

Synthese und Kristallisationsuntersuchungen von supramolekularen Poly(ϵ -caprolactonen)

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 Frau **Elena Ostas**

geb. am 29.07.1982 in Moskau

Gutachter:

1. Prof. Dr. Wolfgang H. Binder (MLU Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. Helmut Ritter (Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf)

Öffentliche Verteidigung: 19. Juni 2014

Inhaltsverzeichnis	Seite
EINLEITUNG	1
1. Polymerkristallisation	1
2. Kristallisationsprozess bei Homopolymeren	3
2.1 Keimbildung	3
2.2 Kristallisationsprozess anhand verschiedener Modelle	4
2.2.1 Modell nach Hoffman und Lauritzen	4
2.2.2 Modell nach Strobl	6
2.2.3 Modell nach Muthukumar	7
2.3 Morphologie semikristalliner Homopolymere an verschiedenen Längenskalen	7
3. Kristallisationsverhalten von kristallin-amorphen Blockcopolymeren	9
3.1 Theoretische Grundlagen	9
3.2 Untersuchungen der kristallin-amorphen Blockcopolymeren am Beispiel von Polybutadien-Poly(ϵ -caprolacton) (PB-PCL)	13
4. Kristallisation in stark eingeschränkten Systemen	14
5. Supramolekulare Polymere	18
5.1 Aufbau/Architektur	18
5.2 Temperaturabhängige Dynamik der Wasserstoffbrückenbindungen	19
5.3 Kristallisationsverhalten	20
ALLGEMEINER TEIL	25
1. Zielstellung	25
2. Konzept	26
3. Synthese	28
3.1 Synthese von <i>1-(6-Azidohexyl)thymin (3)</i>	28
3.2 Synthese von <i>4,4-Bis-[3-(2,4-diamino-[1,3,5]triazin-6-yl)-phenoxy]benzophenon (DTr)</i>	29
3.3 Synthese von <i>2,4-Diamino-6-propyl[1,3,5]triazin (Tr3)</i> , <i>2,4-Diamino-6-heptyl[1,3,5]triazin (Tr7)</i> und <i>2,4-Diamino-6-tridecyl [1,3,5]triazin (Tr13)</i>	30
3.4 Synthese von <i>6-(4-(Prop-2-in-1-yloxy)benzyl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin (7)</i>	31
3.5 Synthese von Alkin-funktionalisiertem Poly(ϵ -caprolacton)	31

3.5.1 Mechanismus der Polymerisationsreaktion	31
3.5.2 Ergebnisse der Polymerisationsreaktionen	34
3.6 Synthese von Thymin-funktionalisiertem Poly(ϵ -caprolacton)	37
3.6.1 Mechanismus und Ergebnisse	37
3.6.2 Click-Reaktionen an hochmolekularen Poly(ϵ -caprolactonen)	40
3.7 Synthese und Funktionalisierung von Polyisobutylen (PIB)	44
3.8 Zusammenfassung des Kapitels „Synthese“	47
4. Supramolekulare Polymere PCL-Thymin/Bis-Diaminotriazin/PCL-Thymin	48
4.1 Herstellung/Nomenklatur	48
4.2 Strukturelle Untersuchungen	50
4.3 Kristallisationsuntersuchungen	52
5. Supramolekulare Systeme PCL-Thymin/Diaminotriazin-Alkylkette	55
5.1 Herstellung/Nomenklatur	55
5.2 Strukturelle Untersuchungen	56
5.3 Kristallisationsuntersuchungen	58
5.3.1 Untersuchungen des nicht isothermen Kristallisationsverhaltens	58
5.3.2 Untersuchungen des isothermen Kristallisationsverhaltens nach Avrami	60
6. Supramolekulare PCL-PIB Pseudo-Blockcopolymere	64
6.1 Thermisches Gleichgewicht und Kristallisation (Hypothese)	64
6.2 Herstellung/Nomenklatur	67
6.3 Strukturelle Untersuchungen	69
6.3.1 Zusammenfassung des Kapitels „Strukturelle Untersuchungen“	74
6.4 Kristallisationsuntersuchungen	75
6.4.1 Untersuchungen des nicht isothermen Kristallisationsverhaltens	75
6.4.2 Untersuchungen des isothermen Kristallisationsverhaltens nach Avrami	80
ZUSAMMENFASSUNG	83
EXPERIMENTELLER TEIL	88
1. Chemikalien und Lösungsmittel	88
2. Analytische Untersuchungen	88
3. Thermische Untersuchungen	90
4. Synthese	91

4.1 Synthese von <i>5-Methyl-2,4-bis-(trimethyl-silanyloxy)-pyrimidin (1)</i>	91
4.2 Synthese von <i>1-(6-Bromohexyl)thymin (2)</i>	92
4.3 Synthese von <i>1-(6-Azidohexyl)thymin (3)</i>	92
4.4 Synthese von <i>4,4-Bis-(3-cyano-phenoxy)-benzophenon (4)</i>	93
4.5 Synthese von <i>4,4-Bis-[3-(2,4-diamino-[1,3,5]triazin-6-yl)-phenoxy]benzophenon (DTr)</i>	94
4.6 Synthese von <i>2,4-Diamino-6-propyl[1,3,5]triazin (Tr3)</i>	94
4.7 Synthese von <i>2,4-Diamino-6-heptyl[1,3,5]triazin (Tr7)</i>	95
4.8 Synthese von <i>2,4-Diamino-6-tridecyl [1,3,5]triazin (Tr13)</i>	95
4.9 Synthese von <i>2-(4-Prop-2-in-1-yloxy)phenyl)acetonitril (6)</i>	96
4.10 Synthese von <i>6-(4-(Prop-2-in-1-yloxy)benzyl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin (7)</i>	96
4.11 Allgemeine Prozedur der ϵ -Caprolacton Polymerisation	97
4.12 Allgemeine Syntheseprozedur der Thymin-Funktionalisierung von PCL mittels Click-Reaktion	98
4.13 Synthese von <i>2-Chloro-2,4,4-trimethylpentan (TMPCL)</i>	99
4.15 Synthese von Azid-funktionalisiertem PIB	100
4.16 Synthese von 2,4-Diaminotriazin-funktionalisiertem PIB mittels Click- Reaktion	101
LITERATURVERZEICHNIS	102
ANHANG	I
Liste der Veröffentlichungen	XVII
Danksagung	XVIII
Lebenslauf	XIX
Eidesstattliche Erklärung	XX

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie (<i>engl. atomic force microscopy</i>)
ATMS	Allyltrimethylsilan
BCP	Blockcopolymer
DCM	Dichlormethan
DIPEA	<i>N,N</i> -Diisopropylethylamin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>engl. differential scanning calorimetry</i>)
ESI MS	Elektrospray Ionisation Massenspektrometrie (<i>engl. electrospray ionization</i>)
et al.	und andere (<i>Lateinisch. et alii</i>)
FTIR	Fourier Transform Infrarot
GPC	Gelpermeationschromatographie
ΔH_m	Schmelzenthalpie
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
MALDI TOF MS	Matrix unterstützte Laser Desorption/Ionisation (<i>engl. matrix assisted laser desorption/ionization</i>) Flugzeit (<i>engl. time of flight</i>) Massenspektrometrie
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Massenmittel der Molmasse
NMR	Kernspinresonanz (<i>engl. nuclear magnetic resonance</i>)
PB	Polybutadien
PDI	Polydispersitätsindex
PCL	Poly(ϵ -caprolacton)
PEO	Polyethylenoxid
PIB	Polyisobutylen
PLLA	Poly-L-Milchsäure
PS	Polystyrol
PVL	Poly(δ -valerolacton)
ROP	Ringöffnungspolymerisation
SAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung (<i>engl. small angle x-ray scattering</i>)
SPBCP	Supramolekulare Pseudo-Blockcopolymere
T_c	Kristallisationstemperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
T_m	Schmelztemperatur

Synthese und Kristallisationsuntersuchungen von supramolekularen Poly(ϵ -caprolactonen)

EINLEITUNG

1. Polymerkristallisation

Der Kristallisationsprozess in Polymeren ist ein sehr komplexes Phänomen, welches mit molekularer Reorganisation an verschiedenen Zeit- und Längenskalen verbunden ist^{1,2}. Verschiedene polymerspezifische (interne) oder externe Faktoren beeinflussen und bestimmen den Kristallisationsprozess. Zu den internen Faktoren (Abbildung 1 (A) - (C)) zählt z.B. die Architektur der Polymerketten. So kristallisieren sternförmige³⁻⁵ oder zyklisch⁶ aufgebaute Polymere anders als deren lineare Analoge. Schäler et al.⁶ haben z.B. festgestellt, dass zyklisch aufgebaute Poly(ϵ -caprolacton)-Ketten im Vergleich zu deren linearen Analogon mit gleicher Molmasse und gleicher chemischer Struktur eine höhere Mobilität und Kristallinität aufweisen. Wang et al.³ haben demonstriert, dass die Geschwindigkeitskonstante bei isothermer Kristallisation bei sternförmigen Polymeren geringer ist als bei linearen. Außerdem wurde bewiesen, dass je höher die Anzahl an Armen im sternförmigen Polymer ist, desto langsamer der Kristallisationsverlauf. Ein weiterer interner Faktor, der die Kristallisation stark beeinflusst, ist die Anwesenheit einer funktionellen Gruppe sowie deren Position innerhalb der Polymerkette⁷⁻¹⁰. Ein interessantes Beispiel dafür liefert die Arbeit von Atanase et al.⁸, die den Effekt eines Triazolringes (nach der Click-Reaktion) in Poly(ϵ -caprolacton)-Ketten als Endgruppe und in der Mitte der Polymerkette untersuchten. Es wurde gezeigt, dass die Ketten, die den Triazolring als Defekt in der Mitte hatten, im Vergleich zu den Ketten, bei denen sich der Triazolring am Kettenende befand, unregelmäßige Sphärolithe bildeten, deutlich langsamer kristallisierten und niedrigere Schmelztemperaturen aufwiesen.

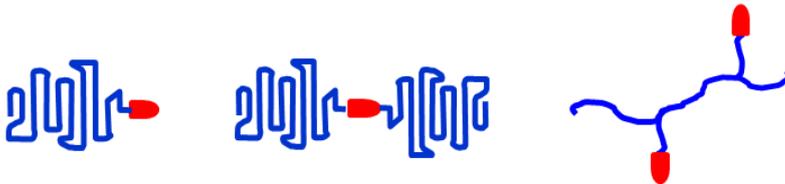
Ein weiterer den Kristallisationsprozess beeinflussender interner Faktor besteht in der Verknüpfung mehrerer chemisch unterschiedlicher Homopolymere zu einem Blockcopolymer (BCP). Selbst wenn einer der beiden Blöcke innerhalb des Blockcopolymers nicht kristallisationsfähig ist, so kristallisiert der andere oft völlig unterschiedlich im Vergleich zu dem reinen kristallisationsfähigen Homopolymer. Die Ursache dafür liegt darin, dass durch die oft einsetzende Mikrophasenseparation der zweite nicht kristallisierbare Block eine Domäne bildet und dadurch eine einschränkende Wirkung auf die Kristallisation des ersten Blockes hat. Anders gesagt, im Kontrast zu reinen Homopolymeren bildet der zweite Block eine „Barriere“, die ein uneingeschränktes Kristallwachstum verhindert. Auch die Keimbildung als primärer Schritt der Kristallisation kann durch die Heterogenität der Blockcopolymere beeinträchtigt werden. Der Kristallisationsprozess bei BCP ist ein sehr komplexer Prozess, der von mehreren Faktoren wie z.B. der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Blöcke oder der Kristallisationstemperatur abhängt und wird in Kapitel 2 ausführlich diskutiert.

Interne Faktoren

(A) Architektur von Homopolymeren



(B) Anwesenheit/Position der funktionellen Gruppe in Homopolymeren

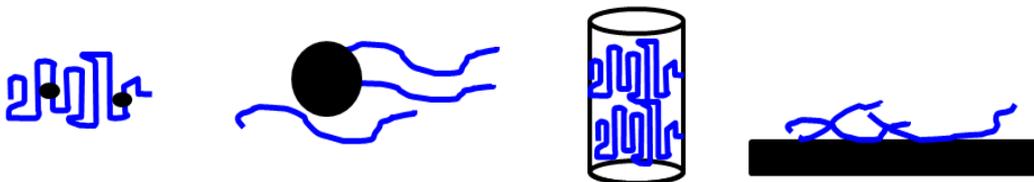


(C) Blockcopolymere: Anwesenheit eines amorphen Blockes
Anwesenheit eines zweiten kristallisierbaren Blockes
Phasenseparation



Externe Faktoren

(D) Zusätze: Nukleierungsmittel, Nanopartikel, Nanoröhren, Substrat



(E) Kristallisationsbedingungen: Abkühlgeschwindigkeit, Druck.

Abbildung 1. Die Kristallisation von Polymeren wird durch eine Vielfalt an internen (A)-(C) und externen (D)-(E) Faktoren beeinflusst.

Um den Kristallisationsprozess zu kontrollieren, werden oft verschiedene Zusätze wie z.B. Nukleierungsmittel¹¹, Nanopartikel^{12,13} oder Nanoröhren¹⁴ (externe Faktoren) verwendet. Nukleierungsmittel (oft organische Verbindungen) können das Einsetzen der Kristallisation beschleunigen und die Kristallisationstemperatur erhöhen, weil sie als zusätzliche heterogene Keime wirken. Nanoröhren können einerseits ebenfalls als Nukleierungsmittel fungieren, wenn sie zur Polymerschmelze zugesetzt werden¹⁵. Wenn andererseits das Polymer in einer Nanoröhre infiltriert ist, wird es dadurch räumlich eingeschränkt und kristallisiert im Vergleich zu reinen Homopolymeren^{16,17} oft erst bei deutlich tieferen Temperaturen (siehe auch Kapitel 4. „Kristallisation in stark eingeschränkten Systemen“). Eine flächendeckende, aber eindimensionale (1D) Einschränkung der Kristallisation entsteht in dünnen Polymerfilmen (1000-100 nm) auf einem festen Substrat (externer

Faktor)¹⁸⁻²¹. Durch die Variation des Substrates und der Dicke des Polymerfilmes können die Wechselwirkungen zum Polymer verändert werden und dadurch die Stärke der Einschränkung kontrolliert werden.

2. Kristallisationsprozess bei Homopolymeren

Polymere können in Bezug auf ihre Struktur in amorphe (nicht kristallisierbare) und semikristalline eingeteilt werden.^{1,22} Unter normalen Bedingungen haben nicht kristallisierbare Polymere in der Regel eine vernetzte oder stark verzweigte Struktur oder eine ataktische Anordnung mit relativ großen Substituenten. Voraussetzungen für die Kristallisation sind eine lineare Kettenstruktur, regelmäßiger Kettenaufbau und eine isotaktische oder syndiotaktische Anordnung. Attraktive Wechselwirkungen wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen können die Kristallisation von Polymeren begünstigen. In den folgenden Kapiteln werden die theoretischen Grundlagen zur Kristallisation von linearen Homopolymeren kurz diskutiert.

Bei einer Abkühlung der Polymerschmelze unterhalb der Schmelztemperatur (T_m) beginnen die Polymerketten zu kristallisieren. Die Temperaturbereiche der Kristallisation liegen meistens zwischen der Glasübergangstemperatur (T_g) und einer Temperatur, die etwa 5 K unterhalb der Schmelztemperatur liegt²³.

Beim Kristallisationsprozess der Polymere unterscheidet man drei generelle Teilschritte:

- 1) Keimbildung
- 2) primäres Kristallwachstum
- 3) sekundäres Kristallwachstum

Da der Kristallisationsprozess bei Polymeren sehr komplex und noch nicht vollständig aufgeklärt ist, werden in den nachfolgenden Kapiteln verschiedene Modelle der Kristallisation kurz dargestellt.

2.1 Keimbildung

Aufgrund der thermisch bedingten Fluktuationen in der Schmelze strecken sich einige Kettensegmente und bilden dadurch Keime - kleine Aggregate mit kristalliner Anordnung. Die Keimbildung²⁴ ist ein temperaturabhängiger Prozess: Oberhalb der Schmelztemperatur (T_m) sind die Keime instabil und lösen sich wieder auf, unterhalb der Schmelztemperatur wird das Keimwachstum begünstigt. Parallel dazu werden aufgrund der immer noch vorhandenen thermischen Fluktuationen andere Keime aufgelöst. Die freie Bildungsenthalpie eines Keims kann dabei als Summe zweier Terme dargestellt werden²⁵ (Gleichungen (1-3)).

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_O \quad (1)$$

$$\Delta G_V \sim r^3 \quad (2)$$

$$\Delta G_O \sim r^2 \quad r = \text{Keimradius} \quad (3)$$

Der positive Term ΔG_O ergibt sich aus der Zunahme der Oberfläche ($\sim r^2$) des Keimes und der damit verbundenen Zunahme der freien Enthalpie. Der negative Term ($-\Delta G_V$) entspricht der Volumenzunahme ($\sim r^3$) und der damit verbundenen Abnahme der freien Enthalpie. Aus den Gleichungen (1) - (3) folgt, dass oberhalb einer kritischen Keimgröße ($r > r_{kr}$) die negative Änderung der freien Enthalpie zur Stabilisierung und zum weiteren Wachstum des Keimes führt. Generell wird zwischen einer homogenen und einer heterogenen Keimbildung unterschieden^{16,24,26}. Die homogene Keimbildung verläuft nach dem oben beschriebenen Mechanismus durch Streckung der Kettensegmente und Bildung kristallartiger Strukturen. Dieser Prozess ist mit einer starken Unterkühlung verbunden. Diese ist notwendig, um die kritische Keimgröße (r_{kr}) zu überwinden. Einige Autoren unterscheiden außerdem zwischen einer „wahren“ homogenen Keimbildung (*engl.* true homogenous nucleation), einer Oberflächenkeimbildung (*engl.* surface nucleation) und einer Rand-Keimbildung (*engl.* edge nucleation)^{27,28}. Die beiden letzteren Prozesse benötigen zwar ebenfalls eine starke Unterkühlung, aber eine deutlich geringere verglichen mit einer „wahren“ homogenen Keimbildung. Die homogene Keimbildung wird oft in stark eingeschränkten Systemen wie Polymertröpfchen, mikrophasenseparierten Blockcopolymeren (BCP) oder bei Polymeren, die in Nanoröhren infiltriert sind, beobachtet²⁸, und wird in Kapitel 4. „Kristallisation in stark eingeschränkten Systemen“ diskutiert. Bei der heterogenen Keimbildung lagern sich die Kettensegmente an artfremden Oberflächen, wie z.B. Staub oder andere Unreinheiten. Das bedeutet, dass im Gegensatz zur homogenen Keimbildung die auszubildende Oberfläche deutlich geringer sein muss, um den Keim zu stabilisieren. Dies führt zur Ausbildung der stabilen Keime bei deutlich geringerer Unterkühlung und letztendlich zu höheren Keimbildungsraten und schnellerer Kristallisation. Die heterogene Keimbildung tritt bei fast allen uneingeschränkten Systemen wie z.B. bei Homopolymeren oder Blends auf^{29,30}. Da in einigen Fällen die Keimbildung weder komplett homogen noch komplett heterogen verläuft^{31,32}, kann die heterogene Keimbildung durch einen Zusatz eines Nukleierungsmittels begünstigt werden.

2.2 Kristallisationsprozess anhand verschiedener Modelle

2.2.1 Modell nach Hoffman und Lauritzen

Die Hoffman-Lauritzen-Theorie³³⁻³⁶ wurde Anfang der 60er Jahre für die Polymerkristallisation aus Lösungen entwickelt, trotzdem gilt sie auch für die Kristallisation aus Schmelze. Diese Theorie ist eine Verallgemeinerung der in *Keimbildung* und *Kristallwachstum* unterteilten Kristallisationstheorie für kleine Moleküle unter Berücksichtigung der Kettenfaltung. Nach dem Modell der Hoffman-

Lauritzen-Theorie wird angenommen, dass sich die gestreckten Polymermoleküle an einer wachsenden Kristallfront in Form von so genannten Stämmen (*engl. stems*) anlagern. Die Länge des Stammes l entspricht der Größenordnung der Dicke einer zukünftigen Kristalllamelle (siehe Abbildung 2). Als erstes platziert jedes Polymermolekül den ersten Stamm an die wachsende Oberfläche, dessen laterale Dimension in der Abbildung 2 als L bezeichnet ist. Dieser erste Schritt wird als Keimbildung bezeichnet. Durch diese Anlagerung verringert sich zwar die freie Enthalpie der Ketten, gleichzeitig aber steigt die Oberflächenenergie durch die neu gebildeten Oberflächen der Stämme.

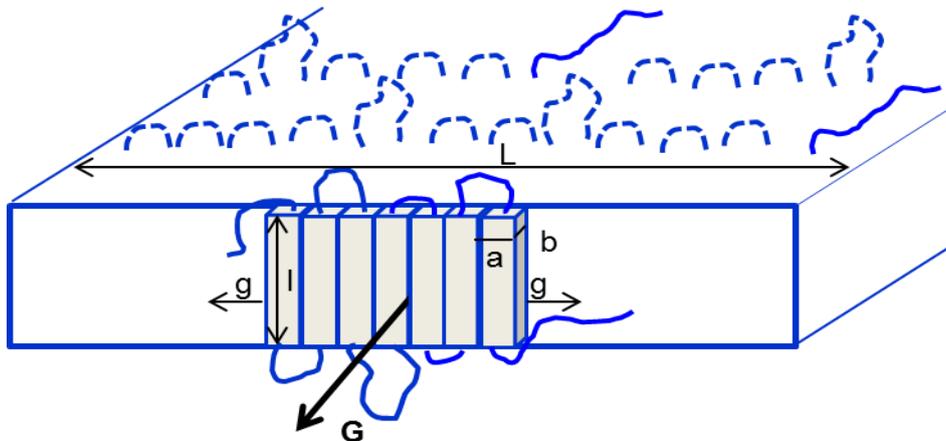


Abbildung 2. Kristallisationsmodell nach Hoffman und Lauritzen. L = laterale Dimension der wachsenden Oberfläche, g = Wachstumsgeschwindigkeit in laterale Richtung, a = Dicke des Stammes in laterale Richtung, b = Dicke des Stammes in Richtung des Lamellenwachstums, G = mittlere Geschwindigkeit in Richtung des Lamellenwachstums. Nachgezeichnet analog zu Abbildung in ³⁷

Nach der Keimbildung mit der Geschwindigkeit i erfolgt durch weitere Anlagerung der gestreckten Ketten das laterale Wachstum mit der Geschwindigkeit g . Die Dicke des so gebildeten Stammes ist a in die laterale Richtung und b in die Wachstumsrichtung der Kristalllamelle mit der mittleren Geschwindigkeit G (Abbildung 2)³⁸⁻⁴⁰. In Abhängigkeit der Verhältnisse i/g unterscheidet die Hoffman-Lauritzen-Theorie verschiedene Wachstumsregime.³⁸⁻⁴⁰ In *Regime I* ist die laterale Wachstumsgeschwindigkeit bei einer schwachen Unterkühlung wesentlich größer als die Keimbildungsgeschwindigkeit $g \gg i$. Nachdem sich ein Keim gebildet hat, wächst die Schicht so lange lateral, bis sich ein neuer Keim bildet. Das bedeutet, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für das Lamellenwachstum die Keimbildung ist. *Regime III* ist durch $g \ll i$ bei einer starken Unterkühlung gekennzeichnet. Dabei dominiert die Keimbildung über das laterale Wachstum, was zur Ausbildung mehrerer Keime an einer Wachstumsoberfläche führt. Sanchez und DiMarzio⁴¹ formulierten ein dazwischenliegendes *Regime II* mit $g < i$, wobei die Keimbildung nur leicht über das laterale Wachstum dominiert.

Die Hoffman-Lauritzen-Theorie wurde oft kritisiert, da sie einerseits eine große Anzahl an Annahmen zulässt und andererseits verschiedene Phänomene wie z.B. das Wachstum der Kristalldicken nicht

erklären kann⁴²⁻⁴⁴. Trotzdem findet sie auch in der modernen Forschung Anwendung⁴⁵, z.B. bei der Auswertung der kalorimetrischen Untersuchungen lässt sich anhand der Hoffman-Lauritzen-Theorie ein lineares Kristallwachstum als Funktion der Unterkühlung darstellen⁴⁶. Vyazovkin et al.^{47,48} konnten das Kristallwachstum von PEO und PET beim Abkühlen den verschiedenen *Regimen* zuordnen und anhand der Hoffman-Lauritzen-Theorie spezifische kinetische Parameter berechnen. He et al.⁴⁹ untersuchten die Kinetik der isothermen Kristallisation von PLLA und berechneten mit Hilfe der Hoffman-Lauritzen-Theorie Gleichgewichts-Schmelztemperaturen (T_m^0), Kristallisationszeiten ($t_{1/2}$) sowie verschiedene *Regime* des Kristallwachstums von PLLA in Abhängigkeit von dessen Molmasse.

2.2.2 Modell nach Strobl

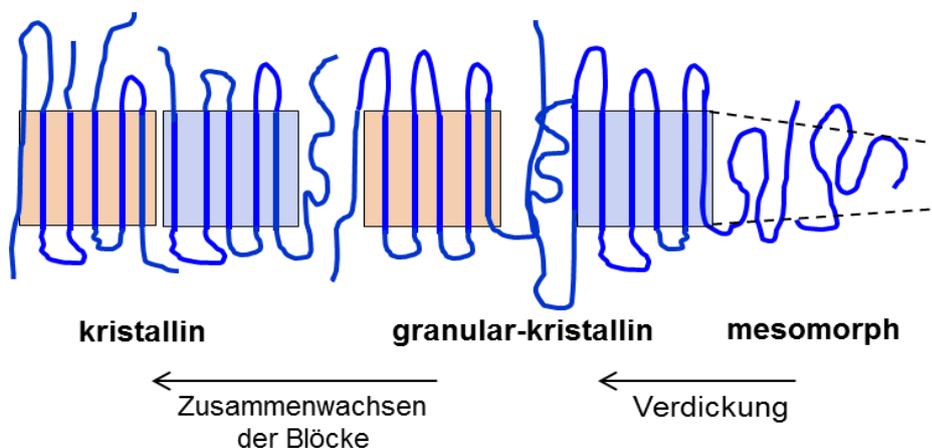


Abbildung 3. Kristallisationsmodell nach Strobl. Nachgezeichnet analog zu Abbildung in⁵⁰.

Im Unterschied zu dem zweistufigen Prozess nach Hoffman und Lauritzen (Keimbildung und Kristallwachstum), bei dem ein Kristall direkt aus der amorphen Schmelze wächst, entwickelte Strobl^{42,50-53} ein Modell, das eine Zwischenstufe beinhaltet. Die Entwicklung dieses Modells basiert auf rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen (AFM) von Polypropylen und Poly(propen-co-octen)⁵⁴ sowie SAXS Untersuchungen verschiedener anderer Polymere^{55,56}. Dieses Mehrphasen-Modell ist in der Abbildung 3 schematisch dargestellt. Der erste Schritt ist die Ausbildung einer dünnen Schicht mit einer mesomorphen inneren Struktur aus einer ungeordneten Schmelze (analog zu der Keimbildung). Charakteristisch für diese mesomorphe Phase ist, dass alle in der Schmelze vorhandenen Verschlaufungen und sterische Defekte nicht mehr vorhanden sind. Die hohe molekulare Beweglichkeit in der mesomorphen Phase und die permanente Umlagerung führen mit fortschreitender Zeit zu einer Verdickung der Struktur. Wenn die Dicke der mesomorphen Phase eine kritische Größe überschreitet, bildet sich eine granular-kristalline blockartige Struktur mit höherer innerer Ordnung, die einen kristallinen Kern besitzt. Die Oberflächenregionen dieser Blöcke bestehen zuerst aus den ungeordneten Ketten, die mit der Zeit in den Kristall eingebaut werden. Im letzten Schritt wachsen die kristallinen Blöcke zusammen und bilden so eine homogene Kristalllamelle. Dieser Prozess führt zur Senkung der freien Enthalpie ($\Delta G < 0$) und zur Stabilisierung der

Kristalllamelle. Durch diese Stabilisierung können allgemein bekannte höhere Werte der Schmelztemperatur (T_m) im Vergleich zu der Kristallisationstemperatur (T_c) erklärt werden. Der Grad der Stabilisierung ist innerhalb der Probe allerdings nicht einheitlich, so dass durchaus einige Regionen in einem granular-kristallinen Zustand verbleiben können.⁵⁰

2.2.3 Modell nach Muthukumar

Das Kristallisationsmodell nach Muthukumar^{2,44,57,58} wurde basierend auf Computersimulationen der Molekulardynamik bei Polyethylen entwickelt. Die erste Stufe bei der Ausbildung der Kristall-Lamelle ist die Keimbildung. Jede Polymerkette trägt mehrere, nach Nomenklatur von Muthukumar so genannte „baby nuclei“ (= Keime). Die zwischen den „baby nuclei“ liegenden freien Segmente der Polymerkette sind frei beweglich und besitzen eine hohe Konfigurationsentropie. Mit der Zeit orientieren sich die Segmente innerhalb der „baby nuclei“ und nachfolgend werden so immer mehr freie Repetiereinheiten des Polymers eingelagert, was letztendlich zu Ausbildung einer Struktur mit höherer innerer Ordnung, den sogenannten „smectic pearls“ führt. Parallel dazu werden andere „baby nuclei“ aufgelöst und stabilisieren dadurch wachsende „smectic pearls“. Mit weiterem Zeitverlauf bilden sich stabile Kristalle mit gefalteter Kettenstruktur. Dieser Prozess ist mit enormen Dichtenschwankungen verbunden, die exponentiell mit der Zeit wachsen. Dies wurde durch Computersimulationen berechnet und steht in hoher Übereinstimmung mit Zeit-aufgelösten Röntgenmessungen von Imai et al.⁵⁸⁻⁶⁰ sowie Computersimulationen anderer Autoren⁶¹.

2.3 Morphologie semikristalliner Homopolymere an verschiedenen Längenskalen

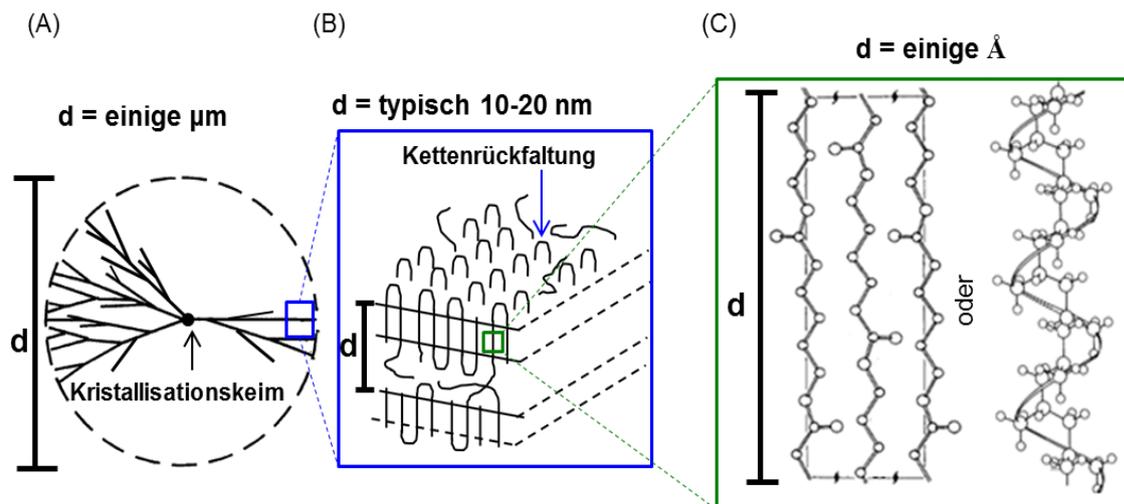


Abbildung 4. Morphologie semikristalliner Polymere. (A) Wachsender Sphärolith ausgehend von einem Kristallisationskeim. Die Größe des Sphärolithes beträgt einige μm . (B) Kristalllamellen bestehen aus rückgefalteten Ketten. (C) Polymerketten in einer all-trans (zig-zag) Anordnung oder als Helix. Nachgezeichnet analog zu Abbildung in⁶².

Wie bereits diskutiert wurde, sind nicht alle Polymere kristallisationsfähig. Ist eine Kristallisation möglich, entstehen beim Abkühlen der Schmelze nach ausreichend langer Zeit teilkristalline Strukturen¹, die an verschiedenen Größenskalen betrachtet werden müssen. Im Polarisationsmikroskop kann man die Ausbildung der Sphärolithe – kugelförmigen Überstrukturen in der Größenordnung von 1-100 μm beobachten. Sie entstehen aufgrund eines axialen Wachstums der verschiedenen Lamellen ausgehend von einem Kristallisationskeim (Abbildung 4A). Auf der nm-Skala sieht man, dass sich zwischen den aus rückgefalteten Polymerketten bestehenden Kristalllamellen ein amorpher Bereich befindet (Abbildungen 4B, 5A). Anhand der elektronenmikroskopischen Untersuchungen und den Elektronenbeugungsexperimenten berichtete Keller^{63,64} zum ersten Mal, dass die Polymerketten senkrecht zur lateralen Ausdehnungsrichtung der Kristalllamelle angeordnet sind. Er hat herausgefunden, dass die Dicken der Kristalllamellen deutlich kürzer sind als die Längen der Polymerketten und schlussfolgerte, dass die Polymerketten mehrmals rückgefaltet werden müssen und dadurch eine reguläre Struktur bilden. Abbildung 4C zeigt, dass die Polymerketten in Abhängigkeit von deren chemischer Struktur und den vorhandenen Kristallisationsbedingungen verschiedene Konformationen, wie zum Beispiel die all-trans (zig-zag) Anordnung oder eine Helix bei der Kristallisation annehmen können. Die Abmessungen einer kristallographischen Elementarzelle liegen in der Größenordnung von mehreren Ångström (Å).

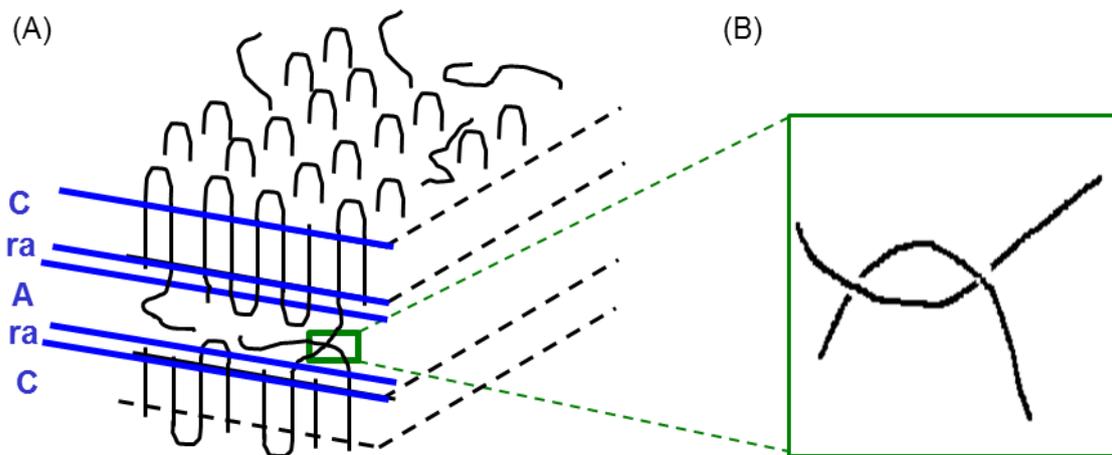


Abbildung 5. (A) Kristalllamellen (C) werden durch starr-amorphe Interphasen (ra) und amorphe (A) Bereiche getrennt. (B) Verschlaufung der Polymerketten im amorphen Bereich.

Die kristallinen Bereiche werden durch amorphe Regionen, die aus ungeordneten Kettensegmenten bestehen, unterbrochen (Abbildung 5A). Diese Regionen entstehen durch Separation der nicht kristallisierbaren Bereiche wie Kettenenden, Verschlaufungen (Abbildung 5B) oder verzweigten Kettensegmenten. Zwischen kristallinen und komplett amorphen Bereichen existiert eine dritte Schicht, die als starr-amorph bezeichnet wird (Abbildung 5A). Die Existenz dieser Schicht wurde durch verschiedene Untersuchungen wie z.B. der Temperatur-modulierten DSC^{65,66} sowie von Festkörper NMR Messungen^{6,67,68} nachgewiesen.

3 Kristallisationsverhalten von kristallin-amorphen Blockcopolymeren

3.1 Theoretische Grundlagen^{1,69,70}

Ein Blockcopolymer (BCP) besteht im einfachsten Fall aus zwei chemisch unterschiedlichen Polymerblöcken A und B, die kovalent miteinander verbunden sind. Theoretisch können die Wechselwirkungen zwischen den Blöcken attraktiv oder repulsiv sein, allerdings dominieren in den meisten Fällen die repulsiven Kräfte. Dabei sind die Blöcke chemisch unverträglich. Die kovalente Bindung verhindert das makroskopische Entmischen (*Makrophasenseparation*) beider Blöcke und führt zur Ausbildung von A und B Domänen, bestehend jeweils aus den gleichen Polymersegmenten mit der typischen Größe von 10-100 nm. In der Literatur wird dieser Prozess als *Mikrophasenseparation* bezeichnet. Der thermodynamische Zustand der Blockcopolymeren ist durch einen Balance zwischen den enthalpischen (H) und den entropischen (S) Beiträgen der freien Enthalpie (G) bestimmt (Gleichung (4)).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

Die Voraussetzung für die Mischbarkeit der Blöcke A und B besteht in einer negativen Änderung der freien Enthalpie $\Delta G < 0$. Die enthalpischen Beiträge skalieren mit dem Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter χ (Gleichung 5), die entropischen Beiträge mit dem inversen Polymerisationsgrad⁷¹ ($N=N_A+N_B$, Gleichung 6).

$$H \sim \chi \quad (5)$$

$$S \sim N^{-1} \quad (6)$$

Der Wechselwirkungsparameter χ beschreibt die für einen Kontakt zwischen den Monomeren A und B erforderliche Energie (bezogen auf ein Monomer) und wird üblicherweise als Funktion der Temperatur angegeben (Gleichung 7), wobei α und β experimentell ermittelbare Konstanten darstellen^{71,72}.

$$\chi = \alpha + \frac{\beta}{T} \quad (7)$$

Das Kristallisationsverhalten von Diblockcopolymeren, bestehend aus einem amorphen und einem kristallisierbaren Polymeren ist in den vergangenen Jahrzehnten ausführlich untersucht worden⁷³⁻⁷⁶. Die allgemein anerkannten, temperaturabhängigen Strukturänderungen sind von dem Verhältnis der drei folgenden Temperaturen abhängig: T_{ODT} , T_c und T_g^A . Die Ordnung-Unordnung-Übergangstemperatur (T_{ODT}) ist die Temperatur, bei der Blockcopolymeren von einem ungeordneten in einen geordneten d.h. mikrophasenseparierten Zustand übergehen. T_{ODT} hängt wesentlich von dem

Grad der Unverträglichkeit beider Blöcke (χN) ab. Die zwei anderen entscheidenden Temperaturen sind die Kristallisationstemperatur (T_c) und die Glasübergangstemperatur des amorphen Blockes (T_g^A). In der Literatur werden fünf generelle Fälle der Kristallisation aus der Schmelze für kristallin-amorphe kovalent gebundene Diblockcopolymeren beschrieben⁷⁷ (Abbildung 6).

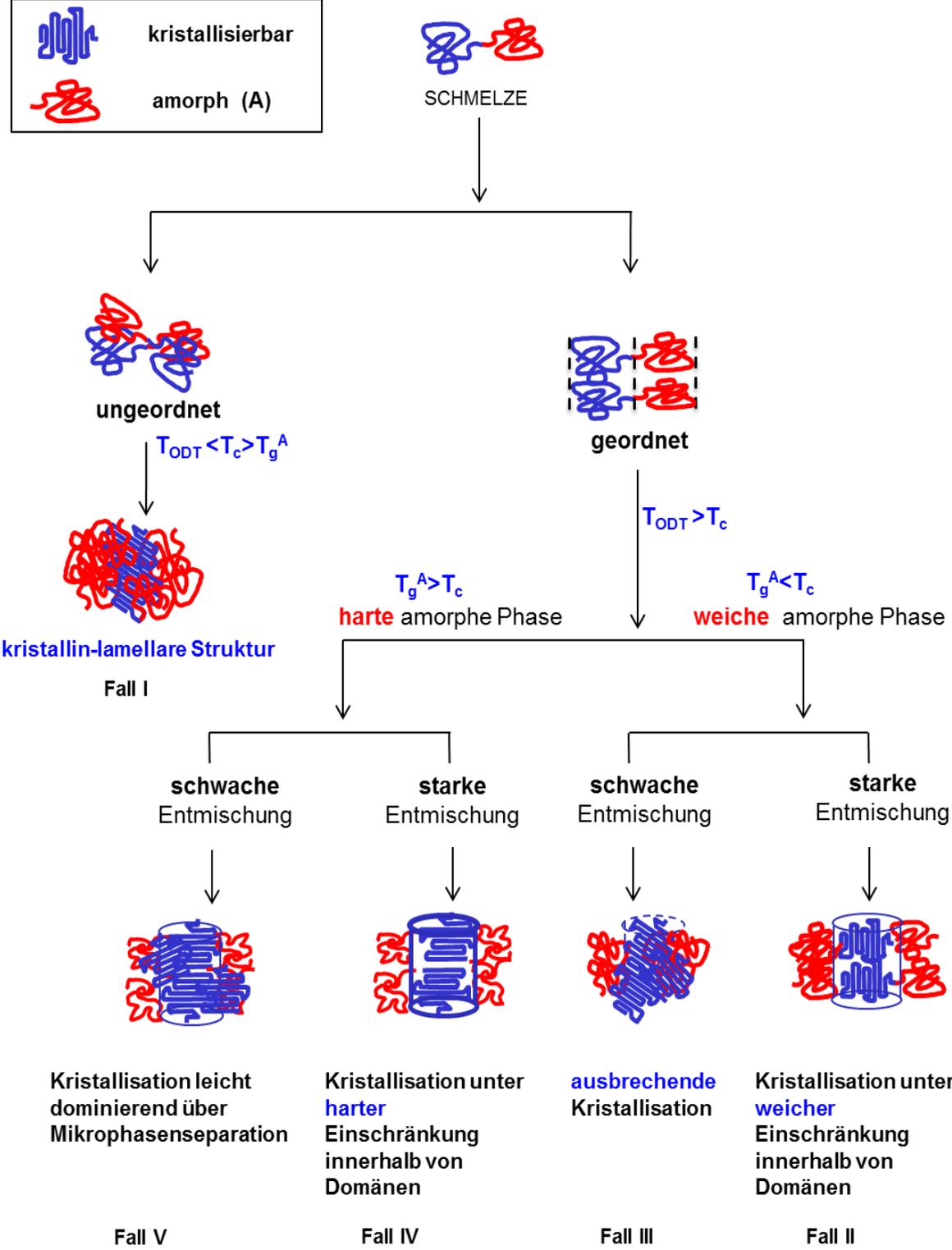


Abbildung 6. Kristallisationsverhalten von kristallin-amorphen Diblockcopolymeren.

Fall I tritt auf, wenn $T_{ODT} < T_c < T_g^A$. Wenn T_c höher ist als T_{ODT} , startet der Kristallisationsprozess aus einer ungeordneten, homogenen Schmelze. Eine durch die Kristallisation oft ausgelöste Phasenseparation führt in den meisten Fällen zu einer lamellaren Struktur, in der die kristallinen und amorphen Bereiche übereinander geschichtet sind.^{78,79}

Bei den Fällen II-V handelt es sich um Kristallisation aus einem geordneten Zustand, d.h. $T_{ODT} > T_c$. Man unterscheidet zwischen einer starken Entmischung, die nach Leibler⁸⁰ durch $\chi N \gg 10$ charakterisiert ist und einer schwachen Entmischung bei $\chi N \ll 10$.

Fall II tritt bei einer *starken* Entmischung und $T_{ODT} > T_c > T_g^A$ auf. Unter diesen Bedingungen bleibt der amorphe Block weich während der andere Block kristallisiert. Wenn die Entmischung stark genug ist, kristallisiert der zweite Block unter Einschränkung der Domänen, die sphärische, zylindrische oder lamellare Morphologie haben können. Charakteristisch für diesen Fall ist eine deutliche Abnahme der Kristallinität des kristallisierbaren Blocks im Vergleich zu den Homopolymeren.

Fall III findet bei einer *schwachen* Entmischung und $T_{ODT} > T_c > T_g^A$ statt. In diesem Fall dominiert die Kristallisation über die Mikrophasenseparation. Das bedeutet, dass die einsetzende Kristallisation die durch die Mikrophasenseparation zuerst entstandene Morphologie der Schmelze komplett zerstört und sich nachfolgend oft kristallin-lamellare Strukturen, ähnlich wie im *Fall I*, bilden. Nach der von Register et al.^{81,82} vorgeschlagenen Nomenklatur wird dieser Fall als „breakout“ (ausbrechende)-Kristallisation bezeichnet.

Fall IV tritt bei einer *starken* Entmischung und $T_{ODT} > T_c < T_g^A$ auf. Während der Kristallisation des zweiten Blockes ist der amorphe Block hart und glasartig. Das bedeutet, dass der harte amorphe Block eine sehr stark einschränkende Wirkung auf den Kristallisationsprozess ausübt. Oft führt diese Einschränkung dazu, dass die Polymerproben erst bei einer starken Unterkühlung kristallisierbar sind, was zu einer deutlich verringerten Kristallinität der Blockcopolymere im Vergleich zu den Homopolymeren führt. Charakteristisch für diesen Fall *IV* ist, dass die Mikrophasenseparation stark dominierend über die Kristallisation ist. In der Literatur^{14,26,83} wird oft die Kristallisation von unsymmetrischem, hochmolekularem Poly(ϵ -caprolacton)-Polystyrol (PCL-PS) als Vertreter des *Falls IV* untersucht.

Fall V. *Schwache* Entmischung, $T_{ODT} > T_c < T_g^A$. Die Kristallisation findet mit einer harten Einschränkung statt, weil der amorphe Block unterhalb seiner Glasübergangstemperatur eine harte Barriere bildet. Da die Entmischung der Blöcke aber schwach ist, kann der kristallisierende Block trotz der harten Einschränkung die Domänen teilweise oder komplett zerstören. Tabelle 1 listet Beispiele der Kristallisation verschiedener Blockcopolymere entsprechend den Fällen I-V auf.

Tabelle 1. Verschiedene Fälle (I-V) der Kristallisation bei Blockcopolymeren.

Fall	BCP	Molmasse (kg/mol)	Struktur ^{a)}	Literatur
I	PEP-PE	$M_{\text{gesamt}}=13-126$	$f(\text{PE})=0.12-0.56$	78
	PMB-PE	$M_{\text{gesamt}}=34.7$	$f(\text{PE})=0.26$	84
	PB-PCL	$M_{\text{gesamt}}=9.4-13.7$	$f_m(\text{PCL})=0.20; 0.36; 0.45$	85,86
	PE-PEE	$M_{\text{gesamt}}=20$	$f(\text{PE})=0.55$	87
II	PS_{rE_rB} -PE	$M_{\text{PSEB}}=55, M_{\text{PE}}=9$	$f(\text{PE})=0.26$ sphärische Einschränkung	81
	hPB-PEO	$M_{\text{hPB}}=21.1, M_{\text{PEO}}=4.3$	sphärische Einschränkung	88
	PMB-PE	$M_{\text{gesamt}}=44-88$	$f(\text{PE})=0.26-0.27$ zylindrische Einschränkung	89
III		$M_{\text{gesamt}}=62$	$f(\text{PCL})=0.13$	90
	PS_{rE_rB} -PE	$M_{\text{PSEB}}=30, M_{\text{PE}}=5$ $M_{\text{PSEB}}=39, M_{\text{PE}}=6$	sphärische Morphologie der Schmelze	81
	PE-hhPP	$M_{\text{gesamt}}=50.3$	$f_m(\text{PE})=0.51$ lamellare Morphologie der Schmelze	91
	PE-PEE	$M_{\text{gesamt}}=45$	$f(\text{PE})=0.25$ zylindrische Morphologie der Schmelze	87
	PB-PCL	$M_{\text{gesamt}}=9.4-13.7$	$f_m(\text{PCL})=0.36; 0.45$	85
IV	PS-PEO	$M_{\text{gesamt}}=18.5$	$f_m(\text{PEO})=0.19$ zylindrische Einschränkung	26
		$M_{\text{PS}}=9.2, M_{\text{PEO}}=8.7$	lamellare Einschränkung	92
	PS-PCL	$M_{\text{PS}}=27.9, M_{\text{PCL}}=9.4$ $M_{\text{PS}}=36.3, M_{\text{PCL}}=12$	$f(\text{PCL})=0.25$ $f(\text{PCL})=0.20$ zylindrische Einschränkung	14
	PVCH-PE	$M_{\text{PVCH}}=22, M_{\text{PE}}=5$ $M_{\text{PVCH}}=25, M_{\text{PE}}=6$ $M_{\text{PVCH}}=24, M_{\text{PE}}=19$	sphärische Einschränkung zylindrische Einschränkung lamellare Einschränkung	82
	PS-sPP	$M_{\text{PS}}=7.4, M_{\text{sPP}}=8.9$	$f(\text{sPP})=0.59$ lamellare Einschränkung	93
V	PS-PCL	$M_{\text{PS}}=9.5, M_{\text{PCL}}=9$	$f(\text{PCL})=0.46$	20,94

^{a)} f =Volumenanteil, f_m =Massenanteil, PEP=Poly(ethylen-*alt*-propylen), PMB=Polymethylbuten, PS_{rE_rB} =Poly(styrol-*r*-ethylen-*r*-buten), hPB=hydriertes Polybutadien, PVCH=Polyvinylcyclohexan, hhPP=Poly(head-to-head propylen); PP=syndiotaktisches Polypropylen, PEE=Poly(ethyl-ethylen), PCL=Poly(ϵ -caprolacton), PB=Polybutadien.

Ein Beispiel aus der Tabelle 1 PB-PCL wird im nachfolgenden Kapitel genauer diskutiert, da PB und das in dieser Arbeit untersuchte PIB (in PIB-PCL Blockcopolymeren) ähnliche Glasübergangstemperaturen aufweisen ($T_g < -70^\circ\text{C}$), d.h. PB-PCL wird als Stellvertreter für das wenig untersuchte Blockcopolymer PCL-PIB betrachtet.

3.2 Untersuchungen der kristallin-amorphen Blockcopolymeren am Beispiel von Polybutadien-Poly(ϵ -caprolacton) (PB-PCL)

Das Kristallisationsverhalten und die Morphologie von kristallin-amorphen Polybutadien-Poly(ϵ -caprolacton) Blockcopolymeren (PB-PCL) wurden unter anderen von Nojima et al.⁹⁵⁻¹⁰⁰ mittels DSC, SR-SAXS (Synchrotron-Strahlung) und Polarisationsmikroskopie über Jahrzehnte systematisch untersucht. Bei den Proben mit niedrigeren Molmassen⁸⁵ ($M_n \approx 10000$ g/mol) und unterschiedlichen Verhältnissen von PCL/PB wurden im Vergleich zu reinen Homopolymeren ca. 15°C niedrigere T_m Werte gefunden, was auf starke Unterschiede im Kristallisationsverhalten der Homo- und Blockcopolymeren hindeutet. Die strukturellen Untersuchungen mittels SR-SAXS demonstrierten, dass bei einer Probe mit 20% an PCL ($f_m(\text{PCL})=0.2$) die Kristallisation direkt aus einer ungeordneten Phase stattgefunden hat. Im Kristallisationsschema von kristallin-amorphen Diblockcopolymeren (Abbildung 6) ist diese Art der Kristallisation als *Fall I* dargestellt. Die anderen Proben ($f_m(\text{PCL}) = 0.36$ und 0.45) hatten eine geordnete Struktur, die allerdings durch die ausbrechende Kristallisation komplett zerstört wurde (*Fall III*).

Bei den PCL-PB Proben mit mittleren Molmassen⁹⁸ ($10000 < M_w < 40000$ g/mol) und einem konstanten Volumenanteil an PCL wurde die Morphologie der Schmelze (die für einige Proben ungeordnet und für andere geordnet war), durch die eingesetzte Kristallisation komplett verändert. Nach der Kristallisation zeigten alle Proben eine alternierende Anordnung der kristallinen PCL-Lamellen und der amorphen Regionen bestehend aus PB und amorphen Anteilen von PCL (Abbildung 7).

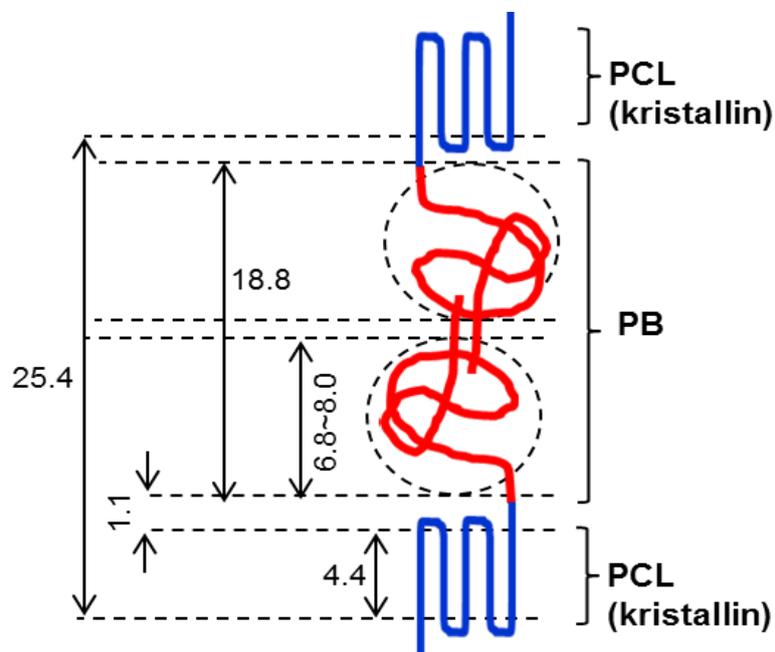


Abbildung 7. Schematische Darstellung einer Kettenkonformation von PB-PCL mit $M_w(\text{GPC}) \approx 27000$ g/mol und 27 vol.% an PCL nach Nojima et al.⁹⁸. Die Ziffern zeigen die Abstände in nm, gemessen mittels SAXS: die Dicke der kristallinen PCL-Lamelle betrug 4.4 nm, die gesamte Dicke der amorphen Regionen 21.1 nm und die Dicke von amorphen PCL 1.1 nm.

Bei einer hochmolekularen Probe ($M_w \approx 62000 \text{ g/mol}$)⁹⁰ wurde anhand der gleich bleibenden SAXS-Kurven bei 60°C sowie -20°C keine Veränderungen der Morphologie festgestellt. Das bedeutet, dass die Kristallisation innerhalb der Mikrodomänen stattgefunden hat. Die energetische Barriere zur Zerstörung der Mikrophase war im Fall von hochmolekularem PB-PCL so groß, dass die Mikrophasenseparation über die Kristallisation dominierte. Im Kristallisationsschema von kristallin-amorphen Diblockcopolymeren (Abbildung 6) ist diese Art der Kristallisation innerhalb der Domänen als *Fall II* bezeichnet. Darüber hinaus haben die Autoren berichtet, dass im Vergleich zu den PCL-Homopolymeren oder niedermolekularen Blockcopolymeren die Kristallinität der hochmolekularen PB-PCL stark unterdrückt wurde.

4. Kristallisation in stark eingeschränkten Systemen²⁸

Die räumliche Begrenzung des kristallisierbaren Polymers innerhalb der Domänen in mikrophasenseparierten Blockcopolymeren hat oft eine starke einschränkende Wirkung auf die Kristallisation des kristallisierbaren Blockes. In der Literatur findet man dieses Phänomen unter dem Begriff „eingeschränkte Kristallisation“ (*engl. confined crystallization*). Generell zählen zu den stark eingeschränkten Systemen außer den mikrophasenseparierten Blockcopolymeren auch Polymertröpfchen, dispergierte Blends und in Nanoröhren infiltrierte Homo- oder Blockcopolymere (Abbildung 8, Tabelle 2).

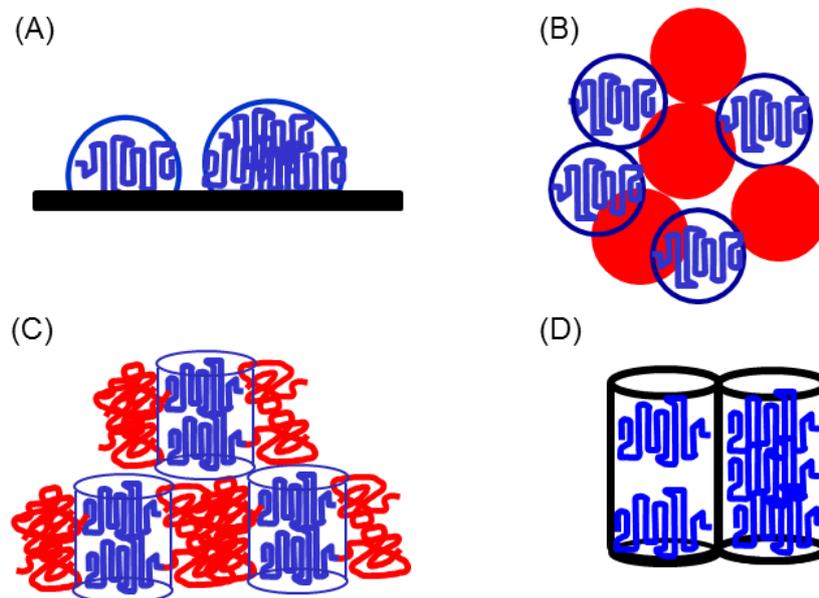


Abbildung 8. Kristallisation in stark eingeschränkten Systemen. (A) Polymertröpfchen auf dem Substrat, (B) dispergierte Blends, (C) phasenseparierte Blockcopolymere, (D) in Nanoröhren infiltrierte Polymere.

Tabelle 2. Beispiele der homogenen Keimbildung in stark eingeschränkten Systemen.

Einschränkung	Polymer	Untersuchungsmethode	Literatur
Tröpfchen	PEO	POM, AFM	Massa et al. ¹⁰¹
		POM	Baer et al. ¹⁰²
		POM, AFM	Dalnoki-Veress et al. ²⁷
	PP	AFM, WAXS	Baer et al. ¹⁰³
		POM	Baer et al. ¹⁰²
PA6	DSC, WAXS	Groeninckx et al. ^{104,105}	
Mikrophasenseparation in BCP	PEO-PB	AFM	Röttele et al. ⁸⁸
		DSC, SAXS	Thurn-Albrecht et al. ¹⁰⁶
	PCL-PS	DSC	Müller et al. ²⁶
	PS-PB-PCL	DSC	Müller et al. ²⁶
	PEO-PEB	DSC, AFM	Vasilev et al. ¹⁰⁷
PEO-PBO/PBO	DSC, SAXS	Ryan et al. ¹⁰⁸	
Nanoröhren	PP	DSC, SEM	Floudas et al. ¹⁶
	PE	DSC	Shin et al. ¹⁰⁹
		DSC, XRD	Shin et al. ¹¹⁰
	PEO	DSC, POM, WAXS	Floudas et al. ¹¹¹

PEO= Polyethylenoxid, PP=Polypropylen, PA6=Polyamid 6, PB=Polybutadien, PS=Polystyrol, PCL= Poly(ϵ -caprolacton), PEB=Poly(ethylen-co-butylen), PBO=Polybutylenoxid, PE=Polyethylen, POM= Polarisationsmikroskopie, SEM= Rasterelektronenmikroskopie.

Die Arbeiten von Dalnoki-Veress et al.^{27,112} sowie Massa et al.^{101,113-115} über die eingeschränkte Polymerkristallisation in Tröpfchen haben große Bedeutung beim Aufklären des Mechanismus der Keimbildung. Die Autoren nutzten den „selbst reinigenden“ Prozess der Entmischung (*engl.* dewetting) zweier nicht mischbarer Polymere aus einem dünnen Film, um von Unreinheiten freie aus PEO bestehende Polymertröpfchen zu kreieren und mittels AFM und Polarisationsmikroskopie (POM) zu untersuchen. Die Größe der Tröpfchen wurde über die Dicke des Polymerfilmes kontrolliert. Die Autoren haben festgestellt, dass alle Tröpfchen erst bei einer sehr starken Unterkühlung unter einer homogenen Keimbildung kristallisiert sind¹⁰¹ und die Kristallisationstemperatur nur von der Größe der Tröpfchen, nicht aber von der Molmasse des Polymers abhing. In den nachfolgenden Arbeiten demonstrierten Dalnoki-Veress et al.²⁷, dass die Substratoberfläche eine wichtige Rolle bei der Keimbildung spielt: Bei einem glatten Substrat findet eine „wahre“ homogene Keimbildung statt, bei einem rauen Substrat dagegen eine Oberflächenkeimbildung, die eine deutlich schwächere Unterkühlung im Vergleich zur „wahren“ homogenen Keimbildung benötigt.

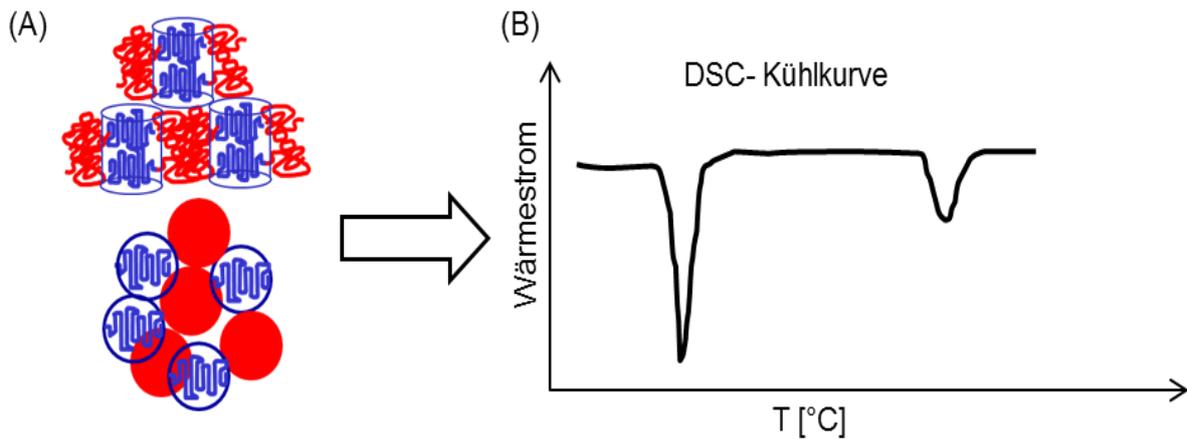


Abbildung 9. (A) Phasenseparierte Blockcopolymere oder dispergierte Blends können fraktioniert kristallisieren. (B) DSC Kühllkurve (schematische Darstellung) bei der fraktionierten Kristallisation zeigt mehrere Kristallisationspeaks.

