

**Nicht-wässrige Emulsionen
zur Erzeugung neuer Nanopartikel**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg Universität
in Mainz

Robert Haschick
geb. in Lauchhammer

Mainz 2011

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2007 bis Dezember 2010 im Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. [REDACTED] [REDACTED] angefertigt.

Dekan: Herr Prof. Dr. [REDACTED]

1. Berichterstatter: Herr Prof. Dr. [REDACTED]

2. Berichterstatter: Herr Prof. Dr. [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: 26.10.2011

D77 (Dissertation Universität Mainz)

Meiner Familie

I Inhaltsverzeichnis

I	INHALTSVERZEICHNIS	I
1	EINLEITUNG	1
1.1	ALLGEMEINE BEDEUTUNG VON POLYMERDISPERSIONEN	1
1.2	MECHANISMEN DER HETEROGENEN POLYMERISATION	4
1.2.1	<i>Emulsionsgrundlagen</i>	4
1.2.2	<i>Dispersionspolymerisation</i>	8
1.2.3	<i>Suspensionspolymerisation</i>	9
1.2.4	<i>(Makro)Emulsionspolymerisation</i>	10
1.2.5	<i>Miniemulsionspolymerisation</i>	12
1.2.6	<i>Mikroemulsionspolymerisation</i>	13
1.2.7	<i>Kinetischer Vergleich heterogener Polymerisationen</i>	15
1.3	NICHT-WÄSSRIGE EMULSIONEN	18
2	ZIELSETZUNG DER ARBEIT	23
3	CHARAKTERISIERUNG NICHT-WÄSSRIGER EMULSIONEN	25
4	KATALYTISCHE POLYMERISATIONEN	31
4.1	RINGÖFFNENDE METATHESE-POLYMERISATION	31
4.1.1	<i>Allgemeine Einführung</i>	31
4.1.2	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	36
4.1.3	<i>Zusammenfassung und Bewertung</i>	44
4.2	ACYCLISCHE DIEN-METATHESE-POLYMERISATION	46
4.2.1	<i>Allgemeine Einführung</i>	46
4.2.2	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	48
4.2.3	<i>Zusammenfassung und Bewertung</i>	63
4.3	CYCLOPOLYMERISATION VON α,ω -DIENEN	65
4.3.1	<i>Allgemeine Einführung</i>	65
4.3.2	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	67
4.3.3	<i>Zusammenfassung und Bewertung</i>	72
4.4	NI-KATALYSIERTE POLYMERISATION VON ISOCYANIDEN	73
4.4.1	<i>Allgemeine Einführung</i>	73

4.4.2	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	75
4.4.3	<i>Zusammenfassung und Bewertung</i>	83
5	KERN-SCHALE-SYSTEME	85
5.1	GRUNDLAGEN ZUR SYNTHESE UND ANALYSE VON KERN-SCHALE-PARTIKELN	85
5.2	KERN-SCHALE-PARTIKEL VIA POLYADDITION UND RADIKALISCHER POLYMERISATION	90
5.2.1	<i>Allgemeine Einführung</i>	90
5.2.2	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	91
5.2.3	<i>Zusammenfassung und Bewertung</i>	107
5.3	KERN-SCHALE-PARTIKEL VIA RINGÖFFNENDER METATHESE- UND RADIKALISCHER POLYMERISATION	109
5.3.1	<i>Allgemeine Einführung</i>	109
5.3.2	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	109
5.3.3	<i>Zusammenfassung und Bewertung</i>	118
5.4	KERN-SCHALE-PARTIKEL VIA OBERFLÄCHENFUNKTIONALISIERUNG	120
5.4.1	<i>Allgemeine Einführung</i>	120
5.4.2	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	122
5.4.3	<i>Zusammenfassung und Bewertung</i>	133
6	MOLEKULAR GEPRÄGTE PARTIKEL	135
6.1	AUSWASCHUNG UND WIEDERANBINDUNG	135
6.1.1	<i>Allgemeine Einführung</i>	135
6.1.2	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	137
6.1.3	<i>Zusammenfassung und Bewertung</i>	150
6.2	ZELLAUFNAHME VON MOLEKULAR GEPRÄGTEN PARTIKELN	152
6.2.1	<i>Allgemeine Einführung</i>	152
6.2.2	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	154
6.2.3	<i>Zusammenfassung und Bewertung</i>	164
7	RESÜMEE UND AUSBLICK	167
8	EXPERIMENTELLER TEIL	174
8.1	INSTRUMENTELLE ANALYSEVERFAHREN	174
8.2	MATERIALIEN UND GERÄTE	176
8.3	SYNTHESE DER PARTIKEL	179

II	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	III
III	SYMBOL- UND EINHEITENVERZEICHNIS	VI
IV	LITERATURVERZEICHNIS	VIII
V	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	XVI
VI	TABELLENVERZEICHNIS	XIX
VII	DANKSAGUNG	XXI
VIII	LEBENS LAUF	XXIII

1 Einleitung

1.1 Allgemeine Bedeutung von Polymerdispersionen

Polymerdispersionen werden in vielen industriellen Bereichen als wichtige Rohmaterialien eingesetzt.^[1] Sie bestehen aus sehr kleinen Polymerpartikeln (der dispergierten Phase), welche in einem Lösungsmittel (der kontinuierlichen Phase, meist Wasser), verteilt sind. Der Feststoffgehalt kann hierbei bis zu 68 Gew.-% betragen und der Partikeldurchmesser zwischen einigen Nanometern bis Millimetern variieren.^[2] In Abb. 1-1 ist eine getrocknete Dispersion eines Poly(methacrylats) mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) dargestellt. Je nach Größe und Konzentration der Partikel erscheint die Dispersion als milchige bis transparente Flüssigkeit.^[2]

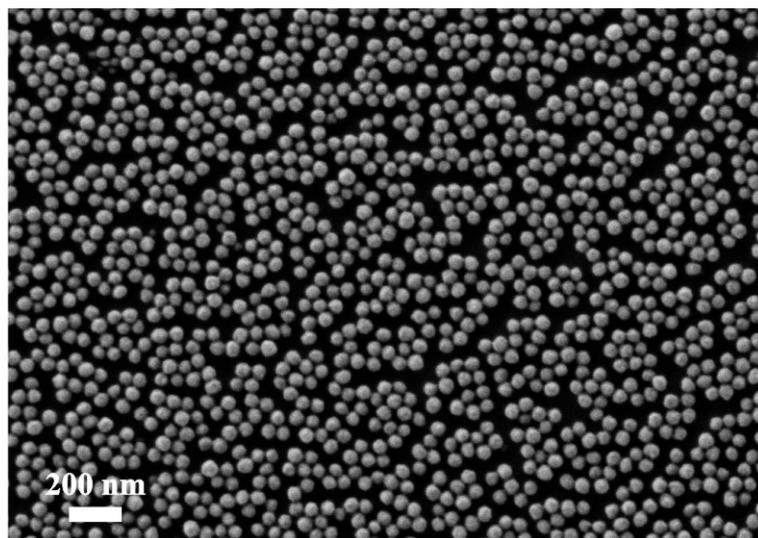


Abb. 1-1: REM-Aufnahme einer getrockneten Poly(methacrylat)-Dispersion.

Die Anwendungen solcher auch als Latizes bezeichneten Dispersionen sind mannigfaltig und basieren hauptsächlich auf den Anforderungen „Schützen, Verbinden, Veredeln“. Diese Ziele werden meist erreicht, indem die kontinuierliche Phase unter reduziertem Druck entfernt wird und somit nur das Polymer zur Eigenschaftsmodifizierung zurückbleibt.^[1] Dabei können die Partikel einerseits in eine Matrix wie polymere Bauteile, aber auch Beton oder Erdöl eingebracht werden, um bspw. deren Härte, Schlagzähigkeit, Fließfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, UV-Absorption, Wasserdichtigkeit oder Brandhemmung zu

beeinflussen.^[1] Andererseits können die Latizes auch lediglich auf die Oberfläche des zu modifizierenden Materials durch Entfernung der flüssigen Phase aufgebracht werden. Hierbei können z. B. Metalle, Holz, Leder oder Papier gegen Wasser und Mikroorganismen geschützt sowie die Oberflächeneigenschaften des jeweiligen Stoffes verbessert werden.^[3] Neben der Entfernung der kontinuierlichen Phase besteht auch die Möglichkeit, die Dispersionen direkt in ihrer flüssigen Form zu verwenden, bspw. für den Wirkstofftransport in der medizinischen Diagnostik oder um flüssige Seifen zu stabilisieren.^[1, 4]

Einer der größten Absatzmärkte für Polymerdispersionen ist im Bereich der Papierindustrie, genauer gesagt der Oberflächenveredelung von Papier, zu finden.^[3] Das mengenmäßig wichtigste Verfahren (sowohl in Bezug auf die hergestellte Papiermenge als auch bezüglich der verwendeten Dispersionsmenge) ist dabei die Papierstreicherei. Bei diesem Verfahren werden pigmentierte Dispersionsfarben auf das Papier aufgebracht, um es weißer und glatter zu gestalten sowie dessen Saugfähigkeit für Tinte zu verbessern.^[3] Die Polymerpartikel aus der Dispersion wirken hierbei als Bindemittel, welches die Pigmentteilchen untereinander zusammenfügt und die gesamte Schicht auf der Oberfläche verankert.^[3]

Ein weiterer sehr großer Absatzmarkt für synthetische Latizes liegt in der Anstrich- und Lackindustrie. Hier werden vor allem Innenfarben, Außenfarben, Putze, Grundierungen und Holzfarben auf der Basis von wässrigen Polymerdispersionen verwendet.^[1] Die Polymerpartikel dienen auch in diesem Fall hauptsächlich als Bindemittel, um verschiedene andere Bestandteile der Farbe, wie Pigmente, Füllstoffe oder Schaumbremser auf der jeweiligen Oberfläche zu fixieren.^[3]

Aktuellen Berichten von Unternehmensberatungsgruppen zufolge sind die Absatzmärkte für Polymerdispersionen in Nordamerika und Europa in den letzten Jahren teilweise geschwächt worden.^[5] Im Zuge der Finanz- und Weltwirtschaftskrise 2008 und des damit verbundenen Rückgangs an neu gebauten Immobilien und produzierten Automobilen sank die Nachfrage nach Anstrichen und Lacken. Außerdem führte die zunehmende Digitalisierung von Zeitschriften, Nachrichtenverkehr und anderen Printmedien zu Absatzrückgängen in der Papierindustrie. Allerdings wurde für die Jahre 2011 und 2012 auch ein Wachstumspotential von 10 % und mehr für die Märkte in Asien und Südamerika prognostiziert. Des Weiteren wurde angenommen, dass auch die europäischen und nordamerikanischen Märkte eine baldige Erholung erfahren werden. Somit werden Polymerdispersionen auch in der Zukunft noch eine große wirtschaftliche Rolle spielen. In Abb. 1-2 sind die Anwendungsbereiche von synthetischen Latizes aus dem Jahr 2009 mengenmäßig gegenübergestellt.^[5]

