF}$ mit den Alkin-modifizierten Poly(propylenglycol)monobuthylethern $\text{BO-PPG}_{15}\text{-CH}$ bzw. $\text{BO-PPG}_{42}\text{-CH}$.

Im ^1H -NMR-Spektrum kann das Triazolsignal bei 8,1 ppm nachgewiesen werden. Außerdem sind die Signale der CH_3 -Gruppe (in Abbildung 3-13 als *i* gekennzeichnet) bei 1,09 ppm, sowie der CH - (in Abbildung 3-13 als *h* gekennzeichnet) und CH_2 -Gruppe (in Abbildung 3-13 als *g* gekennzeichnet) bei 3,68 ppm des PPG-Blocks vorhanden (siehe Abbildung 3-13).

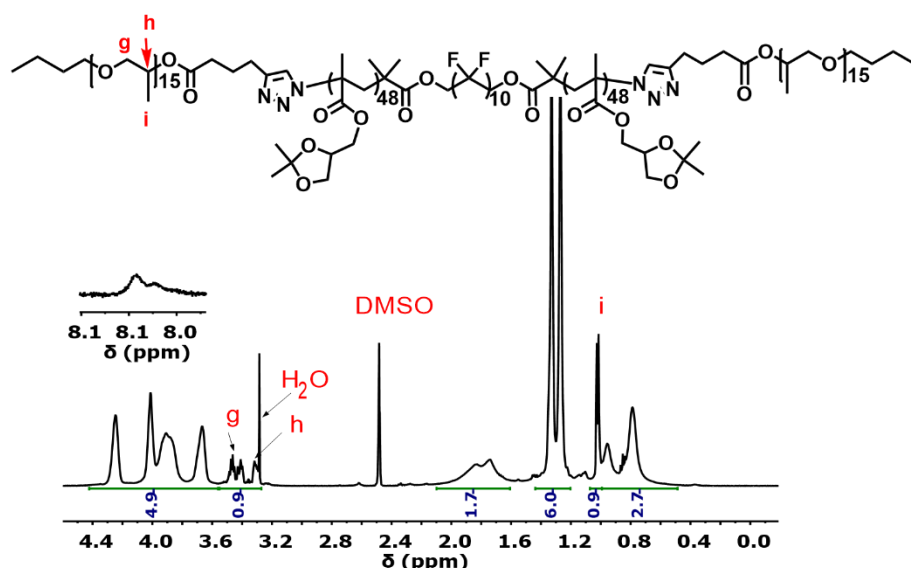


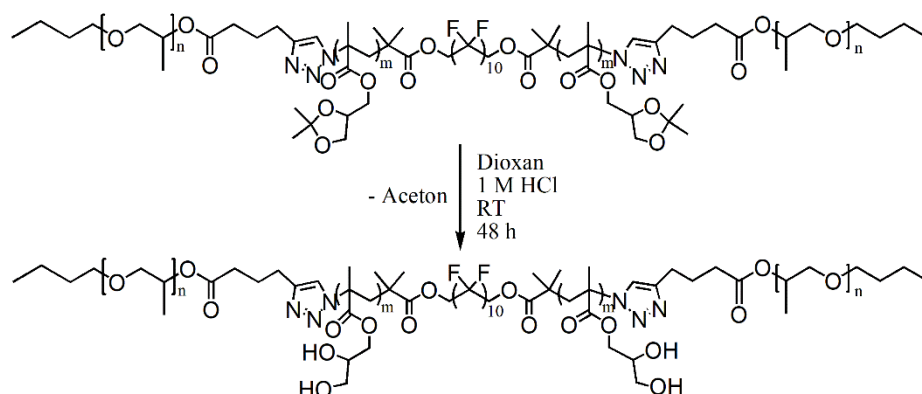
Abbildung 3-13 ^1H -NMR-Spektrum (in DMSO-d_6 , $T = 27\text{ }^\circ\text{C}$) von $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PSMA}_{48}\text{-}b)_2\text{PF}$, der Bereich des Triazol-Signals ist im Inset gegeben.

Die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren für die anderen Pentablockcopolymeren sind in der Abbildung 6-10 im Anhang dargestellt. Die im FTIR-Spektrum sichtbare Restfeuchte ist auch im NMR-

Spektrum erkennbar. In allen ^{19}F -NMR-Spektren (siehe Anhang: Abbildung 6-10 unten) sind die Fluorsignale des mittleren perfluoriertem Segmentes, in den Formeln als PF abgekürzt, nachweisbar.

3.1.9 Entfernen der Schutzgruppe unter Abspaltung von Aceton

Für den letzten Schritt der Synthese von triphilen Pentablockcopolymeren muss die Ringöffnung der Acetalschutzgruppe abgespalten werden. Das allgemeine Reaktionsschema ist in Schema 3-9 abgebildet. Hierbei wird die Schutzgruppe unter leicht sauren Bedingungen im Lösungsmittel 1,4-Dioxan unter Freierdung von Aceton abgespalten. Die Methode sowie die Stabilität der Methacrylatestergruppen unter diesen Bedingungen wurden mehrfach in der Literatur bewiesen^{8,49,184}. Die Beständigkeit des bifunktionellen Initiators mit perfluoriertem Segment wurde in einer 48-stündigen Reaktion bei gleichen Bedingungen (wie die Entfernung der Solketalchutzgruppe) unter Beweis gestellt (das ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektrum ist in der Abbildung 6-3 im Anhang dargestellt).



Schema 3-9 Allgemeines Syntheschema für die Entfernung der Schutzgruppe unter Freierdung von Aceton im leicht sauren Milieu für die Herstellung der triphilen $\text{PPG}_n\text{-}b\text{-PGMA}_m\text{-}b\text{-PF-}b\text{-PGMA}_m\text{-}b\text{-PPG}_n$ Pentablockcopolymeren.

Für die beiden Triblockcopolymeren $(\text{Br-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ und $(\text{Br-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})$, sowie die vier triphilen Pentablockcopolymeren $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$, $(\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$, $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ und $(\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ konnte das Verschwinden der CH_3 -Protonen des abgespalteten Acetons im ^1H -NMR-Spektrum nachgewiesen werden (siehe Abbildung 3-15 und Anhang: Abbildung 6-11 und Abbildung 6-12). In Abbildung 3-14 ist das ^1H -NMR-Spektrum

des triphilen Pentablockcopolymer (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*)₂PF mit den beiden Signalen der OH-Protonen (bei 5 ppm) der Glycerolmethacrylateinheit dargestellt.

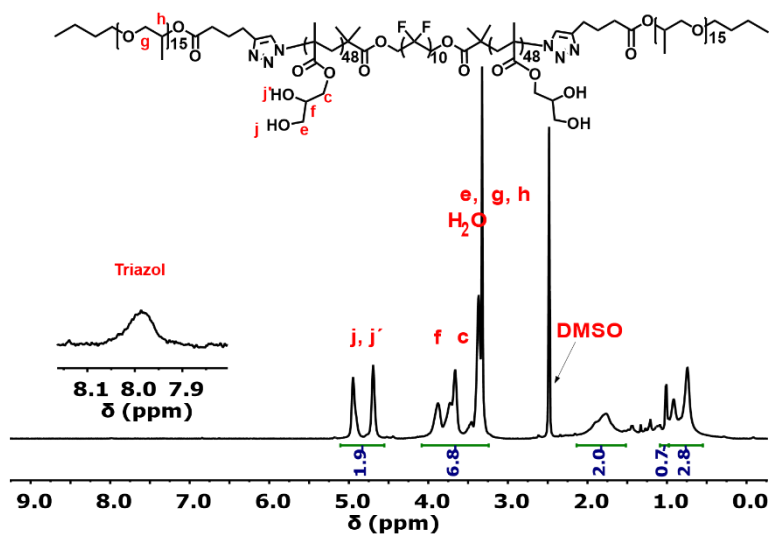


Abbildung 3-14 ¹H-NMR-Spektrum (inDMSO-*d*₆, *T* = 27 °C) von (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*)₂PF, der Bereich des Triazol-Signals ist im Inset gegeben.

In Abbildung 3-15 sind die GPC-Kurven des Triblockcopolymer (N₃-PSMA₄₈-*b*)₂PF, des Pentablockcopolymer (PPG₁₅-*b*-PSMA₄₈-*b*)₂PF und des triphilen Pentablockcopolymer (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*)₂PF dargestellt. Die weiteren Abbildungen der triphilen Pentablockcopolymer (siehe Abbildung 6-13) und entschützten Triblockcopolymer (siehe Abbildung 6-14) sind Anhang Ozusammengefasst.

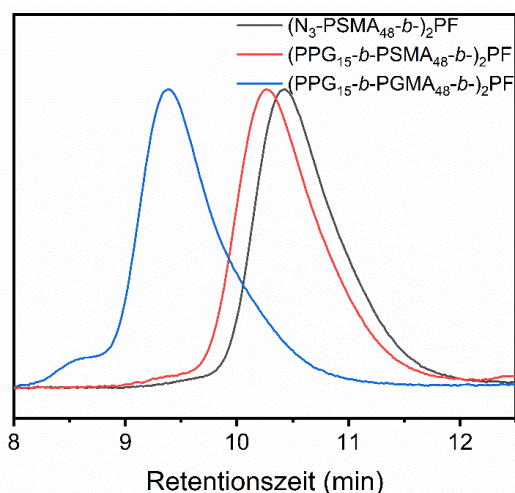


Abbildung 3-15 GPC-Kurve (mobile Phase: 10 mM [LiBr] DMF Mischung; Standard: PMMA, *T* = 25 °C) von (N₃-PSMA₄₈-*b*)₂PF, (PPG₁₅-*b*-PSMA₄₈-*b*)₂PF und das entschützte, triphile Blockcopolymer (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*)₂PF in DMF (mit 10 mM LiBr).

Hierbei wird eine Zunahme der Molmasse nach der Entfernung der Schutzgruppen sichtbar, was auf eine Veränderung des hydrodynamischen Radius des triphilen Blockcopolymer

(PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF, bedingt durch die Einführung der hydrophilen OH-Gruppen, hinweist. Die Polydispersität der Triblockcopolymeren (Br-PGMA₁₉-*b*-)₂PF und (Br-PGMA₁₉-*b*-)₂PF liegt bei 1,19 bzw. 1,10 und die der triphilen Pentablockcopolymeren (PPG₁₅-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF, (PPG₄₂-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF, (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF und (PPG₄₂-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF zwischen 1,10 und 1,20.

3.1.10 Zusammenfassung

Für die Synthese von triphilen Pentablockcopolymeren wurde zunächst ein bifunktionseller Initiator mit perfluoriertem Segment hergestellt. Nach umfangreichen kinetischen Untersuchungen hatte sich das System Monomer zu Initiator zu Kupfer(I)-Bromid zu 2,2'-Bipyridin mit den molaren Verhältnissen von 240 : 1 : 2 : 4 im Lösungsmittel Acetonitril bewährt. Es zeigte über eine lange Polymerisationszeit einen linear ansteigenden Monomerumsatz mit der Zeit sowie eine monomodale Verteilung bei einer kleinen Polydispersität von $\approx 1,14$. Durch diese definierten kinetischen Bedingungen war es möglich, Blockcopolymeren mit einer vorherbestimmten Blocklänge zu erzeugen. Die Endgruppen mit Bromatom der Polymerkette konnten im folgenden Reaktionsschritt mit Azidgruppen ausgetauscht werden. Der Nachweis des Azids in den Triblockcopolymeren mit der allgemeinen Formel N₃-PSMA_{*m*}-*b*-PF-*b*-PSMA_{*m*}-N₃, abgekürzt (N₃-PSMA_{*m*}-*b*-)₂PF, wobei *m* für die Anzahl der Wiederholungseinheiten des Solketalmethacrylats steht, war mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie möglich. Das Anbringen eines Poly(propylenglycol)-Blocks an beide Seiten des Triblockcopolymeren konnte durch die Verwendung der Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) ermöglicht werden. Hierbei war der Einsatz des Liganden Triethylamin als Teil des Lösungsmittelgemisches von Bedeutung. Die Reaktion wurde mit dem Alkin-modifizierten Poly(propylenglycol)monobuthylether (BO-PPG_{*n*}-CH abgekürzt, wobei *n* für die Anzahl der Wiederholungseinheiten des Propylenglycols steht), mit Kupfer(I)-bromid, in Triethylamin und THF, bei 60 °C und bei einer Reaktionszeit von drei Tagen unter Stickstoff ausgeführt. Der Nachweis über die erfolgreiche Umsetzung konnte mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie und GPC gewährleistet werden. Im letzten Reaktionsschritt erfolgte die Abspaltung der Schutzgruppe unter Freisetzung von Aceton nach der üblichen in der Literatur beschriebenen Methode^{49,64,198}. Die erhaltenen Blockcopolymeren zeigten in der GPC eine gute Polydispersität von 1,10-1,20.

3.2 Untersuchung der Triblockcopolymere und triphiler Pentablockcopolymere an der Wasser-Luft-Grenzfläche

3.2.1 Einfluss der Blockcopolymerkonzentration in der Subphase auf die Oberflächenspannung

Um den Einfluss der Triblockcopolymere und triphilen Pentablockcopolymere auf die Oberflächenspannung γ des Wassers zu bestimmen, wurde die Oberflächenspannung der Polymerlösungen in Wasser bei der Untersuchungstemperatur $T = 25\text{ °C}$ mit Hilfe eines Tensiometers nach der Plattenmethode von Wilhelmy bei definierten Blockcopolymerkonzentration bestimmt. Anschließend erfolgten die Erhöhung der Blockcopolymerkonzentration in der wässrigen Lösung und die erneute Messung der Oberflächenspannung. Die gemessenen Oberflächenspannungen wurden über dem dekadischen Logarithmus der Blockcopolymerkonzentrationen aufgetragen. Im Anschluss wurde mit Hilfe von zwei Geraden der Knickpunkt im Verlauf der konzentrationsabhängigen Oberflächenspannungsmessungen bestimmt. Der Knickpunkt zeigt die kritische Aggregationskonzentration CAC an. Dass Aggregate entstehen, wird aus den Daten der dynamischen Lichtstreuung ersichtlich (siehe Abschnitt 3.3.2). In Abbildung 3-16 ist die Änderung der Oberflächenspannung bei schrittweiser Erhöhung der Polymerkonzentration bei $T = 25\text{ °C}$ für die Triblockcopolymere und in Abbildung 3-17 für die triphilen Pentablockcopolymere dargestellt. Es ist gut ersichtlich, dass die Oberflächenspannung mit dem Anstieg der Polymerkonzentration in der Subphase bei allen gemessenen Polymerproben abnimmt.

In der folgenden Diskussion wird zunächst auf den Einfluss der Triblockcopolymere und später auf den der triphilen Pentablockcopolymere auf die Oberflächenspannung des Wassers eingegangen. Für das kürzere Triblockcopolymer $(Br-PGMA_{19-b})_2PF$ wird ein CAC von $\approx 61\text{ }\mu M$ (44 mN/m) und für das Triblockcopolymer mit dem längeren $PGMA_{48}$ -Block ein CAC von $\approx 43\text{ }\mu M$ (46 mN/M) detektiert (siehe Abbildung 3-16).

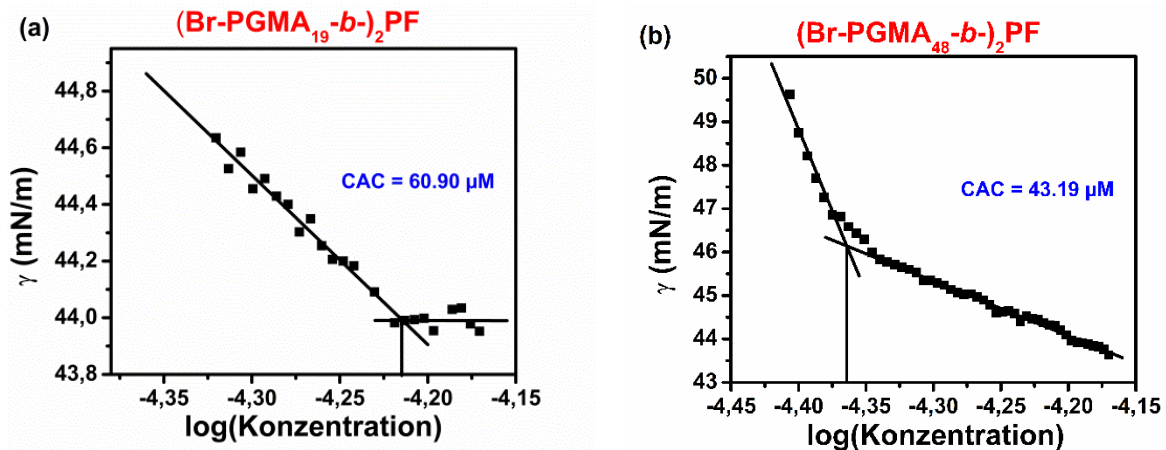


Abbildung 3-16 Die Änderung der Oberflächenspannung über dem dekadischen Logarithmus der Blockcopolymerkonzentration, (a) (Br-PGMA₁₉-b-)₂PF und (b) (Br-PGMA₄₈-b-)₂PF. Die Konzentration der Triblockcopolymeren in einer wässrigen Subphase wurde bei 25 °C durch die definierte Zugabe einer 0,5 mM wässrigen Polymerlösung schrittweise erhöht. Aus dem Knickpunkt wird die kritische Aggregationskonzentration (CAC) bestimmt.

Die Aggregationskonzentration des Triblockcopolymeren (Br-PGMA₄₈-b-)₂PF ist mit $\approx 43 \mu\text{M}$ kleiner als die des Triblockcopolymeren (Br-PGMA₁₉-b-)₂PF mit $\approx 61 \mu\text{M}$. Allerdings sinkt die Oberflächenspannung im Falle des Triblockcopolymeren (Br-PGMA₄₈-b-)₂PF auch nach dem Erreichen des Knickpunktes weiter ab (siehe Abbildung 3-16 (b)). Das weitere Absinken der Oberflächenspannung nach dem Erreichen des Knickpunktes deutet auf ein noch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindliches dynamisches System an der Wasser-Luft-Grenzfläche hin. Daraus ist zu schließen, dass die Oberflächenaktivitäten der Triblockcopolymeren (Br-PGMA₁₉-b-)₂PF und (Br-PGMA₄₈-b-)₂PF ähnlich sind und keine großen Unterschiede aufweisen. Für ein Polymer mit einem PGMA-Block mit 40 Wiederholungseinheiten und einem perfluoriertem Block mit neun CF₂ Einheiten (C₉F₁₉) PGMA₄₀-b-C₉F₁₉ wird in der Literatur eine kritische Mizellbildungskonzentration CMC von 13,5 µM (25 °C) beschrieben⁷. Die Länge des fluorierten Blockes mit neun CF₂ Einheiten stimmt nahezu mit dem in dieser Untersuchung verwendeten fluorierten Block mit zehn CF₂ Einheiten überein. Der PGMA Block des in der Literatur beschriebenen Polymeren zählt 40 Wiederholungseinheiten und weist damit fast gleichviele PGMA Wiederholungseinheiten wie, dass in dieser Arbeit hergestellte Triblockcopolymer (Br-PGMA₁₉-b-)₂PF auf. Die CAC ist in der hier vorgelegten Untersuchung für beide Triblockcopolymeren deutlich höher als die des vergleichbaren Polymeren PGMA₄₀-b-C₉F₁₉ in der Literatur. Dies kann mit der

Polymerarchitektur erklärt werden. Die Wirkung des fluorierten Blockes als Endgruppe des Polymers ist bei den in der Literatur untersuchten telechelen Polymeren signifikant höher als bei den in dieser Arbeit verwendeten Blockcopolymeren, bei denen sich der fluorierte Block zwischen den PGMA-Blöcken befindet und somit einen geringeren Einfluss auf die Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wasser durch die Blockcopolymeren hat.

Für die triphilen Pentablockcopolymeren ist ersichtlich, dass durch das Anbringen des PPG-Blocks die CAC signifikant abnimmt (siehe Abbildung 3-17). So kann für das Blockcopolymer $(Br-PGMA_{19}-b-)_{2}PF$ eine CAC von $60 \mu M$ und nach dem Anfügen zweier PPG_{15} -Blöcke, wobei 15 die Anzahl der Wiederholungseinheiten angibt, mit Hilfe der „Click“-Reaktion eine CAC von $1,12 \mu M$ nachgewiesen werden. Für die triphilen Pentablockcopolymeren mit den längeren PPG_{42} -Blöcken ist zu beobachten, dass an der CAC eine Oberflächenspannung von $\approx 56 \text{ mN/m}$ ($\approx 4 \mu M$) für $(PPG_{42}-b-PGMA_{48}-b-)_{2}PF$ und $\approx 60 \text{ mN/m}$ ($\approx 20 \mu M$) für $(PPG_{42}-b-PGMA_{19}-b-)_{2}PF$ vorliegt (siehe Abbildung 3-17 (b) und (d)). Diese Oberflächenspannungen sind damit signifikant höher, als bei den vergleichbaren Blockcopolymeren mit kürzeren PPG_{15} -Blöcken $(PPG_{15}-b-PGMA_{19}-b-)_{2}PF$ und $(PPG_{15}-b-PGMA_{48}-b-)_{2}PF$ (siehe Abbildung 3-17 (a) und (c)). Wie in Abschnitt 3.3.1 nachgewiesen, lagen die PPG_{15} -Blöcke und die PPG_{42} -Blöcke der triphilen Pentablockcopolymeren bei diesen Temperaturen schon in ihrer kollabierten Form (LCST-Verhalten, siehe Kapitel 3.3.1) vor. Für die Messung wurden definierte Volumina einer hochkonzentrierten Polymerstammlösung in Wasser gegeben. Es ist daher möglich, dass die in der konzentrierten Polymerstammlösung vorliegenden Aggregate (siehe Kapitel 3.3.2) sich im Falle der triphilen Pentablockcopolymeren mit längeren PPG_{42} -Blöcken $(PPG_{42}-b-PGMA_{19}-b-)_{2}PF$ und $(PPG_{42}-b-PGMA_{48}-b-)_{2}PF$ nicht wie die Aggregate der Pentablockcopolymeren mit den kürzeren PPG_{15} -Blöcken $(PPG_{15}-b-PGMA_{19}-b-)_{2}PF$ bzw. $(PPG_{15}-b-PGMA_{48}-b-)_{2}PF$ nach Zugabe in Wasser wieder vollständig auflösten, sondern nahezu stabil in der Subphase der verdünnten Polymerlösung verblieben. Dass einige Aggregate sich auflösten, oder sich auch an der Wasser-Luft-Grenzfläche befanden, zeigt die geringe Änderung der Oberflächenspannung nach der Zugabe von konzentrierter Polymerstammlösung. Somit können im Vergleich zu den triphilen Pentablockcopolymeren $(PPG_{15}-b-PGMA_{19}-b-)_{2}PF$ und $(PPG_{15}-b-PGMA_{48}-b-)_{2}PF$ bei den triphilen Pentablockcopolymeren $(PPG_{42}-b-PGMA_{19}-b-)_{2}PF$ und $(PPG_{42}-b-PGMA_{48}-b-)_{2}PF$ am Knickpunkt viel höhere CAC und Oberflächenspannungen gemessen werden. Generell kann zudem gesagt werden, dass fluorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe eine stärkere

Hydrophobizität gegenüber nicht fluorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen aufweisen. Hierbei ist eine CF_2 -Einheit äquivalent zu 1,7 CH_2 -Einheiten¹⁹⁹.

Die Oberflächenspannungen am Punkt der kritischen Aggregationskonzentration der beiden triphilen Pentablockcopolymeren mit den kürzeren PPG₁₅-Blöcken ($(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$) und ($(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$) unterscheiden sich kaum ($\approx 45 \text{ mN/m}$). Die CAC des Polymeren mit den längeren hydrophilen PGMA-Blöcken ($(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$) ist leicht höher als die des Polymeren ($(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$) mit den kürzeren PGMA-Blöcken.

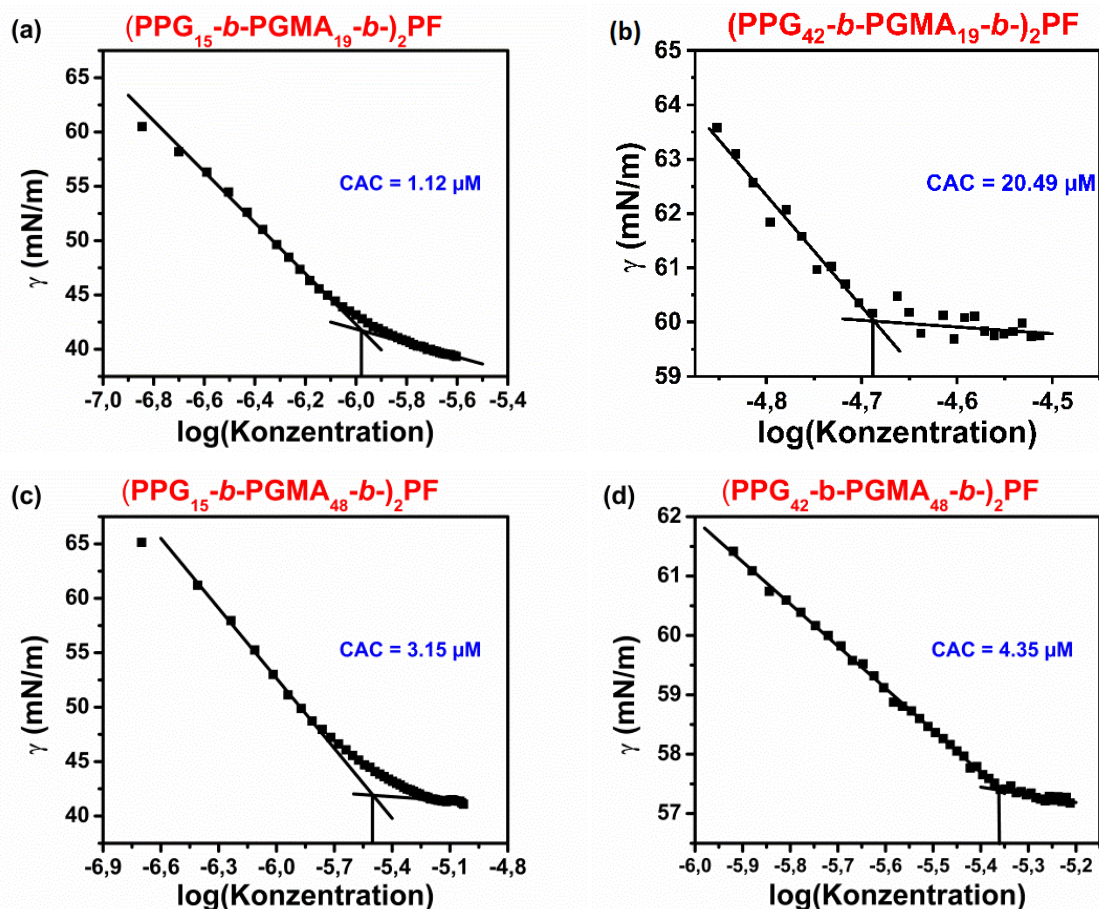


Abbildung 3-17 Die Änderung der Oberflächenspannung über dem dekadischen Logarithmus der Blockcopolymerkonzentration, (a) $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$, (b) $(\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$, (c) $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ und (d) $(\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$. Die Konzentration der triphilen Pentablockcopolymeren in einer wässrigen Subphase wurde bei 25 °C durch die definierte Zugabe einer 0,5 mM wässrigen Polymerlösung schrittweise erhöht. Aus dem Knickpunkt wird die kritische Aggregationskonzentration (CAC) bestimmt.

Dies kann auf die verbesserte Beweglichkeit der PGMA₄₈-Blöcke und der damit verbundenen günstigeren Abschirmung der hydrophoberen Segmente, sowie des daraus gesteigerten

hydrophilen Charakters zurückzuführen sein ⁶⁵. In der Literatur wurde nachgewiesen, dass durch die Verlängerung des PGMA-Blocks in dem Polymer PGMA-C₉F₁₉ die CMC erhöht wird (geringere Oberflächenaktivität), ⁷ was die hier erhaltenen Ergebnisse erklären kann. In der Literatur wurde zudem die Mizellbildung von PEO-PPO-PEO Blockcopolymeren als entropiegetrieben beschrieben. Der Haupteinfluss entsteht hierbei durch die hydrophoben Wechselwirkungen und die Änderung der Struktur des in der Nachbarschaft zum Polymer befindlichen Wassers ^{200,201}. Durch die beiden polaren OH-Gruppen in der PGMA-Monomereinheit und deren Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel Wasser könnten diese Wechselwirkungen und der entropische Effekt ebenfalls einen Einfluss auf das hier untersuchte System haben. Falls die Struktur der Polymeraggregate kompakter wird, werden die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel geringer (entropischer Effekt). Kompaktere Anordnungen beanspruchen in der Folge weniger Fläche an der Wasser-Luft-Grenzfläche. Literaturdaten^{65,202} zeigen, dass die weitere Abnahme der Oberflächenspannung, wie sie auch in dieser Arbeit nach dem Erreichen der CAC vorkommt, möglich ist. Dies deutet auf ein dynamisches System an der Wasser-Luft-Grenzfläche hin, welches noch nicht sein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht hat. Zudem kann keine der hier vermessenen Triblockcopolymer- und Pentablockcopolymerlösungen eine Oberflächenspannung < 40mN/m aufweisen. Sie sind damit signifikant geringer grenzflächenaktiv als die in der Literatur beschriebenen Polymere, was auf die Position des fluorierten Blockes in der Mitte der Polymerkette zurückzuführen ist (siehe oben).

3.2.2 Verfolgung der Blockcopolymeradsorption an der Wasseroberfläche

3.2.2.1 Messung des Oberflächendruckes über einen langen Untersuchungszeitraum

In diesem Kapitel wird die Bildung eines Oberflächenpolymerfilms an der Wasser-Luft-Grenzfläche als Funktion der Zeit, nach dem injizieren eines definierten Volumens an Blockcopolymerlösung in die Subphase, beschrieben. Durch leichtes Rühren der Subphase mit einer Stahlkugel treten sowohl Diffusions- als auch Konvektionsvorgänge auf. Die Adsorption und die Desorption von Polymerketten von und zur Wasser-Luft-Grenzfläche streben einen

Gleichgewichtszustand an. Für die Beschreibung dieser Vorgänge wurde die Messung des Oberflächendruckes π als Funktion der Zeit angewandt. Hierbei wurde ein definiertes Volumen einer wässrigen Blockcopolymerstammlösung in eine wässrige Subphase injiziert und die Änderung des Oberflächendruckes über einen Zeitraum von 11 h verfolgt. Der Oberflächendruck gibt die Änderung der Oberflächenspannung γ im Vergleich zur Oberflächenspannung von reinem Wasser γ_0 bei $T = 20\text{ °C}$ ($\gamma_0 = 72,8\text{ mN/m}$)²⁰³ wieder ($\pi = \gamma_0 - \gamma$). Der Oberflächendruck gibt somit die Verringerung der Oberflächenspannung um den jeweiligen Betrag an. Die Messungen für die Triblockcopolymeren sind in Abbildung 3-18 und die der triphilen Pentablockcopolymeren in Abbildung 3-19 dargestellt. Die Diagramme auf der linken Seite zeigen die Änderungen des Oberflächendruckes über den Untersuchungszeitraum von 11 h und für verschiedene Konzentrationen. In den rechten Abbildungen sind die Oberflächendrucke der verschiedenen Konzentrationen nach einer und nach zehn Stunden abgebildet.

Für die Triblockcopolymeren kann festgestellt werden, dass die Änderung des Oberflächendruckes bei einer Konzentration von $2\text{ }\mu\text{M}$ bis zu 8 mN/m beträgt. In nahezu allen Messungen ist der Oberflächendruck eine Stunde nach der Injektion bereits konstant. Bei den Messungen für das Triblockcopolymer $(\text{Br-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ ist sowohl bei den Konzentrationen von $0,25\text{ }\mu\text{M}$ und $0,50\text{ }\mu\text{M}$, als auch bei den Konzentrationen $0,50\text{ }\mu\text{M}$ und $1,00\text{ }\mu\text{M}$ des Triblockcopolymeren $(\text{Br-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ eine Zunahme, gefolgt von einem deutlichen, schnellen Abfall des Oberflächendruckes zu beobachten. Diese „Spitzen“ des Oberflächendruckes können mit einer kurzzeitig zu hohen Polymerkonzentration an der Wasser-Luft-Grenzfläche und dem anschließenden Reorganisieren und Absinken von Blockcopolymeren in die Subphase erklärt werden²⁰⁴. Bei den anderen untersuchten Konzentrationen nimmt der Oberflächendruck stetig zu und verbleibt auf einem Niveau annähernd konstant. Auffällig ist, dass bei einigen Messungen ein Maximum des Oberflächendruckes schon nach einigen Minuten erreicht wird, dieser anschließend wieder abnimmt und bei dem geringeren Oberflächendruck stabil bleibt (z. B. $(\text{Br-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ bei $0,50$ und $1,00\text{ }\mu\text{M}$, siehe Abbildung 3-18). Es ist davon auszugehen, dass sich hier der Oberflächenfilm reorganisierte und in seinem thermodynamischen Gleichgewicht verblieb.

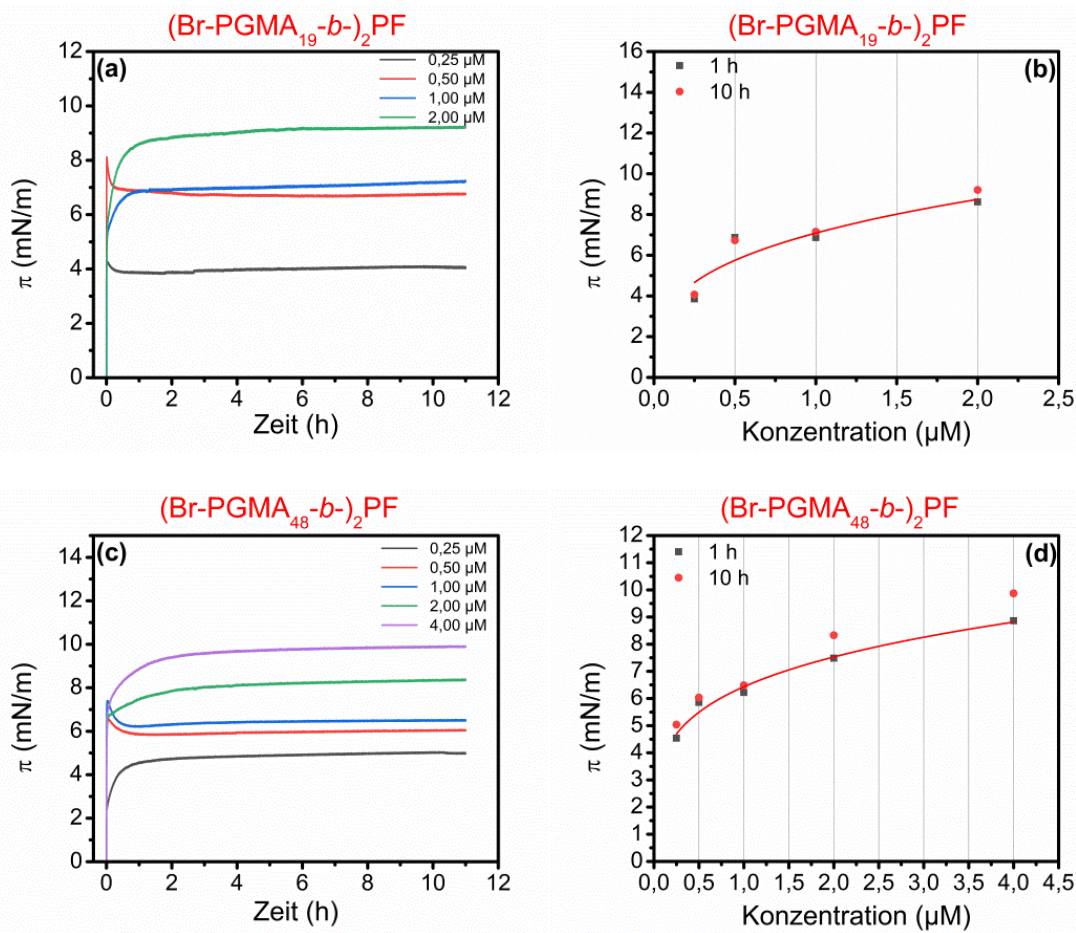


Abbildung 3-18 Adsorptionsisothermen verschiedener Konzentrationen über einen Untersuchungszeitraum von 11 h (links) und die Sättigung der Oberfläche nach 1 h bzw. 10 h nach der Injektion eines definierten Volumens einer 0,5 mM wässrigen Triblockcopolymerlösungen in die wässrige Subphase (rechts), bei $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$. Die Fitkurve (rechts) dient zur besseren Verfolgbarkeit des Oberflächendrucks nach 1 h.

Für die triphilen Pentablockcopolymeren ist einerseits hervorzuheben, dass die Oberflächendrücke nach dem Anbringen der Blockcopolymeren mit kurzen PPG₁₅-Blöcken große Änderungen des Oberflächendrucks bewirken. Das „clicken“ von PPG₁₅-Blöcken an die Triblockcopolymeren (Br-PGMA₁₉-b-)₂PF und (Br-PGMA₄₈-b-)₂PF bewirkt bei gleicher Blockcopolymerkonzentration einen deutlich höheren Oberflächendruck bei den triphilen Pentablockcopolymeren (PPG₁₅-b-PGMA₁₉-b-)₂PF und (PPG₁₅-b-PGMA₄₈-b-)₂PF als bei den beiden Triblockcopolymeren. So zeigt das Triblockcopolymer (Br-PGMA₄₈-b-)₂PF bei einer Konzentration von 2 μM einen Oberflächendruck von $\approx 8\text{ mN/m}$ und das triphile Pentablockcopolymer (PPG₁₅-b-PGMA₄₈-b-)₂PF einen um das 2,9-Fache größeren Oberflächendruck von $\approx 23\text{ mN/m}$. Dies verdeutlicht die höhere Oberflächenaktivität der triphilen Pentablockcopolymeren im Vergleich zu den Triblockcopolymeren, bedingt durch das

Anbringen eines lipophilen Blockes^{30,48}. Der Oberflächendruck nach zehn Stunden über die jeweilige Konzentration aufgetragen ergibt für die Blockcopolymeren $(PPG_{15}-b-PGMA_{19}-b)_2PF$ und $(PPG_{15}-b-PGMA_{48}-b)_2PF$ den typischen Verlauf eines Gibbs-Films an der Grenzfläche und weist damit auf die Grenzflächenaktivität dieser Polymere hin³⁰. Bei einem Gibbs-Film stellt sich zwischen der Adsorption und der Desorption der Polymere von der Wasser-Luft-Grenzfläche bei konstanter Temperatur ein Gleichgewicht ein^{74,75}.