In den stark eingeschränkten Polymersystemen findet oft eine sogenannte fraktionierte Kristallisation^{26,103,116,117} statt. Dabei kristallisiert ein Polymer, beim Abkühlen aus dem geschmolzenen Zustand, bei verschiedenen Temperaturen. In den DSC Kurven ist dieses Phänomen durch die Anwesenheit mehrere Kristallisationspeaks sichtbar (Abbildung 9B). Eine der ersten Reviews über den Begriff der fraktionierten Kristallisation in Polymerblends wurde von Frensch et al.¹¹⁸ 1989 verfasst. Er berichtete über folgende Prozesse: 1) Aufteilung des Kristallisationsprozesses in mehrere Schritte mit starken ($>10^{\circ}\text{C}$) Temperaturunterschieden. 2) Aufhebung des Kristallisationsprozesses bei üblichen Temperaturen. 3) Kristallisation mit partieller oder komplett homogener Keimbildung. Die Ursache dieses Effektes liegt in erster Linie in der Ausbildung von Polymertröpfchen mit verschiedenen Heterogenitäten, die keimbildend wirken.

Die Tröpfchen, die eine ähnliche Menge oder ähnlich aktive Heterogenitäten wie die Homopolymere aufweisen, kristallisieren bei sehr schwacher Unterkühlung. Die Tröpfchen, die eine geringere Menge an keimbildenden Heterogenitäten aufweisen, kristallisieren bei deutlich geringeren Temperaturen. Letztendlich kristallisieren die Tröpfchen, die gar keine aktiven Heterogenitäten aufweisen, unter homogener Keimbildung, d.h. bei der stärksten Unterkühlung im Vergleich zu den anderen Systemen. Der Prozess der fraktionierten Kristallisation wurde nicht nur in Blends beobachtet. Beispiele aus der Literatur zeigen, dass auch mikrophasenseparierte Blockcopolymere ein ähnliches Verhalten zeigen können. Die Mikrophasenseparation führt zu Einschließungen von Polymerketten innerhalb von Mikrodomänen (wie z.B. Zylindern oder Sphären) d.h. die Polymerketten sind räumlich eingeschränkt. Analog zu den Polymertröpfchen in Blends können die Mikrodomänen in Blockcopolymeren unterschiedliche Heterogenitäten aufweisen und eine fraktionierte Kristallisation verursachen.

Ein bekanntes Beispiel ist die Kristallisation von PEO in mikrophasenseparierten PEO-PB Blockcopolymeren. Die von Castilo et al.¹¹⁹ untersuchten Proben mit Molmassen von 34 kg/mol und 105 kg/mol gehörten zu den stark segregierten Systemen, die unter einer weichen Einschränkung

fraktioniert kristallisierten (Fall II in der Abbildung 6). Die Probe mit niedrigerer Molmasse hatte aufgrund ihrer Zusammensetzung eine gemischte Morphologie (Übergang von Sphären zu Zylinder), wobei einige Domänen nicht vollständig ausgebildet wurden und kristallisierten unter heterogener Keimbildung bei 46°C (wie auch reines PEO). Die zwei anderen Gruppen der Domänen kristallisierten bei deutlicher Unterkühlung (-8°C und -27°C) vermutlich unter Oberflächenkeimbildung. Die Probe mit höherer Molmasse (105 kg/mol) hatte stark ausgeprägte isolierte Mikrodomänen und zeigte in den DSC Kühlkurven zwei Kristallisationspeaks bei -12°C und -27°C. Beide Proben zeigten bei einer isothermen Kristallisation bei ca. -20°C einen Avrami-Parameter $n \approx 1$.

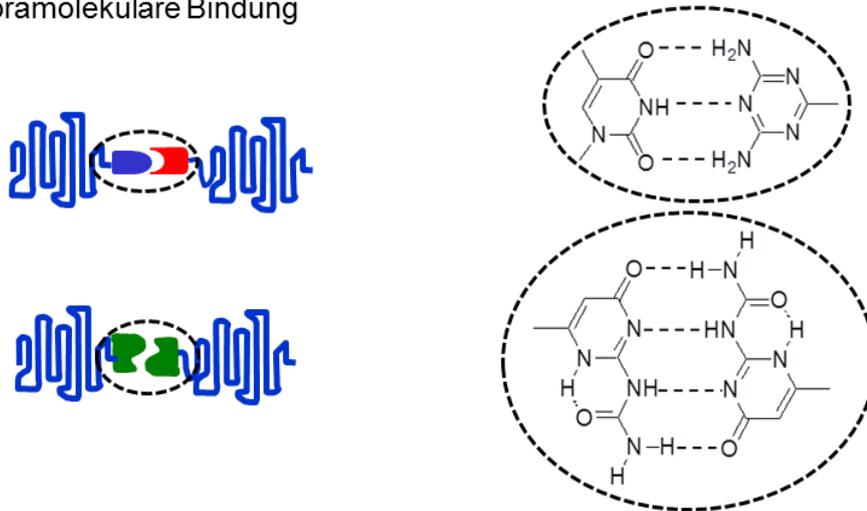
Eine Kristallisation unter starker Einschränkung findet nicht nur in geordneten (phasenseparierten) Blockcopolymeren, sondern auch bei gemischten doppelt-kristallinen Blockcopolymeren statt. Ein Beispiel dafür ist die Kristallisation von PCL in gemischten PA6-PCL Blockcopolymeren.¹²⁰ PA6 kristallisierte bei deutlich höheren Temperaturen als PCL und bildete dadurch „harte“ kristalline Lamellen, die eine stark einschränkende Wirkung (Avrami-Parameter $n < 1$) auf die nachfolgende Kristallisation von PCL ausübte.

Die Kristallisationsprozesse verschiedener in Nanoröhren infiltrierter Polymere (insbesondere PEO, PE und PEO-PS) wurden in Abhängigkeit von der Porengröße der Nanoröhren (~ Grad der Einschränkung) systematisch untersucht. Floudas et al.¹¹¹ sowie andere Autoren¹⁰⁹ haben demonstriert, dass die Kristallisations- und Schmelztemperaturen mit sinkender Porengröße d.h. steigender Einschränkung geringer werden. Müller et al.⁷⁷ haben eine empirische Gleichung aufgestellt, die die Kristallisationstemperatur bei PEO als Funktion des Domänenvolumens (auch Volumen des Polymers in Nanoröhren) darstellt. Aufgrund des relativ hohen Avrami-Parameters ($n > 1$) wurde festgestellt, dass die eingeschränkten Polymere in den meisten Fällen unter einer Oberflächen- oder Randkeimbildung kristallisieren. Müller et al.²⁸ vermuten, dass die „wahre“ homogene Keimbildung nur in solchen Systemen tatsächlich stattgefunden hat, bei denen die Polymere bei einer Temperatur kristallisieren, die etwa 5 bis 15°C höher ist, als die Glasübergangstemperatur. Zu solchen Polymeren zählen z.B. PEO oder PCL. Bei den eingeschränkten PE-Systemen dagegen, die bei deutlich höheren Temperaturen kristallisieren, wurde eine „wahre“ homogene Keimbildung noch nicht demonstriert. Der Grund dafür ist immer noch unklar²⁸.

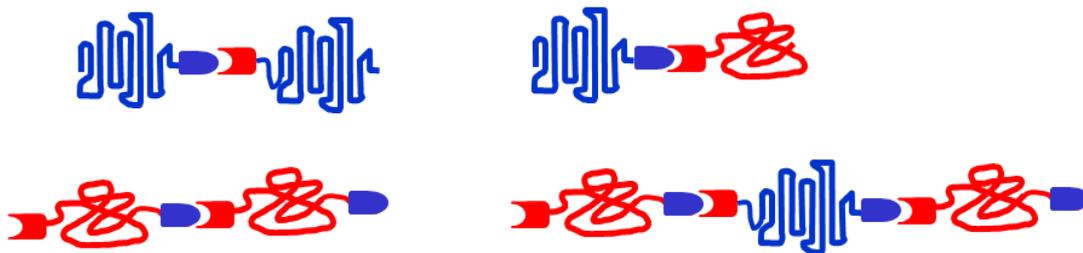
5 Supramolekulare Polymere

5.1 Aufbau/Architektur

(A) Supramolekulare Bindung



(B) Architektur: linear



(C) Architektur: zyklisch, sternförmig, Netzwerk

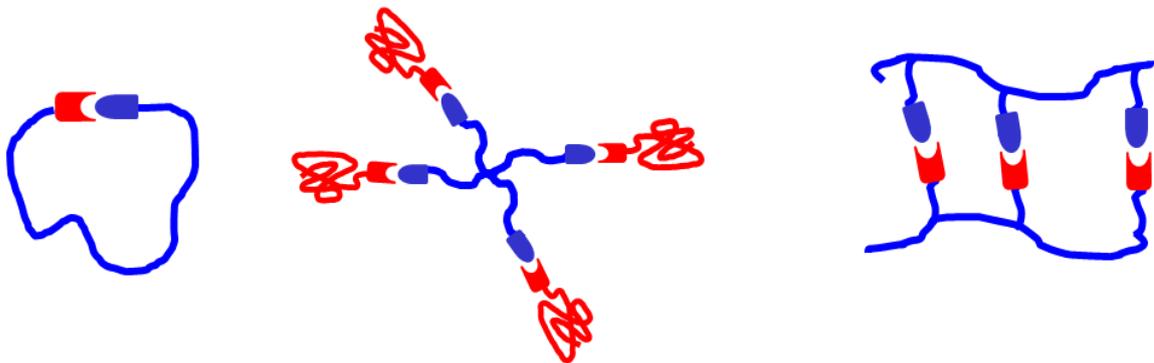


Abbildung 10. Schematische Darstellung verschiedener supramolekularer Architekturen. (A) Die supramolekulare Bindung entsteht zwischen den unterschiedlichen oder gleichen (d.h. selbstkomplementären) Molekülen. (B) Lineare, (C) zyklische, sternförmige oder Netzwerk-bildende supramolekulare Polymere.

Im Unterschied zu den konventionellen kovalent gebundenen Blockcopolymeren in supramolekularen¹²¹⁻¹²⁷ Pseudo-Blockcopolymeren (Abbildung 10) sind die Blöcke durch dynamische *nicht* kovalente Bindungen, wie z.B. der Metall/Ligand Koordination¹²⁸⁻¹³², der Ion-Ion

Wechselwirkungen¹³³ oder der Wasserstoffbrückenbindungen^{123,134-139} verknüpft. Diese supramolekulare Bindung entsteht typischerweise zwischen den in die Blöcke eingebauten Endgruppen, die zusammen als supramolekulares Element bezeichnet werden können. Die Wasserstoffbrückenbindungen können zwischen zwei unterschiedlichen (z.B. zwischen Thymin und 2,4-Diaminotriazin) oder zwei gleichen (d.h. selbst-komplementären) Wasserstoffbrücken-bildenden Molekülen entstehen (Abbildung 10A). Ein bekanntes Beispiel dafür ist die Dimerisierung von Ureidopyrimidinon (UPy) unter Ausbildung einer vierfachen Wasserstoffbrückenbindung^{140,141}.

Abbildung 10B und C zeigt verschiedene Aufbauarten von supramolekularen Pseudo-Blockcopolymeren. Eine lineare Anordnung der Polymerblöcke kann sowohl bei monofunktionalisierten als auch bei bifunktionalisierten Polymeren entstehen. Kurzkettige bifunktionalisierte Polymere werden oft dazu verwendet um supramolekulare Polymere mit einem hohen (virtuellen) Molekulargewicht herzustellen und dadurch neue Materialien mit attraktiven Eigenschaften zu erhalten^{134,142-145}. Supramolekulare Bindungen können auch dazu dienen, komplexere Architekturen wie z.B. Netzwerke^{123,146-148}, ring^{149,150}- oder sternförmige^{124,151-153} Polymere herzustellen (Abbildung 10C).

5.2 Temperaturabhängige Dynamik der Wasserstoffbrückenbindungen

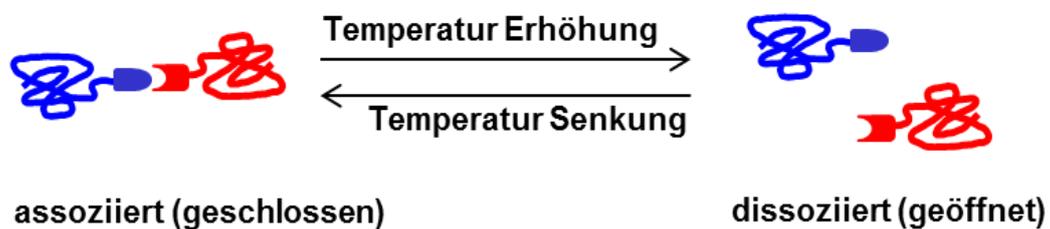


Abbildung 11. Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes zwischen einem assoziierten und einem dissoziierten Zustand bei supramolekularen Polymeren.

Energetisch gesehen befindet sich die Wasserstoffbrückenbindung zwischen einer kovalenten Bindung (200-400 kJ/mol) und der van der Waals Wechselwirkungen (< 10 kJ/mol). Die Assoziationsstärke der Wasserstoffbrückenbindung hängt von mehreren Faktoren wie z.B. der Anwesenheit eines Lösungsmittels oder der Anzahl der einzelnen H-Brücken ab¹²³. Für die Herstellung der supramolekularen Polymere werden oft Moleküle mit multiplen Wasserstoffbrückenbindungen verwendet, da diese die Assoziationsstärke des Gesamtsystems erhöhen. Ein weiterer Faktor, der über die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung entscheidet, ist die Temperatur. Eine Temperaturerhöhung schwächt die Bindung, so dass ab einer bestimmten Temperatur keine H-Brücken zwischen den tragenden Gruppen mehr vorhanden sind. Bei den supramolekularen Polymeren kann dies zur Separation einzelner Blöcke führen (Abbildung 11)¹³⁴. Diese Temperatur ist bei verschiedenen Systemen (H-Brücken-bildenden Gruppen) unterschiedlich, so beträgt sie z.B. für das System mit sechsfachen H-Brücken Hamilton Rezeptor/Barbiturat ca. 160°C und für das System Adenin/Uracil

mit zweifachen H-Brücken etwa 100°C und ist von der Assoziationskonstante abhängig. Senkt man die Temperatur, so bilden sich die H-Brücken wieder, dieser Prozess ist demnach reversibel.

5.3 Kristallisationsverhalten Supramolekularer Polymere

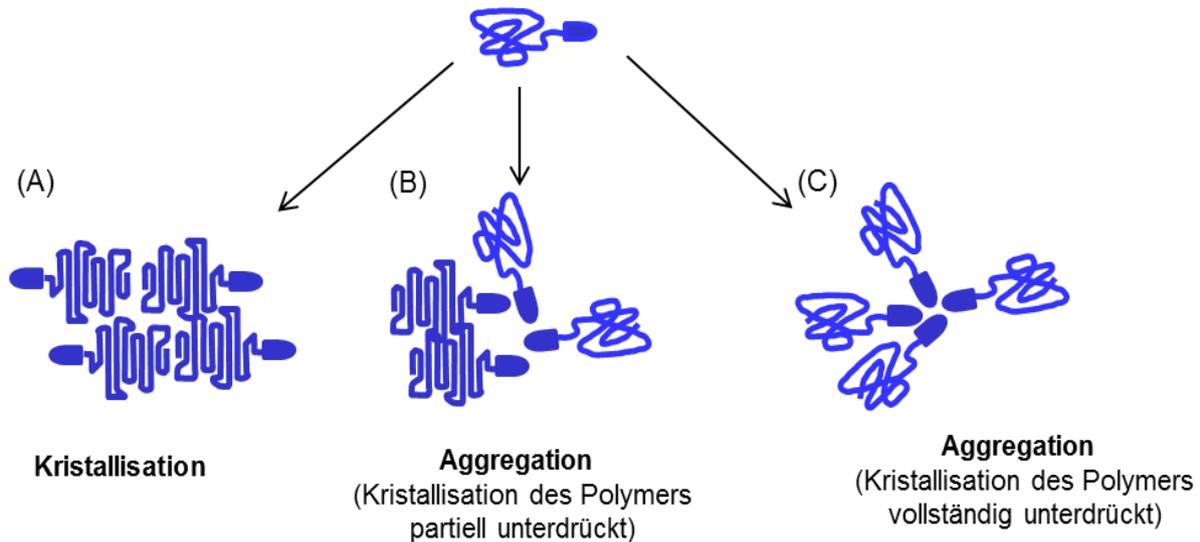
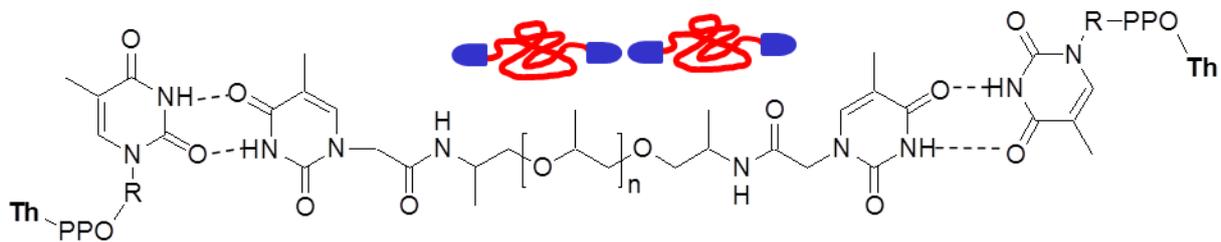


Abbildung 12. Konkurrenz zwischen Polymerkristallisation und Aggregation supramolekularer Elemente (Clusterbildung). (A) Kristallisation bei Abwesenheit der Aggregatbildung. (B) Partiiell und (C) vollständig unterdrückte Kristallisation der Polymere aufgrund Clusterbildung.

Nicht nur die chemische Natur des amorphen Blockes sondern auch des supramolekularen Elementes können den Kristallisationsprozess stark beeinflussen indem sie entweder als zusätzliche heterogene Keime dienen oder im umgekehrten Fall die Kettendynamik so stark beeinträchtigen, dass keine Polymerkristallisation mehr möglich ist. Die Komplexität dieses Prozesses führte dazu, dass im Gegensatz zu den konventionellen kovalent gebundenen Blockcopolymeren (BCP) die Strukturbildung und Dynamik in supramolekularen Pseudo-Blockcopolymeren (SPBCP) bisher noch nicht systematisch untersucht wurde. Abbildung 12 zeigt mögliche Prozesse, die bei den funktionalisierten Homopolymeren und SPBCP stattfinden können. Wenn die Polaritäten der funktionellen (Wasserstoffbrücken-bildenden) Gruppen und des Polymers sich stark unterscheiden, kommt es oft zu einer Phasenseparation, wobei die polaren Gruppen separate Domänen in einer Polymermatrix bilden. Diese Phasenseparation begünstigt oft die Kristallisation der Endgruppen. Dabei bilden sich „harte“ Segmente innerhalb der „weichen“ (oberhalb von T_g) Polymermatrix, die als „harte Barrieren“ für die Polymerkristallisation wirken können. Die Beweglichkeit der Polymerketten wird dabei oft herabgesetzt. Besonders bei den kurzkettingen Polymeren, die ein „ungünstiges“ Verhältnis zwischen Polymer und Cluster haben, kann es zu einer starken (Abbildung 12B) bis vollständigen Unterdrückung der Kristallisation kommen (Abbildung 12C). Ein in der Literatur bekanntes Beispiel findet sich in den Arbeiten von Leibler et al.^{154,155}. Die Autoren untersuchten ein

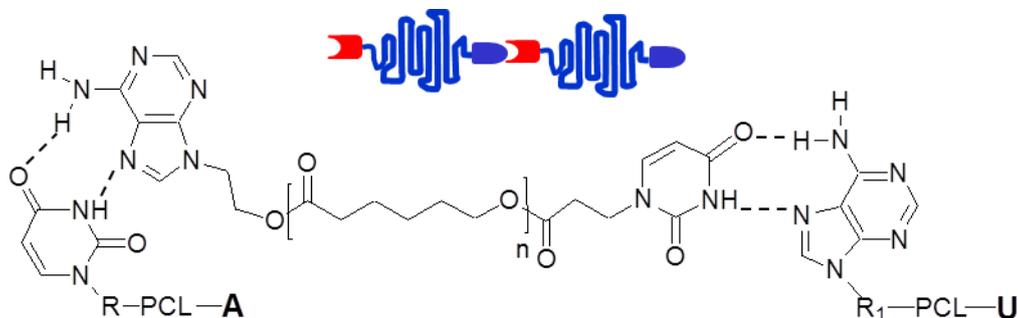
System aus kurzen (460 g/mol und 2200 g/mol) linearen Polypropylenoxid (PPO) Ketten, die an beiden Enden mit Thymin-Gruppen funktionalisiert wurden, Th-PPO-Th (Schema 1).



Schema 1. α,ω -Thymin-funktionalisierte Polypropylenoxid Ketten (Th-PPO-Th) können schwache H-Brücken zwischen zwei Thymin (**Th**) Endgruppen ausüben.

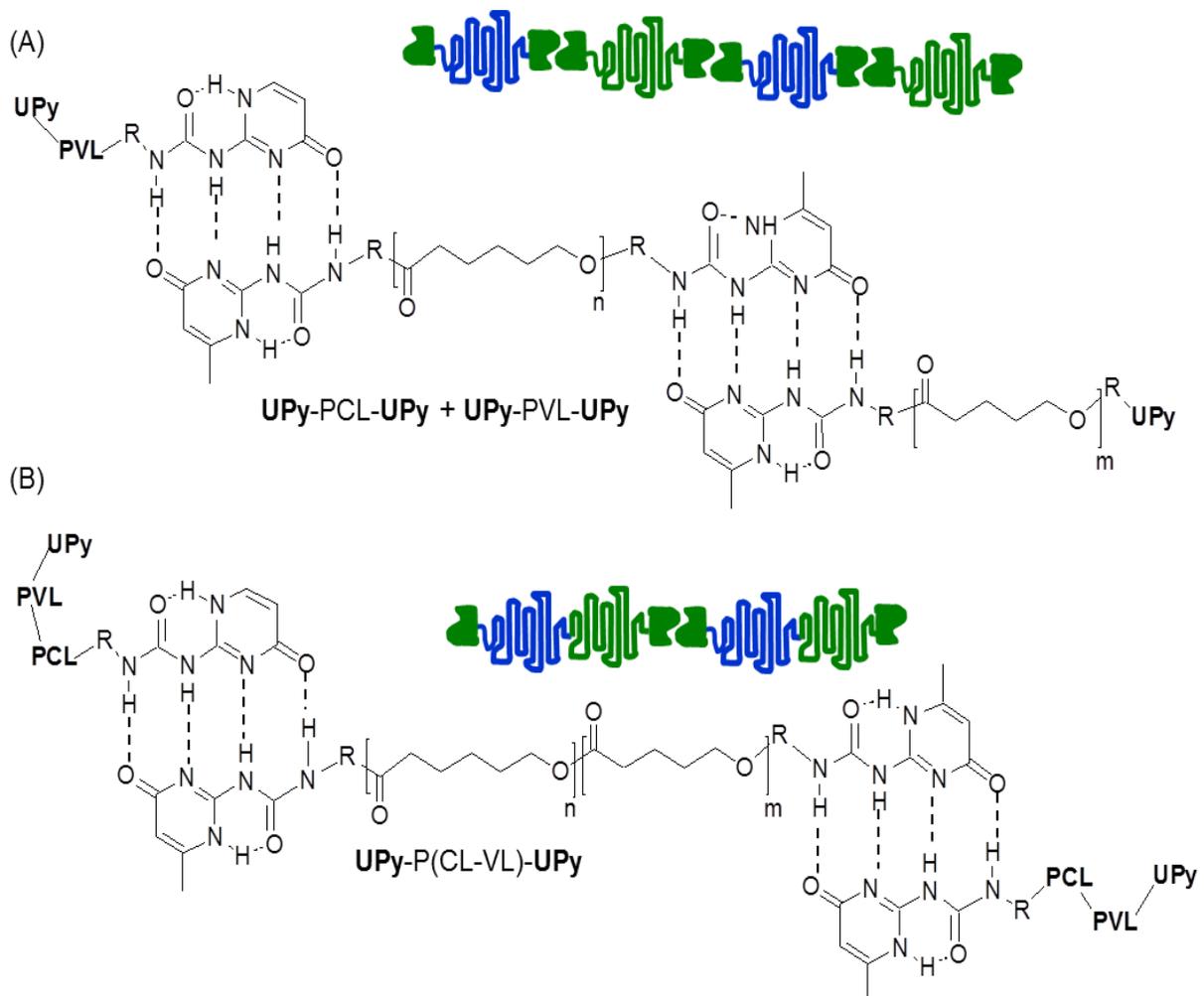
Nicht-funktionalisiertes Polypropylenoxid ist ein amorphes Polymer mit einer niedrigeren Glasübergangstemperatur. Die DSC Messungen an Th-PPO-Th zeigten einen für ein kristallines Polymer typischen Verlauf mit einem Kristallisations- und einem Schmelzpeak. Außerdem wurde festgestellt, dass aufgrund des hohen Anteils an Thymin-Gruppen im Oligomer die Mobilität der Ketten deutlich geringer wurde. Die SAXS Messungen bei 30°C zeigten zwei Anordnungen: Eine lamellare Phasenseparation von alternierenden amorphen PPO und kristallinen Thymin-Domänen und eine kristalline Struktur, die auf eine Kristallisation der Endgruppen zurückzuführen ist. Oberhalb der Schmelztemperatur verschwanden beide Anordnungen, d.h. die Ordnung-Unordnung Übergangstemperatur (T_{ODT}) lag in der Größenordnung der Schmelztemperatur (T_m), $T_{ODT} \approx T_m$ und ließ die Autoren vermuten, dass die Phasenseparation durch die Kristallisation der Endgruppen favorisiert wurde.

Die Untersuchungen des Kristallisations- und Phasenverhaltens von mit Adenin und Uracil bifunktionalisierten linearen PCLs (Schema 2) mit Molmassen zwischen 4000 g/mol und 10000 g/mol wurden von Lin et al.¹⁵⁶ systematisch durchgeführt.



Schema 2. Chemische Struktur von α,ω -Adenin (**A**)/Uracil (**U**)-funktionalisiertem PCL.

Die morphologischen Untersuchungen mittels AFM und SAXS zeigten die Ausbildung einer Phasenseparation zwischen den „harten“ Segmenten der Adenin/Uracil-Aggregate und dem PCL. Die Autoren haben festgestellt, dass mit sinkender Molmasse (= erhöhte Adenin/Uracil Fraktion) die Schmelztemperatur abnehmende Werten annahm. Bei den isothermen Kristallisationsuntersuchungen wurde beobachtet, dass die Adenin/Uracil-Aggregate die Kristallisationsgeschwindigkeit von PCL stark herabsetzen. Dieser Effekt wurde bei einer Erhöhung des Adenin/Uracil Anteils (niedrigere Molmasse von PCL) stärker. Allerdings zeigten alle Proben (inklusive der Kontrollprobe) ähnliche Werte des Avrami Parameters $n \approx 3$, was auf einen unveränderten Kristallisationsmechanismus (Art der Keimbildung und Dimension des Kristallwachstums) hindeutete.



Schema 3. (A) Supramolekulare PCL-PVL Pseudo-Blockcopolymere. (B) Supramolekulare P(CL-VL) Pseudo-Randomcopolymere. **UPy** = Ureidopyrimidinon, PVL=Poly(δ -valerolacton).

Sijbesma et al.^{140,142,143} untersuchten die durch die Assoziation von Ureidopyrimidinon verbundenen Pseudo-Blockcopolymere (Schema 3A) und Randomcopolymere (Schema 3B) auf Basis von Poly(ϵ -caprolacton) und Poly(δ -valerolacton) mittels DSC und FTIR. Nicht funktionalisierte PCL und PVL Homopolymere zeigten ähnliche Schmelztemperaturen von 53°C-55°C, dagegen zeigten P(CL-VL)

*Random*copolymere mit 50% an PCL einen um ca. 40°C niedrigeren Wert. Dies wurde dadurch erklärt, dass die Länge der Elementarzelle von kristallinem PVL in c-Richtung kürzer ist, als bei kristallinem PCL, was zu einer Diskrepanz im Polymerkristall des *Random*copolymer führte. Außerdem wurden bei allen UPy-funktionalisierten Proben annähernd identische Glasübergangstemperaturen festgestellt, was auf eine ähnliche Mobilität der Ketten unabhängig von deren Struktur hindeutete. Das Schmelzverhalten dagegen war strukturabhängig. Fast alle UPy-funktionalisierten Proben zeigten verschiedene Schmelztemperaturen, die dem Schmelzen der Polymermatrix und dem der Endgruppen mit Hilfe von FTIR zugeordnet wurden.¹⁴³

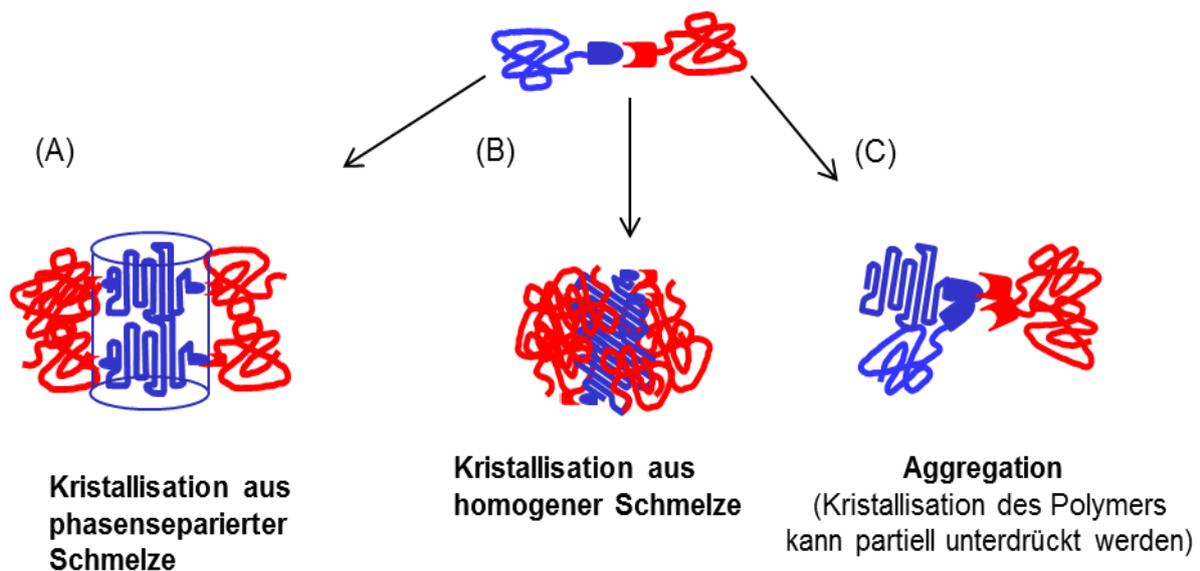


Abbildung 13. Kristallisationsverhalten von linearen kristallin-amorphen Pseudo-Blockcopolymeren (A) aus einer phasenseparierten Schmelze und (B) aus einer homogenen Schmelze. (C) Aggregatbildung supramolekularer Gruppen.

Das Kristallisationsverhalten von linearen supramolekularen Pseudo-Blockcopolymeren, die aus einem kristallisierbaren und einem amorphen Blöcken bestehen, wurde bis jetzt nur wenig bzw. unsystematisch untersucht. Wenn die Assoziationskraft der supramolekularen Bindung zwischen zwei Blöcken hoch genug ist und es nicht zu einer *Makrophasenseparation* kommt, kann die Polymerkristallisation, analog zu den kovalent gebundenen Blockcopolymeren, entweder aus einer homogenen (Abbildung 13B) oder aus einer mikrophasenseparierten Schmelze (Abbildung 13A) verlaufen. Sind die Blöcke chemisch verträglich (mischbar), startet die Kristallisation aus einer homogenen Schmelze. Dies wurde bei einem Metall/Ligand-supramolekularen Pseudo-Blockcopolymer $\text{PEO}_{70}\text{-[Ru]-PS}_{20}$ beobachtet^{157,158} (Ziffern entsprechen dem Polymerisationsgrad, $M_n \approx 5000$ g/mol). PEO und PS waren in der Schmelze mischbar, allerdings aggregierten die Metall/Ligand-Komplexe (supramolekulare Elemente) in sphärische Domänen mit einem Radius der Größenordnung von 1.5 nm und separierten von der Polymermatrix. Eine beim Abkühlen eingesetzte Kristallisation führte zur Ausbildung der kristallinen Lamellen von PEO, die durch amorphes PS

separiert wurden. Die sphärischen Aggregate der Metall/Ligand-Komplexe wurden dabei in die amorphen Regionen des PEO verschoben und bildeten ein quadratisches Gitter.

Ein weiteres System aus supramolekularen Pseudo-Blockcopolymeren PS-PEO, bei dem die Blöcke aber nicht durch die Metall/Ligand Koordination, sondern durch sechsfache Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind, wurde von Gong et al.¹⁵⁹⁻¹⁶¹ in Abhängigkeit von deren Molmassen untersucht. Bei den Proben mit niedrigeren Molmassen ($M_w < 5000$ g/mol) wurde durch Berechnung von χN eine gemischte Morphologie der Schmelze vermutet. Die Autoren berichteten, dass dies eine mögliche Erklärung für die Abwesenheit eines Schmelzpeaks (Unterdrückung der Kristallisation) in den DSC Untersuchungen ist. Diese Behauptung muss allerdings kritisch betrachtet werden, da in vielen kovalent gebundenen Blockcopolymeren, die auch aus einer gemischten Schmelze kristallisierten, ein Schmelzpeak in DSC Untersuchungen detektiert wurde⁷⁸.

Wenn zwei Polymerblöcke chemisch unverträglich (nicht mischbar) sind, findet bei supramolekularen Pseudo-Blockcopolymeren, analog zu den kovalent gebundenen BCP, eine Mikrophasenseparation statt^{162,163}. Bei der Probe mit höherer Molmasse ($M_w_{PS} = 20000$ g/mol, $M_w_{PEO} = 5000$ g/mol) haben Gong et al.¹⁵⁹ mittels AFM Untersuchungen eine mikrophasenseparierte Struktur der Schmelze und eine Schmelztemperatur von ca. 50°C des PEO-Blockes ermittelt.

Die oben diskutierten Beispiele aus der Literatur zeigen, dass der Kristallisationsprozess bei supramolekularen Polymeren durch Anwesenheit eines dynamischen supramolekularen Elementes deutlich komplexer ist als bei Homopolymeren oder kovalent gebundenen Blockcopolymeren. Das tiefere Verständnis dieses Prozesses führt zu einer besseren Kontrolle der molekularen Organisation und eröffnet dadurch vielfältige Möglichkeiten, neuartige Werkstoffe mit attraktiven Eigenschaften herzustellen.

ALLGEMEINER TEIL

1. Zielstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von dynamischen, supramolekularen Pseudo-Blockcopolymeren und die Untersuchungen deren Kristallisationsverhaltens. Zu diesem Zweck wird ein kristallisationsfähiges Polymer Poly(ϵ -caprolacton) PCL mit einem zweiten Block kombiniert. Der zweite Block soll eine niedermolekulare (Abbildung 14A und B) oder eine polymere Verbindung (Abbildung 14C) sein. Die Blöcke sollen mittels Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der in das PCL eingebauten Thymin-Endgruppe und dem 2,4-Diaminotriazin, welches in den zweiten Block eingebaut ist, verbunden werden. (Abbildung 14D). Die Wasserstoffbrückenbindungen, die als partiell reversible, attraktive Kräfte zwischen zwei Blöcken fungieren, sollen dem System einen dynamischen Charakter verleihen.

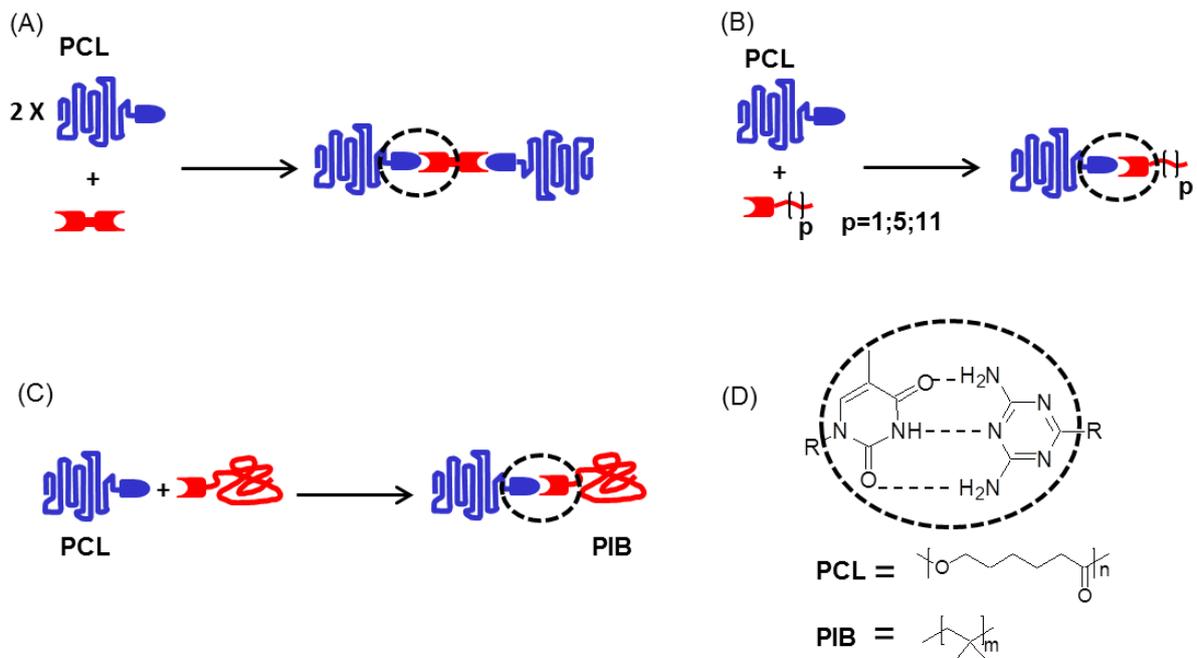


Abbildung 14. Verschiedene supramolekulare Pseudo-Blockcopolymeren. (A) Zwei PCL-Moleküle sind durch ein niedermolekulares Verbindungsstück miteinander gekoppelt. (B) PCL ist mit einem zweiten kurzen Block verbunden. (C) PCL ist mit einem amorphen PIB kombiniert. (D) Wasserstoffbrücken zwischen Thymin und 2,4-Diaminotriazin verbinden in allen drei Systemen das PCL mit dem zweiten Block.

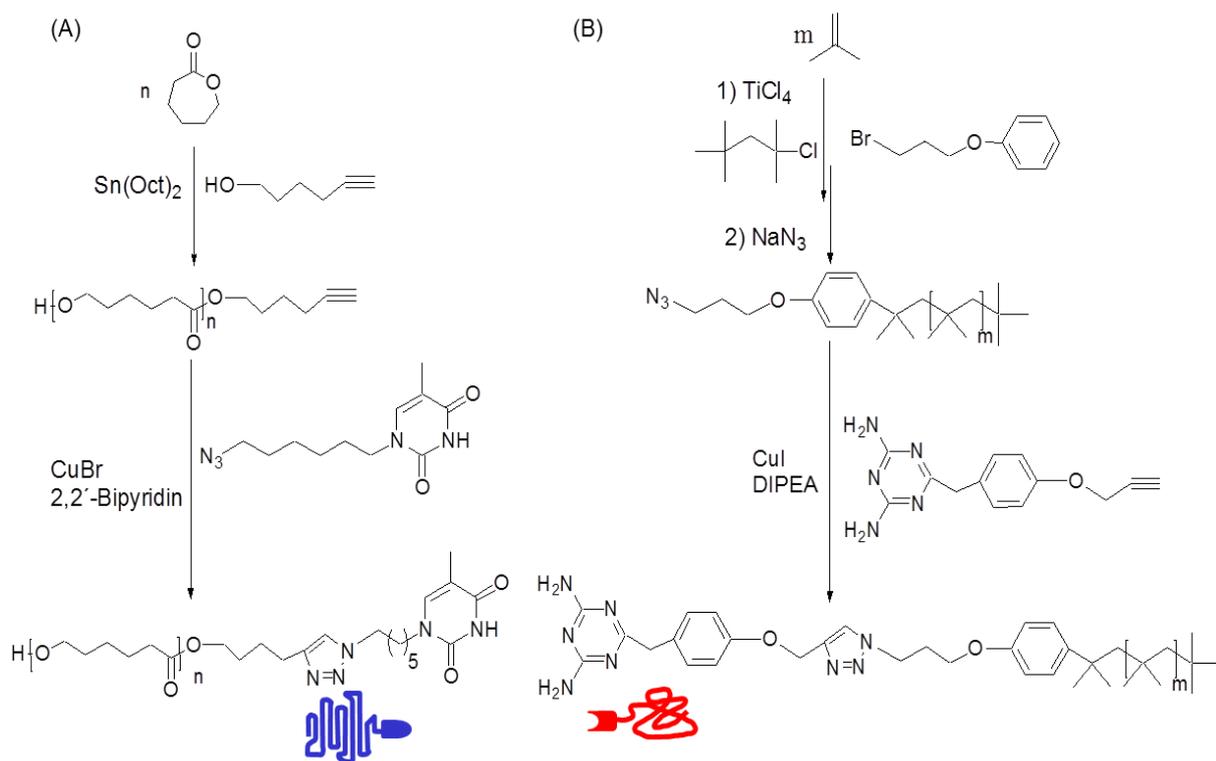
Das Kristallisationsverhalten von drei unterschiedlichen supramolekularen Systemen soll untersucht werden. Im System Nr. 1 sollen zwei mono-Thymin-funktionalisierte PCLs durch ein bis-2,4-Diaminotriazin-funktionalisiertes Verbindungsstück gekoppelt werden (Abbildung 14A). Das verwendete Verbindungsstück ist eine niedermolekulare chemische Verbindung, die aufgrund mehrerer in ihrer chemischen Struktur vorhandener Phenyl- und Triazin-Ringe unflexibel und sperrig ist. Im System Nr. 2 ist der zweite Block dagegen eine kurze (zwischen zwei und zwölf CH_2 -Gruppen)

2,4-Diaminotriazin-funktionalisierte lineare Alkylkette (Abbildung 14B). Diese Alkylkette soll dem zweiten Block Flexibilität verleihen, muss aber kurz genug sein, um keine Phasenseparation zu bewirken.

Im System Nr. 3 soll Thymin-funktionalisiertes PCL mit einem 2,4-Diaminotriazin-funktionalisierten amorphen Polyisobutylen (PIB) kombiniert werden (Abbildung 14C). Die Kombination aus einem kristallisationsfähigen und einem amorphen Homopolymeren, die reversibel miteinander verbunden sind, soll dem System neue attraktive Eigenschaften verleihen. Die Besonderheit dieses Systems besteht darin, dass PIB aufgrund seiner sehr niedrigen Glasübergangstemperatur ($T_g \approx -70^\circ\text{C}$) mobil bleibt, während das PCL kristallisiert ($T_c \approx 30^\circ\text{C}$).

In allen drei Systemen wird der zweite Block jeweils als Barriere betrachtet, die eine einschränkende Wirkung auf das Kristallisationsverhalten von PCL ausübt. Der Einfluss dieser Kristallisationsbarriere soll systematisch untersucht werden.

2. Konzept



Schema 4. Synthesestrategie von (A) Thymin-funktionalisiertem PCL und (B) 2,4-Diaminotriazin-funktionalisiertem PIB.

Die Synthese von Thymin-funktionalisiertem PCL soll in zwei Schritten verlaufen: Polymerisation von ϵ -Caprolacton und anschließende Funktionalisierung mit Thymin (Schema 4A). Die Polymerisation verläuft nach einer Koordination-Insertion Ringöffnungspolymerisation (ROP)¹⁶⁴ unter

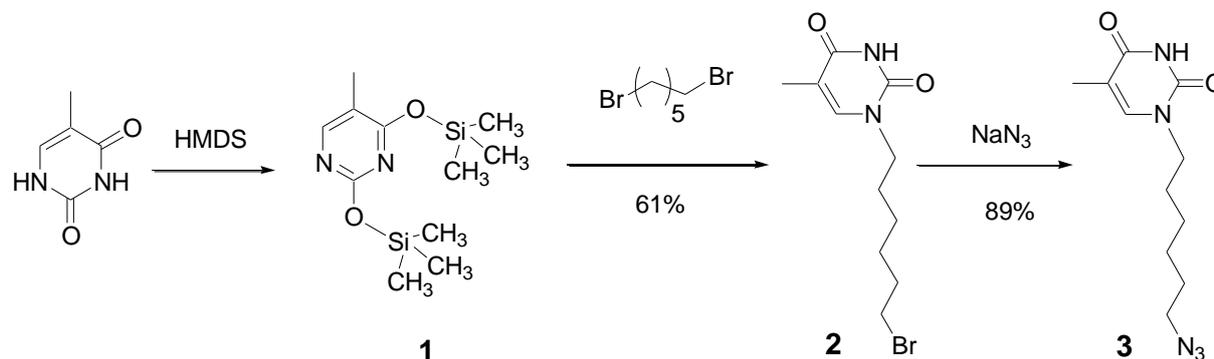
Verwendung von 5-Hexyn-1-ol als Initiator und Zinn (II) 2-ethylhexanoat als Katalysator nach einer Strategie von Hoogenboom et al.¹⁶⁵ Die Vorteile dieser Methode liegen darin, dass durch die Verwendung von 5-Hexyn-1-ol als Initiator, eine für weitere Reaktionen wichtige Alkin-Endgruppe direkt während der Polymerisation eingeführt werden kann. Im zweiten Schritt wird Alkin-funktionalisiertes PCL durch eine Kupfer (I) katalysierte Azid/Alkin-Click-Reaktion mit einem Azid-funktionalisiertem Thymin umgesetzt. Der Syntheseweg von 2,4-Diaminotriazin-funktionalisiertem PIB beinhaltet analog zu PCL zwei grundsätzliche Schritte: Polymerisation von Isobutylen und nachfolgende Funktionalisierung (Schema 4B). Die Polymerisation von Isobutylen verläuft nach einem Mechanismus der lebenden karbokationischen Polymerisation.^{166,167} Durch das Quenchen mit 1-Brom-3-phenoxypropan wird zuerst eine Bromid-Endgruppe eingefügt, die nachfolgend in eine Azid-Endgruppe umgewandelt wird. Die weitere Funktionalisierung von PIB erfolgt durch eine Reaktion mit Alkin-funktionalisiertem 2,4-Diaminotriazin. Die synthetisierten Proben müssen eine hohe Reinheit aufweisen, da Verunreinigungen sowie nicht funktionalisierte Polymerketten die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den zwei Blöcken verhindern können. Außerdem können Verunreinigungen als zusätzliche Kristallisationskeime dienen und den Kristallisationsprozess dadurch unerwünscht beeinflussen.

Die Herstellung supramolekularer Pseudo-Blockcopolymerer (SPBCP) erfolgt durch das Lösen der beiden Blöcke in einem Lösungsmittel, Durchmischung, Verdampfung des Lösungsmittels und Temperierung der Proben, um die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen zu begünstigen.

In der Literatur¹⁶⁸ ist bekannt, dass die polaren Endgruppen durch eine Selbstaggregation Cluster bilden können, die einen starken Einfluss auf den Kristallisationsprozess von PCL haben können. Aus diesem Grund ist es enorm wichtig, die hergestellten SPBCP auf die Anwesenheit von Clustern zu testen. Bei SPBCP, bestehend aus Thymin-funktionalisiertem PCL und 2,4-Diaminotriazin-funktionalisiertem PIB (System Nr. 3, siehe Kapitel „Zielstellung“), soll zuerst die Phasenstruktur untersucht werden, die entweder in einer geordneten (*mikrophasenseparierten*), einer ungeordneten oder *makrophasenseparierten* Form vorliegen kann. Diese Untersuchungen sollen entscheidende Informationen über die Eigenschaften der Kristallisationsbarriere (PIB) liefern. Das Kristallisationsverhalten von SPBCP sowie reiner Homopolymere soll bei isothermen und nicht isothermen Bedingungen untersucht und verglichen werden. Für jedes der drei Systeme soll ein Kontrollsystem hergestellt werden in dem keine komplementären Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden sind. Durch direkten Vergleich des Kristallisationsverhaltens von SPBCP und der Kontrollproben können wichtige Informationen darüber gewonnen werden, ob die Änderungen (wenn vorhanden) im Kristallisationsprozess tatsächlich auf die Anwesenheit der supramolekularen Wechselwirkungen zurückzuführen sind.

3. Synthese

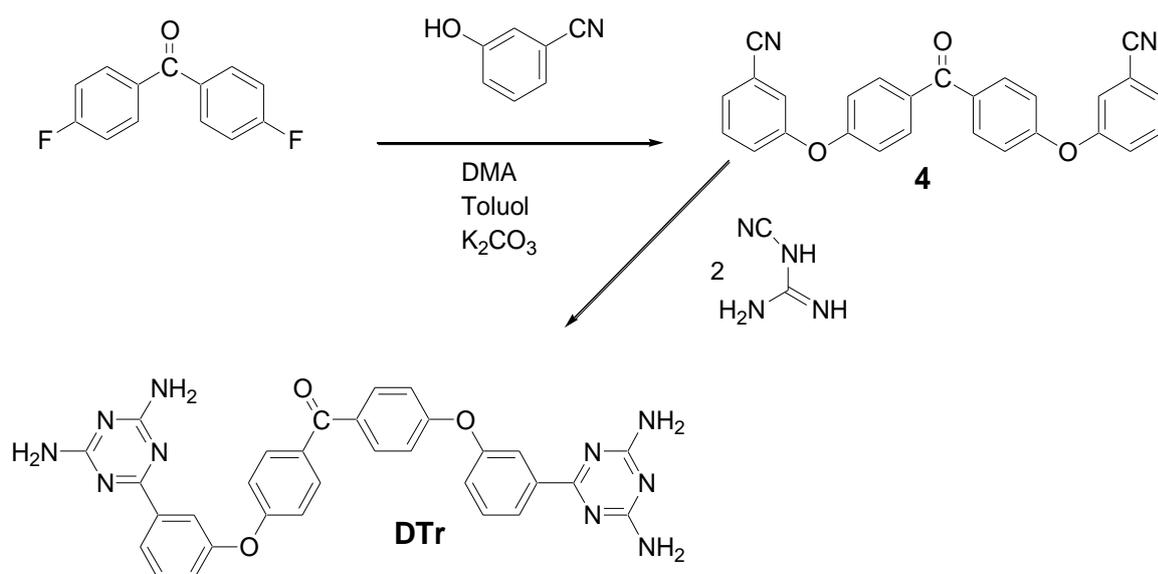
3.1 Synthese von 1-(6-Azidohexyl)thymidin (**3**)^{169,170}



Schema 5. Dreistufige Synthesestrategie des 1-(6-Azidoethyl)thymidins (**3**).

Die Strategie zur Synthese des 1-(6-Azidoethyl)thymidins (**3**) bestand aus drei Stufen^{169,170}. In der ersten Stufe wurde die Aminogruppe des Thymidins, die zwischen zwei Carbonylgruppen liegt, durch die Einführung der Trimethylsilyl-Gruppen sterisch geschützt (Schema 5). Dies war erforderlich, weil diese Aminogruppe für weitere Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Thymidin und 2,4-Diaminotriazin notwendig ist und deswegen keine weitere Reaktion eingehen darf. Für die Einführung der Schutzgruppen wurde ein Überschuss an Hexamethyldisilazan (HMDS) und eine katalytische Menge an Trimethylchlorsilan (TMCS) verwendet. Das Produkt dieser Reaktion war die hydrolyseempfindliche Substanz 5-Methyl-2,4-bis-(trimethyl-silyloxy)-pyrimidin (**1**), die für weitere Reaktionen direkt und ohne Aufarbeitung und Analyse verwendet wurde. In der zweiten Stufe wurde eine Br-Gruppe unter Verwendung von 1,6-Dibromhexan eingeführt. Die Reaktion wurde durch den Zusatz weniger Tropfen von trockenem DMF katalysiert. Das Rohprodukt dieser Reaktion wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt, die Ausbeute von reinem 1-(6-Bromoethyl)thymidin (**2**) betrug insgesamt 61% (siehe ¹H-MNR, Abbildung A1 im Anhang). Die letzte Stufe bestand im Austausch der Br-Gruppe gegen eine N₃-Gruppe unter Verwendung von NaN₃. Die treibende Kraft dieser Reaktion ist das Ausfällen von NaBr, wobei sich das Gleichgewicht auf die Seite des Reaktionsproduktes verschiebt. Da das 1-(6-Bromoethyl)thymidin (**2**) und das Endprodukt 1-(6-Azidoethyl)thymidin (**3**) ähnliche Polaritäten haben und deswegen präparativ sehr schwer voneinander zu trennen sind, wurde NaN₃ in einem starken Überschuss (3 bis 4-fach) eingesetzt, damit die Reaktion möglichst zu 100% umgesetzt werden konnte. Nach der Aufarbeitung wurde das isolierte Produkt mit einer Ausbeute von 89% gewonnen. Die Reinheit der Substanz **3** wurde mittels ¹H- und ¹³C-NMR kontrolliert. Abbildung A2 im Anhang zeigt eine eindeutige Zuordnung der ¹H-NMR Signale zu den entsprechenden Protonen und beweist dadurch eine hohe Reinheit der Verbindung **3**.

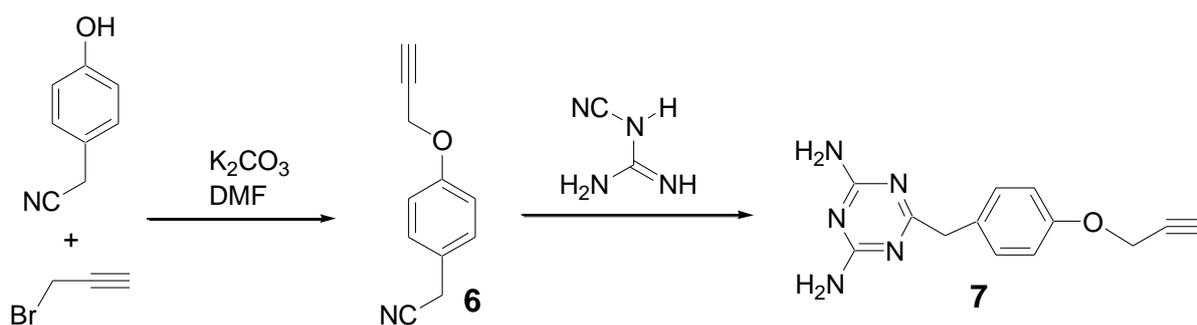
3.2 Synthese von 4,4-Bis-[3-(2,4-diamino-[1,3,5]triazin-6-yl)-phenoxy]benzophenon (DTr)^{171,172}



Schema 6. Synthesestrategie von 4,4-Bis-[3-(2,4-diamino-[1,3,5]triazin-6-yl)-phenoxy]benzophenon (**DTr**).

4,4-Bis-[3-(2,4-diamino-[1,3,5]triazin-6-yl)-phenoxy]benzophenon (**DTr**) trägt zwei 2,4-Diaminotriazin Gruppen, die in der Lage sind, Wasserstoffbrückenbindungen zu der in das PCL eingebauten Thymin-Gruppe auszuüben. Durch Kombination von **DTr** mit Thymin-funktionalisiertem PCL in einem Molverhältnis von eins zu zwei (1:2) ist es möglich, zwei PCL-Ketten mittels Wasserstoffbrückenbindungen miteinander zu verbinden. Dabei soll ein Polymer mit einem doppelten virtuellen Molekulargewicht, im Vergleich zu einem reinen Thymin-funktionalisierten PCL, entstehen, dessen Kristallisationsverhalten anschließend untersucht wird.

Die Verbindung **DTr** wurde in Analogie zur Prozedur von Beijer et al.¹⁷¹ (Schema 6) synthetisiert. Die Synthesestrategie beinhaltete zwei Stufen: Zuerst die Synthese von 4,4-Bis-(3-cyano-phenoxy)-benzophenon (**4**) und danach die Umwandlung von **4** mit Dicyandiamid zum Endprodukt. Das 4,4-Bis-(3-cyano-phenoxy)-benzophenon (**4**) wurde in der ersten Stufe durch eine Reaktion von Bis-(4-difluorobenzophenon) und 3-Cyanophenol synthetisiert. Die Reaktion wurde zuerst in Toluol/DMF in Anwesenheit von Kaliumcarbonat durchgeführt, wobei durch den Einsatz einer Dean-Stark Apparatur eine Wasserabscheidung möglich war. Anschließend wurde das Toluol abdestilliert und die Reaktion weitere 72h im DMF unter Rückfluss durchgeführt. Die organische Phase wurde aufgearbeitet, das Produkt mittels Säulenchromatographie gereinigt und in 54% Ausbeute erhalten. Die Reinheit der Verbindung **4** wurde mittels ¹H-NMR und ¹³C-NMR geprüft (Abbildung A3, im Anhang). Nachfolgend wurde Verbindung **4** in der zweiten Stufe mit Dicyandiamid in Anwesenheit von KOH in Isopropanol als Lösungsmittel zu 4,4-Bis-[3-(2,4-diamino-[1,3,5]triazin-6-yl)phenoxy]-benzophenon (**DTr**) umgesetzt. Nach einer Aufarbeitung lag die reine Verbindung in einer Ausbeute von 75% vor. Abbildung A4 im Anhang zeigt das ¹H-NMR Spektrum des Produktes **DTr**. Alle Resonanzen können



Schema 8. Synthese von 6-(4-(Prop-2-in-1-yloxy)benzyl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin (**7**).

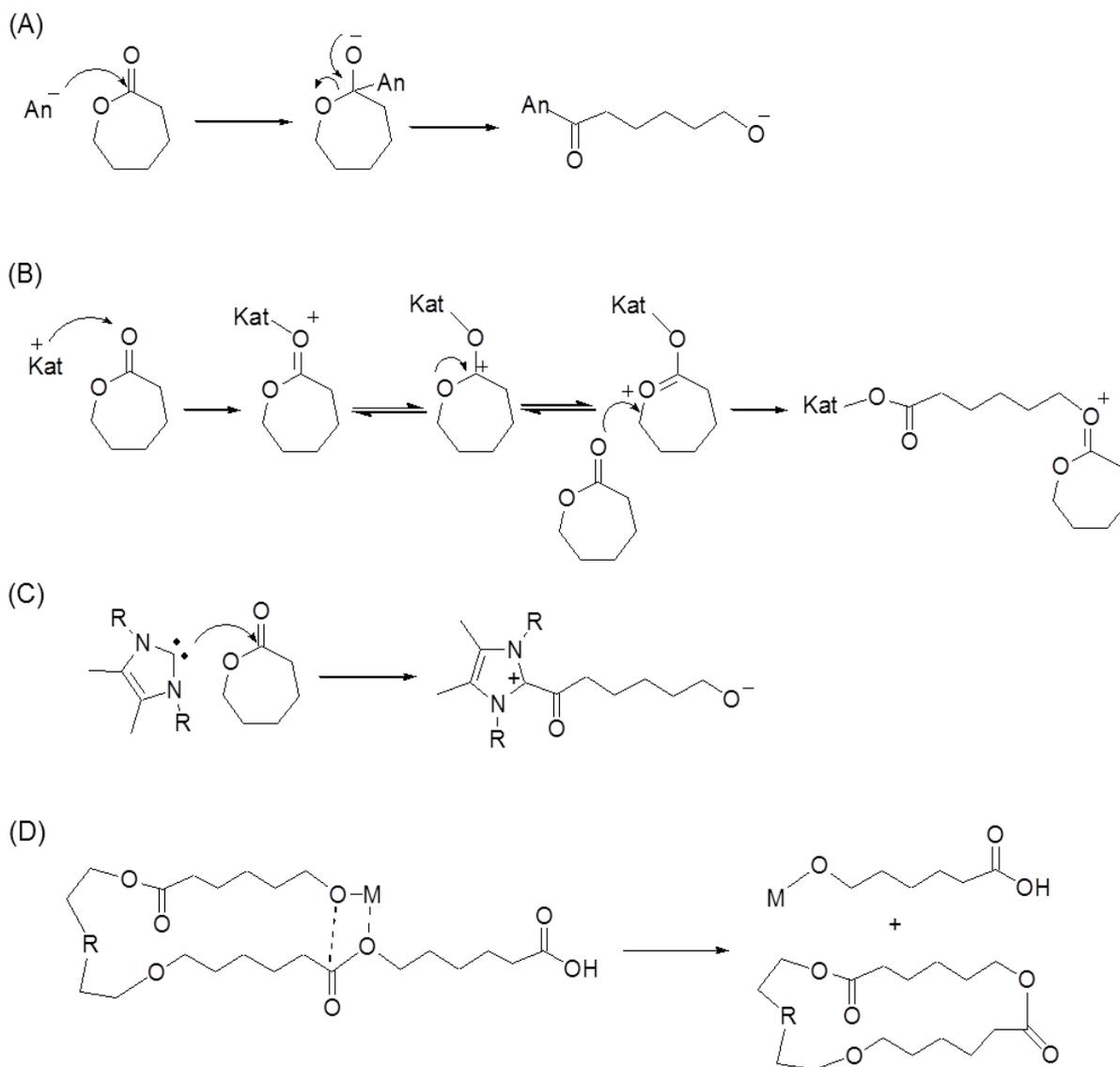
Die Synthese von 6-(4-(Prop-2-in-1-yloxy)benzyl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin (**7**) wurde in zwei Schritten durchgeführt (Schema 8)¹⁶⁸. Im ersten Schritt wurde 4-Hydroxyphenylacetonitril und Propargylbromid in DMF zu 2-(4-Prop-2-in-1-yloxy)phenylacetonitril (**6**) in einer zur Williamson-Ethersynthese analogen Reaktion umgesetzt. Im zweiten Schritt wurde Verbindung **6** durch eine Reaktion mit Dicyandiamid in Anwesenheit von KOH in Isopropanol zu 6-(4-(Prop-2-in-1-yloxy)benzyl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin (**7**) umgesetzt¹⁷¹. Die Ausbeute der isolierten Verbindung **7** betrug 46% und wurde mittels ¹H-NMR und ¹³C-NMR eindeutig charakterisiert (Abbildung A7 im Anhang).