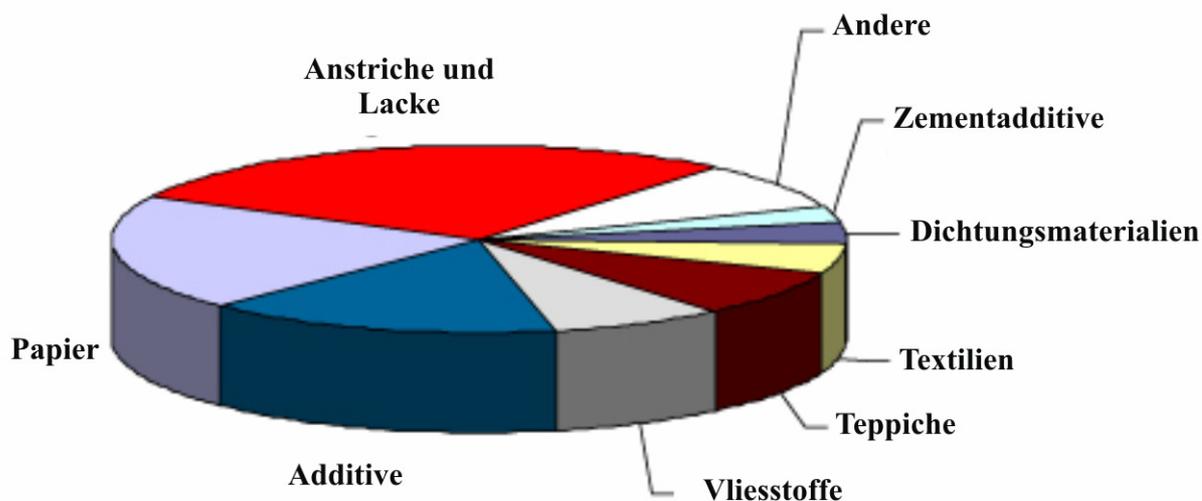


Abb. 1-2: Industrielle Anwendung von synthetischen Polymerdispersionen im Jahr 2009

(Quelle: Ibbotson, Kline & Company Consulting Group).^[5]

Die Klassifizierung von Polymerdispersionen kann auf viele unterschiedliche Weisen erfolgen, bspw. anhand ihrer chemischen Struktur (von dispergierter Substanz oder kontinuierlicher Phase), der natürlichen oder synthetischen Gewinnung, der Stabilität, der Partikelgröße oder des Feststoffanteils.^[6] Die wohl wichtigste Unterscheidungsmöglichkeit basiert jedoch auf der Herstellungsmethode. Hierbei sind zum einen die Dispersionen zu nennen, welche auf Polymeren beruhen, die zunächst homogen hergestellt und anschließend in einem Lösungsmittel dispergiert werden. Sie werden als Sekundärdispersionen bezeichnet. Zum anderen gibt es Primärdispersionen, bei denen die eigentliche Polymerisation bereits verteilt, also örtlich voneinander getrennt, im späteren Dispersionsmedium erfolgt. Solche Heterophasenpolymerisationen können in Dispersions-, Suspensions-, (Makro)Emulsions-, Miniemulsions- und Mikroemulsionspolymerisation unterschieden werden. Die Benennung der unterschiedlichen Mechanismen beruht nur bedingt auf einer logischen Nomenklatur, vielmehr ist sie historisch gewachsen. In den folgenden Teilkapiteln sollen die unterschiedlichen heterogenen Polymerisationsmechanismen sowie deren Vor- und Nachteile diskutiert werden.

1.2 Mechanismen der heterogenen Polymerisation

1.2.1 Emulsionsgrundlagen

Bei Emulsionen handelt es sich um mehrphasige Systeme, bei denen mindestens eine Flüssigkeit in einer anderen Flüssigkeit verteilt ist, ohne sich mit dieser zu mischen. Das verteilte Medium wird als diskontinuierliche oder dispergierte Phase bezeichnet, während das äußere Medium kontinuierliche Phase genannt wird. In Abb. 1-3 ist eine solche Emulsion schematisch dargestellt.

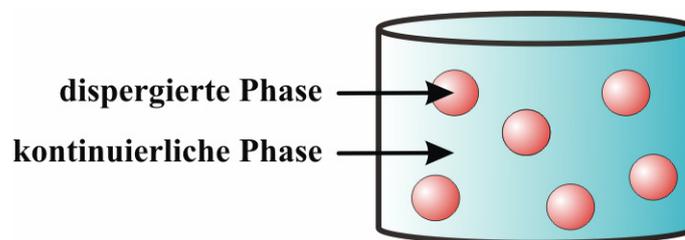


Abb. 1-3: Schematischer Aufbau einer Emulsion.

Emulsionen können neben einigen Spezialfällen in zwei Grundtypen unterteilt werden. Das sind einerseits Systeme, bei denen die dispergierte Phase unpolar und die kontinuierliche Phase polar ist. Solche Emulsionen werden als Öl-in-Wasser-Emulsionen (O/W-Emulsionen) bezeichnet^[7] und sind im täglichen Leben bspw. in Form von Milch oder Vinaigrette zu finden. Andererseits weisen Wasser-in-Öl-Emulsionen (W/O-Emulsionen) eine polare dispergierte Phase und eine unpolare kontinuierliche Phase auf.^[7] Beispiele hierzu sind Mayonnaise, Butter oder diverse kosmetische Cremes.

Die Biphasigkeit von Emulsionen wird aufrechterhalten, indem solchen Systemen sogenannte Emulgatoren (auch Tenside genannt) und / oder Schutzkolloide zugesetzt werden.^[8] Dies sind Moleküle, welche die gebildeten Tröpfchen stabilisieren und die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen herabsetzen. Emulgatoren sind amphiphile Substanzen und weisen in der Regel einen polaren (hydrophilen) Teil sowie einen unpolaren (hydrophoben) Teil auf. Die polaren Gruppen können dabei ionisch oder nicht-ionisch sein, das gesamte Tensid kann niedermolekular sein oder aber auf statistischen bzw. Blockcopolymeren beruhen.^[7] In Abhängigkeit vom vorliegenden Emulsionstyp ordnen sich die Tensidmoleküle

mit dem polaren Teil zur polaren dispergierten Phase (bei W/O-Emulsionen) bzw. zur polaren kontinuierlichen Phase (bei O/W-Emulsionen) an. In Abb. 1-4 ist dieses Verhalten schematisch dargestellt.

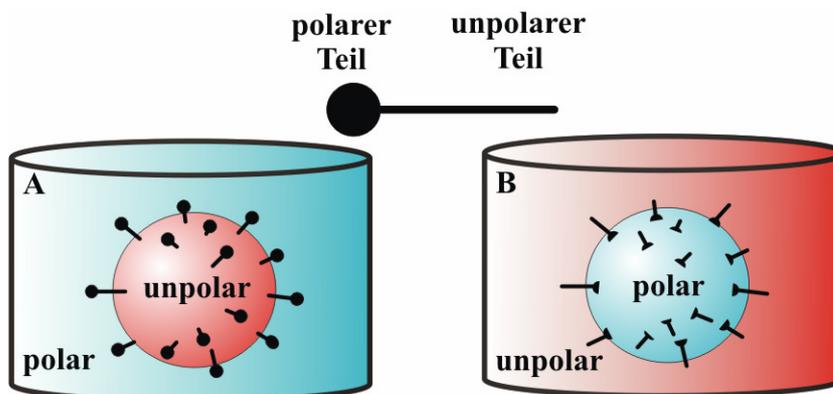


Abb. 1-4: Schematischer Aufbau von Tensiden und deren Anordnung in O/W-Emulsionen (A) und W/O-Emulsionen (B).

Es ist zu erkennen, dass im Fall der O/W-Emulsion (A) die polaren Gruppen zur kontinuierlichen Phase zeigen, also aus den Tröpfchen herausragen. Im Falle der W/O-Emulsion (B) ragen die polaren Gruppen in die Tröpfchen hinein und der unpolare Teil weist zur kontinuierlichen Phase. Anhand dieser beiden Beispiele wird auch ersichtlich, dass neben der bloßen Herabsetzung der Grenzflächenspannung ein wichtiger Stabilisierungseffekt erzielt wird, welcher die Kollision und Fusion der Tröpfchen, die sogenannte Koaleszenz, verhindert. Im Fall der O/W-Emulsionen (A) wirken die polaren Gruppen, welche aus den Tröpfchen herausragen, abstoßend aufeinander und erzeugen somit einen elektrostatischen Stabilisierungseffekt (besonders wenn es sich um ionische Kopfgruppen handelt).^[7] Beim Vorliegen einer W/O-Emulsion (B) sorgen die aus den Tröpfchen ragenden unpolaren Teile des Emulgators für eine sterische Abschirmung und somit Stabilisierung der Tröpfchen. Beide Mechanismen verhindern die Phasenseparation (auch „Brechen der Emulsion“ genannt) durch Koaleszenz.^[7]

Ein weiterer Alterungsmechanismus wird als *Ostwald-Reifung* bezeichnet und beschreibt nicht die Verschmelzung zweier Tröpfchen miteinander aufgrund von direktem Kontakt, sondern aufgrund der Diffusion des Inhaltes eines Tröpfchens durch die kontinuierliche Phase in ein anderes Tröpfchen. Beide Alterungsmechanismen sind in Abb. 1-5 schematisch gegenübergestellt.

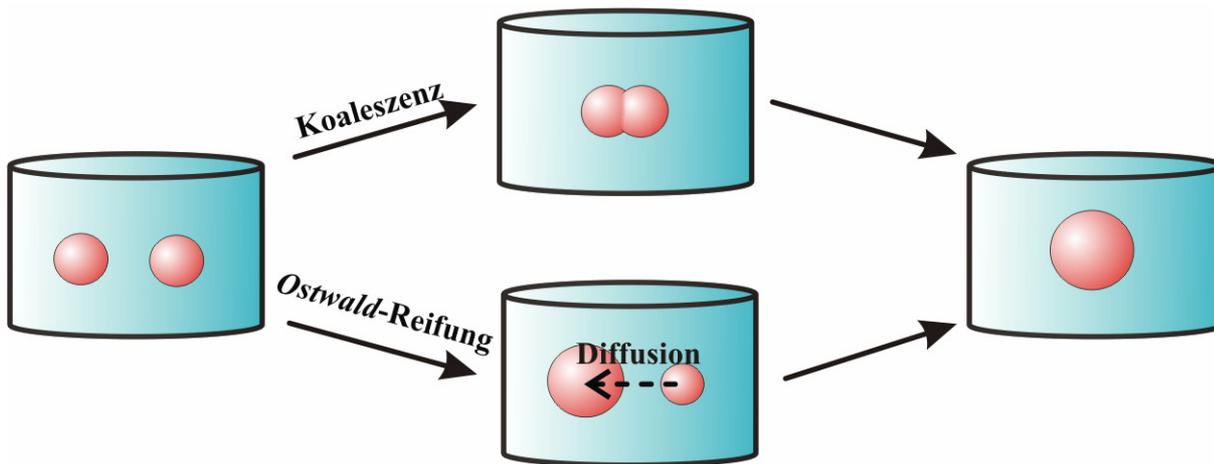


Abb. 1-5: Schematische Gegenüberstellung der Alterungsmechanismen einer Emulsion.^[9]

Während die Geschwindigkeit der Koaleszenz vom Quadrat der Tröpfchenkonzentration abhängt, also bei einer größeren Tröpfchendichte sehr schnell wahrscheinlicher wird, hängt die Geschwindigkeit der *Ostwald-Reifung* nur linear von der Tröpfchenkonzentration ab.^[7]

Die Koaleszenz kann, wie zuvor beschrieben, durch den Einsatz geeigneter Tenside unterdrückt werden, gegen die *Ostwald-Reifung* hilft diese Maßnahme jedoch nicht. Bei diesem Alterungsprozess handelt es sich um Monomerdiffusion von einem kleineren zu einem größeren Tröpfchen durch die kontinuierliche Phase, aufgrund unterschiedlicher *Laplace-Drücke*.^[7]

Der *Laplace-Druck* beschreibt den Druckunterschied zwischen dem Äußeren und dem Inneren eines Tröpfchens. Aufgrund der Oberflächenspannung an der Phasengrenzfläche zwischen kontinuierlicher und dispergierter Phase herrscht in den Tröpfchen ein höherer Druck als außerhalb. Wenn nun der Durchmesser der sphärischen Tröpfchen sinkt, kommt es zur Vergrößerung des Verhältnisses zwischen Oberfläche und Volumen und somit auch zu einer größeren Oberflächenspannung bezogen auf das Volumen des Tröpfchens. Folglich ist der *Laplace-Druck* reziprok proportional zum Radius des Tröpfchens und kleinere Tröpfchen sind einem höheren Druck ausgesetzt als die größeren und lösen sich daher zuerst auf.