Für die triphilen Pentablockcopolymeren ist einerseits hervorzuheben, dass die Oberflächendrücke nach dem Anbringen der lediglich die Blockcopolymeren mit kurzen PPG_{15} -Blöcken große Änderungen des Oberflächendruckes bewirken. Das „clicken“ von PPG_{15} -Blöcken an die Triblockcopolymeren $(Br-PGMA_{19}-b)_2PF$ und $(Br-PGMA_{48}-b)_2PF$ bewirkt bei gleicher Blockcopolymerkonzentration einen deutlich höheren Oberflächendruck bei den triphilen Pentablockcopolymeren $(PPG_{15}-b-PGMA_{19}-b)_2PF$ und $(PPG_{15}-b-PGMA_{48}-b)_2PF$ als bei den beiden Triblockcopolymeren. So zeigt das Triblockcopolymer $(Br-PGMA_{48}-b)_2PF$ bei einer Konzentration von $2 \mu M$ einen Oberflächendruck von $\approx 8 \text{ mN/m}$ und das triphile Pentablockcopolymer $(PPG_{15}-b-PGMA_{48}-b)_2PF$ einen um das 2,9-Fache größeren Oberflächendruck von $\approx 23 \text{ mN/m}$. Dies verdeutlicht die höhere Oberflächenaktivität der triphilen Pentablockcopolymeren im Vergleich zu dem Triblockcopolymeren, bedingt durch das Anbringen eines lipophilen Blockes^{30,48}. Der Oberflächendruck nach zehn Stunden über die jeweilige Konzentration aufgetragen ergibt für die Blockcopolymeren $(PPG_{15}-b-PGMA_{19}-b)_2PF$ und $(PPG_{15}-b-PGMA_{48}-b)_2PF$ einen typischen Verlauf eines Gibbs-Films an der Grenzfläche und weist damit auf die Grenzflächenaktivität dieser Polymere hin³⁰. Bei einem Gibbsfilm stellt sich zwischen der Adsorption und der Desorption der Polymere von der Wasser-Luft-Grenzfläche bei konstanter Temperatur ein Gleichgewicht ein^{74,75}.

Die maximale Änderung des Oberflächendruckes ist nach einer Stunde bei beiden triphilen Blockcopolymeren, mit einer Ausnahme ($(PPG_{15}-b-PGMA_{48}-b)_2PF$, $0,5 \mu M$), bereits vollständig abgeschlossen. Bei allen triphilen Pentablockcopolymeren kam es bei einigen Konzentrationen zu dem schon bei den Triblockcopolymeren beobachteten Verhalten, dass zunächst zu viele Blockcopolymeren an der Wasser-Luft-Grenzfläche adsorbieren und der Polymerfilm sich anschließend stark reorganisiert und Blockcopolymeren wieder in die Subphase abtauchen (Ausbildung von „Spitzen“)²⁰⁴. Dieses Verhalten war sehr gut bei dem

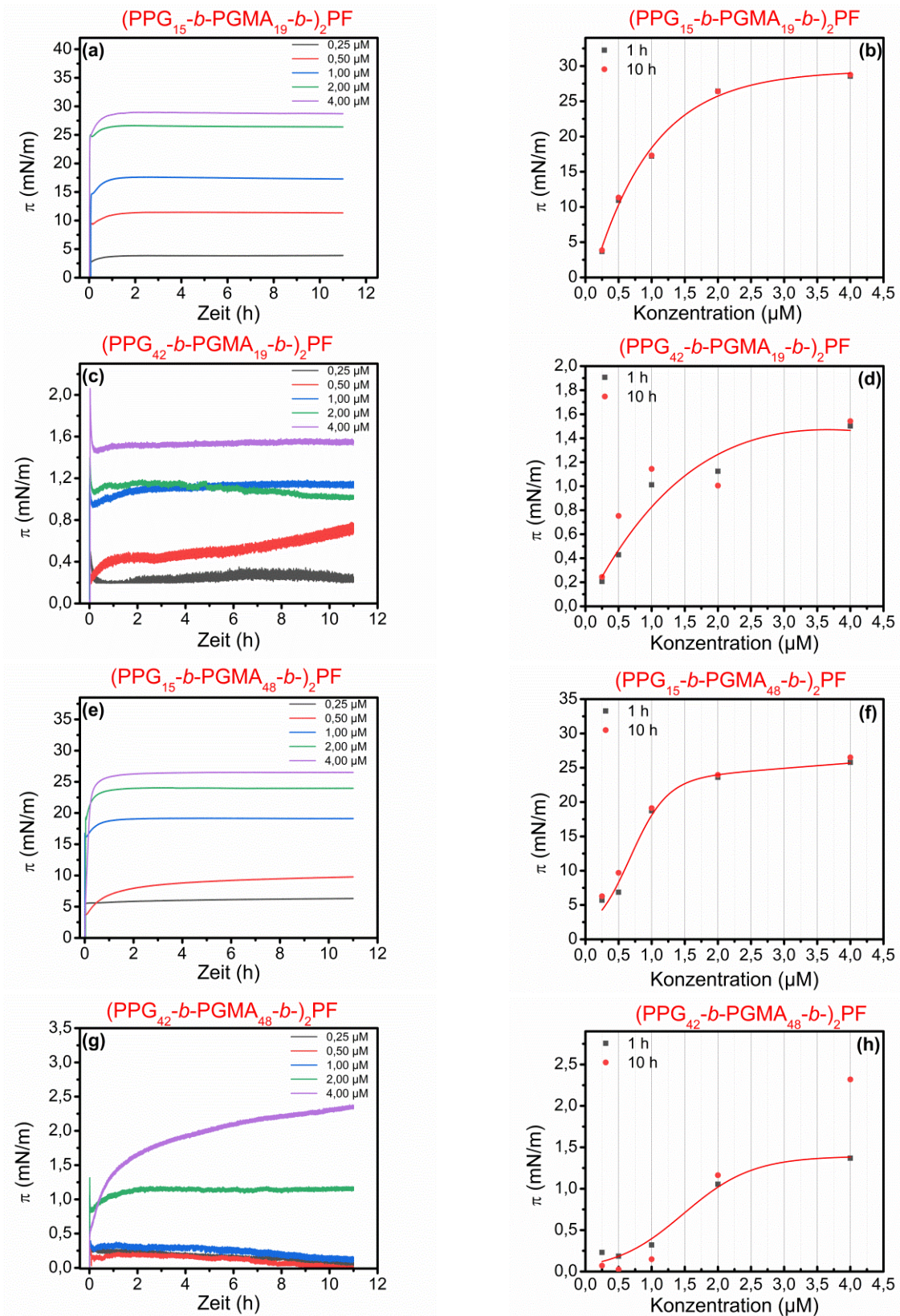


Abbildung 3-19 Adsorptionsisothermen verschiedener Konzentrationen über einen Untersuchungszeitraum von 11 h (links) und die Sättigung der Oberfläche nach 1 h bzw. 10 h nach der Injektion eines definierten Volumens einer 0,5 mM wässrigen triphilen Pentablockcopolymerlösung in die wässrige Subphase (rechts), bei $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Fitkurve (rechts) dient zur besseren Verfolgbarkeit des Oberflächendrucks nach 1 h.

triphilien Pentablockcopolymer ($\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ z.B. bei der Konzentration $0,25\ \mu\text{M}$ oder $4,00\ \mu\text{M}$ in wässriger Lösung zu beobachten (siehe Abbildung 3-19 (c)). Bei anderen triphilen Pentablockcopolymeren wie dem Pentablockcopolymer ($\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ war z.B. für die Konzentration von $1,00\ \mu\text{M}$ oder $2,00\ \mu\text{M}$ die Ausbildung einer solchen kleinen „Spitze“ gefolgt von einem erneuten langsamen Ansteigen des Oberflächendruckes zu beobachten (siehe Abbildung 3-19 (a)). Dieses kürzeste triphile Pentablockcopolymer ($\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ zeigt die größte Änderung des Oberflächendruckes mit $\approx 28\ \text{mN/m}$ bei $4,00\ \mu\text{M}$ auf (siehe Abbildung 3-19 (a)). Bei den beiden triphilen Pentablockcopolymeren ($\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ und ($\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ ist der Unterschied zwischen den Oberflächendrücken der Konzentrationen 2 und $4\ \mu\text{M}$ geringer als zwischen den niedrigeren Konzentrationen und deutet auf eine Sättigung der Grenzfläche mit den triphilen Pentablockcopolymeren hin (siehe Abbildung 3-19).

Durch das „clicken“ zweier längerer PPG_{42} -Blöcke an die Triblockcopolymere verändert sich das Verhalten des Polymers signifikant. Bei beiden untersuchten triphilen Pentablockcopolymeren ($\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ und ($\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ kam es über dem gesamten Untersuchungszeitraum von $11\ \text{h}$ zu fast keinem Anstieg des Oberflächendruckes. Bei dem triphilen Pentablockcopolymer ($\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ stieg der Oberflächendruck bei einer Polymerkonzentration von $4\ \mu\text{M}$ in der Subphase über den gesamten Untersuchungszeitraum leicht an und blieb nicht konstant. Daraus wird ersichtlich, dass das System noch nicht sein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat. Die niedrigeren Oberflächendrücke sind insofern erstaunlich, da sich durch die Verlängerung des PPG -Blocks die lipophilen Anteile im Polymer erhöhen und somit die Tendenz der Anlagerung an die Wasser-Luft-Grenzfläche zunehmen sollte. Diese Ergebnisse stimmen mit dem im Kapitel 3.2.1 erhaltenen Resultaten überein. Sie deuten darauf hin, dass die triphilen Pentablockcopolymere mit langen PPG_{42} -Blöcken ($\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ und ($\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ in der konzentrierten Polymerstammlösung sehr stabile Aggregate bilden und diese Aggregate sich beim Injizieren ins Wasser nur sehr vereinzelt in einzelne Blockcopolymere oder kleinere Blockcopolymercluster zerfallen.

3.2.2.2 IRRAS Untersuchungen an der Wasseroberfläche während der Blockcopolymeradsorption von $(PPG_{15}-b-PGMA_{48}-b)_2PF$

Um den Prozess der Bewegung der Blockcopolymeren aus der Subphase an die Wasser-Luft-Grenzfläche besser charakterisieren zu können, wurden Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektren (IRRAS) während des Adsorptionsprozesses des triphilen Pentablockcopolymeren $(PPG_{15}-b-PGMA_{48}-b)_2PF$ von der Subphase an die Wasser-Luft-Grenzfläche aufgenommen. Für die Untersuchung wurde p-polarisiertes IR-Licht verwendet, um mögliche Unterschiede der Polymerorientierung auf der Wasseroberfläche zu detektieren. Der Untersuchungswinkel von 40° wurde gewählt, da bei diesem Winkel die Reflektivität des eingestrahnten IR-Strahls für p-polarisiertes Licht noch sehr hoch ist. Die Reflektivität des p-polarisierten Lichts ist am sogenannten Brewster-Winkel von $53,1^\circ$ am geringsten und das Licht wird komplett in die Subphase gebrochen²⁰⁵. In Tabelle 3-5 ist eine Zuordnung von Banden zu dem IRRAS-Spektrum gegeben. In der Abbildung 3-20 (a) ist das Spektrum für die Adsorption des Blockcopolymeren $(PPG_{15}-b-PGMA_{48}-b)_2PF$ dargestellt. Auf der Abszisse ist die Zeit in Stunden und auf der Ordinate die Reflexions-Absorption RA abgetragen. RA ist der Quotient der Reflektivität des Probenretroges R im Verhältnis zur Reflektivität des Referenzretroges R_0 .

$$RA = -\log_{10} \frac{R}{R_0} \quad (3-4)$$

Als erste Messung und zur Bestimmung eines Grundwertes wird die Wasseroberfläche vor der Injektion untersucht. Mit dem Beginn der zweiten Messung erfolgt die Injektion der Polymerlösung in die wässrige Subphase. Ein gesamter Messzyklus, d. h. die Aufnahme der p-polarisierten Spektren, das Bewegen des Referenz- bzw. Probenretroges in den IR-Strahl und das Einstellen der Füllstandshöhe beträgt 15 min. Somit können in einer Stunde maximal 4 p-polarisierte Spektren aufgenommen und Änderungen, die schneller als ein Messzyklus sind, nicht abgebildet werden. Die in den Spektren Abbildung 3-20 (a) erkennbaren Vibrationsbanden sind den Blockcopolymeren (negative Banden) und dem Wasser (positive Banden) zuzuordnen. Bei den positiven Banden handelt es sich um die Vibrationsbande ($\nu(O-H)$ bei 3600 cm^{-1}) und die Deformationsbande ($\delta(O-H)$ bei 1660) des Wassers. Hierbei ist festzuhalten, dass sich die Reflektivität des Referenzretroges, wo sich nur reines Wasser

befindet, von der des Probenroges, wo Wasser und das triphile Pentablockcopolymer vorhanden sind, unterscheidet. Zudem ist sowohl über den Referenz- als auch über den Probenrog eine wässrige Dampfphase, die den passierenden IR-Strahl beeinflusst (Absorption). Durch die geringe Eindringtiefe des IR-Strahles werden lediglich nahe an der Oberfläche lokalisierte Moleküle detektiert ²⁰⁶. Für die hier durchgeführten Untersuchungen kann Folgendes abgeleitet werden:

1. Das Verhältnis der Reflexion-Absorption (Peakfläche) der $\nu(O-H)$ -Bande des Wassers (siehe Abbildung 3-20 (b)) nimmt mit fortschreitender Untersuchungszeit stark zu und erreicht nach 30 min das Maximum. Dies korreliert mit dem aufgenommenen Oberflächendruck. Zwischen der Bandenintensität der $\nu(O-H)$ -Bande und der Schichtdicke des Polymerfilms auf der Wasseroberfläche liegt ein linearer Zusammenhang vor (siehe Kapitel 3.2.5 Gleichung 3-8). Aus der Betrachtung der OH-Bande kann damit geschlossen werden, dass der Oberflächenpolymerfilm ≈ 30 min sich nach der Injektion der wässrigen Polymerlösung in die Subphase vollständig ausgebildet hat und in seinem thermodynamischen Gleichgewicht verbleibt.

2. Das Maximum für das RA-Verhältnis der $\nu(C=O)$ Bande wird viel später (≈ 4 h) als der maximale Oberflächendruck erreicht (siehe Abbildung 3-20 (c)). Damit kann nachgewiesen werden, dass die PGMA-Blöcke auch nach dem Erreichen des maximalen Oberflächendruckes z.T. noch in der Subphase gedrückt vorliegen. Im späteren Verlauf des Experimentes kann davon ausgegangen werden, dass PMGA-Blöcke an der Wasser-Luft-Grenzfläche präsent sind ²⁰⁴. Möglich ist aber auch, dass die hydrophilen Seitengruppen der GMA-Blöcke in die Subphase gedrückt werden und das hydrophobere Polymerrückrad auf der Wasseroberfläche verbleibt. Das RA-Verhältnis für die $\nu(C-O-C)$ Bande schwankte über den Untersuchungszeitraum um einen Mittelwert (siehe Abbildung 3-20(e)).

3. Die Auswertung der Banden bei 1115 cm^{-1} und 1106 cm^{-1} , die für die $\nu(C-O)$ Streckschwingung der sekundären Alkoholgruppe bzw. $\nu(C-O-C)$ Streckschwingung des Ethers (PPG) ist nur bedingt möglich, da eine Überlappung der Banden vorliegt. Es kann somit maximal die Gesamtintensität der Bande bestimmt werden. Von einer Diskussion wird deshalb abgesehen (siehe Abbildung 3-20 (a)).

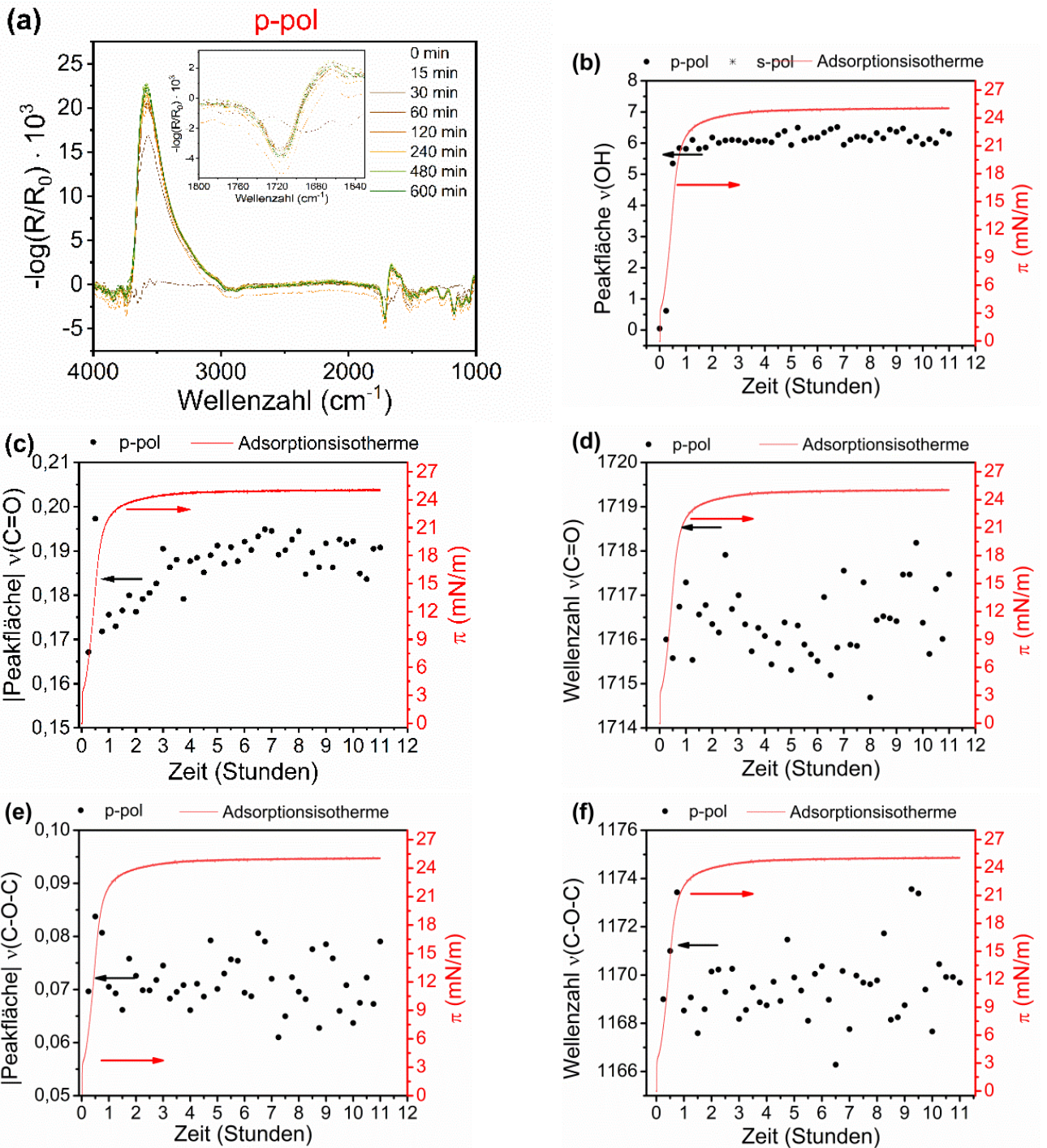


Abbildung 3-20 IRRAS-Untersuchung der Oberfläche des Langmuirtroges nach der Injektion einer 0,5 mM wässrigen triphilen Pentablockcopolymerlösung (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*)₂PF in die Subphase bei 20 °C. (a) p-polarisiertes und IRRA-Spektren, Aufnahme alle 15 min, bei $\varphi=40^\circ$; (b-f) rechts im Diagramm ist in Rot die Isotherme der Adsorption dargestellt und links in Schwarz die Peakfläche oder die Wellenzahl der jeweiligen untersuchten Banden abgebildet; (b) die Peakfläche der OH Bande bei $\approx 3600 \text{ cm}^{-1}$, (c) die Peakfläche der Carbonylgruppe ($\approx 1720 \text{ cm}^{-1}$), (d) Wellenzahl der Carbonylgruppe, (e) die Peakfläche des Esterbindungssystems ($\approx 1170 \text{ cm}^{-1}$) und (f) Wellenzahl des Esterbindungssystems.

Tabelle 3-5 Zuordnung der Banden eines IRRA-Spektrums ⁷⁶ für das Blockcopolymer (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF

(PPG ₁₅ - <i>b</i> -PGMA ₄₈ - <i>b</i> -) ₂ PF		
Bande (cm ⁻¹)	Zuordnung	
3600	$\nu(\text{O-H})$	Streckschwingung der OH-Gruppen des Polymers sowie des Wassers
1715	$\nu(\text{C=O})$	Streckschwingung der Carbonylgruppen
1660	$\delta(\text{O-H})$	Deformationsschwingung der OH-Gruppen des Polymers sowie des Wassers
1260	$\delta(\text{CH}_2)$	Methyl-Deformationsschwingung
1170	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$	antisymmetrische Streckschwingung des Esterbindungssystems
1115	$\nu(\text{C-O})$	Streckschwingung der C-O Bindung der sekundären Alkoholgruppe (-CH-OH)
1106	$\nu(\text{C-O-C})$	Streckschwingung des Ethers (PPG)
1050	$\nu(\text{C-O})$	Streckschwingung der C-O Bindung der primären Alkoholgruppe (-CH ₂ -OH)

4. Die Wellenzahl der untersuchten Blockcopolymerbanden sollen im folgenden Punkt diskutiert werden. Die Änderung der Wellenzahl gibt Aufschluss über den Hydratationsstatus der hydrophilen Gruppen^{76,207}. Eine Verringerung der Wellenzahl weist auf eine verstärkte Hydratation und damit auf ein tieferes Eintauchen der Gruppen in die wässrige Subphase hin^{76,207}. Hierbei ist feststellbar, dass die Wellenzahl der beobachteten $\nu(\text{C=O})$ Carbonyl-Streckschwingung bei 1715 cm^{-1} , und die $\nu(\text{C-O-C})$ Streckschwingung des Esterbindungssystems über den gesamten Untersuchungszeitraum minimal schwankten (siehe Abbildung 3-20 (d) und (f)). Die Änderung der Carbonylschwingung ist gering und beträgt ≈ 2 bis 3 cm^{-1} . Die Änderung der $\nu(\text{C-O-C})$ Streckschwingung über den Untersuchungszeitraum liegt zwischen 1166 und 1173 cm^{-1} und ist mit einer Differenz von 7 cm^{-1} deutlich stärker ausgeprägt als die Änderung der Carbonylgruppe mit max. 3 cm^{-1} im gleichen Zeitraum. Eine signifikante Änderung der Wellenzahlen konnte nicht festgestellt werden.

3.2.3 Untersuchung der Stabilität des Blockcopolymeroberflächenfilms

Im folgenden Abschnitt soll die Stabilität der gespreiteten Oberflächenfilme von Triblockcopolymeren bzw. triphilen Pentablockcopolymeren auf der Wasseroberfläche untersucht werden⁷⁵. Hierfür wird nach dem Start der Datenaufnahme ein definiertes Volumen einer Blockcopolymerlösung (Chloroform/ Methanol) auf die Wasseroberfläche gespreitet und der Verlauf des Oberflächendruckes als eine Funktion der Zeit aufgenommen. Handelt es sich bei den gebildeten Oberflächenfilmen um stabile Filme, wo keine Moleküle in das Wasser abtauchen, so wird von Langmuirfilmen gesprochen. Stellt sich allerdings zwischen dem Blockcopolymerfilm an der Wasser-Luft-Grenzfläche und dem Wasser als Subphase ein Gleichgewicht zwischen Desorption und Adsorption ein, so handelt es sich um einen Gibbsfilm^{74,75}. Es ist aber auch erdenklich, dass ein Desorptionsprozess optisch nicht nachweisbar, allerdings theoretisch möglich ist. Hierbei liegt eine kinetische Hemmung des Desorptionsprozesses vor, er wirkt wie eingefroren⁷⁴. Eine weitere Möglichkeit, warum keine Desorption beobachtet werden kann ist, dass der Beobachtungszeitraum zu kurz gewählt wurde⁷⁴.

In der Abbildung 3-21 sind die Ergebnisse für die Triblockcopolymeren $(\text{Br-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ und $(\text{Br-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ dargestellt. In der Abbildung 3-22 sind die Ergebnisse für die triphilen Pentablockcopolymeren $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$, $(\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$, $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ und $(\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ abgebildet. Zu sehen sind jeweils die Stabilitätsisothermen bei 20 °C über einen Untersuchungszeitraum von 11 h und verschiedenen Konzentrationen (links), sowie die aus den Stabilitätsisothermen gemessenen Oberflächendrücke π nach einem Untersuchungszeitraum von 1 h und 10 h. Für alle aufgenommenen Isothermen ist festzuhalten, dass sie zunächst stark ansteigen, um anschließend auf einen nahezu konstanten Wert abzufallen.

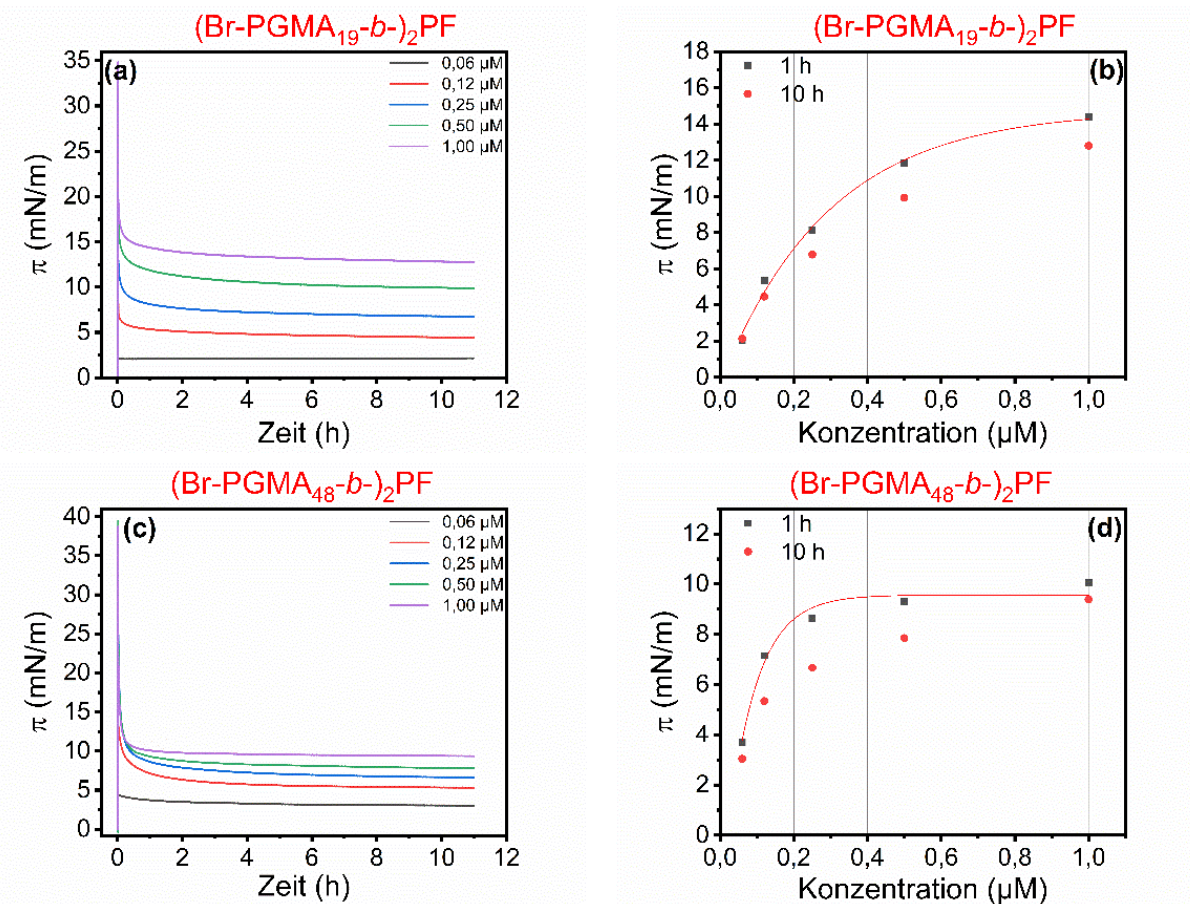


Abbildung 3-21 Stabilitäts-Isothermen über einen Untersuchungszeitraum von 11 h (links) und die Sättigung der Oberfläche nach 1 h bzw. 10 h nach dem Spreiten eines definierten Volumens einer 0,5 mM Triblockcopolymerlösungen (Chloroform/Methanol) auf Wasser (rechts) bei 20 °C.

Dieser Abfall ist einerseits durch das Verdampfen des noch vorhandenen Chloroforms und andererseits durch das Einstellen des Gleichgewichtes zwischen der Ad- und Desorption der Polymerketten an der Wasser-Luft-Grenzfläche bedingt. Für den Verbleib der Substanz an der

Wasser-Luft-Grenzfläche sind wasserlösliche Ankergruppen von Bedeutung ⁷⁴. Mit Hilfe der Click-Reaktion wurden die lipophilen Poly(propylenglycol)-Blöcke an die Triblockcopolymeren angebracht. Für die triphilen Pentablockcopolymeren mit kurzen PPG₁₅-Blöcken (PPG₁₅-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF und (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF erhöhte sich und für die triphilen Pentablockcopolymeren mit langen PPG₄₂-Blöcken (PPG₄₂-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF und (PPG₄₂-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF erniedrigte sich der Oberflächendruck im Vergleich zu den Triblockcopolymeren. Für das triphile Pentablockcopolymer (PPG₁₅-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF bewirkt die Einführung der lipophilen Blöcke im Vergleich zu dem Triblockcopolymeren (Br-PGMA₁₉-*b*-)₂PF bei gleicher Konzentration (1 µM) und einem Untersuchungszeitraum von zehn Stunden eine Erhöhung des Oberflächendrucks von ≈ 14 mN/m im Falle des Triblockcopolymeren (Br-PGMA₁₉-*b*-)₂PF auf ≈ 21 mN/m für das triphile Pentablockcopolymer (PPG₁₅-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF (siehe Abbildung 3-21 (b) und Abbildung 3-22 (f)).

Der Oberflächendruck nach einem Untersuchungszeitraum von zehn Stunden war im Falle der auf die Wasseroberfläche gespreiteten Blockcopolymerlösungen höher, als bei den in die Subphase injizierten Blockcopolymerlösungen (siehe Abbildung 3-18, Abbildung 3-19, Abbildung 3-21 und Abbildung 3-22). Der Unterschied zwischen dem Verhalten der Blockcopolymeren nach der Injektion in die Subphase und nach dem Spreiten auf der Wasseroberfläche kann dadurch erklärt werden, dass die Verschlaufung der gespreiteten Polymerketten untereinander, die bei einer ausreichend hohen Konzentration an Polymeren an der Wasser-Luft-Grenzfläche möglich ist, das Absinken nach dem Spreiten der Polymerlösung negativ beeinflusst ^{74,75,208}.

Für die triphilen Pentablockcopolymeren mit längeren PPG₄₂-Blöcken wurden zusätzliche Konzentrationen (2,00 µM und 4,00 µM) gemessen (siehe Abbildung 3-22 (c und d), sowie (g und h)). Für geringe Konzentrationen kann bei diesen beiden wasserlöslichen Blockcopolymeren nahezu kein Oberflächendruck detektiert werden. Die gemessenen Drücke sind bei allen Polymeren, bis auf 4,00 µM im Falle des längsten Polymeren, annäherungsweise konstant, was auf stabile Oberflächenfilme hindeutet. Durch das Spreiten der beiden höchsten Konzentrationen für die PPG₄₂-enthaltenden triphilen Pentablockcopolymeren kann nachgewiesen werden, dass diese Polymeren nicht vollständig in die Subphase abtauchen und teilweise an der Oberfläche verbleiben. Eine Sättigung des Oberflächendrucks, mit ansteigender Konzentration, kann nach zehn Stunden nicht belegt werden.

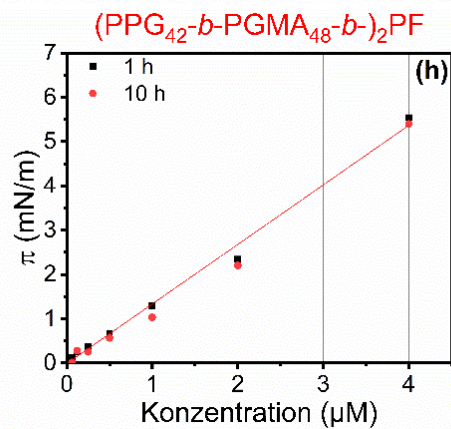
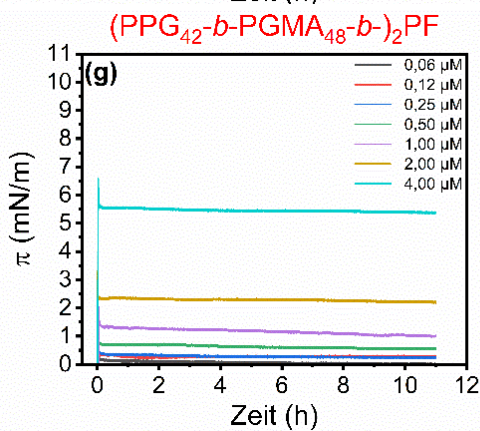
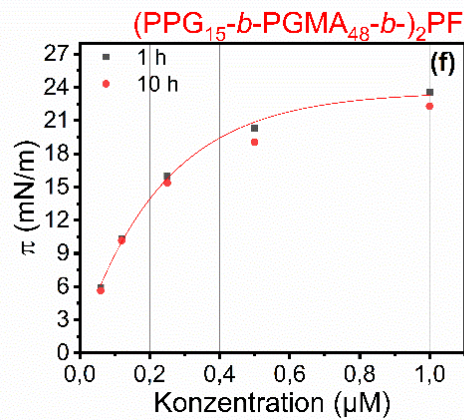
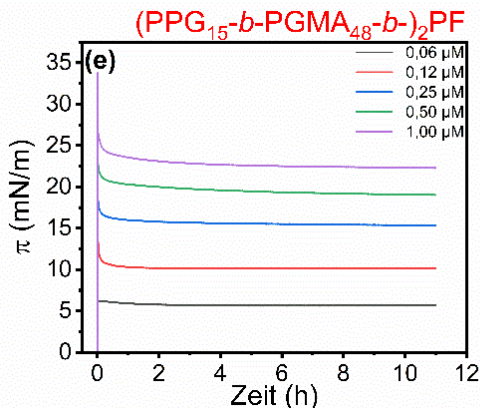
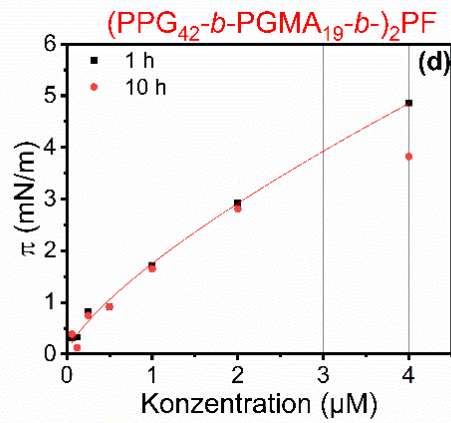
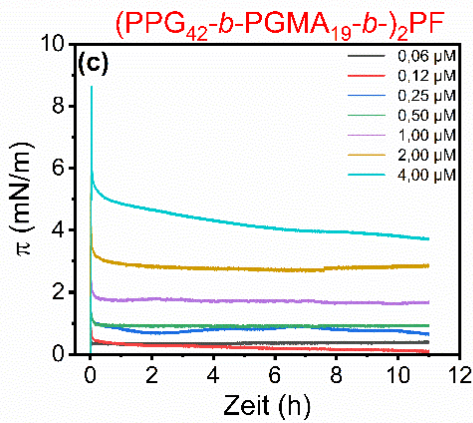
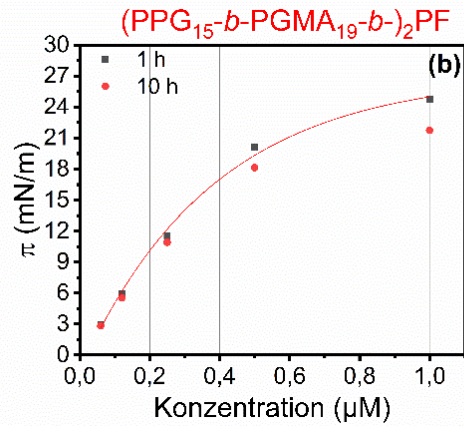
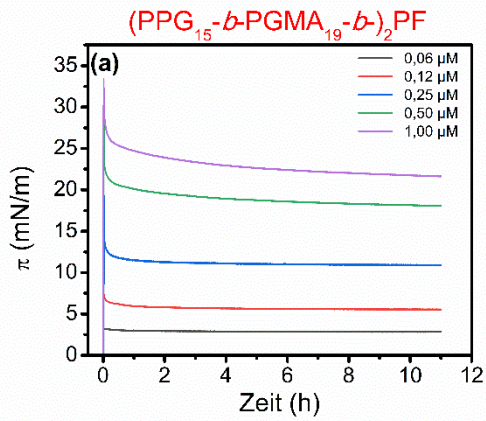


Abbildung 3-22 Stabilitäts-Isothermen über einen Untersuchungszeitraum von 11 h (links) und die Sättigung der Oberfläche nach 1 h bzw. 10 h (rechts) nach dem Spreiten eines definierten Volumens einer 0,5 mM-Lösung triphiler Blockcopolymerer (Chloroform/Methanol) auf Wasser bei 20 °C.

3.2.4 Langmuir-Kompressionsisothermen der Blockcopolymere

In der Abbildung 3-23 sind links die Kompressionsisothermen der Triblockcopolymere und rechts die Kompressionsisothermen der triphilen Pentablockcopolymere bei einer Temperatur von 20 °C und einer Kompressionsgeschwindigkeit von 5 Å²·Molekül⁻¹·min⁻¹ dargestellt. Die Triblockcopolymere weisen beide bei einer mittleren Fläche pro Molekül (mmA) von 1800 Å² einen Oberflächendruck von nahezu 0 (0,04 mN/m) auf.

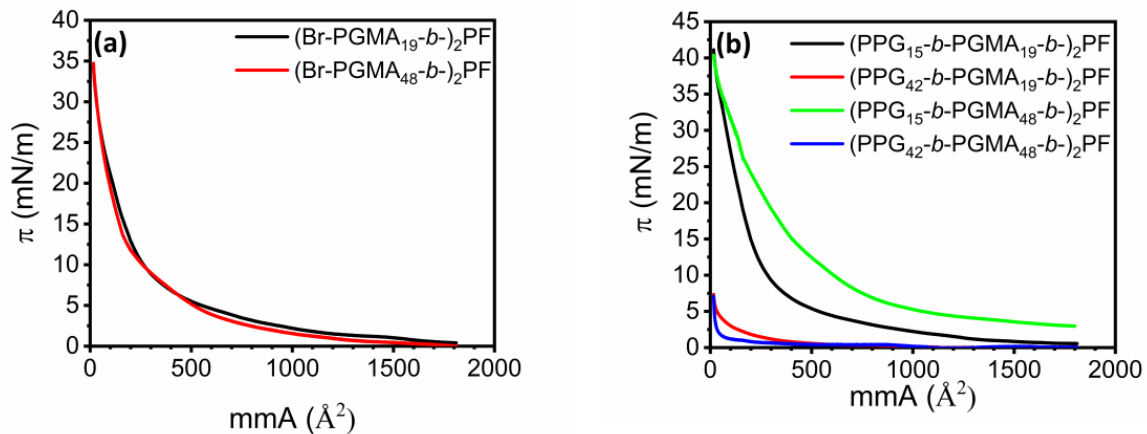


Abbildung 3-23 Langmuir-Kompressionsisothermen der (a) Triblockcopolymere und (b) der triphilen Pentablockcopolymere auf der Wasseroberfläche bei einer Temperatur von 20 °C und einer Kompressionsgeschwindigkeit von 5 Å²·Molekül⁻¹·min⁻¹.