3.5 Synthese von Alkin-funktionalisiertem Poly(ϵ -caprolacton)

3.5.1 Mechanismus der Polymerisationsreaktion

Das Alkin-funktionalisierte Poly(ϵ -caprolacton) wurde mittels Koordination-Insertion Ringöffnungspolymerisation (ROP)¹⁷³ unter Verwendung von ϵ -Caprolacton als Monomer, 5-Hexyn-1-ol als Initiator und Zinn (II) 2-ethylhexanoat (Sn(Oct)₂) als Katalysator nach einer Synthesestrategie von Hoogenboom et al.¹⁶⁵ synthetisiert. Generell unterscheidet man vier verschiedene Mechanismen der ROP: anionisch¹⁷⁴⁻¹⁷⁹ (Schema 9A), kationisch¹⁸⁰⁻¹⁸² (Schema 9B), organokatalytisch¹⁸³⁻¹⁸⁵ (Schema 9C) und Koordination-Insertion¹⁸⁶, die von der chemischen Natur des Initiator/Katalysator-Systems abhängen. Schema 9 zeigt die Reaktionsschritte der ersten drei Mechanismen (anionisch, kationisch, organokatalytisch) in Details. Der Koordination-Insertion Mechanismus wird in Schema 10 ausführlich diskutiert.

Bei der anionischen Polymerisation unter Verwendung von z.B. Methoxid-Anion als Initiator werden oft starke intramolekulare Umesterungsreaktionen, so genanntes „back biting“ beobachtet (Schema 9D). Dabei bilden sich ringförmige und kurze lineare Moleküle, die die mittlere Molmasse senken und dadurch den Polydispersitätsindex erhöhen.

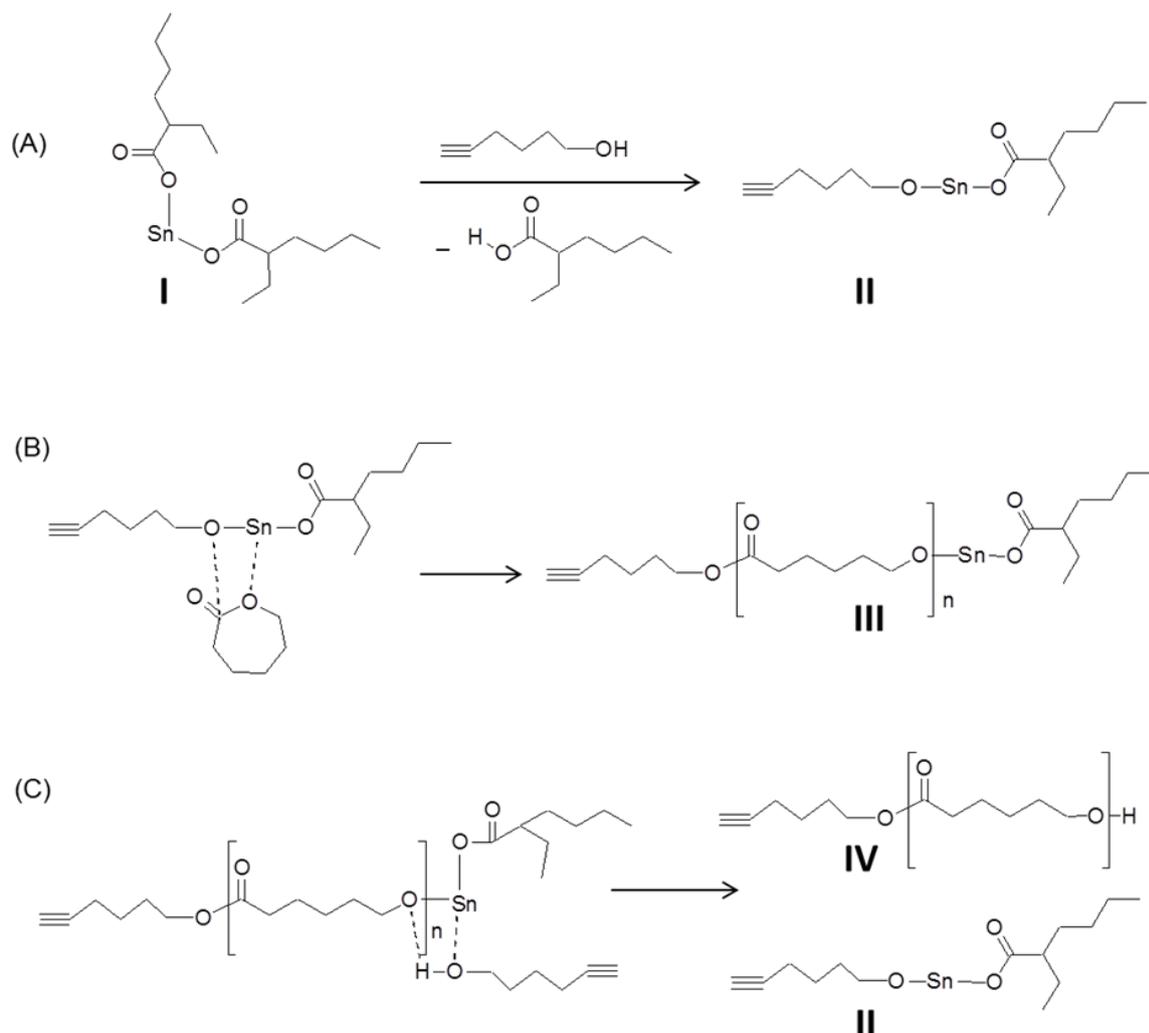


Schema 9. Verschiedene Mechanismen der Initiation bei Ringöffnungspolymerisation (ROP): (A) anionisch, (B) kationisch, (C) organokatalytisch am Beispiel von *N*-Heterocyclischen Carbenen als Initiatorsystem. (D) Intramolekulare Umesterungsreaktionen.

Die kationische Polymerisation ist schwer zu kontrollieren, deswegen werden hohe Molekulargewichte (größer 10000 g/mol) oft nicht erreicht. Bei einer organokatalytischen ROP werden oft neben Phosphinen^{187,188} und Pyridinderivaten^{184,189} auch *N*-Heterocyclische Carbene^{190,191} (NHC) als Katalysatoren verwendet (Schema 9C). In der Literatur wird oft von einem lebenden Charakter der Polymerisation von Lactiden unter Verwendung von *N*-Heterocyclischen Carbenen berichtet. Allerdings ist dies bei der Polymerisation von Lactonen nicht der Fall, da aufgrund ausgeprägter Umesterungsreaktionen hohe PDI-Werten (1.2-1.6) festgestellt wurden.¹⁹²

Die Wahl der Koordination-Insertion ROP mit Sn(Oct)₂ als Katalysator für die Polymerisation von ϵ -Caprolacton wurde aus folgenden Gründen getroffen: 1) von allen ROP Mechanismen ist dieser am meisten untersucht worden^{176,186}. Nach Duda et al.¹⁹³ hat dieser Mechanismus einen lebenden

Charakter und bietet durch die Wahl des Alkohols deswegen die Möglichkeit, eine definierte Endgruppe einzufügen und Kontrolle über das Molekulargewicht durch das Monomer/Initiator [M]/[I] Verhältnis auszuüben. 2) Sn(Oct)₂ ist käuflich erhältlich, in vielen Lösungsmitteln gut löslich und dadurch leicht zu verwenden.



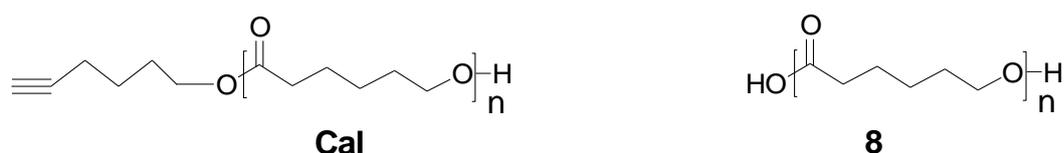
Schema 10. Koordination-Insertion ROP von ϵ -Caprolacton. (A) Bildung der aktiven Zinn-alkoxid Spezies (II). (B) Koordination der Carbonylgruppe des ϵ -Caprolactons zu einem Zinn-alkoxid Katalysator. (C) Bildung der passiven Polymerkette (IV) und aktiven Zinn-alkoxid Spezies (II).

Die allgemein akzeptierten Details des Koordination-Insertion ROP Mechanismus wurden Mitte der 1990er Jahre bis Anfang 2000 von Penczek¹⁹³⁻¹⁹⁶ und Kricheldorf^{197,198} bewiesen. Beide Autoren verwendeten verschiedene kurzkettige Alkohole (Methanol, Butanol) als Initiatoren. Im Schema 10 wird der Koordination-Insertion Mechanismus unter Verwendung von 5-Hexyn-1-ol als Alkohol dargestellt. Dieser Alkohol bietet die Möglichkeit, die für nachfolgende Click-Reaktionen notwendige Alkin-Gruppe in die Polymerkette als Endgruppe einzufügen. Im ersten Schritt findet ein Austausch eines der 2-Ethylhexanoat Liganden (Schema10A, Struktur I) gegen ein Alkoholmolekül statt, dabei bildet sich der aktive Katalysator Zinn (II) alkoxid (Schema 10A, Struktur II). Zweiter Schritt ist die

Koordination der Carbonylgruppe des ϵ -Caprolactons zum Zinn (II) alkoxid, gefolgt von der Öffnung der C-O Bindung des Lactons und der Insertion in die Sn-O Bindung des Zinn (II) alkoxides. Die im zweiten Schritt gebildete Struktur **III** ist eine neue aktive Spezies, die weitere ϵ -Caprolacton Moleküle koordiniert und somit die Propagation der Polymerisation fördert. Penczek et al.¹⁹³ konnten Spezies der Struktur **III** (unter Verwendung von Butanol als Initiator) mittels MALDI TOF MS nachweisen. Der Abbruch der Polymerisationsreaktion erfolgt durch Protonierung der Sn-O Bindung durch ein anders Alkoholmolekül, wobei sich eine passive Polymerkette bildet (Schema 10C, Struktur **IV**). Charakteristisch für diese Art der Polymerisation ist, dass im letzten Schritt auch die aktive Zinn (II) alkoxid Spezies **II** zurückgebildet wird und das Wachstum der neuen Polymerkette startet. Aus diesem Grund wird Zinn (II) 2-ethylhexanoat nur in katalytischen Mengen (ca. 1-10 mol %) zugesetzt.¹⁹⁹

3.5.2 Ergebnisse der Polymerisationsreaktionen

Die ersten Polymerisationsreaktionen wurden bei 160°C 24 Stunden durchgeführt, um möglichst hohe Ausbeuten zu erhalten. In Tabelle A1 (im Anhang) sind die Ergebnisse zusammengefasst. Eine anschließende detaillierte Analyse der erhaltenen Proben via MALDI TOF MS (Abbildung A9 im Anhang) zeigte, dass neben dem erwünschten Hauptprodukt Alkin-funktionalisiertem PCL (**Cal**) auch das Nebenprodukt Carboxy-funktionalisiertes PCL (**8**) entsteht (Schema 11). Dieses Nebenprodukt entsteht entweder durch Hydrolyse des Hauptproduktes oder wenn Spuren von Wasser als Initiator fungieren und die Polymerisation von ϵ -Caprolacton starten.



Schema 11. Strukturen des Hauptproduktes (**Cal**) und des Nebenproduktes (**8**) der ϵ -Caprolacton Polymerisation bei 160 °C.

Der Erhalt von reinem Alkin-funktionalisiertem PCL (**Cal**) ist ein sehr wichtiger Punkt, da nur dieses PCL in den weiteren Schritten mittels Azid/Alkin Click-Reaktion mit einer Thymin-Gruppe modifiziert werden kann. Da mehrere Reinigungsversuche mittels Säulenchromatographie erfolglos blieben, musste die Prozedur der Polymerisation so verbessert werden, dass selbst die geringsten Mengen an Wasser nicht mehr vorhanden waren. Zu diesem Zweck wurden in erster Linie zwei aufeinander folgende Destillationen von ϵ -Caprolacton über CaH_2 durchgeführt. Die Reinheit des Katalysators $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ war ebenfalls nach einer Destillation nicht ausreichend. In Folge der Hydrolyse der Sn-O Bindung entsteht 2-Ethylhexansäure, die unter ausreichender Hitze in der Lage ist, ϵ -Caprolacton ohne Einführung der Alkin-Gruppe zu polymerisieren. Um die 2-Ethylhexansäure zu entfernen, wurde nachfolgend im Hochvakuum zweimal destilliert und das reine $\text{Sn}(\text{Oct})_2$

anschließend in einer Glovebox aufbewahrt. Darüber hinaus mussten alle Schritte der Polymerisationsprozedur unter Anwendung der Schlenk-Technik durchgeführt werden.

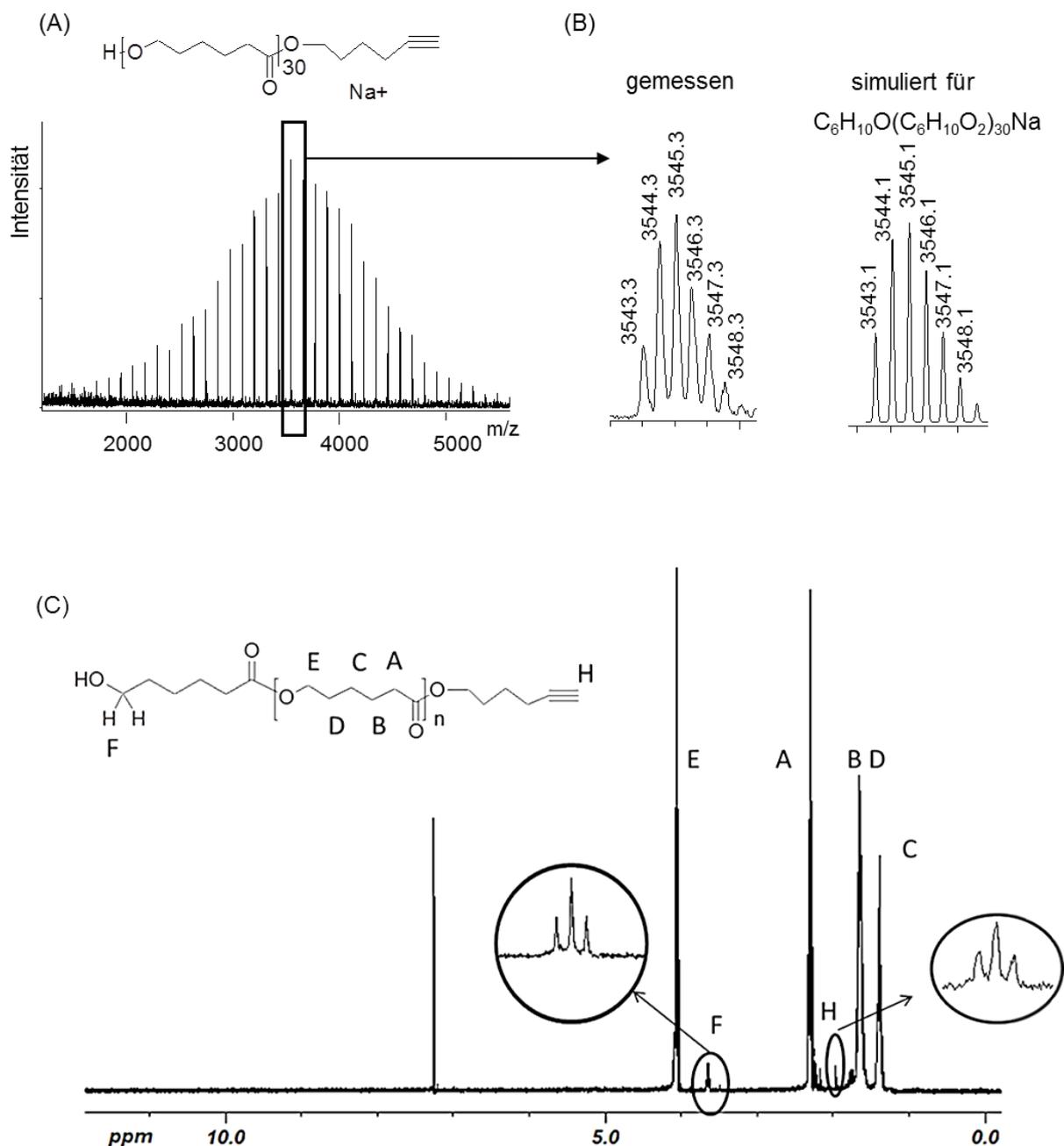


Abbildung 15. (A) MALDI TOF MS von Alkin-funktionalisiertem PCL mit $M_{n(NMR)} = 4700$ g/mol (**C5al**). (B) Gemessene und simulierte Werte der Isotopenmuster. (C) 1H -NMR von **C5al**.

Der Erfolg der Polymerisation unter verbesserten Bedingungen wurde durch MALDI TOF MS nachgewiesen (Abbildung 15). Die MALDI TOF Messungen wurden im positiven Reflektor-Modus unter Verwendung von Natriumtrifluoracetat (NaTFA) als Ionenquelle durchgeführt. Abbildung 15A und B zeigt MALDI TOF Massenspektrum von Alkin-funktionalisiertem PCL **C5al** ($M_{n(NMR)} = 4700$ g/mol). Die Anwesenheit von nur einer Serie, die dem Alkin-funktionalisierten PCL (Struktur **Cal**) ionisiert mit Na-Ionen entspricht, beweist die Abwesenheit des Nebenproduktes **8**. Bei Vergrößerung

eines der Peaks (Abbildung 15B) sieht man ein typisches Isotopenmuster, der dem Alkin-funktionalisierten PCL mit 30 Repetiereinheiten entspricht. Die gemessenen und durch die Software *flex Analysis 3.0* simulierten Werte stehen in guter Übereinstimmung und beweisen, dass es sich tatsächlich um ein Alkin-funktionalisiertes PCL handelt. MALDI TOF Massenspektrum von **C9al** ($M_{n(NMR)} = 8600$ g/mol) ist in Abbildung A10 (im Anhang) dargestellt. Die Reinheit der Proben wurde ebenfalls mittels $^1\text{H-NMR}$ geprüft. Abbildung 15C zeigt die Interpretation des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums von **C5al**. Die Resonanzen *A-E* entsprechen den Protonen der Repetiereinheit (mit Buchstaben *A-E* gekennzeichnet), wobei die Protonen an den Positionen *B* und *D* aufgrund der Ähnlichkeit deren chemischer Umgebung nur ein breites Signal bei 1.51-1.71 ppm verursachen. Die Protonen der beiden Endgruppen sind deutlich zu sehen. Das Proton der Alkin-Gruppe *H* erscheint bei 1.91 ppm als Triplett, die zwei Protonen der CH_2 -Gruppe der Position *F*, in direkter Nachbarschaft zur OH-Gruppe, erscheinen bei 3.63 ppm ebenfalls als Triplett aufgrund der Kopplung mit zwei Protonen der benachbarten CH_2 -Gruppe. Eine Resonanz des Protons der OH-Endgruppe ist im Spektrum nicht zu sehen, da sie unter der Resonanz für Protonen *B* und *D* liegt. Alkin-funktionalisierte PCLs wurden insgesamt mit fünf verschiedenen Molmassen synthetisiert.

Die durch GPC-Messungen bestimmten Molmassen der PCL-Proben müssen aufgrund sehr unterschiedlicher hydrodynamischer Eigenschaften von PS (als Kalibrierungsstandard bei GPC) und PCL korrigiert werden. Die Werte des Korrekturfaktors sind in der Literatur unterschiedlich angegeben und hängen sehr stark von den Messbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, Konzentration usw.) ab. In dieser Arbeit wird ein Korrekturfaktor von 0.56 nach Save et al.²⁰⁰ verwendet. Die durch NMR bestimmten Molmassen liefern allerdings viel genauere Werte, da sie direkt aus dem Verhältnis der Protonen in der Endgruppe und in der Repetiereinheit berechnet werden können und keine Kalibrierung benötigen. Für die Polymerproben mit höheren Molmassen (> 10000 g/mol) ist die NMR-Methode eher ungeeignet, da das Signal der Endgruppe oft nicht sichtbar ist. Tabelle 3 fasst die Ergebnisse der Polymerisationsreaktionen zusammen.

Tabelle 3. Ergebnisse der Polymerisationsreaktionen unter Verwendung von 5-Hexyn-1-ol als Initiator und Zinn (II) 2-ethylhexanoat als Katalysator bei 110°C.

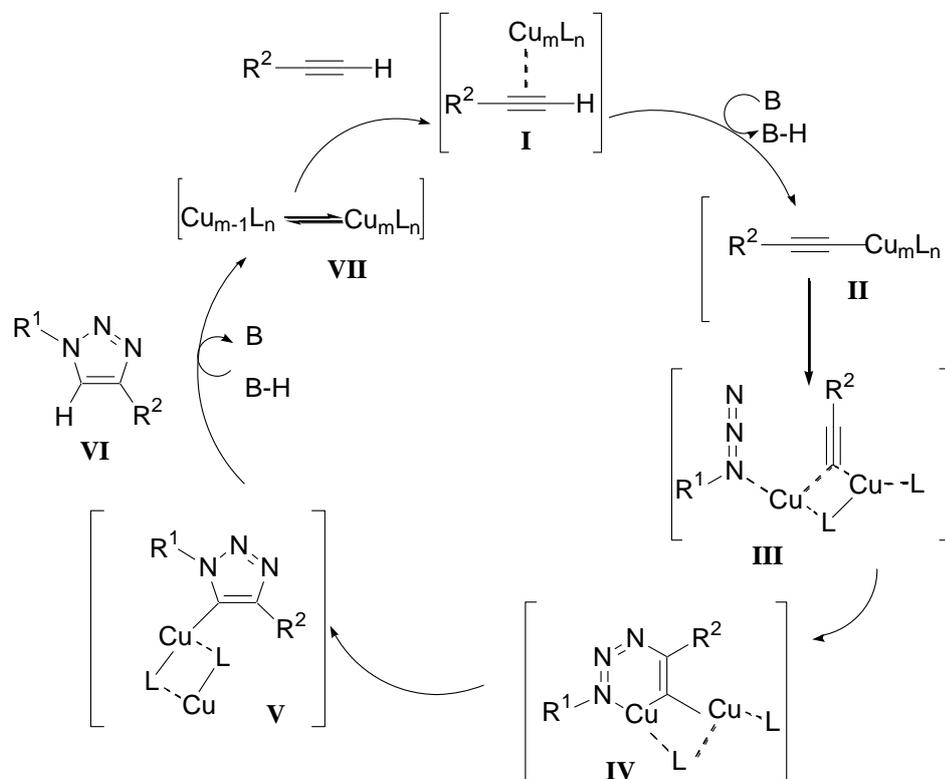
Nr.	Polymer (Cal)	$M_{n,NMR}$ [g/mol]	$M_{n,GPC}^{a)}$ [g/mol]	$M_{n,GPC,korr}^{c)}$ [g/mol]	$M_{n,theor}$ [g/mol]	M_w/M_n	Ausbeute [%]
1	C3al	2600	5500	3100	3000	1.2	68
2	C5al	4700	6100	3400	5000	1.2	75
3	C9al	8600	12900	7200	10000	1.4	77
4	C15al	^{b)}	15000	8400	17000	1.3	70
5	C30al	-	30000	16800	25000	1.6	67

^{a)}Kalibriert mit PS-Standards. ^{b)}Keine korrekte Bestimmung möglich aufgrund hoher Molmasse.

^{c)}Korrekturfaktor 0.56 nach Save et al.²⁰⁰

3.6 Synthese von Thymin-funktionalisiertem Poly(ϵ -caprolacton)

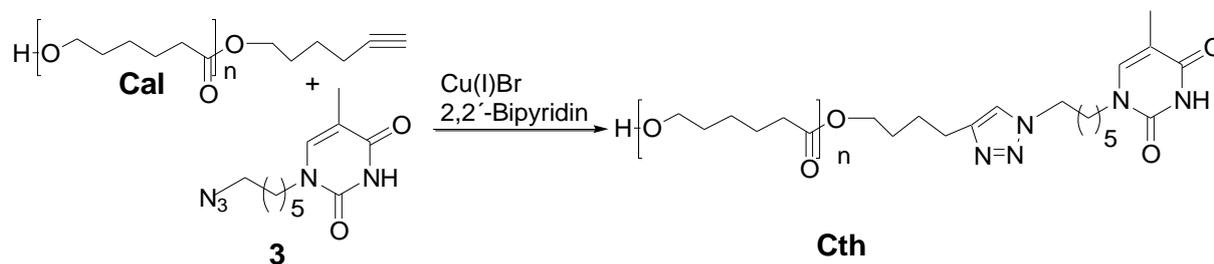
3.6.1 Mechanismus und Ergebnisse



Schema 12. Mechanismus der kupferkatalysierten Azid/Alkin Click-Reaktion^{201,202}.

Die Azid/Alkin Click-Reaktion²⁰¹⁻²⁰⁴ ist eine metallkatalysierte Version der Huisgen 1,3-Cycloadditionsreaktion zwischen Alkin und Azid, wobei sich ein Triazolring bildet. Diese Reaktion zeichnet sich durch eine sehr hohe Toleranz gegenüber der chemischen Natur der Substituenten und Lösungsmittel aus und verläuft oft unter milden Reaktionsbedingungen. Schema 12 zeigt den Mechanismus der Click-Reaktion in Details. Die Cu(I) Spezies generiert einen π -Komplex mit der Dreifachbindung des Alkins (Schema 12, Struktur I). Unter dem Einfluss einer Base wird ein terminales Proton mit der höchsten Acidität deprotoniert (Struktur II), dabei entsteht ein Kupfer-Acetylid. In Anwesenheit von Azid bildet sich das instabile Zwischenprodukt III, wobei zwei Kupfer Atome in die Struktur einbezogen werden. Das erste Kupfer Atom bindet sich mit dem Acetylid, das zweite koordiniert zum Stickstoff und aktiviert dadurch die Azid-Bindung. Im nächsten Schritt bildet sich ein zyklischer sechsgliedriger Kupfer-Azid-Acetylid-Komplex (Struktur IV), anschließend unter Ringverengung Komplex V. In der letzten Stufe findet die Protonierung des Triazolrings und die Regenerierung des Kupferkatalysators (Struktur VII) statt²⁰¹. Als Base werden oft

Aminoverbindungen wie Triethylamin, *N,N*-Diisopropylethylamin (DIPEA), Hexamethyltriethylentetramin oder 2,2'-Bipyridin eingesetzt²⁰².



Schema 13. Click-Reaktion zwischen Alkin-funktionalisiertem PCL (**Cal**) und Azid-funktionalisiertem Thymin (**3**) unter Verwendung von Cu(I)Br und 2,2'-Bipyridin.

Um die besten Reaktionsbedingungen für die Click-Reaktion zwischen Alkin-funktionalisiertem PCL (**Cal**) und Azid-funktionalisiertem Thymin (**3**) (Schema 13) zu finden, wurden verschiedene Salze (Cu(I)Br, Cu(I)I, Cu(I)Br/PPh₃, CuSO₄/Ascorbat) und Basen (DIPEA, 2,2'-Bipyridin) in Kombination mit Tris[(1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl]amin (TBTA) getestet. Im Anhang in der Tabelle A2 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Eine Anwendung von Mikrowellenstrahlung zur Beschleunigung der Click-Reaktionen ist in der Literatur²⁰⁵ gut bekannt. Bei der Verwendung dieser Synthesemethode an Poly(ε-caprolactonen) wurde jedoch festgestellt, dass es nach der Bestrahlung (50-75W) nicht mehr möglich war, PCL zu isolieren, was auf die komplette Degradierung des Polymers hinweist. Die besten Ergebnisse wurden unter Verwendung von 0.7 Äquivalenten von Cu(I)Br, 20 Äquivalenten von 2,2'-Bipyridin und 3 Äquivalenten von Azid-funktionalisiertem Thymin (**3**), relativ zu dem Alkin-funktionalisierten PCL (1 Äquivalent) erreicht. Die Reaktion wurde in absolutem Toluol bei 80°C, 24 Stunden Reaktionszeit und unter Ausschuss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Anschließend wurde das Rohprodukt über eine kurze neutrale Al₂O₃ Säule filtriert und dreimal in Methanol ausgefällt. Das reine Produkt (chemische Struktur **Cth**, Schema 13) wurde in einer Ausbeute von 60%-80% gewonnen (in Abhängigkeit von der Molmasse). Die Reinheit des Thymin-funktionalisierten PCL wurde mittels MALDI TOF MS, ¹H-NMR (Abbildung 16) und einer Kopplung von HPCL und GPC (2D-HPLC/GPC, siehe Kapitel 3.6.2) untersucht und nachgewiesen. Abbildung 16A und B zeigt ein MALDI TOF Massenspektrum von Thymin-funktionalisiertem PCL (**C5th**). Die Messung wurde im positiven Reflektor-Modus unter Verwendung von Natriumtrifluoracetat als Ionenquelle durchgeführt. Im MALDI TOF Massenspektrum (Abbildung 16A) sieht man nur eine Serie, die dem Thymin-funktionalisierten PCL, ionisiert mit Na-Ionen, entspricht. Die Abwesenheit des Alkin-funktionalisierten PCL im MALDI TOF Massenspektrum (das im Vergleich zu den Thymin-funktionalisierten Ketten leichter desorbiert) beweist, dass die Click-Reaktion vollständig verlaufen ist. Bei Vergrößerung eines der Peaks (Abbildung 16B) sieht man ein typisches Isotopenmuster, das dem Thymin-funktionalisierten PCL mit 31 Repetiereinheiten entspricht und in guter Übereinstimmung mit den durch die Software *flex Analysis* simulierten Werten steht.

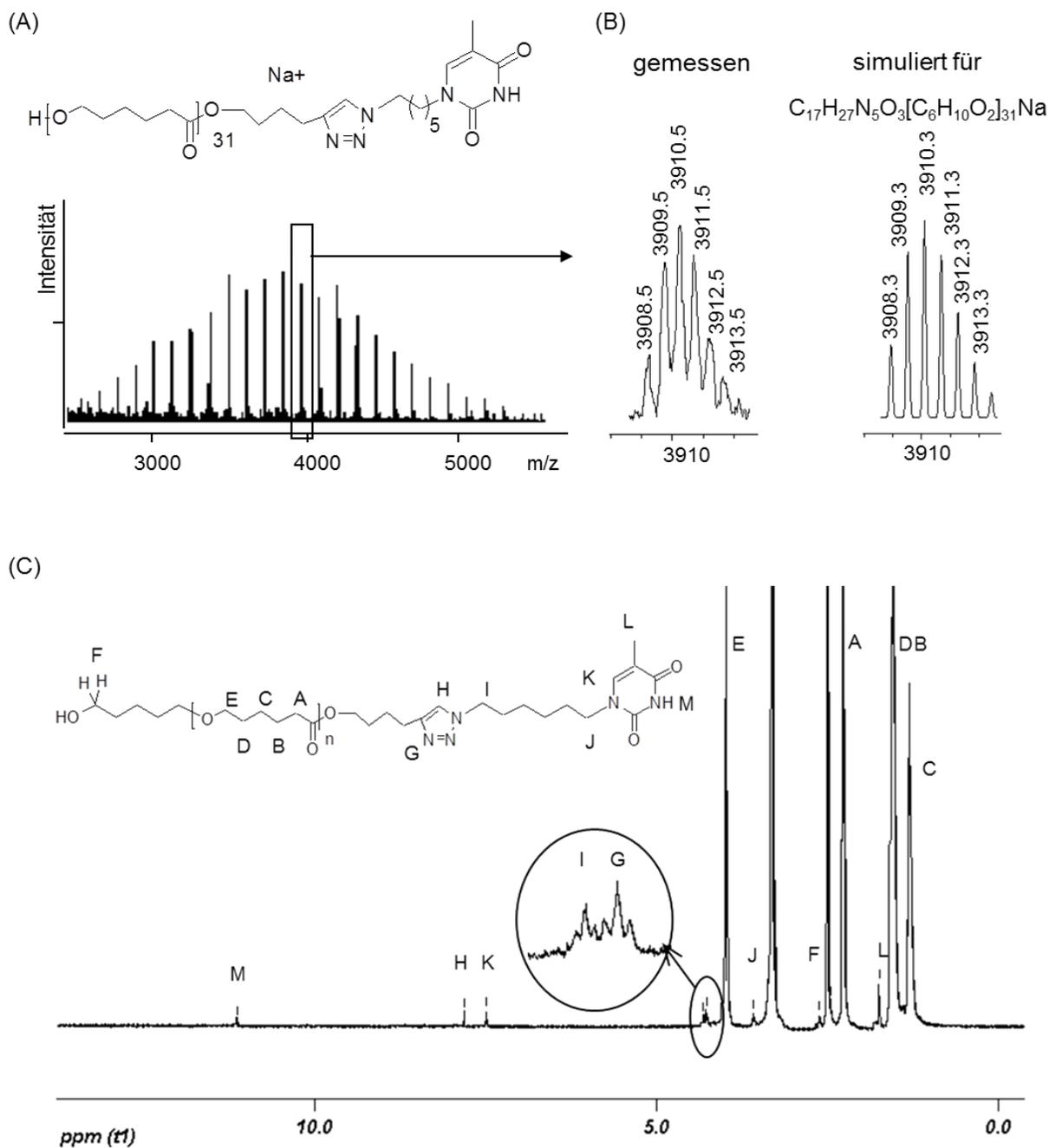


Abbildung 16. Analyse von **C5th**. (A) MALDI TOF MS, (B) Isotopenmuster gemessen und simuliert. (C) ^1H -NMR gemessen in DMSO.

Thymin-funktionalisiertes PCL wurde auch mittels ^1H -NMR untersucht. Abbildung 16C zeigt die Zuordnung der Resonanzen zu den entsprechenden Protonen. Die Resonanzen der Thymin-Endgruppe (*K*, *L*, *M*) sind deutlich sichtbar. Die Anwesenheit eines für die Azid/Alkin Click-Reaktion typischen Triazolrings wurde durch die Resonanzen *G*, *H*, *I* bewiesen. Die Resonanzen *G* bei 4.27 ppm und *I* bei 4.31 ppm entsprechen den Protonen der CH_2 -Gruppen in direkter Nachbarschaft zum Triazolring. Die Resonanz *H* bei 7.82 ppm entspricht dem Proton des Triazolrings. Alle anderen Signale können zu den entsprechenden Protonen eindeutig zugeordnet werden.

3.6.2 Click-Reaktionen an hochmolekularen Poly(ϵ -caprolactonen)²⁰⁶

Die Azid/Alkin Click-Reaktion ist in der Literatur als schnelle, gegenüber der chemischen Natur der Substituenten tolerante und sehr effektive Reaktion bekannt und wird deswegen für die Polymermodifizierung sehr oft verwendet^{201,202,207,208}. Da die üblichen Nachweismethoden wie NMR oder MALDI TOF MS auf die Molmassen von ≤ 10000 g/mol begrenzt sind, ist wenig darüber bekannt, wie effektiv diese Reaktion verläuft, wenn die Molmassen der eingesetzten Polymere wesentlich höher als 10000 g/mol sind. In diesem Kapitel wird die Effektivität der Azid/Alkin Click-Reaktion zwischen Alkin-funktionalisiertem PCL (mit der allgemeinen chemischen Struktur **Cal**) und Azid-funktionalisiertem Thymin (**3**) in Abhängigkeit von der Molmasse der Polymere untersucht. Die hochmolekularen ($M_n > 66000$ g/mol) Alkin-funktionalisierten PCLs **C66** und **C115** wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Carpentier (Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Frankreich) unter Verwendung von metall-organischen Zn-Katalysatoren synthetisiert und für die weitere Modifizierung zur Verfügung gestellt. Wie oben bereits erwähnt, wurden die besten Ergebnisse der Click-Reaktionen zwischen PCL und Thymin bei der Verwendung von Cu(I)Br, 2,2'-Bipyridin als Base und Toluol als Lösungsmittel festgestellt und deswegen auch an hochmolekularen PCL-Proben getestet. Nach der Reaktion wurden überschüssiges CuBr, 2,2'-Bipyridin und Azid-funktionalisiertes Thymin aus der Probe entfernt, so dass nach der Aufarbeitung eine Mischung aus funktionalisiertem und nicht funktionalisiertem PCL untersucht werden konnte.

Da, wie schon erwähnt, die herkömmlichen Analysemethoden wie NMR oder MALDI TOF MS für die Polymerproben mit höheren Molmassen nicht geeignet sind, wurde in der Arbeitsgruppe eine spezielle Methode, bestehend aus einer online Kopplung von HPLC und GPC entwickelt²⁰⁶. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, dass die Polymermischung in der 1. Dimension (1D) nach ihrer Polarität (bzw. Endgruppe) mittels HPLC und anschließend in der 2. Dimension (2D) nach ihrer Molmasse mittels GPC getrennt wird. Die HPLC wurde unter sogenannten kritischen Bedingungen²⁰⁹⁻²¹¹ (*engl. liquid chromatography at critical conditions, LCCC*) im Laufmittel Dichlormethan/Methanol (92/8) an einer polaren Säule (Nucleosil NH2) durchgeführt.

Kritische Bedingungen entstehen durch die Kompensation von enthalpischen (H) und entropischen (S) Wechselwirkungen (Gleichung 8). Dabei ist die Änderung der freien Gibbs-Energie (ΔG) gleich null (Gleichung 9) und der Verteilungskoeffizient der Substanz zwischen der mobilen und der stationären Phasen (K_d) gleich eins (Gleichung 10).

$$\Delta H = T\Delta S \quad (8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT\ln K_d = 0 \quad (9)$$

$$K_d = \exp(-\Delta G/RT) = 1 \quad (10)$$

Unter kritischen Bedingungen werden die Molmassen der Polymerketten „chromatographisch unsichtbar“ gemacht, so dass im Idealfall alle Polymerketten mit gleicher Endgruppe unabhängig von deren Molmassen bei gleichem Elutionsvolumen in einem Chromatogramm erscheinen²¹⁰. Die LCCC erlaubt somit die Trennung der Polymerketten ausschließlich nach der Endgruppe unabhängig von deren Molmassen.

Da die PCL-Proben mit höheren Molmassen relativ hohe PDI-Werte haben ($PDI > 1.4$ für Proben mit $M_n > 30000$ g/mol), ist es wichtig herauszufinden, ob die Funktionalisierung innerhalb einer Probe unabhängig von der Molmasse oder z.B. nur an niedermolekularen Ketten stattgefunden hat. Um diese Frage zu beantworten, wurden die Proben, nachdem sie zuerst mittels HPLC (1D) unter kritischen Bedingungen nach der Endgruppe getrennt wurden, anschließend ohne Unterbrechung über ein Schaltventil auf die GPC-Säule (2D) injiziert und nach der Molmasse getrennt. Die GPC-Messungen wurden im Lösungsmittel THF an einer Hochgeschwindigkeitssäule mit einer Flussrate von 5 mL/min unter Verwendung eines Verdampfungs-Lichtstreuendetektors durchgeführt.

Das Ergebnis der Kopplung der zwei Methoden ist ein 3D-Plot, in dem auf der X-Achse die Molmasse und auf der Y-Achse das Retentionsvolumen (R_v) abgebildet sind. Die dritte Dimension ergibt sich aus der Intensitäten der HPLC und GPC Peaks und wird durch den Farbcode optisch sichtbar.

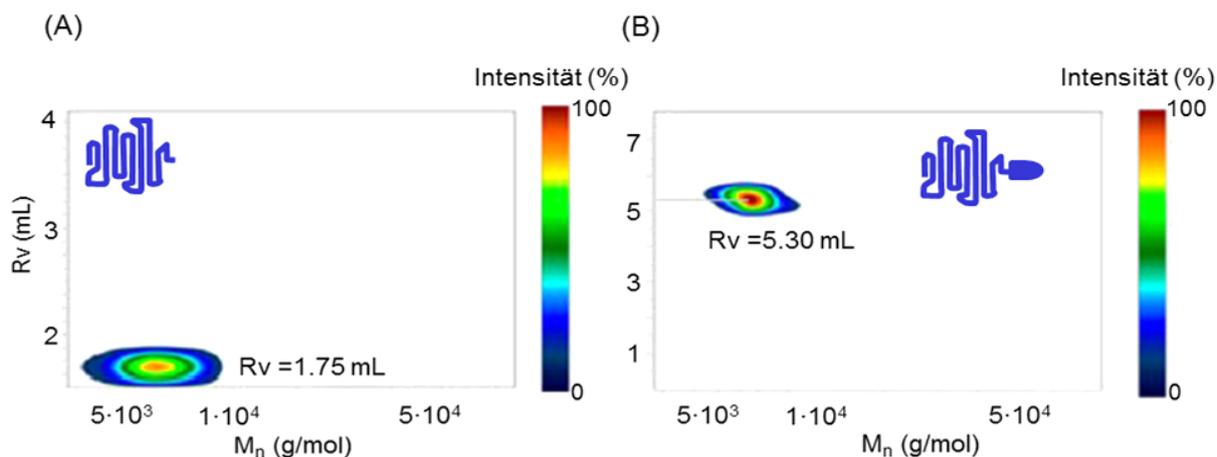


Abbildung 17. HPLC/GPC Plot von (A) **C5al** vor der Click Reaktion und (B) Thymin-funktionalisiertem PCL **C5th**.

Abbildung 17 zeigt das Ergebnis der untersuchten PCL-Proben vor- (Abbildungen 17A) und nach der Click-Reaktion (Abbildungen 17B). Nach der Einführung der Thymin-Endgruppe erhöht sich die Polarität der Ketten, so dass unter Verwendung einer polaren HPLC-Säule die Ketten bei späteren Elutionsvolumina detektiert wurden. Bei kurzen PCL-Ketten (Proben **C5al/C5th**, $M_{n(GPC)} = 6100$ g/mol) verschob sich das Elutionsvolumen nach der Click-Reaktion von $R_v = 1.75$ mL für Alkin-funktionalisiertes PCL auf $R_v = 5.70$ mL für Thymin-funktionalisiertes PCL. Bei höheren Molmassen (Abbildung 18) dagegen verschob sich der R_v -Wert auf ≈ 3 mL d.h. die Thymin-Gruppe hat den höchsten Einfluss auf die Polarität der PCL-Ketten mit niedrigeren Molmassen - wie erwartet.

Abbildung 17 zeigt einen HPLC/GPC Plot der Alkin-funktionalisierten Verbindung **C5al** und der Thymin-funktionalisierten Verbindung **C5th** nach der Click-Reaktion. Es ist offensichtlich, dass die Umsetzung der Alkin- zu einer Thymin-Gruppe vollständig verlaufen ist, weil nach der Click-Reaktion kein Alkin-funktionalisiertes Polymer **C5al** (bei 1.75 mL) festgestellt wurde. Somit bekräftigen die Untersuchungen mittels 2D-HPLC/GPC die bereits diskutierten Ergebnisse der MALDI TOF MS und NMR Untersuchungen und bestätigen die hohe Reinheit des Thymin-funktionalisierten PCL mit niedrigerer Molmasse.

Tabelle 4. Ergebnisse der Click-Reaktionen an höhermolekularen PCL-Proben.

Nr.	Probe	M_n GPC	M_n GPC kor ^{a)}	M_w/M_n	2D HPLC/GPC	
		[g/mol]	[g/mol]		[mol %]	
					PCL-	
					-Alkin	-Thymin
					(al)	(th)
1	C15	15000	8400	1.3	1	99
2	C30	30000	16800	1.4	3	97
3	C66	66400	37200	1.4	9	91
4	C115	115000	64400	1.8	44	56

^{a)} Korrekturfaktor 0.56 nach Save et al.²⁰⁰

Bei den Proben mit den höheren Molmassen war der Umsatz nicht mehr vollständig. Wie man aus Tabelle 4 und Abbildung 18 sieht, steigt die Fraktion des nicht umgesetzten Alkin-funktionalisierten PCL mit steigender Molmasse: Bei PCL mit 15000 g/mol wurde nach der Click-Reaktion ca. 1% an nicht umgesetzten Alkin-funktionalisierten Ketten detektiert. Bei PCL mit $M_{n(GPC)} = 66400$ g/mol konnten ca. 9% und bei PCL mit $M_{n(GPC)} = 115000$ g/mol ca. 44 % der Polymerketten nicht funktionalisiert werden. Trotz der relativ hohen Polydispersitäten der hochmolekularen Proben ($PDI > 1.4$) sieht man, dass innerhalb jeder Probe Thymin-funktionalisierte und nicht umgesetzte Alkin-funktionalisierte Ketten ungefähr im gleichem Molmassenbereich liegen. Die starke Abnahme der Menge an funktionalisierten Ketten bei der Probe mit 115000 g/mol kann durch die deutlich geringere Löslichkeit dieser Probe erklärt werden. Verwendet man mehr Lösungsmittel, um die Probe vollständig zu lösen, so wird die Konzentration an reaktiven Gruppen deutlich geringer. Außerdem ist aufgrund der Degradierung von PCL bei höheren Temperaturen in Anwesenheit von Metallkatalysatoren die Reaktionszeit limitiert. Zusammen mit der niedrigeren Konzentration an reaktiven Gruppen führte dies zu einer niedrigeren Funktionalisierung der hochmolekularen Polymerketten.

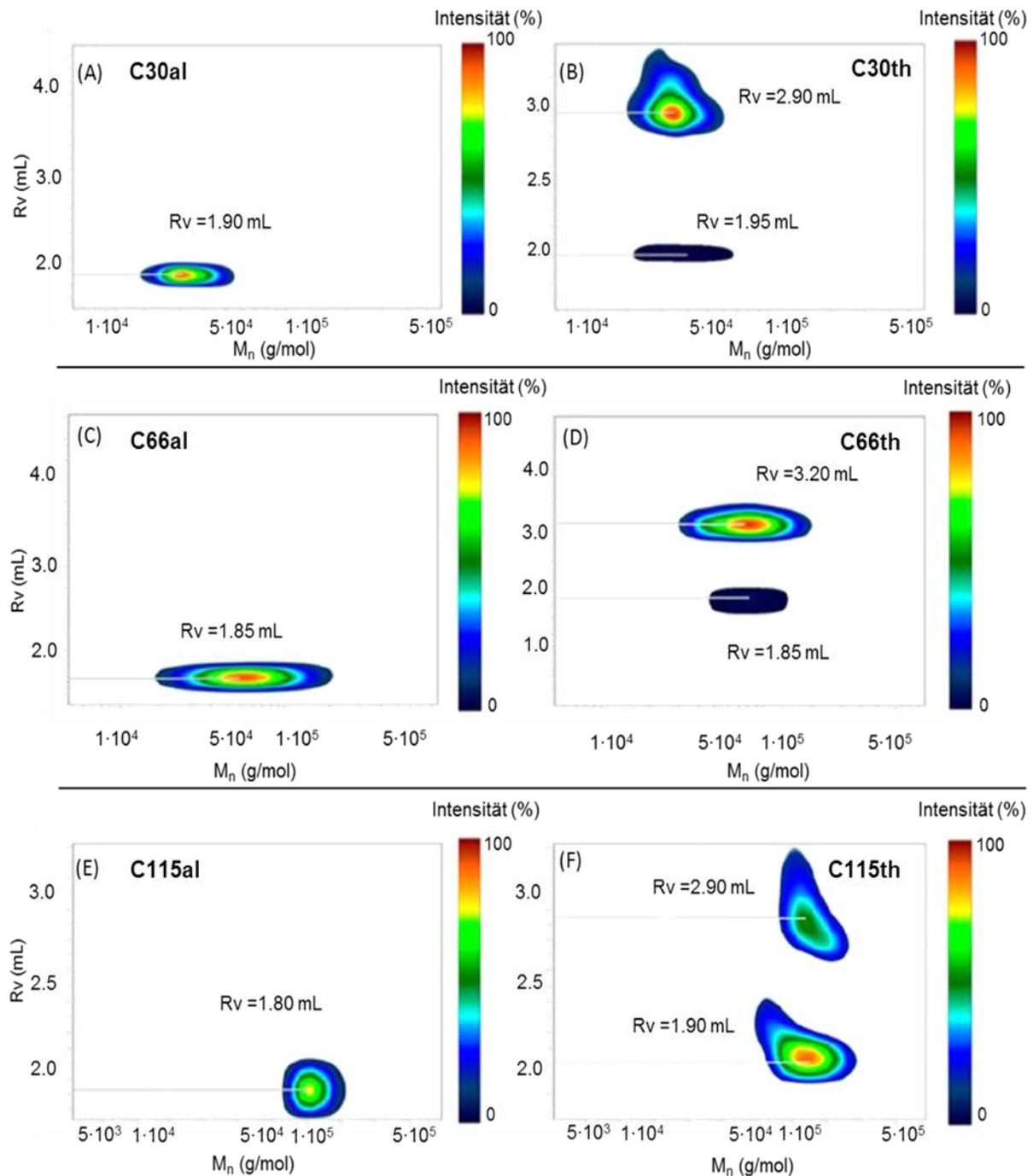
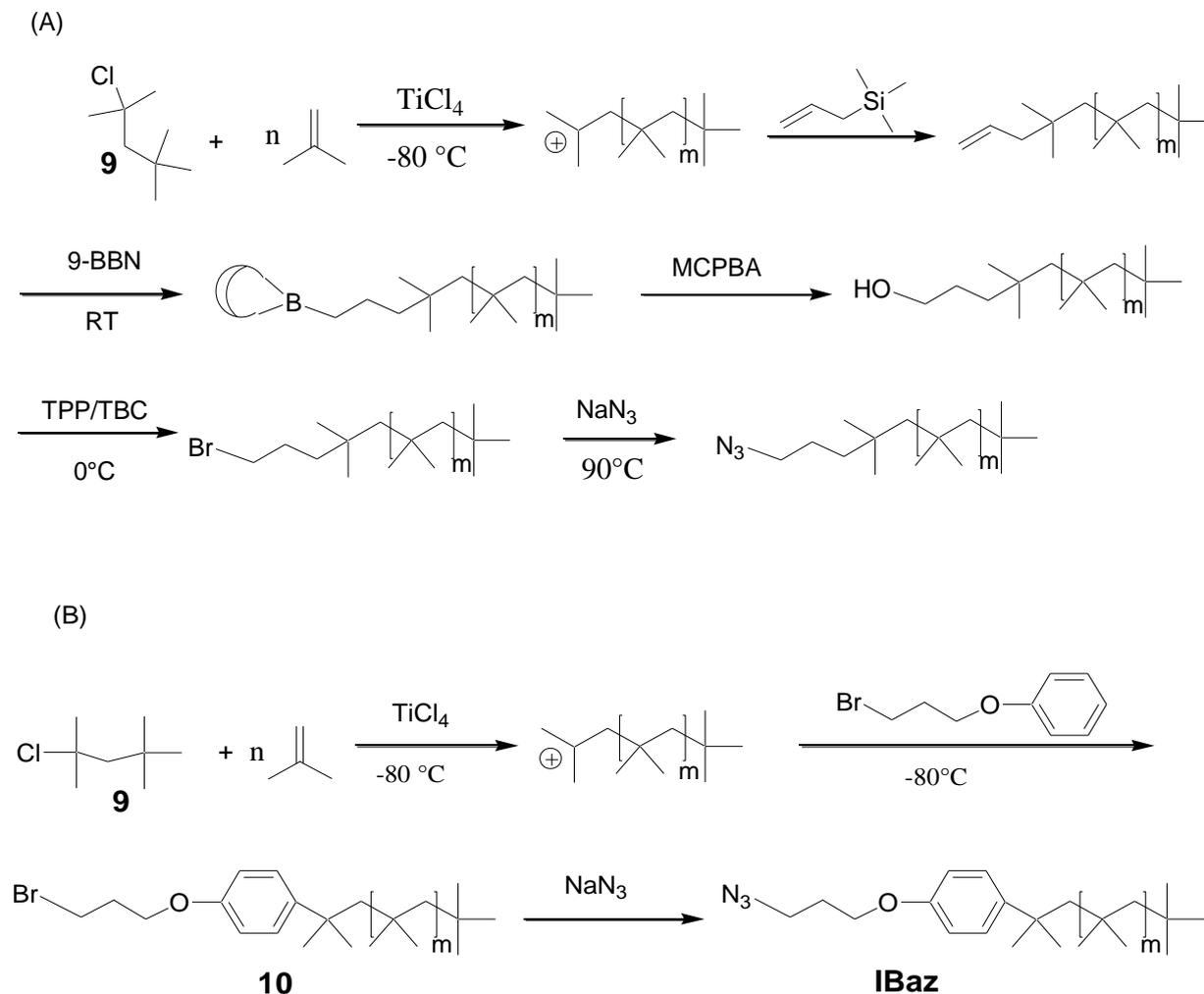


Abbildung 18. HPLC/GPC Plot von (A, C, E) Alkin-funktionalisierten PCL-Proben vor der Click-Reaktion, (B, D, F) teilweise funktionalisierten Proben nach der Click-Reaktion.

Für die nachfolgende Herstellung und die Untersuchungen der supramolekularen Pseudo-Blockcopolymeren wurden nur vollständig Thymin-funktionalisierte PCL-Proben ($M_{n(\text{GPC})} < 15000$ g/mol) **C5th** und **C9th** verwendet, da selbst wenige nicht funktionalisierte Ketten (die nicht in der Lage sind Wasserstoffbrückenbindungen auszuüben) die Kristallisationsuntersuchungen von supramolekularen Proben verfälschen können.

3.7 Synthese und Funktionalisierung von Polyisobutylen (PIB)²¹²



Schema 14. Synthesestrategien von Azid-funktionalisiertem PIB. (A) Das Quenchen mit Allyltrimethylsilan (ATMS) und weitere vier Schritte der Funktionalisierung. 9-BBN = 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan, MCPBA= 3-Chlorperbenzoesäure, TPP = Triphenylphosphin, TBC = Kohlenstofftetrabromid. (B) Das Quenchen mit 1-Brom-3-Phenoxypropan nach Storey et al.²¹².

Die Synthese von Polyisobutylen erfolgte nach dem Mechanismus der lebenden kationischen Polymerisation unter Verwendung von 2-Chloro-2,4,4-trimethylpentan (**9**)/TiCl₄ als Initiationssystem. Für die Funktionalisierung der Polymerketten spielt die Quench-Reaktion eine entscheidende Rolle. Iván und Kennedy²¹³ konnten zum ersten Mal durch Quenchen mit Allyltrimethylsilan (ATMS) eine allylische Endgruppe quantitativ einführen, die in weiteren Schritten zu Bromid-Endgruppe umgewandelt werden kann (Schema 14A). Storey et al.²¹² berichteten 2009 von der Möglichkeit, eine Bromid-Endgruppe in einem Schritt durch Quenchen mit 1-Brom-3-Phenoxypropan quantitativ einzufügen (Schema 14B). In dieser Arbeit wurden beide Methoden angewendet. Unabhängig von der Quench-Methode wurde nachfolgend eine Bromid-Endgruppe durch die Reaktion mit NaN₃ in eine Azid-Endgruppe umgewandelt (¹H-NMR, Abbildung A13 im Anhang).

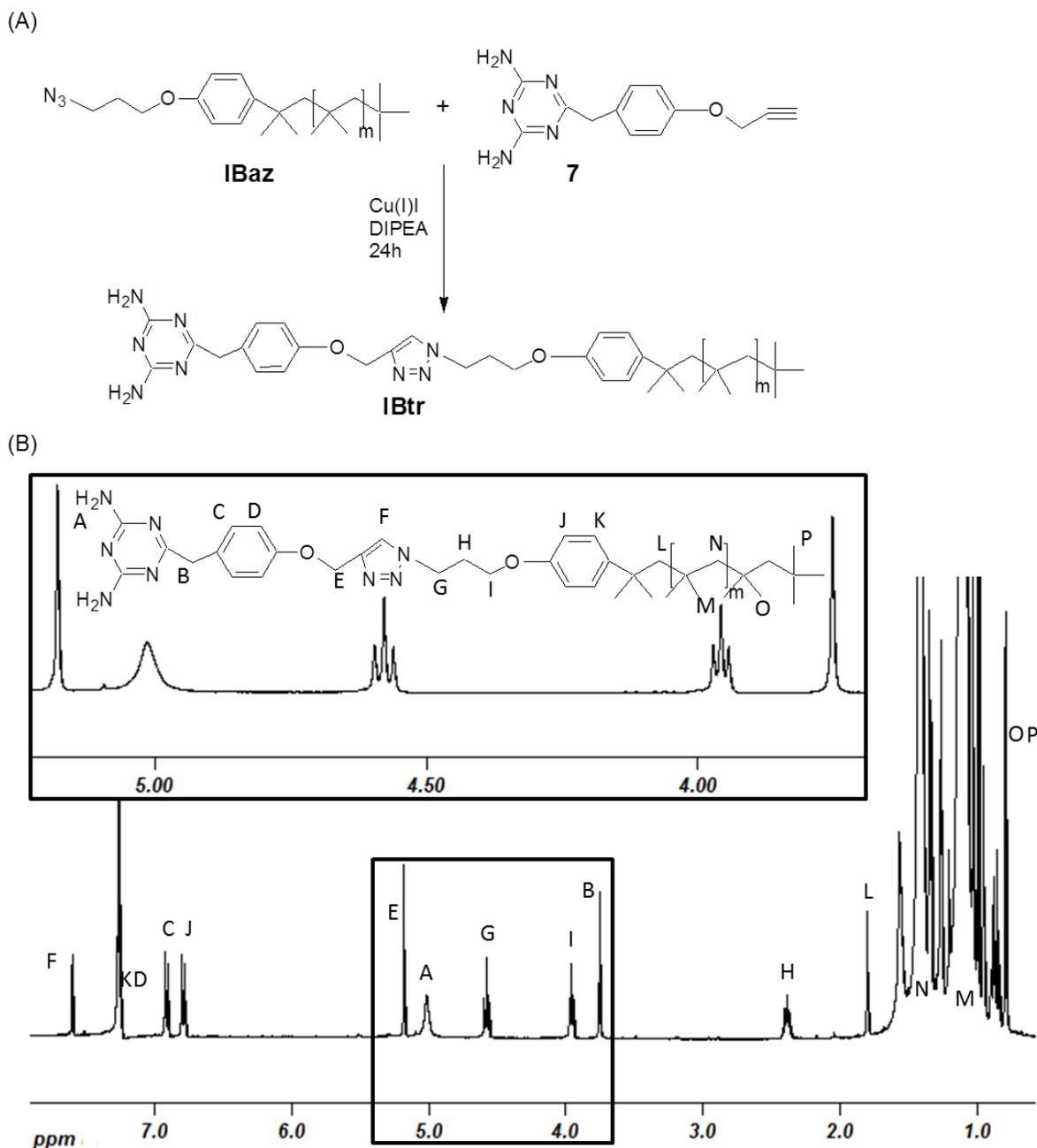


Abbildung 19. (A) Reaktionsschema der Synthese von 2,4-Diaminotriazin-funktionalisiertem PIB. (B) $^1\text{H-NMR}$ von **IB7tr** gemessen in Chloroform.

Im nachfolgenden Schritt wurde Azid-funktionalisiertes PIB (**IBaz**) mittels Azid/Alkin Click-Reaktion mit Alkin-funktionalisiertem 2,4-Diaminotriazin (**7**) umgesetzt (Abbildung 19A). Die Reaktion verlief im heterogenen Lösungsmittelgemisch aus Toluol/Isopropanol/Wasser unter Anwendung von Mikrowellenstrahlung. Das Rohprodukt wurde über eine kurze Al_2O_3 Säule filtriert, anschließend mittels Säulenchromatographie von nicht reagiertem PIB und dem Überschuss an 2,4-Diaminotriazin abgetrennt, und in einer Ausbeute von 60-70% erhalten. Die hohe Reinheit der Verbindung wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ und MALDI TOF MS nachgewiesen. Abbildung 19B zeigt das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Verbindung **IB7tr** ($M_{\text{n(NMR)}} = 7300 \text{ g/mol}$).

Die 15 Protonen der Endgruppe an den Positionen *P* und *O*, die von dem Initiator 2-Chloro-2,4,4-trimethylpentan stammen, zeigen ein Signal bei 0.99 ppm. Die zweite gewünschte Endgruppe 2,4-Diaminotriazin ist durch die Signale *A-D* eindeutig nachweisbar. Ein breites Signal bei 5.01 ppm entspricht den vier Protonen der Aminogruppen an Position *A*. Signal *F* bei 7.60 ppm entspricht einem Proton des Triazolringes und beweist damit, dass jede Polymerkette durch eine erfolgreiche Click-Reaktion eine funktionelle Gruppe trägt.