Dieser Prozess ist jedoch auch abhängig von der Diffusionsrate der am wenigsten wasserlöslichen Komponente (bei O/W-Emulsionen) und kann daher durch Zugabe eines Hydrophobs (für O/W-Emulsionen; bei W/O-Emulsionen: Lipophob) unterdrückt werden. Ein solches Hydrophob verteilt sich in der dispergierten Phase und baut einen osmotischen Druck auf, welcher dem *Laplace-Druck* entgegenwirkt.^[7]

Zusammenfassend ist also zu festzuhalten, dass sowohl die quadratische Abhängigkeit der Koaleszenz von der Tröpfchenkonzentration als auch die reziproke Proportionalität des

Laplace-Drucks zum Tröpfchenradius dazu führt, dass vor allem bei sehr kleinen und vielen Tröpfchen eine hohe Alterungsgefahr besteht.^[9]

Unabhängig vom Stabilisierungsmechanismus und der Gefahr der Alterung muss zum Aufbau einer Emulsion zunächst eine Flüssigkeit in der anderen Flüssigkeit verteilt werden. Bei einer solchen Verteilung erhöht sich die Grenzfläche zwischen den beiden Phasen. Da die zur Dispergierung der Phasen zu leistende Arbeit proportional zum Produkt aus Grenzfläche und Grenzflächenspannung ist, kann die Grenzfläche also erhöht werden, indem die geleistete Arbeit erhöht und / oder die Grenzflächenspannung reduziert wird. Eine solche Reduzierung der Grenzflächenspannung kann durch Zugabe von Tensiden erfolgen, welche die Wechselwirkung von Lösungsmittelmolekülen untereinander (Kohäsion) reduzieren. Die Erhöhung der geleisteten Arbeit / in das System eingebrachte Energie kann bspw. durch die Erhöhung der Rührintensität oder durch die Verwendung eines Ultraturrax, eines Ultraschallfingers / -bads oder eines Hochdruckhomogenisators erreicht werden.

Wie am Ende des Kapitels 1.1 erwähnt, gibt es unterschiedliche heterogene Polymerisationsmethoden, um Polymerdispersionen herzustellen. Die Gemeinsamkeit dieser Methoden ist, dass durch das Vorhandensein einer kontinuierlichen Phase eine sehr gute Abfuhr der Reaktionswärme sowie geringe Viskositätserhöhung gewährleistet werden kann.^[10] Dies führt dazu, dass heterogene Polymerisationen verfahrenstechnisch relativ einfach auch in großen Anlagen (bis zu 200 m³ Reaktoren) diskontinuierlich, halbkontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden können.^[10]

Die Polymerisationsmethoden unterscheiden sich nur zum Teil in Punkten wie Ort der Initiierungsreaktion, Stabilisierungsagens, Kinetik oder Diffusionsabhängigkeit und können daher schwer kategorisiert werden. Jedoch bezieht sich eine relativ allgemeingültige Klassifizierung auf die Tröpfchengröße der (vor der Polymerisation vorliegenden) Emulsion und auf die damit unmittelbar einhergehende Stabilität. In Abb. 1-6 sind drei unterschiedliche Emulsionstypen einander gegenübergestellt.

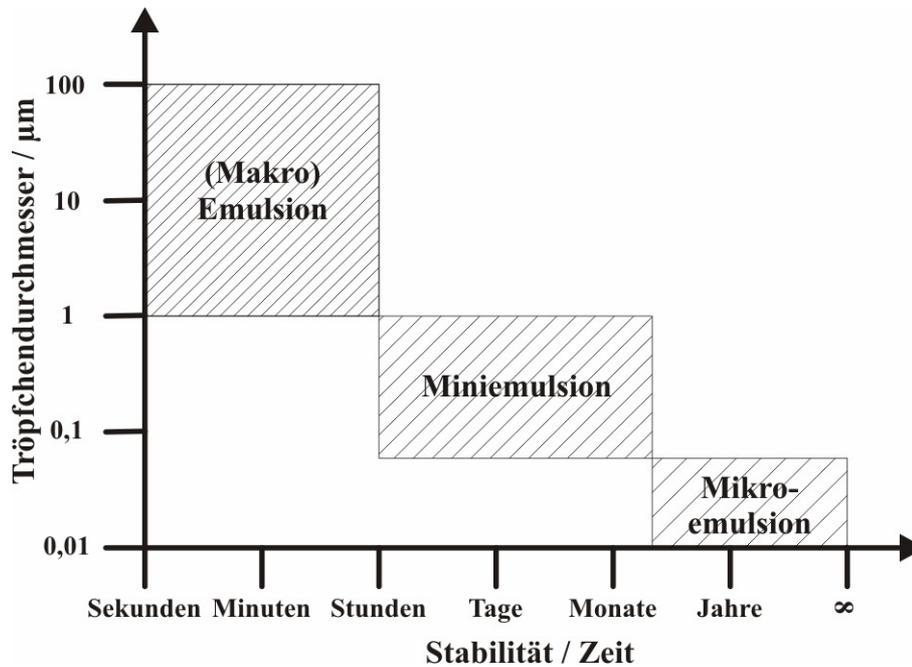


Abb. 1-6: *Unterschiedliche Emulsionstypen und deren Einordnung nach Stabilität und Tröpfchengröße.^[8]*

Es ist zu erkennen, dass Mikroemulsionen die höchste Dispersionsstabilität sowie die kleinsten Tröpfchendurchmesser aufweisen, während Miniemulsionen in einem mittleren Bereich liegen und (Makro)Emulsionen relative große Tröpfchen besitzen und nicht sehr langzeitstabil sind. Diese Einteilung soll jedoch nur als grober Anhaltspunkt dienen und wird in den folgenden Teilkapiteln genauer ausgeführt.

1.2.2 Dispersionspolymerisation

Die Methode der Dispersionspolymerisation ist eine Sonderform der Fällungspolymerisation und somit anfangs eigentlich gar kein heterogenes, sondern ein homogenes System. Bei der normalen Fällungspolymerisation liegt nur eine Phase, bestehend aus Lösungsmittel, Monomer und Initiator vor, in der es durch das Voranschreiten des Kettenwachstums zur Verringerung der Löslichkeit und somit ab einer kritischen Kettenlänge zur Fällung des Polymers kommt. Im Unterschied zur Fällungspolymerisation wird dem System bei einer Dispersionspolymerisation zusätzlich noch ein Emulgator zugesetzt, welcher die entstehenden Partikel am Ausfallen hindert und diese dispergiert hält.^[3, 11]

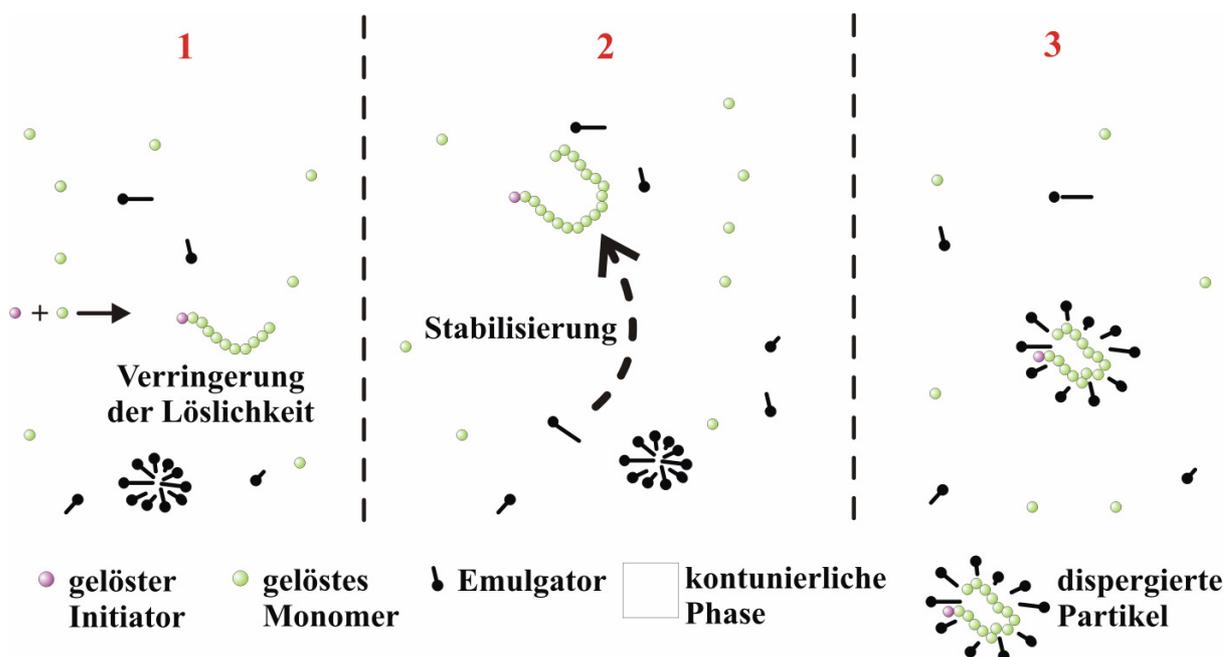


Abb. 1-7: Schematischer Ablauf einer Dispersionspolymerisation.

Abb. 1-7 veranschaulicht die Schritte einer Dispersionspolymerisation. Nachdem die Kettenwachstumsreaktion homogen gestartet wurde (1), wächst die Kette so lange, bis die propagierende Spezies unlöslich wird und droht aus dem Lösungsmittel auszufallen. Durch die verringerte Polarität der Kette lagern sich Emulgatormoleküle auf der Oberfläche des Polymers an (2) und stabilisieren so die entstehenden Polymerpartikel (3). Dabei entsteht eine relativ enge Verteilung des Molekulargewichts sowie der Partikelgröße, da alle Polymerketten bei einem ähnlichen Polymerisationsgrad die kritische Kettenlänge erreichen, also unlöslich werden.^[11] Die Größe der Partikel liegt je nach Monomer, Lösungsmittel und Emulgator sowie deren Konzentrationen zwischen wenigen bis einigen hundert Mikrometern.

1.2.3 Suspensionspolymerisation

Im Gegensatz zur Dispersionspolymerisation, bei der sowohl Initiator als auch Monomer in der kontinuierlichen Phase vorliegen, sind diese beiden Komponenten bei der Suspensionspolymerisation weitgehend unlöslich und bilden daher die dispergierte Phase. Das ganze System liegt also vor Beginn der Reaktion als (Makro)Emulsion vor.^[12]

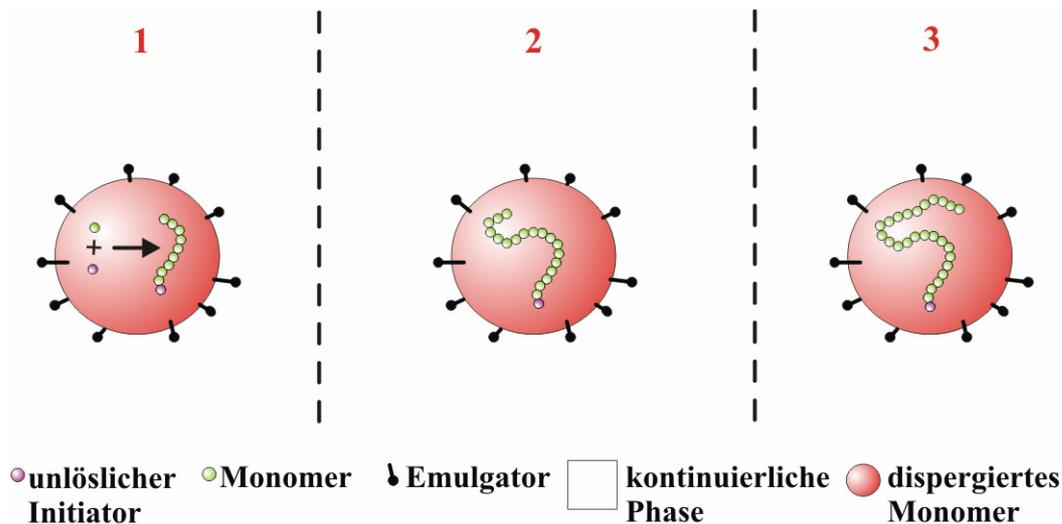


Abb. 1-8: Schematischer Ablauf einer Suspensionspolymerisation.