Durch die Kompression bis zu einer mmA von 16 Å² kommt es bei allen Blockcopolymeren zum Anstieg des Oberflächendruckes, der Abnahme der Kompressibilität und gleichzeitigen Zunahme der Elastizität (für die Kompressionsisothermen siehe Abbildung 3-23, sowie Anhang: Abbildung 6-22 und Abbildung 6-23 für die Darstellung der Kompressibilität und Oberflächenelastizität). Die Oberflächenelastizität ε wurde über die inverse Kompressibilität κ berechnet.

$$\varepsilon = \frac{1}{\kappa} \quad (3-5)$$

Eine andere Bezeichnung für die Oberflächenelastizität ist die des statischen Oberflächendilatationsmoduls. Es ist mit der Konformationsverteilung von Molekülen

innerhalb der adsorbierten Schicht verbunden und gibt über die rheologischen Eigenschaften eines löslichen Films Aufschluss ⁷⁵.

Die Kompressibilität wird mit Hilfe der Gleichung ^{75,209}

$$\kappa = - \frac{1}{mmA} \frac{dmmA}{d\pi} \quad (3-6)$$

Bestimmt, wobei mmA die mittlere Fläche pro Molekül und π den Oberflächendruck angibt.

Es kann davon ausgegangen werden, dass der fluorierte Block auf der Wasseroberfläche verbleibt ^{30,210} und die PGMA-Ketten, zunächst auf der Wasseroberfläche aufliegen, pfannkuchenartige Strukturen (pancake, siehe Abbildung 3-24 (a)) bilden und mit zunehmender Kompression in die Subphase abtauchen. Das Minimum der Kompressibilität (maximale Elastizität) für das Polymer $(\text{Br-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ wird bei einem Oberflächendruck von $\approx 18 \text{ mN/m}$ erreicht (siehe Abbildung 6-22 (b) im Anhang). Dies induziert, dass die PGMA-Ketten in die Subphase gedrückt werden und womöglich bürstenartige Strukturen (brush) bilden (siehe Abbildung 3-24 (b)) ^{29,30}. Bei der Untersuchung der Kompressionsisothermen des Blockcopolymeres $(\text{PGMA}_{20}\text{-}b\text{-})_2\text{PPG}_{34}$ konnte ebenfalls die Bildung von bürstenartigen Strukturen beobachtet werden ³⁰.

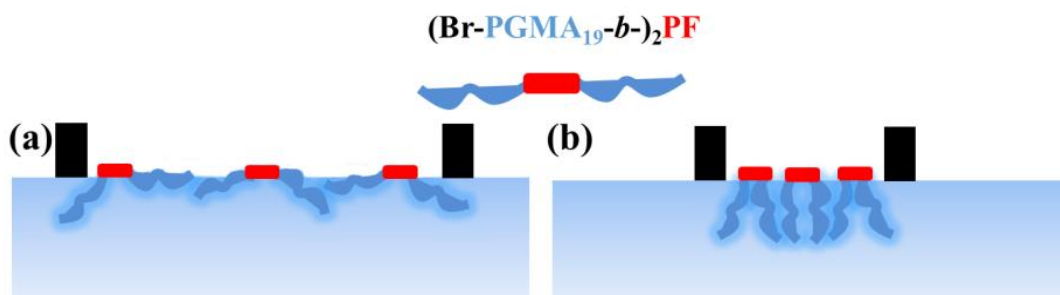
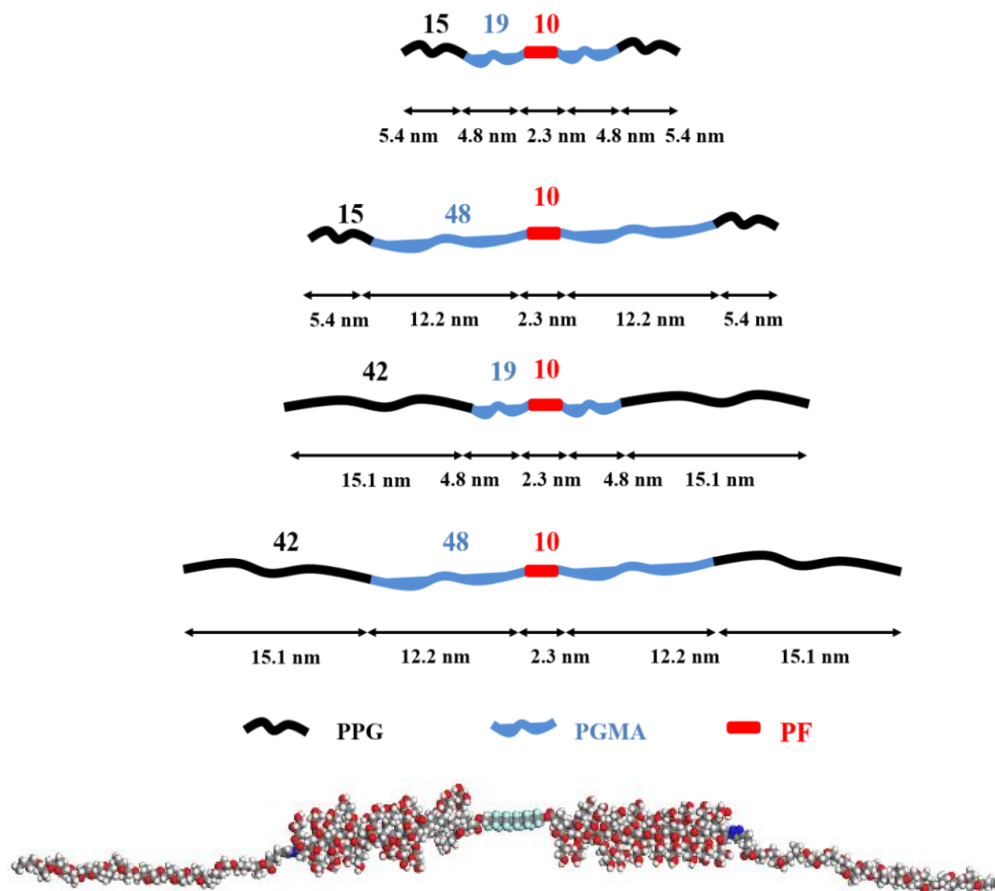


Abbildung 3-24 Schematische Darstellung des Triblockcopolymeres $(\text{Br-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ während der Kompression. (a) zeigt die Bildung pfannkuchenartiger Strukturen und unter (b) ist die Bildung von bürstenartigen Strukturen bei stärkerer Kompression dargestellt ^{30,75}.

Die Kompressibilität nimmt anschließend nicht zu und verbleibt nahezu konstant auf niedrigem Niveau. Der Oberflächendruck am Ende der aufgenommenen Kompressionsisotherme bei einer mmA von 16 \AA^2 betrug für das Triblockcopolymer $(\text{Br-}$

PGMA_{19-*b*})₂PF 34 mN/m (siehe Abbildung 3-23 (a)). In anderen Studien, wo die Kompressionsisotherme des Blockcopolymer (PGMA_{14-*b*})₂PPG₃₄⁷⁵ mit dem Mittelblock Poly(propylenglycol) untersucht wurde, nahm die Kompressibilität nach dem Erreichen eines Minimums wieder zu. Dies wurde mit dem Herausdrücken des Blockcopolymer in die Subphase beschrieben. Eine erneute Zunahme und ein damit verbundenes Herausdrücken des Blockcopolymer in die Subphase kann in dieser Studie nicht beobachtet werden.

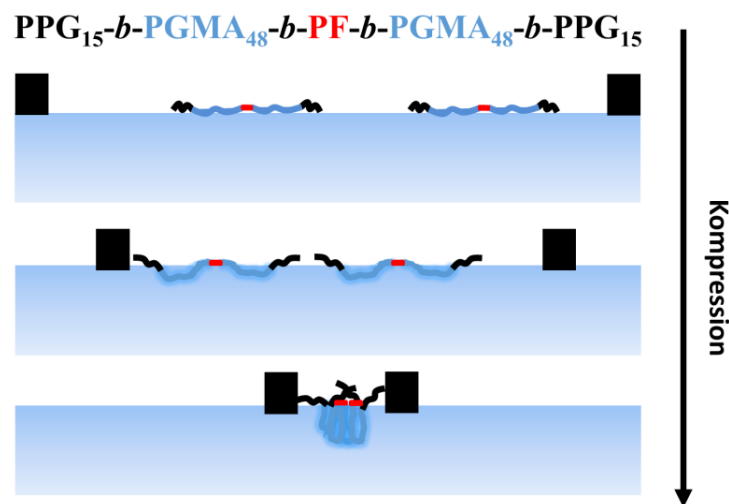


Schema 3-10 Allgemeine Struktur und Länge der einzelnen Segmente, sowie ein Kalottenmodell (BIOVIA Materials Studio) des triphilen Pentablockcopolymer (PPG_{15-*b*}-PGMA_{19-*b*})₂PF.

Es wurden die Gesamtlängen L für die triphilen Pentablockcopolymer berechnet. Hierfür wurde die Formel (3-7)

$$L = lN \quad (3-7)$$

verwendet. Die Berechnung von L erfolgt durch die Multiplikation der Kuhn-Länge l der einzelnen Monomereinheit ($l_{GMA} = 2,55 \text{ \AA}^{198}$; $l_{PG} = 3,6 \text{ \AA}^{198}$; $l_{PF} = 23,2 \text{ \AA}$ aus Materials Studio), mit der Anzahl der vorhandenen Monomereinheiten N^{75} . Für das kürzeste der triphilen Pentablockcopolymeren ($PPG_{15}-b-PGMA_{19}-b$)₂-PF wurde eine Gesamtlänge L von $\approx 22,7 \text{ nm}$ (siehe Schema 3-10) berechnet. In Schema 3-10 ist zudem ein Kalottenmodell des triphilen Pentablockcopolymeren ($PPG_{15}-b-PGMA_{19}-b$)₂-PF dargestellt. Die Kalottenmodelle der weiteren triphilen Pentablockcopolymeren sind in Abbildung 6-18 (im Anhang) zusammengefasst. Für das triphile Pentablockcopolymer ($PPG_{15}-b-PGMA_{19}-b$)₂-PF sinkt die Kompressibilität bis zu einem Oberflächendruck von 21 mN/m ab und bleibt auf diesem niedrigen Niveau annähernd konstant. (siehe Anhang: Abbildung 6-23 (b)). Die zunächst stark verteilten Blockcopolymerketten (siehe Schema 3-11 obere Abbildung) nähern sich im Zuge der fortschreitenden Kompression immer weiter an und die PGMA-Blöcke tauchen in die Subphase ein⁷⁵. Die PPG-Blöcke und das perfluorierte Segment verbleiben an der Wasser-Luft-Grenzfläche⁷⁵ (siehe Schema 3-11 mittlere Abbildung).



Schema 3-11 Schematische Darstellung des Verhaltens des triphilen Pentablockcopolymeren ($PPG_{15}-b-PGMA_{48}-b$)₂-PF an der Wasser-Luft-Grenzfläche während der Kompressionsisotherme.

Je stärker der Polymerfilm komprimiert wird, desto stärker tauchen die PGMA-Blöcke in die Subphase ab. Die PPG-Blöcke verbleiben wahrscheinlich, ebenso wie das perfluorierte Segment an der Wasser-Luft-Grenzfläche und verteilen sich an der Oberfläche (siehe Schema 3-11 untere Abbildung). Der Oberflächendruck bei 16 \AA^2 liegt im Falle des triphilen

Pentablockcopolymeren ($\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ bei 41 mN/m und damit signifikant höher als bei dem vergleichbaren Triblockcopolymer (ohne den PPG-Blöcken) ($\text{Br-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$, was dem Einfluss der PPG_{15} -Blöcke auf das Verhalten des triphilen Pentablockcopolymeren an der Wasser-Luft-Grenzfläche zugeordnet wird.

Für das hydrophilste der triphilen Pentablockcopolymeren ($\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ wird die Kompression bei einer Fläche von 3620 \AA^2 und einem Oberflächendruck von $\approx 0,7 \text{ mN/m}$ gestartet (siehe Anhang: Abbildung 6-23 (e)). Bis zu einer Fläche von $\approx 800 \text{ \AA}^2$ und einem Oberflächendruck von 5 mN/m sinkt die Kompressibilität ab (siehe Abbildung 6-23 (f) im Anhang), was durch das Verkleinern der Zwischenräume zwischen den Pentablockcopolymerketten und dem Abtauchen der PGMA_{48} -Blöcke in die Subphase begründet ist. Auch bei dieser Kompressionsisotherme liegt der Oberflächendruck bei einer mmA von 16 \AA^2 signifikant höher als bei Blockcopolymeren ohne den PPG_{15} -Blöcken ($\text{Br-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ und ($\text{Br-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ (siehe Abbildung 3-23 (a und (b))).

Durch das „clicken“ der PPG_{42} -Blöcke an die Triblockcopolymeren ändert sich das Verhalten der Blockcopolymeren deutlich. Bei beiden triphilen Pentablockcopolymeren ($\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ und ($\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ ist bei dem Beginn der Kompressionsisotherme bei einer mmA von 1800 \AA^2 ein niedriger Oberflächendruck vorhanden. Dieser Oberflächendruck steigt während der Kompression bis zur einer mmA von 16 \AA^2 nur leicht bis auf $\approx 7 \text{ mN/m}$ an. Um auszuschließen, dass dieser Effekt ebenfalls bei den PPG-Homopolymeren vorhanden ist, wurden Kompressionsisothermen der Poly(propylenglycol)monobuthylether mit 15 bzw. 42 Wiederholungseinheiten, versehen mit einer Hydroxylendgruppe $\text{BO-PPG}_{15}\text{-OH}$ und $\text{BO-PPG}_{42}\text{-OH}$ oder einem Hex-5-insäureester $\text{BO-PPG}_{15}\text{-CH}$ und $\text{BO-PPG}_{42}\text{-CH}$, untersucht (siehe Anhang: Abbildung 6-19, Abbildung 6-20 und Abbildung 6-21). Die Verläufe der Kompressionsisothermen werden für PPG_{86} ⁷⁴ oder PPG_{15} ²¹¹ in der Literatur beschrieben. In der hier durchgeführten Untersuchung zeichneten sich beide PPG_{42} -Derivate durch eine größere Lift-off-Fläche gegenüber den PPG_{15} -Derivaten aus. Die Kurvenverläufe der $\text{BO-PPG}_n\text{-OH}$ und $\text{BO-PPG}_n\text{-CH}$ Polymere, wobei n für die Anzahl der Wiederholungseinheiten steht, sind fast identisch. Bezogen auf die Fläche pro Propylenglycoleinheit (PG) sind die Verläufe der Kompressionsisothermen zwischen den PPG_{15} und den PPG_{42} Polymeren ähnlich (siehe Anhang: Abbildung 6-21). Die Substitution der einen vorhandenen polaren OH-Endgruppe in $\text{BO-PPG}_{15}\text{-OH}$ mit einem unpolaren Hex-5-insäureester im $\text{BO-PPG}_{15}\text{-CH}$ bewirkt, dass der Oberflächendruck bei $\text{BO-PPG}_{15}\text{-CH}$ bei zunehmender Kompression höher, als bei dem OH-

terminierten BO-PPG₁₅-OH liegt. Dieser Effekt wird durch die Erhöhung der Monomereinheiten nahezu ausgeglichen und die Endgruppe hat hierbei weniger Einfluss auf das Verhalten des Polymers. Das unterschiedliche Verhalten der triphilen Pentablockcopolymeren mit PPG₄₂-Blöcken (PPG₄₂-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF und (PPG₄₂-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF gegenüber den triphilen Pentablockcopolymeren mit PPG₁₅-Blöcken (PPG₁₅-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF und (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF im Verlauf Kompressionsisothermen stimmt mit den in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen (z.B. Messung Oberflächenspannungsmessungen in Abschnitt 3.2.1 , Verfolgung der Stabilität der Polymerflächenfilme an der Wasser-Luft-Grenzfläche in Abschnitt 3.2.3) insofern überein, dass für die triphilen Pentablockcopolymeren (PPG₄₂-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF und (PPG₄₂-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF deutlich geringere Wasser-Luft-Grenzflächenaktivitäten nachweisbar sind. Es ist daher möglich, dass, wie schon bereits in den vorherigen Abschnitten dieses Kapitels angesprochen, die in der konzentrierten Polymerstammlösung gebildeten Aggregate der triphilen Pentablockcopolymeren (PPG₄₂-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF und (PPG₄₂-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF sehr stabil sind und bei dem Spreiten auf die Wasseroberfläche fast vollständig in die Subphase abtauchen und sich nicht als Einzelketten an der Wasser-Luft-Grenzfläche anordnen.

3.2.5 IRRAS Untersuchungen an der Wasser-Luft-Grenzfläche während der Kompression des Polymeroberflächenfilms von (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF

Um ein genaueres Bild von den Vorgängen während der Kompression des Polymerfilms des triphilen Pentablockcopolymeren (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF an der Wasseroberfläche zu erhalten, wurden IRRASpektren während der Kompression aufgenommen (siehe Abbildung 3-25). Aus den erhaltenen Spektren wurden die Flächenintensitäten der $\nu(O-H)$ -, $\nu(C=O)$ - und $\nu(C-O-C)$ -Banden, sowie die Wellenzahlen der $\nu(C=O)$ - und $\nu(C-O-C)$ -Schwingungsbanden (1720 cm^{-1} bzw. 1172 cm^{-1}) bestimmt. Eine Übersicht für die Zuordnung einiger Banden eines IRRASpektrums für das triphile Pentablockcopolymer (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF ist in Tabelle 3-5 (siehe Kapitel 3.2.2.2) gegeben.

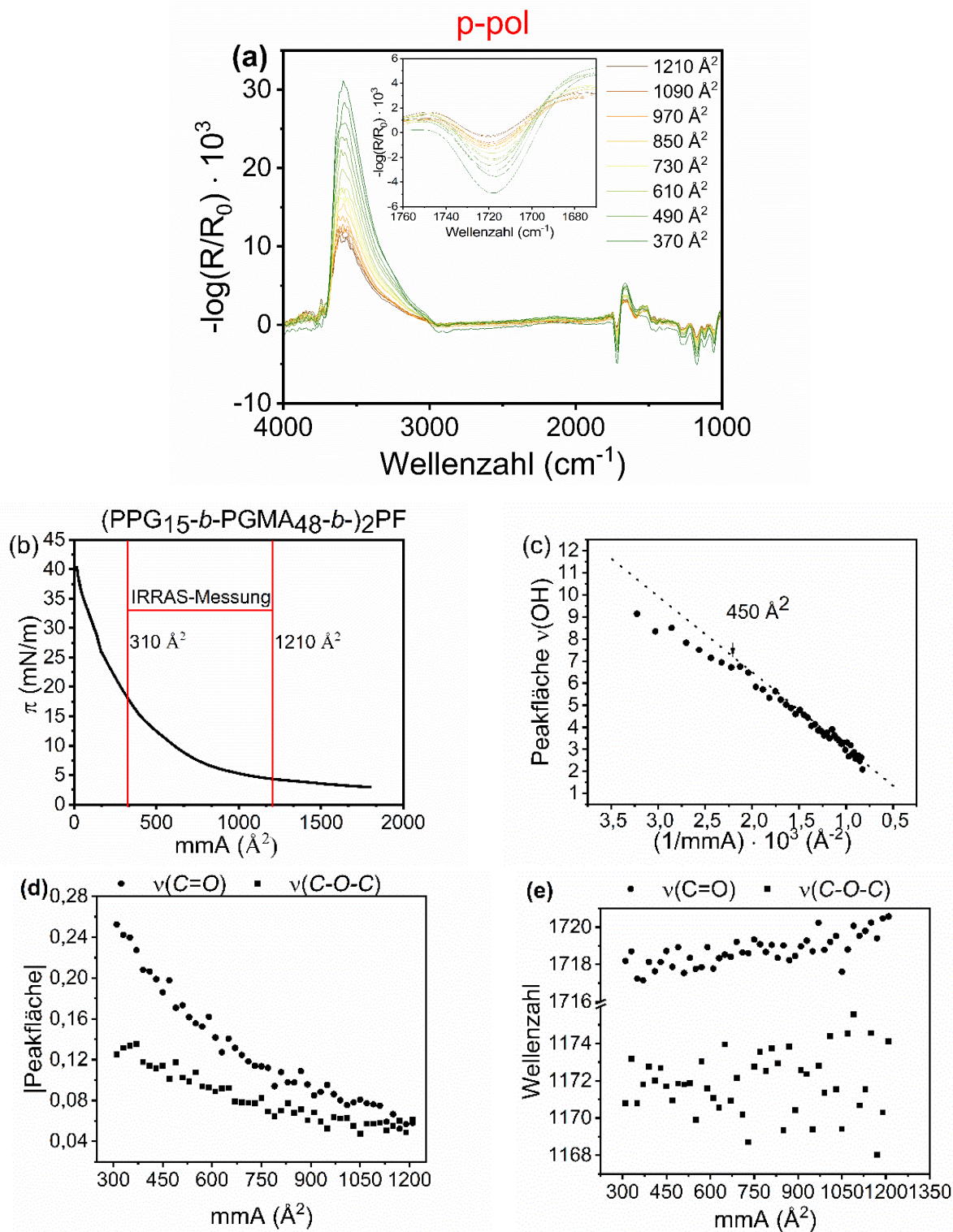


Abbildung 3-25 IRRAS Untersuchungen der Wasser-Luft –Grenzfläche bei verschiedenen molekularen Flächen des triphilen Pentablockcopolymerfilms $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b)_2\text{PF}$ auf der Wasseroberfläche. (a) p-polarisiertes IRRAS-Spektrum zwischen 1210 \AA^2 und 310 \AA^2 (Abstand von 20 \AA^2) (b) Langmuir-Kompressionsisotherme mit dem eingezeichneten Bereich für die IRRAS-Messung von 1210 \AA^2 bis 310 \AA^2 (c) die Peakfläche der OH Bande ($\approx 3600 \text{ cm}^{-1}$), die gepunktete Linie ist ein linearer Fit der ersten Messpunkte der Bandenintensität; (d) die Peakfläche der Carbonylgruppe bei $\approx 1720 \text{ cm}^{-1}$ und des Esterbindungs-systems ($\approx 1170 \text{ cm}^{-1}$) (e) die Wellenzahl der Carbonylgruppe und des Esterbindungssystem.

Der RA -Wert (die Peakfläche) der $\nu(OH)$ -, der $\nu(C=O)$ - sowohl als auch der $\nu(C-O-C)$ -Schwingungsbanden des triphilen Pentablockcopolymeres $(PPG_{15}-b-PGMA_{48}-b)_2PF$ nehmen mit zunehmender Kompression des Polymeroberflächenfilms zu (siehe Abbildung 3-25 (c) und (d)). Während der Kompression des Oberflächenfilms bis zu einer mittleren Molekülfläche mmA von 600 \AA^2 verschob sich die Wellenzahl der $\nu(C=O)$ -Schwingungsbande von 1720 cm^{-1} auf 1718 cm^{-1} (siehe Abbildung 3-25 (e)). Dies stimmt mit dem starken Anstieg der Kompressionsisotherme bei gleicher mmA überein und deutet auf ein Abtauchen und/oder eine Reorientierung der PGMA-Ketten in die wässrige Subphase hin. Es ist davon auszugehen, dass die Seitenketten des PGMA-Blocks sich an der Oberfläche befinden und nun während der Kompression vermehrt in die wässrige Subphase gedrückt werden. Die Änderung bis zu einer mittleren Molekülfläche von 650 \AA^2 der $\nu(C=O)$ -Schwingungsbanden hin zu niedrigeren Wellenzahlen hebt die verstärkte Hydratisierung der Carbonylgruppe während der Kompression hervor^{76,207} und deutet auf das verstärkte Eintauchen der PGMA-Blöcke in die Subphase bis zu dieser mittleren Molekülfläche hin. Die terminalen, bereits kollabierten (siehe Abschnitt 3.3.1) PPG_{15} -Blöcke bleiben hierbei höchstwahrscheinlich auf der Wasseroberfläche. Bei einer mmA von 450 \AA^2 ist bei dem Auftrag des RA -Wertes der $\nu(O-H)$ -Bande gegen die reziproke mittlere Fläche eines Moleküls ein Abknicken der bis dahin linearen Zunahme zu erkennen. Der RA -Wert der $\nu(O-H)$ -Bande wird von der Schichtdicke SD des Polymerfilms an der Wasseroberfläche und dem Brechungsindex n dieses Polymerfilms beeinflusst²¹². Bei Zunahme der Schichtdicke und unter der Voraussetzung dass es während der Kompression zu keiner strukturellen Veränderung des Polymerfilms kommt, existiert ein linearer Zusammenhang zwischen Schichtdicke des Polymerfilms und dem RA -Wert der $\nu(O-H)$ -Bande. Die Schichtdicke kann durch die Formel

$$SD = \frac{V}{mmA} \quad (3-8)$$

wiedergegeben werden. Hierbei gibt SD die Schichtdicke (siehe Gleichung (3-8)), V das konstante Volumen und mmA die mittlere Fläche pro Molekül wieder²¹². Wichtig ist, dass es während der Kompression zu keinen strukturellen Veränderungen des Langmuir-Films kommt. Wenn dies der Fall ist, dann ergibt der Auftrag des RA -Wertes der $\nu(O-H)$ -Bande über der reziproken Fläche eine Gerade. Kommt es allerdings zu Veränderung des Langmuir-Films, zu einem Reorganisationsprozess innerhalb des Polymerfilms, der dessen Moleküldichte/

Packungsdichte ändert, ist eine Abweichung vom linearen Verhalten der reziproken Fläche zu beobachten^{212,213}. Bedingt kann die Änderung der Packungsdichte durch verschiedene Prozesse wie das Herauspressen des triphilen Pentablockcopolymers in die Subphase, die Dehydration der PGMA-Blöcke und das damit verbundene näher Zusammenrücken der PGMA-Blöcke (ist bei PEO-Blöcken möglich²¹²) oder die Reorganisation und Überlagerung von Pentablockcopolymeren sein.

3.2.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Verhalten der Triblockcopolymeren und der triphilen Pentablockcopolymeren an der Wasser-Luft-Grenzfläche untersucht. Für die Bewegung der Blockcopolymeren aus der Subphase an die Wasser-Luft-Grenzfläche wurde die Oberflächenspannung des Wassers mit dem dort lokalisierten Blockcopolymer ermittelt. Die Polymerkonzentration im Wasser wurde ständig erhöht und dabei die Oberflächenspannung weiter erniedrigt. Aus dem Verlauf der über die logarithmierte Konzentration aufgetragenen Oberflächenspannung γ konnte die kritische Aggregationskonzentrationen CAC abgelesen werden (siehe Abschnitt 3.2.1). Hierbei zeigte sich, dass die Triblockcopolymeren signifikant höhere kritische Aggregationskonzentrationen aufwiesen als die triphilen Pentablockcopolymeren. So wurde für das Triblockcopolymer (Br-PGMA₁₉-*b*-)₂PF eine CAC von $\approx 61 \mu\text{M}$ (bei $\approx 44 \text{ mN/m}$) und nach der Einführung eines Poly(propylenglycol)-Blocks mit 15 Wiederholungseinheiten PPG₁₅ für das triphile Pentablockcopolymer (PPG₁₅-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF eine CAC von $\approx 1 \mu\text{M}$ (bei $\approx 42 \text{ mN/m}$) detektiert. Für die triphilen Pentablockcopolymeren mit PPG₄₂-Blöcken (PPG₄₂-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF und (PPG₄₂-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF konnten im Vergleich zu den triphilen Pentablockcopolymeren mit PPG₁₅-Blöcken (PPG₁₅-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF und (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF deutlich höhere Oberflächenspannungswerten nachgewiesen werden. So zeigte das triphile Pentablockcopolymer (PPG₄₂-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF eine CAC bei $\approx 4 \mu\text{M}$ und bei einer Oberflächenspannung von $\approx 57 \text{ mN/m}$.

In einer zweiten Reihe von Experimenten wurde über einen Untersuchungszeitraum von 11 h in einer kontinuierlichen Messung die Änderung des Oberflächendruckes π nach der Injektion einer definierten Konzentration einer wässrigen Polymerlösung in die Subphase aufgenommen. Bei vergleichbaren Polymerkonzentrationen zeigte sich, dass der Oberflächendruck für die triphilen Pentablockcopolymeren mit PPG₁₅-Blöcken doppelt so stark

anstieg, wie für die Triblockcopolymere mit gleicher PGMA-Blocklänge. Nach einer Untersuchungszeit von 10 h wurde bei einer Konzentration von 1 μM für das triphile Pentablockcopolymer $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ ein Oberflächendruck von ≈ 18 mN/m und für das Triblockcopolymer $(\text{Br-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ ein Oberflächendruck von ≈ 6 mN/m detektiert. Die Oberfläche der wässrigen Polymerlösung während der Bewegung des triphilen Pentablockcopolymeres $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ von der Subphase an die Wasser-Luft-Grenzfläche wurde über den Untersuchungszeitraum von 11 h mittels Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) beobachtet. Dabei konnten die Zunahmen der $\nu(\text{OH})$ -Banden parallel zur Adsorptionsisotherme beobachtet werden.

In einer weiteren Untersuchungsreihe wurde das Verhalten der Blockcopolymere nach dem Spreiten auf Wasser und der Ausbildung eines Polymeroberflächenfilmes beobachtet. Aufnahmen des Oberflächendruckes über einen Beobachtungszeitraum von 11 h nach dem Spreiten einer Blockcopolymerlösung zeigten, dass sich nach einer anfänglichen Orientierungsphase ein stabiler Polymerfilm auf der Wasseroberfläche für alle untersuchten Blockcopolymere bildete. Langmuir-Kompressionsisothermen während der Kompression des Blockcopolymerfilms wiesen darauf hin, dass die PGMA-Blöcke der Triblockcopolymere in die Subphase abtauchten. Auch für die triphilen Pentablockcopolymere mit PPG_{15} -Blöcken konnte das verstärkte Eintauchen der sich zunächst an der Oberfläche befindlichen PGMA-Blöcke ²⁰⁴ nachgewiesen werden. Für die PPG_{15} -Blöcke wird angenommen, dass sie ähnlich wie der fluorierte Block auf der Wasseroberfläche verblieben. Dies konnte durch die Untersuchung der Wasseroberfläche mit IRRAS bei gleichzeitiger Kompression eines $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ Polymeroberflächenfilms nachgewiesen werden. Bei allen Untersuchungen verhielten sich die triphilen Pentablockcopolymere mit PPG_{42} -Blöcken $(\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ und $(\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ im Vergleich zu den triphilen Pentablockcopolymeren mit PPG_{15} -Blöcken $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ und $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ deutlich anders. Es wurde angenommen, dass die in der konzentrierten Polymerstammllösung gebildeten Aggregate für die triphilen Pentablockcopolymere mit PPG_{42} -Blöcken $(\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ und $(\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ sehr stabil sind, sich beim Verdünnen der Polymerlösung kaum auflösen und in der Subphase verbleiben.

3.3 Untersuchung der Triblockcopolymere und triphilen Pentablockcopolymere in wässriger Lösung

3.3.1 Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit von Poly(propylenglycol) und triphiler Blockcopolymere

Für Poly(propylenglycol) PPG ist bekannt, dass seine Löslichkeit in Wasser von der Länge der Polymerkette ²¹⁴, der Polymerkonzentration ²¹⁵ sowie von der Untersuchungstemperatur abhängt ^{214,216–218}. Ebenfalls wurde die temperaturabhängige Löslichkeit von Blockcopolymeren mit PPG Blöcken in Wasser untersucht ^{49,65,219,220}.

Für die in dieser Arbeit verwendeten PPG-Derivate wurden eigene Trübungsuntersuchungen durchgeführt. Hierbei soll sowohl der Einfluss der Polymerblocklänge als auch der Hydroxylendgruppen untersucht werden. In Abbildung 3-26 sind die Ergebnisse der temperaturabhängigen Trübungsmessung dargestellt. Für die Poly(propylenglycol)monobuthylether mit einer Hydroxylendgruppe BO-PPG_n-OH wird im Falle von BO-PPG₁₅-OH der Beginn der Trübung bei der Temperatur T_{cp} bei 21 °C festgestellt. Die Transmission sinkt bei $T = 36$ °C bis auf 26 % ab (siehe Abbildung 3-26 (a)). Mit der Zunahme der Monomereinheiten von 15 auf 42 verschiebt sich bei gleicher Polymerkonzentration der Beginn der Trübung auf 9,5 °C. Bei $T = 14$ °C bleibt die Transmission bei 4 % konstant (siehe Abbildung 3-26 (b)). PPG ist in Wasser bis zu einer oberen kritischen Entmischungstemperatur (LCST) löslich. Aus den Messungen wird ersichtlich, dass die LCST bei PPG abhängig vom Polymerisationsgrad ist ²¹⁴. Die Entmischung zwischen Polymer und Wasser bei steigender Temperatur beruht auf dem hydrophoben Effekt ^{221–223}. Der einsetzende hydrophobe Effekt führt zunächst zur Mikrophasenseparation, welche nicht mithilfe der Trübungsmessung, aber z. B. mit Hilfe von EPR-Spektroskopie, nachgewiesen werden kann ^{224,225}. Bei der Mikrophasenseparation fallen einzelne, individuelle Polymerketten aus. Die damit gebildeten Assoziate der lipophilen Polymergruppen führen zu einer Organisation der umgebenden Wassermoleküle und zur Abnahme der Entropie des Wassers. Im Falle der

Makrophasenseparation fällt das komplette Polymer aus und ist z. B. durch Trübungsmessungen nachweisbar. Durch die Veresterung der Hydroxyendgruppe mit Hex-5-insäure kommt es bei dem untersuchten Poly(propylenglycol)monobuthylether mit Alkinendgruppe mit 15 Wiederholungseinheiten BO-PPG₁₅-CH und 42 Wiederholungseinheiten BO-PPG₄₂-CH zu einer signifikanten Erniedrigung des T_{cp} -Wertes. Die Transmission nach dem Kollabieren des Polymers im Wasser änderte sich hingegen kaum. Deutlich ist der Einfluss der polaren Endgruppe auf die Löslichkeit des Polymers im Falle des BO-PPG₁₅-OH und BO-PPG₁₅-CH zu beobachten. Der T_{cp} -Wert fällt nach der Veresterung mit Hex-5-insäure von 21 °C im Falle von BO-PPG₁₅-OH auf 5 °C für BO-PPG₁₅-CH ab (siehe Abbildung 3-26 (c)). Der T_{cp} -Wert sinkt von 9,5 °C bei dem Polymer BO-PPG₄₂-OH auf 4 °C bei dem Polymer BO-PPG₄₂-CH ab (siehe Abbildung 3-26 (d)).

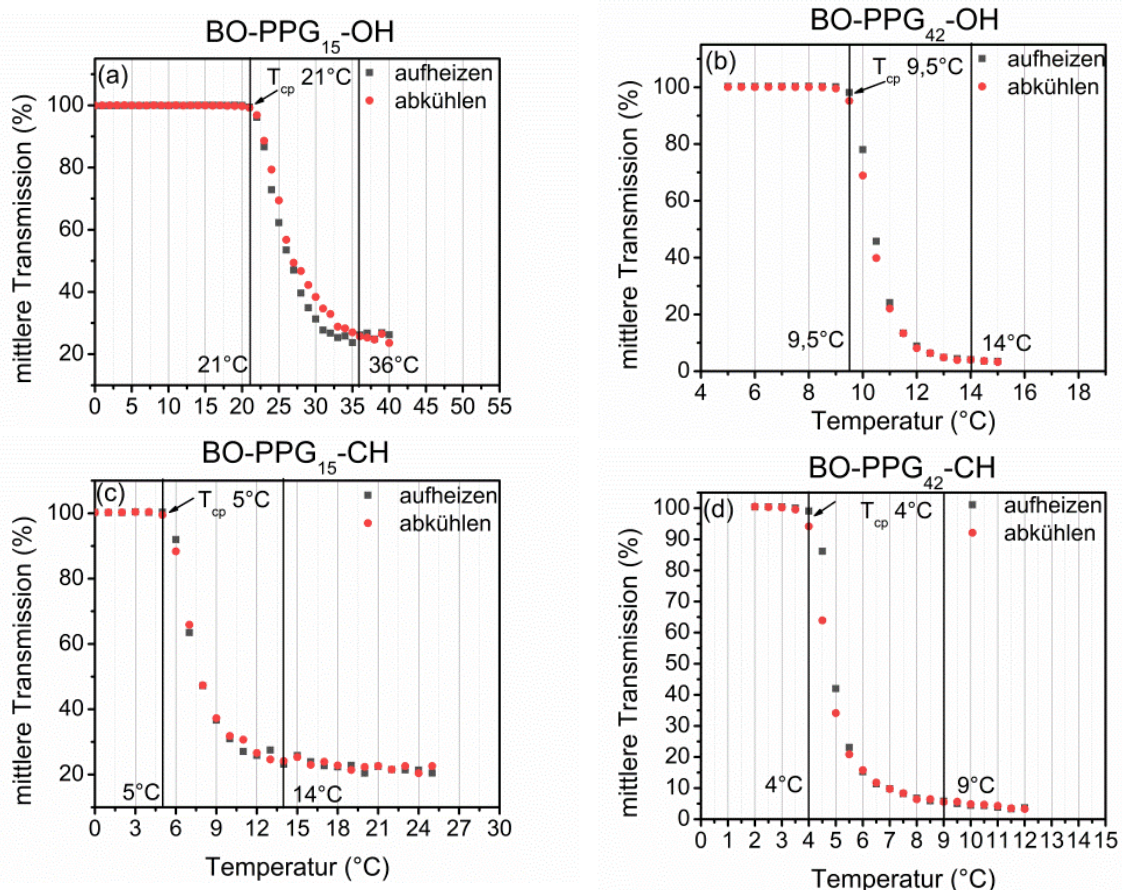


Abbildung 3-26 Temperaturabhängige Transmissionsmessungen 0,5 mM wässrigen Polymerlösungen. (a) BO-PPG₁₅-OH, (b) BO-PPG₄₂-OH, (c) BO-PPG₁₅-CH, (d) BO-PPG₄₂-CH, Temperierungsschritt (a) und (c) 1 °C; (b) und (d) 0,5 °C.

Die Werte für T_{cp} sind u. a. von den verwendeten Methoden wie z.B. den verschiedenen Aufheiz- und Kühlraten abhängig. Somit ist die Vergleichbarkeit mit Werten aus der Literatur nur bedingt gegeben. Für das Poly(propylenglycol) mit zwei Hydroxylendgruppen HO-PPG₁₇-OH ($M = 1000 \text{ g/mol}$) und einer Konzentration in Wasser von $4,15 \text{ g/L}$ (entspricht $4,15 \text{ mM}$), wird ein breiter T_{cp} -Bereich ($35 \text{ °C} < T_{cp} < 40 \text{ °C}$) in der Literatur angegeben ²¹⁸. Die Umwandlung einer polaren Hydroxylendgruppe im HO-PPG₁₇-OH in eine Monobuthylethergruppe (BO-PPG₁₅-OH, in dieser Arbeit verwendeten) senkt den T_{cp} -Wert auf 21 °C ab. Die Umwandlung der Hydroxylendgruppe von BO-PPG₁₇-OH zu BO-PPG₁₅-CH, senkt die T_{cp} von 21 °C auf 5 °C ab. Dies hebt den bereits erwähnten Einfluss der Endgruppenstruktur auf die Löslichkeit der Polymere mit geringen Molmassen hervor.