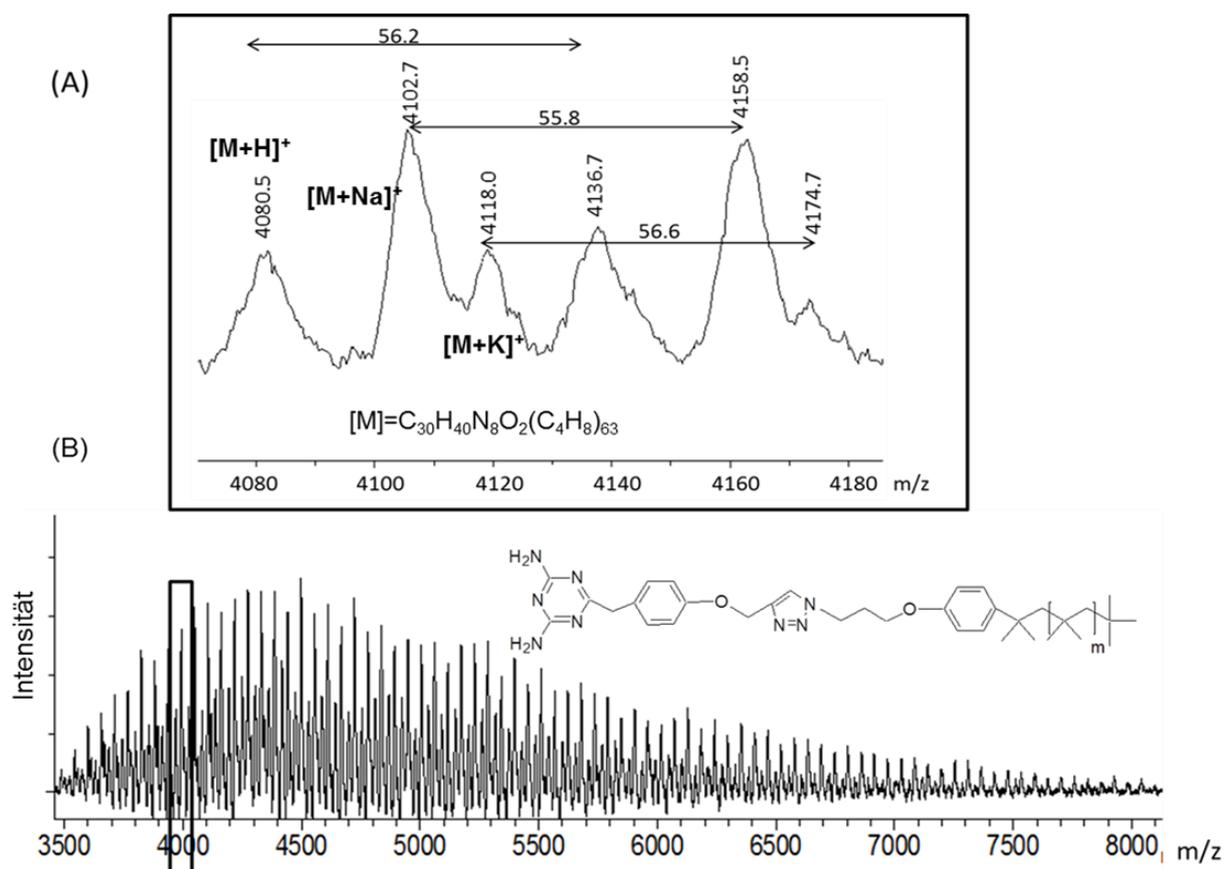


Abbildung 20. MALDI TOF MS der Verbindung **IB7tr**. (A) Ein ausgewählter vergrößerter Bereich und (B) vollständiges Spektrum. Die drei Serien entsprechen dem 2,4-Diaminotriazin-funktionalisierten PIB ionisiert mit verschiedenen Ionen.

Die MALDI TOF MS (Abbildung 20) wurde unter Verwendung von 1,8,9-Anthracenetriol als Matrix und Natriumtrifluoracetat als Ionenquelle durchgeführt. Es wurden drei Ionenserien detektiert, die dem Hauptprodukt mit der Summenformel $C_{26}H_{31}N_8O_2(C_4H_8)_n C_4H_9$ zugeordnet werden konnten. Abbildung 20A illustriert, dass sich die drei Serien nur durch ein Ion unterscheiden: H^+ (1.Serie), Na^+ (2. Serie) und K^+ (3. Serie). Die Hauptserie entspricht den Na^+ -Addukten und zeigt die höchste Intensität. Die K^+ -Serie zeigt die geringste Intensität und verschwindet bei höheren Molmassen (> 4300 g/mol) vollständig. Die Kalium-Ionen wurden zwar nicht absichtlich zugesetzt, sind aber in sehr geringen Mengen in Matrix oder in den für die Synthese verwendeten Chemikalien und Lösungsmitteln vorhanden, so dass die Kalium-Serie mit schwacher Intensität detektierbar war.

Aufgrund relativ schwacher Desorption des PIB (im Vergleich zu PCL) wurde die Messung im linearen Modus durchgeführt, so dass die Isotopenmuster der einzelnen Peaks nicht aufgelöst werden konnten. 2,4-Diaminotriazin-funktionalisiertes PIB wurde in zwei verschiedenen Molmassen synthetisiert: **IB5tr** M_n (NMR) = 4500 g/mol und **IB7tr** M_n (NMR) = 7300 g/mol. Infolge des starken Unterschiedes der Polaritäten zwischen PIB (stark unpolar) und 2,4-Diaminotriazin (stark polar) war es nicht möglich, höhermolekulare PIBs zu funktionalisieren. Die exakte chemische Struktur der Verbindung **IB5tr** war geringfügig unterschiedlich zu **IB7tr** und ist in Schema 1A (im Anhang) dargestellt. Da aber beide PIB-Proben vollständig mit 2,4-Diaminotriazin-Gruppen funktionalisiert wurden (siehe NMR und MALDI TOF MS von **IB5tr** im Anhang, Abbildungen A15 und A16) wird dieser Unterschied in der weiteren Diskussion vernachlässigt.

3.8 Zusammenfassung des Kapitels „Synthese“

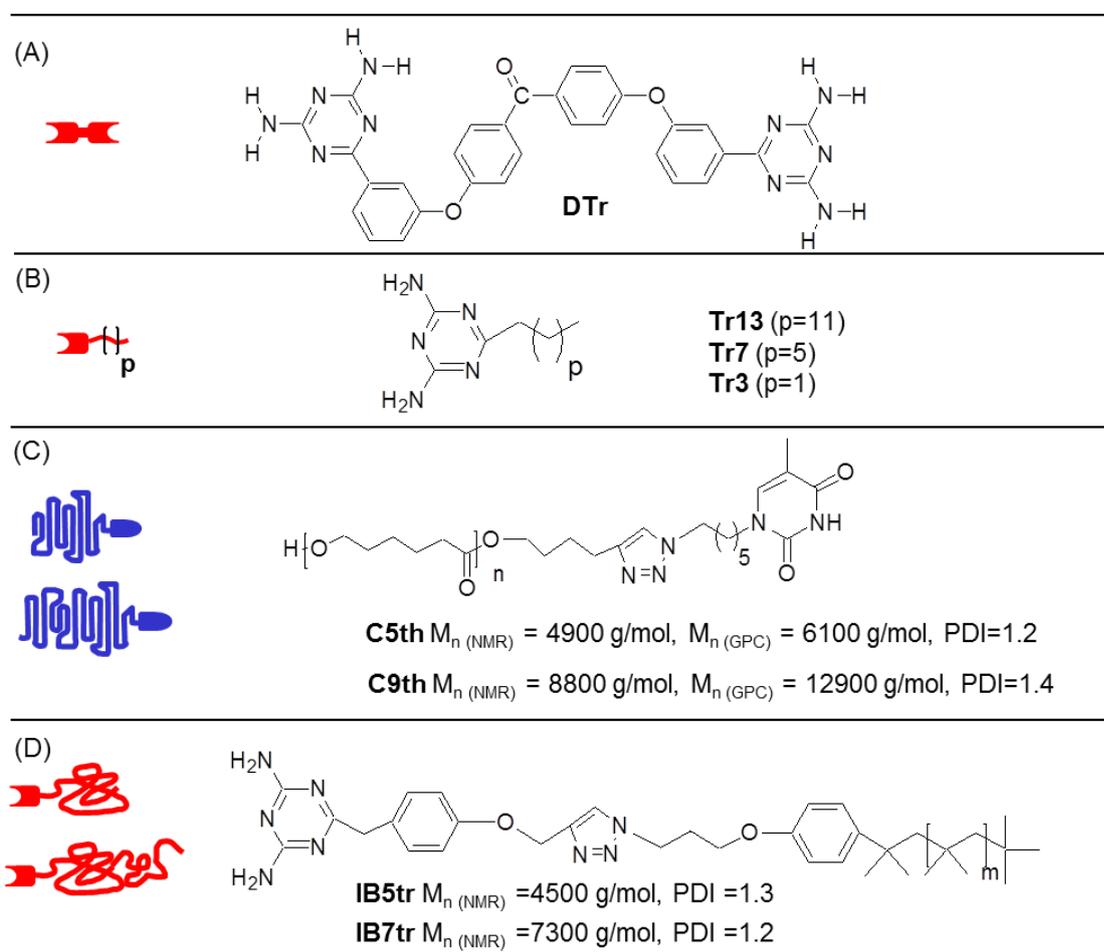


Abbildung 21. Für die Herstellung der supramolekularen Pseudo-Blockcopolymer synthetisierte niedermolekulare (A, B) und polymere (C,D) Verbindungen.

In Kapitel 3 „Synthese“ wurde die Synthese der niedermolekularen (Abbildung 21A, B) und polymeren Verbindungen (Abbildung 21C, D), die für die weitere Herstellung der supramolekularen Pseudo-Blockcopolymer notwendig sind, diskutiert. Abbildung 21 fasst die Informationen über die

chemischen Strukturen, die Bezeichnungen und die symbolischen Darstellungen der synthetisierten Verbindungen zusammen. Die systematischen analytischen Untersuchungen mittels NMR, MALDI TOF MS, GPC und der Kopplung HPLC/GPC wurden ausführlich diskutiert und beweisen eine hohe Reinheit der synthetisierten Verbindungen. Für die Herstellung der supramolekularen Pseudo-Blockcopolymere wurden Poly(ϵ -caprolacton) und Polyisobutylen jeweils mit zwei verschiedenen Molmassen ausgewählt, da diese eine vollständige Funktionalisierung aufweisen. Die Herstellung der supramolekularen Pseudo-Blockcopolymere aus den dargestellten Verbindungen wird in den nachfolgenden Kapiteln detailliert beschrieben.

Wie im Konzept erwähnt, wurde in dieser Arbeit das Kristallisationsverhalten von PCL unter Einschränkung (Barriere), die auf einer supramolekularen Bindung basiert, untersucht. Unter der „Barriere“ wurden niedermolekulare oder polymere Verbindungen verstanden, die mittels Wasserstoffbrückenbindungen (supramolekulare Kräfte) zu dem PCL gebunden sind. Drei verschiedene Arten von Barrieren wurden systematisch untersucht und mit Kontrollsystemen, die keine spezifischen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem PCL und der Barriere aufweisen, verglichen. In den nachfolgenden Kapiteln 4, 5 und 6 werden die Herstellung, Struktur- und Kristallisationsuntersuchungen von drei verschiedenen supramolekularen Systemen diskutiert.

4. Supramolekulare Polymere PCL-Thymin/Bis-Diaminotriazin/PCL-Thymin²¹⁴

4.1 Herstellung/Nomenklatur

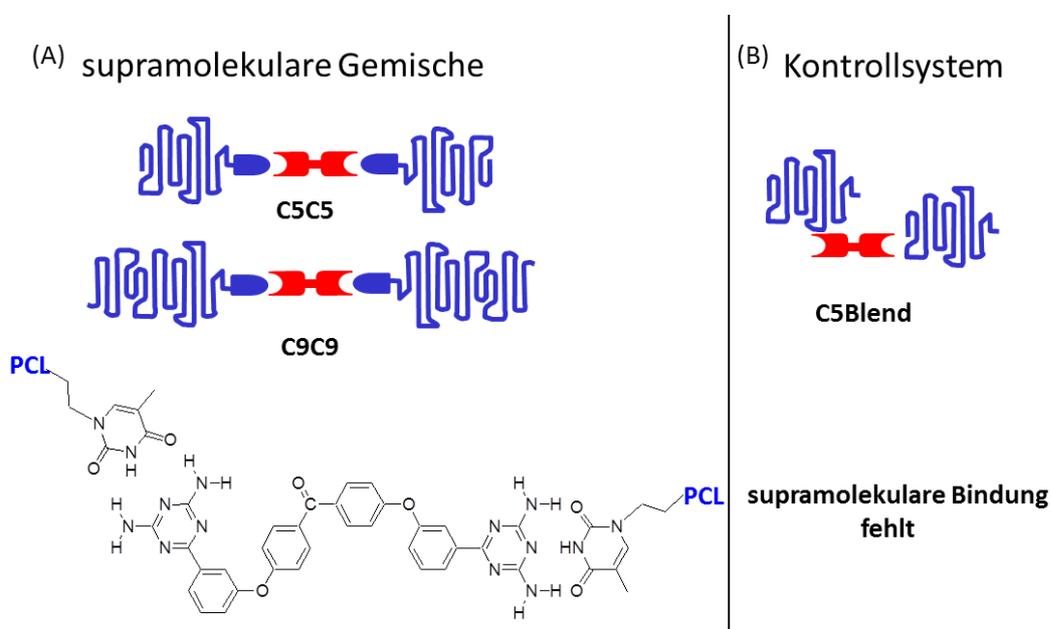


Abbildung 22. (A) Supramolekulare Gemische bestehend aus zwei mono-Thymin-funktionalisierten PCLs und einem Verbindungsstück. (B) Kontrollsystem ohne supramolekulare Bindung.

Die in diesem Kapitel beschriebenen supramolekularen Systeme sind Gemische zwischen zwei mono-Thymin-funktionalisierten PCLs und einem Verbindungsstück (**DTr**) bestehend aus zwei 2,4-Diaminotriazin-Gruppen. Die supramolekulare Bindung zwischen PCL und dem Verbindungsstück basiert auf einer komplementären dreifachen Wasserstoffbrückenbindung zwischen 2,4-Diaminotriazin und Thymin. PCL und das Verbindungsstück sind in einem Molverhältnis von zwei zu eins in einem Lösungsmittel gemischt, so dass zwei PCL-Moleküle zu einem Verbindungsstück gebunden werden können. Anschließend wurden die Proben sorgfältig getrocknet, da selbst Spuren von Lösungsmitteln die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen verhindern können. Nachfolgend wurden die Proben bei 55°C mehrere Tage temperiert, um die Gleichgewichtsbedingungen (zwischen assoziierten und dissoziierten supramolekularen Bindungen) zu erreichen. Durch das oben beschriebene Mischverhältnis entsteht ein „Triblock“ mit einem supramolekularen Segment in der Mitte und zwei PCL-Blöcken außen. Das supramolekulare Segment wird in diesem System als Barriere für eine PCL Kristallisation angesehen. Es wurden zwei supramolekulare Gemische mit gleichem supramolekularem Segment in der Mitte, aber unterschiedlichen Molmassen von PCL untersucht. Das Gemisch mit der *niedrigeren* Molmasse, bestehend aus PCL mit 4900 g/mol und dem Verbindungsstück (**DTr**), wird als **C5C5** bezeichnet. Das zweite Gemisch mit der *höheren* Molmasse, bestehend aus PCL mit 8800 g/mol und dem Verbindungsstück, wird als **C9C9** bezeichnet. Beide Gemische können als Modellsysteme betrachtet werden, deren systematische Untersuchungen Informationen sowohl über die Stabilität des supramolekularen Elementes in Abhängigkeit von Temperatur als auch über dessen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten in Abhängigkeit von der Molmasse der Polymere geben können. Als Kontrollexperiment wurde eine Probe (**C5Blend**), bestehend aus Alkin-funktionalisiertem PCL (**C5al**, $M_n = 4700$ g/mol) mit dem Verbindungsstück (**DTr**) im Molverhältnis von 2:1 in Analogie zum supramolekularen **C5C5** gemischt und untersucht. Im Gegensatz zu **C5C5** fehlt im **C5Blend** die komplementäre supramolekulare Bindung zwischen PCL und dem Verbindungsstück. Aus dem direkten Vergleich des Kristallisationsverhaltens des **C5Blends** und **C5C5** können Informationen darüber gewonnen werden, ob supramolekulare Wechselwirkungen bei dem Kristallisationsprozess eine Rolle spielen.

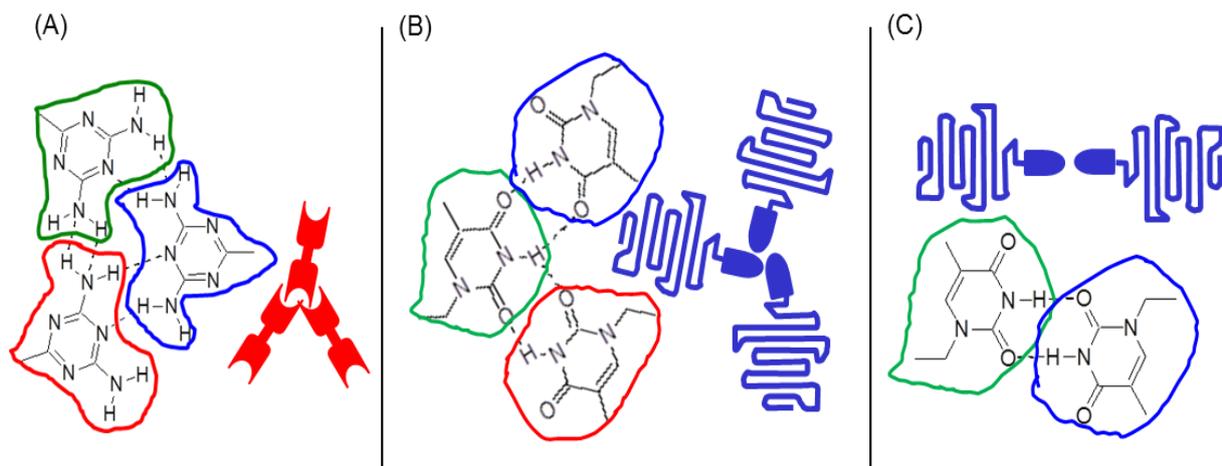


Abbildung 23. Cluster-Bildung durch Selbstaggregation der (A) 2,4-Diaminotriazin-Gruppen, (B) Thymin-Gruppen unter Ausbildung von „sternförmigen“ Polymeren, (C) Thymin-Gruppen unter Ausbildung linearer Polymere mit doppelter effektiver Molmasse.

Die Assoziationskonstante der komplementären Wasserstoffbrückenbindung zwischen Thymin und 2,4-Diaminotriazin beträgt $K_a \approx 900 \text{ M}^{-1}$ (mittelstarke supramolekulare Bindung)^{168,171}. Eine viel schwächere Assoziationskraft haben Selbstaggregationen zwischen Thymin/Thymin ($K_a \approx 4 \text{ M}^{-1}$) und 2,4-Diaminotriazin/2,4-Diaminotriazin ($K_a \approx 2 \text{ M}^{-1}$). Aber da sich die Polaritäten von Thymin und 2,4-Diaminotriazin stark von der Polymermatrix unterscheiden, ist eine Aggregation von supramolekularen Gruppen unter Clusterbildung oder Bildung von „sternförmigen“ Polymeren (durch Thymin/Thymin Selbstaggregation) denkbar (Abbildung 23). Diese Cluster^{146,168} können das Kristallisationsverhalten von PCL stark beeinflussen, da sie z.B. als Kristallisationskeime dienen oder das Kristallwachstum beeinträchtigen können. Aus diesem Grund ist es wichtig die Proben auf eine mögliche Anwesenheit der Cluster bzw. „sternförmiger“ Polymere (Abbildung 23B) zu untersuchen und die Ausbildung des gewünschten linearen „Triblocks“ (PCL-Verbindungsstück-PCL) zu prüfen. Anhand von Rheologie und SAXS Messungen kann die beschriebene Problemstellung beantwortet werden.

4.2 Strukturelle Untersuchungen

Abbildung 24B zeigt die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des supramolekularen Gemisches **C9C9**, des Thymin-funktionalisierten **C9th** (eingebaut in **C9C9**) und des Alkin-funktionalisierten **C9al**, gemessen unter stationärer Scherung (*engl.* steady shear). Die Messung wurde in geschmolzenem Zustand d.h. oberhalb von 55°C durchgeführt. Um eine mögliche Zersetzung der Polymerketten und die für Polyester typischen Umesterungsreaktionen zu vermeiden, wurde auf Messungen bei Temperaturen höher als 120°C verzichtet.

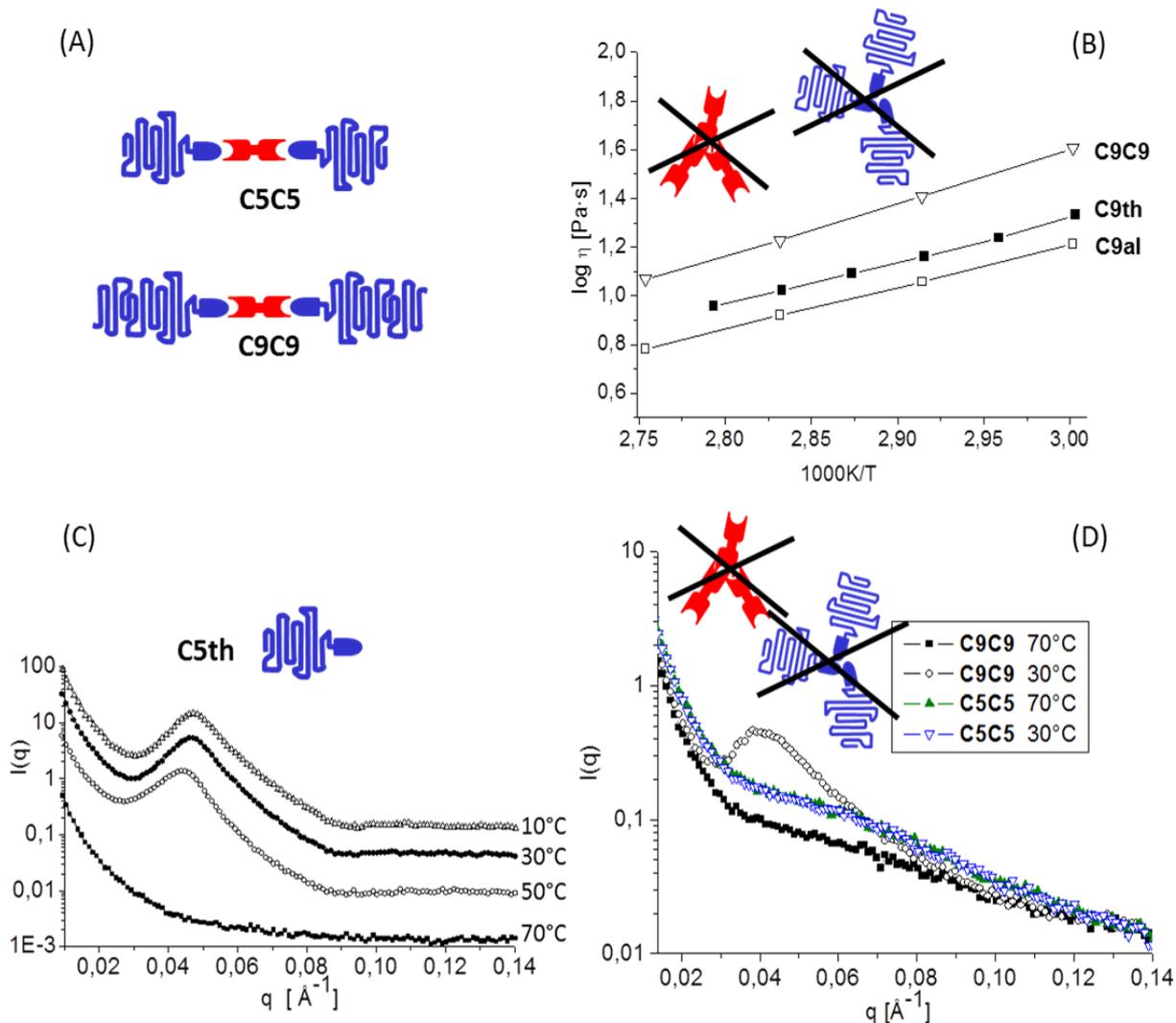


Abbildung 24. (A) Schematische Darstellung der Proben. (B) Arrhenius Plot, (C) SAXS-Kurven von **C5th**. (D) SAXS-Kurven von **C5C5** und **C9C9** zeigen die Abwesenheit der Cluster.

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist bei allen Proben relativ schwach. Alkin-funktionalisiertes PCL zeigt eine 3-fache Erhöhung der Viskosität bei einer Temperaturänderung von 120°C auf 70°C. Die Funktionalisierung mit Thymin erhöht die Viskosität der Probe um den Faktor 2.1 (bei 70°C). Dies kann durch eine verringerte Beweglichkeit der Ketten durch sperrige Thymin-Gruppen erklärt werden. Darüber hinaus ist denkbar, dass sich durch eine schwache ($K_a \approx 4 \text{ M}^{-1}$) aber direkte Anziehung zweier Thymin-Gruppen (Abbildung 23C) die effektive Molmasse der resultierenden Polymerkette erhöht und deswegen auch eine Steigerung der Viskosität verursacht. Höchstwahrscheinlich wird eine Erhöhung der Viskosität durch die Kombination beider Effekte verursacht. Betrachtet man die Viskositätsmessungen des supramolekularen Gemisches **C9C9**, erkennt man eine Erhöhung der Viskosität um den Faktor 1.5 (bei 70°C), verglichen mit **C9th** und um den Faktor 3.3, verglichen mit **C9al**. Diese Erhöhung deutet einerseits auf eine Ausbildung des „Triblocks“ (PCL-Verbindungsstück-PCL) durch eine stärkere Thymin/2,4-Diaminotriazin

Wechselwirkung ($K_a \approx 900 \text{ M}^{-1}$) hin, andererseits kann eine mögliche Clusterbildung ausgeschlossen werden, da sonst eine viel stärkere Viskositätssteigerung (Faktor $\gg 10$) zu erwarten wäre.

Des Weiteren wurden strukturelle Untersuchungen mittels SAXS in der Schmelze und im kristallinen Zustand durchgeführt. Die an reinem Thymin-funktionalisierten PCL (**C5th**) und an den supramolekularen Gemischen **C5C5** und **C9C9** gemessenen SAXS Kurven zeigen bei 70°C im komplett geschmolzenen Zustand keine Streupeaks (Abbildung 24C, D). Bei Abkühlung der Probe **C5th** erscheint ein Peak bei ca. 0.05 \AA^{-1} , der auf die Ausbildung einer semikristallinen Morphologie mit alternierender Anordnung von kristallinen und amorphen Regionen zurückzuführen ist. Die supramolekulare Probe **C9C9** zeigt bei 30°C ebenfalls nur einen Peak, der, analog zu dem Peak der Probe **C5th**, dem semikristallinen Zustand der Probe entspricht. Die supramolekulare Probe **C5C5** mit der niedrigeren Molmasse zeigt auch bei 30°C keine Streupeaks. Scheinbar wird die Kristallisation bei dieser Probe durch die vorhandene supramolekulare Barriere stark unterdrückt. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bei den supramolekularen Gemischen **C5C5** und **C9C9** keine Cluster mittels SAXS Messungen festgestellt werden konnten. Dies steht im Einklang mit den bereits diskutierten rheologischen Messungen.

4.3 Kristallisationsuntersuchungen

Das Kristallisationsverhalten der synthetisierten Proben wurde mittels DSC untersucht. Schmelztemperatur (T_m), Schmelzenthalpie (ΔH_m) und Glasübergangstemperatur (T_g) wurden anhand des 2. Heizvorganges bestimmt, nachdem die Probe im 1. Heizvorgang auf 20°C über dem Schmelzpunkt erwärmt, bei konstanter Temperatur 10 Minuten gehalten und dann mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ bis -120°C abgekühlt wurde (1. Kühlen). Die maximale Temperatur, bis zu der die Proben erwärmt wurden, betrug 75°C , um eine Dissoziation der Wasserstoffbrückenbindungen nicht zu begünstigen. Um Kristallisationskeime, wie z.B. teilweise kristallisierte Ketten zu eliminieren und somit Memory-Effekte²¹⁵ zu verhindern, wurden die Proben bei 75°C temperiert, bevor sie anschließend abgekühlt wurden. Kristallisationstemperatur (T_c) und Kristallisationsenthalpie (ΔH_c) wurden aus dem 1. Kühlen bestimmt. T_c und T_m wurden aus dem Peak-Maximum abgelesen. Die Kristallinität der Proben (f_c) wurde wie folgt berechnet:

$$f_c = (\Delta H_m \cdot M) / (\Delta H_m^{100\%} \cdot M_{\text{PCL}}) \quad (11)$$

ΔH_m ist die gemessene Schmelzenthalpie und M ist die Molmasse der Probe. Im Falle einer supramolekularen Probe wird M aus der Summe der Molmasse ($M_{n \text{ NMR}}$) des Polymers und der Molmasse des supramolekularen Elementes berechnet. $\Delta H_m^{100\%}$ ist ein Enthalpiewert für 100% kristallines PCL, der aus einer Extrapolation der gemessenen Werte für PCL-Proben mit verschiedenen Kristallinitäten berechnet werden kann. In der Literatur streuen die $\Delta H_m^{100\%}$ Werte für

PCL zwischen 135 J/g^{216,217} und 157 J/g²¹⁸, deswegen wurde ein Mittelwert von 146 J/g für weitere Berechnungen verwendet. M_{PCL} ist die Molmasse (M_n) des reinen PCL (ohne Thymin und ohne supramolekulares Element). Es wurde angenommen, dass die experimentell gemessene Schmelzenthalpie nur auf das Schmelzen von reinem Poly(ϵ -caprolacton) basiert, da in den SAXS Messungen im kristallinen Zustand keine Cluster bzw. keine Kristallisation der Endgruppen festgestellt wurde. Bei Verwendung dieser Formel wurden die gemessenen Enthalpiewerte entsprechend der Masse von reinem PCL korrigiert.

Tabelle 5. Daten der nicht isothermen DSC Messungen.

Nr.	Polymer	Symbol	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	T_g (°C)	$f_c^{b)}$
1	C5al		56	35	88	-83	-65	0.62
2	C5th		56	34	82	-74	-56	0.60
3	C5C5		53	3	71	-66	- ^{a)}	0.55
4	C5Blend		55/56	29	74	-72	-61	0.55
5	C9al		56	32	85	-78	-59	0.59
6	C9th		56	36	82	-81	-60	0.58
7	C9C9		55	22	74	-76	- ^{a)}	0.55

^{a)} Nicht möglich zu detektieren aufgrund sehr schwachen Überganges, ^{b)} Kristallisationsgrad wurde entsprechend der Masse von reinem PCL korrigiert.

In Tabelle 5 sind die DSC Ergebnisse für funktionalisierte (**C5th**, **C9th**) und nicht funktionalisierte (**C5al**, **C9al**) Homopolymere, supramolekulare Gemische (**C5C5**, **C9C9**) und der Kontrollprobe **C5Blend** zusammengefasst. Betrachtet man die Kristallisationstemperaturen (T_c), so stellt man bei den Homopolymeren nur eine geringe Änderung nach einer Funktionalisierung mit Thymin-Endgruppe fest. Dagegen wurde bei den supramolekularen Gemischen **C5C5** und **C9C9** eine sehr starke Abnahme der Kristallisationstemperatur beobachtet. Während **C5th** bei 34°C kristallisiert, beträgt die Kristallisationstemperatur bei Kopplung zweier Thymin-funktionalisierter PCLs (**C5th**) durch ein Verbindungsstück nur 3 °C. Die Kontrollprobe **C5Blend** (physikalisches Gemisch zwischen dem nicht funktionalisierten **C5al** und dem Verbindungsstück **DTr** analog zu **C5C5**, aber ohne supramolekulare Bindung) kristallisiert ebenfalls bei etwas tieferer Temperatur ($T_c=29^\circ\text{C}$) im Vergleich zu reinem **C5th**, allerdings ist die Abnahme viel geringer im Vergleich zu **C5C5**. Bei dem supramolekularen

Gemisch **C9C9**, bei dem PCLs mit *höheren* Molmassen zueinander gekoppelt sind, ist der gleicher Trend zu beobachten, allerdings ist der Effekt weniger stark ausgeprägt ($T_c=22^\circ\text{C}$).

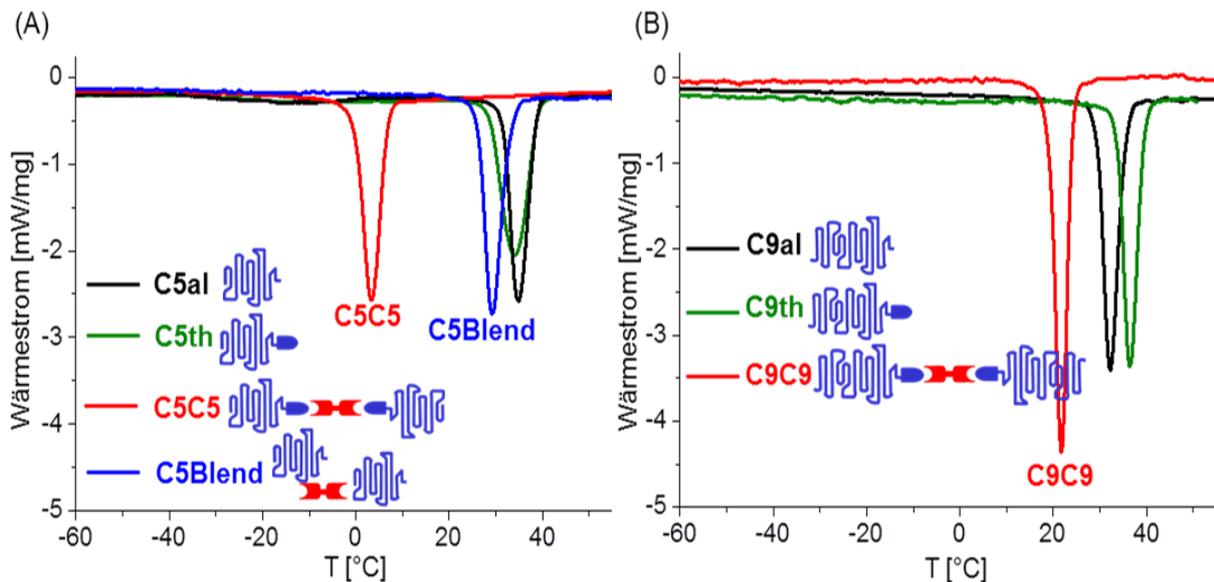


Abbildung 25. DSC Kühlkurven von (A) **C5al**, **C5th**, **C5C5** und **C5Blend**, (B) **C9al**, **C9th**, **C9C9**.

Die Abnahme der Kristallisationstemperatur (Abbildung 25) kann dadurch erklärt werden, dass die Anwesenheit des sperrigen **DTr** die Beweglichkeit der Kettensegmente und damit auch die Einlagerung in den wachsenden Kristall einschränkt und dadurch das Kristallwachstum verlangsamt. Dieser Effekt verstärkt sich dramatisch, wenn die Polymerketten attraktive Wechselwirkungen, wie supramolekulare Kräfte zu dem sperrigen **DTr**, wie im Falle von **C5C5** und **C9C9**, ausüben¹³. Auch etwas geringere Werte der Kristallinität (f_c) und der Schmelztemperatur (T_m) von supramolekularen Gemischen im Vergleich zu Homopolymeren kann diese Annahme bekräftigen. Dagegen bleiben bei allen Homopolymeren sowie bei der Kontrollprobe **C5Blend** die Schmelztemperaturen, unabhängig von der Molmasse und der funktionellen Endgruppe, fast unverändert. Betrachtet man die Werte des Glasüberganges bei **C5al** ($T_g = -65^\circ\text{C}$) und **C5th** ($T_g = -56^\circ\text{C}$), so stellt man fest, dass nach der Einführung der Thymin-Endgruppe die Flexibilität der Ketten deutlich abnimmt. Dies kann entweder durch eine Anziehung zweier Ketten durch Thymin/Thymin Wechselwirkungen oder durch eine Einschränkung der Beweglichkeit durch eine sperrige Endgruppe erklärt werden. Bei dem supramolekularen Gemisch **C9C9** wird dieser Trend aufgrund der höheren Molmasse des Polymers und dem deswegen deutlich kleineren Effekt der Endgruppe nicht beobachtet. Bei den supramolekularen Gemischen **C5C5** und **C9C9** war es auf Grund des sehr schwachen Glasüberganges nicht möglich, eindeutige T_g Werte zu bestimmen. Allerdings wurde erwartet, dass die T_g Werte im Vergleich zu den von **C5al** und **C5th** höhere Werte haben würden, weil die Kettenbeweglichkeit durch den deutlich unflexibleren supramolekularen Block (Thymin-**DTr**-Thymin) stärker eingeschränkt wird.

5. Supramolekulare Systeme PCL-Thymin/Diaminotriazin-Alkylkette²¹⁹

5.1 Herstellung/Nomenklatur

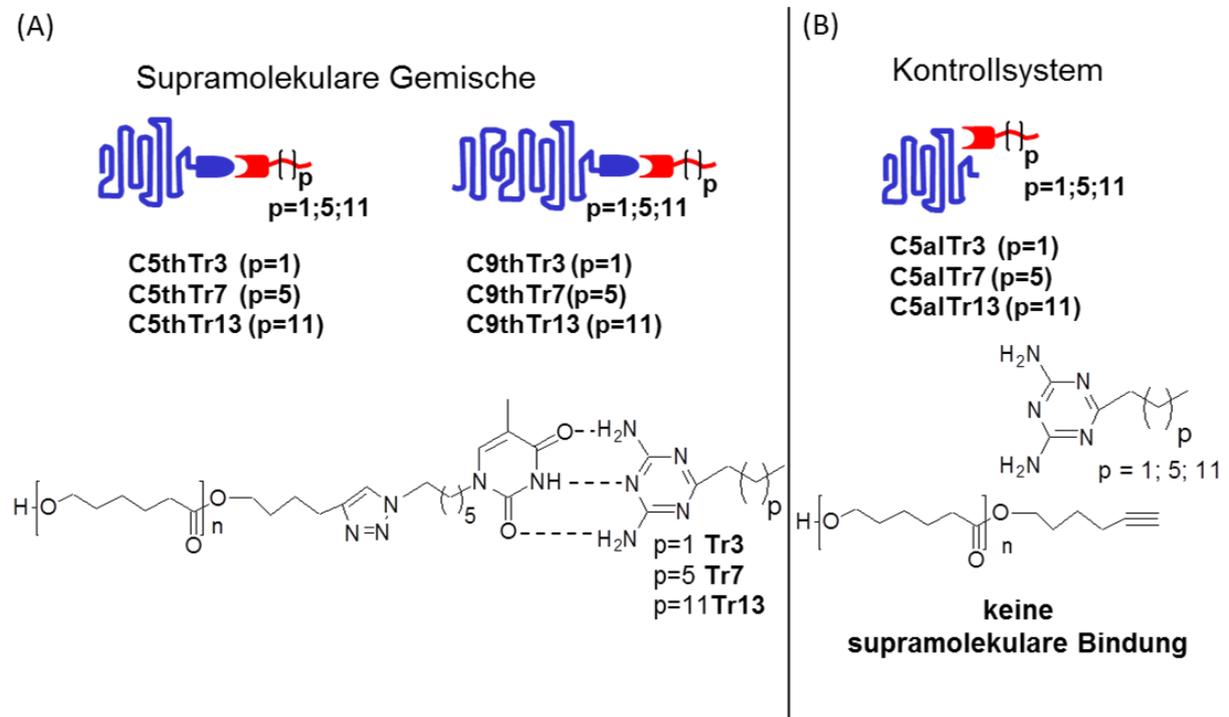


Abbildung 26. (A) Supramolekulare Gemische: Chemische Formel und Symbol, (B) Kontrollsystem.

Die zweite Art der untersuchten supramolekularen Systeme besteht aus mono Thymin-substituiertem PCL und einer 2,4-Diaminotriazin-funktionalisierten kurzen linearen Alkylkette, die als supramolekulare Barriere für die Kristallisation von PCL angesehen wird. Auch in diesem System basiert die supramolekulare Bindung auf einer komplementären dreifachen Wasserstoffbrückenbindung zwischen 2,4-Diaminotriazin und Thymin. Die Länge der Alkylkette variiert zwischen zwei (**Tr3**), sechs (**Tr7**) und zwölf (**Tr13**) CH_2 -Gruppen, um einerseits eine Phasenseparation der Alkylkette von der Polymermatrix zu verhindern und andererseits Mobilität der Kristallisationsbarriere zu verändern. In Kontrast zu dem ersten System (**C5C5** und **C9C9**) ist die Barriere zwar auch niedermolekular, aber sowohl durch Anwesenheit einer flexiblen Alkylkette als auch dadurch, dass nicht zwei, sondern nur eine Thymin-Gruppe (d.h. eine PCL-Kette) an der supramolekularen Bindung beteiligt ist, weit weniger sperrig. Um den Effekt der Molmasse zu untersuchen, wurden supramolekulare Gemische mit zwei verschiedenen Kettenlängen an PCL (4900 g/mol und 8800 g/mol) vorbereitet. 2,4-Diaminotriazin-funktionalisierte Alkylkette (**Tr13**, **Tr7**, **Tr3**) und Thymin-funktionalisiertes PCL (**C5th**, **C9th**) wurden in einem Molverhältnis von 1:1 in einem Lösungsmittel gemischt, getrocknet und bei 55°C mehrere Tage temperiert, um die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen zu begünstigen. Die Gemische mit *niedrigeren* Molmassen sind als **C5thTr13**, **C5thTr7**, **C5thTr3** und die mit *höheren* Molmassen als **C9thTr13**, **C9thTr7**, **C9thTr3**

gekennzeichnet. Es sind also insgesamt sechs supramolekulare Gemische untersucht worden (Abbildung 26A). Um genau unterscheiden zu können, ob die Änderungen im Kristallisationsverhalten (wenn vorhanden) in supramolekularen Systemen im Vergleich zu reinem PCL nur auf die Anwesenheit der 2,4-Diaminotriazin-funktionalisierten Alkylkette (als zum PCL *nicht gebundenes Additiv*) zurückzuführen sind oder ob der Effekt eine Folge der *supramolekularen Barriere* ist, wurden drei Kontrollproben (**C5alTr13**, **C5alTr7**, **C5alTr3**) vorbereitet. Diese bestanden aus einem Gemisch zwischen 2,4-Diaminotriazin-funktionalisierter Alkylkette (**Tr13**, **Tr7**, **Tr3**) und nicht funktionalisiertem PCL **C5al** (mit der gleichen Molmasse wie **C5th**), so dass im Gegensatz zu den supramolekularen Systemen keine spezifischen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem 2,4-Diaminotriazin und dem Polymermolekül vorhanden waren (Abbildung 26B).

5.2 Strukturelle Untersuchungen

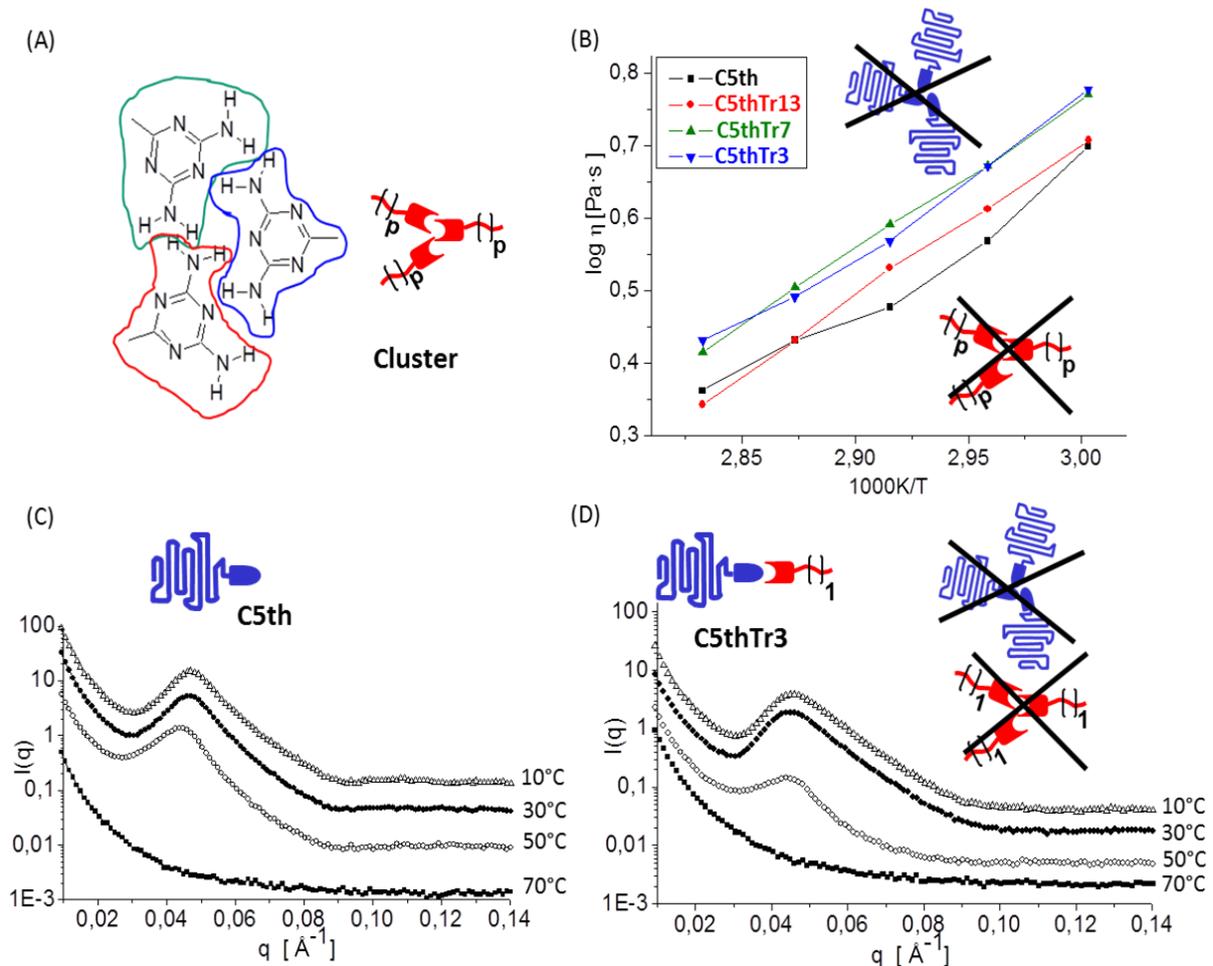


Abbildung 27. (A) Chemische Struktur und schematische Darstellung des Clusters. (B) Temperaturabhängigkeit der Viskosität. (C) SAXS-Kurven von **C5th** (zum Vergleich). (D) SAXS-Kurven von **C5thTr3**.

Analog zu den ersten untersuchten Systemen wurde zuerst auf eine mögliche Anwesenheit von Clustern, die die Keimbildung und/oder Kristallwachstum aus der Schmelze unkontrolliert beeinflussen konnten, mittels Rheologie untersucht. Abbildung 27B zeigt die Temperaturabhängigkeit der Nullscherviskosität (*engl.* zero shear rate viscosity) in der Schmelze zwischen 60°C und 80°C. Aufgrund der sehr geringen Viskosität der Proben (bei höheren Temperaturen) und um eine Dissoziation der Wasserstoffbrückenbindungen nicht zu begünstigen, wurde auf Messungen bei Temperaturen oberhalb 80°C verzichtet. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist bei allen Proben sehr schwach und fällt im oben beschriebenen Temperaturintervall um einen Faktor von etwa 2.2 bis 2.3 (je nach Probe) ab. Die Werte von reinem **C5th** und **C5thTr13** sind identisch und überlappen sich sogar bei 60°C und 75°C. Die Viskositätswerte der Proben mit kürzeren Alkylketten sind im Vergleich zu reinem PCL um den Faktor 1.2 höher. Da die Viskositätszunahme bei supramolekularen Gemischen in der Schmelze sehr gering ist, kann die Existenz von Clustern ausgeschlossen werden. Auch im kristallinen Zustand unterhalb 55°C konnten durch SAXS-Messungen keine Cluster nachgewiesen werden. Ähnlich wie bei dem reinen Thymin-funktionalisierten PCL **C5th** (Abbildung 27C) erscheint beim Abkühlen der supramolekularen Gemische (Abbildung 27D) in den SAXS Messungen nur ein Peak bei ca. 0.05 \AA^{-1} , der auf die Ausbildung einer semikristallinen Morphologie aufgrund der Kristallisation zurückzuführen ist.

5.3 Kristallisationsuntersuchungen

5.3.1 Untersuchungen des nicht isothermen Kristallisationsverhaltens

Tabelle 6. Daten der nicht isothermen DSC Messungen.

Nr.	Polymer	Symbol	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g)	ΔH _c (J/g)	T _g (°C)	f _c ^{a)}
1	C5al		56	35	88	-83	-64	0.62
2	C5th		56	34	82	-74	-56	0.60
3	C5thTr13		56	13	78	-70	-57	0.61
4	C5thTr7		56	14	78	-74	-58	0.57
5	C5thTr3		55	8	80	-74	-59	0.61
6	C5alTr13		55	30	80	-81	-64	0.60
7	C5alTr7		56	34	82	-80	-64	0.60
8	C5alTr3		55	32	84	-81	-63	0.61
9	C9al		56	32	85	-78	-59	0.59
10	C9th		56	36	82	-75	-60	0.58
11	C9thTr13		57	31	88	-81	-59	0.68
12	C9thTr7		56	32	85	-74	-58	0.62
13	C9thTr3		57	24	85	-73	-59	0.62

^{a)} Kristallisationsgrad wurde entsprechend der Masse von reinem PCL korrigiert.

Alle nicht isothermen Messungen wurden mit dem gleichen Temperaturprogramm gemessen und analog ausgewertet, wie in Kapitel 4 beschrieben. Alle Proben unabhängig von der Molmasse und der Funktionalisierung zeigen ein sehr ähnliches Schmelzverhalten mit einem einzelnen Schmelzpeak bei T_m = 55°C/57°C (Tabelle 6). Auch die T_g-Werte bei allen supramolekularen Systemen, unabhängig von deren Molmassen, unterscheiden sich kaum (-57°C /-59°C). Bei der Probe **C5al** als auch bei deren

Gemischen mit verschiedenen 2,4-Diaminotriazinen (Kontrollproben: **C5alTr13**, **C5alTr7**, **C5alTr3**) wurden tiefere Werte von -63°C / -64°C festgestellt. Bei den höhermolekularen Proben ist der Einfluss der Endgruppe (und/oder des supramolekularen Elementes) zu gering, so dass keine nennenswerten Unterschiede bei den T_g -Werten zu beobachten waren.

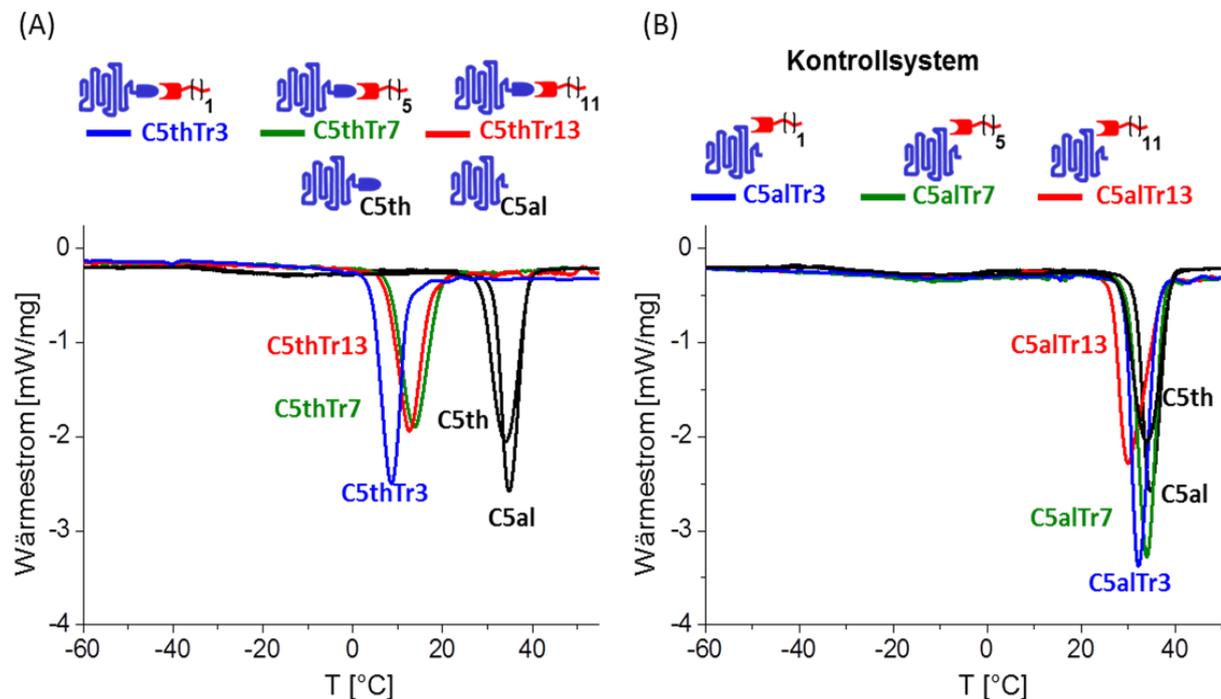


Abbildung 28. DSC Messungen von **C5al**, **C5th** und von (A) supramolekularen Gemischen **C5thTr3**, **C5thTr7**, **C5thTr13**, (B) Gemischen ohne komplementäre supramolekulare Bindung **C5alTr3**, **C5alTr7** und **C5alTr13**.

Das Kristallisationsverhalten der supramolekularen Gemische **C5thTr13**, **C5thTr7** und **C5thTr3** unterscheidet sich stark von dem des Homopolymers **C5th** (Abbildung 28). Das Thymin-funktionalisierte PCL **C5th** kristallisiert bei 34°C . Nach Zugabe von verschiedenen 2,4-Diaminotriazinen (**Tr13**, **Tr7**, **Tr3**) zu **C5th** fällt die Kristallisationstemperatur dramatisch ab: **C5thTr13** kristallisiert bei 13°C , **C5thTr7** bei 14°C und **C5thTr3** kristallisiert bei 8°C , d.h. 26°C tiefer verglichen mit reinem **C5th**. Wie bereits diskutiert wurde, muss unterschieden werden, ob diese starke Abnahme von T_c tatsächlich eine Wirkung des supramolekularen Elementes (als zum PCL gebundene Barriere) ist, oder ob 2,4-Diaminotriazin-Alkylkette auch als zum PCL nicht gebundenes Additiv die gleiche Wirkung ausübt. Zu diesem Zweck wurden die Kontrollsysteme **C5alTr13**, **C5alTr7** und **C5alTr3**, die frei von komplementären Wasserstoffbrückenbindungen sind, untersucht. Wie man in der Abbildung 28B sieht, konnte bei den Kontrollsystemen keine bedeutende Änderung der Kristallisationstemperatur festgestellt werden. Alle Proben kristallisieren bei Temperaturen zwischen 30°C und 34°C ähnlich wie bei reinen Homopolymeren. Durch diesen Vergleich ist ein sehr starker Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen auf das Kristallisationsverhalten von

supramolekularen Systemen bewiesen worden. Supramolekulare Gemische mit einer höheren Molmasse **C9thTr13**, **C9thTr7** und **C9thTr3** wurden auf die gleiche Weise untersucht (Tabelle 6), um den Einfluss der Molmasse zu prüfen. Auch bei diesen Systemen wurde die Abnahme der Kristallisationstemperatur im Vergleich zu Thymin-funktionalisiertem PCL **C9th** festgestellt. Im Vergleich zu den supramolekularen Gemischen mit niedrigeren Molmassen ist dieser Effekt allerdings weniger ausgeprägt.

5.3.2 Untersuchungen des isothermen Kristallisationsverhaltens nach Avrami

Die isotherme Kristallisationskinetik wird in der Literatur üblicherweise nach der Avrami-Gleichung²²⁰⁻²²² (12) ausgewertet. $X(t)$ ist ein Wert für eine relative Kristallinität in Abhängigkeit von der Zeit t (Gleichung 13), n ist ein Avrami-Parameter und k ist eine Geschwindigkeitskonstante. Bei dieser allgemeinen Gleichung wird ein konstantes lineares Kristallwachstum vorausgesetzt^{28,31}. Bei Abweichung vom vorausgesetzten Kristallwachstum wird die eindeutige Interpretation der Daten erschwert.

$$1 - X(t) = \exp(-k \cdot t^n) \quad (12)$$

$$X(t) = \frac{\int_0^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_0^\infty \frac{dH}{dt} dt} \quad (13)$$

$$\log[-\ln(1 - X(t))] = \log(k) + n \cdot \log(t) \quad (14)$$

Der Avrami Parameter n berücksichtigt die Zeitabhängigkeit der Keimbildung (n_n) und Dimension des Kristallwachstums (n_d): $n = n_n + n_d$ wobei $n_d = 1; 2$ oder 3 entspricht dem ein-, zwei-, oder dreidimensionalen Kristallwachstum^{28,31}. Bei einer *unverzögerten* (engl. instantaneous) Keimbildung ist $n_n = 0$, bei einer *sporadischen* (engl. sporadic) $n_n = 1$. Im Allgemeinen gilt, dass Polymere, die durch eine *sporadische* Keimbildung und ein sphärolithisches, uneingeschränktes Kristallwachstum kristallisieren, einen Avrami-Parameter von 4 aufweisen. Bei einer *unverzögerten* Keimbildung (bei starker Unterkühlung) und einem Sphärolithwachstum wird ein Avrami-Index von 3 erwartet. In der Literatur^{11,223-225} wird oft von gebrochenen Werten für n berichtet. Eine der möglichen Interpretationen bzw. Erklärungen dafür ist, dass die Keimbildung in vielen Fällen weder komplett *sporadisch* noch komplett *unverzögert* verläuft. In der Literatur³¹ wird aber von einigen Fällen berichtet, in denen der Avrami-Parameter n nicht der beobachteten Morphologie bzw. dem Kristallwachstum entspricht.

Die instrumentelle Durchführung der isothermen Kristallisationsmessungen mittels DSC besteht aus vier grundsätzlichen Schritten: 1) Aufheizen der Probe bis zu einer Temperatur 15°C - 20°C oberhalb

der Schmelztemperatur. 2) Temperierung der Probe, um alle bereits vorhandenen homogenen Keime, wie kristallisierte Ketten, zu eliminieren. 3) Schnelles Abkühlen bis zur vorgegebenen Temperatur. 4) Kristallisation bei vorgegebener Temperatur. Eine Polymerschmelze ist theoretisch bei jeder Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur (T_m) isotherm kristallisierbar, je näher die gewählte Kristallisationstemperatur der Schmelztemperatur ist, desto langsamer verläuft die Kristallisation. Da die Abkühlgeschwindigkeit bei Standard DSC-Instrumenten auf 50 – 100 K/min limitiert ist, wählt man unter praktischen Bedingungen die Kristallisationstemperatur so hoch, dass die Probe während des Abkühlens (Schritt 3) im geschmolzenen Zustand bleibt. Ist die ausgewählte Kristallisationstemperatur zu niedrig, wird die Probe bereits bei Abkühlung vollständig oder teilweise kristallisieren und nicht erst bei der ausgewählten Temperatur (isotherm). Andererseits darf die gewählte Kristallisationstemperatur nicht zu nah an der Schmelztemperatur liegen, da sonst die Änderungen des DSC-Signals so schwach sind, dass eine korrekte Datenauswertung nicht mehr möglich ist. Müller et al.³¹ untersuchten verschiedene Fälle der isothermen Kristallisation unter falsch gewählten Messbedingungen und konnten relative Fehler bis zu 25 % bei der Bestimmung des Avrami-Parameters n , und bis zu 330% bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k relativ zu den Messungen unter "idealen" Bedingungen feststellen. Scheinbar ist die korrekte Datenauswertung sehr stark an die Sorgfalt bei der Durchführung der Messung und insbesondere an die Wahl der Kristallisationstemperatur gebunden.

Bei den nicht-isothermen DSC-Messungen wurden bei Homopolymeren und supramolekularen Gemischen stark unterschiedliche T_c Werte festgestellt. Aus den oben genannten Gründen war es nicht möglich, Homopolymere und supramolekulare Gemische bei ein und derselben Temperatur zu untersuchen. Das Kristallisationsverhalten von supramolekularen Gemischen ist bei 25°C und 35°C untersucht worden. Die Untersuchungen bei höheren oder tieferen Temperaturen waren aufgrund zu langsamer oder zu schneller Kristallisation nicht möglich. Die Avrami-Gleichung (Gleichung (12)) ist im mathematischen Sinne nur für den tatsächlichen Verlauf der Kristallisation definiert, d.h. bei der Datenauswertung muss $t = 0$ als Startwert der Kristallisation berücksichtigt werden³¹.

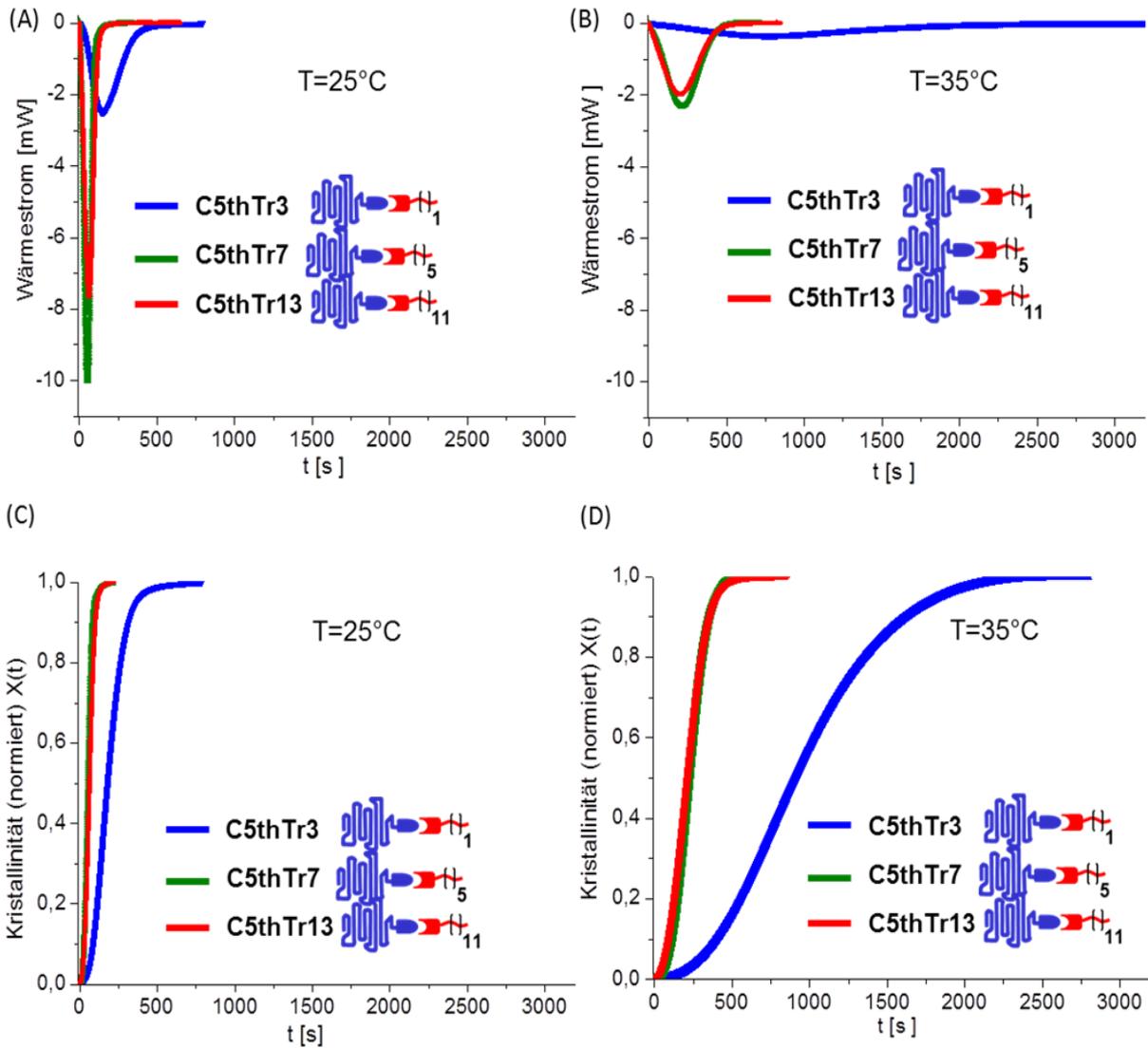
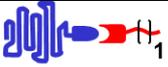
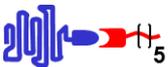


Abbildung 29. Isotherme DSC Kurven (A) bei 25°C und (B) bei 35°C und die daraus resultierenden Auftragungen der relativen Kristallinität $X(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit (C) bei 25°C und (D) bei 35°C.