In Abb. 1-8 ist zu erkennen, dass der monomerlösliche Initiator die Kettenwachstumsreaktion in der dispersierten Phase startet (1) und diese so lange fortgeführt wird (2), bis es zu einem Kettenabbruch kommt (3), welcher analog zu den klassischen Mechanismen der homogenen Polymerisation (Rekombination und Übertragung) erfolgt.^[12]

Die Partikelgröße liegt in einem ähnlichen Bereich wie bei der Dispersionspolymerisation und beträgt einige Mikrometer bis Millimeter. Aufgrund dieser Größe und der damit einhergehenden hohen Anzahl an propagierenden Radikalketten pro Tröpfchen (10^2 bis 10^6) kann jedes einzelne Tröpfchen als separierter homogener Polymerisationsraum betrachtet werden; es wird auch von „wassergekühlter Substanzpolymerisation“ gesprochen.^[13] Neben der Partikelgröße liegt ein wichtiger Unterschied zur sonst relativ ähnlichen Miniemulsionspolymerisation, welche im Verlauf des Kapitels 1.2.5 beschrieben wird, darin, dass nur eine geringe Menge an Stabilisierungsagens, bspw. Schutzkolloide wie Methylcellulose, Poly(vinylalkohol) oder Poly(acrylsäure), verwendet wird und somit eine relativ breite Größenverteilung der Partikel entsteht.^[14]

1.2.4 (Makro)Emulsionspolymerisation

Bei der Emulsionspolymerisation liegt ein Initiator vor, welcher in der kontinuierlichen Phase löslich ist. Das Monomer ist hierin jedoch nur in geringem Maße löslich und bildet daher größtenteils dispersierte Reservoirs aus; im Gegensatz zur Suspensionspolymerisation bleibt

aber ein kleiner Teil des Monomers außerhalb der Tröpfchen gelöst. Des Weiteren liegt hier eine hohe Konzentration an Emulgator vor, welche dazu führt, dass neben dem stabilisierten Monomer auch „leere“ Mizellen vorhanden sind. ^[4, 7, 8, 13]

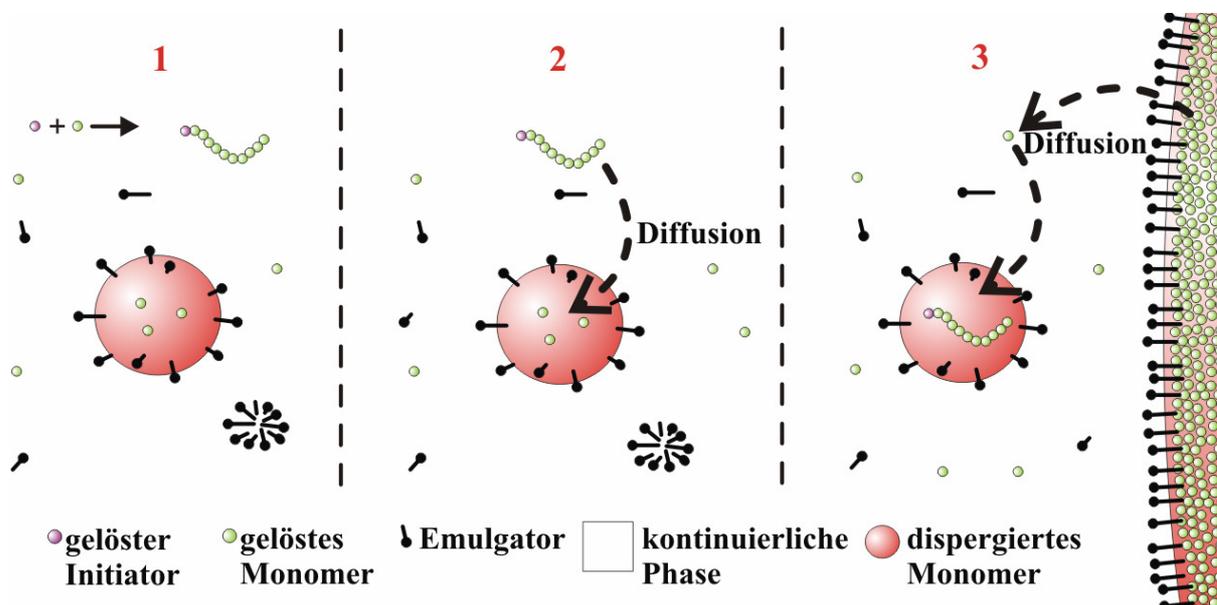


Abb. 1-9: Schematischer Ablauf einer (Makro)Emulsionspolymerisation.

In Abb. 1-9 ist zu erkennen, dass die Kettenwachstumsreaktion in der kontinuierlichen Phase beginnt (1). Ähnlich der Dispersionspolymerisation kommt es durch das Wachstum der Kette zu einer Verringerung der Löslichkeit, und ab einem kritischen Punkt diffundiert die aktive Spezies (Oligoradikal) in eine „leere“ bzw. monomergequollene Emulgatormizelle (2), um dort weiterhin mit Monomereinheiten reagieren zu können. Terminologisch wird bei der Diffusion in „leere“ Mizellen von „mizellarer Nukleierung“ gesprochen, während der Eintritt in Tröpfchen als „Tröpfchennukleierung“ bezeichnet wird.^[15] Aufgrund des Verbrauchs an Monomer in den Tröpfchen entsteht ein Konzentrationsgefälle, das durch Monomerdiffusion von der kontinuierlichen Phase in die Mizellen und von den großen Reservoirs in die nun verarmte kontinuierliche Phase, ausgeglichen wird (3).^[16] Dies geschieht so lange, bis die Reservoirs aufgebraucht sind. Dabei wird die Grenzfläche zwischen den beiden Phasen stetig erhöht und durch „Verbrauch“ der „leeren“ Mizellen stabilisiert. Der beschriebene Mechanismus hat zur Folge, dass die Größe der Tröpfchen / Partikel je nach Menge an Monomer und Emulgator von wenigen Hundert Nanometern bis zu einigen Mikrometern ansteigen kann, da die Partikel während des gesamten Polymerisationszeitraums wachsen. Dies erhöht jedoch auch die Wahrscheinlichkeit des uneinheitlichen Wachstums und somit der Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung.

Bei der Emulsionspolymerisation ist die Größe der Tröpfchen so gering, dass im Gegensatz zur Suspensionspolymerisation nur maximal eine wachsende Polymerkette pro Tröpfchen vorliegt. Bei Eintritt einer zweiten wachsenden Spezies kommt es zur Rekombination und somit zum Kettenabbruch.^[16] Daher liegen im statistischen Mittel 0,5 wachsende Ketten pro Tröpfchen vor. Dieser Umstand führt dazu, dass die Kettenlänge bei einer Emulsionspolymerisation nicht nur vom Monomer und dem Initiator abhängt, sondern auch von der Anzahl der vorliegenden Mizellen.^[16] Auf die unterschiedliche Kinetik der einzelnen Verfahren wird im Abschnitt 1.2.7 vergleichend eingegangen.

1.2.5 Miniemulsionspolymerisation

Die Miniemulsionspolymerisation weist mechanistisch eine starke Ähnlichkeit zur Suspensionspolymerisation auf (siehe Abb. 1-10).

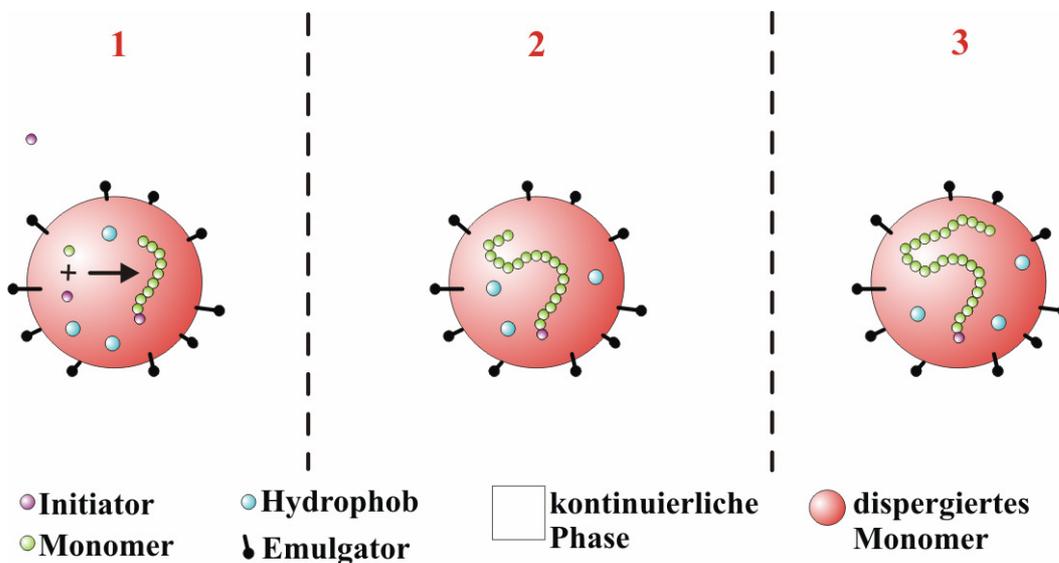


Abb. 1-10: Schematischer Ablauf einer Miniemulsionspolymerisation.