Bei dem Aufheizen und Abkühlen der wässrigen Polymerlösung kann beobachtet werden, dass die Abnahme der Trübung beim Abkühlen, also das Wiederlösen des Polymers, im Vergleich zum Aufheizen leicht verzögert ist. Dies liegt begründet in der langsamen Konformationsänderung des Polymers während des Löseprozesses ²²⁶.

Der Einfluss von hydrophilen Polymerblöcken, wie Poly(ethylenoxid) (PEO), auf die Trübungstemperatur ist z. B. anhand von PEO₃₇-*b*-PPG₅₆-*b*-PEO₃₇ in Wasser beschrieben worden. Die Einführung des hydrophilen PEO-Polymerblocks ermöglichte eine Trübungstemperatur von $T = 91 \text{ °C}$.

Es ist davon auszugehen, dass die in dieser Arbeit angebrachten hydrophilen PGMA-Blöcke ebenfalls eine stabilisierende Wirkung auf das PPG in Wasser haben. Sie werden womöglich nicht die Mikrophasenseparation, das Kollabieren der PPG-Blöcke, verhindern, aber das Ausfällen des kompletten Blockcopolymers (Makrophasenseparation) ist nicht mehr möglich. Dies zeigt die Transmissionsmessung des Polymers (PPG₄₂-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF von $10\text{-}90 \text{ °C}$ in 5 °C -Schritten (siehe Abbildung 3-27). In der Abbildung 3-27 wird ersichtlich, dass die Transmission einer wässrigen Polymerlösung über den gesamten Untersuchungstemperaturbereich von 10 °C bis 90 °C nicht abnahm und damit keine Trübung durch ausfallende Polymere detektiert werden konnte. Dies unterstreicht die stabilisierende Wirkung der PGMA-Blöcke auf die Löslichkeit der triphilen Blockcopolymere in Wasser.

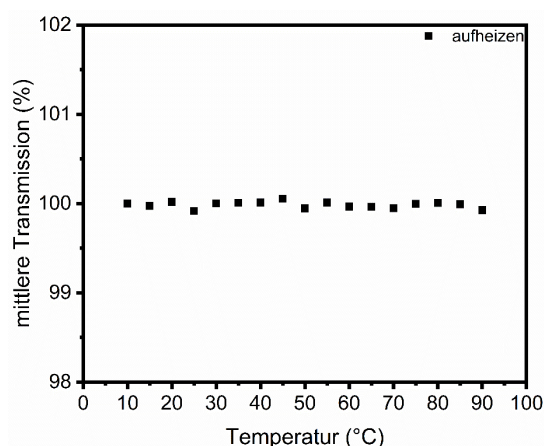


Abbildung 3-27 Temperaturabhängige Transmissionsmessung von (PPG₄₂-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF in Wasser mit einer Konzentration von 0,5 mM. Der Temperaturbereich lag in 5 °C-Schritten aufgeteilt zwischen 10 °C und 90 °C, die Equilibrierungszeit betrug 45 s und die Messzeit 20 s.

3.3.2 Aggregatbildung der Blockcopolymer in wässriger Lösung

Um das Verhalten der Blockcopolymer in Wasser näher zu untersuchen, wurde von jedem Blockcopolymer eine 0,5 mM wässrige Lösung hergestellt. In Abbildung 3-28 sind die Messungen der dynamischen Lichtstreuung der Triblockcopolymer und in Abbildung 3-29 die der triphilen Pentablockcopolymer dargestellt. Aufgetragen ist die relative Streuintensität über den hydrodynamischen Radius (R_h).

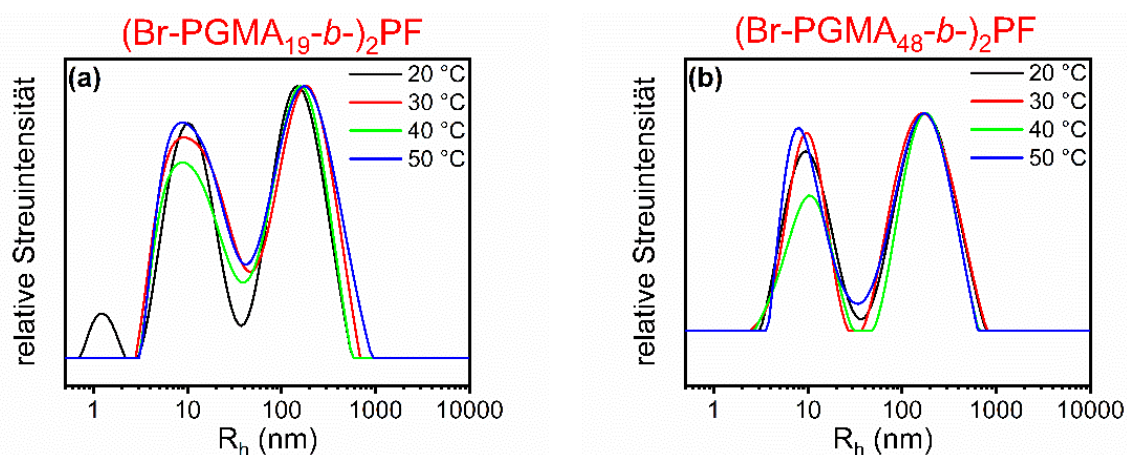


Abbildung 3-28 Temperaturabhängige dynamische Lichtstreuungsmessungen einer 0,5 mM wässrigen Polymerlösung der Triblockcopolymer. Die Messungen wurden bei einem Streuwinkel von 90 ° und in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 50 °C, mit Temperaturschritten von 10 °C, durchgeführt. (a) (Br-PGMA₁₉-*b*-)₂PF, (b) (Br-PGMA₄₈-*b*-)₂PF.

Die beiden Triblockcopolymeren (Br-PGMA_{19-b})₂PF und (Br-PGMA_{48-b})₂PF zeigen eine breite bimodale Verteilung (siehe Abbildung 3-28). Für das kürzere Blockcopolymer (Br-PGMA_{19-b})₂PF können bei einer Temperatur von 20 °C die R_h -Werte von ≈ 1 nm, ≈ 10 nm und ≈ 150 nm ermittelt werden (siehe Abbildung 3-28 (a)). Die Werte für den hydrodynamischen Radius des längeren Triblockcopolymeren (Br-PGMA_{48-b})₂PF sind nahezu identisch mit dem des kürzeren Blockcopolymeren (Br-PGMA_{19-b})₂PF und liegen bei ≈ 9 nm und ≈ 160 nm (siehe Abbildung 3-28 (b)). Festgehalten werden muss, dass größere Partikel signifikant stärker streuen (Tyndalleffekt) und somit kleinere Strukturen beim Vorhandensein von vielen großen Strukturen nur schwer detektierbar sind. Für die weitere Auswertung sind nicht die Peakflächen (sind nicht quantitativ), sondern die Tendenzen entscheidend. Die genaue Bestimmung der Form von Mizellen oder Aggregaten ist nur mit Hilfe von winkelabhängigen Messungen möglich. Mit dem R_h -Wert von ≈ 1 nm können für das kurze Triblockcopolymer (Br-PGMA_{19-b})₂PF Unimere bei $T = 20$ °C nachgewiesen werden. Die R_h -Werte von ≈ 10 nm bzw. ≈ 9 nm sind Mizellen und die größten R_h -Werte von ≈ 150 nm bzw. ≈ 160 nm Polymeraggregaten zuzuordnen.

Mit der Verwendung des CONTIN-Algorithmus ist (nahezu) keine Basislinientrennung der kleineren und größeren hydrodynamischen Radien möglich, was für die ermittelten Messwerte eine Ungenauigkeit in den ermittelten R_h -Werten bedeutet. Es wäre somit auch vorstellbar, dass kleinere, nicht basisliniengetrennte Peaks als Schulter des größeren Peaks vorhanden sein könnten.

Bei den beiden Triblockcopolymeren zeigt sich im Gegensatz zu den triphilen Polymeren mit dem kürzeren PPG-Block (PPG_{15-b}-PGMA_{19-b})₂PF und (PPG_{15-b}-PGMA_{48-b})₂PF (siehe Abbildung 3-29 (a) und (c)) kein Einfluss der Temperatur auf den hydrodynamischen Radius. Der kleinere hydrodynamische Radius resultiert aus der Streuung des Lichtes an Unimeren, Mizellen oder kleineren Clustern von Triblockcopolymeren. Der fluorierte Anteil der Blockcopolymeren wird hierbei von dem hydrophilen PGMA Anteil gegenüber dem Wasser abgeschirmt. Es ist aus den Messungen gut ersichtlich, dass PGMA, wie in der Literatur beschrieben, keine LCST aufweist²²⁷, sonst hätte sich das Bild der detektierten Streuungen beim Einsetzen der LCST signifikant verändert. Es ist festzuhalten, dass zwischen den Unimeren, Clustern und Aggregaten, bei konstanter Temperatur, ein Gleichgewicht vorliegt.

Im Falle der triphilen Pentablockcopolymeren in wässriger Lösung wird Folgendes aus den gemessenen Daten (siehe Abbildung 3-29) ersichtlich:

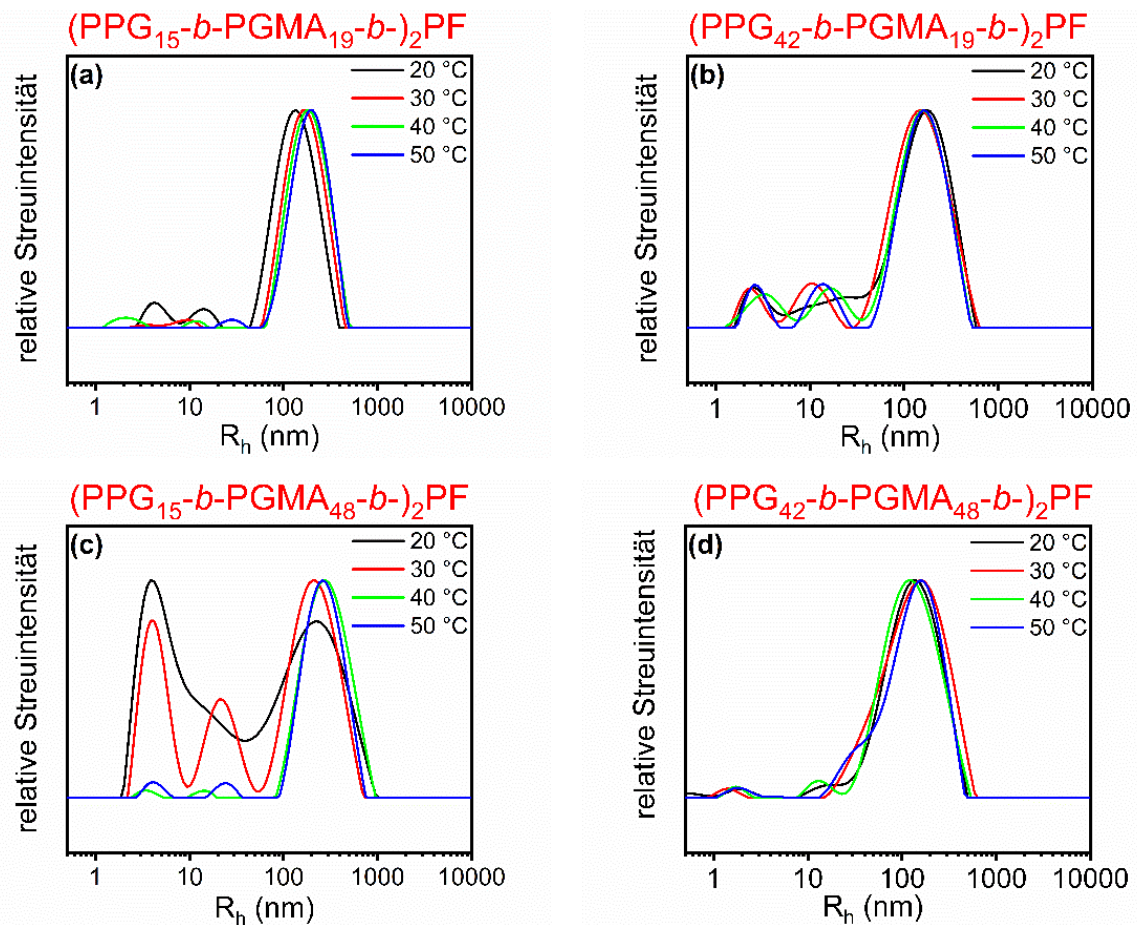


Abbildung 3-29 Temperaturabhängige dynamische Lichtstreuungsmessungen einer 0,5 mM wässrigen Polymerlösung triphiler Blockcopolymeren. Die Messungen wurden bei einem Streuwinkel von 90 ° und in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 50 °C, mit Temperierungsschritten von 10 °C, durchgeführt. (a) $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-}\text{PGMA}_{19}\text{-}b)_2\text{PF}$, (b) $(\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-}\text{PGMA}_{19}\text{-}b)_2\text{PF}$, (c) $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-}\text{PGMA}_{48}\text{-}b)_2\text{PF}$, (d) $(\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-}\text{PGMA}_{48}\text{-}b)_2\text{PF}$.

1) Im Falle von $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-}\text{PGMA}_{19}\text{-}b)_2\text{PF}$ kann sehr gut der Einfluss der PGMA-Blocklänge nachverfolgt werden (siehe Abbildung 3-29 (a)). Im Vergleich zu dem Blockcopolymer $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-}\text{PGMA}_{48}\text{-}b)_2\text{PF}$ ist diese bei $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-}\text{PGMA}_{19}\text{-}b)_2\text{PF}$ mehr als halbiert. Dadurch sinkt sowohl die Hydrophilie, als auch die Löslichkeit des Blockcopolymeren in Wasser und der Anteil der kleineren hydrodynamischen Radien ≈ 4 nm und 14 nm, die Unimere, Mizellen und kleinere Cluster abbilden, deutlich ab. Im Gegensatz dazu nimmt der Anteil an Aggregaten mit größeren hydrodynamischen Radien (≈ 140 nm) zu. Das Gleichgewicht zwischen den Aggregaten und Unimere bzw. Clustern liegt hierbei auf der Seite der Aggregate.

2) Das Blockcopolymer **(PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*)₂PF** ist das hydrophilste der triphilen Pentablockcopolymeren. Es weist bei 20 °C die größte Intensität an Strukturen mit kleinem hydrodynamischen Radien bei einer sehr breiten Verteilung ($R_h \approx 2\text{-}38$ nm) von Unimeren ($R_h \approx 2$ nm) und Mizellen ($R_h \approx 38$ nm) (siehe Abbildung 3-29 (c)) auf. Der separierte und aufgetrennte Peak bei $R_h \approx 12$ nm bei $T = 30$ °C liegt bei $T = 20$ °C als Schulter des $R_h \approx 4$ nm Peaks vor. Am stärksten ausgeprägt ist die Verteilung der hydrodynamischen Radien bei ≈ 4 nm. Dies ist ein starker Hinweis auf die hohe Hydrophilie und gute Löslichkeit einzelner Blockcopolymeren in Wasser. Die kleineren hydrodynamischen Radien stehen, ähnlich wie bei den Triblockcopolymeren, für Unimere ($R_h \approx 2$ nm) oder Mizellen ($R_h > 10$ nm) des triphilen Blockcopolymeren. Die größeren hydrodynamischen Radien bei 220 nm korrelieren mit aggregierten Blockcopolymeren in der wässrigen Lösung. Zwischen Unimeren und aggregierten Blockcopolymeren liegt bei konstanter Temperatur ein dynamisches Gleichgewicht vor. Im Vergleich zu den anderen triphilen Blockcopolymeren befindet sich das Gleichgewicht für das Blockcopolymer **(PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*)₂PF** deutlich auf der Seite der Unimere und nicht auf die der Aggregate. Die Möglichkeit der Aggregation von Mizellen durch PGMA-Wasserstoffbrückenbindungen wird in der Literatur beschrieben^{184,198,228}. Eine genaue Aussage über die Form der möglichen Mizellen ist allein anhand der Daten der dynamischen Lichtstreuung nicht möglich. Hierfür bedarf es weiterer Untersuchungen wie der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

3) Durch die Erhöhung der Temperatur kommt es bei den triphilen Blockcopolymeren mit den kürzeren PPG₁₅ Blöcken **(PPG₁₅-*b*-PGMA₁₉-*b*)₂PF** und **(PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*)₂PF** zum nahezu vollständigen Verschwinden der kleineren hydrodynamischen Radien (siehe Abbildung 3-29 (a) und (c)). Im Falle des Blockcopolymeren **(PPG₁₅-*b*-PGMA₁₉-*b*)₂PF** sind bei $T = 50$ °C nur noch Aggregate nachweisbar, die größere hydrodynamische Radien bei $R_h \approx 140$ nm repräsentieren. Die bei tieferen Temperaturen z.T. noch hydratisierten Unimere, Mizellen oder Cluster verlieren nun zunehmend ihre Hydratationshülle und es kommt somit zur Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite der Aggregate.

4) Die Blockcopolymeren mit den längeren **PPG₄₂-Blöcken** **((PPG₄₂-*b*-PGMA₁₉-*b*)₂PF** und **(PPG₄₂-*b*-PGMA₄₈-*b*)₂PF**) sind in ihrer Struktur sehr stabil, da sie nahezu keine temperaturbedingte Änderung aufweisen (siehe Abbildung 3-29 (b) und (d)). Bei beiden

Blockcopolymeren liegt das Gleichgewicht eindeutig auf der Seite der Strukturen mit den größeren hydrodynamischen Radien.

3.3.3 Temperaturabhängige NMR-spektroskopische Untersuchungen wässriger Blockcopolymerlösungen

Das Aggregationsverhalten der Triblockcopolymeren und triphilen Pentablockcopolymeren gelöst in D₂O wurde mit Hilfe der ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektroskopie zwischen 25 °C und 50 °C in 5 °C-Schritten untersucht.

Abbildung 3-30 zeigt die Ergebnisse für die Triblockcopolymerlösungen von (Br-PGMA₁₉-*b*-)₂PF und (Br-PGMA₄₈-*b*-)₂PF in D₂O. Die Abbildung 3-32 zeigt die Ergebnisse für die triphilen Blockcopolymerlösungen von (PPG₁₅-*b*-PMGA₁₉-*b*-)₂PF, (PPG₄₂-*b*-PMGA₁₉-*b*-)₂PF, (PPG₁₅-*b*-PMGA₄₈-*b*-)₂PF und (PPG₄₂-*b*-PMGA₄₈-*b*-)₂PF in D₂O. Die Verschiebung des D₂O-Signals in Abhängigkeit zur Untersuchungstemperatur wird nach den Angaben aus der Literatur berechnet ²²⁹. Bedingt durch den H-D-Austausch zwischen den OH-Gruppen der PGMA-Blöcke und durch das verwendete Lösungsmittel D₂O können die OH-Signale nicht nachgewiesen werden ⁷.

In Abbildung 3-30 ist für die Triblockcopolymeren (Br-PGMA₁₉-*b*-)₂PF und (Br-PGMA₄₈-*b*-)₂PF sowie in Abbildung 3-32 für die triphilen Pentablockcopolymeren (PPG₁₅-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF, (PPG₄₂-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF, (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF und (PPG₄₂-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF der relative Anstieg der Signalintensität, bei steigender Temperatur, gut erkennbar. Die Abnahme der Peakbreite ist durch das Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den PGMA-Blöcken bedingt ^{184,198,228}. Es konnte in der Literatur nachgewiesen werden, dass die Wechselwirkungen der PGMA-Blöcke untereinander für die Polymernahordnung einen strukturgebenden Effekt bewirken ²³⁰. Bedingt durch die kompakte Struktur der Polymeraggregate geben die Protonen die durch den eingestrahlenen Impuls aufgenommene Energie schneller an die Umgebung ab, wodurch die Protonen schneller relaxieren, was zu breiteren NMR-Signalen führt.

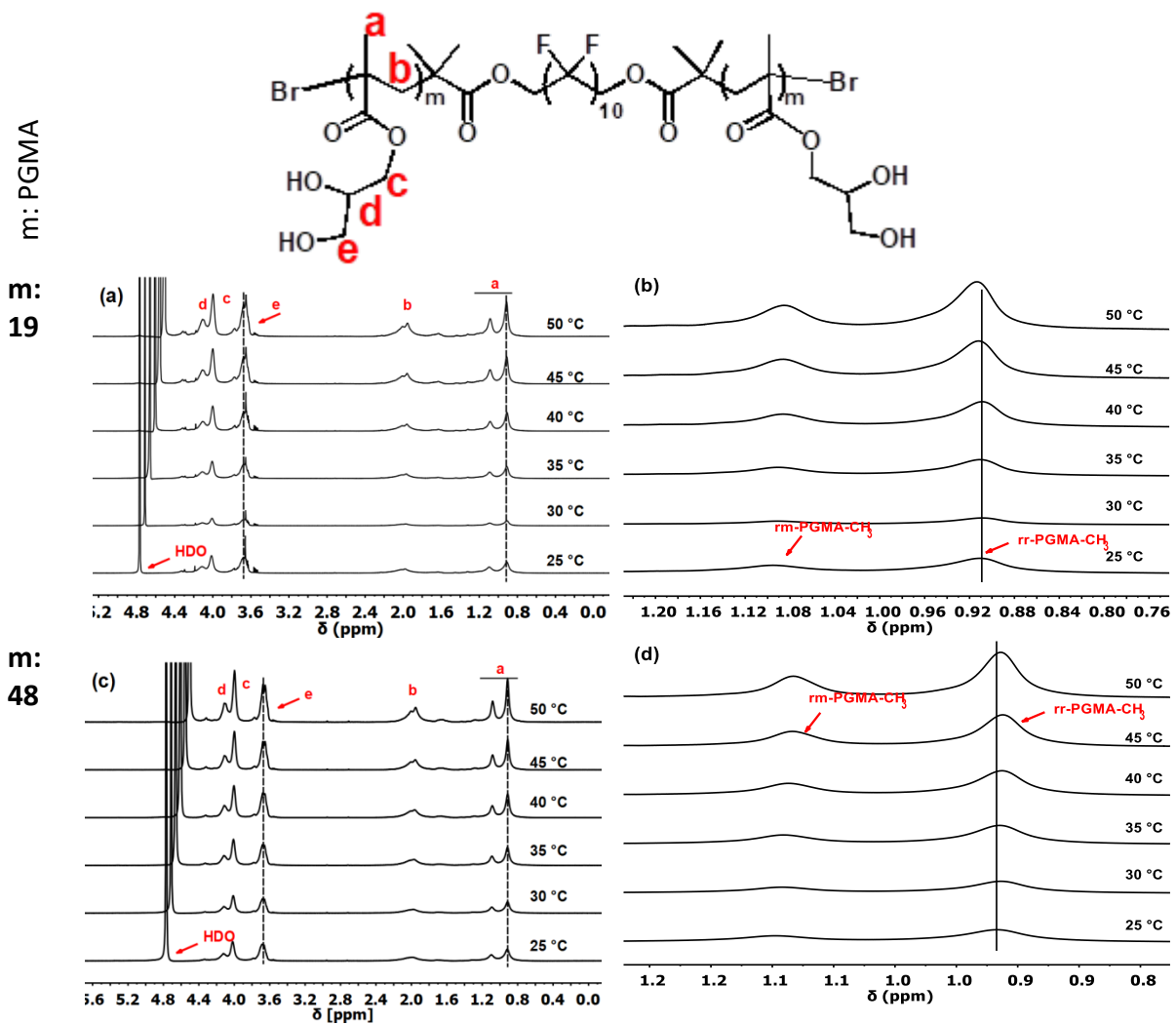


Abbildung 3-30 ^1H -NMR-spektroskopische, temperaturabhängige Untersuchung einer 2 mM Blockcopolymerlösung der Triblockcopolymeren in D_2O , sowie der Ausschnitt der syndiotaktischen *rr*- und der ataktischen *rm*-Triaden von PGMA- CH_3 zwischen 0,8 und 1,2 ppm, mit ansteigender Temperatur von 25 °C bis 50 °C in 5 °C-Schritte. (a) $(\text{Br-PGMA}_{19}\text{-b})_2\text{PF}$, (b) Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von $(\text{Br-PGMA}_{19}\text{-b})_2\text{PF}$, (c) $(\text{Br-PGMA}_{19}\text{-b})_2\text{PF}$, (d) Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums von $(\text{Br-PGMA}_{48}\text{-b})_2\text{PF}$.

Zur besseren Darstellung dieses Effektes wird die Peakbreite bei halber Peakhöhe der syndiotaktischen *rr*-*PMGA*- CH_3 Triade bei $\approx 0,96$ ppm⁶⁵ gegen die Temperatur abgetragen (siehe Abbildung 3-31 (a) die Triblockcopolymeren und (b) die triphilen Pentablockcopolymeren). Je breiter der Peak, desto kompakter ist die Struktur bzw. desto schneller haben die Protonen relaxiert.

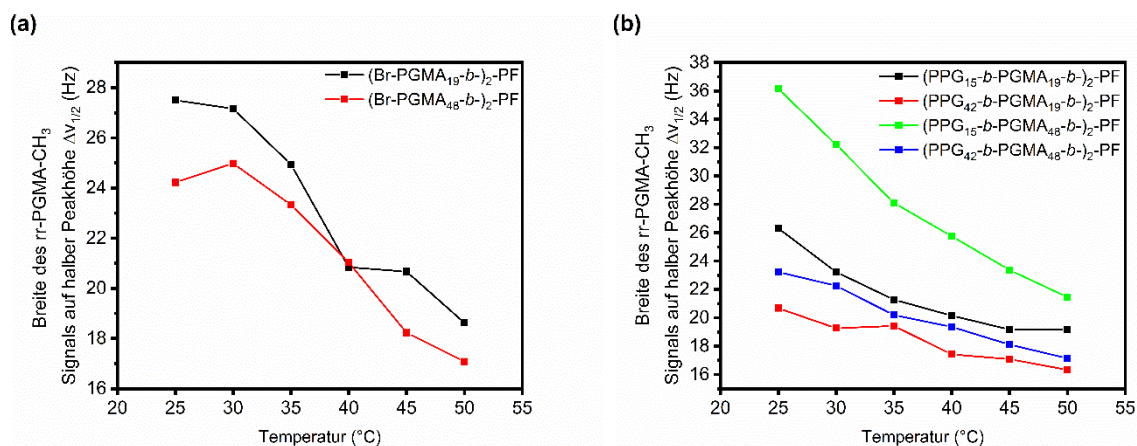


Abbildung 3-31 Temperaturabhängige ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Signalbreite der syndiotaktischen rr-PGMA-CH₃ Triaden bei halber Peakhöhe für (a) die Triblockcopolymerer und (b) die triphilen Pentablockcopolymerer von 25 °C bis 50 °C in 5 °C-Schritten.

Hierbei ist zunächst zu vermerken, dass bei allen Blockcopolymeren ein fast linearer Verlauf der Peakbreite bei halber Peakhöhe in Abhängigkeit von der Untersuchungstemperatur erfolgt. Bei beiden Triblockcopolymeren (Br-PGMA₁₉-b)₂PF und (Br-PGMA₄₈-b)₂PF ist über den Untersuchungstemperaturbereich eine Abnahme der Peakbreite zu beobachten. Die Werte für die Peakbreite des rr-PGMA-CH₃ Signals liegen für das Blockcopolymer (Br-PGMA₄₈-b)₂PF leicht unter denen des Blockcopolymer (Br-PGMA₁₉-b)₂PF.

Bei den triphilen Pentablockcopolymeren zeigt das Blockcopolymer (PPG₁₅-b-PGMA₄₈-b)₂PF über den gesamten Untersuchungstemperaturbereich die größte Peakbreite. Diese lag zudem deutlich über denen der Triblockcopolymerer (siehe Abbildung 3-31). Die Peakbreiten der anderen triphilen Pentablockcopolymerer (PPG₁₅-b-PGMA₁₉-b)₂PF, (PPG₄₂-b-PGMA₁₉-b)₂PF und (PPG₄₂-b-PGMA₄₈-b)₂PF lagen in dem Größenbereich der Triblockcopolymerer (Br-PGMA₁₉-b)₂PF und (Br-PGMA₄₈-b)₂PF). Der Einfluss der Temperatur auf die Signalbreite und Signal-Aufspaltung ist auch gut an der PGMA-CH₂-Gruppe des Methacrylatrückrates zu verfolgen. Diese PGMA-Methylengruppe wird mit zunehmender Temperatur schmaler und spaltet sich mehr auf (siehe Abbildung 3-30 und Abbildung 3-32, jeweils Signal *b*), was auf die bessere Beweglichkeit der Methylprotonen zurückzuführen ist. Einen weiteren Einfluss auf die Signalbreite hat neben den Wechselwirkungen der PGMA-Blöcke untereinander die Wechselwirkung der PGMA-Blöcke mit dem Lösungsmittel Wasser. Diese Wechselwirkung steigt mit zunehmender Temperatur, was durch die Abschwächung der PGMA-Wechselwirkungen untereinander bedingt ist. Weitere Wechselwirkungen, wie die der N-Brücken, werden auch abnehmen, sind aber im Hinblick auf die deutlich häufiger vorkom-

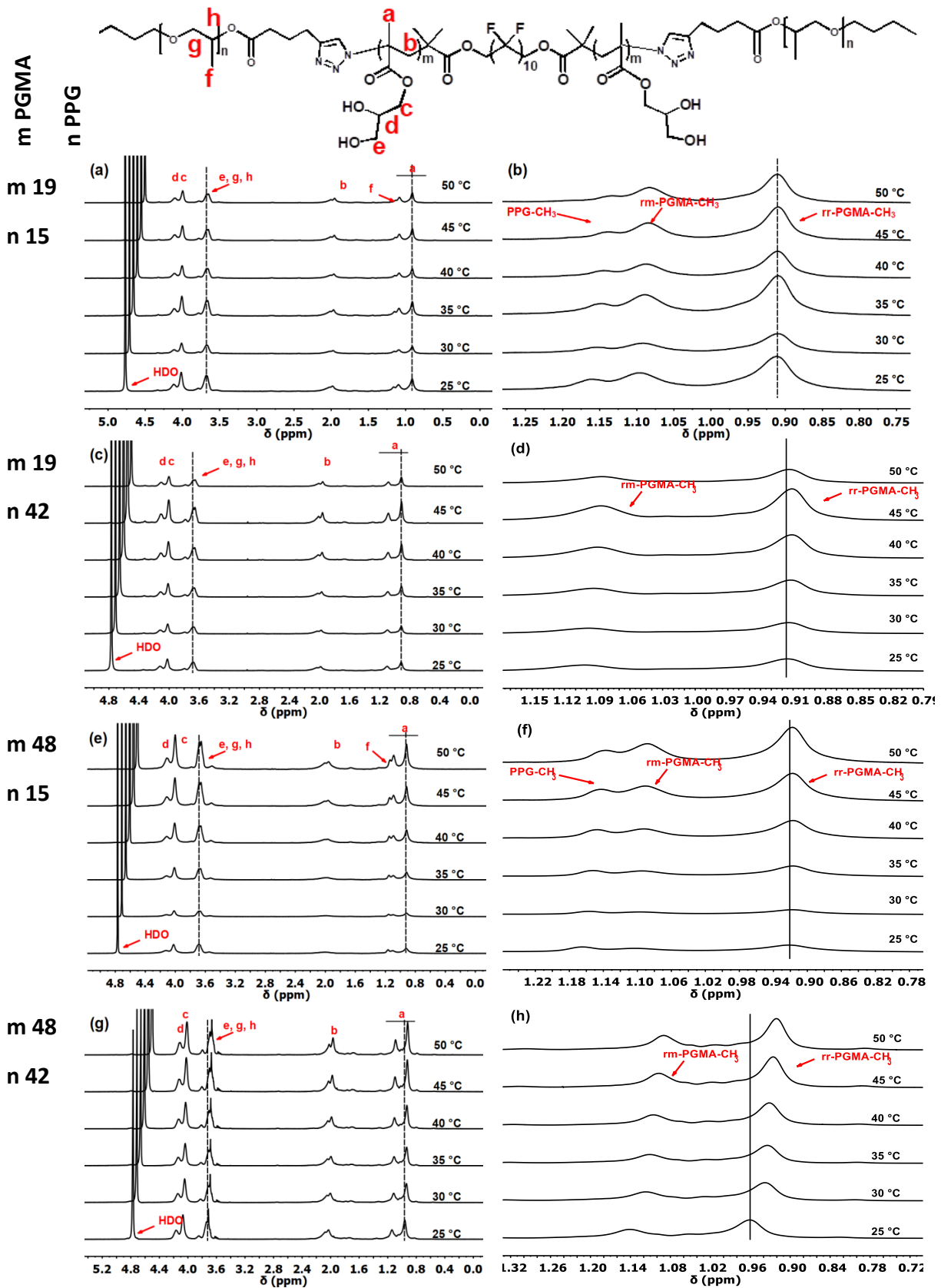


Abbildung 3-32 ¹H-NMR-spektroskopische, temperaturabhängige Untersuchung einer 2 mM Blockcopolymerlösung triphiler Blockcopolymerer in D₂O (a, c, e und g), sowie der Ausschnitt der syndiotaktischen rr- und der ataktischen rm-PGMA-CH₃-Triaden zwischen 0,8 und 1,2 ppm (b, d, f und h), mit ansteigender Temperatur von 25 °C bis 50 °C in 5 °C-Schritten. (a und b) (PPG₁₅-b-PGMA₁₉-b-)₂PF, (c und d) (PPG₄₂-b-PGMA₁₉-b-)₂PF, (e und f) (PPG₁₉-b-PGMA₄₈-b-)₂PF, (g und h) (PPG₄₂-b-PGMA₄₈-b-)₂PF.

menden PGMA-Wechselwirkungen vernachlässigbar. Die Herabsetzung der Wechselwirkungen (PGMA, N-Brücken) führt zur besseren Löslichkeit und Mobilität des Blockcopolymers in D₂O⁷. Letzteres ermöglicht ebenfalls das Aufspalten der CH₂-Protonen der CH₂-OH-Gruppe des PGMA-Blocks bei höheren Untersuchungstemperaturen⁷ was für die Triblockcopolymeren (siehe Abbildung 3-30 und Abbildung 3-32, jeweils Signal e) gut erkennbar ist. Der Ausschnitt der syndiotaktischen rr- und ataktischen rm-PGMA-CH₃-Triaden bei 0,92-1,10 ppm ist für die Triblockcopolymeren in der Abbildung 3-30 mit steigender Temperatur dargestellt. In der Abbildung 3-32 ist für die triphilen Pentablockcopolymeren zusätzlich zu den rr- und rm-PGMA-CH₃-Triaden auch das PPG-CH₃-Signale bei 1,15-1,20 ppm, ebenfalls bei steigender Temperatur, abgebildet^{49,65,231}. In vorhergehenden Studien war der PPG-Block in der Mitte des Blockcopolymers lokalisiert und das PPG-CH₃-Signal lag bei diesen Untersuchungen bei einer geringeren chemischen Verschiebung, als das PPG-CH₃-Signal bei den in dieser Arbeit verwendeten triphilen Blockcopolymeren, wo die PPG-Blöcke an den Enden des Blockcopolymers lokalisiert sind^{49,65}. Wie aus der Abbildung 3-30 für die Triblockcopolymeren sowie in Abbildung 3-32 für die triphilen Pentablockcopolymeren ersichtlich wird, kommt es durch die Temperaturerhöhung zur Verschiebung der Signale in Richtung kleinerer chemischer Verschiebungen. Dies weist auf eine Änderung hin zu einer leicht unpolaren Umgebung und damit auf eine schwächeren Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel D₂O hin²³².

In dem Lösungsmittel DMSO-*d*₆ liegt das Signal der PPG-CH₃-Protonen bei 1,07 ppm und in D₂O bei 1,15 ppm. Damit liegen die PPG-CH₃-Protonen in D₂O bei einer höheren chemischen Verschiebung und zeigen im Kontrast zu DMSO-*d*₆ keine Aufspaltung (siehe Abbildung 3-33).

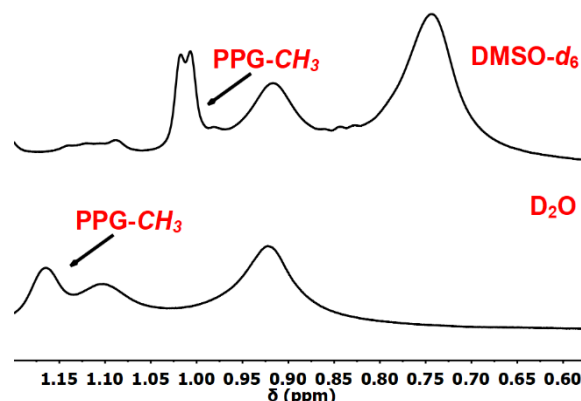


Abbildung 3-33 ¹H-NMR-Spektrum: Vergleich der PPG-CH₃-Signale im Lösungsmittel DMSO-*d*₆ (oben, T = 27 °C) und D₂O (unten, T = 25 °C) des triphilen Pentablockcopolymers (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF..

Diese Aufspaltung ist bedingt durch die J-Kopplung der CH₃-Protonen mit den Protonen der CH₂-Gruppe²³³. Ihr Fehlen bei der Verwendung des Lösungsmittels D₂O deutet auf eine eingeschränkte Mobilität der PPG-CH₃-Gruppe im Lösungsmittel D₂O gegenüber dem Lösungsmittel DMSO-*d*₆^{233,234} hin. Diese Einschränkung wird durch das Vorliegen des PPG-Blocks in der kollabierten Form verursacht, was durch das LCST-Verhalten in Wasser und das Überschreiten der Trübungstemperatur T_{cp} hervorgerufen wird (siehe Kapitel 3.3.1). Bei allen Blockcopolymeren mit PPG₄₂-Einheiten können in D₂O keine PPG-Signale im ¹H-NMR-Spektrum detektiert werden. Dies ist auf das starke Aggregationsverhalten und der damit verbundenen schnellen Relaxation der PPG-Protonen zurückzuführen. Im Falle des triphilen Pentablockcopolymeren (PPG₁₅-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF nimmt die Breite des Signals der PPG-CH₃-Protonen mit steigender Untersuchungstemperatur zu und zeigt damit ein gegenläufiges Verhalten zu den PGMA-Protonen (siehe Abbildung 3-32 (a)). Hingegen bleiben bei dem triphilen Blockcopolymer (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF mit steigender Untersuchungstemperatur noch PPG-CH₃-Signale vorhanden. Beide Verhaltensarten stimmen mit den DLS-Ergebnissen insofern überein, dass sie eine verstärkte Aggregation der Blockcopolymeren bei höheren Temperaturen nahelegen.