Abbildung 29A und C zeigt typische DSC-Kurven und daraus resultierende Verläufe des relativen Kristallisationsgrades $X(t)$ (Gleichung (13)). Wie erwartet kristallisieren alle supramolekularen Gemische bei niedrigeren Temperaturen deutlich schneller. Ein in der Literatur oft verwendeter Term zur Beschreibung der Kristallisationsgeschwindigkeit ist ein Zeitwert, bei dem die Hälfte der relativen Kristallinität erreicht ist (*engl.* half-time of crystallization) $t_{1/2}$. Je kleiner der Wert, desto schneller verläuft die Kristallisation. In der Tabelle 7 sind die $t_{1/2}$ Werte bei 25°C und 35°C zusammengefasst.

Tabelle 7. Daten der Avrami-Auswertung. n ist der Avrami-Parameter, k ist die Geschwindigkeitskonstante und $t_{1/2}$ ist ein Zeitwert, bei dem die Hälfte der relativen Kristallinität erreicht ist.

Nr.	Probe	Symbol	25°C			35°C		
			$t_{1/2}$ [s]	n	k [s ⁻¹]	$t_{1/2}$ [s]	n	k [s ⁻¹]
1	C5thTr3		181	2.52	$1.35 \cdot 10^{-6}$	899	2.18	$0.54 \cdot 10^{-6}$
2	C5thTr7		53	2.60	$2.32 \cdot 10^{-5}$	222	2.31	$2.59 \cdot 10^{-6}$
3	C5thTr13		67	2.45	$2.17 \cdot 10^{-5}$	212	2.18	$6.03 \cdot 10^{-6}$
4	C9thTr3		- ^{a)}	- ^{a)}	- ^{a)}	69	2.64	$9.46 \cdot 10^{-6}$

^{a)}Aufgrund sehr schneller Kristallisation war es bei 25°C nicht möglich, korrekte Werte zu berechnen.

Wie man aus dem Vergleich der $t_{1/2}$ Werte sieht, verändert sich bei supramolekularen Gemischen die Kristallisationsgeschwindigkeit bei der Senkung von T_c um 10°C (von 35°C zu 25°C) unterschiedlich: Bei **C5thTr3** erhöht sich die Geschwindigkeit um den Faktor 5, bei **C5thTr7** um den Faktor 4 und bei **C5thTr13** um den Faktor 3.

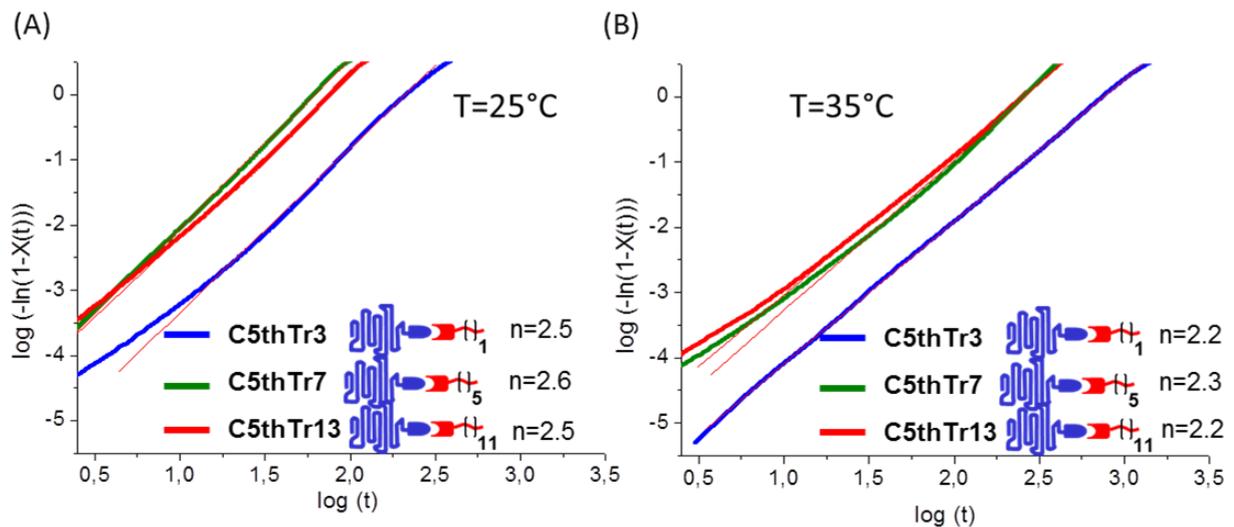


Abbildung 30. Avrami-Plot (A) bei 25°C und (B) bei 35°C.

Aus dem Avrami-Plot wurden die Avrami-Parameter n und die Geschwindigkeitskonstanten k ermittelt: Durch die Linearisierung der Kurve (dünne rote Linien in Abbildung 30) gemäß Gleichung $y = a \cdot x + b$, entspricht a dem Avrami-Parameter n und b dem $\log k$.

Bei Senkung der Kristallisationstemperatur um 10°C wurde bei allen Proben eine Erhöhung von n um 0.3 beobachtet. Da der Avrami-Parameter n Informationen sowohl über die Art der Keimbildung als auch über die Dimension des Kristallwachstums berücksichtigt, ist es nicht möglich, genau zu sagen,

welche dieser Faktoren die Änderung verursacht. Vergleicht man die $t_{1/2}$ -Werte der Proben **C9thTr3** und **C5thTr3** mit verschiedenen Molmassen aber gleicher Kristallisationsbarriere (Molekül **Tr3**) bei 35°C, sieht man den Effekt der Molmasse deutlich: **Tr3** als Kristallisationsbarriere hat einen stärker einschränkenden Effekt auf die Kristallisationsgeschwindigkeit von PCL mit niedrigerer Molmasse (**C5thTr3**).

6. Supramolekulare PCL-PIB Pseudo-Blockcopolymer^{214,219}

6.1 Thermisches Gleichgewicht und Kristallisation (Hypothese)

Wie in der Einleitung bereits diskutiert worden ist, hat die supramolekulare Bindung im Kontrast zu der kovalenten Bindung eine temperaturabhängige Dynamik. Das bedeutet, dass es ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen einer assoziierten (geschlossenen) und einer dissoziierten (geöffneten) Form existiert (Abbildung 31).

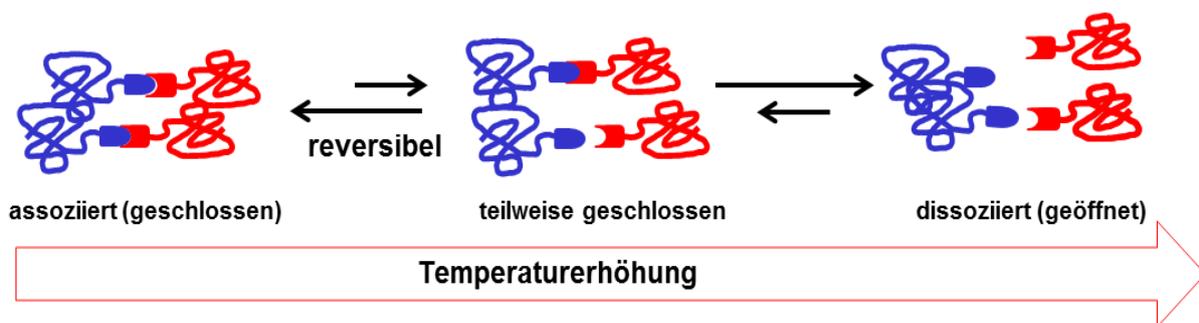


Abbildung 31. Gleichgewicht zwischen einem assoziierten und einem dissoziierten Zustand in supramolekularen Pseudo-Blockcopolymeren.

Bei supramolekularen Pseudo-Blockcopolymeren (SPBCP) auf Basis von H-Brücken entscheidet die Temperatur darüber, ob beide Blöcke tatsächlich mit einander verknüpft sind. Eine Temperaturerhöhung führt zu einer reversiblen Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung eines geöffneten Zustandes, so dass einige Blöcke verbunden bleiben während die Verknüpfung bei den anderen verloren geht. Eine Temperatursenkung führt dagegen dazu, dass sich das Gleichgewicht in Richtung des geschlossenen Zustandes verschiebt und die Mehrheit der Blöcke wieder zu Pseudo-Blockcopolymeren verknüpft werden. Eine sehr starke Temperaturerhöhung (abhängig von der Assoziationskraft der Wasserstoffbrückenbindungen) führt zu einer langfristigen Dissoziation. Die Polymermoleküle entfernen sich aufgrund der Phasenseparation (unterhalb T_{ODT}) oder einfacher Reptation (auch oberhalb T_{ODT}) voneinander, so dass die tragenden Gruppen zu weit voneinander entfernt sind, um noch Wasserstoffbrückenbindungen ausüben zu können. Dies kann zu einer irreversiblen *Makrophasenseparation* der Blöcke führen¹³⁴, die auch bei der anschließenden Senkung der Temperatur nicht mehr umkehrbar ist.

Das Kristallisationsverhalten von konventionellen *kovalent* gebundenen Blockcopolymeren mit einem kristallisierbaren und einem amorphen Blöcken wurde in vergangenen Jahrzehnten ausführlich untersucht. Wenig bekannt ist dagegen das Kristallisationsverhalten der *supramolekularen* Pseudo-Blockcopolymeren, in denen ein amorphes Polymer mit einem kristallisierbaren Polymer durch supramolekulare Wechselwirkungen verbunden ist.

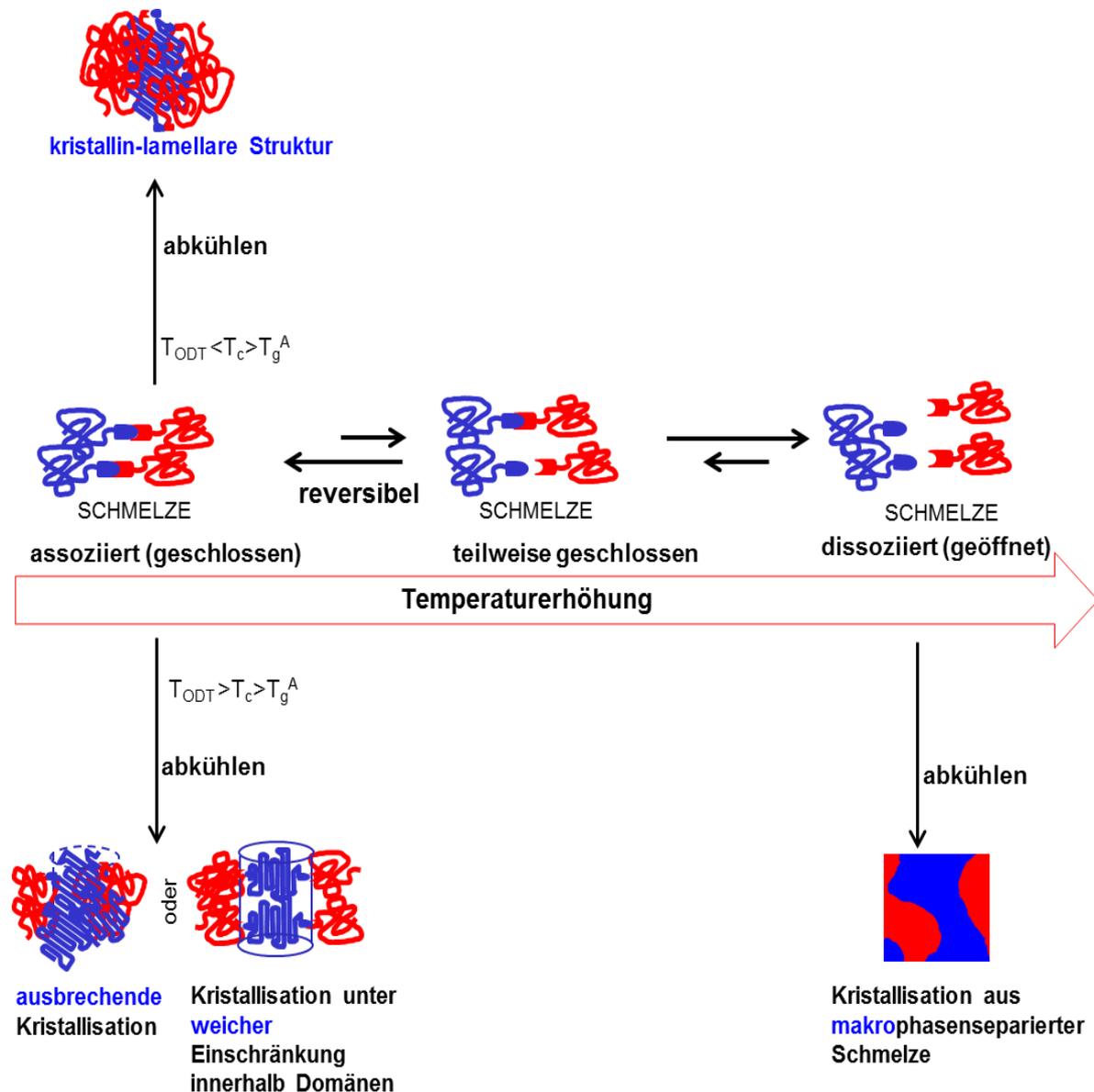


Abbildung 32. Mögliche Arten der Kristallisation von kristallin-amorphen supramolekularen Pseudo-Blockcopolymeren in Abhängigkeit von der Morphologie der Schmelze.

Die Komplexität dieses Prozesses besteht in zahlreichen, parallel zur Kristallisation verlaufenden Phänomenen, wie z.B. Bruch der supramolekularen Bindung (und der damit verbundenen Separation der Blöcke) oder Aggregation der supramolekularen Elemente (Clusterbildung). Bei dem Kristallisationsprozess in *kovalent* gebundenen Blockcopolymeren spielt das Verhältnis der drei Temperaturen T_{ODT} , T_c und T_g^A des amorphen Blockes eine entscheidende Rolle.

Bei den *supramolekularen* Pseudo-Blockcopolymeren ist zusätzlich zu den drei bereits erwähnten Temperaturen noch eine weitere Temperatur entscheidend und zwar die Temperatur, bei der die supramolekulare Bindung zusammenbricht. Wie bereits diskutiert wurde, befinden sich die supramolekularen Pseudo-Blockcopolymeren in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht zwischen einem assoziierten und einem komplett dissoziierten Zustand. Ausgehend von diesem Gleichgewicht, welches die Morphologie der Schmelze bestimmt, und unter Berücksichtigung des Kristallisationsverhaltes bei kovalent gebundenen Blockcopolymeren wurde eine potentielle Route für das Kristallisationsverhalten der *supramolekularen* Pseudo-Blockcopolymeren aufgestellt (Abbildung 32). Bei dieser Route ist nur der in dieser Arbeit untersuchte Fall, bei dem die Kristallisationstemperatur höher ist, als die Glasübergangstemperatur des amorphen Blockes $T_c^{PCL} > T_g^{PIB}$ berücksichtigt. Außerdem wurde angenommen, dass die Wasserstoffbrücken-ausbildenden Endgruppen keine Phasenseparation oder Kristallisation verursachen.

Wenn sich die supramolekulare Polymere in der Schmelze in einem assoziierten Zustand befinden (z.B. bei starken multiplen Wasserstoffbrückenbindungen oder ionischen Wechselwirkungen), werden sie wahrscheinlich, ähnlich wie die kovalent gebundenen Blockcopolymeren, kristallisieren. Unter Berücksichtigung der Ordnung-Unordnung-Übergangstemperatur (T_{ODT}) können zwei Fälle unterschieden werden: 1) Wenn $T_{ODT} < T_c$, startet die Kristallisation aus einer homogenen Schmelze heraus, was zu einer kristallin-lamellaren Morphologie führt. 2) Wenn $T_{ODT} > T_c$, kann in Abhängigkeit von der Stärke der Entmischung entweder eine ausbrechende Kristallisation (bei einer starken Entmischung) oder eine Kristallisation innerhalb Domänen unter weicher Einschränkung (*engl.* soft confinement) stattfinden. Wenn die supramolekularen Polymere in der Schmelze komplett dissoziieren, wird höchstwahrscheinlich eine *Makro*phasenseparation stattfinden. In diesem Fall wird die Kristallisation praktisch ohne Einschränkungen verlaufen, da die amorphen Polymerketten nur an den wenigen Grenzbereichen einen Einfluss ausüben können. Zwischen dem komplett assoziierten und dem komplett dissoziierten Zustand befinden sich die Polymerketten in einem „teilweise geschlossenen“ Zustand, wobei einige Ketten noch verbunden sind, andere dagegen nicht mehr. Die Menge an assoziierten Ketten hängt von der Stärke der supramolekularen Bindung und der Temperatur ab. Bisher ist allgemein wenig darüber bekannt, wie solche Systeme kristallisieren können und wird im nachfolgenden Kapitel am Beispiel von supramolekularen PCL-PIB Pseudo-Blockcopolymeren diskutiert.

(basierend auf einer dreifachen Wasserstoffbrückenbindung zwischen Thymin und 2,4-Diamionotriazin) zu einer Barriere verbunden werden.

Um den Einfluss der Molmasse auf das Kristallisationsverhalten zu untersuchen, sind durch das Kombinieren von zwei PCLs (4900 g/mol (**C5th**), 8800 g/mol (**C9th**)) mit zwei PIBs (4500 g/mol = **IB5tr**, 7300 g/mol = **IB7tr**) vier verschiedene supramolekulare Pseudo-Blockcopolymeren (SPBCP) hergestellt worden (Abbildungen 33 und 34).

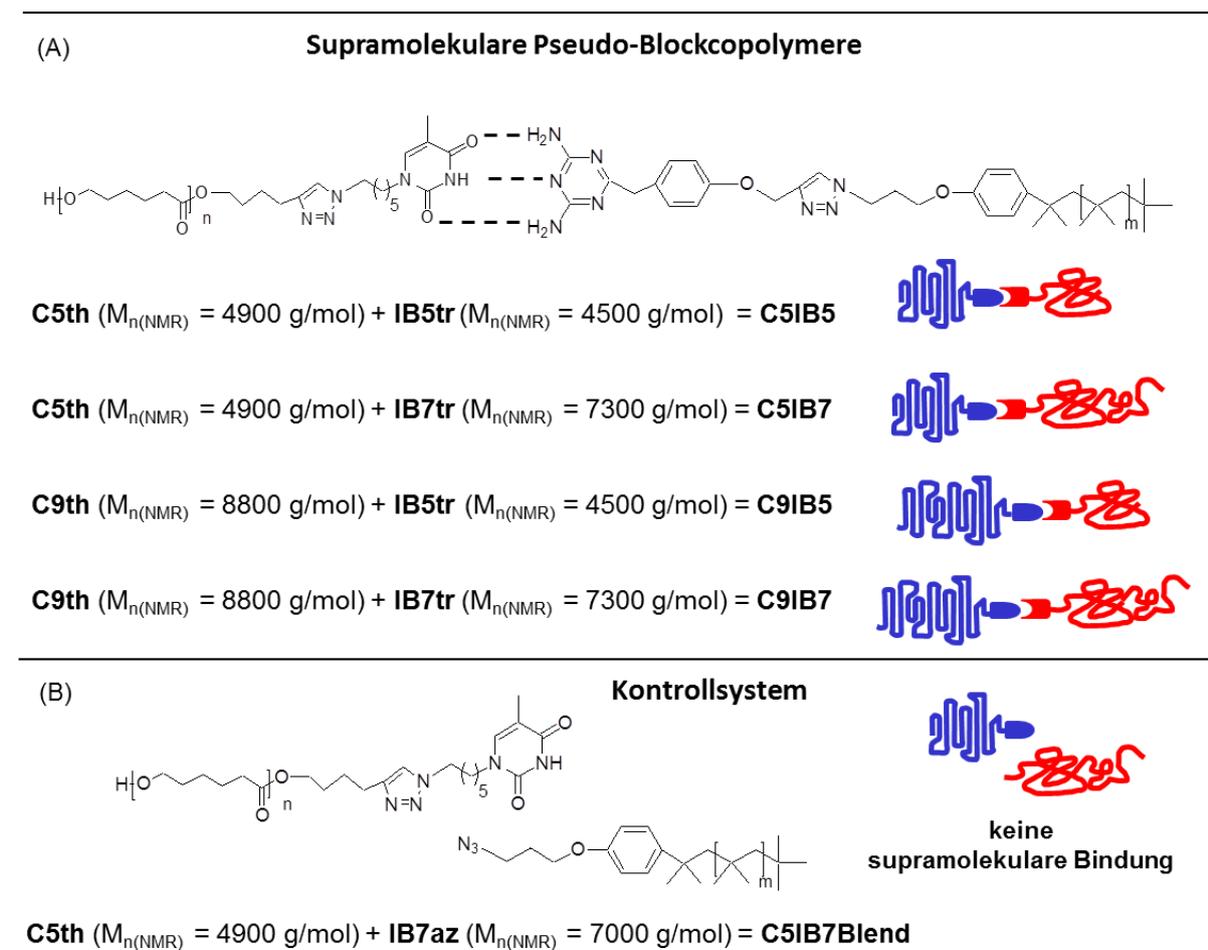


Abbildung 34. Chemische Struktur und Molekulargewichte der untersuchten (A) SPBCP und (B) des Kontrollsystems.

Dafür sind PCL und PIB in Chloroform gelöst und in einem äquimolaren Verhältnis gemischt worden. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und die Proben mittels Hochvakuumpumpe mehrere Tage getrocknet, um Reste des Lösungsmittels zu entfernen, da selbst Spuren des Lösungsmittels die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen verhindern könnten.

Die SPBCP sind wie folgt benannt: **C5IB5**, **C5IB7**, **C9IB5**, **C9IB7**, dabei bezeichnet **C** Poly(ϵ -caprolacton), **IB** Polyisobutylene und die Zahl ist eine Abkürzung für $M_{n(NMR)}/1000$. Nomenklatur, Zusammensetzung, chemische Struktur sowie die Informationen über die Molmassen der SPBCP sind in der Abbildung 34A zusammengefasst. Als Kontrollsystem wurde ein physikalisches Gemisch (**C5IB7Blend**), bestehend aus dem Thymin-funktionalisierten PCL **C5th** und dem nicht

funktionalisierten PIB **IB7az** in Analogie zu den SPBCP hergestellt. In diesem Kontrollsystem fehlt die komplementäre supramolekulare Bindung zwischen den Blöcken, (d.h. die Kristallisationsbarriere ist nicht direkt zu dem PCL gebunden), was zur *Makrophasenseparation* der Blöcke führt (Abbildung A17 im Anhang). Durch direkten Vergleich der Kristallisation von SPBCP **C5IB7** und dem Kontrollsystem **C5IB7Blend**, dessen Molmassen gleich sind, gewinnt man Informationen über das Kristallisationsverhalten von PCL, zwar unter Einschränkung (PIB als Kristallisationsbarriere), aber in Abwesenheit von supramolekularen Wechselwirkungen.

6.3 Strukturelle Untersuchungen

Um sowohl die Ausbildung der linearen SPBCP zu überprüfen als auch um eine mögliche Bildung der Cluster oder Netzwerke aufgrund der Selbstaggregation der polaren Gruppen auszuschließen, wurden rheologische Messungen durchgeführt.

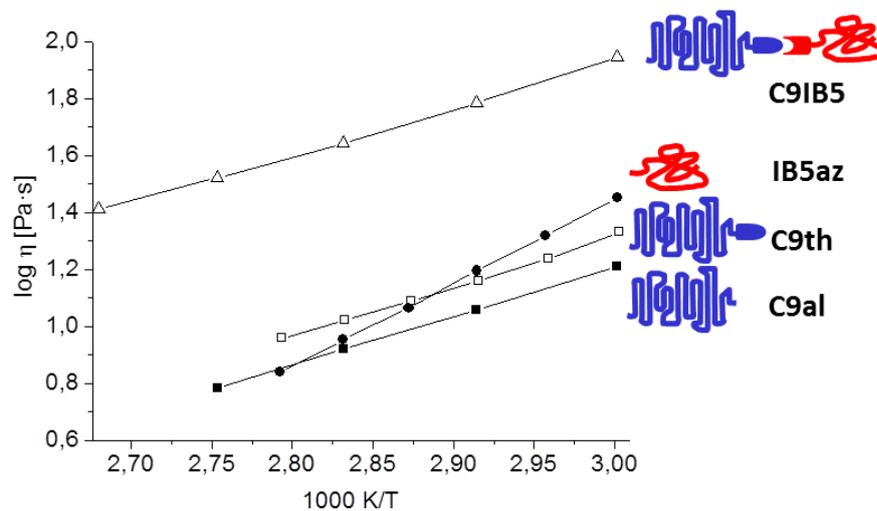


Abbildung 35. Temperaturabhängigkeit der Viskosität von **C9IB5** und funktionalisierten und nicht funktionalisierten Homopolymeren.

Abbildung 35 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von **C9IB5** und von Homopolymeren. Die Viskosität wurde durch dynamische Messungen oberhalb der Schmelztemperatur ($T_m \approx 55^\circ\text{C}$) ermittelt. Bei allen Proben zeigte sich eine nur schwache Temperaturabhängigkeit (Faktor ≈ 2 bei Temperatursenkung von 85°C auf 60°C). Für **C9IB5** wurde eine vierfache Erhöhung der Viskosität im Vergleich zu **C9th** für den ganzen Temperaturbereich festgestellt.

Allgemein gilt für Homopolymere:

$$\eta \sim M^{1.0} \text{ für } M < M_c \quad (15)$$

$$\eta \sim M^{3.4} \text{ für } M > M_c \quad (16)$$

$$M_c \approx 2M_e \quad (17)$$

η ist die Nullscherviskosität (*engl.* zero shear rate viscosity), M_c ist das kritische Molekulargewicht und M_e ist das Verschlaufungs-Molekulargewicht (*engl.* entanglement molecular weight).

Choi und Han²²⁶ haben z.B. Werte von $\eta \sim M^{1.21 \pm 0.23}$ für $M < M_c$ und $\eta \sim M^{3.37 \pm 0.21}$ für $M > M_c$ für PS-Homopolymere festgestellt. Für ungeordnete (gemischte) PS-PI Blockcopolymeren haben die gleichen Autoren $\eta \sim M^{1.15 \pm 0.23}$ für $M < M_c$ und $\eta \sim M^{4.69 \pm 0.18}$ für $M > M_c$ ermittelt. Das bedeutet, dass unterhalb des kritischen Molekulargewichts M_c , (das allgemein als $M_c \approx 2M_e$ angenommen wird) eine ähnliche Molmassenabhängigkeit der Viskosität für Homopolymere und ungeordnete Blockcopolymeren gilt. Allerdings ist bei $M > M_c$ die Molmassenabhängigkeit der Viskosität bei ungeordneten Blockcopolymeren ($\eta \sim M^{4.69 \pm 0.18}$) deutlich höher als bei den Homopolymeren ($\eta \sim M^{3.37 \pm 0.21}$). Für PIB berichten Aharoni et al.²²⁷ $M_c = 16020$ g/mol und Puskas et al.²²⁸ $M_e = 9400$ g/mol ($M_c \approx 2M_e \approx 18800$ g/mol). Für PCL findet man Werte von $M_c = 5000-7000$ g/mol^{229,230}, aber auch $15000-16000$ g/mol²³¹. Für kovalent gebundene Blockcopolymeren PCL-PIB sind in der Literatur keine M_e -Werte bekannt. Da die M -Werte für PCL an der Grenze zu M_c und die M -Werte für PIB unterhalb M_c liegen, kann die vierfache Erhöhung der Viskosität bei **C9IB7** einerseits als Hinweis auf eine tatsächliche Ausbildung des Pseudo-Blockcopolymeren und andererseits als Beweis für Abwesenheit von Clustern (zumindest im geschmolzenen Zustand oberhalb 60°C) angesehen werden. Im Falle einer Clusterbildung wäre eine deutlich stärkere Erhöhung der Viskosität (um den Faktor $\gg 10$), ähnlich wie bei 2,4-Diaminotriazin-funktionalisiertem PIB, zu erwarten gewesen (Abbildung A18 im Anhang).

Homopolymere sowie gemischte Blockcopolymeren verhalten sich wie Newtonsche Flüssigkeiten und zeigen bei niederen Frequenzen ein viskoses Fließen mit folgender Abhängigkeit des Speichermoduls (G') und des Verlustmoduls (G'') von der Kreisfrequenz²³² (ω): $G' \sim \omega^2$, $G'' \sim \omega$. Im Falle der geordneten (mikrophasenseparierten) Blockcopolymeren sind die rheologischen Messungen komplexer. Solche Blockcopolymeren weisen eine langreichweitige Ordnung auf, die trotz erheblicher molekularer Reorganisation als Reaktion auf eine mechanische Deformation bei den rheologischen Untersuchungen, an der langen Zeitskala erhalten bleibt und dadurch ein viskoses Fließen verhindert. Die Frequenzabhängigkeit des Speichermoduls (G') und des Verlustmoduls (G'') ist deutlich geringer verglichen mit Homopolymeren oder ungeordneten Blockcopolymeren und ist von der Struktur (lamellar, sphärisch, zylindrisch oder gyroid) der mikrophasenseparierten Blockcopolymeren abhängig²³³. Bates et al.²³⁴ sowie Stühn et al.²³⁵ berichteten zum Beispiel für Blockcopolymeren mit lamellarer Struktur von einer Relation $G' \sim \omega^{0.5}$. Für hexagonal gepackte Zylinder berichteten Ryu et al.²³⁶ $G' \sim \omega^{1/3}$. Für gyroid und bcc (*engl.* body centered cubic) sphärische Strukturen berichteten Bates et al.²³⁷ dass G' unabhängig von der Kreisfrequenz (ein Plateau bei niederen Frequenzen) ist.

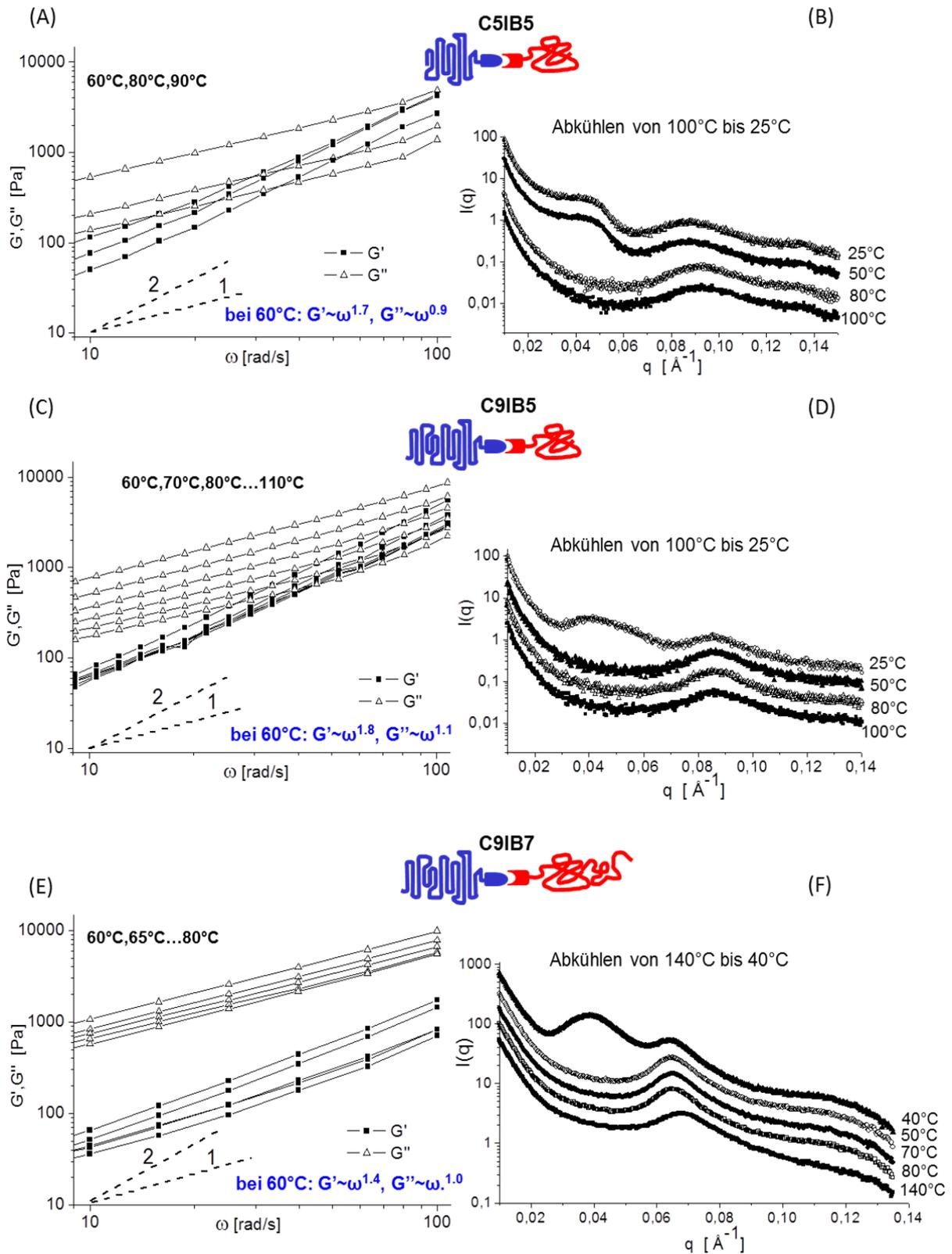


Abbildung 36. Strukturelle Untersuchungen von C5IB5, C9IB5 und C9IB7 mittels Rheologie (A), (C) und (E) und SAXS (B), (D) und (F). Für eine bessere Übersicht sind die SAXS Kurven in y-Richtung relativ zu einander verschoben. Die für das viskose Fließen typischen Anstiege der Kurven von 2 ($G' \sim \omega^2$) und 1 ($G'' \sim \omega$) sind als gestrichelte Linien zum Vergleich in (A), (C) und (E) dargestellt.

Um die Struktur der supramolekularen Pseudo-Blockcopolymeren (*Mikrophasenseparation*, ungeordnete Struktur oder *Makrophasenseparation*) sowie eine mögliche Selbstaggregation der polaren Endgruppen in einer unpolaren PIB Matrix (Clusterbildung), im geschmolzenen sowie im kristallinen Zustand zu untersuchen, wurden SAXS und dynamische rheologische Messungen durchgeführt (Abbildung 36). Die Proben **C5IB5** und **C9IB5** zeigen ein typisches Fließverhalten mit höheren Werten für den Speichermodul G' proportional zu $\omega^{1.7}$ bei **C5IB5** und zu $\omega^{1.8}$ bei **C9IB5** (Idealfall $G' \sim \omega^2$), und kleineren Werten für das Verlustmodul proportional zu ω ($G'' \sim \omega$). Die Messungen bei Frequenzen zwischen 0.1 und 20 rad/s sind in Abbildung A19 im Anhang dargestellt (Probe **C9IB5**). Bei **C9IB7** zeigt sich die für das Fließverhalten typische Frequenzabhängigkeit des Verlustmodul $G'' \sim \omega^{1.0}$, allerdings eine deutlich geringere Frequenzabhängigkeit des Speichermodul $G' \sim \omega^{1.4}$.

Die in Abbildung 36B und D gezeigten SAXS Messungen sind beim Abkühlen aus dem geschmolzenen Zustand aufgenommen worden. Die SPBCP zeigen im Falle des **C5IB5** einen breiten Peak bei 0.092 \AA^{-1} , im Falle des **C9IB5** bei 0.086 \AA^{-1} . Dieser Peak scheint analog zu dem Strukturfaktor für Diblockcopolymeren im gemischten Zustand nach Leibler⁸⁰ zu sein (Leibler-Peak). Die große Peakbreite *fwhm* (engl. full width half maximum) des Peaks ($fwhm = 0.022 \text{ \AA}^{-1}$ für **C5IB5** und 0.020 \AA^{-1} für **C9IB5** bei 50°C) deutet auf eine ungeordnete Struktur der Proben **C5IB5** und **C5IB9** hin. Diese Aussage wurde auch durch ein für ungeordnete Blockcopolymeren typisches Fließverhalten (Rheologie) bestätigt. Die Probe mit dem höchsten Molekulargewicht **C9IB7** zeigt im geschmolzenen Zustand einen Peak bei 0.063 \AA^{-1} ($fwhm = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$), allerdings mit deutlich geringerer Breite als bei **C5IB5** und **C5IB9** und einer leichten Schulter bei ca. 0.12 \AA^{-1} . Bei 140°C verringert sich die Intensität des Peaks und die Schulter verschwindet.

Im Falle der herkömmlichen kovalent gebundenen Diblockcopolymeren beobachtet man beim Abkühlen einen Übergang von einem ungeordneten zu einem geordneten mikrophasenseparierten Zustand (engl. order-disorder-transition = ODT). Beim Erreichen der Übergangstemperatur (T_{ODT}) verringert sich die Breite des Leibler-Peaks und die Intensität erhöht sich schlagartig. Dabei geht der Leibler-Peak in einen Peak erster Ordnung über, dessen Peakbreite (*fwhm*) typischerweise in der Größenordnung von 0.006 \AA^{-1} liegt.²³⁸ Bei dem supramolekularen Pseudo-Blockcopolymer **C9IB7** ist im Vergleich zu den ungeordneten **C5IB5** und **C5IB9** die Breite des Peaks bei 0.063 \AA^{-1} zwar geringer, aber doch deutlich größer, als für geordnete (*kovalent* gebundene) BCP zu erwarten wäre. Allerdings sind in der Literatur keine *fwhm*-Werte für einen Peak erster Ordnung bei mikrophasenseparierten *Pseudo*-Blockcopolymeren bekannt. Da bei der Probe **C9IB7** auch die Rheologie Messungen nicht eindeutig interpretiert werden konnten, ist es nicht zweifelsfrei möglich festzustellen, ob ein geordneter oder ungeordneter Zustand vorliegt. Dennoch beweist die Existenz des Leibler-Peaks, verursacht durch die Kompositionsfluktuationen an der Längenskala der Polymerketten, dass die komplementären Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Thymin und 2,4-

Diaminotriazin (partiell) geschlossen (assoziiert) sind und deswegen beide Blöcke zu einem Pseudo-Blockcopolymer verbinden.

Beim Abkühlen der SPBCP erscheint in den SAXS Messungen ein zweiter Peak bei ca. 0.04 \AA^{-1} , der analog zum reinen Thymin-funktionalisierten PCL (siehe Abbildung 24C) auf Ausbildung der semikristallinen Morphologie aufgrund der Kristallisation zurückzuführen ist. Der Kristallisationsprozess bei **C5IB5** und **C9IB5** startet aus einem ungeordneten Zustand, d.h. ohne fixierte Einschränkung. Die Existenz des Leibler-Peaks im kristallinen Zustand zeigt, dass während des Kristallisationsprozesses die PCL- und PIB-Blöcke nicht über eine größere Längenskala voneinander separieren und beweist, dass die supramolekulare Bindung erhalten bleibt.

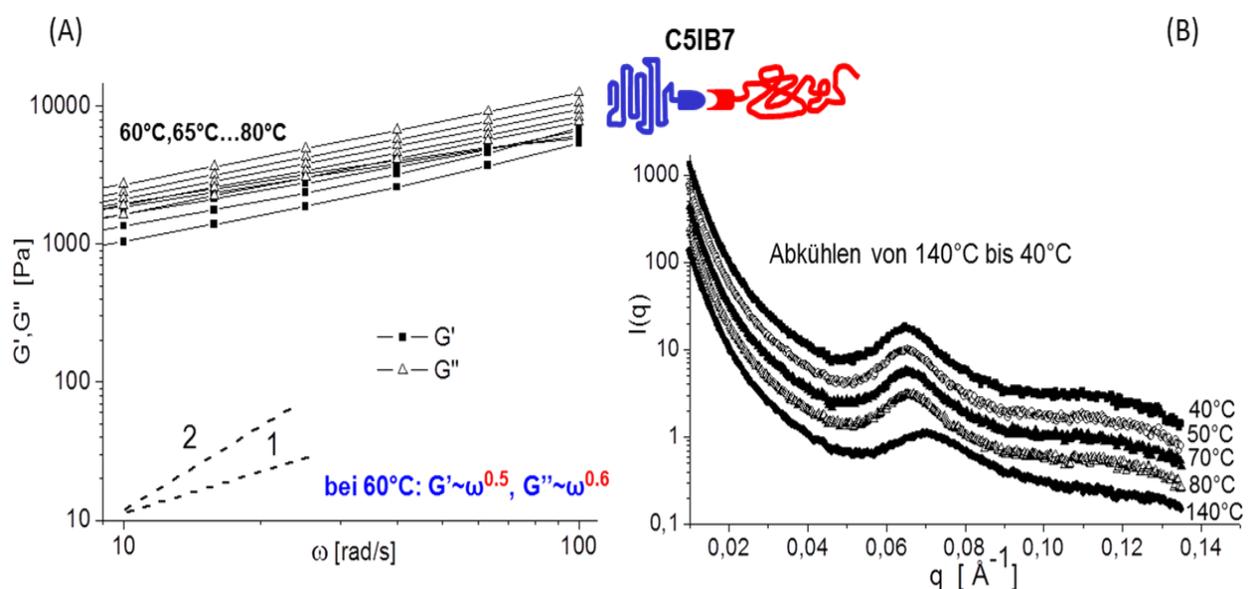


Abbildung 37. Strukturelle Untersuchungen von **C5IB7** mittels (A) Rheologie und (B) SAXS. Für eine bessere Übersicht sind die SAXS Kurven in y-Richtung relativ zu einander verschoben. Probe **C5IB7** wurde bei *Elletra-Sincrotrone Trieste* (Triest, Italien) gemessen. Die für das viskose Fließen typischen Anstiege der Kurven von 2 ($G' \sim \omega^2$) und 1 ($G'' \sim \omega$) sind als gestrichelte Linien zum Vergleich in (A) gezeigt.

Die dynamischen rheologischen Messungen von **C5IB7** zeigen im Vergleich zu den anderen SPBCP ein deutlich unterschiedliches Verhalten (Abbildung 37A). Das viskose Fließen findet bei dieser Probe nicht statt, die Frequenzabhängigkeit des Speicher- und des Verlustmoduls ist deutlich geringer $G' \sim \omega^{0.5}$, $G'' \sim \omega^{0.6}$ verglichen mit den anderen Proben. Nach Bates et al.²³⁴ sowie Stühn et al.²³⁵ entspricht eine solche Frequenzabhängigkeit der lamellaren Struktur in mikrophasenseparierten Blockcopolymeren, was für einen SPBCP mit einem Volumenanteil von $f(\text{PCL})=0.53$ (siehe Berechnungen im Anhang) zu erwarten ist. Die SAXS Messungen von **C5IB7** zeigen im Kontrast zu den anderen Proben nur einen Peak und eine leichte Schulter bei ca. 0.12 \AA^{-1} (auch in der Schmelze). Selbst bei 0°C (Abbildung A20 im Anhang) ist kein zusätzlicher Peak entsprechend der semikristallinen Morphologie zu sehen, dies kann als ein Hinweis auf eine Kristallisation innerhalb

von Domänen in mikrophasenseparierten Blockcopolymeren interpretiert werden. Die Breite des Peaks ($fwhm = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$) ist wie auch bei der Probe **C9IB7** deutlich geringer als bei ungeordneten Blockcopolymeren, aber etwas breiter als bei *kovalent* gebundenen Diblockcopolymeren zu erwarten wäre. Da auch bei den geordneten kovalent gebundenen Blockcopolymeren die Peaks höherer Ordnung nicht immer sichtbar sind, sollte die Abwesenheit dieser Peaks bei **C5IB7** nicht als Hinweis auf Homogenität der Probe angesehen werden. Der Kristallisationsprozess bei **C5IB7** tritt wahrscheinlich aus einem geordneten Zustand ein, d.h. die PIB Domänen wirken als fixierte Einschränkungen.

6.3.1 Zusammenfassung des Kapitels „Strukturelle Untersuchungen“

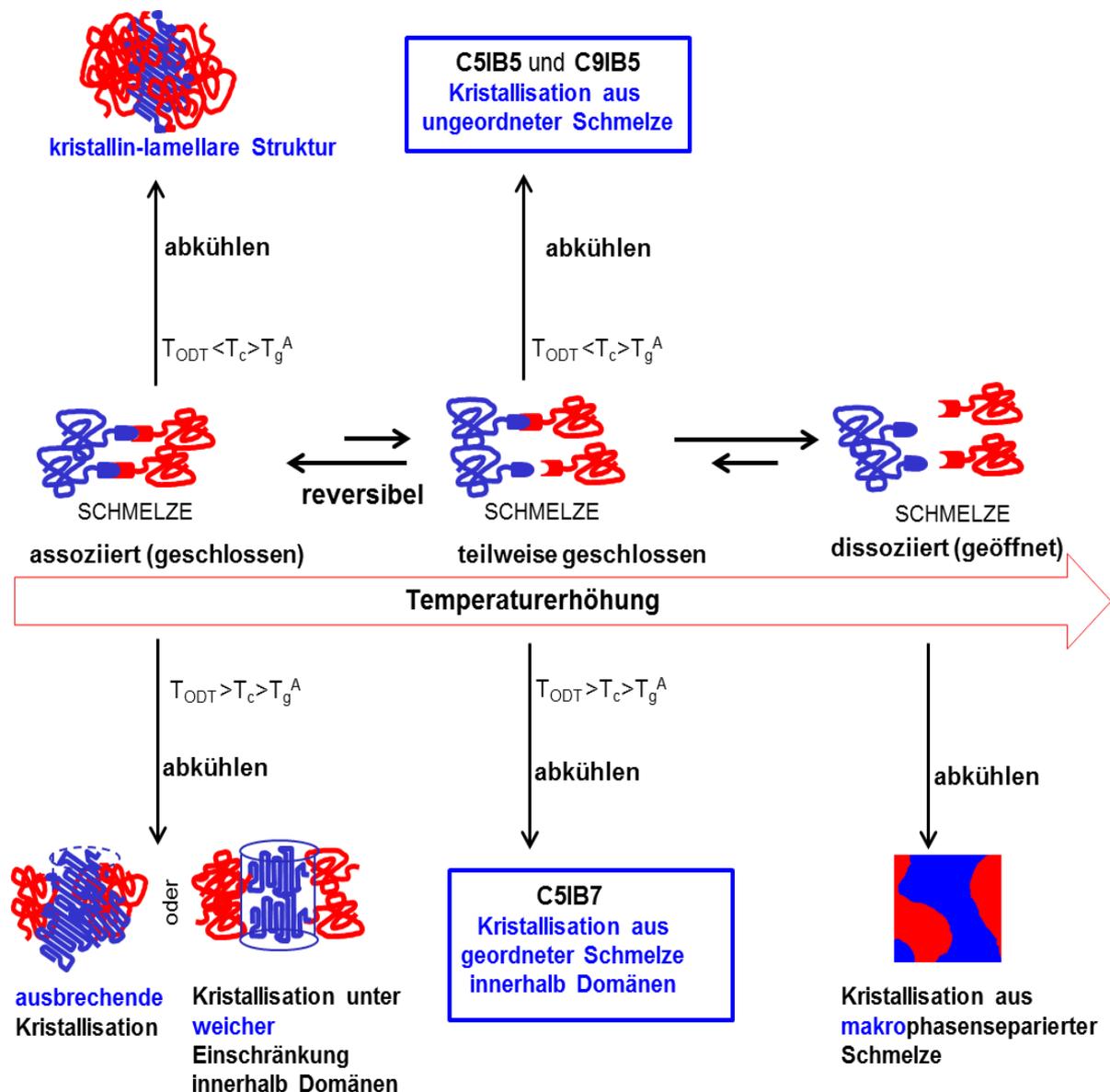


Abbildung 38. Mögliche Route der Kristallisation bei supramolekularen Polymeren (vergl. Abbildung 32). Die synthetisierten SPBCP zeigen einen „teilweise geschlossenen“ Zustand.

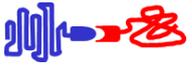
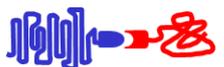
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass alle Proben wie erwartet nicht komplett dissoziiert vorliegen, allerdings auch nicht komplett assoziiert sind, da die Thymin/2,4-Diaminotriazin-Wechselwirkung zu den mittelstarken bis schwachen ($K_a \approx 900 \text{ M}^{-1}$) Wasserstoffbrückenbindungen gehört. In der bereits diskutierten Route zur Kristallisation bei supramolekularen Polymeren (Abbildungen 32 und 38) befinden sich die hergestellten Proben somit in der Mitte in einem „teilweise geschlossenen“ Zustand. Anhand der Rheologie und SAXS wurde festgestellt, dass die Proben keine unerwünschten Cluster bilden. Die Proben **C5IB5** und **C9IB5** befinden sich in der Schmelze in einem ungeordneten Zustand, die Probe **C5IB7** trotz einer geringeren Molmasse im Vergleich zu **C9IB5** dagegen in einem wahrscheinlich geordneten Zustand. Aufgrund der nicht eindeutigen SAXS und Rheologie Messungen ist es nicht möglich, den Phasenzustand der Probe **C9IB7** zu beurteilen.

6.4 Kristallisationsuntersuchungen

6.4.1 Untersuchungen des nicht isothermen Kristallisationsverhaltens

Die nicht isothermen DSC Messungen wurden in Analogie zu den bereits diskutierten Systemen durchgeführt. Tabelle 8 fasst die DSC Daten zusammen.

Tabelle 8. DSC Daten von nicht isothermen Messungen.

Nr.	Probe	Symbol	$M_{n(\text{NMR})}$ (g/mol)	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	T_g (°C)	$f_c^{a)}$
1	C5th		4900	56/57	34	83	-77	-57	0.61
2	C5IB5 (C5th+IB5tr)		9400 ^{b)}	51/55	25	38	-33	-69	0.51
3	C5IB7 (C5th+IB7tr)		12200 ^{b)}	52/56	17/-43	37	-20/-4	-67	0.68
4	C5IB7Blend (C5th+IB7az)		^{c)}	55/57	31	36	-39	-67	0.65
5	C9th		8800	56	36	82	-81	-60	0.59
6	C9IB5 (C9th+IB5tr)		13300 ^{b)}	54	32	50	-44	-69	0.65
7	C9IB7 (C9th+IB7tr)		16100 ^{b)}	56	35	54	-46	-68	0.70

^{a)}Kristallisationsgrad korrigiert entsprechend der Masse von reinem PCL ^{b)}Virtuelles Molekulargewicht als Summe der M_n -Werte von beiden Komponenten. ^{c)} $M_{n(\text{NMR})}$ von **C5th** = 4900 g/mol, $M_{n(\text{NMR})}$ von **IB7az** = 7000 g/mol.

In Abbildung 39A sind die Kristallisationskurven von verschiedenen **C5th**-haltigen und in Abbildung 39B **C9th**-haltigen Systemen dargestellt. Das reine Thymin-funktionalisierte PCL **C5th** kristallisiert bei 34°C (Tabelle 8). Bei beiden **C5th**-haltigen SPBCP wurde eine starke Senkung der Kristallisationstemperatur beobachtet. Die Probe **C5IB5** (**C5th** ist mit dem PIB **IB5tr** mit der niedrigeren Molmasse verbunden) kristallisiert bei 25°C, während **C5IB7** (**C5th** ist mit dem PIB mit der höheren Molmasse **IB7tr** verbunden) zwei Kristallisationspeaks, bei 17°C ($\Delta H_c = -20$ J/g) und bei -43°C ($\Delta H_c = -4$ J/g) zeigt. Die Kontrollprobe **C5IB7Blend** (bestehend aus **C5th** und nicht funktionalisiertem **IB7az**, so dass die supramolekulare Bindung zwischen den Blöcken fehlt) zeigt nur einen Kristallisationspeak bei 31°C, ähnlich, wie bei reinem **C5th**, und deutlich unterschiedlich zum supramolekularen Pseudo-Blockcopolymer **C5IB7**.

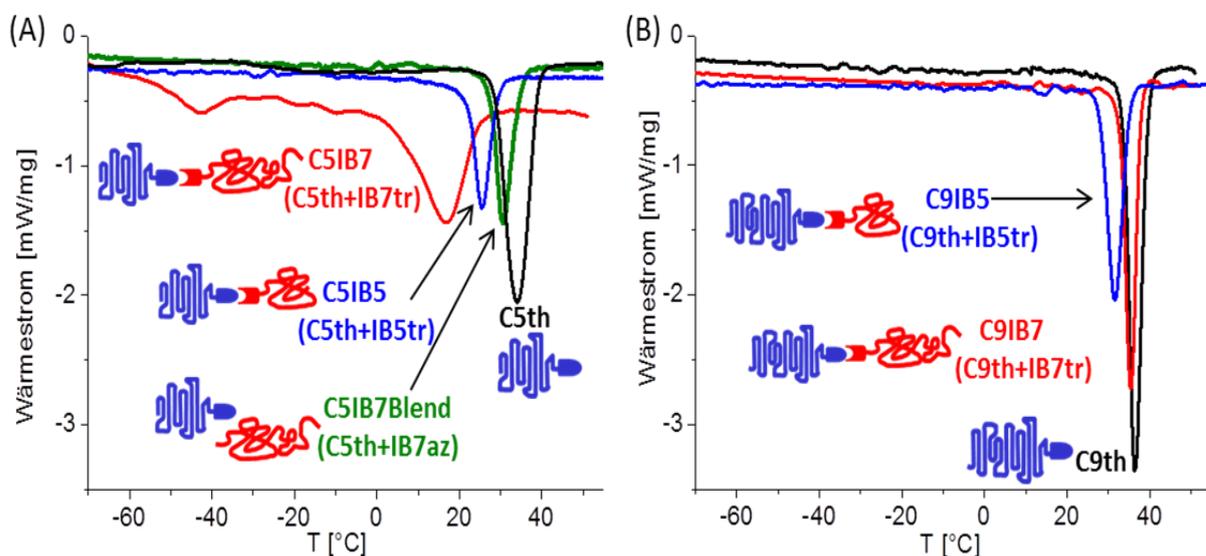


Abbildung 39. (A) Kühlkurven von **C5th**-haltigen Systemen: **C5th**, **C5IB5**, **C5IB7** und dem Kontrollsystem **C5IB7Blend**. (B) Kühlkurven von **C9th**-haltigen Systemen: **C9th**, **C9IB5**, **C9IB7**.

Die Anwesenheit des zweiten Kristallisationspeaks (bei -43°C) bei **C5IB7** kann eine Folge der Reorganisation der kristallinen Struktur sein, zum Beispiel ist die Streckung der Kettensegmente bei Senkung der Temperatur energetisch favorisiert, wie es für PEO-PPO-PEO Triblockcopolymeren bekannt ist²³⁹⁻²⁴¹. Die alternative Erklärung für die Ausbildung zweier Kristallisationspeaks ist die sogenannte fraktionierte Kristallisation^{26,77,117}, ein Effekt, der manchmal bei Polymerblends und mikrophasenseparierten Blockcopolymeren beobachtet wird. Müller et al.⁷⁷ untersuchten systematisch die Kristallisation und die Keimbildung von PEO, PCL und PE Blöcken in mehreren mikrophasenseparierten, kovalent gebundenen Blockcopolymeren. Für PS-PCL und PS-PB-PCL Blockcopolymeren (nur PCL ist kristallisationsfähig) berichteten sie dabei von einer fraktionierten Kristallisation für PCL als Matrix sowie als Minoritätskomponente. Ähnlich zu den in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen bei den DSC Messungen von **C5IB7**, berichteten die Autoren, dass die Fraktion, die bei tieferen Temperaturen (-40°C/-50°C) kristallisierte, deutlich geringere Enthalpie-Werte (im Vergleich zu der Fraktion, die bei üblichen Temperaturen kristallisiert) aufwies.

Die Autoren ordneten den Kristallisationspeak bei 30°C der Kristallisation unter heterogener und bei -40°C/-50°C unter homogener Keimbildung zu. Da in unserem Fall auch die SAXS Messungen von **C5IB7** auf eine geordnete Struktur hindeuten, kann man die Ausbildung zweier Kristallisationspeaks mit großer Wahrscheinlichkeit auf den Prozess der fraktionierten Kristallisation zurückführen. Abbildung 39B zeigt, dass die **C9th**-haltigen SPBCP **C9IB5** und **C9IB7** auch eine Senkung der Kristallisationstemperatur aufweisen, die im Vergleich zu den **C5th** haltigen SPBCP allerdings deutlich geringerer ausfällt. Zusammenfassend lässt sich feststellen dass, PIB als zu PCL gebundene Barriere eine stark einschränkende Wirkung auf den Kristallisationsprozess zeigt. Dieser Effekt ist ausschließlich auf die Anwesenheit der supramolekularen Bindung zurückzuführen, da bei der Kontrollprobe **C5IB7Blend** ohne Wasserstoffbrückenbindungen kein Effekt festgestellt wurde.

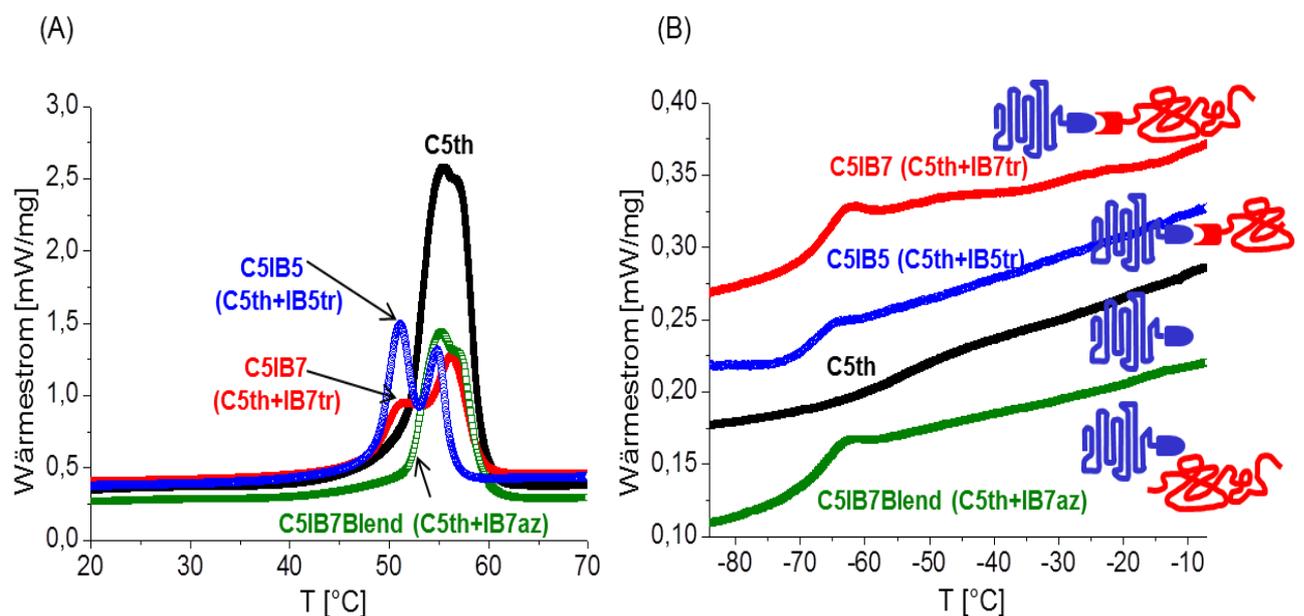


Abbildung 40. Heizkurven von **C5th**-haltigen Proben. (A) Schmelzpeaks und (B) Glasübergänge.