Auch hier liegt das Monomer von Beginn an dispergiert vor und kann somit völlig ohne dessen Diffusionseinfluss polymerisieren. Dieser Ausschluss von Monomerdiffusion führt dazu, dass Monomere verwendet werden können, welche völlig unlöslich in der kontinuierlichen Phase sind, und dass die entstehenden Partikel im Normalfall Abbilder der zuvor dispergierten Tröpfchen sind. Der Initiator liegt in den meisten Fällen direkt im

Monomer vor, kann aber auch in der kontinuierlichen Phase gelöst sein und führt dann durch dessen Diffusion in die Tröpfchen zur Tröpfchennukleierung.^[8, 17] Aufgrund der Abwesenheit von „leeren“ Mizellen kann jedoch keine mizellare Nukleierung stattfinden, wie sie bei der Emulsionspolymerisation erfolgt und somit kann auch die Diffusion von Monomer weitgehend ausgeschlossen werden.^[8, 17] Der wichtigste Unterschied zur Suspensionspolymerisation ist, neben der bloßen Partikelgröße, in der Stabilisierung zu finden. Die Miniemulsionspolymerisation enthält einen höheren Anteil an Emulgator, welcher zusammen mit einer zuvor größeren eingebrachten Energiemenge zu kleineren Partikeln führt.^[9, 13, 18] Dabei ist der Emulgatoranteil allerdings noch nicht so hoch, dass „leere“ Mizellen vorliegen würden, sondern lediglich so hoch, dass alle Monomertröpfchen stabilisiert sind. Wie im Abschnitt 1.2.1 aufgeführt, entsteht durch einen geringeren Tröpfchenradius ein höherer *Laplace*-Druck und somit eine größere Tendenz zur Alterung durch *Ostwald*-Reifung. Daher wird bei der Miniemulsionspolymerisation zusätzlich ein Hydrophob (O/W-Emulsionen) bzw. Lipophob (W/O-Emulsionen) eingebracht, um einen Diffusionsdruck aufzubauen, welcher dem *Laplace*-Druck entgegen wirkt.^[13] Die entstehenden Partikel können je nach Stabilität der zuvor erzeugten Emulsion einen Durchmesser von 50 nm bis 500 nm aufweisen.^[9] Wie auch bei der (Makro)Emulsionspolymerisation sind die Tröpfchen so klein, dass die Koexistenz von zwei aktiven Spezies in einem Tröpfchen nebeneinander nicht vorkommt und somit im Mittel die Anzahl der wachsenden Ketten pro Tröpfchen 0,5 beträgt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das Fehlen eines Diffusionseinflusses, die Ausbildung eines Gleichgewichts der Partikelgrößen, die Gegenwart einer zweiten dispergierten Substanz (Hydrophob bzw. Lipophob) und die Notwendigkeit hoher Scherkräfte zur Dispersionsbildung wesentliche Kriterien für eine Miniemulsionspolymerisation sind und diese von der Emulsionspolymerisation unterscheiden.^[13]

1.2.6 Mikroemulsionspolymerisation

Die Polymerisation in Mikroemulsion erfolgt ausgehend von einem thermodynamisch stabilen und spontan erreichten Zustand. Dazu bedarf es im Gegensatz zu den zuvor genannten Mechanismen keines besonders hohen Energieeintrags, jedoch einer sehr großen Menge an Emulgator sowie eventuellen polymeren Cotensiden und / oder einer

Lösungsmittel-Monomer-Kombination mit einer sehr kleinen Grenzflächenspannung. Der Mechanismus dieser Heterophasenpolymerisation ist in Abb. 1-11 schematisch dargestellt.

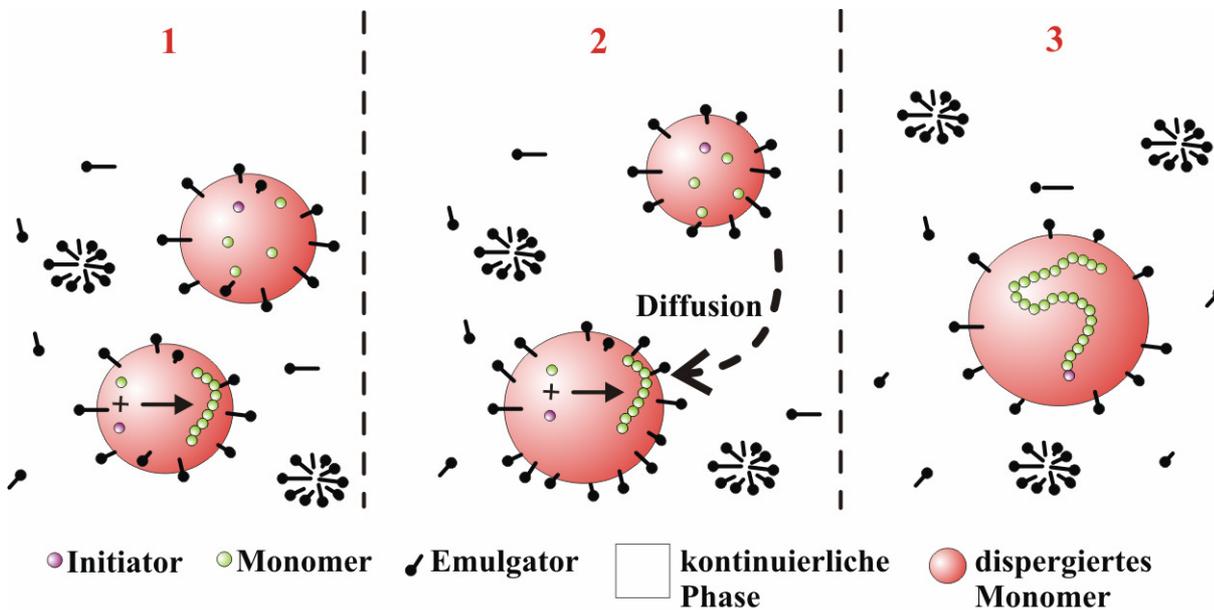


Abb. 1-11: Schematischer Ablauf einer Mikroemulsionspolymerisation.

Der hohe Anteil an Emulgator führt zu einer kompletten Bedeckung der Monomertröpfchen sowie zur Ausbildung zusätzlicher „leerer“ Mizellen. Da die Initiierung der Kettenwachstumsreaktion nicht in allen Partikeln simultan erfolgen kann, kommt es zunächst nur in einem Teil der Tröpfchen zum Kettenwachstum (1). Der hierdurch entstehende Monomerverbrauch führt zu einem osmotischen Druck und dazu, dass aus anderen (noch nicht „aktiven“) Tröpfchen Monomer in die „aktiven“ Tröpfchen diffundiert (2). Dies geschieht so lange, bis die nicht „aktiven“ Tröpfchen schließlich aufgebraucht sind und lediglich Polymerpartikel sowie „leere“ Mizellen zurückbleiben (3). Aufgrund des überschüssigen Emulgators, welcher schon zu Beginn der Reaktion „leere“ Mizellen bildet, kann es zusätzlich noch zu mizellarer, sekundärer Nukleierung kommen. Darunter wird eine zeitlich verzögerte Ausbildung neuer „aktiver“ Tröpfchen verstanden, indem eine propagierende Spezies aus einem Tröpfchen austritt und in eine „leere“ Mizelle diffundiert.^[19] Dieser Faktor, in Kombination mit der Monomerdiffusion, führt dazu, dass die entstehenden Partikel in ihrer Größe relativ uneinheitlich werden können. Aufgrund des thermodynamisch stabilen Ausgangszustandes entstehen jedoch sehr kleine Partikel im Bereich zwischen 5 nm und 50 nm, was die resultierenden Partikeldispersionen transparent erscheinen lässt.^[9, 13, 20]

1.2.7 Kinetischer Vergleich heterogener Polymerisationen

Die in den letzten 5 Teilkapiteln vorgestellten heterogenen Polymerisationsmechanismen lassen sich kinetisch in diffusionskontrollierte Prozesse und nicht-diffusionskontrollierte Prozesse einteilen. In Abb. 1-12 sind diese beiden Typen einander gegenübergestellt.

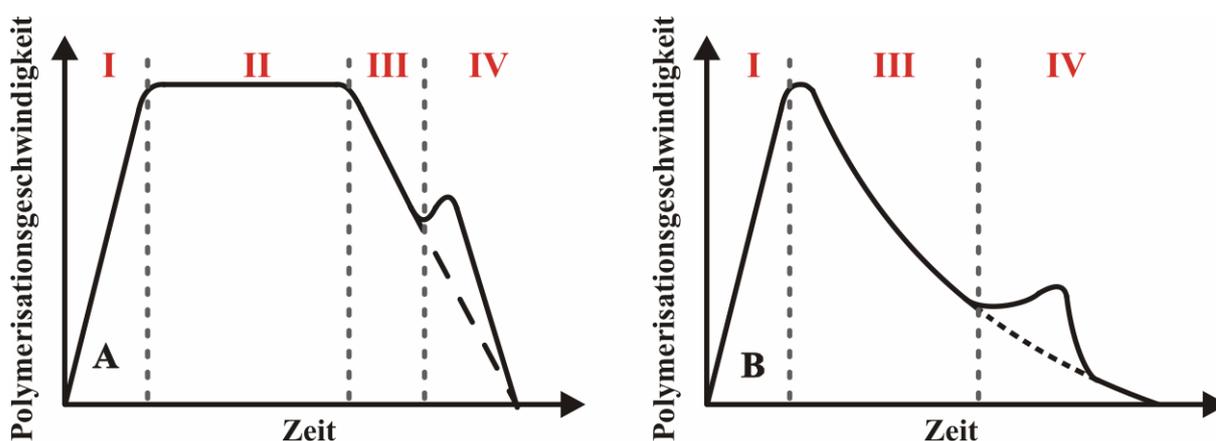


Abb. 1-12: Gegenüberstellung des kinetischen Verlaufs von diffusionskontrollierten (A) und nicht-diffusionskontrollierten (B) heterogenen Polymerisationsmethoden.

In Abb. 1-12 A ist der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit einer (Makro)Emulsionspolymerisation nach dem Modell von *Harkings, Smith* und *Ewart* aufgezeigt.^[9, 16, 21] Dieses Modell entspricht im Wesentlichen auch dem Verlauf bei einer Mikroemulsionspolymerisation und geht davon aus, dass die Polymerisation in vier Intervalle eingeteilt werden kann.

Im Intervall I beginnt die Bildung der Oligoradikale in der kontinuierlichen Phase und deren Diffusion in die Mizellen. Da das Verhältnis zwischen Monomerreservoir und Mizellen ca. $1 : 10^8$ beträgt, ist die Wahrscheinlichkeit des Eintritts der aktiven Spezies in die Mizellen weitaus höher als die des Eintritts in die Reservoirs.^[22] Im Verlauf des Intervalls werden immer mehr Radikale gebildet, was zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und einer Abnahme der Anzahl an Mizellen ohne propagierende Spezies führt. Sobald alle vorhandenen Mizellen mit einer aktiven Spezies „versehen“ sind (also kein freier Emulgator mehr vorliegt), wird ein stationärer Zustand erreicht, bei dem weitere erzeugte Radikale in Mizellen eindringen, in denen bereits ein Radikal vorliegt; somit kommt es zur Terminierung durch Rekombination. Dieser stationäre Zustand wird im Intervall II beschrieben. Durch Monomerdiffusion von den großen Reservoirs in die Mizellen wird kontinuierlich Monomer

nachgeliefert, sodass die Konzentration des Monomers und somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit konstant bleibt. Hierbei liegt eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Diffusionsgeschwindigkeit vor. Aufgrund des größeren Verhältnisses zwischen Oberfläche und Volumen der kleinen Tröpfchen wachsen diese schneller als die großen und es entsteht eine relativ enge *Poisson*-Verteilung. Weiterhin gilt: da zu Beginn des Intervalls II kein freier Emulgator mehr zur Verfügung steht, führt ab diesem Zeitpunkt das Wachstum der Teilchen dazu, dass die Grenzflächenspannung im System steigt. Somit sind die Teilchen zum Schluss nicht mehr vollständig mit Emulgator bedeckt. Wenn die Monomerreservoirs aufgebraucht sind, folgt Intervall III, in welchem nur noch die restlichen Monomereinheiten in den wachsenden Tröpfchen polymerisiert werden können. Hierbei sinkt die Konzentration an Monomer und somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit; die Grenzflächenspannung bleibt nun jedoch konstant. Das Intervall IV beschreibt das Auftreten eines sogenannten „Gelpeaks“, welcher auf einer Viskositätssteigerung beruht und in einigen Fällen zu beobachten ist, allerdings nicht zwingend vorhanden sein muss. Das Monomer, welches die Makromoleküle in den Tröpfchen zunächst „verdünnt“ hat, wird solange weiter verbraucht, bis die Viskosität des in den Tröpfchen befindlichen Mediums so hoch wird, dass eintretende Monomerradikale nicht mehr rekombinieren können, sondern in Koexistenz zueinander propagieren (bei sehr großen Tröpfchen kann dies ebenfalls vorkommen). Bei diesem, auch als *Norrish-Trommsdorff*-Effekt bezeichneten, Vorgang wird die mittlere Anzahl der wachsenden Ketten pro Tröpfchen also größer als 0,5.^[23, 24] Somit steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeit wieder kurzzeitig an, bis die Viskosität abermals so hoch geworden ist, dass nun auch die freie Beweglichkeit der Monomere eingeschränkt ist und diese nicht mehr zu den propagierenden Kettenenden gelangen (auch „Glaseffekt“ genannt). Schließlich stoppt die Polymerisation kurz vor dem vollständigen Monomerumsatz.