Die Untersuchung der ¹⁹F-Signale der in D₂O gelösten Blockcopolymeren soll helfen, ihr Verhalten in wässriger Umgebung besser zu verstehen²³⁵⁻²³⁷. Die ¹⁹F-NMR-Spektren der Triblockcopolymeren (Br-PGMA₁₉-*b*-)₂PF und (Br-PGMA₁₉-*b*-)₂PF sind in Abbildung 3-34 (a) und (b) aufgeführt. Für die beiden triphilen Pentablockcopolymeren mit PPG₁₅-Blöcken (PPG₁₅-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF und (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF können, im Gegensatz zu den triphilen Pentablockcopolymeren mit PPG₄₂-Blöcken (PPG₄₂-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF und (PPG₄₂-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF, Fluorsignale detektiert werden (siehe Abbildung 3-34 (c)-(f)). Im Vergleich zu den ¹⁹F-Signalen der beiden triphilen Pentablockcopolymeren (PPG₁₅-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF und (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF in DMSO-*d*₆ (siehe Anhang: Abbildung 6-12) sind die Signale in D₂O deutlich breiter und hin zu einem höheren Magnetfeld (≈ 1 ppm) verschoben. So ist z. B. für das Blockcopolymer (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF das Signal der CF₂-CH₂-Gruppe von $-118,5$ ppm in DMSO-*d*₆ auf $-119,6$ ppm in D₂O verschoben, was für eine stärkere Abschirmung der CF₂-Kerne in D₂O gegenüber DMSO-*d*₆ spricht. Das schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis der ¹⁹F-NMR-Spektren in D₂O im Vergleich zu den ¹⁹F-NMR-Spektren in DMSO-*d*₆ wird durch die geringe Konzentration von möglichen mobilen CF₂-Kernen in D₂O, die zur Signalintensität bei-

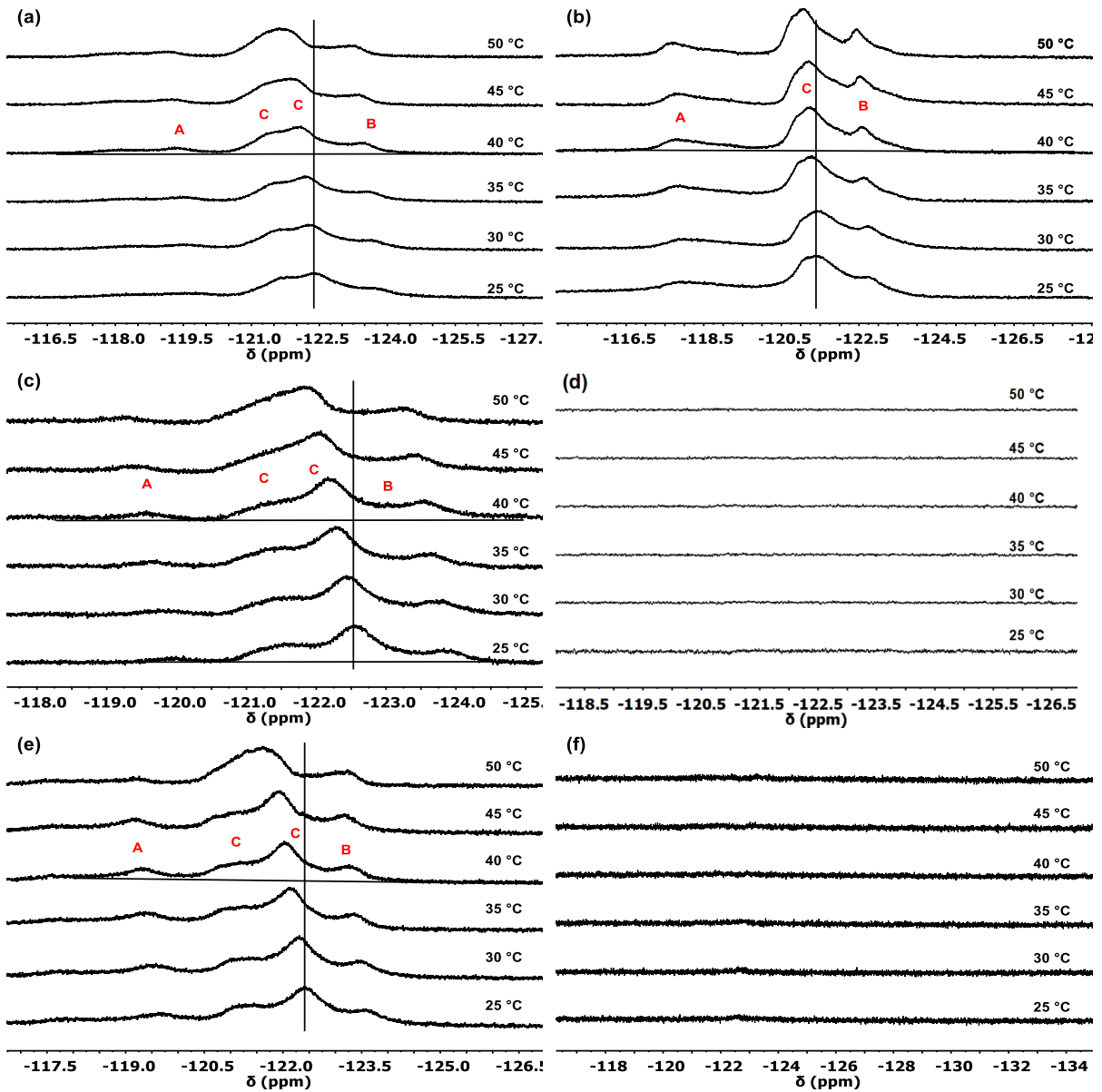
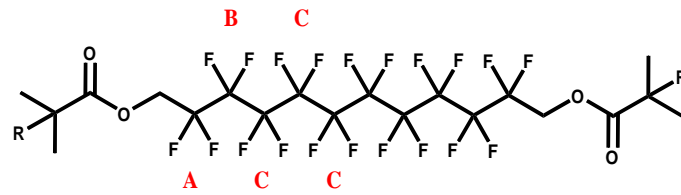


Abbildung 3-34 ^{19}F -NMR-spektroskopische, temperaturabhängige Untersuchung einer 2 mM Blockcopolymerlösung von Triblockcopolymeren (a-b) bzw. triphilen (c-f) Pentablockcopolymeren in D_2O mit ansteigender Temperatur von 25 °C bis 50 °C in 5 °C-Schritten. (a) (Br-PGMA₁₉-*b*-)₂PF, (b) (Br-PGMA₄₈-*b*-)₂PF, (c) (PPG₁₅-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF, (d) (PPG₄₂-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF, (e) (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF und (f) (PPG₄₂-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF.

tragen, bedingt ^{7,238}. Durch den Anstieg der Untersuchungstemperatur kommt es zur Verschiebung der Fluorsignale hin zu einer größeren chemischen Verschiebung um $\approx 0,4$ ppm und ebenfalls zur Verbreiterung der ^{19}F -NMR-spektroskopischen Signale. Beide Prozesse

gehen Hand in Hand. Die Verringerung der PGMA-Wechselwirkungen (inter- und intramolekular) mit steigender Temperatur und die daraus resultierende höhere Flexibilität der PGMA-Blöcke kann einer der Gründe für die Verschiebung der Signale sein ⁶⁵. Außerdem kann die aus der gesteigerten Flexibilität der PGMA-Ketten resultierende schlechtere Abschirmung der Fluorketten gegenüber D₂O ein weiterer Grund sein ^{65,235,239}. Dadurch wird der hydrophobe Kern der Mizelle kompakter, die Mobilität des Fluorblocks wird eingeschränkt und es kommt zur Verbreiterung des Signals.

Für die beiden triphilen Pentablockcopolymere mit den längeren PPG₄₂-Einheiten (PPG₄₂-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF und (PPG₄₂-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF können bei keiner Temperatur Fluorsignale detektiert werden (siehe Abbildung 3-34 (d) und (f)). Es muss davon ausgegangen werden, dass diese Pentablockcopolymere in sehr stabilen Aggregaten mit sehr kompakten Strukturen und immobilem fluoriertem Block vorliegen.

3.3.4 Nachweis von Aggregaten mit Hilfe von TEM Untersuchungen

Zur bildlichen Darstellung des Verhaltens der triphilen Blockcopolymere in wässriger Umgebung wurden transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen angefertigt. Die dargestellten Strukturen für das triphile Blockcopolymer (PPG₁₅-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF sind in der Abbildung 3-35 zu sehen.

Dunkle und graue Bereiche in den Aggregaten sind Gebiete mit einer hohen Elektronendichte, welche eine geringe Transmission des Elektronenstrahls durch die Struktur hindurch bewirkt. Diese hohe Elektronendichte kann einerseits durch das elektronenreiche Fluor, und andererseits durch sehr kompakte Aggregatstrukturen zustande kommen. Es ist bekannt, dass die Wechselwirkung von PGMA-Blöcken untereinander eine Nahordnung der PGMA-Blöcke hervorrufen kann ^{230,240}. Aufgrund der Größe der Aggregate von mehr als 100 nm im Durchmesser muss davon ausgegangen werden, dass auch in den grauen, weniger kompakten Bereichen fluorierte Blöcke vorhanden sind. Die ermittelten Durchmesser der Aggregate korrelieren mit den hydrodynamischen Radien der Aggregate in der dynamischen Lichtstreuung (siehe Kapitel 3.3.2).

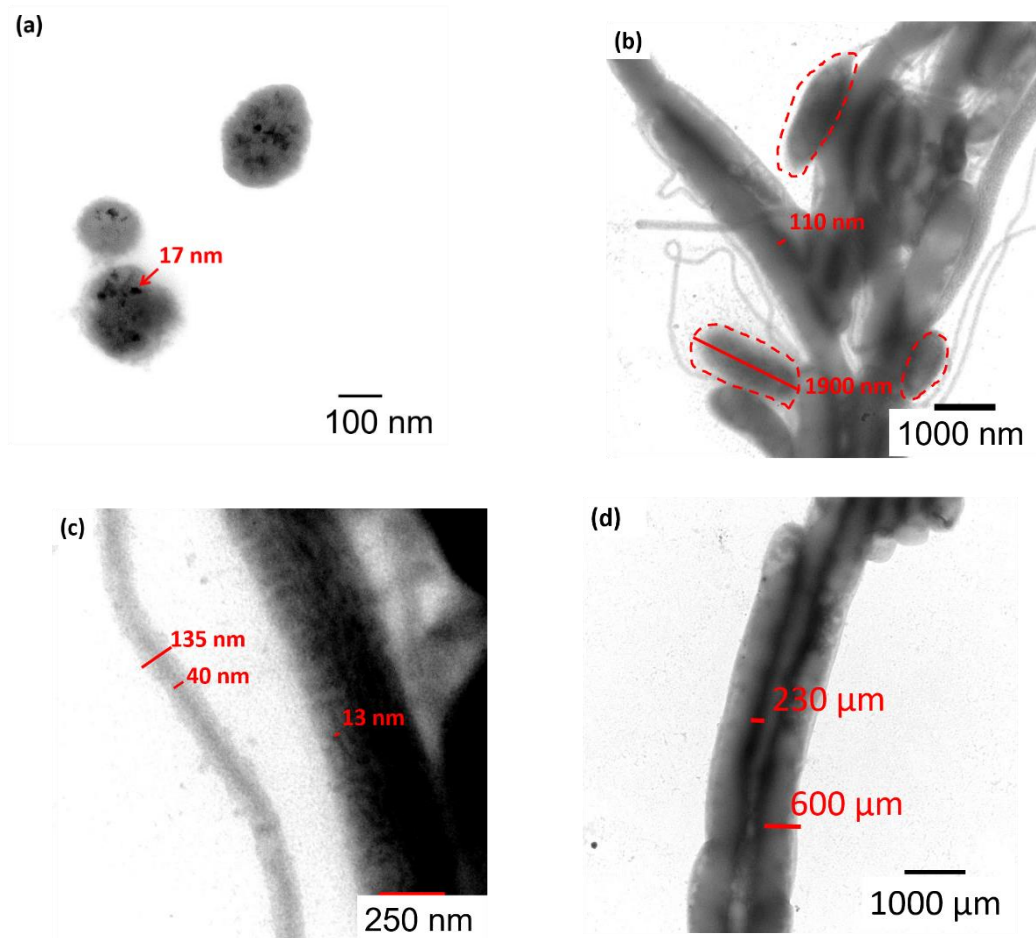


Abbildung 3-35 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen des triphilen Blockcopolymer (PPG₁₅-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF: (a) hergestellt über das Abziehen der überschüssigen 20 μM Blockcopolymerlösung (Konzentration der Polymerlösung oberhalb der CAC). und (b, c, d) hergestellt durch das langsame Eintrocknen einer 1 μM wässrigen Blockcopolymerlösung (Konzentration der Polymerlösung unterhalb der CAC).

Das Blockcopolymer (PPG₁₅-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF weist in der DLS eine deutlich geringere Tendenz zur Bildung kleinerer Strukturen auf (siehe Abbildung 3-29 (c)). Dies stimmt mit den im TEM beobachteten vereinzelt Aggregaten überein. Die erhaltenen Strukturen im TEM, entstanden durch das Abziehen überschüssiger Blockcopolymerlösung mit einem Filterpapierstreifen, zeigen separierte, im Durchmesser ca. 260 nm große, runde Strukturen (siehe Abbildung 3-35 (a)). Diese zeigen kompakte schwarze, von grauen Bereichen umgebende Domänen auf. Der Durchmesser der dunklen, kompakten Strukturen beträgt ≈ 17 nm. Es wird davon ausgegangen, dass es sich bei diesen Domänen um kompakte, fluoreiche, aber nicht kristalline Bereiche handelt. In Abbildung 3-36 ist eine schematische Abbildung das Polymeraggregat dargestellt.

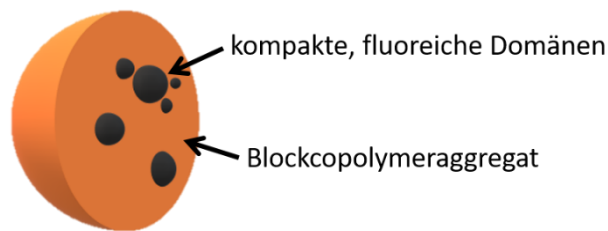


Abbildung 3-36 Schematische Darstellung eines Blockcopolymeraggregates mit fluorreichen Domänen.

In einem weiteren Versuch wurde eine 1 μM wässrige Polymerlösung des Blockcopolymer (PPG₁₅-b-PGMA₁₉-b-)₂PF unterhalb des CAC hergestellt, ein definiertes Volumen auf das Kupfernnetz gegeben und bei Raumtemperatur eingetrocknet. Die dadurch erhaltenen Strukturen sind in Abbildung 3-35 (b), (c) dargestellt. Im Gegensatz zu den Strukturen, die nach dem Abziehen überschüssiger Blockcopolymerlösung mit einem Filterpapier nachgewiesen wurden und die sich rund und separiert darstellen (siehe Abbildung 3-35 (a)), kommt es bei dieser Art der Probenpräparation zur Ausbildung von langgezogenen, ovalen Gefügen. Diese sind über die gesamte Länge in der Mitte von deutlich dichter Struktur (dunkler, $\approx 110 \text{ nm}$ siehe Abbildung 3-35 (b) bzw. $\approx 230 \mu\text{m}$ (d)) und zur Umgebung klar abgegrenzt. Die Länge eines solchen ovalen Gebildes betrug fast 2 μm (siehe Abbildung 3-35 (b)).

Zudem beginnen und enden deutlich dünnere Strukturen an diesen Objekten. Diese dünneren Architekturen (siehe Abbildung 3-35 (c)) sind ca. 135 nm breit und haben ebenfalls, wie die größeren Objekte, in der Mitte ihrer Struktur einen kompakten Bereich (40 nm). Zudem sind in den größeren Objekten ca. 13 nm breite, kompakte Anordnungen erkennbar. Die Länge des Pentablockcopolymer (PPG₁₅-b-PGMA₁₉-b-)₂PF betrug $\approx 23 \text{ nm}$. Es ist möglich, dass die Polymerblöcke in den kompakteren Bereichen eine (leicht) geordnete Struktur aufweisen. Dies kann durch den langsamen Trocknungsprozess der Lösung unterhalb des CAC ermöglicht sein. Zudem ist bekannt, dass fluorierte Blöcke in einem Polymer geordnete Strukturen/ Bereiche induzieren können ^{49,54,55,241}. Der damit verbundene Effekt wird „Superstrong Segregation“ genannt. Hierbei kommt es zur Streckung der fluorierten Blöcke ^{49,54,55,241}. Die kompakten Areale im Zentrum der Strukturen sind umgeben von einem deutlich weniger kompakten und lockeren Bereich, der die hydrophoben Bereiche zur ehemaligen, wässrigen Umgebung abschirmt.

3.3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Verhalten der Triblockcopolymeren und triphilen Pentablockcopolymeren in Wasser untersucht und beschrieben. Zunächst konnte das temperaturabhängige Verhalten (LCST) der Poly(propylenglycol)monobuthylether-Blöcke mit einer Hydroxylendgruppe $\text{BO-PPG}_n\text{-OH}$ bzw. einer Alkinendgruppe $\text{BO-PPG}_n\text{-CH}$ in einer wässrigen Polymerlösung nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 3.3.1). Hierbei zeigte sich durch die Veresterung mit der freien OH-Gruppe von BO-PPG-OH eine Veränderung des Trübungspunktes T_{cp} hin zu niedrigeren Temperaturen. Diese Änderung war abhängig von der Anzahl der Monomereinheiten der PPG-Blöcke. Der Einfluss auf den Trübungspunkt war abhängig von der Polymerkettenlänge. So zeigte sich bei den PPG-Blöcken mit 42 Monomereinheiten nach der Veresterung der endständigen OH-Gruppe mit der Hex-5-insäure eine Erniedrigung von T_{cp} um $\approx 5^\circ\text{C}$. Von deutlich stärkerem Ausmaß ist die Erniedrigung des T_{cp} nach der Veresterung bei den PPG-Blöcken mit 15 Monomereinheiten mit $\approx 16^\circ\text{C}$ zu beobachten.

Mit der Methode der dynamischen Lichtstreuung wurden sowohl für die Triblockcopolymeren als auch für die triphilen Pentablockcopolymeren verschiedene Strukturen mit unterschiedlichen hydrodynamischen Radien (R_h) detektiert (siehe Abschnitt 3.3.2). Die kleineren hydrodynamischen Radien von $\approx 1\text{ nm}$ stehen für einzelne Blockcopolymerketten und R_h von $\approx 10\text{ nm}$ repräsentieren Cluster und Mizellen der Blockcopolymeren. Als Hauptfraktion konnten in der Lichtstreuung große hydrodynamische Radien (80 bis 10000 nm) detektiert und Polymeraggregaten zugeordnet werden.

In transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Untersuchungen der Blockcopolymeren war es möglich, runde Aggregate nach einer kurzen Inkubationszeit der wässrigen Blockcopolymerlösung und dem Abziehen der überschüssigen Lösung in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der DLS nachzuweisen (siehe Abschnitt 3.3.4). Diese Aggregate wiesen innerhalb ihrer Strukturen separierte schwarze Bereiche auf, die auf sehr kompakte, womöglich fluorphasenseparierte Gebiete hinwiesen. Erfolgte hingegen das langsame Eintrocknen einer deutlich niedriger konzentrierten Blockcopolymerlösung entstanden große, sowie zum Teil längliche, faserförmige Aggregate mit fluorierten Domänen. Auch hier konnten dichte Bereiche festgestellt werden. Diese befanden sich, über die gesamte Länge, in der Mitte der größeren Strukturen und stellten damit sehr kompakte Bereiche dar.

In einer weiteren Untersuchung wurden Kernresonanzspektren (^1H und ^{19}F) der Blockcopolymerlösungen in D_2O temperaturabhängig aufgenommen. Hierbei zeigte sich, dass durch die Erhöhung der Untersuchungstemperatur die Wechselwirkung zwischen den PGMA-Ketten sank, was durch die Verschmälerung der Signale im ^1H -NMR ersichtlich wurde ^{184,198,228}. Zudem war erkennbar, dass durch die Temperaturerhöhung ebenfalls die Wechselwirkung der Blockcopolymeren mit dem Lösungsmittel D_2O abnahm, was sich an der Verschiebung der Signale hin zu einer kleineren chemischen Verschiebung zeigte ²³². Für die ^{19}F -NMR-Untersuchungen in D_2O konnten im Gegensatz zu den Messungen in $\text{DMSO-}d_6$ nur sehr schwache Signalintensitäten der CF_2 -Kerne detektiert werden. Dies zeigte, dass ein Großteil der fluorierten Blöcke kompakt und wenig mobil vorlagen ^{7,238}. Durch die Temperaturerhöhung kam es bei diesen CF_2 -Kernen zu Änderungen, die zu einer höheren chemischen Verschiebung, sowie zur Verbreiterung der ^{19}F -NMR-Signale führten. Dies lässt auf eine schlechtere Abschirmung der Fluorblöcke durch die anderen PGMA-Blöcke und die daraus folgende verstärkte kompaktere Struktur der fluorierten Bereiche schließen ^{65,235,239}.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden triphile Pentablockcopolymere, bestehend aus einem perfluorierten Segment (PF), zwei hydrophile Blöcke, gebildet durch das Poly(glycerolmonomethacrylat) (PGMA) und zwei hydrophobe Blöcke bestehend aus Poly(propylenglycol) (PPG), mit der allgemeinen Struktur $PPG_n-b-PGMA_m-b-PF-b-PGMA_m-b-PPG_n$, abgekürzt $(PPG_n-b-PGMA_m-b)_2PF$ wobei n für die Anzahl der PPG und m für die Anzahl der PGMA Wiederholungseinheiten steht, hergestellt (siehe Kapitel 3.1). An einen bifunktionellen Initiator mit perfluoriertem Segmenten wurde über eine kinetisch kontrollierte Atom-Transfer-Radikalpolymerisation (ATRP) ein Poly(solketalmethacrylat)-Block (PSMA) mit definierter Anzahl an Wiederholungseinheiten ($m = 19$ oder 48 Monomereinheiten) polymerisiert. In vielfältigen kinetischen Untersuchungen stellte sich das ATRP-System mit einem Gemisch aus Monomer zu Initiator zu Kupfer(I)-Bromid zu 2,2'-Bipyridin mit den molaren Verhältnissen von $240 : 1 : 2 : 4$, bei einer Polymerisationstemperatur von 40 °C und einem Volumenverhältnis des Lösungsmittels Acetonitril zu dem geschützten Monomer Solketalmethacrylat (SMA) von $1 : 1$ als das Beste dar. Die erhaltenen Polydispersitäten waren sehr gering und betrugen $1,16$ für das Triblockcopolymer $(Br-PSMA_{19}-b)_2PF$ bzw. $1,10$ für das Triblockcopolymer $(Br-PSMA_{48}-b)_2PF$. Anschließend konnte über den Austausch der Bromatome in der Endgruppe des Polymers gegen Azid der PPG-Block ($n = 15$ oder 42 Monomereinheiten) an das Triblockcopolymer angebracht werden. Dies geschah unter Zuhilfenahme der Kupfer(I) katalysierte Azid-Alkin Cycloaddition (CuAAC). Hierbei zeigte sich, dass die Verwendung des Liganden Triethylamin im Überschuss, welcher auch gleichzeitig die Base im System darstellt, die Reaktion signifikant beeinflusste. Im letzten Reaktionsschritt wurden die Acetalschutzgruppen des PSMA-Blockes unter leicht sauren Bedingungen entfernt und die PGMA-Blöcke des triphile Pentablockcopolymeres erhalten. Die Polydispersitäten der triphilen Pentablockcopolymere lagen zwischen $1,10$ und $1,20$.

In den folgenden Untersuchungen wurde das Verhalten der Blockcopolymere an der Wasser-Luft-Grenzfläche (siehe Kapitel 3.2) und im Wasser (siehe Kapitel 3.3) bestimmt.

In den Experimenten an der Wasser-Luft-Grenzfläche konnte durch die konzentrationsabhängige Messung der Oberflächenspannung (γ) kritische

Aggregationskonzentrationen (CAC) für die Blockcopolymere detektiert werden. Hierbei zeigte sich, dass im Vergleich die triphilen Pentablockcopolymere mit PPG₁₅-Blöcken (PPG₁₅-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF und (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF kleinere CAC und Oberflächenspannungswerte als die triphilen Pentablockcopolymere mit längeren PPG₄₂-Blöcken (PPG₄₂-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF und (PPG₄₂-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF aufwiesen. Zudem ist bei den Messungen ersichtlich gewesen, dass die Oberflächenspannung auch nach dem Erreichen der CAC weiter abfiel, was auf ein System hinwies, was noch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht vorlag. Aufnahmen des Oberflächendruckes (π) nach der Injektion wässriger Blockcopolymerlösungen in die Subphase über einen elfstündigen Untersuchungszeitraum zeigten, dass bereits nach wenigen Minuten fast die gesamte Änderung des Oberflächendruckes erreicht und ein Plato über den weiteren Untersuchungszeitraum vorlag. Die triphilen Pentablockcopolymere mit PPG₁₅-Blöcken (PPG₁₅-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF und (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF zeigten eine deutlich stärkere Änderung des Oberflächendruckes als die Triblockcopolymere (Br-PGMA₁₉-*b*-)₂PF und (Br-PGMA₄₈-*b*-)₂PF. So war nach einer Untersuchungszeit von 10 h und bei einer Konzentration von 1 μ M für das Triblockcopolymer (Br-PGMA₄₈-*b*-)₂PF ein Oberflächendruck von \approx 6 mN/m und für das triphile Pentablockcopolymer (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF ein Oberflächendruck von \approx 18 mN/m detektierbar. Um ein genaueres Bild von den Vorgängen an der Grenzfläche Wasser-Luft zu erhalten, wurde zudem IRRAS Aufnahmen während der Bewegung des triphilen Pentablockcopolymers (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF an die Wasser-Luft-Grenzfläche erstellt. Durch die Auswertung des Reflexions-Absorptions- (RA) Wertes für die $\nu(OH)$ -Bande konnte die Bildung des Polymerfilms an der Wasser-Luft-Grenzfläche parallel zur Adsorptionsisotherme verfolgt. In weiteren Untersuchungsreihen wurden Blockcopolymere aus einer Chloroform/Methanol-Lösungen auf der Wasseroberfläche gespreitet und die Stabilität, als auch das Verhalten des Polymerfilms während des Kompressionsvorganges untersucht. Für die Stabilitätsanalyse des Oberflächenfilmes wurde der Oberflächendruck über einen Zeitraum von 11 h aufgenommen. Hieraus wurde ersichtlich, dass sich nach dem Verdampfen des Lösungsmittels der Polymerfilm auf der Wasseroberfläche orientierte und es zu keinem weiteren starken Abfall der Oberflächenspannung kam. Somit konnte für alle untersuchten Triblockcopolymere und triphilen Pentablockcopolymere die Bildung eines stabilen Oberflächenfilms nachgewiesen werden. In den nachfolgenden Experimenten wurden diese Oberflächenfilme komprimiert und währenddessen der Oberflächendruck aufgenommen. Zudem wurden in weiteren Versuchen IRRASpektren von der Wasser-Luft-

Grenzfläche während des Kompressionsvorganges des triphilen Pentablockcopolymer (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF aufgezeichnet. Während des Kompressionsvorganges war zu beobachten, dass die PGMA-Blöcke sich an der Wasseroberfläche verstärkt in die Subphase abtauchten. Für die triphilen Pentablockcopolymer mit PPG₄₂-Blöcken (PPG₄₂-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF und (PPG₄₂-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF wurde angenommen, dass sie in der Polymerstammlösung sehr stabile Aggregate bildeten. Diese stabilen Aggregate lösten sich nur im sehr geringen Maße auf und verblieben in der Subphase.

Im Wasser konnte mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) Polymeraggregate mit einem hydrodynamischen Radius (R_h) von 80-800 nm und vereinzelt kleinere Strukturen von $R_h \approx 1$ nm was auf Unimere bzw. $R_h \approx 10$ nm was auf Cluster oder Mizellen hinwies, gefunden werden. Die Bestätigung der Aggregate war durch transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen von Blockcopolymerlösungen möglich. So waren nach dem Abziehen überschüssiger Pentablockcopolymerlösung vom Probenträger ovale Aggregate mit vereinzelt schwarzen Strukturen, was auf kompakte Bereiche, die womöglich fluorreich waren, nachweisbar. Der Einfluss der Polymerkonzentration auf die Strukturbildung der triphilen Pentablockcopolymer beim Eintrocknen dieser Lösungen konnte ebenfalls mittels TEM nachgewiesen werden. Während des Eintrocknens entstanden große ovale und längliche, fadenartige Strukturen. In beiden Strukturen waren in der Mitte kompakte, dunkle Bereiche erkennbar gewesen. Dass die Wechselwirkungen zwischen den PGMA-Blöcken untereinander als auch zwischen dem Blockcopolymer und dem wässrigen Lösungsmittel mit zunehmender Temperatur abnehmen, und dabei die fluorierten Bereiche kompakter werden, war durch die Auswertung von temperaturabhängigen ¹H- und ¹⁹F-NMR Untersuchungen in D₂O ersichtlich. Die Synthese der triphilen Pentablockcopolymer mit kleiner Polydispersität und die durchgeführten Untersuchungen können die Grundlage für weitergehende Experimente, wie der Wechselwirkung der Blockcopolymer mit Lipidmonoschichten sein. Dabei können Vergleiche mit schon untersuchten triphilen Blockcopolymeren, wo sich der fluorierte Block am Ende der Polymersequenz befand ³⁰, gezogen werden und der Einfluss des fluorierten Blocks auf die Wechselwirkung des Blockcopolymer mit der Lipidmonoschicht weitergehend geprüft werden.

5 Literaturverzeichnis

- (1) Matsumoto, K. Association Behavior of Fluorine-Containing and Non-Fluorine-Containing Methacrylate-Based Amphiphilic Diblock Copolymer in Aqueous Media. *Langmuir* **2004**, *20* (17), 7270–7282. DOI 10.1021/la049371+.
- (2) Pospiech, D.; Häußler, L.; Eckstein, K.; Komber, H.; Voigt, D.; Jehnichen, D.; Friedel, P.; Gottwald, A.; Kollig, W.; Kricheldorf, H. R. Synthesis and Phase Separation Behaviour of High Performance Multiblock Copolymers. *High Perform. Polym.* **2001**, *13* (2), S275–S292. DOI 10.1088/0954-0083/13/2/324.
- (3) Kaku, M.; Grimminger, L. C.; Sogah, D. Y.; Haynie, S. I. New fluorinated oxazoline block copolymer lowers the adhesion of platelets on polyurethane surfaces. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1994**, *32* (11), 2187–2192. DOI 10.1002/pola.1994.080321122.
- (4) Hansen, N. M. L.; Jankova, K.; Hvilsted, S. Fluoropolymer materials and architectures prepared by controlled radical polymerizations. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43* (2), 255–293. DOI 10.1016/j.eurpolymj.2006.11.016.
- (5) Koda, Y.; Terashima, T.; Sawamoto, M.; Maynard, H. D. Amphiphilic/fluorous random copolymers as a new class of non-cytotoxic polymeric materials for protein conjugation. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (2), 240–247. DOI 10.1039/C4PY01346H.
- (6) Guerre, M.; Schmidt, J.; Talmon, Y.; Améduri, B.; Ladmiral, V. An amphiphilic poly(vinylidene fluoride)-b-poly(vinyl alcohol) block copolymer: synthesis and self-assembly in water. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (7), 1125–1128. DOI 10.1039/C6PY02137A.
- (7) Li, Z.; Amado, E.; Kressler, J. Self-assembly behavior of fluorocarbon-end-capped poly(glycerol methacrylate) in aqueous solution. *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291* (4), 867–877. DOI 10.1007/s00396-012-2803-y.
- (8) Amado, E.; Kressler, J. Synthesis and hydrolysis of α,ω -perfluoroalkyl-functionalized derivatives of poly(ethylene oxide). *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206* (8), 850–859. DOI 10.1002/macp.200400535.
- (9) Ostwald, W. Zur Theorie der Flotation. *Kolloid-Zeitschrift* **1932**, *58* (2), 179–183. DOI 10.1007/BF01460723.
- (10) Siedler, P.; Moeller, A.; Reddehase, T. Zur Theorie der Flotation. *Kolloid-Zeitschrift* **1932**, *60* (3), 318–324. DOI 10.1007/BF01429789.
- (11) Tournilhac, F.; Bosio, L.; Nicoud, J. F.; Simon, J. Polyphilic molecules: Synthesis and mesomorphic properties of a four-block molecule. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *145* (5), 452–454. DOI 10.1016/0009-2614(88)80207-0.
- (12) Sanchez-Dominguez, M.; Benoit, N.; Krafft, M. P. Synthesis of triphilic, Y-shaped molecular surfactants. *Tetrahedron* **2008**, *64* (3), 522–528. DOI 10.1016/j.tet.2007.11.003.
- (13) Zhou, Z.; Li, Z.; Ren, Y.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. Micellar Shape Change and Internal Segregation Induced by Chemical Modification of a Triptych Block Copolymer Surfactant. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (34), 10182–10183. DOI 10.1021/ja036551h.
- (14) Li, Z.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. Synthesis and Characterization of Triptych μ -ABC Star Triblock Copolymers. *Macromolecules* **2004**, *37* (24), 8933–8940. DOI 10.1021/ma048607d.
- (15) Bunn, C. W.; Howells, E. R. Structures of molecules and crystals of fluoro-carbons. *Nature* **1954**, *174* (4429), 549–551. DOI 10.1038/174549a0.
- (16) Starkweather, H. W. Melting and Crystalline Transitions in Normal Perfluoroalkanes

- and Poly(tetrafluoroethylene). *Macromolecules* **1986**, *19* (4), 1131–1134. DOI 10.1021/ma00158a034.
- (17) Costa, J. C. S.; Lima, C. F. R. A. C.; Mendes, A.; Santos, L. M. N. B. F. Fluorination effect on the thermodynamic properties of long-chain hydrocarbons and alcohols. *J. Chem. Thermodyn.* **2016**, *102*, 378–385. DOI 10.1016/j.jct.2016.07.037.
- (18) Avataneo, M.; De Patto, U.; Guarda, P. A.; Marchionni, G. Perfluoropolyether–tetrafluoroethylene (PFPE–TFE) block copolymers: An innovative family of fluorinated materials. *J. Fluor. Chem.* **2011**, *132* (11), 885–891. DOI 10.1016/j.jfluchem.2011.06.034.
- (19) Rabolt, J. F.; Russell, T. P.; Twieg, R. J. Structural studies of semifluorinated n-alkanes. 1. Synthesis and characterization of F(CF₂)_n(CH₂)_mH in the solid state. *Macromolecules* **1984**, *17* (12), 2786–2794. DOI 10.1021/ma00142a060.
- (20) Jang, S. S.; Blanco, M.; Goddard, W. A.; Caldwell, G.; Ross, R. B. The Source of Helicity in Perfluorinated N -Alkanes. *Macromolecules* **2003**, *36* (14), 5331–5341. DOI 10.1021/ma025645t.
- (21) Cormanich, R. A.; O’Hagan, D.; Bühl, M. Hyperconjugation Is the Source of Helicity in Perfluorinated n -Alkanes. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2017**, *56* (27), 7867–7870. DOI 10.1002/anie.201704112.
- (22) Hasegawa, T. Understanding of the intrinsic difference between normal- and perfluoro-alkyl compounds toward total understanding of material properties. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *627*, 64–66. DOI 10.1016/j.cplett.2015.03.046.
- (23) Hasegawa, T. Physicochemical Nature of Perfluoroalkyl Compounds Induced by Fluorine. *Chem. Rec.* **2017**, *17* (10), 903–917. DOI 10.1002/tcr.201700018.
- (24) Broniatowski, M.; Dynarowicz-Łatka, P. Semifluorinated alkanes - Primitive surfactants of fascinating properties. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2008**, *138* (2), 63–83. DOI 10.1016/j.cis.2007.11.002.
- (25) Krafft, M. P. Controlling phospholipid self-assembly and film properties using highly fluorinated components – Fluorinated monolayers, vesicles, emulsions and microbubbles. *Biochimie* **2012**, *94* (1), 11–25. DOI 10.1016/j.biochi.2011.07.027.
- (26) Krafft, M. P. Fluorocarbons and fluorinated amphiphiles in drug delivery and biomedical research. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2001**, *47* (2–3), 209–228. DOI 10.1016/S0169-409X(01)00107-7.
- (27) Krafft, M. .; Riess, J. Highly fluorinated amphiphiles and colloidal systems, and their applications in the biomedical field. A contribution. *Biochimie* **1998**, *80* (5–6), 489–514. DOI 10.1016/S0300-9084(00)80016-4.
- (28) Amado, E.; Kressler, J. Interactions of amphiphilic block copolymers with lipid model membranes. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011**, *16* (6), 491–498. DOI 10.1016/j.cocis.2011.07.003.
- (29) Shah, S. W. H.; Schwieger, C.; Li, Z.; Kressler, J.; Blume, A. Effect of perfluoroalkyl endgroups on the interactions of tri-block copolymers with monofluorinated F-DPPC monolayers. *Polymers (Basel)*. **2017**, *9* (11). DOI 10.3390/polym9110555.
- (30) Schwieger, C.; Blaffert, J.; Li, Z.; Kressler, J.; Blume, A. Perfluorinated Moieties Increase the Interaction of Amphiphilic Block Copolymers with Lipid Monolayers. *Langmuir* **2016**, *32* (32), 8102–8115. DOI 10.1021/acs.langmuir.6b01574.
- (31) Tucker, W. B.; McCoy, A. M.; Fix, S. M.; Stagg, M. F.; Murphy, M. M.; Mecozzi, S. Synthesis, physicochemical characterization, and self-assembly of linear, dibranched, and miktoarm semifluorinated triphilic polymers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2014**, *52* (23), 3324–3336. DOI 10.1002/pola.27394.