Um Schmelztemperatur (T_m), Schmelzenthalpie (ΔH_m) und Glasübergangstemperatur (T_g) zu bestimmen, wurde das zweite Heizen analysiert, nachdem die Probe im ersten Heizen zuerst auf 20°C über dem Schmelzpunkt erwärmt, bei konstanter Temperatur 10 Minuten gehalten und dann beim ersten Kühlen mit 10°C/min bis -120°C (d.h. unterhalb von T_g) gekühlt wurde. Die Schmelzkurven von Thymin-funktionalisiertem **C5th** und der Kontrollprobe **C5IB7Blend** sind sehr ähnlich und zeigen einen leicht asymmetrischen Peak mit einem Maximum bei 55-56°C und eine kleine Schulter bei 57°C (Tabelle 8, Abbildung 40A). Scheinbar hat PIB als zu PCL *nicht gebundenes* Additiv in *makrophasensepariertem* Zustand keinen Einfluss auf das Schmelzverhalten von **C5th**. Die supramolekularen Pseudo-Blockcopolymere **C5IB5** und **C5IB7** zeigen einen doppelten Schmelzpeak mit ähnlichen Peak-Werten, aber unterschiedlichen Intensitäten. Bei **C5IB5** (**C5th** ist mit dem PIB mit der *niedrigeren* Molmasse **IB5tr** verbunden) hat der Schmelzpeak bei niedrigerer Temperatur (51°C)

eine höhere Intensität als der bei höherer Temperatur (55°C). Im Falle der Probe **C5IB7** ist der doppelte Schmelzpeak stark asymmetrisch, d.h. bei 52°C hat er eine deutlich geringere Intensität verglichen mit dem Peak bei 56°C. In der Literatur^{242,243} wird ein doppelter Schmelzpeak oft auf eine Ausbildung von verschiedenen kristallinen Strukturen während des nicht isothermen Kühlprozesses zurückgeführt. Eine alternative Erklärung für die Ausbildung von doppeltem Schmelzpeak ist das Schmelzen einer primärgeformten Kristallstruktur, bestehend aus stark gefalteten Polymerketten, gefolgt von der Rekristallisation und das finale Schmelzen der durch die Rekristallisation geformten Kristallstruktur aus weniger gefalteten Polymerketten²⁴⁴. Das höhermolekulare **C9th** sowie dessen Pseudo-Blockcopolymer **C9IB5** und **C9IB7** zeigen nur einen Schmelzpeak mit den T_m Werten von 54°C-56°C. Offensichtlich hat PIB (als zu PCL gebundene Barriere) keinen nennenswerten Einfluss auf das Schmelzverhalten von höhermolekularen PCLs. Abbildung 40B zeigt Glasübergang-Bereiche des reinen Homopolymers **C5th** sowie der supramolekularen Pseudo-Blockcopolymer **C5IB5**, **C5IB7** und **C5IB7Blend** in DSC-Kurven. Reines **C5th** zeigt, aufgrund der relativ hohen Kristallinität einen sehr schwachen Übergang bei -57°C. Nach Zugabe von PIB-Blöcken zu **C5th** wurde bei den Proben **C5IB5**, **C5IB7** ein deutlich intensiverer Glasübergang festgestellt, der sich zu niedrigeren Temperaturen (-67°C bei **C5IB7** und **C5IB7Blend** und -69°C bei **C5IB5**) verschiebt. Bei der geordneten Probe **C5IB7** sowie bei der makrophasenseparierten Probe **C5IB7Blend** wurden zwei Übergangsstufen erwartet. Da aber die T_g Werte von PCL (-57°C) und PIB (-68°C) relativ nah zusammen liegen und PCL selbst eine sehr schwache Stufe zeigt, wird vermutet, dass die Sensitivität des Messinstrumentes nicht ausreichend war, um zwei separate Stufen zu zeigen.

Die Beobachtung, dass bei der Probe **C5IB7** der PIB-Block als Kristallisationsbarriere einen sehr stark einschränkenden Effekt zeigt, hat uns motiviert, den Einfluss der Kühlgeschwindigkeit auf das Kristallisationsverhalten dieser Probe zu testen. Zu diesem Zweck wurden DSC Messungen mit verschiedenen Kühlraten (2°C/min, 10°C/min, 20°C/min und 30°C/min) im ersten Kühlen durchgeführt, nachdem die Proben wie üblich zuerst auf 20°C über dem Schmelzpunkt geheizt wurden. Nach dem Kühlen wurde die Probe wie üblich 10 Minuten bei -120°C gehalten, anschließend mit 10°C/min (unabhängig von der Kühlgeschwindigkeit) aufgeheizt (Abbildung 41).

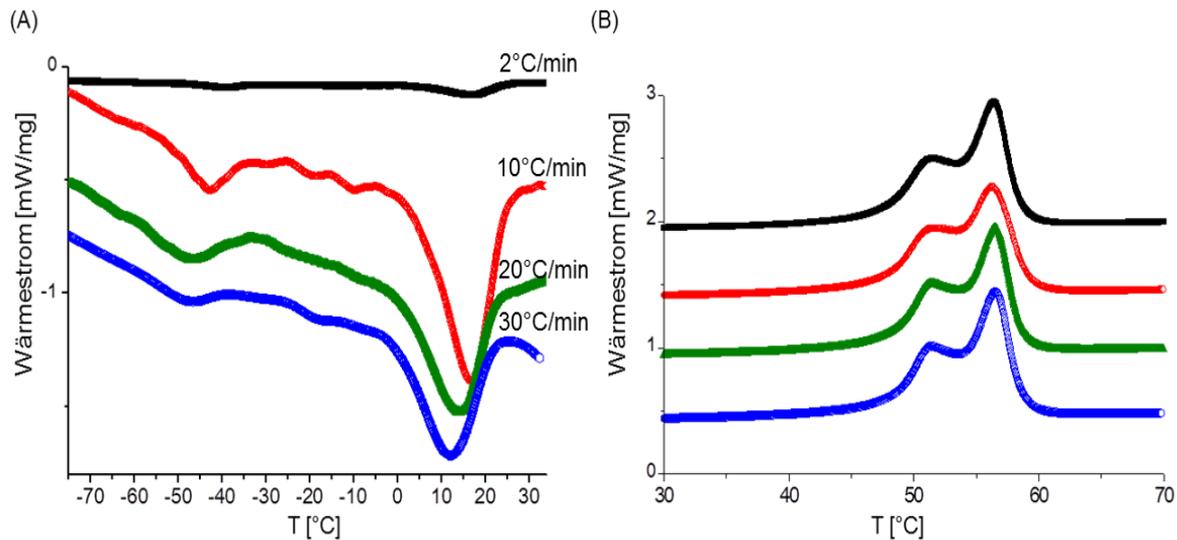


Abbildung 41. DSC Messungen von **C5IB7** bei verschiedenen Kühlgeschwindigkeiten: 2°C/min (schwarz), 10°C/min (rot), 20°C/min (grün) und 30 °C/min (blau). (A) Kühlkurven. (B) Heizkurven mit 10°C/ min, nachdem die Proben mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten abgekühlt wurden. Für eine bessere Übersicht sind die Schmelzkurven in y-Richtung relativ zu einander verschoben.

Es wurde festgestellt, dass sich bei Erhöhung der Kühlgeschwindigkeit beide Maxima der Kristallisationspeaks zu tieferen Temperaturen verschieben. Der erste Kristallisationspeak verschiebt sich von 17°C (bei 2°C/min) auf 12°C (bei 30°C/min), während sich der zweite Peak von -39°C (siehe auch Abbildung A21 im Anhang) nach -47°C (bei 30°C/min) bewegt. Dieser Effekt kann wie folgt erklärt werden: Bei niedrigeren Kühlgeschwindigkeiten ist ausreichend Zeit vorhanden, um aktive Kristallisationskeime auch bei höheren Temperaturen (aber immer noch zwischen T_g und T_m) zu bilden, deswegen verschiebt sich die Kristallisationstemperatur zu höheren Werten. Dagegen reicht die Zeit bei höheren Kühlgeschwindigkeiten nicht aus, so dass die Kristallisationskeime sich erst bei tieferen Temperaturen bilden, was folglich zu einem Kristallwachstum bei tieferen Temperaturen führt. Ein ähnlicher Effekt der Abnahme der Kristallisationstemperatur bei Erhöhung der Kühlgeschwindigkeit wurde auch für PCL in verschiedenen Architekturen der Polymerketten in der Literatur^{3,8,224,245,246} berichtet.

Abbildung 41B zeigt die Heizkurven mit einer Heizgeschwindigkeit von 10°C/min, nachdem die Proben mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten abgekühlt wurden. Es sind keine nennenswerten Unterschiede im Schmelzverhalten der unterschiedlich kristallisierten Proben zu beobachten.

6.4.2 Untersuchungen des isothermen Kristallisationsverhaltens nach Avrami

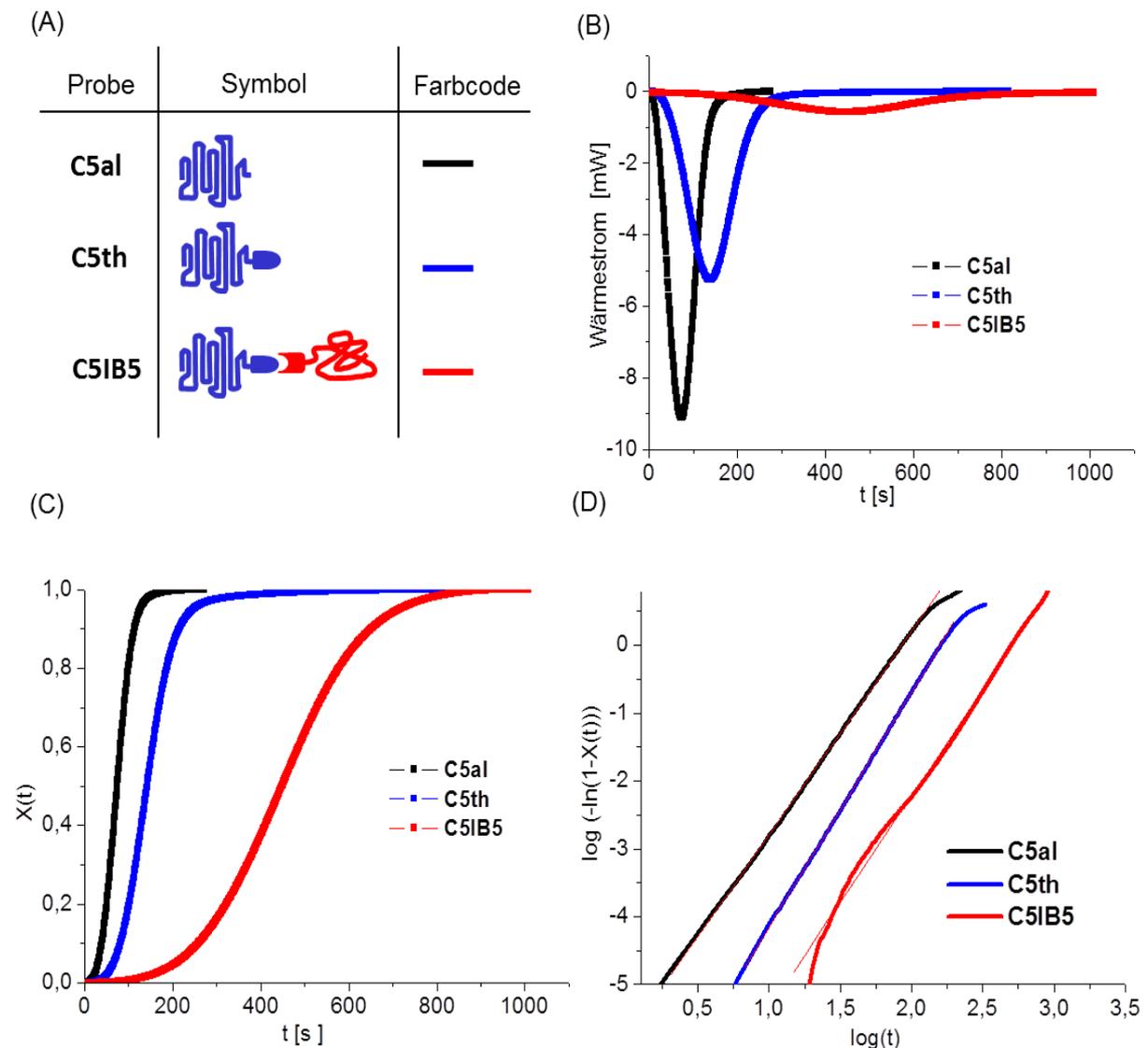


Abbildung 42. Isotherme DSC Messungen von **C5al**, **C5th** und **C5IB5** bei 42°C. (A) Legende (Probenbezeichnung/Symbol/Farbcode) für alle dargestellten Kurven. (B) Wärmestrom, (C) normierte relative Kristallinität $X(t)$, (D) Avrami-Plot.

Die isothermen Kristallisationsuntersuchungen mittels DSC wurden an den ungeordneten supramolekularen Pseudo-Blockcopolymeren **C5IB5** und **C9IB5** bei 42°C durchgeführt und nach der Avrami-Methode ausgewertet. Wie bereits diskutiert wurde, hängt die Qualität der Messungen bzw. der Datenauswertung sehr stark von der ausgewählten Temperatur und von der Empfindlichkeit des Messgerätes ab. Wenn die Messungen bei falsch gewählten Bedingungen durchgeführt werden, kann bei der Avrami-Auswertung der Daten ein Fehler von bis zu 330% entstehen³¹. So konnte nur die Temperatur von 42°C gefunden werden, bei der alle Homopolymere sowie die Pseudo-Blockcopolymeren **C5IB5** und **C9IB5** (Abbildung A22 im Anhang) so kristallisieren, dass nach Müller et al.³¹ eine für die Avrami-Auswertung korrekte Form der Wärmestrom-Kurve entsteht.

Abbildung 42B zeigt Wärmestrom-Kurven bei 42°C. Bei der Kristallisationskurve der Probe **C5IB5** ist aufgrund der Skalierung nicht eindeutig sichtbar, dass der Zeitpunkt $t = 0$ als Startwert korrekterweise berücksichtigt worden ist (siehe Diskussion in der Kapitel 5.3.2). Dies kann man bei Vergrößerung der Kurve (Abbildung A13 im Anhang) aber eindeutig erkennen.

Tabelle 9. Daten der Avrami-Auswertung (gemessen bei 42°C). n ist der Avrami-Parameter, k ist die Geschwindigkeitskonstante und $t_{1/2}$ ist ein Zeitwert, bei dem die Hälfte der relativen Kristallinität erreicht ist.

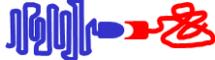
Nr.	Probe	Symbol	$t_{1/2}$ [s]	n	k [s ⁻¹]
1	C5al		74	3.0	$1.6 \cdot 10^{-6}$
2	C5th		143	3.5	$2.4 \cdot 10^{-8}$
3	C5IB5		449	3.1	$0.3 \cdot 10^{-8}$
4	C9al		78	2.9	$1.7 \cdot 10^{-6}$
5	C9th		45	3.1	$5.2 \cdot 10^{-6}$
6	C9IB5		129	2.9	$4.3 \cdot 10^{-7}$

Abbildung 42B und C sowie die $t_{1/2}$ -Daten aus der Tabelle 9 zeigen, dass bei dem PCL mit der niedrigeren Molmasse die Kristallisationsgeschwindigkeit nach der Einführung der Thymin-Endgruppe (Probe **C5th**) nur halb so groß im Vergleich zu der nicht-funktionalisierten Probe **C5al** ist. Nach der Einführung des amorphen PIB als zum PCL gebundener Barriere nimmt die Kristallisationsgeschwindigkeit um den Faktor 3, verglichen mit dem reinen **C5th** (und um den Faktor 6 verglichen mit **C5al**) ab. Das lässt vermuten, dass sowohl die Thymin-Endgruppen, die aufgrund der schwachen Wasserstoffbrückenbindungen miteinander wechselwirken als auch das PIB, das in einer mit PCL gemischten Phase vorliegt die Beweglichkeit der PCL-Ketten einschränken und folglich die Kristallisationsgeschwindigkeit reduzieren.

Im Falle des höhermolekularen PCL (**C9al**) ist die Kristallisationsgeschwindigkeit nach der Einführung der Thymin-Gruppe überraschenderweise höher geworden. In der Literatur wird die Erhöhung der Kristallisationsgeschwindigkeit oft durch eine Erhöhung der Anzahl an aktiven Kristallisationskeimen d.h. durch den Übergang zu überwiegend heterogener Keimbildung, erklärt. In einem solchen Fall würde eine signifikante Erhöhung des Avrami-Parameters n erwartet werden. Allerdings bleiben die Avrami-Parameter n nach der Einführung der Thymin-Gruppe in unserem Fall fast unverändert, was auf einen unveränderten Kristallisationsmechanismus hindeutet.

Nach der Einführung des PIB-Blocks ist die Kristallisationsgeschwindigkeit im Vergleich zu reinem **C9th** um den Faktor 3 kleiner geworden, ähnlich wie bei der Probe **C5IB5**. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das PIB als einschränkende Kristallisationsbarriere bei der gewählten Temperatur einen starken Einfluss auf die Kristallisationsgeschwindigkeit, nicht aber auf den Kristallisationsmechanismus, ausübt.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel der vorgelegten Arbeit war es, kristallisationsfähige supramolekulare Pseudo-Blockcopolymeren (SPBCP) zu synthetisieren und deren Kristallisationsverhalten systematisch zu untersuchen. Die drei untersuchten Gruppen der SPBCP besaßen jeweils Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) als kristallisationsfähigen Block, der mittels supramolekularer Bindung mit einem zweiten Block verbunden war (Abbildung 43).

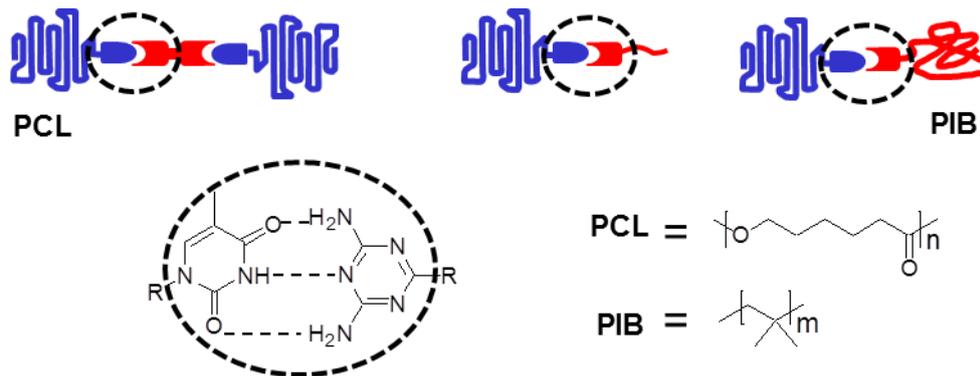


Abbildung 43. Die drei Gruppen der untersuchten supramolekularen Pseudo-Blockcopolymeren (SPBCP).

Die supramolekulare Natur dieser Bindung basierte auf einer dreifachen komplementären Wasserstoffbrückenbindung zwischen der in das PCL eingebauten Thymin-Endgruppe und dem in den zweiten Block eingebauten 2,4-Diaminotriazin. Der zweite Block war entweder eine niedermolekulare oder eine polymere Verbindung (amorphes Polyisobutylen (PIB)). Bei allen drei supramolekularen Systemen fungierte der zweite Block als Kristallisationsbarriere, deren einschränkende Wirkung systematisch untersucht wurde.

Die Synthese von Thymin-funktionalisiertem PCL beinhaltete zwei Stufen: Polymerisation und anschließende Funktionalisierung. Die Polymerisation verlief nach einer Koordination-Insertion Ringöffnungspolymerisation (ROP) unter Verwendung von ϵ -Caprolacton als Monomer, 5-Hexyn-1-ol als Initiator und Zinn(II) 2-ethylhexanoat als Katalysator. Bei dieser Reaktion wurde die für die zweite Synthesestufe notwendige Alkin-Endgruppe in das PCL eingeführt. Die nachfolgende Funktionalisierung erfolgte mittels einer Azid/Alkin-Click-Reaktion mit Azid-funktionalisiertem Thymin (Abbildung 44A). Der Erfolg beider Reaktionen wurde mittels GPC, NMR und MALDI TOF MS untersucht und nachgewiesen. Außerdem wurde die Effektivität der Click-Reaktionen in Abhängigkeit von der Molmasse der Polymere durch eine Kopplung von HPLC und GPC untersucht. Es wurde festgestellt, dass bei den PCL-Proben, deren Molmassen oberhalb von 15000 g/mol lagen, keine vollständige Funktionalisierung stattgefunden hatte und die Fraktionen der nicht funktionalisierten Ketten bei Erhöhung der Molmasse wuchsen.

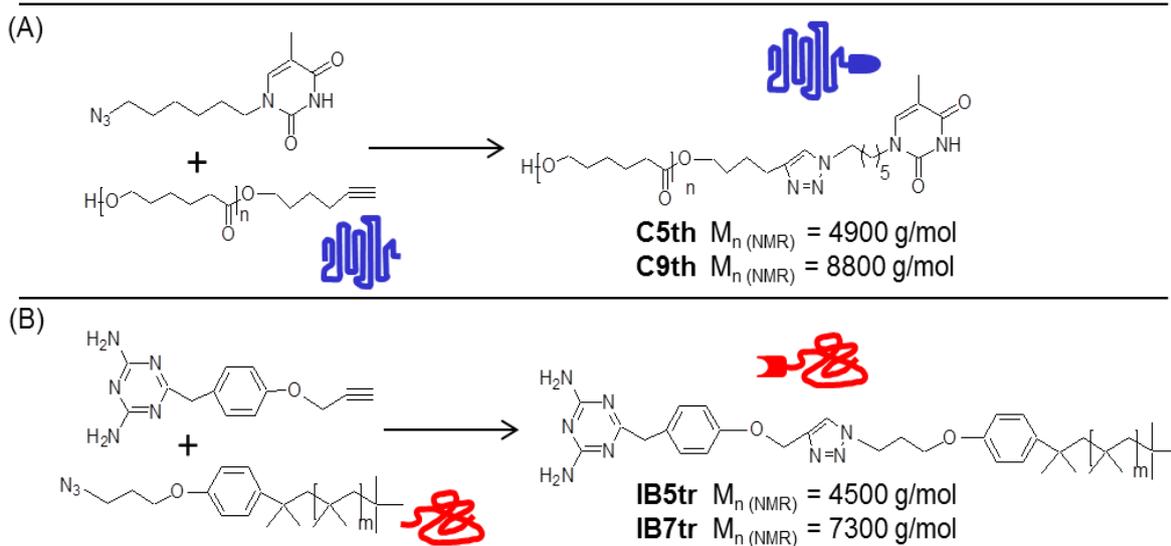


Abbildung 44. Synthese der funktionalisierten Homopolymeren (A) PCL, (B) PIB.

Da es nicht möglich war, Thymin-funktionalisierte von nicht funktionalisierten Polymerketten präparativ zu trennen, wurden für die Probenvorbereitung und die anschließenden Kristallisationsuntersuchungen der supramolekularen Pseudo-Blockcopolymeren zwei vollständig funktionalisierte PCLs mit Molmassen von 4900 g/mol und 8800 g/mol ausgewählt. Der amorphe PIB-Block wurde mittels einer lebenden karbokationischen Polymerisation von Isobutylen, unter Verwendung von 2-Chloro-2,4,4-trimethylpentan/ TiCl_4 als Initiationssystem, in zwei Molmassen (4500 g/mol und 7300 g/mol) synthetisiert. In mehreren nachfolgenden Schritten wurden Azid-Endgruppen eingeführt. Die Funktionalisierung von PIB erfolgte durch eine Azid/Alkin-Click Reaktion mit Alkin-funktionalisiertem 2,4-Diaminotriazin (Abbildung 44B). Die hohe Reinheit des 2,4-Diaminotriazin-funktionalisierten PIB wurde durch NMR-Messungen und MALDI TOF MS nachgewiesen.

Die erste Gruppe der supramolekularen Pseudo-Blockcopolymeren bestand aus einem mono-Thymin-funktionalisierten PCL und einem niedermolekularen Verbindungsstück, bestehend aus zwei 2,4-Diaminotriazin-Gruppen. Diese Verbindungen wurden in einem Molverhältnis von zwei zu eins gemischt, so dass jeweils zwei PCL-Ketten mit einem Verbindungsstück verknüpft wurden (Abbildung 45A). Ferner wurde eine Kontrollprobe vorbereitet, die aus nicht funktionalisiertem PCL und dem gleichen niedermolekularen Verbindungsstück bestand, und somit keine supramolekulare Bindung besaß (d.h. PCL und Verbindungsstück waren nicht miteinander verknüpft).

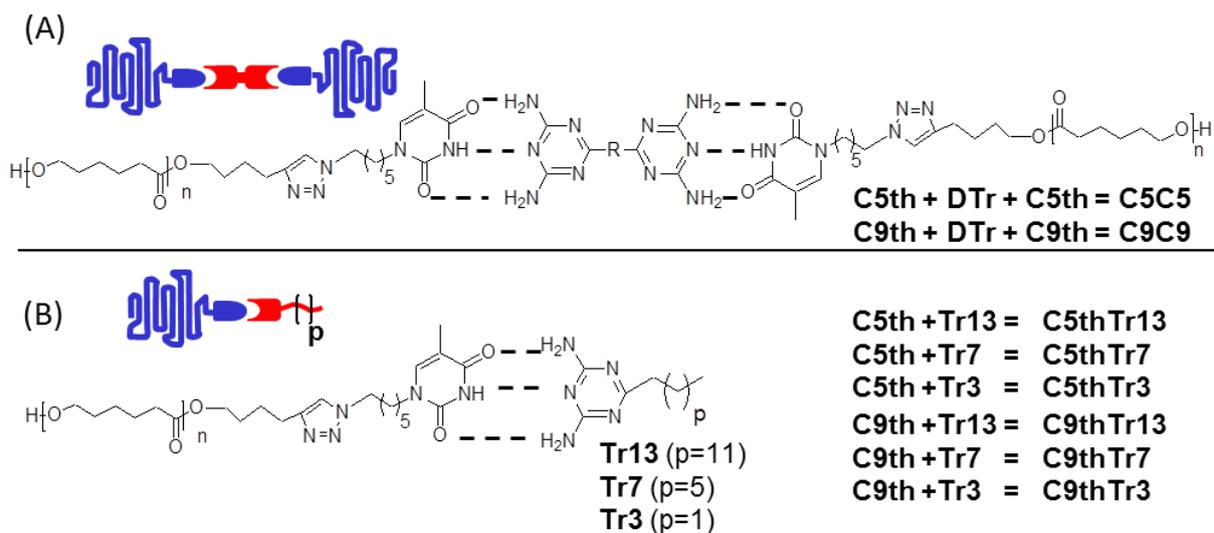


Abbildung 45. Strukturformel, Probenbezeichnung und schematische Darstellung der supramolekularen Gemische aus Thymin-funktionalisiertem PCL und (A) dem Verbindungsstück bestehend aus zwei 2,4-Diaminotriazin-Gruppen, (B) der 2,4-Diaminotriazin-funktionalisierten kurzen linearen Alkylkette.

Die zweite Gruppe der untersuchten supramolekularen Systeme bestand aus mono-Thymin-substituiertem PCL, das mit jeweils einer 2,4-Diaminotriazin-funktionalisierten kurzen (zwischen zwei und zwölf CH_2 -Gruppen) linearen Alkylkette verbunden war (Abbildung 45B). In beiden Gruppen wirkten niedermolekulare Verbindungen als Kristallisationsbarrieren für PCL. Im Kontrast zur ersten Gruppe war die Kristallisationsbarriere in der zweiten Gruppe deutlich flexibler. Auch hier wurden Kontrollproben ohne supramolekulare Bindungen vorbereitet. Durch den direkten Vergleich des Kristallisationsverhaltens der supramolekularen Gemische und der Kontrollproben konnte überprüft werden, ob die Änderungen im Kristallisationsverhalten tatsächlich auf die Anwesenheit der supramolekularen Wechselwirkungen zurückzuführen sind. Zuerst wurden strukturelle Untersuchungen der Proben beider Gruppen in der Schmelze und im kristallinen Zustand mittels Rheologie und SAXS durchgeführt. Da in der Literatur oft über die Selbstaggregation der polaren Gruppen, der sogenannten Clusterbildung berichtet wurde, war es notwendig, alle supramolekularen Proben auf den genannten Effekt zu überprüfen. Dies war von entscheidender Bedeutung, da die Cluster entweder als zusätzliche Kristallisationskeime wirken oder die Kristallisation komplett verhindern können. Bei allen supramolekularen Gemischen beider Gruppen zeigten die durchgeführten SAXS und Rheologie Untersuchungen die Abwesenheit von Clustern. Außerdem wurde in der ersten Gruppe (Proben **C5C5** und **C9C9**, Abbildung 45A) mittels Rheologie nachgewiesen, dass tatsächlich zwei PCL Ketten mit Hilfe eines Verbindungsstückes miteinander verknüpft waren. Beide Gruppen der supramolekularen Gemische zeigten eine starke Abnahme der Kristallisationstemperatur (T_c) im Vergleich zu den reinen Thymin-funktionalisierten PCLs. Dieser Effekt war bei den supramolekularen Gemischen mit niedrigerer Molmasse deutlich stärker. So kristallisierte reines Thymin-funktionalisiertes PCL (M_n PCL = 4900 g/mol) bei 34°C. Nachdem aber zwei dieser PCL-Ketten mit

Hilfe eines Verbindungsstückes miteinander verbunden wurden (erste Gruppe) kristallisierte das PCL erst bei 3°C. Wenn dasselbe Thymin-funktionalisierte PCL mit einer 2,4-Diaminotriazin-funktionalisierten kurzen Alkylkette (zweite Gruppe) verbunden wurde, kristallisierte das PCL in Abhängigkeit von der Länge der Alkylkette dagegen bei 8-14°C. Die Untersuchungen der Kontrollproben in beiden Gruppen zeigten nur eine geringe Änderung (2-5°C) der Kristallisationstemperatur im Vergleich zu dem reinen Thymin-funktionalisierten PCL und bewiesen damit, dass der einschränkende Effekt der Kristallisationsbarriere nur dann vorhanden war, wenn die Barriere direkt mit dem PCL verbunden war. Die isothermen DSC-Messungen der Proben aus der zweiten Gruppe (Thymin-funktionalisiertes PCL verbunden mit einer 2,4-Diaminotriazin-funktionalisierten Alkylkette, Abbildung 45B) zeigten, dass die Länge der Alkylkette die Kristallisationsgeschwindigkeit beeinflusste. So kristallisierte die Probe mit der kürzesten Alkylkette (zwei CH₂-Gruppen) bei 35°C im Vergleich zu der Probe mit der längsten Alkylkette (zwölf CH₂-Gruppen) vier Mal langsamer.

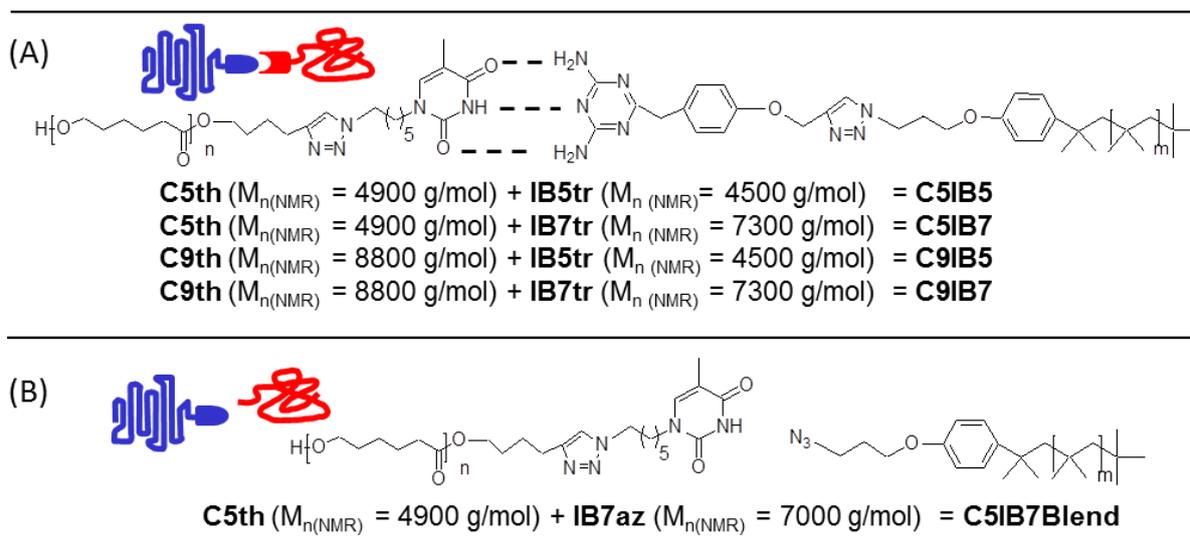


Abbildung 46. (A) Supramolekulare Pseudo-Blockcopolymere bestehen aus Thymin-funktionalisiertem PCL und 2,4-Diaminotriazin-funktionalisiertem PIB. (B) Kontrollsystem ohne komplementäre Wasserstoffbrückenbindungen.

Die dritte Gruppe der supramolekularen Pseudo-Blockcopolymere bestand aus Thymin-funktionalisiertem PCL, gemischt mit 2,4-Diaminotriazin-funktionalisiertem PIB in einem äquimolaren Verhältnis. Durch Kombination von PCL und PIB mit jeweils zwei verschiedenen Molmassen entstanden vier supramolekulare Pseudo-Blockcopolymere (Abbildung 46A): **C5IB5**, **C5IB7**, **C9IB5** und **C9IB7** (C bezeichnet PCL, IB bezeichnet PIB, aus denen die SPBCP zusammengestellt waren und die Ziffer bezeichnet $M_n/1000$). Darüber hinaus wurde eine Kontrollprobe **C5IB7Blend** (Abbildung 46B) hergestellt, in der ein Thymin-funktionalisiertes PCL ($M_n \text{ PCL} = 4900 \text{ g/mol}$) mit einem nicht funktionalisierten PIB ($M_n \text{ PIB} = 7000 \text{ g/mol}$) gemischt

wurde, so dass keine supramolekulare Bindung zwischen den Blöcken entstehen konnte und die Probe in einer *makrophasenseparierten* Form vorlag (mikroskopische Untersuchungen).

In Analogie zu den anderen supramolekularen Proben wurden zuerst strukturelle Untersuchungen mittels temperaturabhängiger SAXS und Rheologie durchgeführt. Bei **C5IB5** und **C9IB5** wurde eine ungeordnete (gemischte) Struktur festgestellt. Bei der Probe **C5IB7** deuteten Rheologie und SAXS Messungen auf eine geordnete mikrophasenseparierte Struktur hin. Bei der Probe **C9IB7** war es nicht möglich, eindeutig festzustellen, ob eine geordnete oder eine ungeordnete Struktur vorlag, jedoch konnte eine makrophasenseparierte Struktur ausgeschlossen werden. Bei allen vier Proben wurde in den SAXS-Kurven ein Leibler-Peak beobachtet. Das bedeutet, dass die supramolekulare Bindung zwischen PCL und PIB in einer (teilweise) assoziierten Form vorlag, und somit beide Blöcke tatsächlich miteinander verbunden waren. Die Anwesenheit des Leibler-Peaks auch nach der Kristallisation der Proben (mit ungeordneter Struktur) zeigte außerdem, dass der Kristallisationsprozess nicht zur Separation der Blöcke über eine längere Zeitskala führte. Die nicht isothermen DSC Messungen zeigten, dass bei allen supramolekularen Pseudo-Blockcopolymeren die Kristallisationstemperatur im Vergleich zu dem reinen Thymin-funktionalisierten PCL niedriger war. Analog zu den Proben der ersten und zweiten Gruppe war dieser Effekt bei den SPBCP **C5IB5** und **C5IB7**, die Thymin funktionalisiertes PCL mit niedrigerer Molmasse (4900 g/mol) beinhalteten, deutlich stärker ausgeprägt. So kristallisierte **C5IB5** bei 25°C und **C5IB7** zeigte eine fraktionierte Kristallisation mit zwei Peaks bei 17°C und -43°C (reines Thymin-funktionalisiertes PCL mit 4900 g/mol kristallisierte bei 34°C). Die Kontrollprobe **C5IB7Blend** mit gleicher Molmasse wie **C5IB7**, aber ohne supramolekulare Bindung, zeigte ein Kristallisationsverhalten ähnlich dem des reinen Thymin-Funktionalisierten PCL (Kristallisationspeak bei 31°C) und bewies damit, dass PIB nur als mit PCL *verbundener* Barriere einen stark einschränkenden Effekt ausübte. Isotherme Kristallisationsuntersuchungen der Homopolymere und der ungeordneten Pseudo-Blockcopolymeren mittels DSC zeigten, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit um den Faktor 3 langsamer verlief, wenn ein PIB-Block als Kristallisationsbarriere (in SPBCP) eingefügt wurde.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Chemikalien und Lösungsmittel

Die für die synthetischen Arbeiten verwendeten Lösungsmittel wurden nach in der Literatur²⁴⁷ bekannten Methoden gereinigt und getrocknet. Lösungsmittel mit chromatographischer Reinheit wurden über VWR bezogen. Alle Reaktionsprodukte wurden an einer Hochvakuumpumpe von ILMVAC (Enddruck < 0,002 mbar) getrocknet.

ϵ -Caprolacton wurde von VWR bezogen, 24h über CaH_2 gerührt und vor der Polymerisation frisch destilliert, Zinn (II) 2-ethylhexanoat (*Sigma-Aldrich*) wurde zwei Mal nacheinander destilliert (140°C, 0.01 mbar). Reines Zinn (II) 2-ethylhexanoat wurde in einer Glovebox aufbewahrt.

Folgende Chemikalien wurden von *Sigma-Aldrich* bezogen und ohne weitere Aufarbeitung verwendet: Thymin, Trimethylchlorsilan, Hexamethyldisilazan, Natriumazid, Bisphenol-A, 4-Fluorobenzaldehyd, 4,4-Difluorobenzophenon, 3-Cyanophenol, Dicyandiamid, *N,N*-Diisopropylethylamin (DIPEA), Calciumhydrid, 1,6-Dibromhexan, 4-Hydroxyphenylacetonitril, Propargylbromid, 2,6-Di-*tert*-Butylpyridin.

Folgende Chemikalien wurden von VWR bezogen und ohne weitere Aufarbeitung verwendet: Butyronitril, Tetradecanenitril, Heptylcyanid, 5-Hexyn-1-ol, 1-Brom-3-Phenoxypropan, 2,2'-Bipyridin.

Tris(1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methyl]amin (TBTA) wurde in der Arbeitsgruppe synthetisiert^{248,249}.

Reaktionen unter Mikrowelleneinstrahlung wurden mit einer Discover LabMate von CEM unter Verwendung eines SPS-Kontrollsystems (Ein- und Ausschaltung der Mikrowellenstrahlung bei definierten Werten des Druckes und der Temperatur) durchgeführt. Dafür wurden 10 ml Gefäße mit einem *IntelliVent™ snap-on cap*-System verwendet.

2. Analytische Untersuchungen

NMR Messungen wurden an Varian Gemini 2000 FT-NMR Spektrometer (400 MHz oder 500 MHz) durchgeführt. Chloroform (Isotec Inc. 99.8 atom % D) und Dimethylsulfoxid- d_6 (Isotec Inc. 99.9 atom % D) wurden als Lösungsmittel verwendet. Die Auswertung der FIDs (*engl.* free induction decay) wurde mittels der Software Mestrec 4.7.0.0. durchgeführt. Chemische Verschiebungen (δ) sind *in parts per million* (ppm) relativ zu den (restlichen nicht deuterierten) Protonen des Lösungsmittels (CDCl_3 : 7.26 ppm (^1H), 77.0 ppm (^{13}C); $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$: 2.54 ppm (^1H), 39.5 ppm (^{13}C)) angegeben. Die Kopplungskonstanten (*J*) sind in Hertz (Hz), unter Verwendung von in der Literatur üblichen Abkürzungen (s=Singulett, d=Dublett, t=Triplett, m=Multiplett) angegeben.

GPC Messungen wurden an Viscotek GPCmax VE 2001 mit einer Vorsäule CLM3008 und einer analytischen Säule GMH_{HR} durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde THF mit einer Flussrate von 1 mL/min bei einer Temperatur von 22°C (Temperatur innerhalb Säulen) verwendet. Zur Detektion wurde ein VE 3580 RI-Brechungsindex-Detektor (bei 35 °C) eingesetzt. Die Proben wurden in einer Konzentration von ca. 2 mg/mL und dem Volumen von 100 µL auf die Säule injiziert. Für die Kalibrierung der PCL-Messungen wurden Polystyrol-Standards (1050-115000 g/mol) und der PIB-Messungen PIB-Standards (340-87600 g/mol) verwendet. Die durch GPC erhaltenen Messwerte für PCL (mit PS-Kalibrierung) wurden um den Faktor 0.56 korrigiert²⁰⁰ (Tabellen 3 und 4, Spalten „M_n GPC kor^r“).

MALDI TOF MS Messungen wurden an einem Autoflex Smartbeam III von Bruker Daltonics durchgeführt. Die Spektren wurden im positiven Reflektor-Modus oder einem positiven Linear-Modus aufgenommen. Die Messungen wurden mit einem gepulsten N₂-Laser (337 nm) und einer Beschleunigungsspannung von 20 kV durchgeführt. Zur Kalibrierung wurde ein PEG-Standard (2000 g/mol von Polymer Source Inc.) mit *trans*-2-[3-(4-*tert*-Butyl-phenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril (DCTB) oder 1,8,9-Anthracetriol als Matrix und Lithiumtrifluoracetat (LiTFA) als Salz in einer Konzentration von 20 mg/mL (in THF mit HPLC-Grad) und einem Volumenverhältnis von 10:100:1 gemischt und vermessen. Die Polymer-Proben wurden in einer Konzentration von 20 mg/mL in THF mit Matrix (1,8,9-Anthracetriol für PCL oder *trans*-2-[3-(4-*tert*-Butyl-phenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril (DCTB) für PIB) und Natriumtrifluoracetat (NaTFA) als Salz in einem Volumenverhältnis von 10:100:1 (Probe : Matrix : Salz) gemischt. Ca. 1 µL dieses Gemisches wurde auf ein MALDI-Target aus Edelstahl aufgetragen und das Lösungsmittel wurde vor der Messung an der Luft verdampft. Für die Datenauswertung wurde die Software *flex Analysis 3.0* verwendet.

2D-HPLC/GPC. Die *HPLC* (erste Dimension) wurde an Elite-LaChrom-HPLC von Hitachi/VWR durchgeführt. Die LCCC Messungen (*engl.* liquid chromatography at the critical conditions) wurden unter Verwendung von DCM/THF = 92/8 als mobile Phase mit einer Flussgeschwindigkeit von 0.1 mL/min und Nucleosil 100-5 Säule (NUC-NH₂, Partikelgröße 5 µm, Porenweite 100 Å, 4.6 mm × 250 mm) als stationäre Phase durchgeführt. Die Temperatur wurde bei 35°C konstant gehalten (±0.2°C). Die Proben wurden in einer Konzentration von 1 mg/mL und einem Volumen von 30 µL injiziert. Für die Detektion bei verschiedenen Wellenlängen zwischen 190 nm und 900 nm wurde ein *diode-array*-Detektor (DAD) und die Software EZchrom Elite 3.3.2 verwendet. Nach der HPLC Trennung wurden die Fraktionen ohne Unterbrechung in die zweite Dimension (*GPC*) über ein Y-förmiges Verbindungsstück weitergeleitet. Zu diesem Zweck wurde ein 8-Kanal Switch System (EPC8W, VICI Valco instruments, Houston, TX), mit zwei 100 µL Loops verwendet. Die zweite Dimension bestand aus einer LC-Pumpe von Viscotek/Malvern Instruments und einem Verdampfungs-Lichtstreuendetektor (ELSD) 300S von SofTA Corporation. Stickstoff mit einem Druck von 5.0 bar wurde als Trägergas verwendet. Die Verdampfungstemperatur wurde auf 118°C eingestellt. Für die GPC Separation wurde eine HighSpeed PFG-Säule (Partikelgröße 5 µm, Porenweite 300 Å, Säulengröße 50 × 20 mm) von

Polymer Standard Services /Mainz verwendet. Als Lösungsmittel wurde THF (HPLC-Grad) mit einer Flussgeschwindigkeit von 5 mL/min verwendet. Die Datenauswertung erfolgte mit der WinGPC Software von Polymer Standard Services /Mainz.

FTIR wurde auf einem Bruker Vertex70MIR Spektrometer unter Verwendung einer Golden Gate – Einheit (Diamant Kristall) mit 32 Scans und einer Auflösung von 2 cm^{-1} aufgezeichnet.

3. Thermische Untersuchungen

Rheologie wurde an einem MCR 501 Rheometer von Anton Paar unter Verwendung zweier paralleler Platten mit je 8 mm Durchmesser durchgeführt. Der Plattenabstand betrug ca. 0.2 mm. Die Temperatur (60°C - 120°C) wurde mittels einer thermoelektrischen Peltier-Kammer kontrolliert. Vor jeder Messung betrug die Temperierungszeit 10 Minuten. Die Probemenge betrug ca. 8-15 mg. Die Probenkammer wurde während der ganzen Messung mit trockener Luft durchgespült.

DSC Untersuchungen wurden an einem DSC 204 F1 *Phoenix* von NETZSCH durchgeführt. Die Kalibrierung des Gerätes (Temperatur- und Sensitivitätskalibrierung) erfolgte durch Vermessen der onset-Schmelztemperaturen und der Schmelzenthalpien von Indium, Zinn, Bismut und Zink. Stickstoff mit 20 mL/min Fluss wurde als Schutzgas verwendet. Flüssiger Stickstoff diente der Kühlung der Proben. Probenmaterial von 4-8 mg wurde in einen Tiegel aus Aluminium platziert, mit einem Deckel mit kleinem Loch zugedeckt und mittels einer Presse verschlossen. Die Datenauswertung erfolgte mittels der Proteus Software Version 5.2.1. *Nicht isotherme* Messungen wurden mit folgendem Temperaturprogramm durchgeführt: Die Proben wurden mit einer Heizrate von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis auf 75°C geheizt (1. Heizen), dann 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, danach bis auf -120°C mit einer Kühlgeschwindigkeit von $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ abgekühlt (1. Kühlen), des Weiteren bei -120°C 10 min gehalten und schließlich mit $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis auf 75°C aufgeheizt (2. Heizen). Die Schmelztemperaturen (T_m) wurden vom Peak-Maximum des zweitens Heizens und die Kristallisationstemperaturen (T_c) vom Peak-Maximum des ersten Kühlens abgelesen. Die Glasübergangstemperatur (T_g) wurde aus dem zweiten Heizen ermittelt. *Isotherme* Messungen wurden mit folgendem Temperaturprogramm durchgeführt: Heizen bis auf 75°C (1. Heizen), dann 10 Minuten bei 75°C halten, danach mit ca. $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis auf die ausgewählten Temperaturen abkühlen und je nach Probe schließlich diese Temperatur zwischen 20 und 120 Minuten halten, bis das DSC-Signal wieder die Höhe der Grundlinie erreicht hat. Die Datenauswertung erfolgte aus dem isothermen Schritt. Die isothermen DSC-Messungen der Proben **C5IB5** und **C9IB5** erfolgten an einem Perkin Elmer DSC7 nach einem identischen Temperaturprogramm.

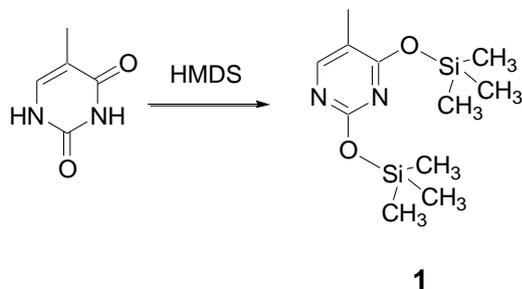
SAXS Messungen (MLU Halle) wurden unter Verwendung von einer Rigaku Drehanode durchgeführt. Eine konfokale Optik von Firma Osmic lieferte die monochromatische $\text{CuK}\alpha$ Strahlung, die durch ein System aus drei Lochblenden kollimiert wurde. Die Probenkammer und das Flugrohr wurden vollständig evakuiert. Die gestreute Strahlung wurde mittels eines Hi-Star Flächendetektors

von Bruker detektiert. Die Streumessungen wurden durch Messungen von Silberbehenat kalibriert. Als Probenhalter diente eine runde 2 mm dicke Aluminiumplatte mit einem Loch in der Mitte, in welches die Probe platziert wurde. Für die temperaturabhängigen Messungen wurde der Probenhalter an einen Heiztisch der Firma Linkam angebracht. Während der Messungen wurden die Proben zuerst bis auf 70°C oder 100°C geheizt und anschließend auf die niedrigeren Temperaturen (70°C, 50°C, 30°C und 10°C) abgekühlt. Vor jeder Messung betrug die Temperierungszeit 15 Minuten. Die typische Messzeit variierte in Abhängigkeit von der Strahlintensität zwischen 30 min und 1h.

Die Proben **C9IB7** und **C5IB7** wurden zusätzlich bei *Ellettra-Sincrotrone Trieste* (Triest, Italien) gemessen. Die Photonen-Generierung erfolgte mittels *Wiggler (NdFeB Hybrid)* mit folgenden technischen Spezifikationen: Periode 140 mm, Bmax 1.607 T, Strahlungsleistung 8.6 kW. Weitere technische Spezifikationen bezüglich der verwendeten Optik sind bei <http://www.elettra.trieste.it/lightsources/elettra/elettra-beamlines/saxs/specifications.html> aufgelistet. Die Proben wurden in einer Aluminium-Folie bei Temperaturen zwischen 140°C und 40°C gemessen (die Temperaturgenauigkeit betrug $\pm 0.5^\circ\text{C}$). Bei der Datenauswertung wurde der Aluminium-Hintergrund subtrahiert.

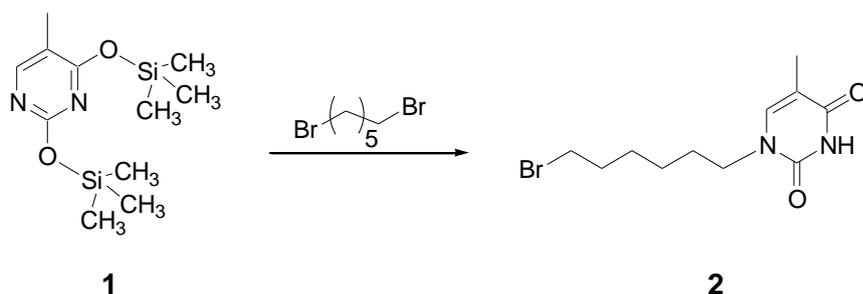
4 Synthese

4.1 Synthese von 5-Methyl-2,4-bis-(trimethyl-silanyloxy)-pyrimidin (**1**)^{169,170}



Thymin (1g, 7.9 mmol) wurde mit einer katalytischen Menge an Trimethylchlorsilan (TMCS) (0.5 mL, 3.87 mmol) und einem Überschuss an Hexamethyldisilazan (HMDS) (25 mL, 0.119 mol) 20h bei 140°C unter einer Stickstoff Atmosphäre unter Rückfluss erhitzt und gerührt. Anschließend wurde die überschüssige Menge an TMCS und HMDS mittels einer Destillation unter vermindertem Druck (80-90°C, 20 mbar) entfernt. Das Produkt dieser Reaktion **1** war eine braune, viskose Flüssigkeit. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit gegen Hydrolyse wurde die Verbindung **1** ohne weitere Reinigung und Analysen für die nachfolgende Synthese von 1-(6-Bromohexyl)thymin verwendet.

4.2 Synthese von 1-(6-Bromohexyl)thymin (2)^{169,170}

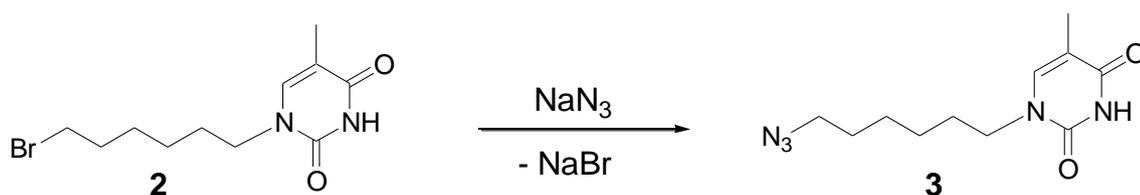


Die Verbindung **1** (2.1 g, 7.7 mmol) wurde in einem Überschuss an frisch destilliertem 1,6-Dibromhexan (30 mL, 0.2 mol) gelöst. Trockenes DMF (1 mL) wurde mit einer Spritze zugegeben und die Reaktionslösung anschließend mit Stickstoff durchgespült. Das Reaktionsgemisch wurde zuerst 24h bei 80°C erhitzt und anschließend 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Darauf folgend wurde das Reaktionsgemisch mit kaltem destilliertem Wasser (0°C, 500 mL) 20 min gerührt und 3 Mal mit je 200 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Das Rohprodukt wurde mittels der Silica Gel Chromatographie unter Verwendung des Lösungsmittelgemisches Petrolether : Ethylacetat im Volumenverhältnis von 1:1 gereinigt ($R_f = 0.3$). Das so erhaltene Produkt **2** wurde in einer Ausbeute von 61% (1.35 g) als weißes Pulver gewonnen.

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃) δ (ppm) = 8.25 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 3.69 (t, 2H, $J=7.3$ Hz), 3.40 (t, 2H, $J=6.7$ Hz), 1.91 (s, 3H), 1.85 (m, 2H), 1.68 (m, 2H), 1.48 (m, 2H), 1.35 (m, 2H).

¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃): 164.0, 150.6, 140.2, 110.6, 48.3, 33.5, 32.4, 28.9, 27.6, 25.6, und 12.3.

4.3 Synthese von 1-(6-Azidohexyl)thymin (3)^{169,170}



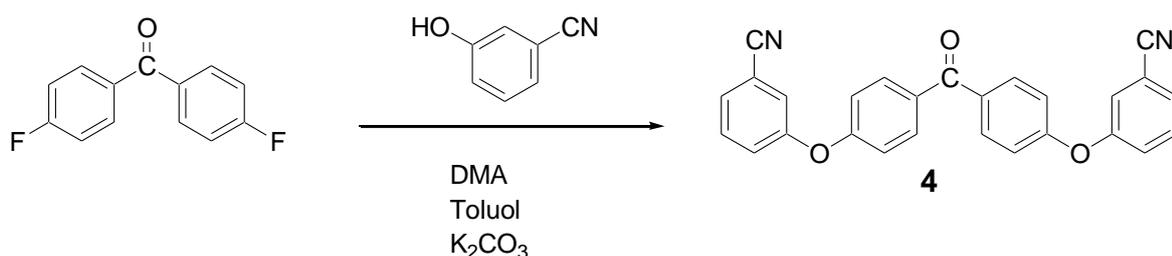
Verbindung **2** (1.30 g, 45 mmol), NaN₃ (360 mg, 55 mmol) und 150 mL Acetonitril wurden in einen 250 mL-Kolben gegeben und bei 90°C für 32h unter Rückfluss erhitzt. Während der Reaktion wurde das Ausfallen eines weißen Niederschlags (NaBr) beobachtet. Der Niederschlag wurde über eine Fritte (Porengröße 3, 16-40 μ m) abfiltriert, Acetonitril unter reduziertem Druck (40°C, 150 mbar) abdestilliert und das Rohprodukt als gelbe, ölige Flüssigkeit erhalten. Das Rohprodukt wurde in 200 ml Wasser bei 100°C gelöst und über eine vorgeheizte Fritte schnell abfiltriert. Das Produkt **3** kristallisierte aus der wässrigen Phase bei Raumtemperatur über Nacht aus. Es wurde abfiltriert, im

Vakuum (0.002 mbar, 40°C) 10 h getrocknet und schließlich in einer Ausbeute von 89% (1.00 g) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ (ppm) = 8.06 (s, 1H), 6.94 (s, 1H), 3.67 (t, 2H, $J=7.4$ Hz), 3.26 (t, 2H, $J=6.7$ Hz), 1.91 (s, 3H), 1.68 (m, 2H), 1.59 (m, 2H), 1.45-1.30 (m, 4H).

IR: Azid bei 2100 cm^{-1} .

4.4 Synthese von 4,4-Bis-(3-cyano-phenoxy)-benzophenon (**4**)¹⁷²



4,4-Difluorobenzophenon (0.45 g, 0.002 mol), 3-Cyanophenol (0.48 g, 0.002 mol), trockenes K_2CO_3 (0.83g, 0.002 mol), trockenes Toluol (20 mL) und trockenes DMA (20 mL) wurden in einen Rundkolben gegeben, mit Stickstoff durchgespült und mit einer Dean-Stark Apparatur (Wasserabscheider/Rückflusskühler) versehen. Das Reaktionsgemisch wurde unter konstantem Rühren 6h geheizt (Ölbadtemperatur 160°C), währenddessen das entstehende Wasser mit Hilfe einer Dean-Stark Apparatur aus der Reaktion entfernt wurde. Anschließend wurde das Ölbad auf 180°C erhitzt und das Toluol abdestilliert. Der Wasserabscheider wurde entfernt, der Reaktionskolben mit einem Rückflusskühler ausgerüstet und die Reaktion für weitere 72h bei 170°C fortgesetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 100°C abgekühlt und über einer vorgeheizten Fritte filtriert. Das DMF wurde durch Destillation unter vermindertem Druck (50°C , 10 mbar) entfernt, der braune Rückstand in 20 mL Chloroform gelöst und drei Mal mit je 40 mL Wasser extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit Na_2SO_4 getrocknet und über eine Fritte mit der Porengröße 4 ($10\text{-}16\ \mu\text{m}$) filtriert. Der größte Teil des Lösungsmittels wurde durch Destillation entfernt und das Rohprodukt mittels der Silica Gel Chromatographie unter Verwendung von Chloroform als Laufmittel gereinigt ($R_f = 0.12$). Die Ausbeute des gewonnen Produktes **4** betrug 55% (0.46 g).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3) ppm: 7.84 (d, 4H, $J=8.6$ Hz), 7.46 (m, 4H), 7.33 (m, 4H) 7.07 (d, 4H, $J=8.6$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz; CDCl_3) ppm: 197.7, 159.7, 156.5, 133.4, 132.4, 131.0, 127.7, 124.0, 122.5, 118.3, 117.9, 114.0.

Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus Chloroform und Methanol im Verhältnis von 15 : 1 ($R_f = 0.21$). Die Ausbeute betrug 22% (0.57 g).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; DMSO-d_6) ppm: 6.54 (s, 4H), 2.28 (t, 2H, $J=7.7$ Hz), 1.63 (m, 2H), 0.88 (t, 3H, $J=7.1$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz; DMSO-d_6) ppm: 177.4, 166.9, 39.8, 20.2, 13.7.

4.7 Synthese von 2,4-Diamino-6-heptyl[1,3,5]triazin (Tr7)²¹⁹

Verbindung **Tr7** wurde analog zur Verbindung **Tr3** synthetisiert. Die eingesetzten Mengen waren: Heptylcyanid (2.44 g, 0.019 mol), trockenes KOH (0.39 g, 0.007 mol), Dicyandiamid (1.65 g, 0.020 mol) und trockenes Isopropanol (50 mL). Die Reaktionszeit betrug 48h. $R_f = 0.33$. Die Ausbeute war 40% (1.59 g).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; DMSO-d_6) ppm: 6.52 (s, 4H), 2.29 (t, 2H, $J=7.7$ Hz), 1.60 (m, 2H), 1.26 (m, 8H), 0.85 (t, 3H, $J=7.1$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz; DMSO-d_6) ppm: 177.6, 166.9, 37.9, 37.9, 31.1, 28.7, 28.4, 27.0, 22.0, 13.8.

4.8 Synthese von 2,4-Diamino-6-tridecyl [1,3,5]triazin (Tr13)²¹⁹

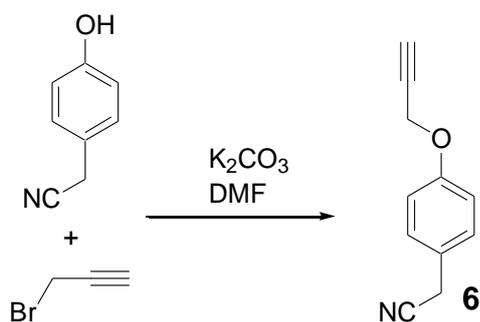
Verbindung **Tr13** wurde analog zu der Verbindung **Tr3** synthetisiert. Die eingesetzten Mengen waren: Tetradecanenitril (2.52 g, 0.012 mol), trockenes KOH (0.205 g, 0.004 mol), Dicyandiamid (1.21 g, 0.014) und trockenes Isopropanol (50 mL). Die Reaktionszeit betrug 30h. Die Reinigung erfolgte mittels Silica Gel Chromatographie unter Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus Chloroform und Methanol im Verhältnis 30 : 1 ($R_f = 0.13$). Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 55% (1.92 g) gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; DMSO-d_6) ppm: 6.51 (s, 4H), 2.29 (t, 2H, $J=7.7$ Hz), 1.59 (m, 2H), 1.23 (m, 20H), 0.85 (t, 3H, $J=7.1$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz; DMSO-d_6) ppm: 177.6, 166.9, 37.9, 31.2, 28.94, 28.89, 28.86, 28.79, 28.75, 28.6, 27.0, 22.0, 13.8.

ESI TOF MS: gemessen 294.258 g/mol, simuliert für $[\text{M}+\text{H}]^+$ $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_5$ 294.256 g/mol.

4.9 Synthese von 2-(4-Prop-2-in-1-yloxy)phenyl)acetonitril (**6**)¹⁶⁸

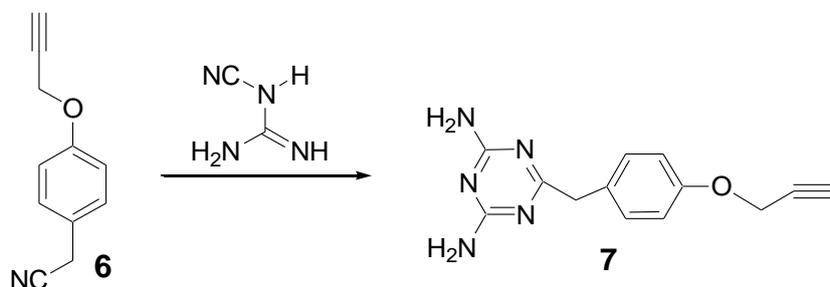


4-Hydroxyphenylacetonitril (2.35 g, 17.7 mmol), Propargylbromid (5.3 g, 35.5 mmol, 80%ige Lösung in Toluol) und trockenes Kaliumcarbonat (4.9 g, 35.5 mmol,) wurden in 60 mL DMF gelöst und anschließend 24h bei 70 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde danach in 500 mL destilliertes Wasser gegeben und 30 min gerührt. Der Niederschlag wurde über eine Fritte abfiltriert, in 50 mL Chloroform gelöst und dreimal mit je 100 mL Wasser extrahiert. Das Filtrat wurde zweimal mit je 200 mL Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit gesättigter Kochsalzlösung extrahiert und zweimal mit Wasser gewaschen. Das in Chloroform gelöste Produkt wurde über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Rohprodukt mittels der Silica Gel Chromatographie in Dichlormethan gereinigt und im Hochvakuum bei 40°C getrocknet. R_f(Produkt) = 0.65, R_f(4-Hydroxyphenylacetonitril) = 0.15. Die Ausbeute war 80% (2.42 g).