Während dieser Mechanismus für die Polymerisation in (Makro)Emulsion und Mikroemulsion gilt, ist in Abb. 1-12 B der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit bei Miniemulsionspolymerisationen dargestellt. Der Verlauf der Kurve erinnert stark an den normalen kinetischen Verlauf einer Substanzpolymerisation und kann auch für die Fälle der Suspensionspolymerisation und Dispersionspolymerisation angewandt werden. Es ist zu erkennen, dass es im Intervall I zur Initiierung der Polymerisation kommt, bis in allen Tröpfchen eine Kettenwachstumsreaktion gestartet wurde bzw. ein konstantes Verhältnis aus Kettenterminierung und Initiierung erreicht ist. Da die Konzentration der wachsenden

Radikalketten ab dem Ende des Intervalls I konstant ist, jedoch kein neues Monomer in die Tröpfchen nachdiffundieren kann, beginnt hier direkt das Intervall III, bei dem die Konzentration an Monomer und somit die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt. Da sich die Größe und Anzahl der Tröpfchen bei der Suspensions- und der Miniemulsionspolymerisation nicht ändert, bleibt die Grenzflächenspannung konstant. Lediglich bei der Dispersionspolymerisation erhöht sich diese, ähnlich der diffusionskontrollierten Prozesse. Im Verlaufe der sinkenden Monomerkonzentration kann es auch bei nicht-diffusionskontrollierten Prozessen zum Auftreten eines *Norrish-Tromsdorff*-Effekts kommen. Auch hier steigt die Viskosität solange an, bis die Geschwindigkeit der Kettenterminierung verringert wird und somit die Reaktionsgeschwindigkeit sowie kinetische Kettenlänge steigen. Wenn die Viskosität schließlich so hoch ist, dass auch die verbleibenden Monomereinheiten nicht mehr frei zu den wachsenden Kettenenden diffundieren können, sinkt die Polymerisationsgeschwindigkeit wieder und kommt kurz vor dem Erreichen des maximalen Umsatzes zum Erliegen.

1.3 Nicht-wässrige Emulsionen

Alle in Kapitel 1.2 beschriebenen Heterophasenpolymerisationen können sowohl auf Basis einer O/W-Emulsion als auch auf Basis einer W/O-Emulsion durchgeführt werden; ausgenommen natürlich der Dispersionspolymerisation, welche zu Beginn einen homogenen Zustand aufweist. Die Kombination aus zwei organischen, aprotischen Lösungsmitteln wurde jedoch bisher noch nicht aufgeführt. Solche Emulsionen werden Öl-in-Öl-Emulsionen (O/O-Emulsionen) genannt und bestehen ebenfalls aus einer kontinuierlichen und einer dispergierten Phase, welche durch eine oberflächenaktive Substanz stabilisiert wird.^[25-30] Trotz des möglicherweise irreführenden Begriffes Öl-in-Öl liegen in diesem Fall keine zwei unpolaren Phasen vor, sondern auch hier ist ein Polaritätsunterschied nötig, um Heterogenität herzustellen. Die ersten Arbeiten zum Thema nicht-wässrige Emulsionen organischer Lösungsmittel wurden bereits 1977 von *Riess* und Mitarbeitern veröffentlicht.^[25] Damals wurden Emulsionen aus Acetonitril und Cyclohexan sowie *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und *n*-Hexan erzeugt. Je nach Volumenverhältnis wurde sowohl die polare Komponente in der unpolaren als auch die unpolare in der polaren Phase dispergiert. In späteren Arbeiten von *Cameron et al.* sowie *Imhof et al.* konnte gezeigt werden, dass sich auch andere Lösungsmittel wie bspw. Petrolether, *n*-Decan, Silikonöle, Formamid oder Dimethylsulfoxid (DMSO) für nicht-wässrige Emulsionen eignen.^[29, 30]

Im Jahr 2000 zeigten *Antonietti* und Mitarbeiter, dass die Mischung eines polaren oder unpolaren organischen Lösungsmittels mit einem hierin nicht löslichen Monomer dazu geeignet ist, eine wasserfreie Miniemulsionen aufzubauen und diese zur radikalischen Polymerisation zu nutzen.^[31] In diesem Fall wurden jedoch noch relativ niedermolekulare Tenside (z. B. Natriumdodecylsulfat (SDS) oder Lutensol AT50®) verwendet, welche ursprünglich zur Dispersionserzeugung in Wasser gedacht waren. Vermutlich war dies der Grund dafür, dass die dargestellten transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen eine starke Uneinheitlichkeit und Deformation der Partikel nahe legten.

Da der Polaritätsunterschied und die damit einhergehende Grenzflächenspannung zwischen zwei organischen Lösungsmitteln meist nicht so groß ist wie jener zwischen Wasser und einem unpolaren Lösungsmittel, eignen sich laut *Sherrington et al.* herkömmliche niedermolekulare Tenside nur bedingt zur Stabilisierung solcher Systeme.^[30] Vielmehr ist es von Vorteil, makromolekulare Tenside in Form von statistischen Copolymeren, Blockcopolymeren oder Kammpolymeren zu verwenden, welche eine besonders gute

sterische Abschirmung der erzeugten Tröpfchen bewirken.^[30] Im einfachsten Fall handelt es sich bei diesen Emulgatoren um AB-Blockcopolymeren, deren Stabilisierung nachfolgend schematisch skizziert ist.

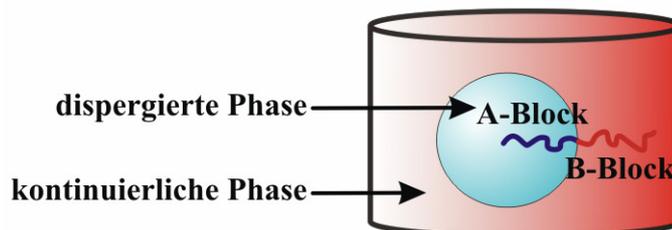


Abb. 1-13: Schematische Stabilisierung eines Emulsionströpfchens durch Blockcopolymeren.

Abb. 1-13 verdeutlicht, dass der stabilisierende Effekt von Blockcopolymeren darauf beruht, dass ein Teil (A-Block) selektiv im dispergierten Medium löslich ist bzw. an dessen Oberfläche adsorbiert wird, während der andere Teil des Polymers (B-Block) selektiv in der kontinuierlichen Phase löslich ist und somit eine sterisch abschirmende und stabilisierende Wirkung aufweist.^[25, 28]

Ende der 70er Jahre beschäftigte sich die Gruppe um *Riess* mit den oben erwähnten nicht-wässrigen Emulsionen noch aus rein akademischem Interesse, um so die Wirkung verschiedener statistischer Copolymeren und Kammpolymeren zu untersuchen. Wahrscheinlich rückte später aufgrund der Arbeiten von *Antonietti*, *Landfester* sowie *Sherrington* auch bei dieser Gruppe die Verwendung wasserfreier Zweiphasensysteme zurück in den Fokus der Forschung. So wurden 2004 neue Blockcopolymeren bspw. auf Basis von Poly(styrol), Poly(methylmethacrylat), Poly(ethylen-co-propylen) oder Poly(isopren) präsentiert, welche zur freien radikalischen Emulsionspolymerisation von Styrol, Methylmethacrylat oder 4-Vinylpyrrolidon geeignet waren.^[28]

Fast alle vorgestellten Arbeiten nutzten allerdings die nicht-wässrigen Emulsionen „nur“ zur radikalischen Polymerisation einfacher vinylicher Monomere. Der zentrale Vorteil solcher Zweiphasenmischungen liegt jedoch in der Zugänglichkeit von wassersensitiven Reaktionen. In den klassischen wässrigen Emulsionen war die Nutzung wasserempfindlicher Polymerisationsmethoden kaum möglich, und fast alle industriell verwendeten Latizes basierten auf radikalisch polymerisierbaren Vinylmonomeren. Doch die neuen nicht-wässrigen Emulsionen machten Polyadditionen (unter Verwendung von Isocyaniden), Polykondensationen (mittels Carbonsäurehalogeniden) oder katalytische Polymerisationen (auf Basis von wasserempfindlichen Spezies) potentiell zugänglich. Daher begannen *Müller et*

al. im Jahr 2005 damit, nicht-wässrige Emulsionen aus zwei organischen Lösungsmitteln zu nutzen, um die besagten Reaktionen heterogen durchführen zu können.^[32-34]

Zur Wahl der Lösungsmittel und des stabilisierenden Blockcopolymers wurde das Konzept der *Hansen*-Löslichkeitsparameter herangezogen. 2004 beschrieben *Riess et al.*, dass eine nicht-wässrige Emulsion dann besonderes stabil ist, wenn jeder Polymerblock nach Möglichkeit nur in einer der beiden Emulsionsphasen selektiv löslich ist.^[28] Um Polymer-Lösungsmittel-Kombinationen mit diesen Eigenschaften auszuwählen, verwendeten sie die *Hansen*-Löslichkeitsparameter.^[28, 35, 36]

Dieses von *Hansen* entwickelte Konzept geht davon aus, dass der Löslichkeitsparameter δ_t eines jeden Lösungsmittels oder Polymers aus drei Einzelparametern, den atomaren Dispersionskräften δ_d , den *intramolekularen* polaren Kräften δ_p (bspw. Dipolmomente) und den *intermolekularen* Wasserstoffbrückenbindungskräften δ_h , wie folgt berechnet werden kann.

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

Des Weiteren beschreibt jener Ansatz, dass die Löslichkeit / Mischbarkeit von zwei Komponenten abnimmt, wenn die Differenz ihrer Löslichkeitsparameter δ_t zunimmt. Dies bedeutet mit anderen Worten, dass Polymere in Lösungsmitteln gut löslich sind, wenn deren δ_t -Werte in einem ähnlichen Bereich liegen.