- (32) Laschewsky, A.; Marsat, J. N.; Skrabania, K.; von Berlepsch, H.; Böttcher, C. Bioinspired Block Copolymers: Translating Structural Features from Proteins to Synthetic Polymers. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211* (2), 215–221. DOI 10.1002/macp.200900378.
- (33) Barres, A. R.; Wimmer, M. R.; Mecozzi, S. Multicompartment Theranostic Nanoemulsions Stabilized by a Triphilic Semifluorinated Block Copolymer. *Mol. Pharm.* **2017**, *14* (11), 3916–3926. DOI 10.1021/acs.molpharmaceut.7b00624.
- (34) Mugemana, C.; Chen, B.-T.; Bukhryakov, K. V.; Rodionov, V. Star block-copolymers: enzyme-inspired catalysts for oxidation of alcohols in water. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (58), 7862–7865. DOI 10.1039/C4CC03370A.
- (35) Kopeć, M.; Rozpedzik, A.; Łapok, Ł.; Geue, T.; Laschewsky, A.; Zapotoczny, S. Stratified Micellar Multilayers - Toward Nanostructured Photoreactors. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (7), 2219–2228. DOI 10.1021/acs.chemmater.6b00161.
- (36) Moughton, A. O.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. Multicompartment block polymer micelles. *Macromolecules* **2012**, *45* (1), 2–19. DOI 10.1021/ma201865s.
- (37) Krafft, M. Monolayers made from fluorinated amphiphiles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8* (3), 243–250. DOI 10.1016/S1359-0294(03)00046-3.
- (38) Held, P.; Lach, F.; Lebeau, L.; Mioskowski, C. Synthesis and preliminary evaluation of a new class of fluorinated amphiphiles designed for in-plane immobilisation of biological macromolecules. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38* (11), 1937–1940. DOI 10.1016/S0040-4039(97)00258-X.
- (39) D.R., S. Blood substitutes: Artificial oxygen carriers: Perfluorocarbon emulsions. *Crit. Care* **1999**, *3* (5), R93–R97. DOI 10.1186/cc364.
- (40) Kriegelstein, G. K. *Glaukom 2005*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin/Heidelberg, 2006. DOI 10.1007/3-540-31061-4.
- (41) Heinz, D.; Amado, E.; Kressler, J. Polyphilicity—An Extension of the Concept of Amphiphilicity in Polymers. *Polymers (Basel)*. **2018**, *10* (9), 960. DOI 10.3390/polym10090960.
- (42) Roth, P. J.; Jochum, F. D.; Forst, F. R.; Zentel, R.; Theato, P. Influence of End Groups on the Stimulus-Responsive Behavior of Poly[oligo(ethylene glycol) methacrylate] in Water. *Macromolecules* **2010**, *43* (10), 4638–4645. DOI 10.1021/ma1005759.
- (43) Li, X.; Yang, Y.; Li, G.; Lin, S. Synthesis and self-assembly of a novel fluorinated triphilic block copolymer. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (15), 4553. DOI 10.1039/c4py00308j.
- (44) Skrabania, K.; Laschewsky, A.; Berlepsch, H. V.; Böttcher, C. Synthesis and Micellar Self-Assembly of Ternary Hydrophilic–Lipophilic–Fluorophilic Block Copolymers with a Linear PEO Chain. *Langmuir* **2009**, *25* (13), 7594–7601. DOI 10.1021/la900253j.
- (45) Kubowicz, S.; Baussard, J.-F.; Lutz, J.-F.; Thünemann, A. F.; von Berlepsch, H.; Laschewsky, A. Multicompartment Micelles Formed by Self-Assembly of Linear ABC Triblock Copolymers in Aqueous Medium. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44* (33), 5262–5265. DOI 10.1002/anie.200500584.
- (46) Koda, Y.; Terashima, T.; Sawamoto, M. Fluorous Microgel Star Polymers: Selective Recognition and Separation of Polyfluorinated Surfactants and Compounds in Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (44), 15742–15748. DOI 10.1021/ja508818j.
- (47) Liu, H.; Feng, Y. Flower-Like Multicompartment Micelles with Janus-Core Self-Assembled from Fluorocarbon-Terminated Pluronics. *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, *219* (8), 1700558. DOI 10.1002/macp.201700558.
- (48) Kyremateng, S. O.; Amado, E.; Blume, A.; Kressler, J. Synthesis of ABC and CABAC triphilic block copolymers by ATRP combined with „Click“ chemistry. *Macromol. Rapid*

- Commun.* **2008**, *29* (12–13), 1140–1146. DOI 10.1002/marc.200800058.
- (49) Kyeremateng, S. O.; Busse, K.; Kohlbrecher, J.; Kressler, J. Synthesis and self-organization of poly(propylene oxide)-based amphiphilic and triphilic block copolymers. *Macromolecules* **2011**, *44* (3), 583–593. DOI 10.1021/ma102232z.
- (50) Kaberov, L. I.; Verbraeken, B.; Hruby, M.; Riabtseva, A.; Kovacic, L.; Kerešiče, S.; Brus, J.; Stepanek, P.; Hoogenboom, R.; Filippov, S. K. Novel triphilic block copolymers based on poly(2-methyl-2-oxazoline)– block –poly(2-octyl-2-oxazoline) with different terminal perfluoroalkyl fragments: Synthesis and self-assembly behaviour. *Eur. Polym. J.* **2017**, *88*, 645–655. DOI 10.1016/j.eurpolymj.2016.10.016.
- (51) Thünemann, A. F.; Kubowicz, S.; Von Berlepsch, H.; Möhwald, H. Two-compartment micellar assemblies obtained via aqueous self-organization of synthetic polymer building blocks. *Langmuir* **2006**, *22* (6), 2506–2510. DOI 10.1021/la0533720.
- (52) Kaberov, L. I.; Verbraeken, B.; Riabtseva, A.; Brus, J.; Talmon, Y.; Stepanek, P.; Hoogenboom, R.; Filippov, S. K. Fluorinated 2-Alkyl-2-oxazolines of High Reactivity: Spacer-Length-Induced Acceleration for Cationic Ring-Opening Polymerization As a Basis for Triphilic Block Copolymer Synthesis. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7* (1), 7–10. DOI 10.1021/acsmacrolett.7b00954.
- (53) Lodge, T. P.; Hillmyer, M. A.; Zhou, Z.; Talmon, Y. Access to the Superstrong Segregation Regime with Nonionic ABC Copolymers. *Macromolecules* **2004**, *37* (18), 6680–6682. DOI 10.1021/ma048708b.
- (54) Semenov, A. N.; Nyrkova, I. A.; Khokhlov, A. R. Polymers with Strongly Interacting Groups: Theory for Nonspherical Multiplets. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7491–7500. DOI 10.1021/ma00126a029.
- (55) Nyrkova, I. A.; Khokhlov, A. R.; Doi, M. Microdomains in block copolymers and multiplets in ionomers: parallels in behavior. *Macromolecules* **1993**, *26* (14), 3601–3610. DOI 10.1021/ma00066a019.
- (56) Tritschler, U.; Pearce, S.; Gwyther, J.; Whittell, G. R.; Manners, I. 50th Anniversary Perspective: Functional Nanoparticles from the Solution Self-Assembly of Block Copolymers. *Macromolecules* **2017**, *50* (9), 3439–3463. DOI 10.1021/acs.macromol.6b02767.
- (57) Marsat, J. N.; Heydenreich, M.; Kleinpeter, E.; Berlepsch, H. V.; Böttcher, C.; Laschewsky, A. Self-assembly into multicompartment micelles and selective solubilization by hydrophilic-lipophilic-fluorophilic block copolymers. *Macromolecules* **2011**, *44* (7), 2092–2105. DOI 10.1021/ma200032j.
- (58) Taribagil, R. R.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. Hydrogels from ABA and ABC Triblock Polymers. *Macromolecules* **2010**, *43* (12), 5396–5404. DOI 10.1021/ma100464z.
- (59) Shunmugam, R.; Smith, C. E.; Tew, G. N. Atrp synthesis of abc lipophilic–hydrophilic–fluorophilic triblock copolymers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2007**, *45* (13), 2601–2608. DOI 10.1002/pola.22017.
- (60) Taribagil, R. R.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. A compartmentalized hydrogel from a linear ABC terpolymer. *Macromolecules* **2009**, *42* (6), 1796–1800. DOI 10.1021/ma8025089.
- (61) Weberskirch, R.; Preuschen, J.; Spiess, H. W.; Nuyken, O. Design and synthesis of a two compartment micellar system based on the self-association behavior of poly(N-acylethyleneimine) end-capped with a fluorocarbon and a hydrocarbon chain. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201* (10), 995–1007. DOI 10.1002/1521-3935(20000601)201:10<995::AID-MACP995>3.0.CO;2-T.
- (62) Gates, G.; Harmon, J. .; Ors, J.; Benz, P. Intra and intermolecular relaxations 2,3-

- dihydroxypropyl methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate hydrogels. *Polymer (Guildf)*. **2003**, *44* (1), 207–214. DOI 10.1016/S0032-3861(02)00725-5.
- (63) Wang, C.; Yu, B.; Knudsen, B.; Harmon, J.; Moussy, F.; Moussy, Y. Synthesis and Performance of Novel Hydrogels Coatings for Implantable Glucose Sensors. *Biomacromolecules* **2008**, *9* (2), 561–567. DOI 10.1021/bm701102y.
- (64) Li, Z.; Köwitsch, A.; Zhou, G.; Groth, T.; Fuhrmann, B.; Niepel, M.; Amado, E.; Kressler, J. Enantiopure chiral poly(glycerol methacrylate) self-assembled monolayers knock down protein adsorption and cell adhesion. *Adv. Healthc. Mater.* **2013**, *2* (10), 1377–1387. DOI 10.1002/adhm.201200402.
- (65) Kyremateng, S. O.; Henze, T.; Busse, K.; Kressler, J. Effect of Hydrophilic Block-A Length Tuning on the Aggregation Behavior of α,ω -Perfluoroalkyl End-Capped ABA Triblock Copolymers in Water. *Macromolecules* **2010**, *43* (5), 2502–2511. DOI 10.1021/ma902753y.
- (66) Li, Z.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. Morphologies of Multicompartment Micelles Formed by ABC Miktoarm Star Terpolymers. *Langmuir* **2006**, *22* (22), 9409–9417. DOI 10.1021/la0620051.
- (67) Wang, K.; Peng, H.; Thurecht, K. J.; Puttick, S.; Whittaker, A. K. pH-responsive star polymer nanoparticles: potential 19F MRI contrast agents for tumour-selective imaging. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (16), 4480. DOI 10.1039/c3py00654a.
- (68) Lodge, T. P.; Rasdal, A.; Li, Z.; Hillmyer, M. A. Simultaneous, Segregated Storage of Two Agents in a Multicompartment Micelle. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (50), 17608–17609. DOI 10.1021/ja056841t.
- (69) Moughton, A. O.; Sagawa, T.; Yin, L.; Lodge, T. P.; Hillmyer, M. A. Multicompartment Micelles by Aqueous Self-Assembly of μ -A(BC) $_n$ Miktobrush Terpolymers. *ACS Omega* **2016**, *1* (5), 1027–1033. DOI 10.1021/acsomega.6b00284.
- (70) El-Shehaw, A. A.; Yokoyama, H.; Sugiyama, K.; Hirao, A. Precise Synthesis of Novel Chain-End-Functionalized Polystyrenes with a Definite Number of Perfluorooctyl Groups and Their Surface Characterization. *Macromolecules* **2005**, *38* (20), 8285–8299. DOI 10.1021/ma050457z.
- (71) Ogawa, M.; Nitahara, S.; Aoki, H.; Ito, S.; Narazaki, M.; Matsuda, T. Synthesis and Evaluation of Water-Soluble Fluorinated Dendritic Block-Copolymer Nanoparticles as a 19F-MRI Contrast Agent. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211* (14), 1602–1609. DOI 10.1002/macp.201000100.
- (72) Huang, M.; Liu, L.; Wang, S.; Zhu, H.; Wu, D.; Yu, Z.; Zhou, S. Dendritic mesoporous silica nanospheres synthesized by a novel dual-templating micelle system for the preparation of functional nanomaterials. *Langmuir* **2017**, *33* (2), 519–526. DOI 10.1021/acs.langmuir.6b03282.
- (73) Motomura, K. Thermodynamics of interfacial monolayers. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1980**, *12* (1), 1–42. DOI 10.1016/0001-8686(80)85001-9.
- (74) Deschênes, L.; Lyklema, J.; Danis, C.; Saint-Germain, F. Phase transitions in polymer monolayers: Application of the Clapeyron equation to PEO in PPO–PEO Langmuir films. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2015**, *222*, 199–214. DOI 10.1016/j.cis.2014.11.002.
- (75) Amado, E.; Blume, A.; Kressler, J. Adsorbed and Spread Films of Amphiphilic Triblock Copolymers Based on Poly(2,3-dihydroxypropyl methacrylate) and Poly(propylene oxide) at the Air–Water Interface. *Langmuir* **2010**, *26* (8), 5507–5519. DOI 10.1021/la903748z.
- (76) Amado, E.; Kerth, A.; Blume, A.; Kressler, J. Infrared reflection absorption spectroscopy coupled with Brewster angle microscopy for studying interactions of

- amphiphilic triblock copolymers with phospholipid monolayers. *Langmuir* **2008**, *24* (18), 10041–10053. DOI 10.1021/la801768m.
- (77) Reuter, S.; Hofmann, A. M.; Busse, K.; Frey, H. Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Multifunctional, Amphiphilic Polyethers with Cholesterol Moieties. *Langmuir* **2011**, *27* (25), 1978–1989. DOI 10.1021/la104274d.
- (78) Muñoz, M. G.; Monroy, F.; Ortega, F.; Rubio, R. G.; Langevin, D. Monolayers of Symmetric Triblock Copolymers at the Air–Water Interface. 1. Equilibrium Properties. *Langmuir* **2000**, *16* (3), 1083–1093. DOI 10.1021/la990142a.
- (79) Hirao, A.; Sugiyama, K.; Yokoyama, H. Precise synthesis and surface structures of architectural per- and semifluorinated polymers with well-defined structures. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32* (12), 1393–1438. DOI 10.1016/j.progpolymsci.2007.08.001.
- (80) Durmaz, H.; Dag, A.; Altintas, O.; Erdogan, T.; Hizal, G.; Tunca, U. One-Pot Synthesis of ABC Type Triblock Copolymers via in situ Click [3 + 2] and Diels–Alder [4 + 2] Reactions. *Macromolecules* **2007**, *40* (2), 191–198. DOI 10.1021/ma061819l.
- (81) Kyeremateng, S. O.; Amado, E.; Blume, A.; Kressler, J. Synthesis of ABC and CABAC Triphilic Block Copolymers by ATRP Combined with ‘Click’ Chemistry. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29* (12–13), 1140–1146. DOI 10.1002/marc.200800058.
- (82) Schmidt, B. V. K. J.; Wang, C. X.; Kraemer, S.; Connal, L. A.; Klinger, D. Highly functional ellipsoidal block copolymer nanoparticles: a generalized approach to nanostructured chemical ordering in phase separated colloidal particles. *Polym. Chem.* **2018**, *9* (13), 1638–1649. DOI 10.1039/C7PY01817G.
- (83) Banerjee, S. L.; Singha, N. K. A new class of dual responsive self-healable hydrogels based on a core crosslinked ionic block copolymer micelle prepared via RAFT polymerization and Diels–Alder “click” chemistry. *Soft Matter* **2017**, *13* (47), 9024–9035. DOI 10.1039/C7SM01906H.
- (84) Moughton, A. O.; Sagawa, T.; Gramlich, W. M.; Seo, M.; Lodge, T. P.; Hillmyer, M. A. Synthesis of block polymer miktobrushes. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (1), 166–173. DOI 10.1039/C2PY20656K.
- (85) Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Moad, G. Terminology for reversible-deactivation radical polymerization previously called „controlled“ radical or „living“ radical polymerization (IUPAC Recommendations 2010). *Pure Appl. Chem.* **2009**, *82* (2), 483–491. DOI 10.1351/PAC-REP-08-04-03.
- (86) Kharasch, M. S.; Jensen, E. V.; Urry, W. H. Addition of carbon tetrachloride and chloroform to olefins. *Science*. **1945**, *102* (2640), 128. DOI 10.1126/science.102.2640.128.
- (87) Minisci, F. Free-Radical Additions to Olefins in the Presence of Redox Systems. *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8* (5), 165–171. DOI 10.1021/ar50089a004.
- (88) Malde, M De; Minisci, F; Pallini, U; Volterra, E ; Quilico, A. Reactions between acrylonitriles and aliphatic halogen derivatives. *La Chim. e l'Industria* **1956**.
- (89) Ribelli, T. G.; Lorandi, F.; Fantin, M.; Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization: Billion Times More Active Catalysts and New Initiation Systems. *Macromol. Rapid Commun.* **2019**, *40* (1), 1800616. DOI 10.1002/marc.201800616.
- (90) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimuras, T. Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon. *Macromolecules* **1995**, *28* (li), 1721–1723. DOI 10.1021/ma00109a056.
- (91) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (20), 5614–5615. DOI 10.1021/ja00125a035.

- (92) Matyjaszewski, K.; Wei, M.; Xia, J.; McDermott, N. E. Controlled/"Living" Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Catalyzed by Iron Complexes 1. *Macromolecules* **2002**, *35* (26), 8161–8164. DOI 10.1021/ma971010w.
- (93) Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. Iron(II) chloride complex for living radical polymerization of methyl methacrylate. *Macromolecules* **1997**, *30* (16), 4507–4510. DOI 10.1021/ma961478j.
- (94) Allan, L. E. N.; Shaver, M. P.; White, A. J. P.; Gibson, V. C. Correlation of metal spin-state in α -diimine iron catalysts with polymerization mechanism. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (21), 8963–8970. DOI 10.1021/ic701500y.
- (95) Shaver, M. P.; Allan, L. E. N.; Rzepa, H. S.; Gibson, V. C. Correlation of metal spin state with catalytic reactivity: Polymerizations mediated by α -diimine-iron complexes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45* (8), 1241–1244. DOI 10.1002/anie.200502985.
- (96) Wang, Y.; Matyjaszewski, K. ATRP of MMA Catalyzed by Fe II Br 2 in the Presence of Triflate Anions. *Macromolecules* **2011**, *44* (6), 1226–1228. DOI 10.1021/ma1029357.
- (97) Treat, N. J.; Sprafke, H.; Kramer, J. W.; Clark, P. G.; Barton, B. E.; Read de Alaniz, J.; Fors, B. P.; Hawker, C. J. Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (45), 16096–16101. DOI 10.1021/ja510389m.
- (98) Pan, X.; Lamson, M.; Yan, J.; Matyjaszewski, K. Photoinduced metal-free atom transfer radical polymerization of acrylonitrile. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4* (2), 192–196. DOI 10.1021/mz500834g.
- (99) Pan, X.; Fang, C.; Fantin, M.; Malhotra, N.; So, W. Y.; Peteanu, L. A.; Isse, A. A.; Gennaro, A.; Liu, P.; Matyjaszewski, K. Mechanism of Photoinduced Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization: Experimental and Computational Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (7), 2411–2425. DOI 10.1021/jacs.5b13455.
- (100) Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015–4039. DOI 10.1021/ma3001719.
- (101) Isse, A. A.; Gennaro, A.; Lin, C. Y.; Hodgson, J. L.; Coote, M. L.; Guliashvili, T. Mechanism of Carbon–Halogen Bond Reductive Cleavage in Activated Alkyl Halide Initiators Relevant to Living Radical Polymerization: Theoretical and Experimental Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (16), 6254–6264. DOI 10.1021/ja110538b.
- (102) Lin, C. Y.; Coote, M. L.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. Ab Initio Evaluation of the Thermodynamic and Electrochemical Properties of Alkyl Halides and Radicals and Their Mechanistic Implications for Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (38), 12762–12774. DOI 10.1021/ja8038823.
- (103) Isse, A. A.; Lin, C. Y.; Coote, M. L.; Gennaro, A. Estimation of standard reduction potentials of halogen atoms and alkyl halides. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115* (4), 678–684. DOI 10.1021/jp109613t.
- (104) Krys, P.; Matyjaszewski, K. Kinetics of Atom Transfer Radical Polymerization. *Eur. Polym. J.* **2017**, *89* (February), 482–523. DOI 10.1016/j.eurpolymj.2017.02.034.
- (105) Tang, W.; Kwak, Y.; Braunecker, W.; Tsarevsky, N. V.; Coote, M. L.; Matyjaszewski, K. Understanding Atom Transfer Radical Polymerization: Effect of Ligand and Initiator Structures on the Equilibrium Constants. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (32), 10702–10713. DOI 10.1021/ja802290a.
- (106) Wang, Y.; Kwak, Y.; Buback, J.; Buback, M.; Matyjaszewski, K. Determination of ATRP equilibrium constants under polymerization conditions. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1* (12), 1367–1370. DOI 10.1021/mz3005378.
- (107) Fischer, H. The persistent radical effect in controlled radical polymerizations. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1999**, *37* (13), 1885–1901. DOI 10.1002/(SICI)1099-

- 0518(19990701)37:13<1885::AID-POLA1>3.0.CO;2-1.
- (108) Fischer, H. The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (12), 3581–3610. DOI 10.1021/cr990124y.
- (109) Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N. V. Macromolecular engineering by atom transfer radical polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (18), 6513–6533. DOI 10.1021/ja408069v.
- (110) Matyjaszewski, K.; Coca, S.; Gaynor, S. G.; Wei, M.; Woodworth, B. E. Zerovalent Metals in Controlled/“Living” Radical Polymerization. *Macromolecules* **1997**, *30* (23), 7348–7350. DOI 10.1021/ma971258l.
- (111) Bai, L.; Zhang, L.; Cheng, Z.; Zhu, X. Activators generated by electron transfer for atom transfer radical polymerization: recent advances in catalyst and polymer chemistry. *Polym. Chem.* **2012**, *3* (10), 2685. DOI 10.1039/c2py20286g.
- (112) Simakova, A.; Averick, S. E.; Konkolewicz, D.; Matyjaszewski, K. Aqueous ARGET ATRP. *Macromolecules* **2012**, *45* (16), 6371–6379. DOI 10.1021/ma301303b.
- (113) Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K. Activators regenerated by electron transfer for atom-transfer radical polymerization of (meth)acrylates and related block copolymers. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45* (27), 4482–4486. DOI 10.1002/anie.200600272.
- (114) Jakubowski, W.; Min, K.; Matyjaszewski, K. Activators regenerated by electron transfer for atom transfer radical polymerization of styrene. *Macromolecules* **2006**, *39* (1), 39–45. DOI 10.1021/ma0522716.
- (115) Williams, V. A.; Ribelli, T. G.; Chmielarz, P.; Park, S.; Matyjaszewski, K. A silver bullet: Elemental silver as an efficient reducing agent for atom transfer radical polymerization of acrylates. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (4), 1428–1431. DOI 10.1021/ja512519j.
- (116) Lorandi, F.; Fantin, M.; Isse, A. A.; Gennaro, A. Electrochemical triggering and control of atom transfer radical polymerization. *Curr. Opin. Electrochem.* **2018**, *8*, 1–7. DOI 10.1016/j.coelec.2017.11.004.
- (117) Bortolamei, N.; Isse, A. A.; Magenau, A. J. D.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. Controlled Aqueous Atom Transfer Radical Polymerization with Electrochemical Generation of the Active Catalyst. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (48), 11391–11394. DOI 10.1002/anie.201105317.
- (118) Konkolewicz, D.; Schröder, K.; Buback, J.; Bernhard, S.; Matyjaszewski, K. Visible Light and Sunlight Photoinduced ATRP with ppm of Cu Catalyst. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1* (10), 1219–1223. DOI 10.1021/mz300457e.
- (119) Mosnáček, J.; Ilčíková, M. Photochemically Mediated Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using ppm Amounts of Catalyst. *Macromolecules* **2012**, *45* (15), 5859–5865. DOI 10.1021/ma300773t.
- (120) Bhanu, V. A.; Kishore, K. Role of oxygen in polymerization reactions. *Chem. Rev.* **1991**, *91* (2), 99–117. DOI 10.1021/cr00002a001.
- (121) Brinkmann-Rengel, S.; Sutoris, H.-F.; Weiß, H. Controlled radical polymerization in the presence of Oxygen. *Macromol. Symp.* **2001**, *163* (1), 145–156. DOI 10.1002/1521-3900(200101)163:1<145::AID-MASY145>3.0.CO;2-3.
- (122) Mosnáček, J.; Eckstein-Andicsová, A.; Borská, K. Ligand effect and oxygen tolerance studies in photochemically induced copper mediated reversible deactivation radical polymerization of methyl methacrylate in dimethyl sulfoxide. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (13), 2523–2530. DOI 10.1039/C4PY01807A.
- (123) Foley, J.; Tyagi, S.; Hathaway, B. J. The crystal structure and electronic properties of

- bis(2,2'-bipyridyl)-copper(II) bis(hexafluorophosphate). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2 (1), 1–5. DOI 10.1039/DT9840000001.
- (124) Kickelbick, G.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. Structural comparison of Cu(I) complexes in atom transfer radical polymerization. *New J. Chem.* **2002**, 26 (4), 462–468. DOI 10.1039/b105454f.
- (125) Skelton, B.; Waters, A.; White, A. Lewis-Base Adducts of Group 11 Metal(I) Compounds. LXIII. Stereochemistries and Structures of the 1 : 1 Adducts of CuX (X = Cl, Br, I) With 2,2'-Bipyridine. *Aust. J. Chem.* **1991**, 44 (9), 1207. DOI 10.1071/CH9911207.
- (126) Matyjaszewski, K.; Patten, T. E.; Xia, J. Controlled/'living' radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119 (4), 674–680. DOI 10.1021/ja963361g.
- (127) Patten, T. E.; Xia, J.; Abernathy, T.; Matyjaszewski, K. Polymers with very low polydispersities from atom transfer radical polymerization. *Science*. **1996**, 272 (5263), 866–868. DOI 10.1126/science.272.5263.866.
- (128) Bernhardt, P. V. On the structure, electrochemistry, and spectroscopy of the (N,N'-bis(2'-(dimethylamino)ethyl)-N,N'-dimethylpropane-1,3-diamine)copper(II) ion. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119 (4), 771–774. DOI 10.1021/ja961764a.
- (129) Kwak, Y.; Matyjaszewski, K. ARGET ATRP of methyl methacrylate in the presence of nitrogen-based ligands as reducing agents. *Polym. Int.* **2009**, 58 (3), 242–247. DOI 10.1002/pi.2530.
- (130) Braunecker, W. A.; Pintauer, T.; Tsarevsky, N. V.; Kickelbick, G.; Matyjaszewski, K. Towards understanding monomer coordination in atom transfer radical polymerization: Synthesis of [Cu(I)(PMDTA)(π -M)][BPh₄] (M = methyl acrylate, styrene, 1-octene, and methyl methacrylate) and structural studies by FT-IR and ¹H NMR spectroscopy and X-ray c. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690 (4), 916–924. DOI 10.1016/j.jorganchem.2004.10.035.
- (131) Konkolewicz, D.; Krys, P.; Góis, J. R.; Mendonc, V.; Wang, Y.; Gennaro, A.; Isse, A. a; Fantin, M.; Matyjaszewski, K. Aqueous RDRP in the Presence of Cu(I): The Exceptional Activity of Cu(I). *Macromolecules* **2014**, 47 (3), 560–570. DOI 10.1021/ma4022983.
- (132) Konkolewicz, D.; Wang, Y.; Zhong, M.; Krys, P.; Isse, A. A.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. Reversible-Deactivation Radical Polymerization in the Presence of Metallic Copper. A Critical Assessment of the SARA ATRP and SET-LRP Mechanisms. *Macromolecules* **2013**, 46 (22), 8749–8772. DOI 10.1021/ma401243k.
- (133) Lanzalaco, S.; Fantin, M.; Scialdone, O.; Galia, A.; Isse, A. A.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization with Different Halides (F, Cl, Br, and I): Is the Process "Living" in the Presence of Fluorinated Initiators? *Macromolecules* **2017**, 50 (1), 192–202. DOI 10.1021/acs.macromol.6b02286.
- (134) Tang, W.; Matyjaszewski, K. Effects of Initiator Structure on Activation Rate Constants in ATRP. *Macromolecules* **2007**, 40 (6), 1858–1863. DOI 10.1021/ma062897b.
- (135) Tang, W.; Nanda, A. K.; Matyjaszewski, K. Effect of [pyridylmethamine]/[Cu(I)] ratio, ligand, solvent and temperature on the activation rate constants in atom transfer radical polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206 (12), 1171–1177. DOI 10.1002/macp.200500058.
- (136) Seeliger, F.; Matyjaszewski, K. Temperature effect on activation rate constants in ATRP: New mechanistic insights into the activation process. *Macromolecules* **2009**, 42 (16), 6050–6055. DOI 10.1021/ma9010507.
- (137) Fantin, M.; Isse, A. A.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. Understanding the

- Fundamentals of Aqueous ATRP and Defining Conditions for Better Control. *Macromolecules* **2015**, *48* (19), 6862–6875. DOI 10.1021/acs.macromol.5b01454.
- (138) Braunecker, W. a.; Tsarevsky, N. V.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. Thermodynamic components of the atom transfer radical polymerization equilibrium: Quantifying solvent effects. *Macromolecules* **2009**, *42* (17), 6348–6360. DOI 10.1021/ma901094s.
- (139) Perrier, S.; Haddleton, D. M. Effect of water on copper mediated living radical polymerization. *Macromol. Symp.* **2002**, *182* (1), 261–272. DOI 10.1002/1521-3900(200206)182:1<261::AID-MASY261>3.0.CO;2-X.
- (140) Fantin, M.; Isse, A. A.; Matyjaszewski, K.; Gennaro, A. ATRP in Water: Kinetic Analysis of Active and Super-Active Catalysts for Enhanced Polymerization Control. *Macromolecules* **2017**, *50* (7), 2696–2705. DOI 10.1021/acs.macromol.7b00246.
- (141) Wang, Y.; Soerensen, N.; Zhong, M.; Schroeder, H.; Buback, M.; Matyjaszewski, K. Improving the „livingness“ of ATRP by reducing Cu catalyst concentration. *Macromolecules* **2013**, *46* (3), 683–691. DOI 10.1021/ma3024393.
- (142) Schröder, K.; Konkolewicz, D.; Poli, R.; Matyjaszewski, K. Formation and Possible Reactions of Organometallic Intermediates with Active Copper(I) Catalysts in ATRP. *Organometallics* **2012**, *31* (22), 7994–7999. DOI 10.1021/om3006883.
- (143) Ribelli, T. G.; Augustine, K. F.; Fantin, M.; Krysz, P.; Poli, R.; Matyjaszewski, K. Disproportionation or Combination? The Termination of Acrylate Radicals in ATRP. *Macromolecules* **2017**, *50* (20), 7920–7929. DOI 10.1021/acs.macromol.7b01552.
- (144) Coward, D. L.; Lake, B. R. M.; Shaver, M. Organometallic-mediated radical polymerization. *Met. Polym. Fundam. to Appl.* **2017**, *37*, 179–202. DOI 10.1201/b19905.
- (145) Ribelli, T. G.; Wahidur Rahaman, S. M.; Daran, J.-C.; Krysz, P.; Matyjaszewski, K.; Poli, R. Effect of Ligand Structure on the Cu II –R OMRP Dormant Species and Its Consequences for Catalytic Radical Termination in ATRP. *Macromolecules* **2016**, *49* (20), 7749–7757. DOI 10.1021/acs.macromol.6b01334.
- (146) Nakamura, Y.; Ogihara, T.; Yamago, S. Mechanism of Cu(I)/Cu(0)-Mediated Reductive Coupling Reactions of Bromine-Terminated Polyacrylates, Polymethacrylates, and Polystyrene. *ACS Macro Lett.* **2016**, *5* (2), 248–252. DOI 10.1021/acsmacrolett.5b00947.
- (147) Wang, Y.; Zhong, M.; Zhang, Y.; Magenau, A. J. D.; Matyjaszewski, K. Halogen Conservation in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2012**, *45* (21), 8929–8932. DOI 10.1021/ma3018958.
- (148) Wever, D. A. Z.; Raffa, P.; Picchioni, F.; Broekhuis, A. A. Acrylamide Homopolymers and Acrylamide–N-Isopropylacrylamide Block Copolymers by Atomic Transfer Radical Polymerization in Water. *Macromolecules* **2012**, *45* (10), 4040–4045. DOI 10.1021/ma3006125.
- (149) Nasrullah, M. J.; Vora, A.; Webster, D. C. Block copolymer synthesis via a combination of ATRP and RAFT using click chemistry. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212* (6), 539–549. DOI 10.1002/macp.201000628.
- (150) Tasdelen, M. A.; Kiskan, B.; Yagci, Y. Externally stimulated click reactions for macromolecular syntheses. *Prog. Polym. Sci.* **2016**, *52*, 19–78. DOI 10.1016/j.progpolymsci.2015.09.003.
- (151) Peeler, J. C.; Woodman, B. F.; Averick, S.; Miyake-Stoner, S. J.; Stokes, A. L.; Hess, K. R.; Matyjaszewski, K.; Mehl, R. A. Genetically Encoded Initiator for Polymer Growth from Proteins. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (39), 13575–13577. DOI 10.1021/ja104493d.
- (152) Heredia, K. L.; Bontempo, D.; Ly, T.; Byers, J. T.; Halstenberg, S.; Maynard, H. D. In situ

- preparation of protein - „Smart“ polymer conjugates with retention of bioactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (48), 16955–16960. DOI 10.1021/ja054482w.
- (153) Matyjaszewski, K. Advanced Materials by Atom Transfer Radical Polymerization. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (23), 1–22. DOI 10.1002/adma.201706441.
- (154) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. Click-Chemie: diverse chemische Funktionalität mit einer Handvoll guter Reaktionen. *Angew. Chemie* **2001**, *113* (11), 2056–2075. DOI 10.1002/1521-3757(20010601)113:11<2056::AID-ANGE2056>3.0.CO;2-W.
- (155) Hoyle, C. E.; Lowe, A. B.; Bowman, C. N. Thiol-click chemistry: a multifaceted toolbox for small molecule and polymer synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (4), 1355–1387. DOI 10.1039/b901979k.
- (156) Hoyle, C. E.; Bowman, C. N. Thiol-ene click chemistry. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49* (9), 1540–1573. DOI 10.1002/anie.200903924.
- (157) Wang, C.; Ikhlef, D.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y.; Astruc, D. Metal-catalyzed azide-alkyne “click” reactions: Mechanistic overview and recent trends. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *316*, 1–20. DOI 10.1016/j.ccr.2016.02.010.
- (158) v. Pechmann, H. Ueber Osazone. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1888**, *21* (2), 2751–2762. DOI 10.1002/cber.188802102103.
- (159) Baltzer, O.; v. Pechmann, H. Untersuchungen über Osotriazole: Ueber das Osotriazol. *Justus Liebig's Ann. der Chemie* **1891**, *262* (3), 314–324. DOI 10.1002/jlac.18912620305.
- (160) Huisgen, R. 1,3-Dipolare Cycloadditionen Rückschau und Ausblick. *Angew. Chemie* **1963**, *75* (13), 604–637. DOI 10.1002/ange.19630751304.
- (161) Huisgen, R. Kinetik und Mechanismus 1,3-Dipolarer Cycloadditionen. *Angew. Chemie* **1963**, *75* (16–17), 742–754. DOI 10.1002/ange.19630751603.
- (162) Remzi Becer, C.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. Klick-Chemie jenseits von metallkatalysierten Cycloadditionen. *Angew. Chemie* **2009**, *121* (27), 4998–5006. DOI 10.1002/ange.200900755.
- (163) Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (9), 3057–3064. DOI 10.1021/jo011148j.
- (164) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, B. K. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective Ligation of Azides and Terminal Alkynes. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, *41* (14), 2596–2599. DOI 10.1002/1521-3757(20020715)114:14<2708::AID-ANGE2708>3.0.CO;2-O.
- (165) Himo, F.; Lovell, T.; Hilgraf, R.; Rostovtsev, V. V.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V. Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (1), 210–216. DOI 10.1021/ja0471525.
- (166) Schulze, B.; Schubert, U. S. Beyond click chemistry - supramolecular interactions of 1,2,3-triazoles. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (8), 2522–2571. DOI 10.1039/c3cs60386e.
- (167) Binder, W. H.; Sachsenhofer, R. „Click“ chemistry in polymer and material science: An Update. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29* (12–13), 952–981. DOI 10.1002/marc.200800089.
- (168) Meldal, M.; Tornøe, C. W. Cu-catalyzed azide - Alkyne cycloaddition. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (8), 2952–3015. DOI 10.1021/cr0783479.
- (169) Tasdelen, M. A.; Yagci, Y. Light-Induced Click Reactions. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52* (23), 5930–5938. DOI 10.1002/anie.201208741.
- (170) Golas, P. L.; Matyjaszewski, K. Marrying click chemistry with polymerization:

- expanding the scope of polymeric materials. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (4), 1338–1354. DOI 10.1039/b901978m.
- (171) Michael, P.; Biewend, M.; Binder, W. H. Mechanochemical Activation of Fluorogenic CuAAC “Click” Reactions for Stress-Sensing Applications. *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39* (22), 1–6. DOI 10.1002/marc.201800376.
- (172) Campanella, A.; Döhler, D.; Binder, W. H. Self-Healing in Supramolecular Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39* (17), 1700739. DOI 10.1002/marc.201700739.
- (173) Kacprzak, K.; Skiera, I.; Piasecka, M.; Paryzek, Z. Alkaloids and Isoprenoids Modification by Copper(I)-Catalyzed Huisgen 1,3-Dipolar Cycloaddition (Click Chemistry): Toward New Functions and Molecular Architectures. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (10), 5689–5743. DOI 10.1021/acs.chemrev.5b00302.
- (174) Pickens, C. J.; Johnson, S. N.; Pressnall, M. M.; Leon, M. A.; Berkland, C. J. Practical Considerations, Challenges, and Limitations of Bioconjugation via Azide-Alkyne Cycloaddition. *Bioconjug. Chem.* **2018**, *29* (3), 686–701. DOI 10.1021/acs.bioconjchem.7b00633.
- (175) Li, H.; Aneja, R.; Chaiken, I. Click chemistry in peptide-based drug design. *Molecules* **2013**, *18* (8), 9797–9817. DOI 10.3390/molecules18089797.
- (176) Lallana, E.; Riguera, R.; Fernandez-Megia, E. Reliable and efficient procedures for the conjugation of biomolecules through huisgen azide-alkyne cycloadditions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (38), 8794–8804. DOI 10.1002/anie.201101019.
- (177) Bräse, S.; Gil, C.; Knepper, K.; Zimmermann, V. Organische Azide – explodierende Vielfalt bei einer einzigartigen Substanzklasse. *Angew. Chemie* **2005**, *117* (33), 5320–5374. DOI 10.1002/ange.200400657.
- (178) Lutz, J.-F. Copper-Free Azide–Alkyne Cycloadditions: New Insights and Perspectives. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47* (12), 2182–2184. DOI 10.1002/anie.200705365.
- (179) Dolbier, W. R. *Guide to Fluorine NMR for Organic Chemists*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2009. DOI 10.1002/9780470483404.
- (180) Khorana, H. G. The Chemistry of Carbodiimides. *Chem. Rev.* **1953**, *53* (2), 145–166. DOI 10.1021/cr60165a001.
- (181) Schwarz, R.; Seelig, J.; Künnecke, B. Structural properties of perfluorinated linear alkanes: a¹⁹F and ¹³C NMR study of perfluorononane. *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42* (6), 512–517. DOI 10.1002/mrc.1380.
- (182) Hasegawa, T.; Shimoaka, T.; Tanaka, Y.; Shioya, N.; Morita, K.; Sonoyama, M.; Amii, H.; Takagi, T.; Kanamori, T. An Origin of Complicated Infrared Spectra of Perfluoroalkyl Compounds Involving a Normal Alkyl Group. *Chem. Lett.* **2015**, *44* (6), 834–836. DOI 10.1246/cl.150198.
- (183) Matsunaga, M.; Suzuki, T.; Yamamoto, K.; Hasegawa, T. Molecular Structure Analysis in a Dip-Coated Thin Film of Poly(2-perfluorooctylethyl acrylate) by Infrared Multiple-Angle Incidence Resolution Spectrometry. *Macromolecules* **2008**, *41* (15), 5780–5784. DOI 10.1021/ma800850k.
- (184) Kyremateng, S. O.; Amado, E.; Kressler, J. Synthesis and characterization of random copolymers of (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl methacrylate and 2,3-dihydroxypropyl methacrylate. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43* (8), 3380–3391. DOI 10.1016/j.eurpolymj.2007.04.048.
- (185) Oguchi, K.; Sanui, K.; Ogata, N.; Takahashi, Y.; Nakada, T. Relationship between electron sensitivity and chemical structures of polymers as electron beam resist. VII: Electron sensitivity of vinyl polymers containing pendant 1,3-dioxolan groups. *Polym. Eng. Sci.* **1990**, *30* (8), 449–452. DOI 10.1002/pen.760300804.