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃) ppm: 7.27 (d, J=8.6 Hz, 2H), 6.99 (d, J=8.6 Hz, 2H), 4.70 (d, J=2.3 Hz, 2H), 3.69 (s, 2H), 2.53(s, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz; CDCl₃) ppm: 157.2, 129.1, 122.8, 118.0, 115.5, 78.2, 75.7, 55.9, 22,8.

4.10 Synthese von 6-(4-(Prop-2-in-1-yloxy)benzyl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin (**7**)¹⁶⁸



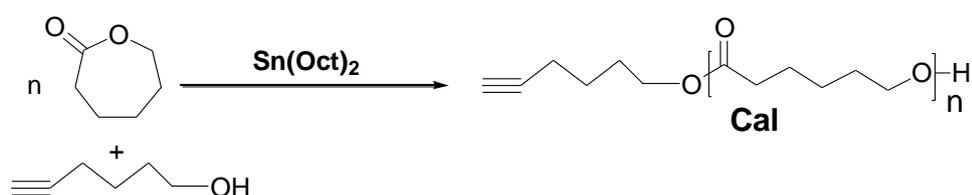
Die Verbindung **6** (1.5 g, 8.76 mmol), trockenes KOH (0.10 g, 1.73 mmol), Dicyandiamid (1.44 g, 17.12 mmol) und trockenes Isopropanol (60 mL) wurden in einem 100 mL Kolben unter Rückfluss und konstantem Rühren für 24h auf 90°C erhitzt. Die Reaktionslösung wurde anschließend über Nacht

bei 3°C im Kühlschrank gehalten. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert, in 100 mL Wasser 1 Stunde gerührt, nochmals abfiltriert und dann jeweils mit 10 mL von kaltem Methanol und Diethylether gewaschen. Das erhaltene reine Produkt wurde getrocknet und schließlich in einer Ausbeute von 47% (0.93 g) als leicht gelbliches Pulver gewonnen.

¹H-NMR (500 MHz; DMSO-d₆) ppm: 7.18 (d, 2H, J=8.7 Hz), 6.88 (d, 2H, J=8.7 Hz), 6.57 (b, 4H), 4.73 (d, 2H, J=2.4 Hz), 3.55 (s, 2H), 3.51 (t, 1H, J=2.4 Hz)

¹³C-NMR (125 MHz; DMSO-d₆) ppm: 177.0, 167.6, 156.1, 131.4, 130.3, 115.0, 79.6, 78.5, 55.8, 44.1.

4.11 Allgemeine Prozedur der ε-Caprolacton Polymerisation^{165,214} (= Synthese von Alkin-funktionalisiertem PCL)

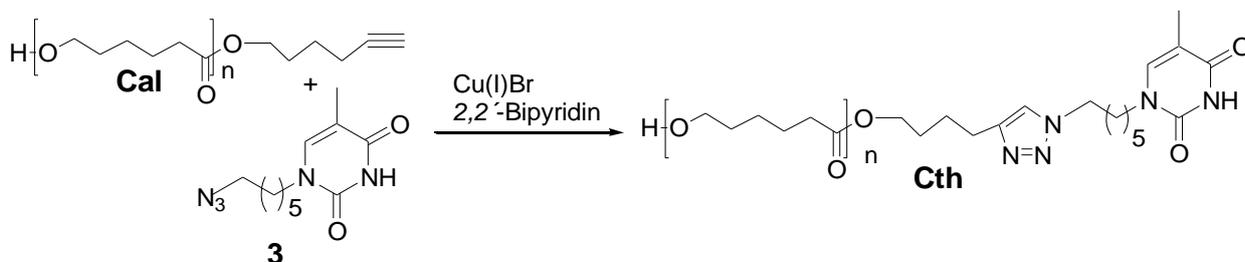


Der Katalysator Zinn (II) 2-ethylhexanoat wurde vor der Polymerisation zwei Mal unter vermindertem Druck destilliert (140°C, 0.01 mbar) und in einer Glovebox aufbewahrt. ϵ -Caprolacton wurde 24h über CaH_2 bei Raumtemperatur unter Argon-Atmosphäre gerührt und direkt vor der Polymerisation bei 110°C und 10 mbar zwei Mal nacheinander destilliert. Ein 20 mL Schlenk-Gefäß wurde für 1h bei 500°C und 0.002 mbar getrocknet anschließend abgekühlt, mit Argon gespült und in einer Glovebox platziert. Das anschließende Befüllen des Schlenk-Gefäßes mit Chemikalien erfolgte in der Glovebox unter Stickstoff-Atmosphäre. Trocken es Toluol (1 mL), THF (0.3 mL), die berechnete Menge an Zinn(II) 2-ethylhexanoat und 5-Hexyn-1-ol wurden in das Schlenk-Gefäß gegeben und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ϵ -Caprolacton (3 mL) dazugegeben, das Schlenk-Gefäß mit einem Glasstopfen und einem Teflon-Dichtungsring verschlossen und aus der Glovebox entnommen. Das Schlenk-Gefäß wurde zu einer Argon-Atmosphäre (Ballon) geöffnet, sofort in ein vorgeheiztes Ölbad (110°C) platziert und dann 3h bei 110°C gerührt. Innerhalb der Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung stark viskos, so dass ein Rühren nicht mehr möglich war. Nach 3h wurde das Schlenk-Gefäß mit Eiswasser schnell abgekühlt, noch 30 min bei 0°C gehalten und abschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Das enthaltene Produkt wurde in Dichlormethan gelöst, in 10°C kaltem Methanol (in 15-fachem Überschuss im Verhältnis zu Dichlormethan) zweimal ausgefällt, über einer Glasfritte (Porengröße 10-16 μm) filtriert und schließlich im Vakuum (0.002 mbar) 10h getrocknet. Erhaltene Ausbeuten waren 70%-85%.

Für die Synthese von **C5al** ($M_{n(\text{NMR})} = 4700$ g/mol) wurden folgende Mengen an Chemikalien eingesetzt: 5-Hexyn-1-ol (55 μL , 0.5 mmol), Zinn (II) 2-ethylhexanoat (2 μL , 0.006 mmol) und ϵ -Caprolacton (3 mL, 0.026 mol). Zusätzlich wurden 10 mL Dichlormethan und 150 mL Methanol für Lösen und Fällern des Produktes nach der Polymerisationsreaktion verwendet.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ (ppm) = 4.04 (t, 2·nH+2H (Endgruppe), J=6.7 Hz), 3.63 (t, 2H, J=6.5 Hz), 2.28 (t, 2·nH+2H (Endgruppe), J=7.5 Hz), 1.91 (t, 1H) 1.52-1.71 (m, 4·nH+4H (Endgruppe)), 1.30-1.45 (m, 2·nH).

4.12 Allgemeine Syntheseprozedur der Thymin-Funktionalisierung von PCL mittels Click-Reaktion²¹⁴

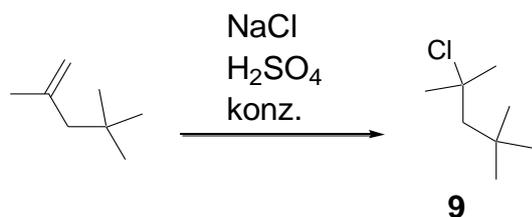


Alkin-funktionalisiertes PCL, 1-(6-Azidoethyl)thymin (**3**) und 2,2'-Bipyridin wurden in einem Einhalskolben in trockenem Toluol gelöst. DIPEA wurde hinzugegeben und die Reaktionslösung 30 Minuten mit Stickstoff durchgespült. Cu(I)Br wurde schnell hinzugegeben und der Reaktionskolben mit einem Gummiseptum (und einem Argon-Ballon) verschlossen. Die Reaktion wurde 24h bei 80°C unter konstantem Rühren durchgeführt. Nachfolgend wurde die Reaktionslösung abgekühlt, über eine kurze neutrale Al_2O_3 Säule filtriert, um Reste des CuBr zu entfernen. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, das Rohprodukt in Chloroform gelöst und zweimal in 15-fachem Überschuss an Methanol (im Verhältnis zu Chloroform) ausgefällt, danach filtriert und abschließend 10h im Vakuum (0.02 mbar) getrocknet, die Ausbeute betrug 60-80 %.

Für die Synthese von **C5th** ($M_{n(\text{NMR})} = 4900$ g/mol) wurden folgende Mengen an Chemikalien eingesetzt: Alkin-funktionalisiertes PCL **C5al** (0.20 g, 0.043 mmol), 1-(6-Azidoethyl)thymin **3** (0.036 g, 0.14 mmol), 2,2'-Bipyridin (0.148g, 0.95 mmol) und Cu(I)Br (0.005g, 0.033 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; DMSO-d_6) δ (ppm) = 11.14 (s, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.49 (s, 1H) 4.31 (t, 2H, J=5.3 Hz), 4.27 (t, 2H, J = 7.2 Hz), 3.98 (t, 2·nH , J=6.4 Hz), 3.58 (t, 2H, J = 7.2 Hz), 2.61 (t, 2H, J=6.6 Hz), 2.27 (t, 2·nH, J =7.2 Hz), 1.74 (s, 3H), 1.55 (m, 4·nH+8H (Endgruppe)), 1.29 (m, 2·nH + 4H (Endgruppe)).

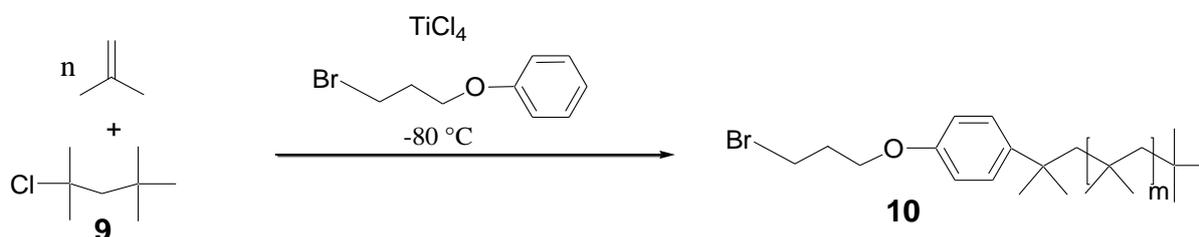
4.13 Synthese von 2-Chloro-2,4,4-trimethylpentan (**9**)^{250,251} (Initiator für die Isobutylen Polymerisation)



Konzentrierte Schwefelsäure (50 mL) wurde innerhalb von 5 Stunden portionsweise in NaCl (100 g) eingetropfelt, das daraus entstehende HCl-Gas wurde innerhalb dieser Zeit in eine Lösung aus 2,4,4-Trimethyl-1-penten (2.14 g, 0.019 mol) und 3 mL Dichlormethan eingeleitet. Die Temperatur des Reaktionskolbens wurde mit Hilfe von Eis/Wasser bei 0°C gehalten. Nach 5 Stunden wurde das Dichlormethan bei vermindertem Druck und 0°C schnell abdestilliert und das erhaltene Produkt 2-Chloro-2,4,4-trimethylpentan, (TMPCL, **9**) unter einer Stickstoffatmosphäre bei -20°C gelagert.

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃) ppm: 1.86 (s, 2H), 1.65 (s, 6H), 1.04 (s, 9H).

4.14 Allgemeine Syntheseprozedur der Isobutylen Polymerisation²¹²



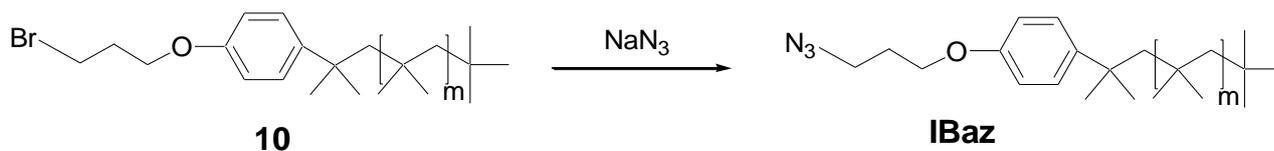
Die Polymerisation wurde in einem Dreihalskolben, ausgestattet mit einem KPG-Rührer, einem Gashahn und einem Gummiseptum durchgeführt. Die Polymerisationsapparatur wurde unter Vakuum ausgeheizt (500°C, 0.02 mbar), mehrmals mit Argon gespült, unter einer Argon-Atmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt und stand während der gesamten Reaktionszeit unter leichtem Argon-Überdruck (Ballon). Alle Chemikalien/Lösungsmittel wurden mit Hilfe einer Spritze über den Gummiseptum in die Polymerisationsapparatur zugeführt. Trockenes Hexan und Dichlormethan im Verhältnis 40:60 wurden 30 min mit Argon durchgespült und hinzugegeben. Anschließend wurden *N,N*-Dimethylacetamid (DMA) und 2,6-Di-*tert*-Butylpyridin hinzugefügt und die Reaktionslösung mit Methanol/flüssigem Stickstoff auf -80°C gekühlt. Danach wurden der, zu 1 mL trockenem Dichlormethan gegebene Initiator TMPCL, und TiCl₄ schnell in die Reaktionsapparatur eingebracht und die Rührgeschwindigkeit auf 250 rpm eingestellt. Parallel wurde Isobutylen in einem separaten Kolben bei -80°C kondensiert und ebenfalls schnell in die Polymerisationsapparatur eingespritzt. Nach 10 Minuten wurde die Polymerisation durch Hinzugabe des Quenchers 1-Brom-3-Phenoxypropan

gestoppt. Nach weiteren 3h bei -80°C wurde Methanol zugegeben und die Polymerisationsapparatur anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittelgemisch wurde entfernt und das Rohprodukt durch dreimaliges Lösen in Hexan und Fällen in einem Überschuss an Methanol gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeuten betragen 70%-80%.

Für die Synthese von **10** mit $M_{n(\text{NMR})} = 7000$ g/mol wurden folgende Mengen an Chemikalien eingesetzt: Isobutylene (4.0 g, 5.8 mL, 0.071 mol), TMPCL (0.0743 g, 0.085 mL, 0.0005 mol in 1 mL Dichlormethan), TiCl_4 (1.82 g, 1.1 mL, 0.0096 mol), 1-Brom-3-Phenoxypropan (0.43 g, 0.31 mL, 0.002 mol), DMA (0.0376 g, 0.04 mL, 0.43 mol), 2,6-Di-*tert*-Butylpyridin (0.071 g, 0.08 mL, 0.37 mol), Hexan (40 mL), Dichlormethan (60 mL) und Methanol (3mL). Die Ausbeute betrug 75% (3.0 g)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3) ppm: 7.25 (d, 1H Überlappung mit dem Lösungsmittelpeak), 6.82 (d, 2H, $J=8.9$ Hz), 4.08 (t, 2H, $J=5.8$ Hz), 3.60 (t, 2H, $J=6.5$ Hz), 2.31 (p, 2H, $J=6.2$ Hz), 1.80 (s, 2H), 1.42 (m, 2·nH), 1.11 (s, 6·nH), 0.99 (s, 15H).

4.15 Synthese von Azid-funktionalisiertem PIB²¹²

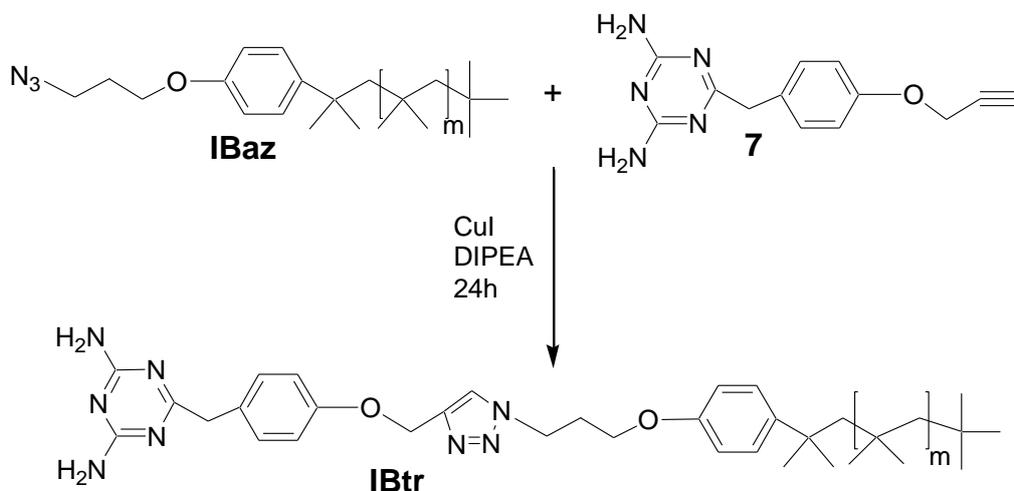


Bromid-funktionalisiertes PIB (2.0 g, 7000 g/mol, 0.286 mmol) wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus 10 mL n-Heptan und 10 mL DMF gelöst, anschließend ein Überschuss an Natriumazid (0.093g, 1.43 mmol) hinzugegeben. Die Reaktion wurde unter konstantem Rühren und einer Temperatur von 90°C 8h durchgeführt. Die erhaltene Reaktionslösung wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und dreimal mit je 30 mL Wasser extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das n-Heptan wurde abdestilliert, das erhaltene Rohprodukt in Hexan (10 mL) gelöst, danach in Methanol (100 mL) ausgefällt, 12h im Hochvakuum getrocknet und schließlich in 91%iger Ausbeute (1.82 g) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz; CDCl_3) ppm: 7.25 (d, 1H Überlappung mit dem Lösungsmittelpeak), 6.82 (d, 2H, $J=8.8$ Hz), 4.03 (t, 2H, $J=5.9$ Hz), 3.51 (t, 2H, $J=6.7$ Hz), 2.04 (p, 2H, $J=6.3$ Hz), 1.80 (s, 2H), 1.42 (m, 2·nH), 1.11 (s, 6·nH), 0.98 (s, 15H).

IR: Azid bei 2100 cm^{-1} .

4.16 Synthese von 2,4-Diaminotriazin-funktionalisiertem PIB mittels Click-Reaktion¹⁶⁸



IB7az (0.2 g, 0.029 mmol) wurde in einem Mikrowellenglas in Toluol (4 mL) gelöst, dazu wurde DIPEA (0.056 g, 0.429 mmol) gegeben (Gemisch 1). In einem separaten Kolben wurden 2,4-Diaminotriazin **7** (0.026 g, 0.114 mmol) und TBTA (0.003 g, 0.006 mmol) in Isopropanol (2 mL) und Wasser (0.5 mL) gelöst (Gemisch 2). Beide Gemische wurden danach separat mit Argon 30 min durchgespült. In einem Mikrowellenglas wurde Gemisch 2 mittels Pipette über Gemisch 1 aufgetragen, CuI (0.005 g, 0.029 mmol) wurde dazu gegeben und mit einem Gummiseptum verschlossen. Die Reaktion wurde unter Rühren bei 90°C und 50 W Mikrowellenstrahlung (SPS Methode) 24 h durchgeführt. Anschließend wurde Toluol (4 mL) dazugegeben, der Niederschlag über eine kurze neutrale Al₂O₃-Säule abfiltriert, das Rohprodukt eingeeengt und über eine Silica Gel Säule chromatographisch aufgereinigt R_f = 0.2 (CHCl₃ : MeOH = 30 : 1). Das Produkt wurde 24h im Hochvakuum bei 40°C getrocknet und schließlich in einer Ausbeute von 70 % (0.145 g) erhalten.

¹H-NMR (500 MHz; CDCl₃) ppm: 7.60 (s, 1H), 7.24 (d, 2H Überlappung mit dem Lösungsmittelsignal), 6.92 (d, 2H, J=8.6 Hz), 6.80 (d, 2H, J=8.8 Hz), 5.18 (s, 2H), 5.01 (b, 4H), 4.58 (t, 2H, J=6.9 Hz), 3.96 (t, 2H, J=5.7 Hz), 3.75 (s, 2H), 2.39 (p, 2H, J=6.5 Hz), 1.42 (m, 2·nH), 1.11 (m, 6·nH), 0.99 (m, 15 H).

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) Strobl, G. R. *The Physics of Polymers*; Springer, 2007.
- (2) Muthukumar, M. In *Progress in Understanding of Polymer Crystallization*; Reiter, G., Strobl, G., Eds.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007, p 1-18.
- (3) Wang, J.-L.; Dong, C.-M. *Polymer* **2006**, *47*, 3218-3228.
- (4) Wang, J.-L.; Wang, L.; Dong, C.-M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5449-5457.
- (5) Nunez, E.; Gedde, U. W. *Polymer* **2005**, *46*, 5992-6000.
- (6) Schäler, K.; Ostay, E.; Schröter, K.; Thurn-Albrecht, T.; Binder, W. H.; Saalwächter, K. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2743-2754.
- (7) Ni, Y.; Zheng, S. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2007**, *45*, 2201-2214.
- (8) Atanase, L. I.; Glaied, O.; Riess, G. *Polymer* **2011**, *52*, 3074-3081.
- (9) Kai, W.; Hua, L.; Dong, T.; Pan, P.; Zhu, B.; Inoue, Y. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 104-111.
- (10) Takizawa, K.; Tang, C.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1718-1726.
- (11) Alp, B.; Cesur, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130*, 1259-1275.
- (12) Wang, G.-s.; Wang, L.; Wei, Z.-y.; Sang, L.; Dong, X.-f.; Qi, M.; Chen, G.-y.; Chang, Y.; Zhang, W.-x. *Chinese J. Polym. Sci.* **2013**, 1-11.
- (13) Li, Y.; Han, C.; Bian, J.; Zhang, X.; Han, L.; Dong, L. *Polym. Composite.* **2013**, *34*, 131-140.
- (14) Nakagawa, S.; Tanaka, T.; Ishizone, T.; Nojima, S.; Kakiuchi, Y.; Yamaguchi, K.; Nakahama, S. *Macromolecules* **2013**, *46*, 2199-2205.
- (15) Papageorgiou, D. G.; Papageorgiou, G. Z.; Zhuravlev, E.; Bikiaris, D.; Schick, C.; Chrissafis, K. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *117*, 14875-14884.
- (16) Duran, H.; Steinhart, M.; Butt, H.-J.; Floudas, G. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1671-1675.
- (17) Ok, S.; Steinhart, M.; Serbescu, A.; Franz, C.; Vaca Chavez, F.; Saalwächter, K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4429-4434.
- (18) Liu, Y.-X.; Chen, E.-Q. *Coordin. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1011-1037.
- (19) Kressler, J.; Chung, W.; Kammer, H. W. *Langmuir* **1997**, *13*, 4407-4412.
- (20) Zhang, F.; Huang, H.; Hu, Z.; Chen, Y.; He, T. *Langmuir* **2003**, *19*, 10100-10108.
- (21) Ponting, M.; Lin, Y.; Keum, J. K.; Hiltner, A.; Baer, E. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8619-8627.
- (22) Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H. *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*; Birkhäuser: Basel, Boston, Berlin, 2009.
- (23) Zhuravlev, E.; Schmelzer, J. W. P.; Wunderlich, B.; Schick, C. *Polymer* **2011**, *52*, 1983-1997.
- (24) Vekilov, P. G. *Cryst. Grow. Des.* **2010**, *10*, 5007-5019.
- (25) www.krist.uni-freiburg.de/.../PhysChemKristalle/PhysChemMin3.pdf
- (26) Müller, A. J.; Balsamo, V.; Arnal, M. L.; Jakob, T.; Schmalz, H.; Abetz, V. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3048-3058.
- (27) Carvalho, J. L.; Dalnoki-Veress, K. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 237801.
- (28) Michell, R. M.; Blaszczyk-Lezak, I.; Mijangos, C.; Müller, A. J. *Polymer* **2013**, *54*, 4059-4077.
- (29) De Juana, R.; Cortazar, M. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1170-1176.
- (30) Liu, Z.; Marechal, P.; Jerome, R. *Polymer* **1997**, *38*, 5149-5153.
- (31) Lorenzo, A. T.; Arnal, M. L.; Albuerno, J.; Müller, A. J. *Polym. Test.* **2007**, *26*, 222-231.
- (32) Phillips, R.; Månson, J.-A. E. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1997**, *35*, 875-888.
- (33) Lauritzen, J. I.; Hoffman, J. D. *J. Res. Natl. Bur. Std.* **1960**, *64A*, 73-102.
- (34) Lauritzen, J. I.; Hoffman, J. D. *J. Appl. Phys.* **1973**, *44*, 4340-4352.
- (35) Hoffman, J. D.; Lauritzen, J. I. *J. Res. Natl. Bur. Std.* **1961**, *65A*, 297-336.
- (36) Hoffman, J., D.; Weeks, J. J. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 1723-1741.
- (37) Lotz, B. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *180*, 17-44.
- (38) Cheng, S. Z. D.; Lotz, B. *Polymer* **2005**, *46*, 8662-8681.
- (39) Hoffman, J. D.; Miller, R. L. *Polymer* **1997**, *38*, 3151-3212.
- (40) Hoffman, J. D.; Miller, R. L.; Marand, H.; Roitman, D. B. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2221-2229.

- (41) DiMarzio, E. A.; Guttman, C. M.; Hoffman, J. D. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1194-1198.
- (42) Strobl, G. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 398-442.
- (43) Armitstead, K.; Goldbeck-Wood, G.; Keller, A. *Adv. Polym. Sci.* **1992**, *100/1*, 219-312.
- (44) Muthukumar, M. *Adv. Chem. Phys.* **2004**, *128*, 1-63.
- (45) De Santis, F.; Pantani, R. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *112*, 1481-1488.
- (46) Lorenzo, A. T.; Müller, A. J. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2008**, *46*, 1478-1487.
- (47) Vyazovkin, S.; Stone, J.; Sbirrazzuoli, N. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2005**, *80*, 177-180.
- (48) Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 733-738.
- (49) He, Y.; Fan, Z.; Hu, Y.; Wu, T.; Wei, J.; Li, S. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 4431-4439.
- (50) Strobl, G. *Eur. Phys. J. E* **2000**, *3*, 165-183.
- (51) Strobl, G.; Cho, T. *Eur. Phys. J. E* **2007**, *23*, 55-65.
- (52) Heck, B.; Hugel, T.; Iijima, M.; Strobl, G. *Polymer* **2000**, *41*, 8839-8848.
- (53) Heck, B.; Sadiku, E. R.; Strobl, G. R. *Macromol. Symp.* **2001**, *165*, 99-113.
- (54) Hugel, T.; Strobl, G.; Thomann, R. *Acta Polym.* **1999**, *50*, 214-217.
- (55) Heck, B.; Hugel, T.; Iijima, M.; Sadiku, E.; Strobl, G. *New J. Phys.* **1999**, *1*, 17.1-17.29.
- (56) Albrecht, T.; Strobl, G. *Macromolecules* **1996**, *29*, 783-785.
- (57) Liu, C.; Muthukumar, M. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2536-2542.
- (58) Muthukumar, M. *Adv. Polym. Sci* **2005**, *191*, 241-274.
- (59) Imai, M.; Mori, K.; Mizukami, T.; Kaji, K.; Kanaya, T. *Polymer* **1992**, *33*, 4451-4456.
- (60) Imai, M.; Kaji, K.; Kanaya, T. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7103-7108.
- (61) Li, T.; Jiang, Z.; Yan, D.; Nies, E. *Polymer* **2013**, *51*, 5612-5622.
- (62) Eastmond, G. C. *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *149* 59-223.
- (63) Keller, A. *Philos. Mag.* **1957**, *2*, 1171-1175.
- (64) Keller, A. *Rep. Prog. Phys.* **1968**, *31*, 623.
- (65) Schick, C.; Wurm, A.; Mohamed, A. *Colloid Polym. Sci.* **2001**, *279*, 800-806.
- (66) Menczel, J. D.; Jaffe, M. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *89*, 357-362.
- (67) Hertlein, C.; Saalwachter, K.; Strobl, G. *Polymer* **2006**, *47*, 7216-7221.
- (68) Maus, A.; Saalwächter, K. *Macromol. Chem. Phys* **2007**, *208*, 2066-2075.
- (69) Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G. *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*; John Wiley & Sons Inc.: Hoboken, New Jersey, 2003.
- (70) Hamley, I. W. *The physics of block copolymers*; Oxford University Press, 2003.
- (71) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525-557.
- (72) Bates, F. S. *Science* **1991**, *251*, 898-905.
- (73) Hamley, I. W. *Adv. Polym. Sci* **1999**, *148*, 113-137.
- (74) Hamley, I. W.; Fairclough, J. P. A.; Bates, F. S.; Ryan, A. J. *Polymer* **1998**, *39*, 1429-1437.
- (75) Douzinas, K. C.; Cohen, R. E.; Halasa, A. F. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4457-4459.
- (76) Nandan, B.; Hsu, J.-Y.; Chen, H.-L. *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.* **2006**, *46*, 143-172.
- (77) Müller, A.; Balsamo, V.; Arnal, M. L. In *Block Copolymers II*; Springer Berlin / Heidelberg: 2005; Vol. 190, p 1-63.
- (78) Rangarajan, P.; Register, R. A.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4640-4645.
- (79) Rangarajan, P.; Register, R. A.; Adamson, D. H.; Fetters, L. J.; Bras, W.; Naylor, S.; Ryan, A. J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1422-1428.
- (80) Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602-1617.
- (81) Loo, Y.-L.; Register, R. A.; Ryan, A. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2365-2374.
- (82) Loo, Y.-L.; Register, R. A.; Ryan, A. J.; Dee, G. T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8968-8977.
- (83) Lorenzo, A. T.; Müller, A. J.; Lin, M.-C.; Chen, H.-L.; Jeng, U. S.; Priftis, D.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2009**, *42*, 8353-8364.
- (84) Quiram, D. J.; Register, R. A.; Marchand, G. R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4551-4558.
- (85) Nojima, S.; Kato, K.; Yamamoto, S.; Ashida, T. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2237-2242.
- (86) Nojima, S.; Kato, K.; Ono, M.; Ashida, T. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1922-1928.
- (87) Ryan, A. J.; Hamley, I. W.; Bras, W.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3860-3868.
- (88) Reiter, G.; Castelein, G.; Sommer, J.-U.; Röttele, A.; Thurn-Albrecht, T. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 226101.

- (89) Quiram, D. J.; Register, R. A.; Marchand, G. R.; Adamson, D. H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4891-4898.
- (90) Rohadi, A.; Endo, R.; Tanimoto, S.; Sasaki, S.; Nojima, S. *Polym. J.* **2000**, *32*, 602-609.
- (91) Rangarajan, P.; Register, R. A.; Fetters, L. J.; Bras, W.; Naylor, S.; Ryan, A. J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4932-4938.
- (92) Zhu, L.; Cheng, S. Z. D.; Calhoun, B. H.; Ge, Q.; Quirk, R. P.; Thomas, E. L.; Hsiao, B. S.; Yeh, F.; Lotz, B. *Polymer* **2001**, *42*, 5829-5839.
- (93) Ho, R.-M.; Chung, T.-M.; Tsai, J.-C.; Kuo, J.-C.; Hsiao, B. S.; Sics, I. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 107-111.
- (94) Zhang, F.; Chen, Y.; Huang, H.; Hu, Z.; He, T. *Langmuir* **2003**, *19*, 5563-5566.
- (95) Nojima, S.; Wang, D.; Ashida, T. *Polym. J.* **1991**, *23*, 1473-1482.
- (96) Nojima, S.; Kikuchi, N.; Rohadi, A.; Tanimoto, S.; Sasaki, S. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3727-3734.
- (97) Nojima, S.; Toei, M.; Hara, S.; Tanimoto, S.; Sasaki, S. *Polymer* **2002**, *43*, 4087-4090.
- (98) Nojima, S.; Yamamoto, S.; Ashida, T. *Polym. J.* **1995**, *27*, 673-682.
- (99) Nojima, S.; Hashizume, K.; Rohadi, A.; Sasaki, S. *Polymer* **1997**, *38*, 2711-2718.
- (100) Akaba, M.; Nojima, S. *Polym. J.* **2005**, *37*, 464-470.
- (101) Massa, M. V.; Dalnoki-Veress, K. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 255509.
- (102) Koutsky, J. A.; Walton, A. G.; Baer, E. *J. Appl. Phys.* **1967**, *38*, 1832-1839.
- (103) Langhe, D. S.; Keum, J. K.; Hiltner, A.; Baer, E. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2010**, *49*, 159-171.
- (104) Tol, R. T.; Mathot, V. B. F.; Groeninckx, G. *Polymer* **2005**, *46*, 369-382.
- (105) Tol, R. T.; Mathot, V. B. F.; Reynaers, H.; Goderis, B.; Groeninckx, G. *Polymer* **2005**, *46*, 2966-2977.
- (106) Röttele, A.; Thurn-Albrecht, T.; Sommer, J.-U.; Reiter, G. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1257-1260.
- (107) Vasilev, C.; Reiter, G.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N. *Polymer* **2006**, *47*, 330-340.
- (108) Xu, J.-T.; Fairclough, J. P. A.; Mai, S.-M.; Ryan, A. J.; Chaibundit, C. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6937-6945.
- (109) Woo, E.; Huh, J.; Jeong, Y. G.; Shin, K. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 136103.
- (110) Shin, K.; Woo, E.; Jeong, Y. G.; Kim, C.; Huh, J.; Kim, K.-W. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6617-6623.
- (111) Suzuki, Y.; Duran, H.; Steinhart, M.; Butt, H.-J.; Floudas, G. *Soft Matter* **2013**, *9*, 2621-2628.
- (112) Carvalho, J. L.; Dalnoki-Veress, K. *Eur. Phys. J. E* **2011**, *34*, 1-6.
- (113) Massa, M. V.; Lee, M. S. M.; Dalnoki-Veress, K. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, *43*, 3438-3443.
- (114) Massa, M. V.; Carvalho, J. L.; Dalnoki-Veress, K. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 247802.
- (115) Carvalho, J. L.; Massa, M. V.; Dalnoki-Veress, K. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2006**, *44*, 3448-3452.
- (116) Pan, P.; Zhao, L.; Zhu, B.; He, Y.; Inoue, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *117*, 3013-3022.
- (117) Balsamo, V.; Gouveia, L. M. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2007**, *45*, 1365-1379.
- (118) Frensch, H.; Harnischfeger, P.; Jungnickel, B. J. In *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*; Utracki, L. A., Weiss, R. A., Eds.; ACS Symposium Series 395: 1989, p 101-125.
- (119) Castillo, R. V.; Arnal, M. L.; Müller, A. J.; Hamley, I. W.; Castelletto, V.; Schmalz, H.; Abetz, V. *Macromolecules* **2008**, *41*, 879-889.
- (120) Michell, R. M.; Müller, A. J.; Deshayes, G.; Dubois, P. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 1334-1344.
- (121) de Greef, T. F. A.; Meijer, E. W. *Nature* **2008**, *453*, 171-173.
- (122) Aida, T.; Meijer, E. W.; Stupp, S. I. *Science* **2012**, *335*, 813-817.
- (123) Binder, W. H.; Zirbs, R. *Adv. Polym. Sci.* **2007**, *207*, 1-78.
- (124) Binder, W. H.; Petraru, L.; Roth, T.; Groh, P. W.; Pálfi, V.; Keki, S.; Ivan, B. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1317-1326.
- (125) Lehn, J. M. *Polym. Int.* **2002**, *51*, 825-839.
- (126) De Greef, T. F. A.; Smulders, M. M. J.; Wolffs, M.; Schenning, A. P. H. J.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687-5754.

- (127) Stadermann, J.; Komber, H.; Erber, M.; Däbritz, F.; Ritter, H.; Voit, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, 3250-3259.
- (128) Higley, M. N.; Pollino, J. M.; Hollebeak, E.; Weck, M. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2946-2953.
- (129) Dobrawa, R.; Würthner, F. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4981-4995.
- (130) Fustin, C. A.; Guillet, P.; Schubert, U. S.; Gohy, J. F. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1665-1673.
- (131) Beck, J. B.; Ineman, J. M.; Rowan, S. J. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5060-5068.
- (132) Landsmann, S.; Winter, A.; Chiper, M.; Fustin, C.-A.; Hoepfener, S.; Wouters, D.; Gohy, J.-F.; Schubert, U. S. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 1666-1672.
- (133) Ruokolainen, J.; Mäkinen, R.; Torkkeli, M.; Mäkelä, T.; Serimaa, R.; Brinke, G. t.; Ikkala, O. *Science* **1998**, *280*, 557-560.
- (134) Binder, W. H.; Bernstorff, S.; Kluger, C.; Petraru, L.; Kunz, M. J. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2824-2828.
- (135) Binder, W. H.; Kunz, M. J.; Kluger, C.; Hayn, G.; Saf, R. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1749-1759.
- (136) Bouteiller, L. In *Hydrogen Bonded Polymers* 2007, p 79-112.
- (137) Cheng, C.-C.; Lin, I. H.; Yen, Y.-C.; Chu, C.-W.; Ko, F.-H.; Wang, X.; Chang, F.-C. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 9952-9957.
- (138) Perron, M. E.; Monchamp, F.; Duval, H.; Boils-Boissier, D.; Wuest, J. D. *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 1345-1351.
- (139) Folmer, B. J. B.; Sijbesma, R. P.; Versteegen, R. M.; van der Rijt, J. A. J.; Meijer, E. W. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 874-878.
- (140) van Beek, D. J. M.; Spiering, A. J. H.; Peters, G. W. M.; te Nijenhuis, K.; Sijbesma, R. P. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8464-8475.
- (141) Ware, T.; Hearon, K.; Lonneck, A.; Wooley, K. L.; Maitland, D. J.; Voit, W. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1062-1069.
- (142) Tessa ten Cate, A.; van Beek, D. J. M.; Spiering, A. J. H.; Dankers, P. Y. W.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Polym. Prepr.* **2003**, *44*, 618-619.
- (143) van Beek, D. J. M.; Gillissen, M. A. J.; van As, B. A. C.; Palmans, A. R. A.; Sijbesma, R. P. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6340-6348.
- (144) Bergman, S. D.; Wudl, F. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 41-62.
- (145) Förster, S.; Plantenberg, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 688-714.
- (146) Herbst, F.; Seiffert, S.; Binder, W. H. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 3084-3092.
- (147) Patra, D.; Ramesh, M.; Sahu, D.; Padhy, H.; Chu, C.-W.; Wei, K.-H.; Lin, H.-C. *Polymer* **2012**, *53*, 1219-1228.
- (148) Jazkewitsch, O.; Ritter, H. *Macromolecules* **2011**, *44*, 375-382.
- (149) Xiao, T.; Feng, X.; Ye, S.; Guan, Y.; Li, S.-L.; Wang, Q.; Ji, Y.; Zhu, D.; Hu, X.; Lin, C.; Pan, Y.; Wang, L. *Macromolecules* **2012**, *45*, 9585-9594.
- (150) Munteanu, M.; Kolb, U.; Ritter, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 616-618.
- (151) Gadwal, I.; De, S.; Stuparu, M. C.; Jang, S. G.; Amir, R. J.; Khan, A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 2415-2420.
- (152) Todd, E. M.; Zimmerman, S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14534-14535.
- (153) Schmidt, B. V. K. J.; Hetzer, M.; Ritter, H.; Barner-Kowollik, C. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 3064-3067.
- (154) Cortese, J.; Soulie-Ziakovic, C.; Cloitre, M.; Tence-Girault, S.; Leibler, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19672-19675.
- (155) Cortese, J.; Soulie-Ziakovic, C.; Tence-Girault, S.; Leibler, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3671-3674.
- (156) Lin, I. H.; Cheng, C.-C.; Yen, Y. C.; Chang, F.-C. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1245-1252.
- (157) Al-Husseini, M.; de Jeu, W. H. *Polymer* **2009**, *50*, 2149-2153.
- (158) Al-Husseini, M.; Lohmeijer, B. G. G.; Schubert, U. S.; de Jeu, W. H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9281-9284.
- (159) Yang, X.; Hua, F.; Yamato, K.; Ruckenstein, E.; Gong, B.; Kim, W.; Ryu, C. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6471-6474.
- (160) Gong, H.; Krische, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1719-1725.
- (161) Gong, B. *Accounts Chem. Res.* **2012**, *45*, 2077-2087.

- (162) Feldman, K. E.; Kade, M. J.; Meijer, E. W.; Hawker, C. J.; Kramer, E. J. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5121-5127.
- (163) Pitet, L. M.; van Loon, A. H. M.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J.; Meijer, E. W. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 1006-1010.
- (164) Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; Boettcher, C. *Polymer* **1995**, *36*, 1253-1259.
- (165) Hoogenboom, R.; Moore, B. C.; Schubert, U. S. *Chem. Commun.* **2006**, 4010-4012.
- (166) Puskas, J. E.; Kaszas, G. *Progr. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 403-452.
- (167) Ivan, B.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1990**, *28*, 89-104.
- (168) Herbst, F.; Schröter, K.; Gunkel, I.; Gröger, S.; Thurn-Albrecht, T.; Balbach, J.; Binder, W. H. *Macromolecules* **2010**, *43*, 10006-10016.
- (169) Griengl, H.; Hayden, W.; Schindler, E.; Wanek, E. *Arch. Pharm.* **1983**, *316*, 146-153.
- (170) Summers, W. A.; Lee, J. Y.; Burr, J. G. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1559-1561.
- (171) Beijer, F. H.; Sijbesma, R. P.; Vekemans, J. A.; Meijer, E. W.; Kooijman, H.; Spek, A. L. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6371-6380.
- (172) Kunz, M. PhD Thesis, Technischen Universität Wien, 2004.
- (173) Endo, T. *Handbook of Ring-Opening Polymerization*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- (174) Jedliński, Z.; Wałach, W.; Kurcok, P.; Adamus, G. *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 2051-2057.
- (175) Sipos, L.; Zsuga, M.; Kelen, T. *Polym. Bull.* **1992**, *27*, 495-502.
- (176) Stridsberg, K.; Ryner, M.; Albertsson, A.-C. In *Degradable Aliphatic Polyesters* 2002, p 41-65.
- (177) Hofman, A.; Słomkowski, S.; Penczek, S. *Makromol. Chem.* **1984**, *185*, 91-101.
- (178) Jedliński, Z.; Kurcok, P.; Kowalczyk, M. *Macromolecules* **1985**, *18*, 2679-2683.
- (179) Khanna, A.; Sudha, Y.; Pillai, S.; Rath, S. *J. Mol. Model.* **2008**, *14*, 367-374.
- (180) Kubisa, P.; Penczek, S. *Progr. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 1409-1437.
- (181) Penczek, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1919-1933.
- (182) Cherdron, H.; Ohse, H.; Korte, F. *Makromol. Chem.* **1962**, *56*, 179-186.
- (183) Kamber, N. E.; Jeong, W.; Waymouth, R. M.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Hedrick, J. L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5813-5840.
- (184) Nederberg, F.; Connor, E. F.; Möller, M.; Glauser, T.; Hedrick, J. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2712-2715.
- (185) Shin, E. J.; Brown, H. A.; Gonzalez, S.; Jeong, W.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6388-6391.
- (186) Labet, M.; Thielemans, W. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3484-3504.
- (187) Myers, M.; Connor, E. F.; Glauser, T.; Möck, A.; Nyce, G.; Hedrick, J. L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 844-851.
- (188) Vedejs, E.; Diver, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3358-3359.
- (189) Trimaille, T.; Möller, M.; Gurny, R. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4379-4391.
- (190) Nyce, G. W.; Lamboy, J. A.; Connor, E. F.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3587-3590.
- (191) Dove, A. P.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Culkin, D. A.; Hagberg, E. C.; Nyce, G. W.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Polymer* **2006**, *47*, 4018-4025.
- (192) Nyce, G. W.; Glauser, T.; Connor, E. F.; Möck, A.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3046-3056.
- (193) Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7359-7370.
- (194) Duda, A.; Florjanczyk, Z.; Hofman, A.; Słomkowski, S.; Penczek, S. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1640-1646.
- (195) Duda, A.; Penczek, S. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4867-4870.
- (196) Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 567-572.
- (197) Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; Stricker, A. *Macromolecules* **2000**, *33*, 702-709.
- (198) Kricheldorf, H. R.; Lee, S.-R. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6718-6725.
- (199) Möller, M.; Kånge, R.; Hedrick, J. L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2067-2074.

- (200) Save, M.; Schappacher, M.; Soum, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 889-899.
- (201) Binder, W. H.; Sachsenhofer, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 15-54.
- (202) Binder, W. H.; Sachsenhofer, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 952-981.
- (203) Demko, Z. P.; Sharpless, K. B. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7945-7950.
- (204) Demko, Z. P.; Sharpless, K. B. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4091-4094.
- (205) Khanetsky, B.; Dallinger, D.; Kappe, C. O. *J. Comb. Chem.* **2004**, *6*, 884-892.
- (206) Barqawi, H.; Ostas, E.; Liu, B.; Carpentier, J.-F.; Binder, W. H. *Macromolecules* **2012**, *45*, 9779-9790.
- (207) Qin, A.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8693-8702.
- (208) Schunack, M.; Gragert, M.; Döhler, D.; Michael, P.; Binder, W. H. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 205-214.
- (209) Olesik, S. *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *378*, 43-45.
- (210) Gorshkov, A. V.; Tarasova, I. A.; Evreinov, V. V.; Savitski, M. M.; Nielsen, M. L.; Zubarev, R. A.; Gorshkov, M. V. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 7770-7777.
- (211) Lee, W.; Lee, H.; Lee, H. C.; Cho, D.; Chang, T.; Gorbunov, A. A.; Roovers, J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 529-538.
- (212) Morgan, D. L.; Storey, R. F. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6844-6847.
- (213) Iván, B.; Kennedy, J. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1990**, *28*, 89-104.
- (214) Ostas, E.; Schröter, K.; Beiner, M.; Yan, T.; Thurn-Albrecht, T.; Binder, W. H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3404-3416.
- (215) Maus, A.; Hempel, E.; Thurn-Albrecht, T.; Saalwächter, K. *J. Chem. Phys.* **2007**, *23*, 91-101.
- (216) De Juana, R.; Cortazar, M. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1170-1176.
- (217) Higa, T.; Nagakura, H.; Sakurai, T.; Nojima, S. *Polymer* **2010**, *51*, 5576-5584.
- (218) Wurm, A.; Merzlyakov, M.; Schick, C. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1999**, *56*, 1155-1161.
- (219) Ostas, E.; Yan, T.; Thurn-Albrecht, T.; Binder, W. H. *Macromolecules* **2013**, *46*, 4481-4490.
- (220) Avrami, M. *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 1103-1112.
- (221) Avrami, M. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 177-184.
- (222) Avrami, M. *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 212-224.
- (223) Hsu, J.-Y.; Hsieh, I.-F.; Nandan, B.; Chiu, F.-C.; Chen, J.-H.; Jeng, U.-S.; Chen, H.-L. *Macromolecules* **2007**, *40*, 5014-5022.
- (224) Skoglund, P.; Fransson, Å. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *61*, 2455-2465.
- (225) Zhu, G.; Ling, J.; Shen, Z. *Polymer* **2003**, *44*, 5827-5832.
- (226) Choi, S.; Han, C. D. *Macromolecules* **2003**, *37*, 215-225.
- (227) Aharoni, S. M. *Macromolecules* **1986**, *19*, 426-434.
- (228) Santangelo, P. G.; Roland, C. M.; Puskas, J. E. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1972-1977.
- (229) Izuka, A.; Winter, H. H.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2422-2428.
- (230) Acierno, S.; Di Maio, E.; Iannace, S.; Grizzuti, N. *Rheol. Acta* **2006**, *45*, 387-392.
- (231) Grosvenor, M. P.; Staniforth, J. N. *Int. J. Pharm.* **1996**, *135*, 103-109.
- (232) Fredrickson, G. H.; Bates, F. S. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1996**, *26*, 501-550.
- (233) Colby, R. H.; Buschow, K. H. J.; Robert, W. C.; Merton, C. F.; Bernard, I.; Edward, J. K.; Subhash, M.; Patrick, V. r. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*; Elsevier: Oxford, 2001, p 727-730.
- (234) Rosedale, J. H.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1990**, *23*, 2329-2338.
- (235) Stühn, B.; Mutter, R.; Albrecht, T. *Europhys. Lett.* **1992**, *18*, 427.
- (236) Ryu, C. Y.; Lee, M. S.; Hajduk, D. A.; Lodge, T. P. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1997**, *35*, 2811-2823.
- (237) Kossuth, M. B.; Morse, D. C.; Bates, F. S. *J. Rheol.* **1999**, *43*, 167-196.
- (238) Gunkel, I. PhD Thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2011.
- (239) Zhang, F.; Stühn, B. *Colloid Polym. Sci.* **2006**, *284* (8), 823-833.
- (240) Zhang, F.; Stühn, B. *Colloid Polym. Sci.* **2007**, *285*(4), 371-379.
- (241) Engel, M. PhD Thesis, Technische Universität Darmstadt, 2009.
- (242) Gan, Z.; Jiang, B.; Zhang, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *59*, 961-967.
- (243) Gan, Z.; Zhang, J.; Jiang, B. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 1793-1804.
- (244) Pfeifferkorn, D.; Kyeremateng, S. O.; Busse, K.; Kammer, H.-W.; Thurn-Albrecht, T.; Kressler, J. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2953-2963.

- (245) Choi, J.; Kwak, S.-Y. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3745-3754.
- (246) Choi, J.; Chun, S.-W.; Kwak, S.-Y. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1166-1173.
- (247) Beckert, R.; Fanghänel, E.; Habicher, W. D.; Knölker, H.-J.; Metz, P.; Schwetlich, K. *Organikum*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- (248) Lee, B.-Y.; Park, S. R.; Jeon, H. B.; Kim, K. S. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5105-5109.
- (249) Alvarez, S. G.; Alvarez, M. T. *Synthesis* **1997**, *04*, 413-414.
- (250) Storey, R. F.; Lee, Y. J. *Macromol. Sci. A* **1992**, *29*, 1017-1030.
- (251) Storey, R. F.; Lee, Y. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 317-325.
- (252) Mark, J. E. In *Polymer Data Handbook*; Mark, J. E., Ed.; Oxford University Press, Inc: 1999.

ANHANG

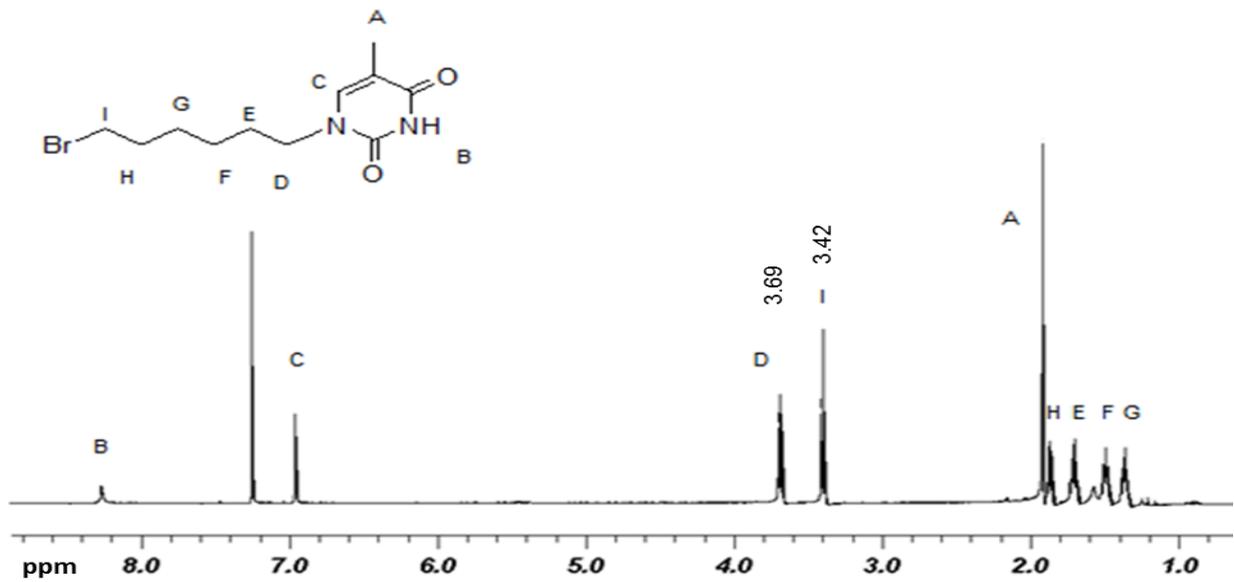


Abbildung A1. ^1H -NMR von 1-(6-Bromohexyl)thymin (2).

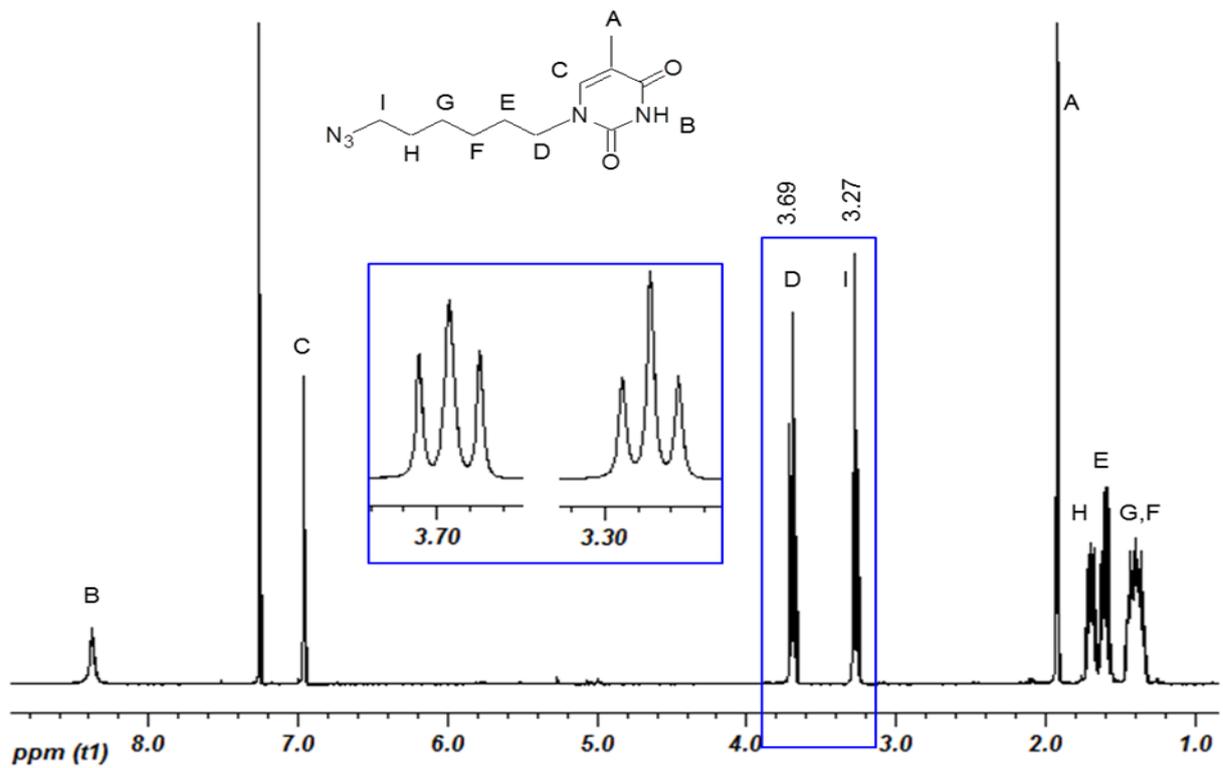


Abbildung A2. ^1H -NMR von 1-(6-Azidohexyl)thymin (3).

Das Proton der Aminogruppe zwischen den zwei Carbonylgruppen (Abbildungen A1, A2) zeigt im NMR-Spektrum eine Resonanz bei 8.38 ppm (*B*) und bestätigt damit, dass die Einführung der Schutzgruppen in der ersten Reaktionsstufe erfolgreich war und an dieser Stelle keine weiteren Reaktionen stattgefunden haben. Des Weiteren zeigen die Protonen der CH_2 -Gruppe an der Position *D* ein Triplet bei 3.69 ppm (Abbildung A2) und beweisen somit eine erfolgreiche Einführung der Azidalkan-Kette an das Thymin. Zwischen 1.3 ppm und 1.8 ppm befinden sich Resonanzen der Protonen *E-F* der Alkylkette und bei 1.91 ppm der Protonen der Methylgruppe *A*. Die zwei Protonen in der Nachbarschaft zur Azid-Gruppe zeigen ein Triplet bei 3.27 ppm. Der vollständige Austausch der Br-Gruppe gegen eine N_3 -Gruppe kann durch das Verschwinden der Resonanz bei 3.42 ppm (zwei Protonen in der Nachbarschaft zur Br-Gruppe, Abbildung A1), belegt werden. Insgesamt können alle Resonanzen den entsprechenden Protonen eindeutig zugeordnet werden und beweisen damit die hohe Reinheit des Produktes **3**.

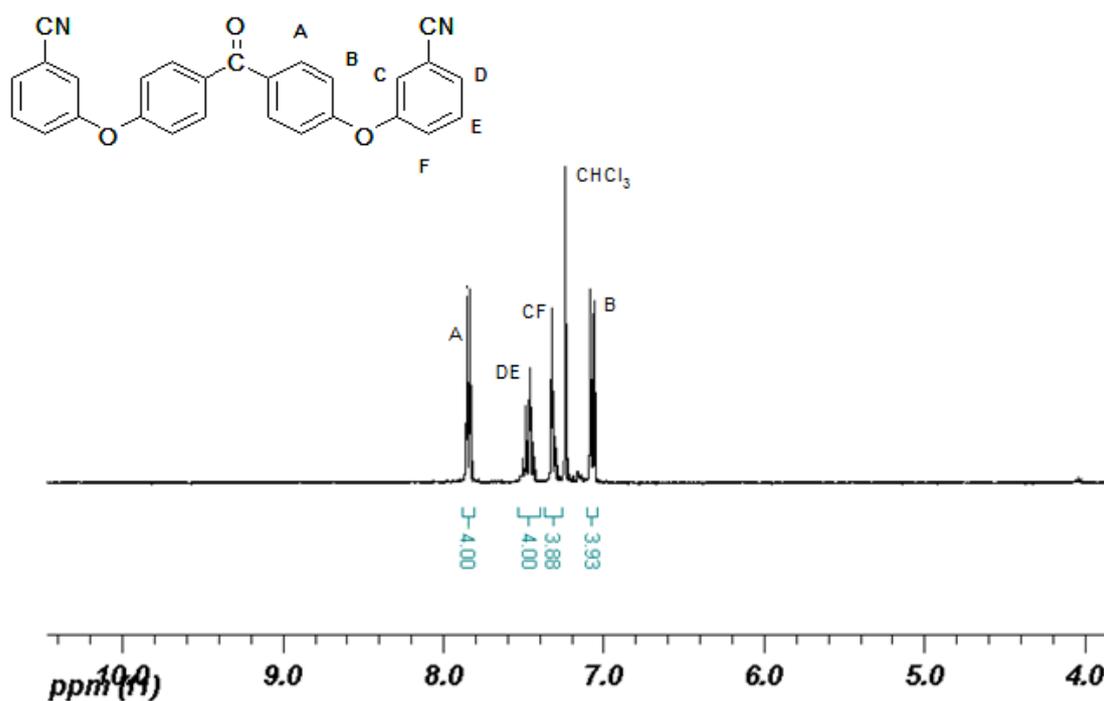


Abbildung A3. $^1\text{H-NMR}$ von 4,4-Bis-(3-cyano-phenoxy)-benzophenon (**4**).

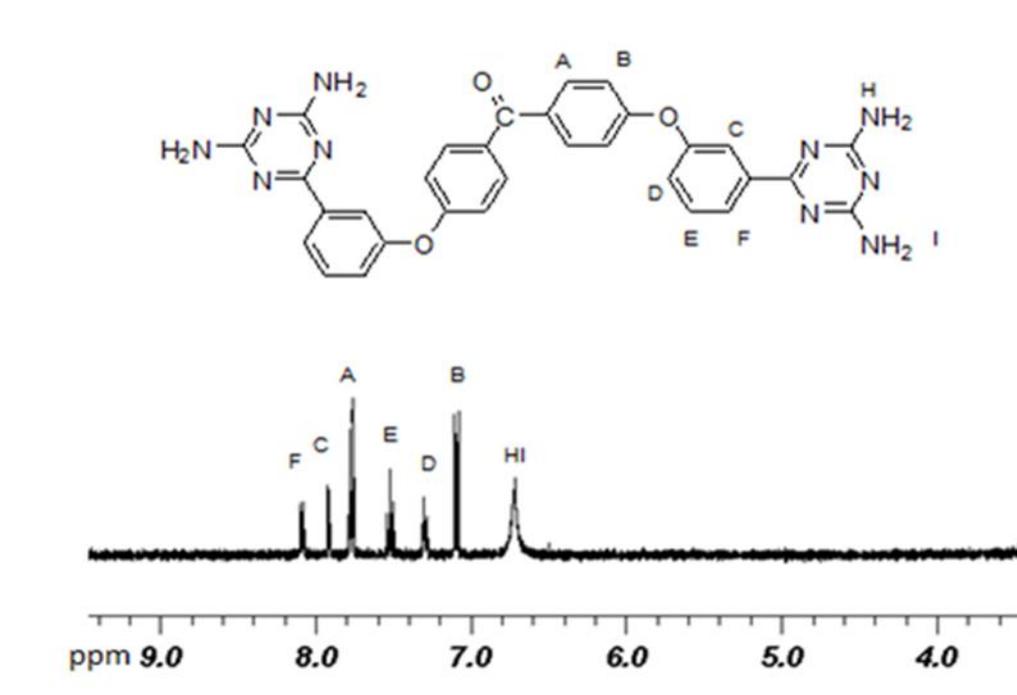


Abbildung A4. $^1\text{H-NMR}$ von 4,4-Bis-[3-(2,4-diamino-[1,3,5]triazin-6-yl)-phenoxy]-benzophenon (**DTr**). Die Resonanz *H/I* bei 6.72 ppm, die den Aminogruppen entspricht, beweist den Erfolg der Umwandlung von **4** zu **DTr**.