Wie erwähnt, wurde auch von *Müller et al.* das beschriebene Konzept der Löslichkeitsparameter angewandt, um Emulsionen aus Acetonitril und Cyclohexan sowie DMF und *n*-Hexan mit neuen Blockcopolymeren zu stabilisieren.^[32-34, 37] Es stellte sich heraus, dass die Kombination von Poly(isopren) (PI) und Poly(methylmethacrylat) (PMMA) zur Erzeugung eines Blockcopolymers die besten Stabilisierungseigenschaften erzielte. Der Grund hierfür lag darin, dass Poly(isopren) im Gegensatz zu Poly(styrol) (PS), wie es von *Riess et al.* meist verwendet wurde, einen deutlich geringeren δ_t Wert aufweist und somit bei Raumtemperatur besser in Cyclohexan oder *n*-Hexan löslich ist sowie eine geringere Löslichkeit in DMF oder Acetonitril besitzt. Das PI-*b*-PMMA-Copolymer wurde daher für die gewählten Lösungsmittel als optimaler Emulgator angesehen und konnte nach einer Synthesevorschrift von *Tcherkasskaya et al.* wie folgt hergestellt werden (Abb. 1-14).^[38]

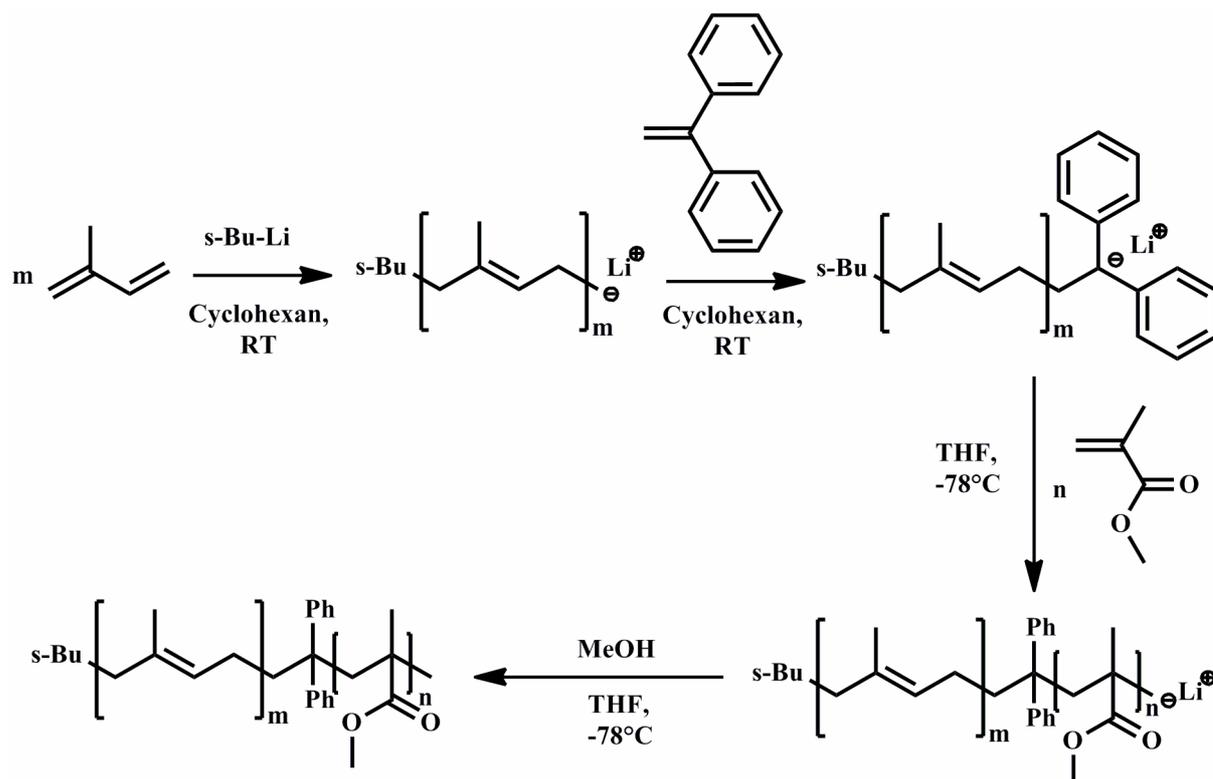


Abb. 1-14: Syntheseroute der PI-*b*-PMMA-Copolymere.

In Abb. 1-14 ist die Route zur anionischen Polymerisation von PI-*b*-PMMA-Copolymeren dargestellt. Dabei wurde die Polymerisation von Isopren durch *sekundär*-Butyllithium gestartet und so lange in Cyclohexan durchgeführt, bis das Monomer verbraucht war. Anschließend erfolgte die Senkung der Reaktivität des lebenden Anions durch Zugabe von 1,1-Diphenylethylen. Dies ermöglichte im nächsten Schritt, welcher in Tetrahydrofuran (THF) erfolgte, die Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA), ohne dass dieses am Carbonylkohlenstoff, sondern an der Vinylgruppe angegriffen wurde. Nachdem auch das Methacrylat komplett polymerisiert war, wurde die Reaktion durch Zugabe von Methanol beendet.

Durch Probenentnahme nach dem ersten Reaktionsschritt konnte die Blocklänge des PI-Teils größen ausschlusschromatographisch bestimmt werden. Jedoch hätte die Durchführung einer Gelpermeationschromatographie (GPC) nach der Synthese des zweiten Blocks mangels entsprechenden Standards nicht mehr zu repräsentativen Ergebnissen geführt. Daher wurde die Länge des PMMA-Blocks vergleichend mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.

Nachdem mit Hilfe der *Hansen*-Parameter ein Blockcopolymer gefunden wurde, welches es erlaubte stabile Emulsionen aus organischen, aprotischen, nicht mischbaren Lösungsmitteln

aufzubauen, wurden diese dazu genutzt, bisher unzugängliche Heterophasenpolymerisationen durchzuführen. Hierbei konnten unter Verwendung unterschiedlicher Prozessführungen in den Jahren 2006 und 2007 Polyadditionen, Polykondensationen und oxidative Polymerisationen in nicht-wässriger Emulsion von *Müller et al.* durchgeführt werden.^[32-34, 37] Des Weiteren wurden grundlegende Untersuchungen bzgl. der Emulsionsstabilität, Dispersionsstabilität, Abhängigkeit von der Emulgatorkonzentration und weiteren Faktoren durchgeführt und im Jahr 2008 in Dissertationsform veröffentlicht.^[37]

2 Zielsetzung der Arbeit

Die Erzeugung von Polymerdispersionen war bis zu Beginn des neuen Jahrtausends auf wenige, radikalisch polymerisierbare Vinylmonomere beschränkt, da fast ausschließlich Wasser als kontinuierliche Phase verwendet wurde. Im Zuge der Entwicklung von nicht-wässrigen Emulsionen sowie deren Verwendung zur Polymerisation und somit Erzeugung von Polymerdispersionen wurde eine Vielzahl an wasserempfindlichen Reaktionen und Prozessen zugänglich, welche zuvor versperrt blieben.

Auf Basis dieser neuen Emulsionen soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit überprüft werden, ob neben den bereits erfolgten Polyadditionen, Polykondensationen sowie oxidativen Polymerisationen folgende Reaktionen und Prozesse durchgeführt werden können.

1. Katalytische Polymerisationen

Es soll untersucht werden, welche Katalysatoren in den verwendeten Lösungsmitteln sowie unter Gegenwart des Emulgators stabil arbeiten und Makromoleküle mit hohen Kettenlängen erzeugen. Neben ringöffnender Metathese-Polymerisation (ROMP) oder acyclischer Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET) sollen die ebenfalls Ruthium-katalysierte Cyclo-polymerisation von α,ω -Dienen sowie die Nickel-katalysierte Insertionspolymerisationen von Isocyaniden auf ihre Realisierbarkeit untersucht werden. Die erzeugten Partikel sollen hierbei im Nanometerbereich liegen, eine enge Größenverteilung aufweisen und stabil dispergiert bleiben.

2. Kombinationen verschiedener Polymerisationen und polymeranaloger Reaktionen zur Erzeugung komplexer Partikelstrukturen

Kern-Schale-Morphologien bzw. Hybridpartikel sollen erzeugt werden, welche es erlauben, unterschiedliche Funktionalitäten im Inneren von Partikeln sowie auf deren Oberfläche zu generieren. Die jeweiligen Partikelsegmente können hierbei je nach Bedarf kovalent sowie nicht-kovalent miteinander verbunden sein. Der orts aufgelöste Nachweis der jeweiligen Polymere bzw. der jeweiligen Morphologie ist dabei ein besonders kritischer Punkt.

3. Anwendung neuer Partikelstrukturen im Bereich der molekularen Prägung

Die erzeugten Morphologien sollen Anwendung in der molekularen Prägung von Wirkstoffen in Polymerpartikeln finden. Dabei muss sichergestellt werden, dass eine möglichst große Menge der Substanz in die Partikel eingebracht werden kann, diese jedoch nach der Erzeugung der Kavitäten noch herauslösbar ist. Eine Anwendungsmöglichkeit dieser geprägten Partikel liegt in der Verwendung für den Wirkstofftransport in Zellen. Hierbei muss eine Oberflächenmodifizierung und Überführung in wässriges Medium so gewährleistet werden, dass es zu einer möglichst aktiven Zellaufnahme kommt.

3 Charakterisierung nicht-wässriger Emulsionen

Basierend auf den Arbeiten von Müller *et al.* wurden für die vorliegende Arbeit neue Chargen des PI-*b*-PMMA-Emulgators in Kooperation mit Jürgen Thiel und Thomas Wagner synthetisiert. In Tabelle 3-1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Blockcopolymere aufgeführt.

Tabelle 3-1: Verwendete Blockcopolymere und deren Blocklängen bzw. Verhältnisse.

Copolymer	PI-Block	PI-Block	PMMA-Block	PI- <i>b</i> -PMMA
	$\frac{\overline{M}_n \text{ (GPC)}}{\text{g mol}^{-1}}$ ^a	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ ^a	$\frac{\overline{M}_n \text{ (NMR)}}{\text{g mol}^{-1}}$ ^b	$P_{n,PI} : P_{n,PMMA}$
PI- <i>b</i> -PMMA-1	21 000	1,07	12 700	308 : 127
PI- <i>b</i> -PMMA-2	54 300	1,15	35 200	797 : 352
PI- <i>b</i> -PMMA-3	37 500	1,12	20 800	550 : 208
PI- <i>b</i> -PMMA-4	47 000	1,10	13 000	690 : 130

^a Ermittelt durch GPC in THF gegen PI-Standard; ^b Ermittelt durch ¹H-NMR-Spektroskopie in CDCl₃ bei 250 MHz und 25 °C.

Die verwendeten Copolymere wiesen alle ein Stoffmengenverhältnis der Blöcke von ca. 72 % Poly(isopren) und ca. 28 % Poly(methylmethacrylat) sowie ein Molekulargewicht von mindestens 30 000 g mol⁻¹ auf. Diese Eigenschaften waren notwendig, um eine möglichst hohe Dispersionsstabilität trotz der geringeren Grenzflächenspannung von nicht-wässrigen Emulsionen zu erreichen. Auch in der Literatur wurde davon berichtet, dass die effektive Stabilisierung von Emulsionen mit nicht-ionischen Makromolekülen erst bei der Verwendung von Emulgatoren mit einem Molekulargewicht von mindestens 20 000 g mol⁻¹ und einem Blocklängenverhältnis von 2 : 1 möglich ist.^[13, 26, 28, 32] Diese Bedingungen führten zu einem genügend großen sterischen Abschirmeffekt zwischen den Tröpfchen sowie Verankerungseffekt in den Tröpfchen.

Unabhängig vom Verhältnis der unterschiedlichen Polymere zueinander musste beachtet werden, dass es bei der anionischen Polymerisation von Isopren in Cyclohexan neben der oben abgebildeten *cis*-1,4-Addition in geringem Maße auch zur 3,4-Addition kommen konnte.^[39] Dieser Einbau führte zu Doppelbindungen, welche nicht im Rückgrat, sondern in den Seitenketten zu finden waren und somit eine höhere Zugänglichkeit aufwiesen.

Verglichen mit freien Vinylgruppen, welche nach einer 1,2-Addition entstehen, konnten die zweifach substituierten Doppelbindungen nach einer 3,4-Addition jedoch noch als relativ inert angesehen werden. Der Anteil an Doppelbindungen, welcher sich in den Seitengruppen des Polymers befand, konnte ebenfalls via $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt werden.