- (186) Gualandi, C.; Vo, C. D.; Focarete, M. L.; Scandola, M.; Pollicino, A.; Di Silvestro, G.; Tirelli, N. Advantages of surface-initiated ATRP (SI-ATRP) for the functionalization of electrospun materials. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34* (1), 51–56. DOI 10.1002/marc.201200648.
- (187) Dong, H.; Matyjaszewski, K. ARGET ATRP of 2- (Dimethylamino) ethyl Methacrylate as an Intrinsic Reducing Agent. *Macromolecules* **2008**, Nr. li, 40–42. DOI 10.1021/ma8017553.
- (188) Zhong, M.; Matyjaszewski, K. How fast can a CRP be conducted with preserved chain end functionality? *Macromolecules* **2011**, *44* (8), 2668–2677. DOI 10.1021/ma102834s.
- (189) Mansfeld, U.; Pietsch, C.; Hoogenboom, R.; Becer, C. R.; Schubert, U. S. Clickable initiators, monomers and polymers in controlled radical polymerizations – a prospective combination in polymer science. *Polym. Chem.* **2010**, 1560–1598. DOI 10.1039/C0PY00168F.
- (190) Akeroyd, N.; Klumperman, B. The combination of living radical polymerization and click chemistry for the synthesis of advanced macromolecular architectures. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47* (6), 1207–1231. DOI 10.1016/j.eurpolymj.2011.02.003.
- (191) Leophairatana, P.; De Silva, C. C.; Koberstein, J. T. How good is CuAAC “click” chemistry for polymer coupling reactions? *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2018**, *56* (1), 75–84. DOI 10.1002/pola.28872.
- (192) Wang, C.; Ikhlef, D.; Kahlal, S.; Saillard, J.; Astruc, D. Metal-catalyzed azide-alkyne “click” reactions: Mechanistic overview and recent trends. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *316*, 1–20. DOI 10.1016/j.ccr.2016.02.010.
- (193) Birts, C. N.; Sanzone, A. P.; El-Sagheer, A. H.; Blaydes, J. P.; Brown, T.; Tavassoli, A. Transcription of click-linked DNA in human cells. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53* (9), 2362–2365. DOI 10.1002/anie.201308691.
- (194) Zhong, M.; Matyjaszewski, K. How fast can a CRP be conducted with preserved chain end functionality? *Macromolecules* **2011**, *44* (8), 2668–2677. DOI 10.1021/ma102834s.
- (195) Coessens, V.; Matyjaszewski, K. Synthesis of Polymers With Phosphonium End Groups By Atom Transfer Radical Polymerization. *Polymer (Guildf)*. **2011**, *134* (November), 37–41. DOI 10.1081/MA-100101565.
- (196) Matyjaszewski, K.; Nakagawa, Y.; Gaynor, S. G. Synthesis of well-defined azido and amino end-functionalized polystyrene by atom transfer radical polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18* (12), 1057–1066. DOI 10.1002/marc.1997.030181209.
- (197) Coessens, V.; Nakagawa, Y.; Matyjaszewski, K. Synthesis of azido end-functionalized polyacrylates via atom transfer radical polymerization. *Polym. Bull.* **1998**, *40*, 135–142. DOI 10.1007/s002890050234.
- (198) Amado, E.; Augsten, C.; Mader, K.; Blume, A.; Kressler, J. Amphiphilic water soluble triblock copolymers based on poly(2,3-dihydroxypropyl methacrylate) and poly(propylene oxide): Synthesis by atom transfer radical polymerization and micellization in aqueous solutions. *Macromolecules* **2006**, *39* (26), 9486–9496. DOI 10.1021/ma060794n.
- (199) Ravey, J. C.; Stébé, M. J. Properties of fluorinated non-ionic surfactant-based systems and comparison with non-fluorinated systems. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1994**, *84* (1), 11–31. DOI 10.1016/0927-7757(93)02731-S.

- (200) Riess, G. Micellization of block copolymers. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28* (7), 1107–1170. DOI 10.1016/S0079-6700(03)00015-7.
- (201) Tanford, C. *Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*; Wiley, 1973.
- (202) He, J.; Ni, P.; Liu, C. Synthesis and characterization of amphiphilic fluorinated pentablock copolymers based on Pluronic F127. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46* (9), 3029–3041. DOI 10.1002/pola.22641.
- (203) Vargaftik, N. B.; Volkov, B. N.; Voljak, L. D. International Tables of the Surface Tension of Water. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1983**, *12* (3), 817–820. DOI 10.1063/1.555688.
- (204) Scholtysek, P.; Li, Z.; Kressler, J.; Blume, A. Interactions of DPPC with semitelechelic poly(glycerol methacrylate)s with perfluoroalkyl end groups. *Langmuir* **2012**, *28* (44), 15651–15662. DOI 10.1021/la3028226.
- (205) Mendelsohn, R.; Mao, G.; Flach, C. R. Infrared reflection–absorption spectroscopy: Principles and applications to lipid–protein interaction in Langmuir films. *Biochim. Biophys. Acta - Biomembr.* **2010**, *1798* (4), 788–800. DOI 10.1016/j.bbamem.2009.11.024.
- (206) Kerth, A.; Blume, A. IRRASpektroskopie: Wechselwirkung von Proteinen mit Lipidmonoschichten. *BIOspektrum* **2012**, *18* (2), 156–158. DOI 10.1007/s12268-012-0157-0.
- (207) Hübner, W.; Blume, A. Interactions at the lipid–water interface. *Chem. Phys. Lipids* **1998**, *96* (1–2), 99–123. DOI 10.1016/S0009-3084(98)00083-8.
- (208) Deschênes, L.; Saint-Germain, F.; Lyklema, J. Langmuir monolayers of non-ionic polymers: Equilibrium or metastability? Case study of PEO and its PPO-PEO diblock copolymers. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *449*, 494–505. DOI 10.1016/j.jcis.2015.01.072.
- (209) Esker, A. R.; Kim, C.; Yu, H. Polymer Monolayer Dynamics. In *Functional Materials and Biomaterials*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2007; S 59–110. DOI 10.1007/12_2007_113.
- (210) Jbeily, M.; Schwieger, C.; Kressler, J. Mixed Langmuir monolayers of perfluorostearic acid and stearic acid studied by epifluorescence microscopy using fluorinated rhodamines and infrared reflection absorption spectroscopy (IRRAS). *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2017**, *529* (May), 274–285. DOI 10.1016/j.colsurfa.2017.06.004.
- (211) Cockbain, E. G.; Day, K. J.; McMullen, A. I. *Surface films of polymeric ethers*; 1957.
- (212) Fuchs, C.; Hussain, H.; Schwieger, C.; Schulz, M.; Binder, W. H.; Kressler, J. Molecular arrangement of symmetric and non-symmetric triblock copolymers of poly(ethylene oxide) and poly(isobutylene) at the air/water interface. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *437*, 80–89. DOI 10.1016/j.jcis.2014.09.050.
- (213) Hussain, H.; Kerth, A.; Blume, A.; Kressler, J. Amphiphilic Block Copolymers of Poly(ethylene oxide) and Poly(perfluorohexylethyl methacrylate) at the Water Surface and Their Penetration into the Lipid Monolayer. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (28), 9962–9969. DOI 10.1021/jp0495702.
- (214) Morales, E.; Acosta, J. L. Phase behavior of the ternary system H₂O-oil-polypropyleneglycol (PPG). *Polym. J.* **1996**, *28* (2), 127–130. DOI 10.1295/polymj.28.127.
- (215) Inoue, T.; Yamashita, K. Aggregation behavior of polypropylene oxide with electric charges at both ends in aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *300* (2), 774–781. DOI 10.1016/j.jcis.2006.04.025.

- (216) Morales, E.; Acosta, J. L. Polymer Solubility Parameters of Poly(propylene oxide) Rubber from Inverse Gas Chromatography Measurements. *Polym. J.* **1996**, *28* (2), 127–130. DOI 10.1295/polymj.28.127.
- (217) Steinschulte, A. a; Schulte, B.; Rütten, S.; Eckert, T.; Okuda, J.; Möller, M.; Schneider, S.; Borisov, O. V; Plamper, F. a. Effects of architecture on the stability of thermosensitive unimolecular micelles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (10), 4917. DOI 10.1039/c3cp54707h.
- (218) Schild, H. G.; Tirrell, D. A. Microcalorimetric detection of lower critical solution temperatures in aqueous polymer solutions. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (17), 4352–4356. DOI 10.1021/j100373a088.
- (219) Li, C.; Buurma, N. J.; Haq, I.; Turner, C.; Armes, S. P.; Castelletto, V.; Hamley, I. W.; Lewis, A. L. Synthesis and Characterization of Biocompatible, Thermoresponsive ABC and ABA Triblock Copolymer Gelators. *Langmuir* **2005**, *21* (24), 11026–11033. DOI 10.1021/la0515672.
- (220) Strandman, S.; Zhu, X. X. Thermo-responsive block copolymers with multiple phase transition temperatures in aqueous solutions. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *42*, 154–176. DOI 10.1016/j.progpolymsci.2014.10.008.
- (221) Chandler, D. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly. *Nature* **2005**, *437* (7059), 640–647. DOI 10.1038/nature04162.
- (222) Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*; Elsevier, 2011. DOI 10.1016/C2009-0-21560-1.
- (223) Abe, A.; Genzer, J.; Jeu, W. H. De; Kobayashi, S.; Leibler, L.; Long, T. E.; Manners, I.; Terentjev, E. M.; Vicent, M.; Voit, B.; u. a. *Self Organized Nanostructures of Amphiphilic Block Copolymers II*; Müller, A. H. E., Borisov, O., Hrsg.; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011; Bd. 242. DOI 10.1007/978-3-642-22297-9.
- (224) Hunold, J.; Wolf, T.; Wurm, F. R.; Hinderberger, D. Nanoscopic hydrophilic/hydrophilic phase-separation well below the LCST of Polyphosphoesters. *Chem. Commun.* **2019**. DOI 10.1039/C8CC09788G.
- (225) Wolf, T.; Hunold, J.; Simon, J.; Rosenauer, C.; Hinderberger, D.; Wurm, F. R. Temperature responsive poly(phosphonate) copolymers: From single chains to macroscopic coacervates. *Polym. Chem.* **2018**, *9* (4), 490–498. DOI 10.1039/c7py01811h.
- (226) Wang, X.; Qiu, X.; Wu, C. Comparison of the Coil-to-Globule and the Globule-to-Coil Transitions of a Single Poly(N -isopropylacrylamide) Homopolymer Chain in Water. *Macromolecules* **1998**, *31* (9), 2972–2976. DOI 10.1021/ma971873p.
- (227) Save, M.; Weaver, J. V. M.; Armes, S. P.; McKenna, P. Atom transfer radical polymerization of hydroxy-functional methacrylates at ambient temperature: Comparison of glycerol monomethacrylate with 2-hydroxypropyl methacrylate. *Macromolecules* **2002**, *35* (4), 1152–1159. DOI 10.1021/ma011541r.
- (228) Pilon, L. N.; Armes, S. P.; Findlay, P.; Rannard, S. P. Synthesis and characterization of shell cross-linked micelles with hydroxy-functional coronas: A pragmatic alternative to dendrimers? *Langmuir* **2005**, *21* (9), 3808–3813. DOI 10.1021/la047046g.
- (229) Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (21), 7512–7515. DOI 10.1021/jo971176v.
- (230) Yu, D. M.; Mapas, J. K. D.; Kim, H.; Choi, J.; Ribbe, A. E.; Rzyayev, J.; Russell, T. P. Evaluation of the Interaction Parameter for Poly(solketal methacrylate)- block -

- polystyrene Copolymers. *Macromolecules* **2018**, *51* (3), 1031–1040. DOI 10.1021/acs.macromol.7b02221.
- (231) Kříž, J.; Dybal, J. Cooperative Preassociation Stages of PEO–PPO–PEO Triblock Copolymers: NMR and Theoretical Study. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (9), 3140–3151. DOI 10.1021/jp911205q.
- (232) Kim, B. J.; Im, S. S.; Oh, S. G. Investigation on the solubilization locus of aniline-HCl salt in SDS micelles with ¹H NMR spectroscopy. *Langmuir* **2001**, *17* (2), 565–566. DOI 10.1021/la0012889.
- (233) Cau, F.; Lacelle, S. H NMR Relaxation Studies of the Micellization of a Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymer in Aqueous Solution. *Macromolecules* **1996**, *29*, 170–178. DOI 10.1021/ma950976+.
- (234) Pezron, E.; Leibler, L.; Ricard, A.; Lafuma, F.; Audebert, R. Complex formation in polymer-ion solution. 1. Polymer concentration effects. *Macromolecules* **1989**, *22* (3), 1169–1174. DOI 10.1021/ma00193a030.
- (235) Preuschen, J.; Menchen, S.; Winnik, M. a.; Heuer, A.; Spiess, H. W. Aggregation Behavior of a Symmetric, Fluorinated, Telechelic Polymer System Studied by ¹⁹F NMR Relaxation. *Macromolecules* **1999**, *32* (8), 2690–2695. DOI 10.1021/ma9818735.
- (236) Guo, W.; Fung, B. M.; O’Rear, E. A. Exchange of hybrid surfactant molecules between monomers and micelles. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96* (24), 10068–10074. DOI 10.1021/j100203a088.
- (237) Guo, W.; Brown, T. A.; Fung, B. M. Micelles and aggregates of fluorinated surfactants. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (4), 1829–1836. DOI 10.1021/j100157a060.
- (238) Hwang, F. S.; Hogen-Esch, T. E. Effects of Water-Soluble Spacers on the Hydrophobic Association of Fluorocarbon-Modified Poly(acrylamide). *Macromolecules* **1995**, *28* (9), 3328–3335. DOI 10.1021/ma00113a037.
- (239) Koda, Y.; Terashima, T.; Sawamoto, M. Fluorinated microgels in star polymers: From in-core dynamics to fluorous encapsulation. *Macromolecules* **2015**, *48* (9), 2901–2908. DOI 10.1021/acs.macromol.5b00166.
- (240) Yu, D. M.; Smith, D. M.; Kim, H.; Mapas, J. K. D.; Rzayev, J.; Russell, T. P. Morphological Evolution of Poly(solketal methacrylate)- block -polystyrene Copolymers in Thin Films. *Macromolecules* **2019**, acs.macromol.9b00488. DOI 10.1021/acs.macromol.9b00488.
- (241) Li, Z.; Kesselman, E.; Talmon, Y.; Hillmyer, M. a; Lodge, T. P. Multicompartment micelles from ABC miktoarm stars in water. *Science* **2004**, *306* (5693), 98–101. DOI 10.1126/science.1103350.

6 Anhang

ANHANGVERZEICHNIS

6.1	Übersicht der verwendeten Polymere.....	II
6.2	Übersicht über die weiteren Polymersynthesen.....	III
6.3	^{13}C -, und ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektren des bifunktionellen Initiator mit perfluoriertem Segment	V
6.4	^{13}C - und ^1H - ^{13}C -HSQC- und ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR.....	VII
6.5	GPC-Kurven von Poly(propylenglycol)	VIII
6.6	GPC-Kurven der untersuchten ATRP-Systeme	IX
6.7	^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren der Triblockcopolymere	X
6.8	^1H -, ^{19}F -NMR-Spektren der geschützten Pentablockcopolymere	XI
6.9	^1H -, ^{19}F -NMR-Spektren und GPC-Kurven der entschützen, Triblockcopolymere und der triphilen Pentablockcopolymere	XII
6.10	FTIR-Spektren von BO-PPG ₄₂ -CH, (Br-PGMA ₄₈) ₂ PF, (PPG ₁₅ - <i>b</i> -PGMA ₄₈ - <i>b</i> -) ₂ PF.....	XV
6.11	FTIR-Spektren der Triblockcopolymere und triphilen Pentablockcopolymere	XV
6.12	Kalottenmodelle der triphilen Blockcopolymere	XVI
6.13	Kompressibilität und Elastizität von Poly(propylenglycol).....	XVII
6.14	Langmuir-Kompressionsisothermen von Poly(propylenglycol)	XVIII
6.15	Langmuir-Kompressionsisothermen, Kompressibilitäten und Elastizitäten der Triblockcopolymere	XIX
6.16	Langmuir-Kompressionsisothermen, Kompressibilitäten und Elastizitäten der triphilen Blockcopolymere	XX

6.1 Übersicht der verwendeten Polymere

Tabelle 6-1 Übersicht über alle verwendeten Polymere.

$\#M_n = M_n$ von PSMA/PGMA (die Berechnung des Polymerisationsgrad bzw. M_n von PSMA, als auch PGMA wurden über die Integralverhältnisse von ^{19}F - und ^1H -NMR durchgeführt, Details siehe 3.1.6) + $2M_n$ von PPG + Molmasse des bifunktionellen Initiators mit perfluoriertem Segment.

Polymer (Langname)	$M_{n(\text{NMR})}^\ddagger$ (g/mol)	$M_{n(\text{GPC})}$ (g/mol)	\bar{D}	Abkürzung
BO-PPG ₁₅ -OH	900	1.600	1,21	BO-PPG ₁₅ -OH
BO-PPG ₄₂ -OH	2500	5.600	1,38	BO-PPG ₄₂ -OH
BO-PPG ₁₅ -hex-5-inat	1000	1.900	1,17	BO-PPG ₁₅ -CH
BO-PPG ₄₂ -hex-5-inat	2600	5.300	1,36	BO-PPG ₁₅ -CH
Br-PSMA ₁₉ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> -PSMA ₁₉ -Br	8.300	10.200	1,16	(Br-PSMA ₁₉ - <i>b</i> -) ₂ PF
Br-PSMA ₄₈ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> -PSMA ₄₈ -Br	19.900	18.500	1,10	(Br-PGMA ₄₈ - <i>b</i> -) ₂ PF
N ₃ -PSMA ₁₉ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> -PSMA ₁₉ -N ₃	8.300	9.800	1,15	(N ₃ -PSMA ₁₉ - <i>b</i> -) ₂ PF
N ₃ -PSMA ₄₈ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> -PSMA ₄₈ -N ₃	19.900	18.100	1,05	(N ₃ -PGMA ₄₈ - <i>b</i> -) ₂ PF
PPG ₁₅ - <i>b</i> -PSMA ₁₉ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> - PSMA ₁₉ - <i>b</i> -PPG ₁₅	10.500	12.400	1,13	(PPG ₁₅ - <i>b</i> -PSMA ₁₉ - <i>b</i> -) ₂ PF
PPG ₄₂ - <i>b</i> -PSMA ₁₉ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> - PSMA ₁₉ - <i>b</i> -PPG ₄₂	13.600	15.100	1,26	(PPG ₄₂ - <i>b</i> -PSMA ₁₉ - <i>b</i> -) ₂ PF
PPG ₁₅ - <i>b</i> -PSMA ₄₈ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> - PSMA ₄₈ - <i>b</i> -PPG ₁₅	22.100	20.800	1,10	(PPG ₁₅ - <i>b</i> -PSMA ₄₈ - <i>b</i> -) ₂ PF
PPG ₄₂ - <i>b</i> -PSMA ₄₈ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> - PSMA ₄₈ - <i>b</i> -PPG ₄₂	25.200	23.900	1,17	(PPG ₄₂ - <i>b</i> -PSMA ₄₈ - <i>b</i> -) ₂ PF

PPG ₁₅ - <i>b</i> -PGMA ₁₉ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> - PGMA ₁₉ - <i>b</i> -PPG ₁₅	9.500	17.700	1,20	(PPG ₁₅ - <i>b</i> -PGMA ₁₉ - <i>b</i> -) ₂ PF
PPG ₄₂ - <i>b</i> -PGMA ₁₉ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> - PGMA ₁₉ - <i>b</i> -PPG ₄₂	12.700	14.600	1,14	(PPG ₄₂ - <i>b</i> -PGMA ₁₉ - <i>b</i> -) ₂ PF
PPG ₁₅ - <i>b</i> -PGMA ₄₈ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> - PGMA ₄₈ - <i>b</i> -PPG ₁₅	19.700	37.200	1,10	(PPG ₁₅ - <i>b</i> -PGMA ₄₈ - <i>b</i> -) ₂ PF
PPG ₄₂ - <i>b</i> -PGMA ₄₈ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> - PGMA ₄₈ - <i>b</i> -PPG ₄₂	22.800	23.600	1,10	(PPG ₄₂ - <i>b</i> -PGMA ₄₈ - <i>b</i> -) ₂ PF
Br-PGMA ₁₉ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> -PGMA ₁₉ -Br	7.400	17.400	1,19	(Br-PGMA ₁₉ - <i>b</i> -) ₂ PF
Br-PGMA ₄₈ - <i>b</i> -PF- <i>b</i> -PGMA ₄₈ -Br	17.500	34.100	1,10	(Br-PGMA ₄₈ - <i>b</i> -) ₂ PF

6.2 Übersicht über die weiteren Polymersynthesen

Tabelle 6-2 Mengen- und Volumenverhältnisse für die Synthese des Triblockcopolymers (Br-PSMA₁₉-*b*-)₂PF.

Substanz	Masse (mg)	Molzahl (mmol)	Volumen (mL)
Solketalmethacrylat	51,4000	256,7048	50,0
Br-CH ₂ -PF-CH ₂ -Br	0,92	1,1	
Cu(I)Br	0,3069	2,1392	
Bpy	0,6682	4,2784	
Acetonitril			50,0

Tabelle 6-3 Mengen- und Volumenverhältnisse für die Synthese des Triblockcopolymers (N₃-PSMA₁₉-*b*-)₂PF.

Substanz	Masse (mg)	Molzahl (mmol)	Volumen (mL)
(Br-PSMA ₁₉ - <i>b</i> -) ₂ PF	7,0	0,7865	
NaN ₃	0,1534	2,360	
DMF			54,0

Tabelle 6-4 Mengen- und Volumenverhältnisse für die Synthese des Pentablockcopolymer (PPG₁₅-*b*-PSMA₁₉-*b*-)₂PF.

Substanz	Masse (mg)	Molzahl (mmol)	Volumen (mL)
(N ₃ -PSMA ₁₉ - <i>b</i> -) ₂ PF	2,0	0,2247	
BO-PPG ₁₅ -CH	0,7376	0,6742	
Cu(I)Br	0,0322	0,2247	
TEA			60,0
THF			20,0

Tabelle 6-5 Mengen- und Volumenverhältnisse für die Synthese des Pentablockcopolymer (PPG₄₂-*b*-PSMA₁₉-*b*-)₂PF.

Substanz	Masse (mg)	Molzahl (mmol)	Volumen (mL)
(N ₃ -PSMA ₁₉ - <i>b</i> -) ₂ PF	2,0	0,2247	
BO-PPG ₄₂ -CH	1,7488	0,6742	
Cu(I)Br	0,0322	0,2247	
TEA			60,0
THF			20,0

Tabelle 6-6 Mengen- und Volumenverhältnisse für die Synthese des Pentablockcopolymer (PPG₄₂-*b*-PSMA₄₈-*b*-)₂PF.

Substanz	Masse (mg)	Molzahl (mmol)	Volumen (mL)
(N ₃ -PSMA ₄₈ - <i>b</i> -) ₂ PF	2,00	0,1429	
BO-PPG ₄₂ -CH	6,0	0,4286	
Cu(I)Br	0,0205	0,1429	
TEA			60,0
THF			20,0

Tabelle 6-7 Mengen- und Volumenverhältnisse für die Synthese des triphilen Pentablockcopolymer (PPG₁₅-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF.

Substanz	Masse (mg)	Molzahl (mmol)	Volumen (mL)
(PPG ₁₅ - <i>b</i> -PSMA ₁₉ - <i>b</i> -) ₂ PF	0,8000	0,0721	
HCl			4,0
1,4-Dioxan			40,0

Tabelle 6-8 Mengen- und Volumenverhältnisse für die Synthese des triphilen Pentablockcopolymer (PPG₄₂-*b*-PGMA₁₉-*b*-)₂PF.

Substanz	Masse (mg)	Molzahl (mmol)	Volumen (mL)
(PPG ₄₂ - <i>b</i> -PSMA ₁₉ - <i>b</i> -) ₂ PF	1,0	0,0710	
HCl			5,0
1,4-Dioxan			50,0

Tabelle 6-9 Mengen- und Volumenverhältnisse für die Synthese des triphilen Pentablockcopolymers (PPG₄₂-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF.

Substanz	Masse (mg)	Molzahl (mmol)	Volumen (mL)
(PPG ₄₂ - <i>b</i> -PSMA ₄₈ - <i>b</i> -) ₂ PF	1,5000	0,0592	
HCl			7,5
1,4-Dioxan			10,0

Tabelle 6-10 Mengen- und Volumenverhältnisse für die Synthese des Triblockcopolymers (Br-PGMA₁₉-*b*-)₂PF.

Substanz	Masse (mg)	Molzahl (mmol)	Volumen (mL)
(Br-PSMA ₁₉ - <i>b</i> -) ₂ PF	1,0	0,1123	
HCl			5,0
1,4-Dioxan			50

Tabelle 6-11 Mengen- und Volumenverhältnisse für die Synthese des Triblockcopolymers (Br-PGMA₄₈-*b*-)₂PF.

Substanz	Masse (mg)	Molzahl (mmol)	Volumen (mL)
(Br-PSMA ₄₈ - <i>b</i> -) ₂ PF	1,5000	0,0592	
HCl			7,5
1,4-Dioxan			75,0

6.3 ¹³C-, und ¹H-¹³C-HSQC-NMR-Spektren des bifunktionellen Initiator mit perfluoriertem Segment

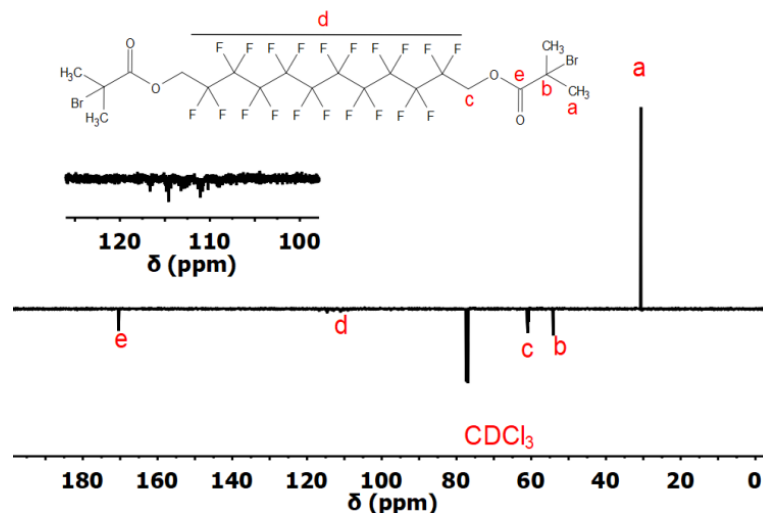


Abbildung 6-1 ¹³C-NMR-Spektrum (in CDCl₃, T = 27 °C) von 1H,1H,12H,12H-Perfluorododecanyl-1,12-di(2-bromo)isobutylat.

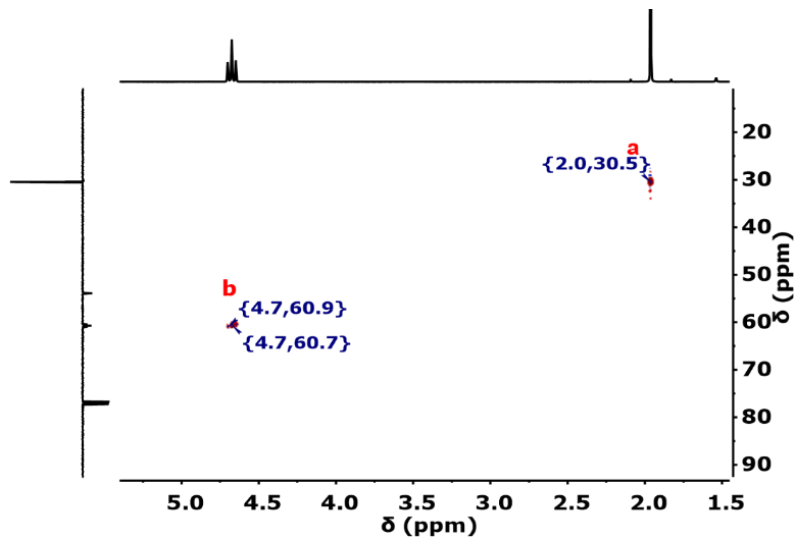


Abbildung 6-2 ^1H - ^{13}C -HSQC NMR-Spektrum (in CDCl_3 , $T = 27^\circ\text{C}$) von $1\text{H},1\text{H},12\text{H},12\text{H}$ -Perfluorododecanyl-1,12-di(2-bromo)isobutylat.

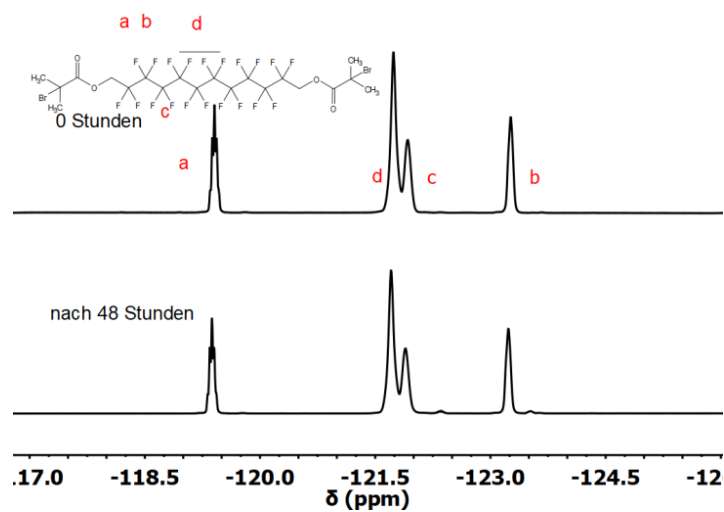
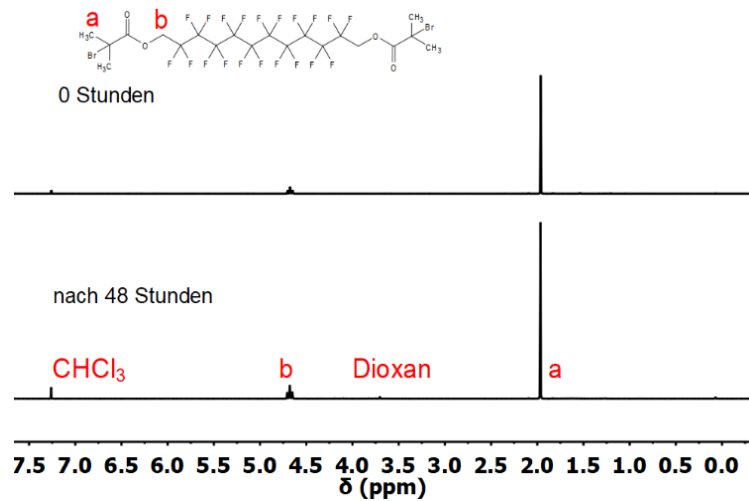


Abbildung 6-3 ^1H - (oben) und ^{19}F -NMR-Spektrum (unten) in CDCl_3 des Stabilitätstestes des Initiators bei $T = 27^\circ\text{C}$ unter Verwendung der Bedingungen der sauren Hydrolyse; Konzentration HCl $0,1\text{ M}$ in 1,4-Dioxan.

6.4 ^{13}C - und ^1H - ^{13}C -HSQC- und ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR

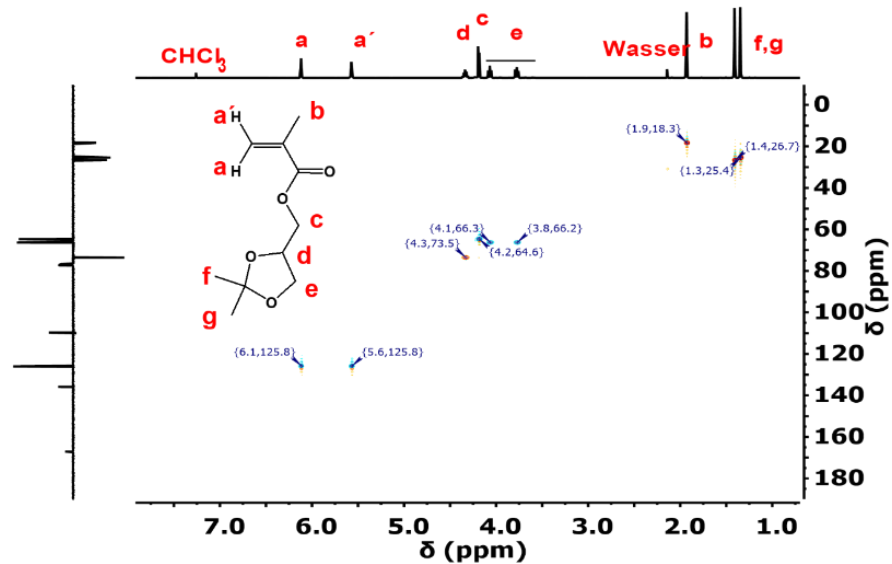


Abbildung 6-4 ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum (400 MHz; CDCl_3 , $T = 27^\circ\text{C}$) des Monomers Solketalmethacrylat.

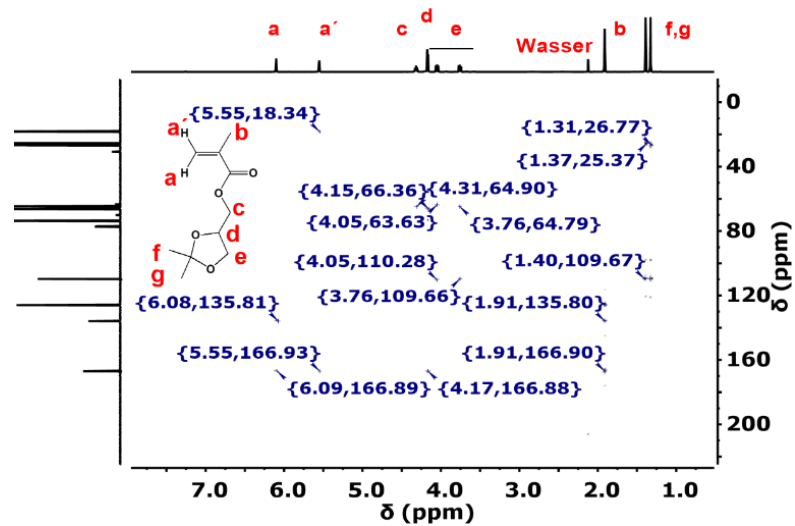


Abbildung 6-5 ^1H - ^{13}C -HSQC-NMR-Spektrum (400 MHz; CDCl_3 , $T = 27^\circ\text{C}$) des Monomers Solketalmethacrylat.

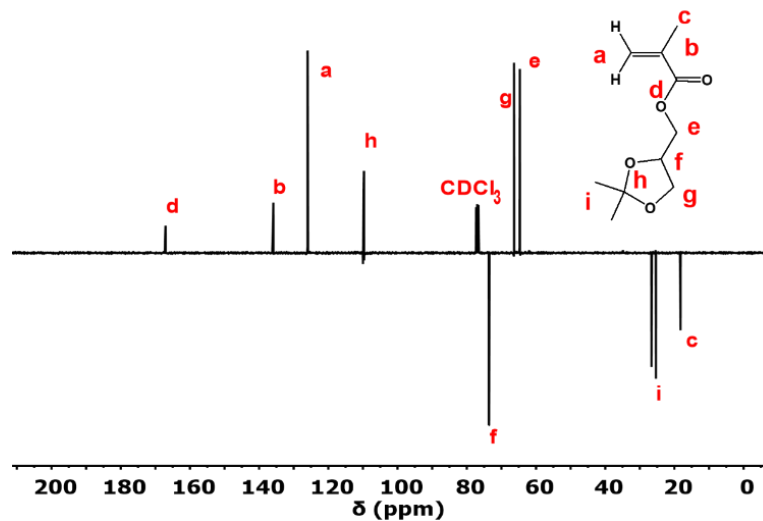


Abbildung 6-6 ^{13}C -APT-NMR-Spektrum (100 MHz; CDCl_3 , $T = 27^\circ\text{C}$) des Monomers Solketalmethacrylat.

6.5 GPC-Kurven von Poly(propylenglycol)

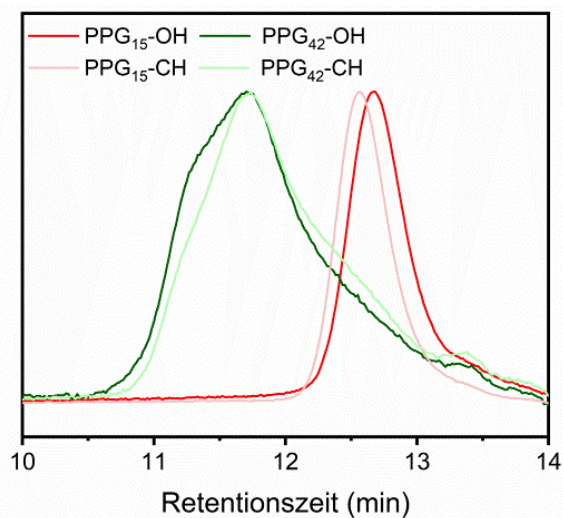


Abbildung 6-7 GPC-Kurve (mobile Phase: 10 mM [LiBr] DMF Mischung; Standard: PMMA, $T = 25^\circ\text{C}$) von BO-PPG₁₅-OH, BO-PPG₄₂-OH, BO-PPG₁₅-CH und BO-PPG₄₂-CH.