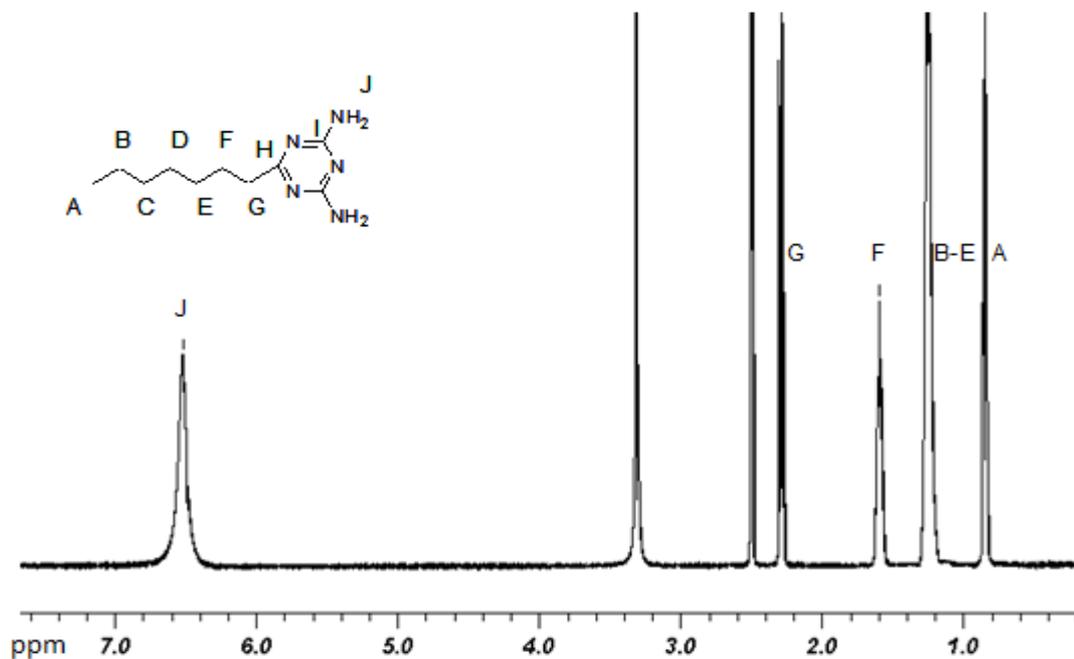


Abbildung A5. $^1\text{H-NMR}$ der Verbindung **Tr7** in DMSO.

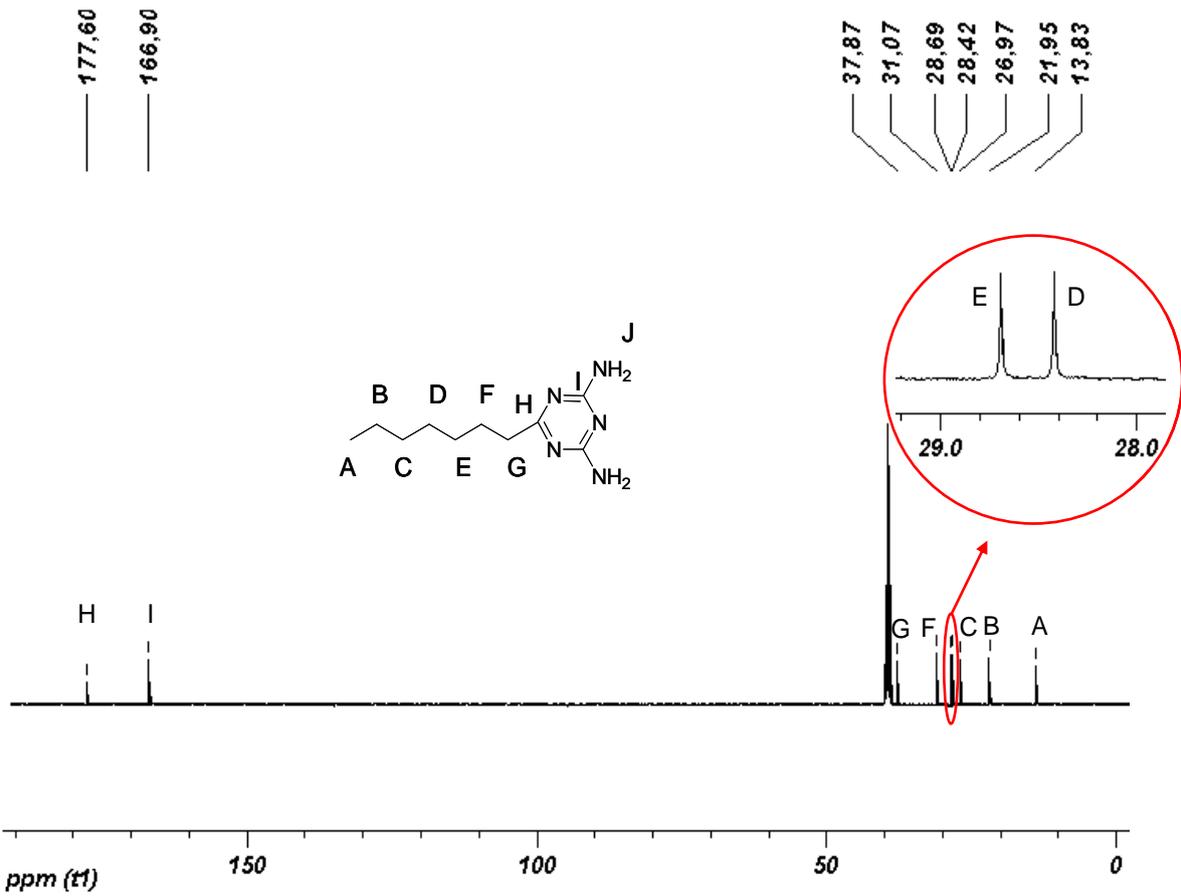


Abbildung A6. ^{13}C -NMR der Verbindung **Tr7** in DMSO.

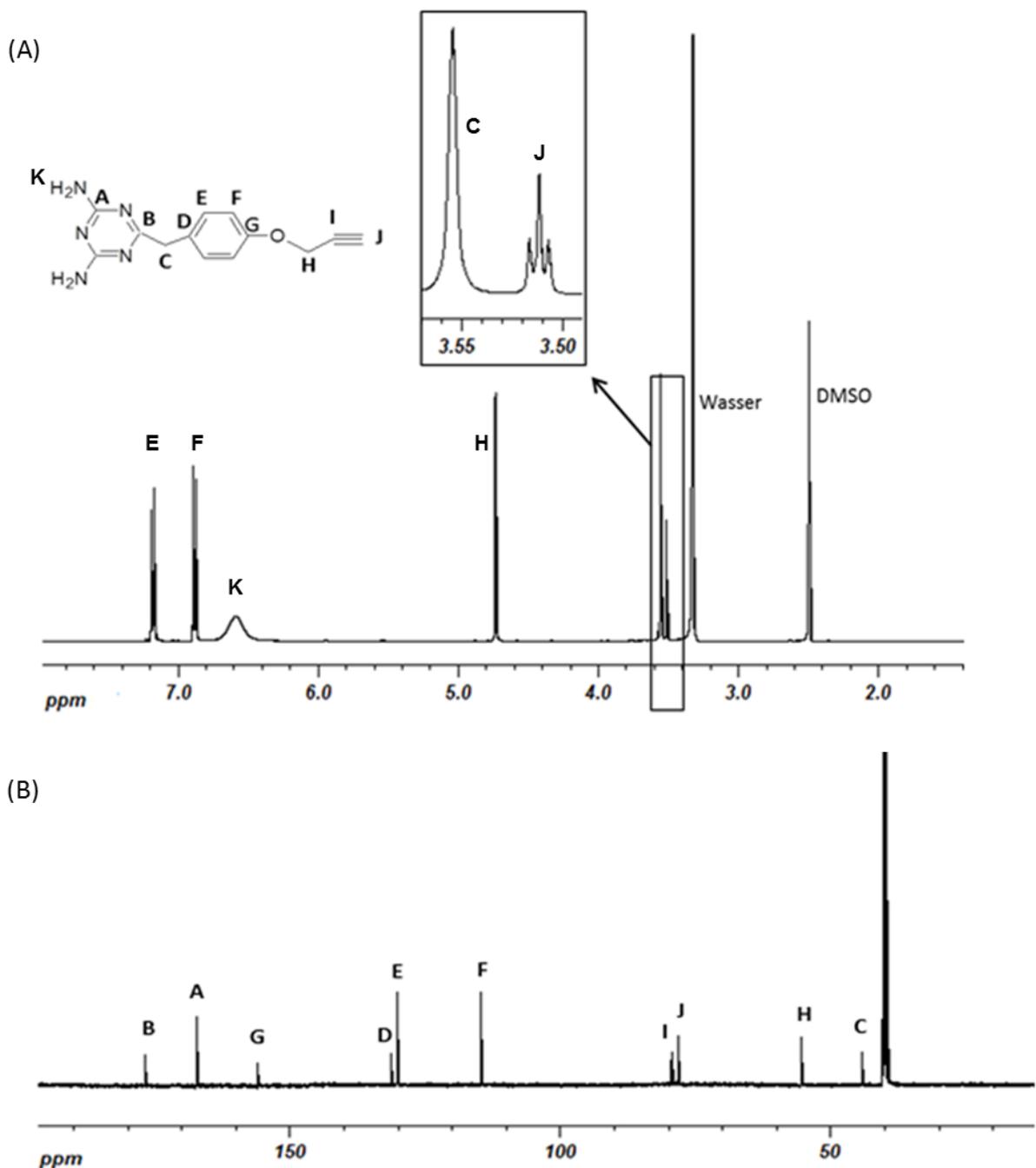


Abbildung A7. (A) ^1H -NMR und (B) ^{13}C -NMR der Verbindung 7.

Die vier Protonen der Aminogruppen (*K*) an dem Triazin-Ring zeigen eine breite Resonanz bei 6.57 ppm und die C-Atome (am Triazin-Ring) zeigen die Resonanzen *A* (167.6 ppm) und *B* (177.0 ppm) im ^{13}C -NMR (Abbildung A7). Der Phenyl-Ring ist durch die Resonanzen *D* und *G* im ^{13}C -NMR und Dubletts *E* und *F* im ^1H -NMR charakterisiert. Die für die weitere Click-Reaktion notwendige Alkin-Gruppe zeigt ein Tripletts bei 3.51 ppm im ^1H -NMR und eine Resonanz bei 78.0 ppm im ^{13}C -NMR. Alle weiteren Resonanzen können den entsprechenden Protonen und C-Atomen eindeutig zugeordnet werden.

Table A1. Ergebnisse der ersten Polymerisationsreaktionen, die bei 160°C, 24h durchgeführt worden.

Nr.	Probe	[M]/[I]	M_n GPC	M_n calc.	M_w/M_n	Ausbeute [%]
1	PCA3	12	3000	1500	1.2	75
2	PCA4	34	3700	4000	1.1	82
3	PCA25	174	25200	20000	1.1	84
4	PCA33	218	33200	25000	1.6	80

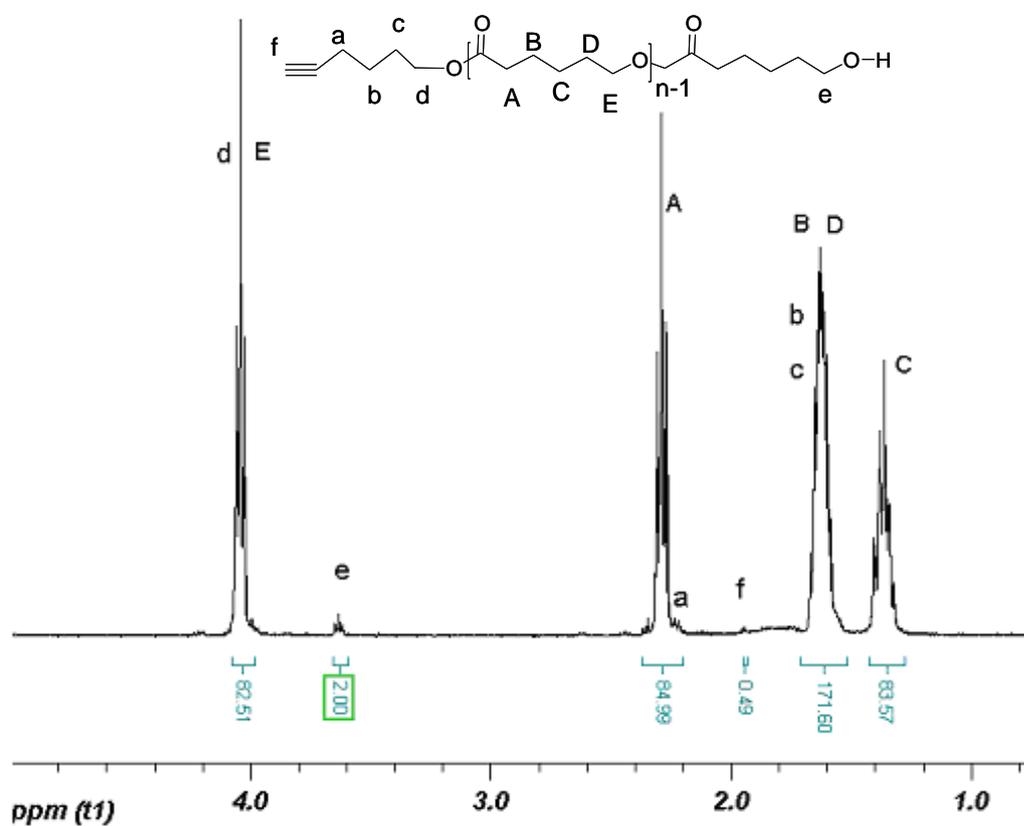


Abbildung A8. ¹H-NMR von **PCLA4**.

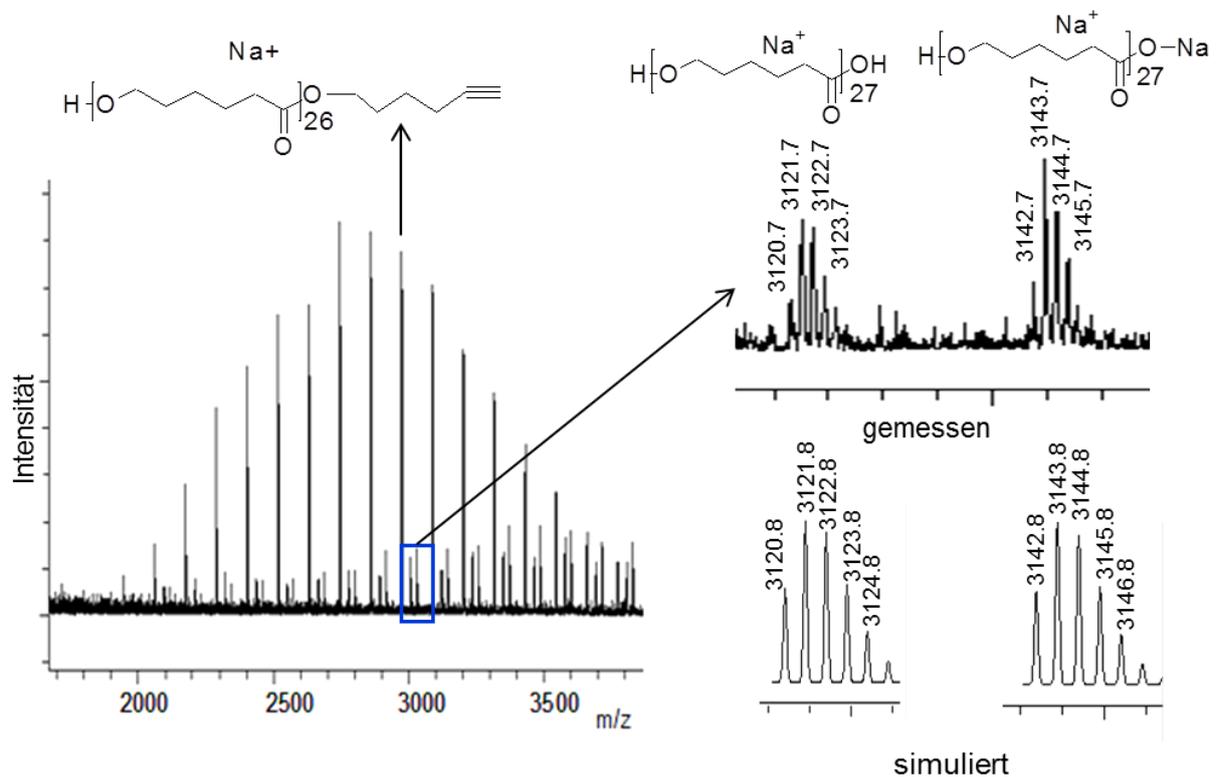


Abbildung A9. a) MALDI TOF MS von **PCA3** zeigt drei Serien (links). Gemessene und simulierte Isotopenmuster der Nebenserie (rechts)²¹⁴.

Abbildung A9 zeigt das MALDI TOF Massenspektrum von **PCLA3**, aufgenommen unter Verwendung von 2,5-Dihydroxyacetophenon (Matrix) und NaTFA (Salz). Das Spektrum zeigt drei Serien: eine Hauptserie und zwei Nebenserien. Die Differenz zwischen den zwei Peaks innerhalb einer Serie variiert zwischen 113 g/mol und 115 g/mol. Diese Werte sind mit der Molmasse einer ϵ -Caprolacton Einheit von 114.068 g/mol vergleichbar. Die Hauptserie entspricht dem Hauptprodukt Alkin-funktionalisiertem PCL, assoziiert mit Na^+ Ionen. Die zwei Nebenserien entsprechen Carboxy-funktionalisiertem PCL, dem Nebenprodukt der Polymerisationsreaktion. Dieses Nebenprodukt entstand entweder durch Hydrolyse des Hauptproduktes oder wenn Wasserspuren, die als Initiator wirken, die Polymerisation von ϵ -Caprolacton starten. Das Natrium-substituierte Nebenprodukt ($m/z = 3143.7$) entstand durch einen Austausch von H gegen Na nach der Zugabe von Na^+ Ionen während der Probenpräparation.

Tabelle A2. Verschiedene Reaktionsbedingungen für die Click-Reaktion zwischen Azid-funktionalisiertem Thymin (**3**) und Alkin-funktionalisiertem PCL.

Nr.	Katalysator	Base	Zeit [h]	Temperatur [°C]	3	Ausbeute [%]
1	Cu(I)Br PPh ₃ /TBTA 0.1 eq / 0.1 eq	DIPEA 1.1 eq	28	65°C	1.1 eq	25
2	Cu(I)Br PPh ₃ /TBTA 0.1 eq / 0.1 eq	DIPEA 5 eq	18	100°C /MW ^{a)}	1.1 eq	0
3	CuSO ₄ ·5H ₂ O/Ascorbat 0.3 eq /1.5 eq	DIPEA 15 eq	18	100°C MW ^{a)}	1.1 eq	0
4	CuSO ₄ ·5H ₂ O/Ascorbat 0.3 eq /1.5 eq	DIPEA 15 eq	18	100°C	1.1 eq	22
5	Cu(I)Br 0.7 eq	2,2'- Bipyridin 20 eq	24	80°C	3 eq	70
6	Cu(I)Br 0.1 eq	DIPEA 15 eq	15	100°C MW ^{a)}	2 eq	0
7	Cu(I)Br 0.3 eq	DIPEA 15 eq	18	80°C	3 eq	30
8	Cu(I)I 0.3 eq	DIPEA 15 eq	18	80°C MW ^{a)}	3 eq	8
9	Cu(I)I 0.3 eq	DIPEA 15 eq	24	80°C	3 eq	65
10	Cu(I)Br 0.3 eq	DIPEA 15 eq	24	80°C	6 eq	30
11	CuSO ₄ ·5H ₂ O/Ascorbat 0.3 eq /1.5eq	DIPEA 15 eq	18	100°C	4 eq	22
12	Cu(I)Br 0.3 eq	DIPEA 15 eq	24	80°C	6 eq	66

a) MW=Mikrowellenbestrahlung, Puls-Sequenz, 50-100 W. eq = Äquivalent.

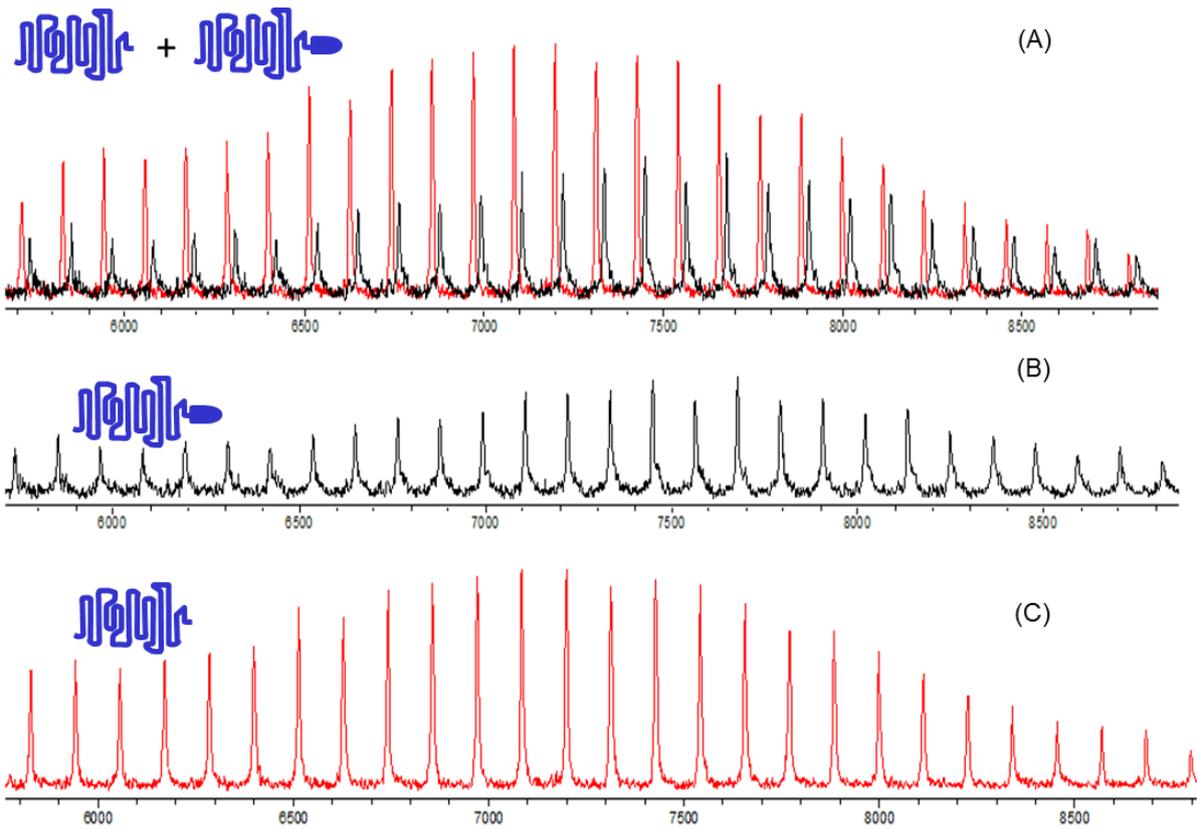


Abbildung A10. MALDI TOF Massenspektrum. (A) Überlappung zweier Spektren von **C9al** (rot) und **C9th** (schwarz), (B) Spektrum von **C9th**, (C) Spektrum von **C9al**.

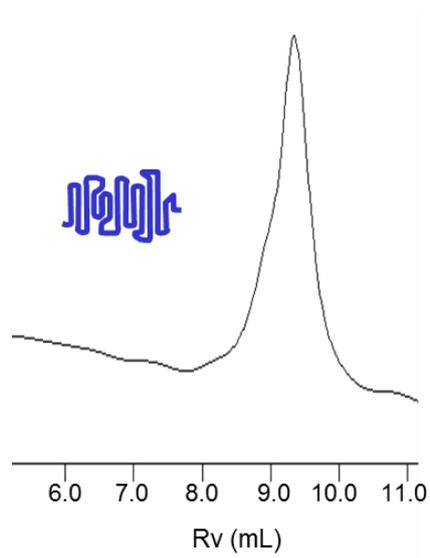


Abbildung A11. GPC-Kurve von **C9al**. $M_{n(\text{GPC})} = 13000 \text{ g/mol}$, $\text{PDI} = 1.4$.

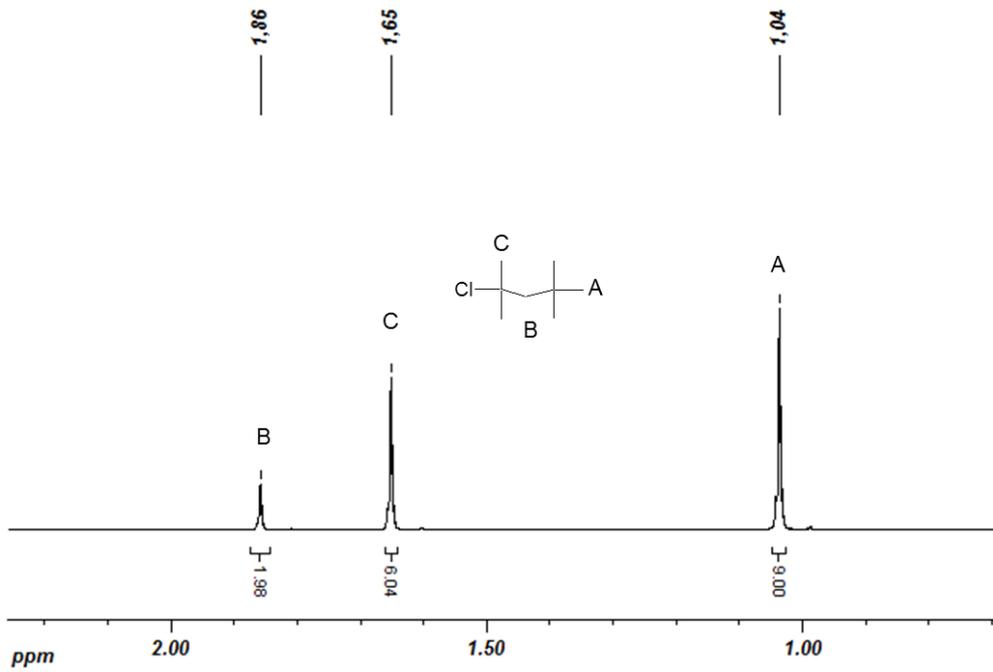


Abbildung A12. ^1H -NMR von TMPCL (Initiator für die Polymerisation von Isobutylen).

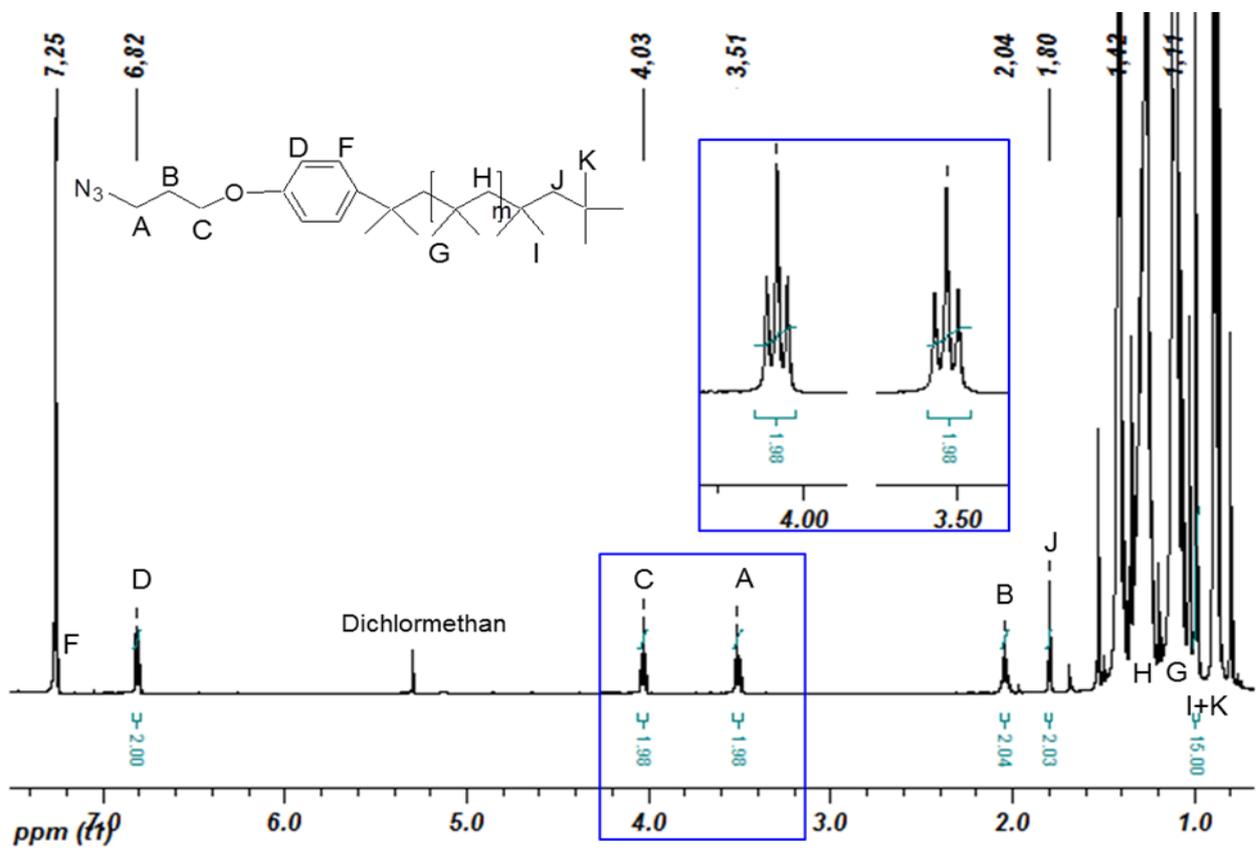


Abbildung A13. ^1H -NMR von Azid-funktionalisiertem PIB (**IB7az**).

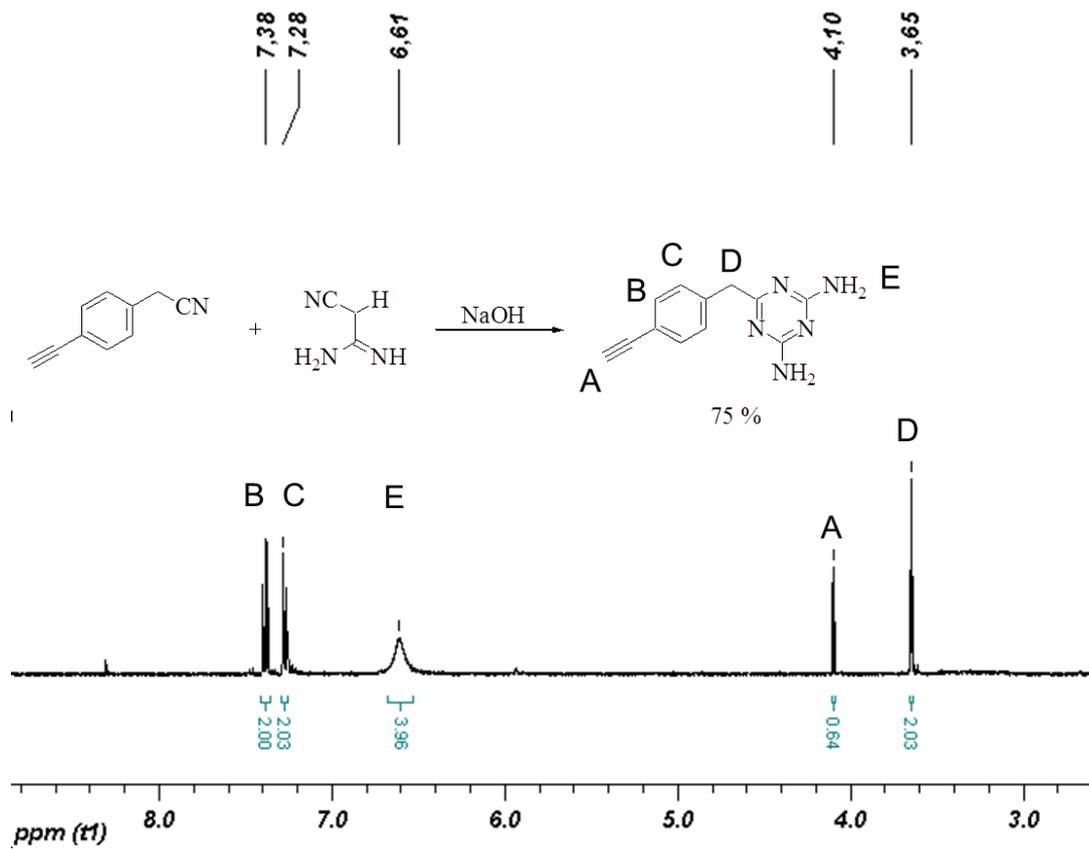
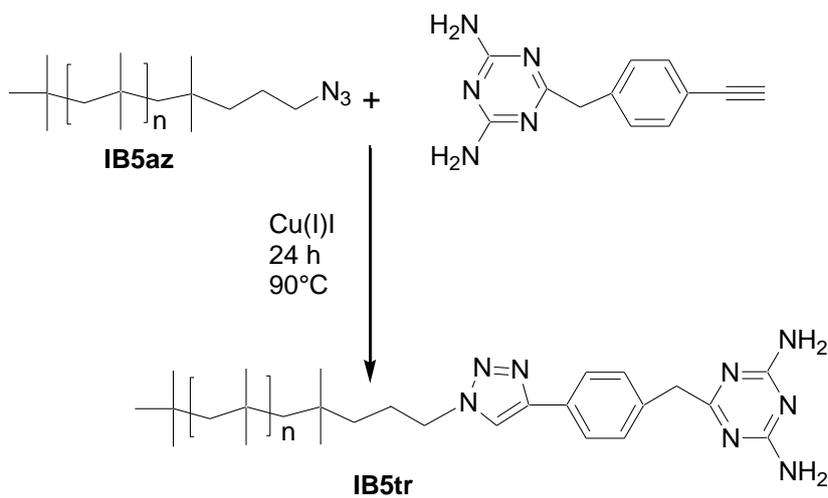


Abbildung A14. ¹H-NMR von 6-(4-Ethynylbenzyl)-1,3,5-triazin-2,4-diamin, welches für die Synthese von **IB5tr** verwendet wurde.



Schema 1A. Exakte chemische Struktur und Syntheseweg der Verbindung **IB5tr**.

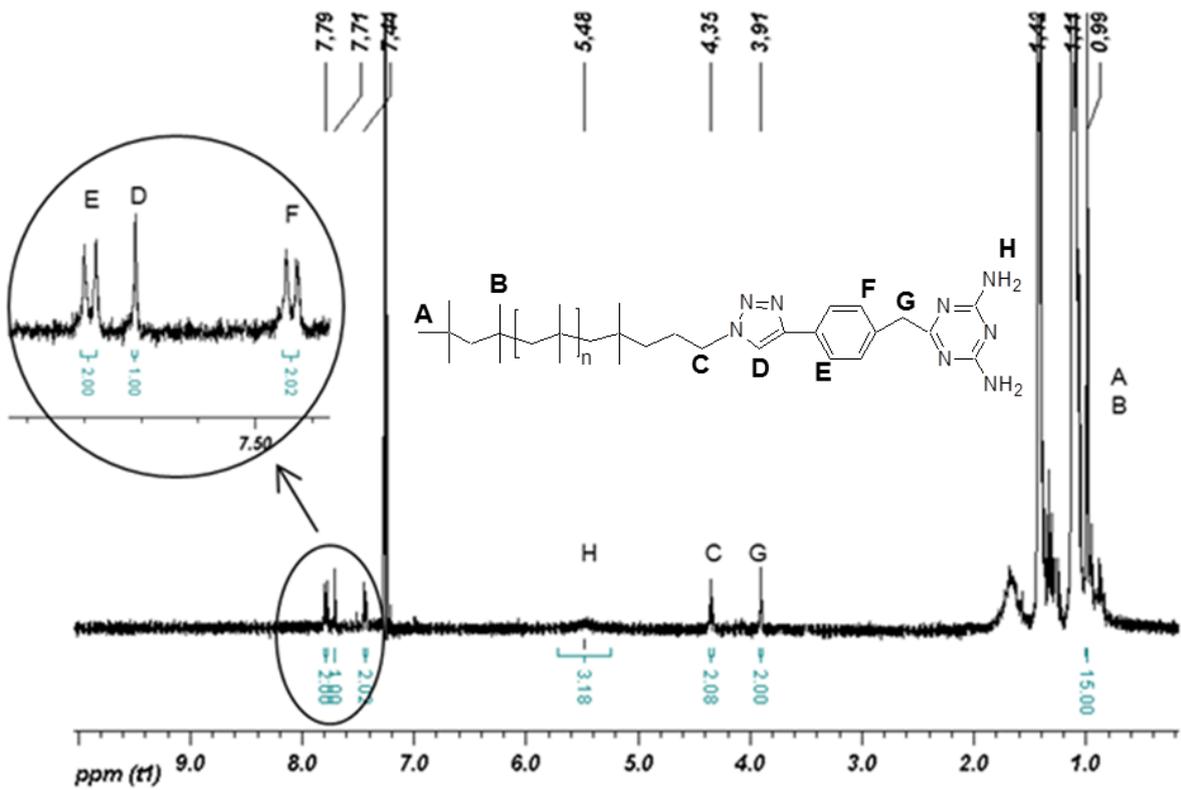


Abbildung A15. $^1\text{H-NMR}$ der Verbindung **IB5tr**.

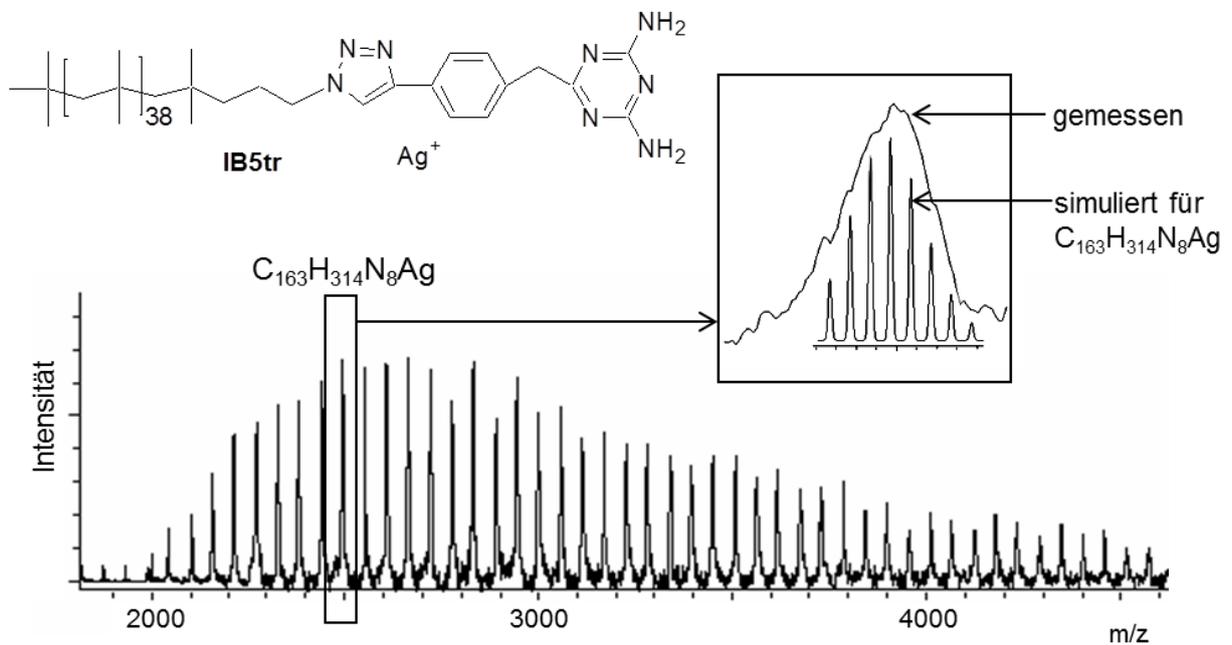


Abbildung A16. MALDI TOF MS von **IB5tr**.

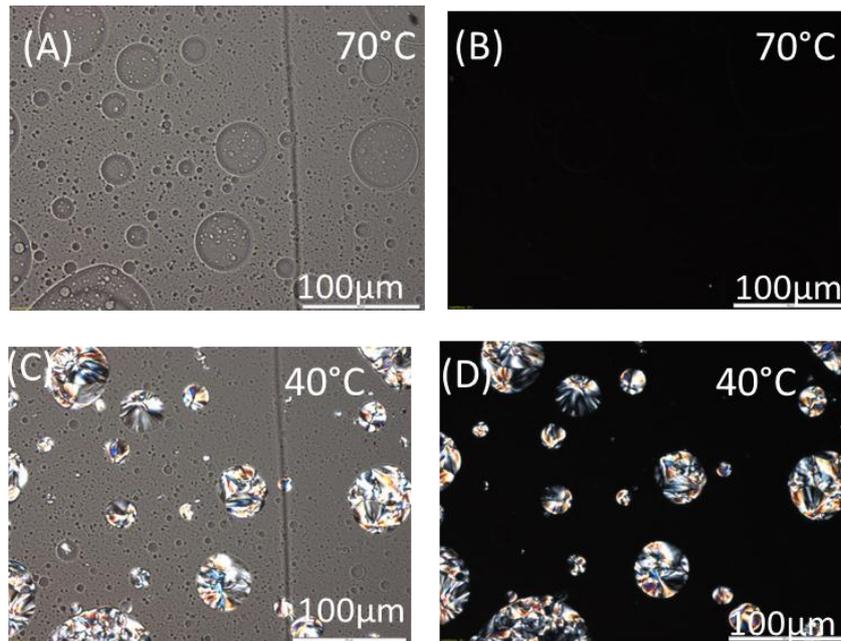


Abbildung A17. Makrophasenseparation von **C5IB7Blend** (A), (B) in der Schmelze und (C), (D) im kristallinen Zustand unter einem Polarisationsmikroskop.

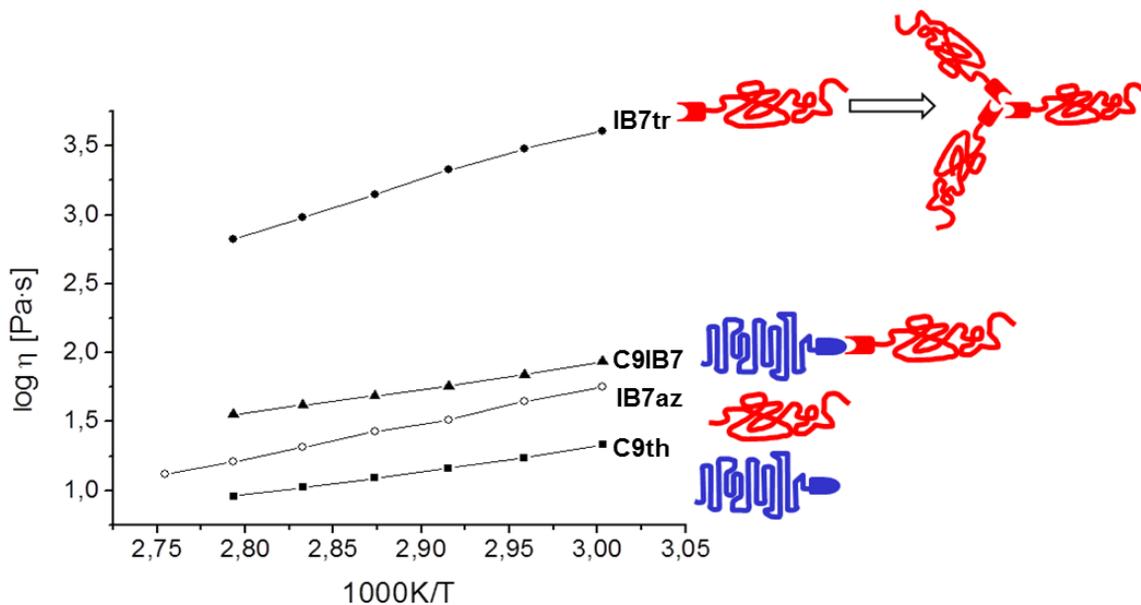


Abbildung A18. Temperaturabhängigkeit der Viskosität bei den Proben **C9th**, **IB7az**, **C9IB7** und **IB7tr**.

Bei den PIB Proben wurde aufgrund von Clusterbildung (= Selbstaggregation der polaren 2,4-Diaminotriazin-Endgruppen innerhalb der unpolaren PIB-Matrix) nach einer Modifizierung mit 2,4-Diaminotriazin (**IB7tr**) eine Erhöhung der Viskosität um den Faktor 70 festgestellt. Dieser Effekt wurde auch bei Herbst et al.¹⁶⁸ für verschiedene polare Endgruppen in mono- und bifunktionalisiertem PIB festgestellt und systematisch untersucht.

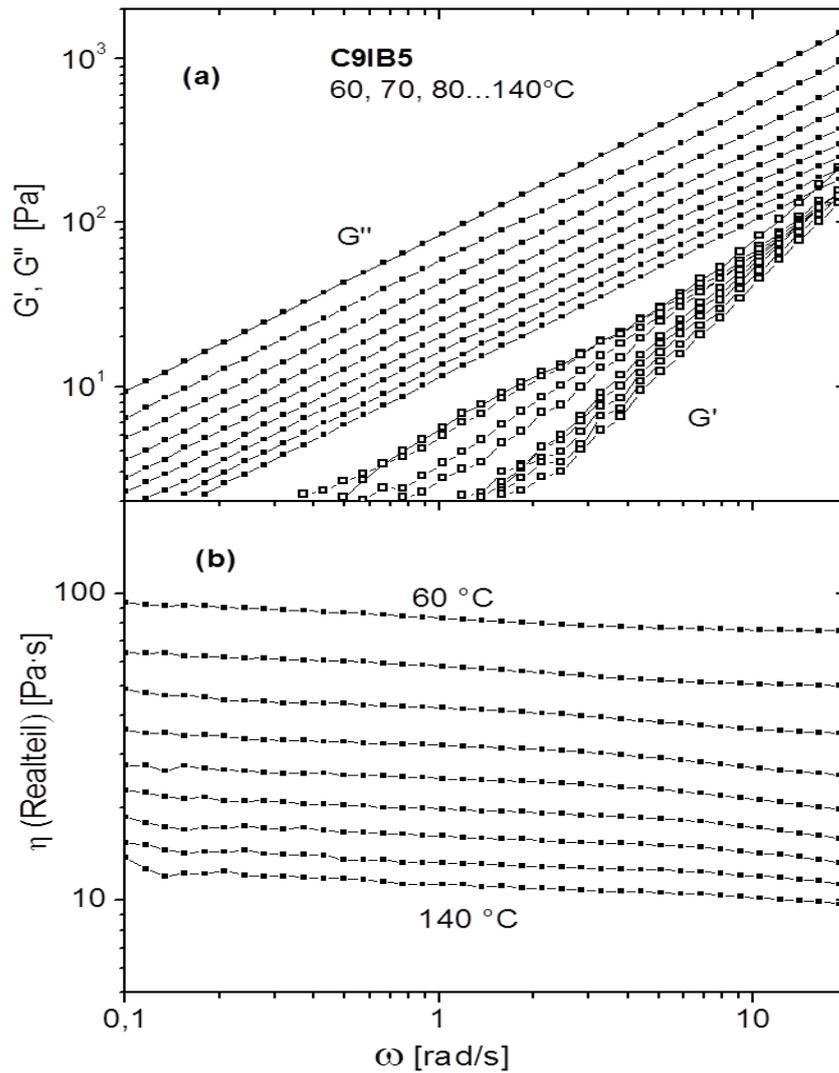


Abbildung A19. Rheologische Messungen von **C9IB5**. (a) Speichermodul (G'), Verlustmodul (G'') und (b) Realteil der Viskosität $\eta = G''/\omega$ gemessen bei den Kreisfrequenzen zwischen 0.1-20 rad/s.²¹⁴

Berechnung des Volumenanteils (ϕ_{PCL}) von PCL in SPBCP:

$$\phi_{\text{PCL}} = \frac{M_{\text{PCL}}/\rho_{\text{PCL}}}{(M_{\text{PCL}}/\rho_{\text{PCL}}) + (M_{\text{PIB}}/\rho_{\text{PIB}})}$$

$$\rho_{\text{PCL}} = 1.1 \text{ g/mol}^{252}$$

$$\rho_{\text{PIB}} = 0.9 \text{ g/mol}^{252}$$

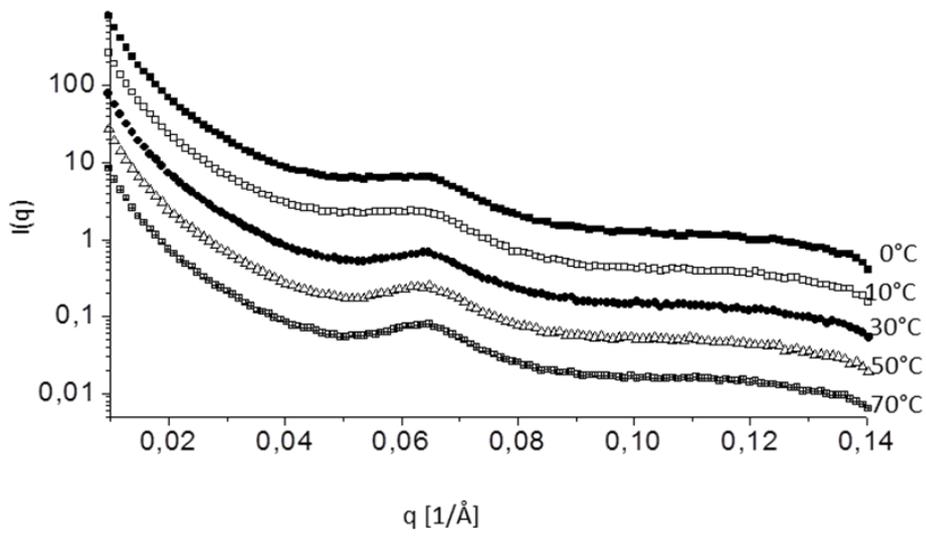


Abbildung A20. SAXS Messungen an **C5IB7** beim Abkühlen, gemessen an der MLU Halle.

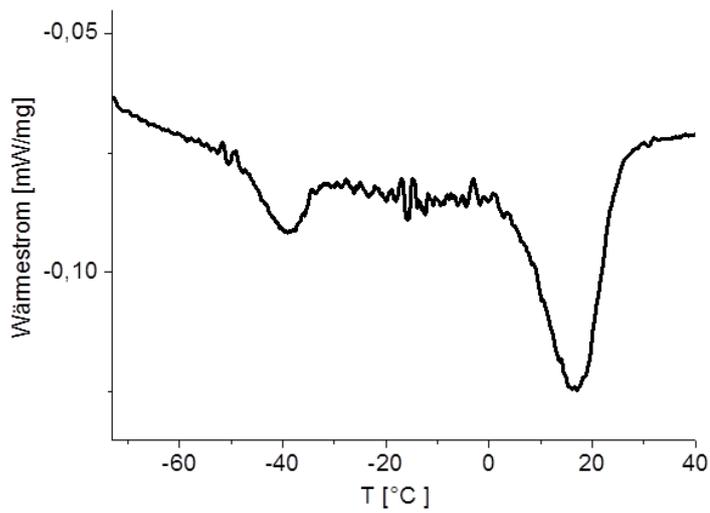


Abbildung A21. DSC Kühlkurve von **C5IB7**, gemessen bei einer Kühlgeschwindigkeit von 2°C/min.

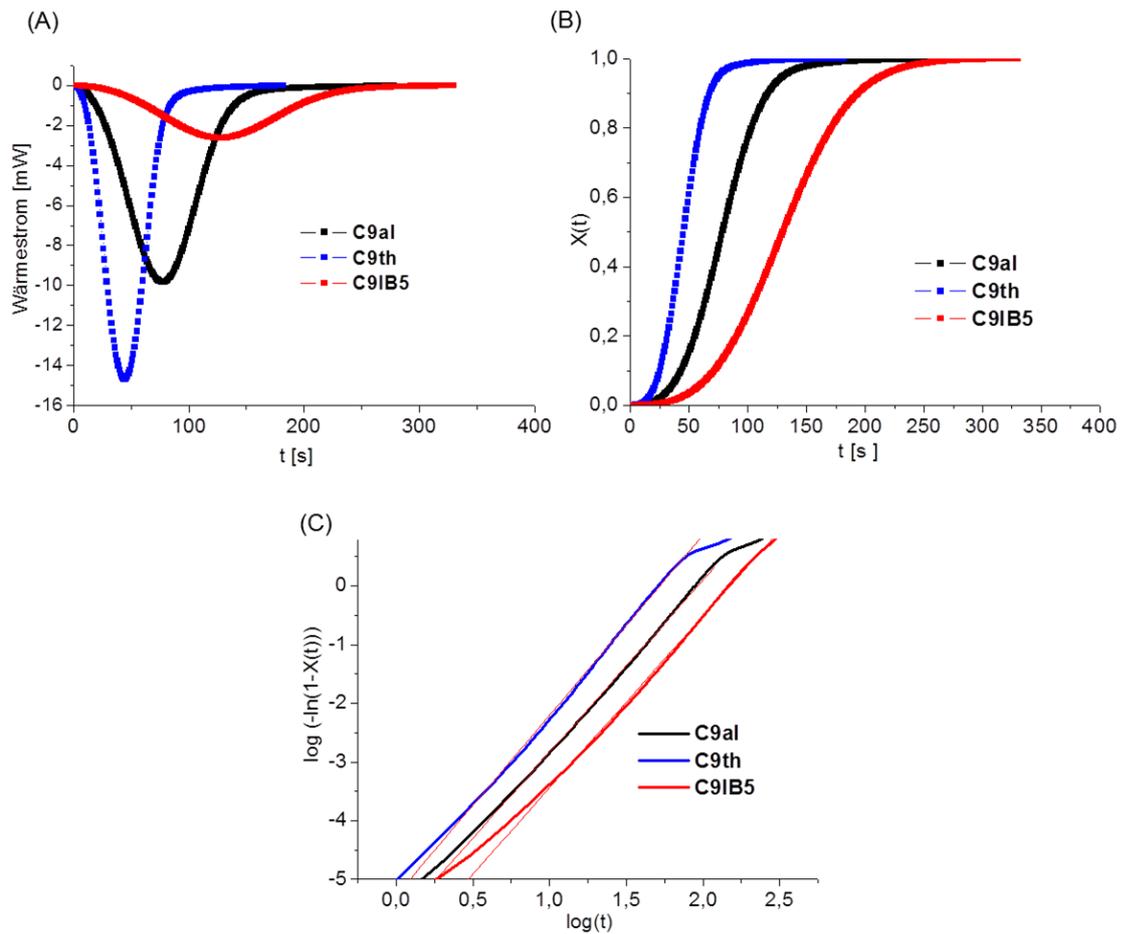


Abbildung A22. Isotherme DSC Messungen von **C9IB5** bei 42°C. (A) Wärmestrom, (B) Normierte relative Kristallinität, (C) Avrami-Plot.

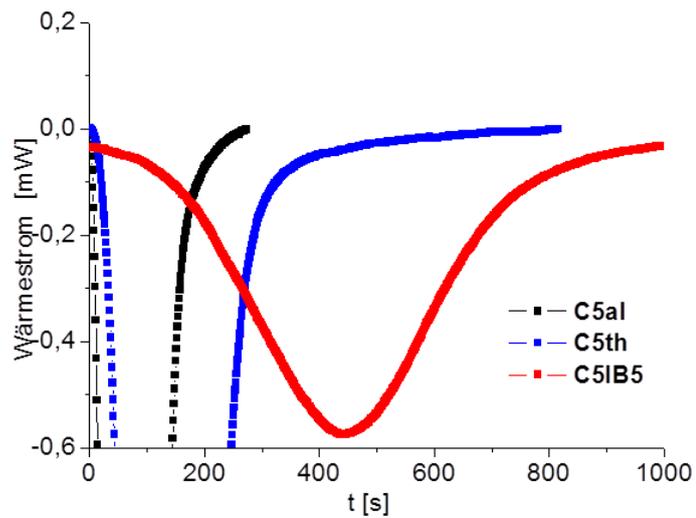


Abbildung A23. Vergrößerung der Wärmestrom-Kurve von **C5IB5**.

Liste der Veröffentlichungen

Schäler, K.; Ostas, E.; Schröter, K.; Thurn-Albrecht, T.; Binder, W. H.; Saalwächter, K. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2743-2754.

Ostas, E.; Schröter, K.; Beiner, M.; Yan, T.; Thurn-Albrecht, T.; Binder, W. H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3404-3416.

Barqawi, H.; Ostas, E.; Liu, B.; Carpentier, J.-F.; Binder, W. H. *Macromolecules* **2012**, *45*, 9779-9790.

Pulamagatta, B.; Ostas, E.; Herbst, F.; Struth, B.; Binder, W. H. *Eur. Polym. J.* **2012**, *48*, 1127-1134.

Ostas, E.; Yan, T.; Thurn-Albrecht, T.; Binder, W. H. *Macromolecules* **2013**, *46*, 4481-4490.

Vorträge

„Crystallization of supramolecular polymers under multiple constraints“ Elena Ostas, Steffen Kurzhals, Ajay Kasegaonkar, Clement Appiah, Wolfgang H. Binder *SFB TRR 102*, Bad Blankenburg, **2013**

„Poly(ϵ -caprolactone)–Poly(isobutylene): A Crystallizing, Hydrogen-Bonded Pseudo-Block Copolymer“ Elena Ostas, Wolfgang H. Binder. *P2012*, Halle (Saale), **2012**

„Crystallization in Dynamic Supramolecular Polymers“ Elena Ostas, Steffen Kurzhals, Ajay Kasegaonkar, Wolfgang H. Binder. *SFB TRR 102*, Bad Blankenburg, **2012**

„Synthesis and Investigation of the Crystallization Behaviour of Supramolecular Pseudo Block Copolymers“ Elena Ostas, Wolfgang H. Binder. *SFB TRR 102*, Brehna, **2012**

Poster

„Crystallization in Dynamic Supramolecular Polymers“ Ajay Kasegaonkar, Clement Appiah, Sophie Reimann, Elena Ostas, Wolfgang H. Binder. *SFB TRR 102*, Schkeuditz, **2013**

„Supramolecular Block Copolymers: Synthesis and Investigation of the Crystallization Behavior“ Elena Ostas, Klaus Schröter, Mario Beiner, Thomas Thurn-Albrecht, Gaurav Kumar Gupta, Ilja Gunkel, Wolfgang H. Binder. *EPF 2011*, Granada, **2011**.

„Synthesis and Investigation of the Crystallization Behavior of Supramolecular Block Copolymers.“ Elena Ostas, Wolfgang H. Binder. *P2010*, Halle (Saale), **2010**

„Synthesis, Rheology and Crystallisation Behavior of Cyclic Poly(ϵ -caprolactone)s“ Elena Ostas, Wolfgang H. Binder, Kay Saalwächter, Kerstin Schäler, Thomas Thurn-Albrecht, Klaus Schröter. *APME 2009*, Dresden, **2009**.

Danksagung

Ich bedanke mich sehr herzlich bei meinem Betreuer Prof. Dr. Wolfgang H. Binder für die Möglichkeit, ein so spannendes und herausforderndes Thema bearbeiten zu dürfen sowie für die Schaffung hervorragender Arbeitsbedingungen, zahlreiche fachliche Diskussionen und seine immer wieder motivierenden, fordernden und voranbringenden persönlichen Worte.

Ein besonderer Dank gilt auch Prof. Thomas Thurn-Albrecht für die vielen ausführlichen und detaillierten Diskussionen der SAXS- und Rheologie-Messungen sowie den Mitarbeitern seiner Forschungsgruppe Tingzi Yan, Gaurav Kumar Gupta und Dr. Ilja Gunkel für die Durchführung der SAXS-Messungen. Herrn Dr. Klaus Schröter danke ich für die ersten durchgeführten Rheologie-Messungen, die zahlreichen Diskussionen und seine immer währende Hilfebereitschaft.

Beim Herrn Prof. Dr. Mario Beiner bedanke ich mich für die freundliche Unterstützung bei den Avrami-Auswertungen sowie den zahlreichen Problemdiskussionen.

Auch allen Mitarbeitern der AG Binder und insbesondere den Mitgliedern des „Teams SFB“ Dr. Steffen Kurzhals, Ajay Kasegaonkar und Clement Appiah gilt mein herzliches Dankeschön für das freundliche Arbeitsklima und eine ausgezeichnete Zusammenarbeit. Außerdem möchte ich mich bei Anke Hassi für die stets schnell und zuverlässig erledigten organisatorischen Arbeiten, sowie für ihre Geduld und ihr immer offenes Ohr bedanken.

Für die finanzielle Unterstützung bedanke ich mich bei der Graduiertenförderung des Landes Sachsen-Anhalt und bei der DFG (Projekt SFB TRR 102, Teilprojekt A3).

Lebenslauf

Name Elena Ostas

Geburtsdatum 29.07.1982

Geburtsort Moskau

Staatsangehörigkeit deutsch

Berufstätigkeit

seit 01.12.2008 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Martin- Luther-
Universität Halle Wittenberg am Institut für
Technische und Makromolekulare Chemie

Berufsausbildung

seit 01.04.2009 Anfertigung einer Dissertation an der Martin-Luther-
Universität Halle Wittenberg am Institut für
Technische und Makromolekulare Chemie.

17.11.2008 Diplom mit der Note „sehr gut“

15.10.2007 – 15.10.2008 Anfertigung einer Diplomarbeit an der Martin-Luther-
Universität Halle Wittenberg am Institut für
Technische und Makromolekulare Chemie.

14.12.2006 Abschlussprüfung Basisstudium Chemie

14.09.2005 Vordiplom Chemie

01.10.2003 – 17.11.2008 Studium der Chemie an der Martin-Luther-Universität
Halle Wittenberg. Abschluss: Diplom-Chemikerin

Schulbildung

06.07.2003 Abitur (Südstadt-Gymnasium, Halle/Saale)

01.08.1999 – 01.07.2003 Südstadt-Gymnasium (Halle/Saale)

25.06.1999 Zeugnis der allgemeinen Hochschulreife (Gymnasium Nr.
1530, Moskau)

09.1989 – 01.07.1999 Gymnasium Nr.1530 (Moskau)

Halle, 27.01.2014

Elena Ostas

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet habe. Die vorliegende Dissertation bzw. Teile daraus habe ich keiner anderen wissenschaftlichen Einrichtung vorgelegt. Weiterhin bestätige ich, keine anderweitigen Promotionsversuche unternommen zu haben.

Halle, 27.01.2014

Elena Ostay