6.6 GPC-Kurven der untersuchten ATRP-Systeme

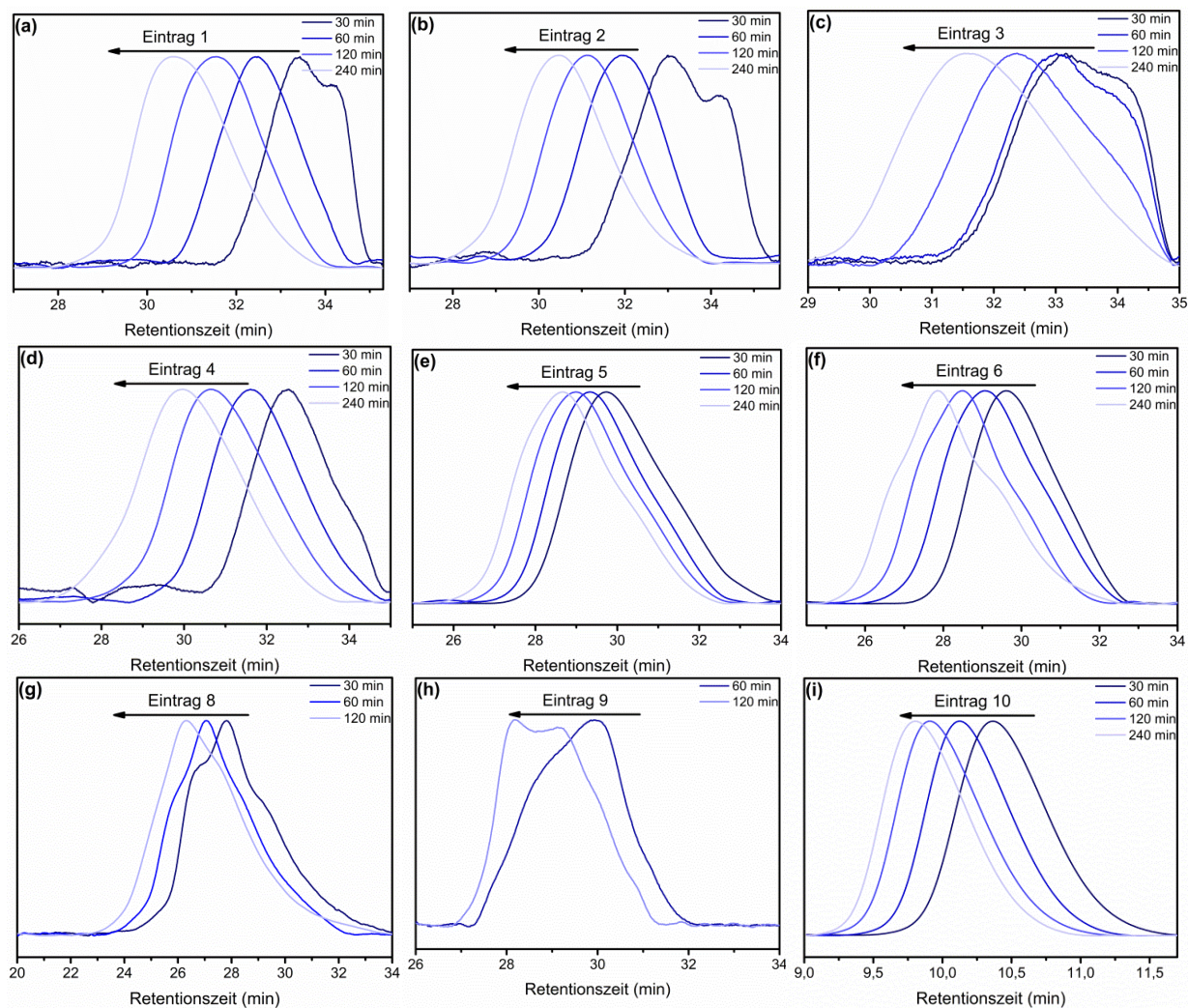
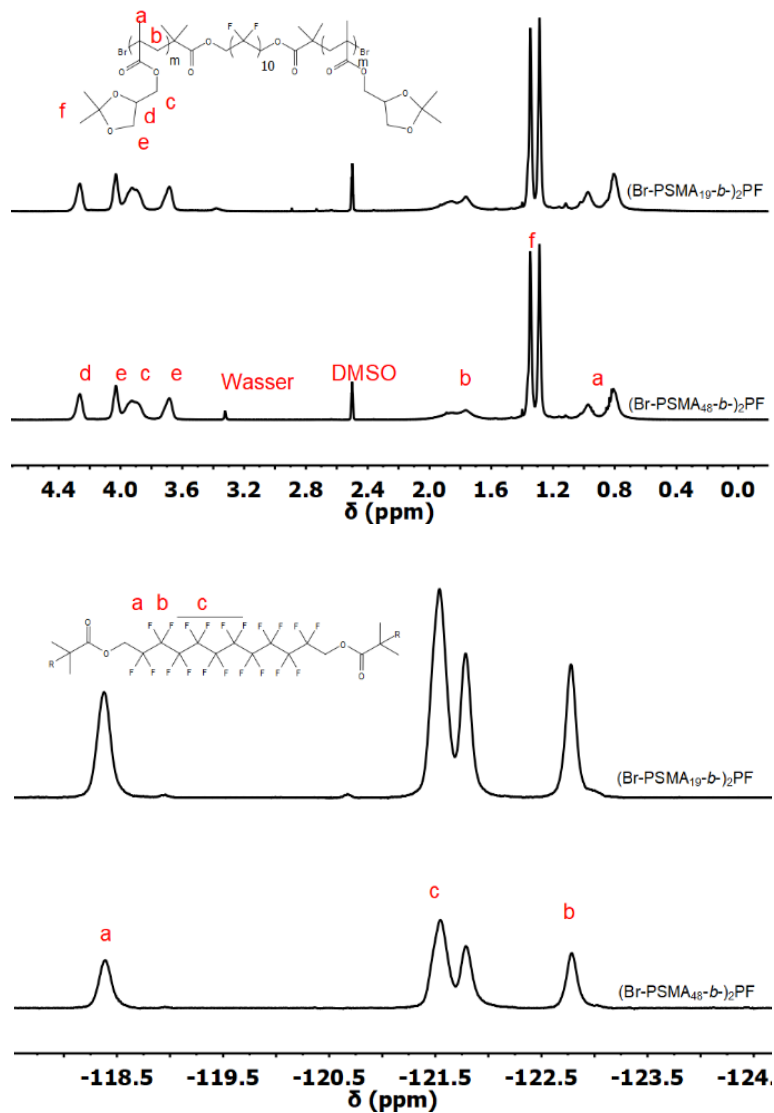


Abbildung 6-8 GPC-Kurven (mobile Phase: 10 mM [LiBr] DMF Mischung; Standard: PMMA, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) von kinetisch untersuchten ATRP-Systemen. Für die Zuordnung siehe Tabelle 3-3: (a) Eintrag 1, (b) Eintrag 2, (c) Eintrag 3, (d) Eintrag 4, (e) Eintrag 5, (f) Eintrag 6, (g) Eintrag 8, (h) Eintrag 9, (i) Eintrag 10. Die beiden GPC-Kurven für den Eintrag 7 und 11 in Tabelle 3-3 sind in der Abbildung 3-6 dargestellt.

6.7 ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren der Triblockcopolymeren



7

Abbildung 6-9 ^1H -NMR-Spektrum (in $\text{DMSO-}d_6$, $T = 27\text{ }^\circ\text{C}$) oben, sowie ^{19}F -NMR-Spektrum (in $\text{DMSO-}d_6$, $T = 27\text{ }^\circ\text{C}$) von $(\text{Br-PSMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ und $(\text{Br-PSMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$.

6.8 ^1H -, ^{19}F -NMR-Spektren der geschützten Pentablockcopolymeren

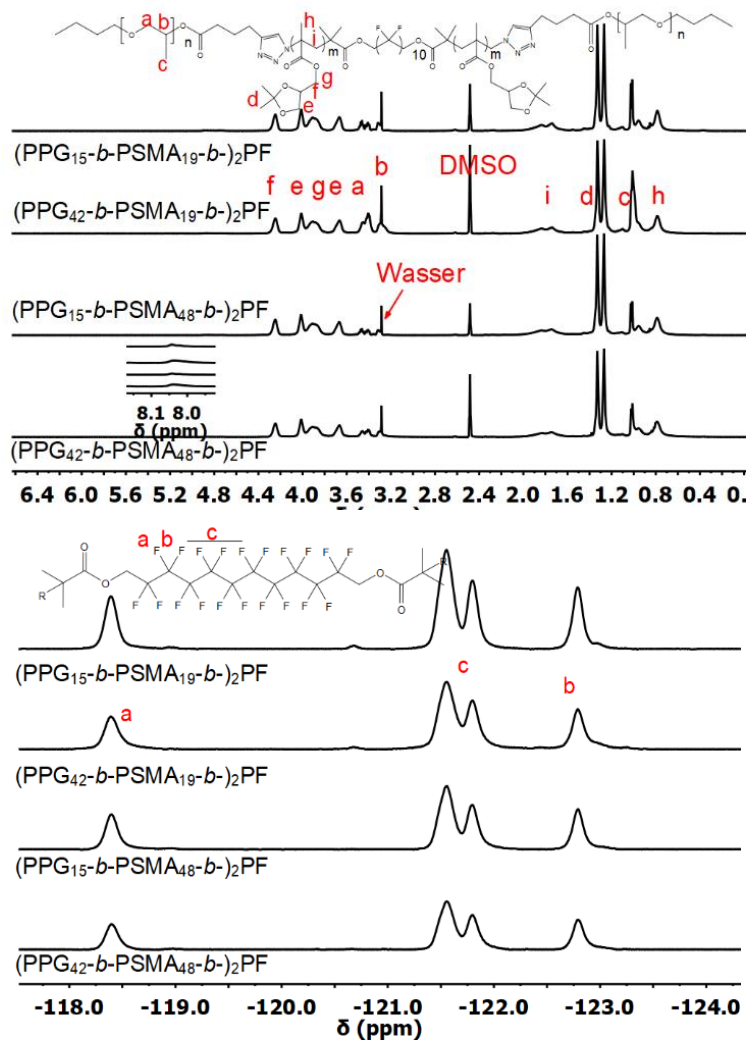


Abbildung 6-10 ^1H -NMR-Spektrum (in $\text{DMSO-}d_6$, $T = 27^\circ\text{C}$) oben, sowie ^{19}F -NMR-Spektrum (470 MHz; $\text{DMSO-}d_6$) von $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PSMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$, $(\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PSMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$, $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PSMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ und $(\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PSMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$.

6.9 ^1H -, ^{19}F -NMR-Spektren und GPC-Kurven der entschützten, Triblockcopolymeren und der triphilen Pentablockcopolymeren

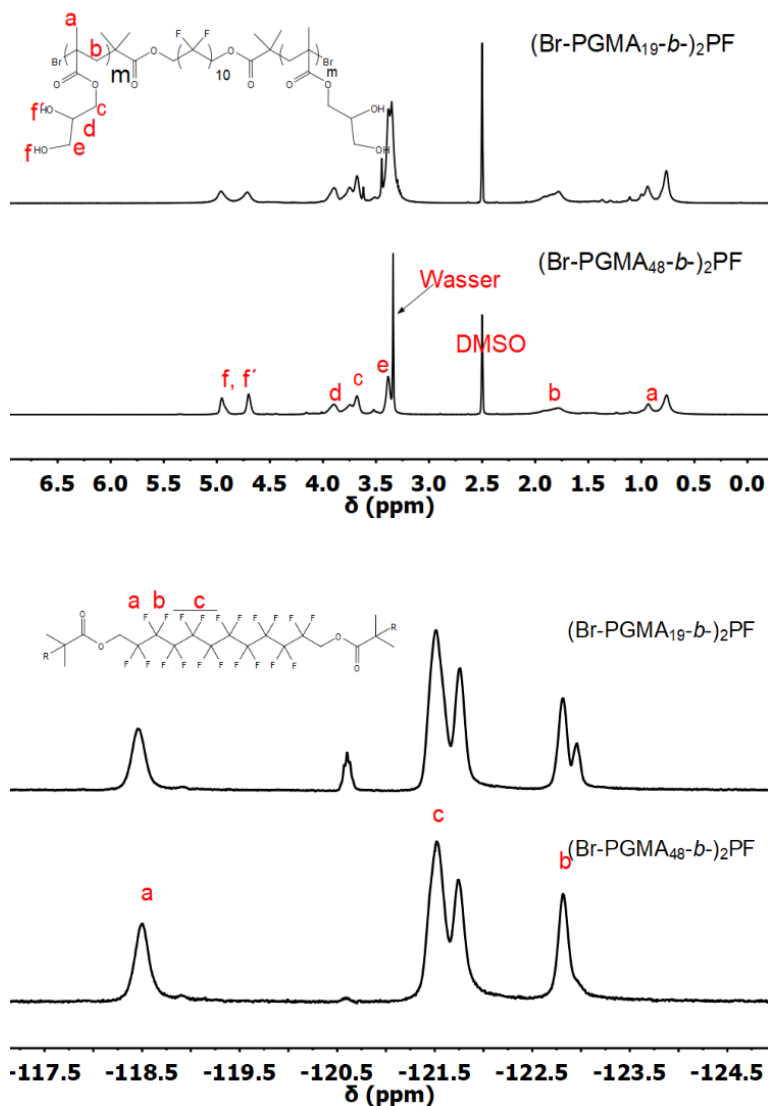


Abbildung 6-11 ^1H -NMR-Spektrum (in $\text{DMSO-}d_6$, $T = 27\text{ }^\circ\text{C}$) oben, sowie unten ^{19}F -NMR-Spektrum (470 MHz; $\text{DMSO-}d_6$) von $(\text{Br-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ und $(\text{Br-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$.

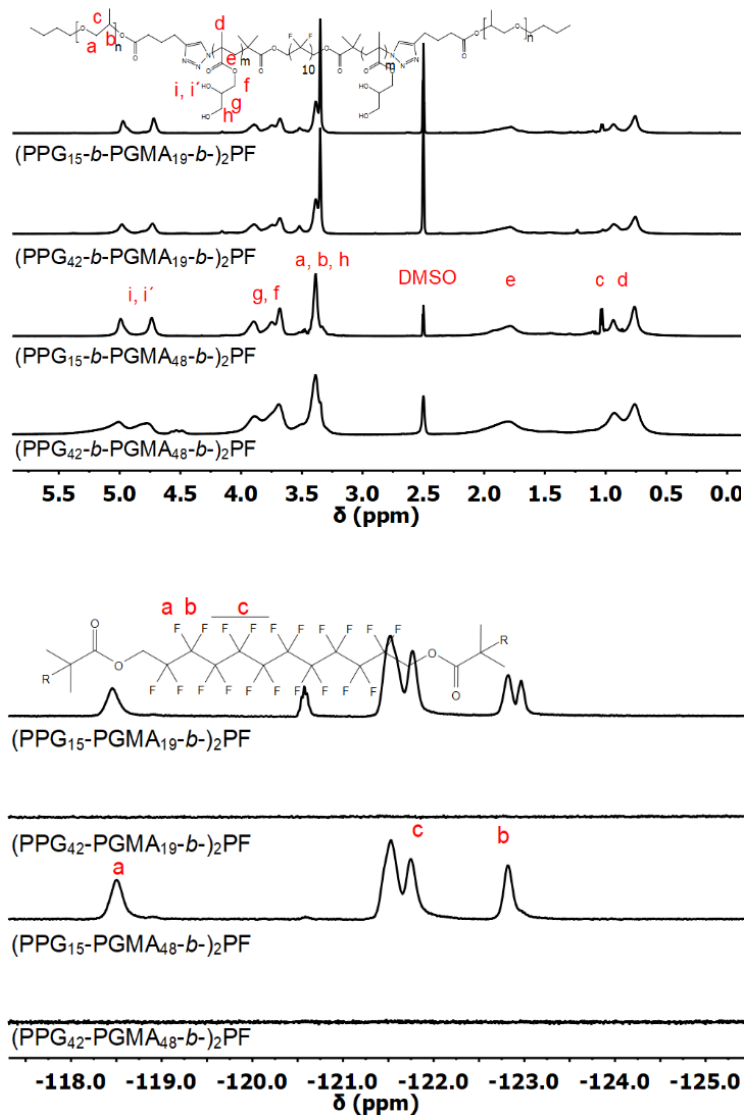


Abbildung 6-12 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in $\text{DMSO-}d_6$, $T = 27^\circ\text{C}$) oben, sowie $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum (470 MHz; $\text{DMSO-}d_6$) unten von $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$, $(\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PGMA}_{19}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$, $(\text{PPG}_{15}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$ und $(\text{PPG}_{42}\text{-}b\text{-PGMA}_{48}\text{-}b\text{-})_2\text{PF}$.

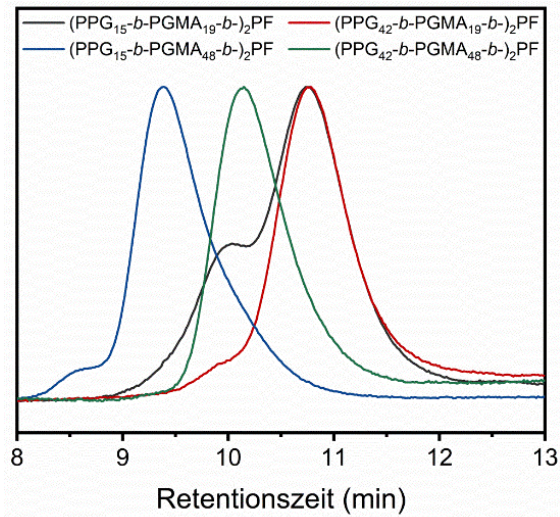


Abbildung 6-13 GPC-Kurve (mobile Phase: 10 mM [LiBr] DMF Mischung; Standard: PMMA, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) von (PPG₁₅-*b*-PGMA₁₉-*b*)₂PF, (PPG₄₂-*b*-PGMA₁₉-*b*)₂PF, (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*)₂PF und (PPG₄₂-*b*-PGMA₄₈-*b*)₂PF.

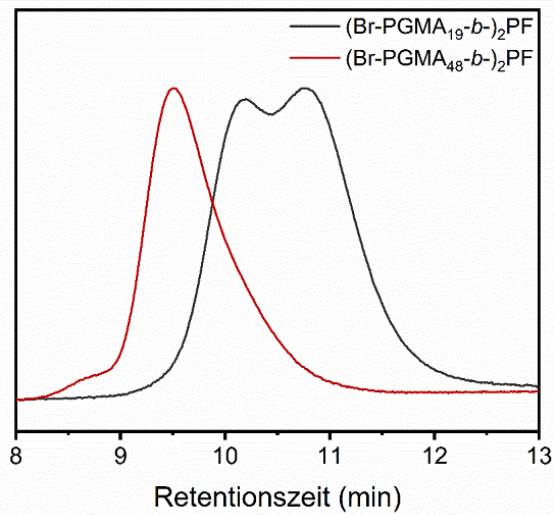


Abbildung 6-14 GPC-Kurve (mobile Phase: 10 mM [LiBr] DMF Mischung; Standard: PMMA, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) von (Br-PGMA₁₉-*b*)₂PF und (Br-PGMA₄₈-*b*)₂PF.

6.10 FTIR–Spektren von BO-PPG₄₂-CH, (Br-PGMA₄₈-*b*-)₂PF, (PPG₁₅-*b*-PGMA₄₈-*b*-)₂PF

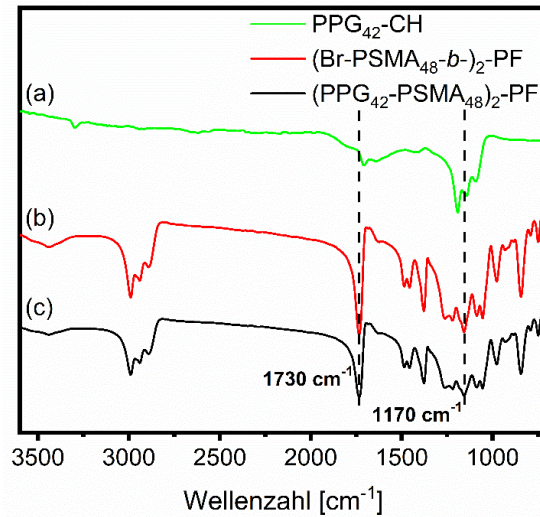


Abbildung 6-15 FTIR–Spektren (der Polymere in KBr) von BO-PPG₄₂-CH (a), (Br-PSMA₄₈-*b*-)₂PF (b) und (c) (PPG₄₂-*b*-PSMA₄₈-*b*-)₂PF.

6.11 FTIR–Spektren der Triblockcopolymeren und triphilen Pentablockcopolymeren

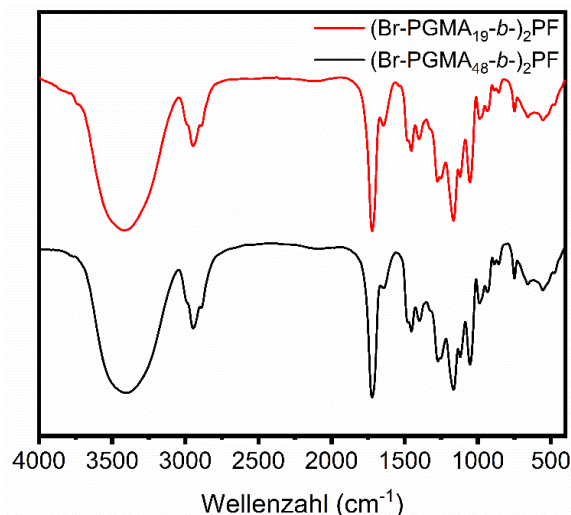


Abbildung 6-16 FTIR–Spektren (der Polymere in KBr) der Triblockcopolymeren.

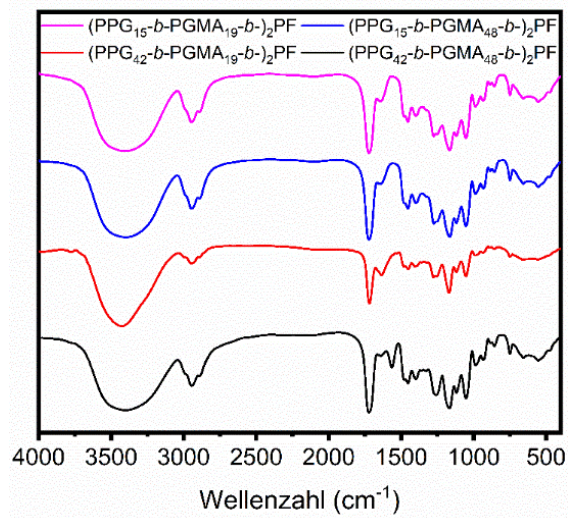


Abbildung 6-17 FTIR-Spektren (der Polymere in KBr) der triphilen Blockcopolymeren.

6.12 Kalottenmodelle der triphilen Blockcopolymeren

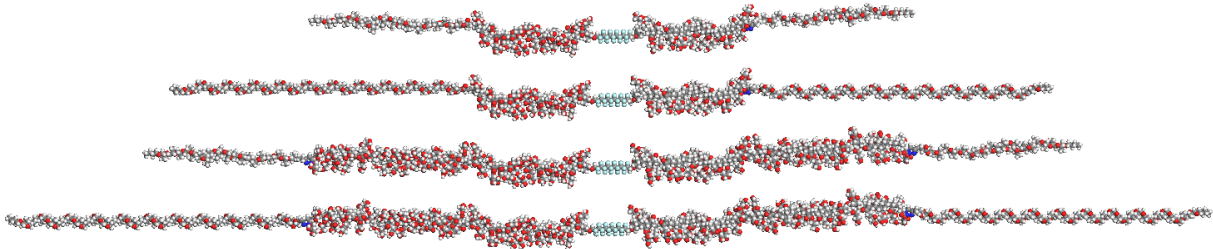


Abbildung 6-18 Kalottenmodell (BIOVIA Materials Studio) der triphilen Blockcopolymeren.

6.13 Kompressibilität und Elastizität von Poly(propylenglycol)

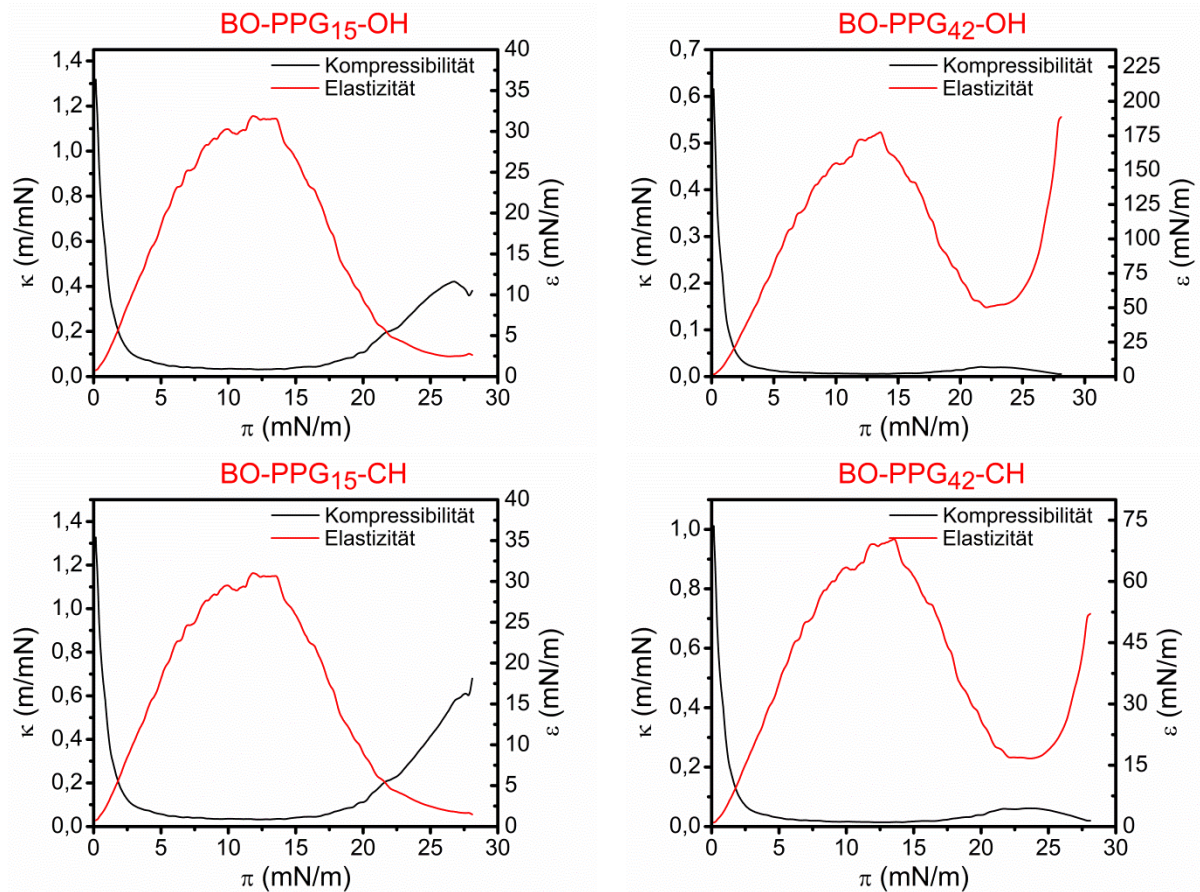


Abbildung 6-19 Kompressibilitäts- und Elastizitätsverläufe der Langmuir-Kompressionssotherme des Poly(propylenglycol)₁₅ und Poly(propylenglycol)₄₂ mit OH-Endgruppe (oben) bzw. mit Hex-5-insäure verestert (unten) auf wässriger Subphase, bei 20 °C

6.14 Langmuir-Kompressionsisothermen von Poly(propylenglycol)

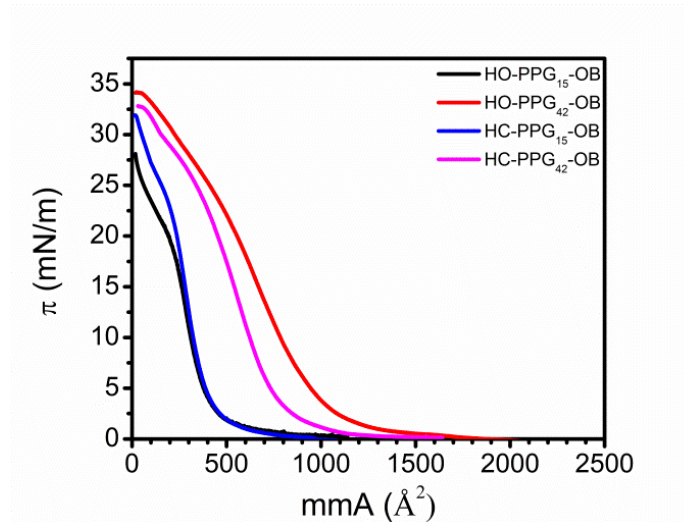


Abbildung 6-20 Langmuir-Kompressionsisothermen des Poly(propylenglycol)monobuthylethers auf der Wasseroberfläche, vor (schwarze und rote Kurve) und nach (blaue und pinke Kurve) der Veresterung der OH-Endgruppe durch Hex-5-insäure ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

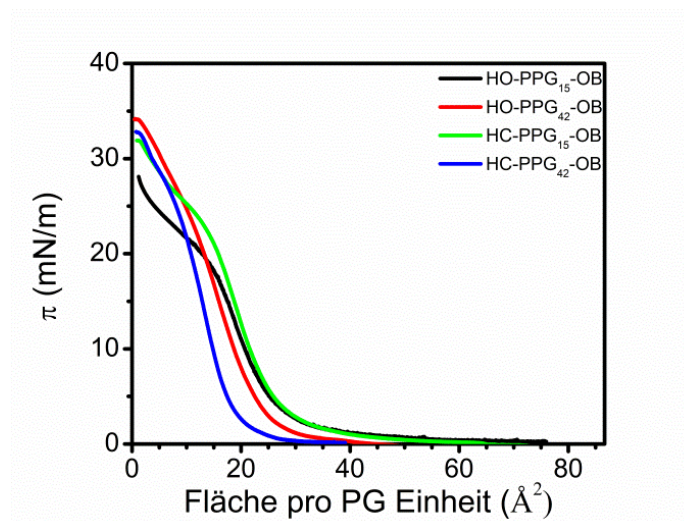


Abbildung 6-21 Langmuir-Kompressionsisothermen des Poly(propylenglycol)s auf der Wasseroberfläche, vor (schwarze und rote Kurve) und nach (blaue und pinke Kurve) der Veresterung der OH-Endgruppe durch Hex-5-insäure, bezogen auf die Anzahl der Wiederholungseinheiten ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

6.15 Langmuir-Kompressionsisothermen, Kompressibilitäten und Elastizitäten der Triblockcopolymeren

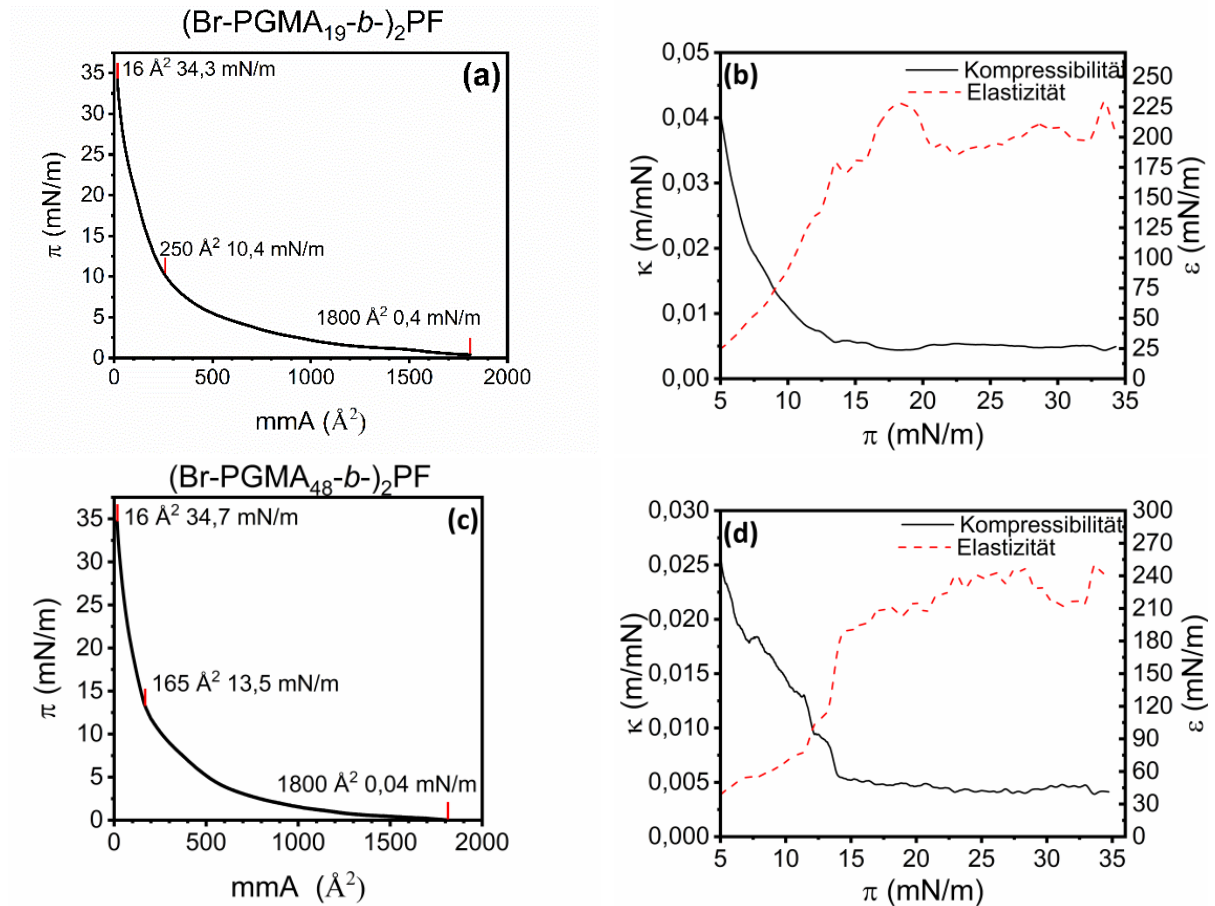


Abbildung 6-22 Langmuir-Kompressionsisothermen der Triblockcopolymeren auf wässriger Subphase, bei 20 °C (a und c) und die dazugehörigen Kompressibilitäts- und Elastizitätskurven (b und d).

6.16 Langmuir-Kompressionsisothermen, Kompressibilitäten und Elastizitäten der triphilen Blockcopolymere

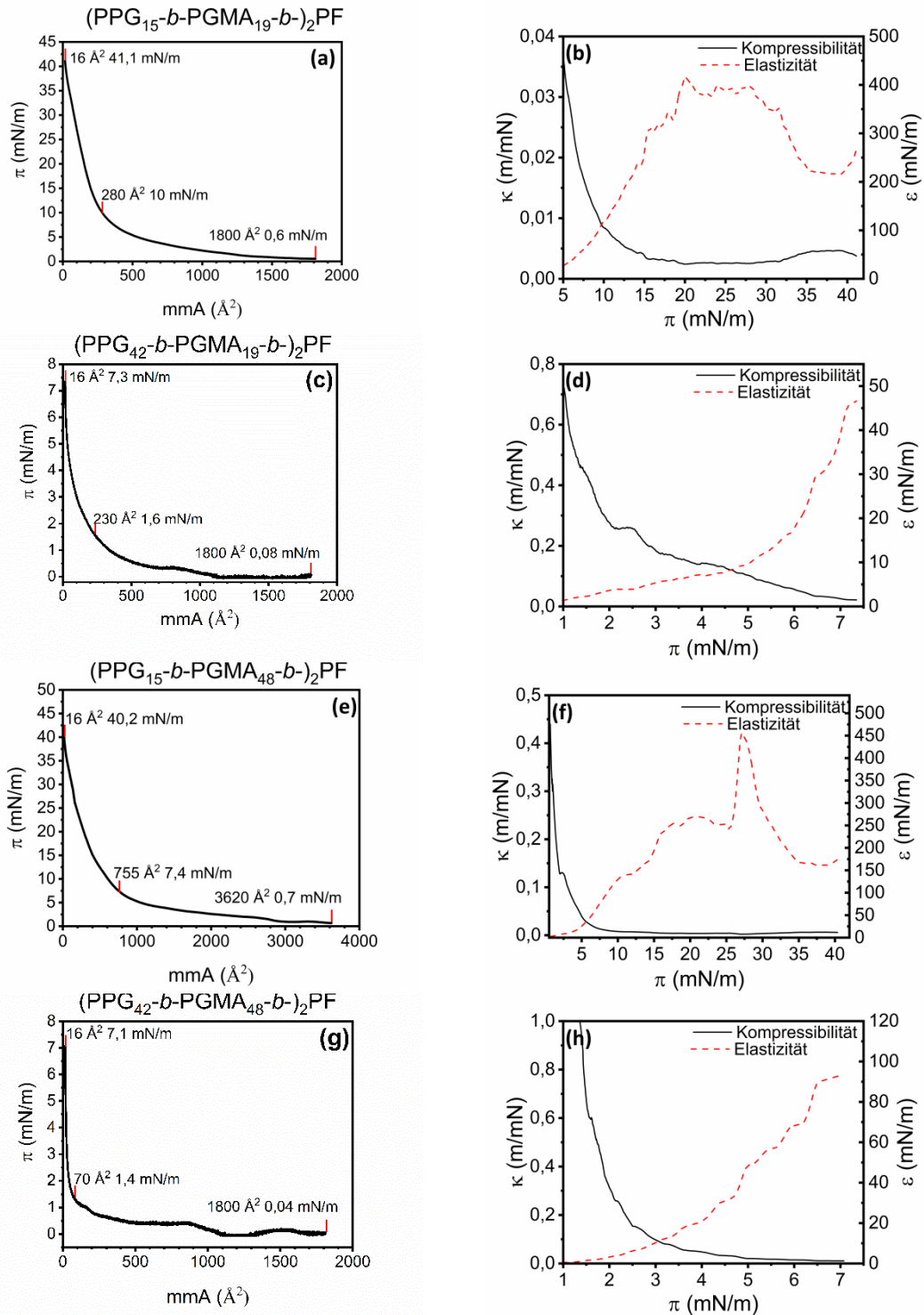


Abbildung 6-23 Langmuir-Kompressionsisothermen der triphilen Pentablockcopolymere auf wässriger Subphase, bei 20 °C (a, c, e und g) und die dazugehörigen Kompressibilitäts- und Elastizitätskurven (b, d, f und h).

Publikationsliste

1) Heinz, Daniel; Amado, Elkin; Kressler, Jörg

Polyphilicity—An Extension of the Concept of Amphiphilicity in Polymers.

Polymers (Basel). 2018, 10 (9), 960

DOI: 10.3390/polym10090960.

2) Heinz, Daniel; Meister, Anette; Hussain, Hazrat; Busse, Karsten; Kressler, Jörg

Triphilic Pentablock Copolymers with Perfluoroalkyl Segment in Central Position

in Vorbereitung

Tagungsbeitrag

Kressler, Joerg; Heinz, Daniel

Triphilic pentablock copolymers with a perfluoroalkyl middle block Abstracts of Papers, 257th

ACS National Meeting & Exposition, Orlando, FL, United States, March 31-April 4, 2019

Conference; Meeting Abstract 2019 Pages: PMSE-0088

Danksagung

Jetzt ist es an der Zeit DANKE zu sagen. Danken möchte ich Prof. Dr. Jörg Kreßler für die Überlassung des Themas und der Unterstützung in den zurückliegenden Jahren. Danken möchte ich auch Prof. Dr. André Laschewsky für die Erstellung des Zweitgutachtens. Bei den Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Physikalische Chemie der Polymere möchte ich mich für die gute, freundschaftliche und unterstützende Atmosphäre in den vergangenen Jahren bedanken. Besonders hervorheben möchte ich hierbei Dr. Karsten Busse und Dr. Elkin Amado. Danke für eure Zeit und offenen Ohren bei einigen Problem- und Fragestellungen. Ein besonderer Dank geht an Dr. Martin Pulst, Dr. Mark Jbeily und an meinen Zimmerkollegen Johannes Hunold für ihre Hilfe in ihren jeweiligen Fachgebieten, guten Worte und den einen oder anderen Spaß - ich bin sehr dankbar, dass ich eure Freundschaft genießen durfte und für die gemeinsame Zeit. Dr. Henning Kausche möchte ich für die gute Zusammenarbeit, sei es bei der Bestellung von Chemikalien, der Betreuung der Praktika oder einfach nur für ein offenes Ohr danken.

Danken möchte ich auch Dr. Dieter Ströhl und dessen Arbeitsgruppe für die Aufnahmen der NMR-Spektren und die zahlreichen und hilfreichen Diskussionen. Dr. Annette Meister möchte ich für die aufgenommenen TEM-Bilder danken. Dr. Christian Schwieger gilt mein Dank für die Unterweisung an den Filmwaagemessgeräten, besonders für das IRRAS-Gerät und den zahllosen Diskussionen. Ein Dank gilt auch Torsten Schurig, der so manchen Sonderwunsch in Glas geformt hat.

Für die Erstellung dieser Arbeit haben so viele Personen mitgewirkt, dass ich nicht allen namentlich erwähnen kann. Danken möchte ich von ganzen Herzen meiner Familie und meiner Freundin, die mich in den letzten Jahren durch so manches tiefe Tal getragen haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Daniel Peter Heinz
Geburtstag: 01.12.1988
Geburtsort: Schlema

Akademischer Werdegang

01/2014-07/2019 Promotion
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Physikalische Chemie der Polymere, AG Prof. Dr. J. Kreßler

09/2009-12/2012 Diplomingenieurstudium der Fachrichtung Chemie (FH)
Hochschule Fresenius
Standort Zwickau

.....
Daniel Peter Heinz

Halle (Saale), den 18.12.2019

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den verwendeten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

.....

Daniel Peter Heinz

Halle (Saale), den 18.12.2019