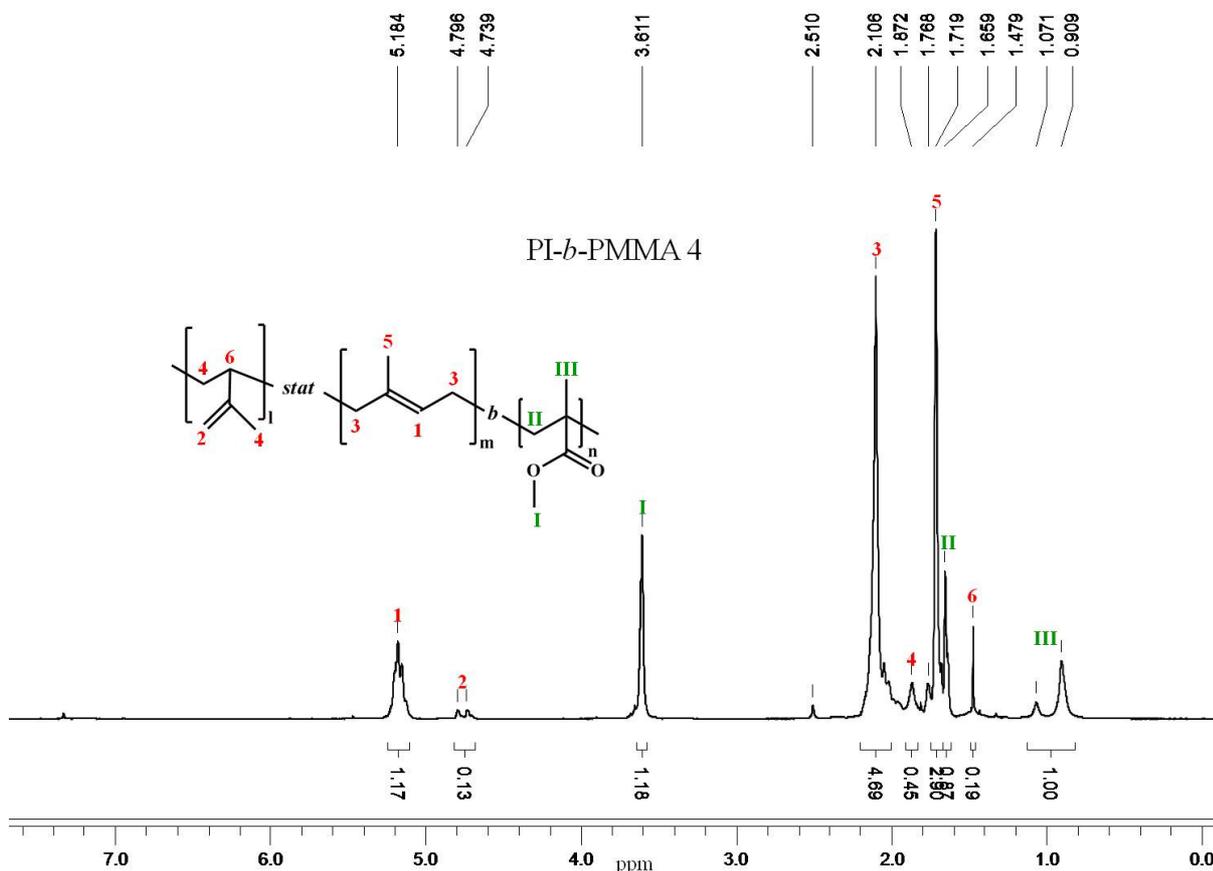


Abb. 3-1: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Emulgators PI-b-PMMA-4,
gemessen in THF- d_8 bei 250 MHz und 25 °C.

Abb. 3-1 zeigt ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des PI-b-PMMA-Copolymers. Bei ca. 5,2 ppm ist das Signal der vinylichen Protonen aus dem Polymerrückgrat zu erkennen, die aus einer 1,2-Addition resultieren. Bei 4,7 (*trans*-Proton) und 4,8 ppm (*cis*-Proton) liegen die Signale der Doppelbindungsprotonen, welche durch die 3,4-Addition entstanden sind. Das Stoffmengenverhältnis der beiden PI-Typen betrug ca. 95 : 5 (m : 1 vgl. Abb. 3-1). Das Verhältnis der Polymerblöcke zueinander lag bei ca. 72 : 28 (PI : PMMA bzw. (m+1) : n vgl. Abb. 3-1).

Anknüpfend an die Untersuchungen von Müller *et al.* wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere Untersuchungen zu den Emulgatoreigenschaften durchgeführt. In früheren Arbeiten wurde vor allem die Tröpfchengröße in den erzeugten Emulsionen in Abhängigkeit von der Emulgatorkonzentration und dessen Blocklängen sowie Blockverhältnissen analysiert.^[32] Nun sollte stellvertretend für diesen Tensidtyp mit dem Emulgator PI-*b*-PMMA-4 die kritische Mizellierungskonzentration (CMC) sowie die Abhängigkeit der Tröpfchengröße von Zeit und Temperatur bestimmt werden.

Hierzu wurde zunächst eine Verdünnungsreihe des Emulgators in reinem *n*-Hexan erzeugt und anschließend der hydrodynamische Durchmesser der Tröpfchen mit Hilfe von dynamischer Lichtstreuung (DLS) bestimmt. Es wurde festgestellt, dass bei einer Stoffmengenkonzentration von $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ noch Streusignale von Objekten im Größenbereich von 100 nm identifiziert werden konnten, jedoch ab einer Verdünnung von $9 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ lediglich das Basislinienrauschen zu detektieren war. Hieraus wurde geschlussfolgert, dass das Copolymer PI-*b*-PMMA-4 bei $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ gerade noch Mizellen ausbildete, bei weiterer Verdünnung allerdings separiert vorlag; somit lag die CMC bei etwa $9 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Dies entsprach unter Zugrundelegung des Molekulargewichts einer Massenkonzentration von $5 \cdot 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ sowie unter Zugrundelegung der Dichte von *n*-Hexan einem Massenanteil von $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ Gew.-%}$. Dieser CMC-Wert befand sich im Vergleich zu Literaturwerten in einem zu erwartenden Bereich.^[40] Bezogen auf die üblicherweise verwendete Menge der kontinuierlichen Phase *n*-Hexan von 12 g waren zur Ausbildung von Mizellen ca. 0,4 mg Polymer nötig. Dieser Wert wurde bei allen durchgeführten Experimenten überschritten.

Nachdem die CMC in reinem *n*-Hexan bestimmt wurde, erfolgte die Bestimmung des mittleren hydrodynamischen Durchmessers von DMF-Tröpfchen in *n*-Hexan, stabilisiert durch PI-*b*-PMMA-4. Zur Prüfung der Emulsionsstabilität ohne den Einfluss von Scherkräften wurde zunächst eine Mischung aus 0,2 g Blockcopolymer und 0,5 g DMF in 12 g *n*-Hexan verteilt, verdünnt und über einen Zeitraum von ca. drei Stunden ohne Rühren oder Ultraschalleinwirkung mittels DLS vermessen. In Abb. 3-2 sind die resultierenden Durchmesser (ermittelt bei drei unterschiedlichen Detektorpositionen: 60°, 90° und 120°) gegen die Zeit aufgetragen.

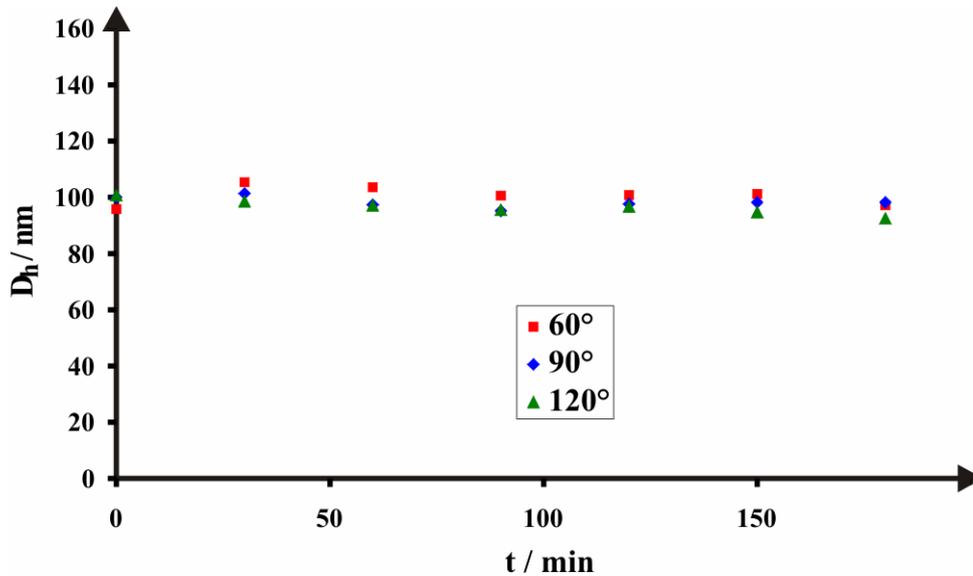


Abb. 3-2: Zeitabhängigkeit der Tröpfchengröße in nicht-wässriger Emulsion.

Aus der Abbildung wurde ersichtlich, dass die Tröpfchengröße im Rahmen der Messgenauigkeit konstant bleibt und während der Messzeit keine erkennbare Alterung stattgefunden hat. Offensichtlich war die Emulsion stabil genug, um die Tröpfchengröße ohne Rühren oder Beschallung konstant zu halten.

Zusätzlich erfolgten Experimente, bei denen die Temperatur der Emulsion langsam bis auf 45 °C (Messaufbau-bedingte maximale Temperatur) angehoben wurde. Anschließend wurde die Mischung wieder auf Raumtemperatur (in dem Fall ca. 24 °C) abgekühlt. Auf diese Weise sollte der Einfluss der Temperaturerhöhung und somit der sich verändernden Mischbarkeiten der Lösungsmittel in der Emulsion untersucht werden. In Abb. 3-3 ist die Größenentwicklung der Tröpfchen bei Temperaturerhöhung dargestellt. Auch hier wurden wieder drei unterschiedliche Detektorpositionen gewählt, um systematische Fehler ausschließen zu können. Zu beachten ist, dass die äußerst rechts dargestellten Werte in der Abbildung den gemessenen Durchmessern bei 24 °C entsprechen, die Probe also wieder abgekühlt wurde.

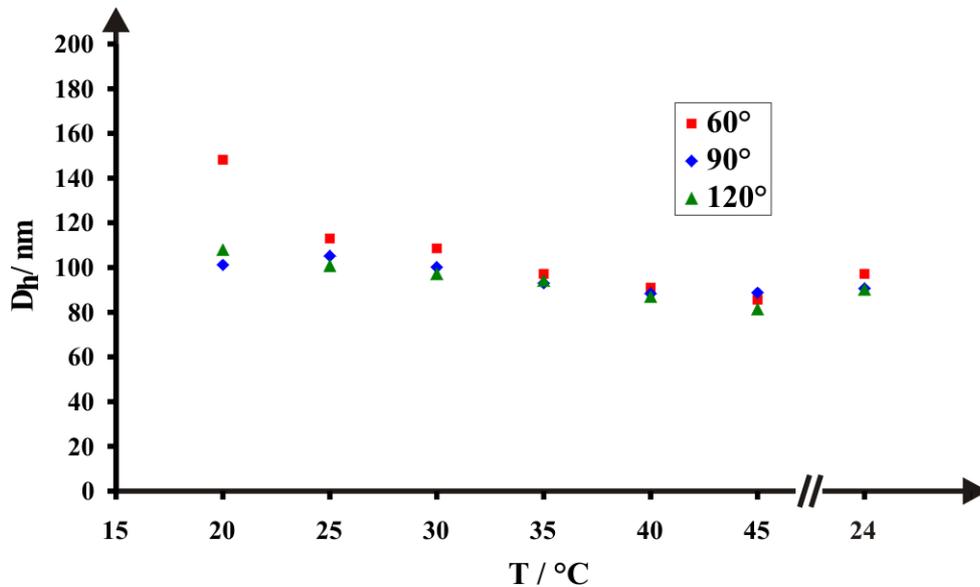


Abb. 3-3: Temperaturabhängigkeit der Tröpfchengröße in nicht-wässriger Emulsion.

Anhand der Abb. 3-3 konnte erkannt werden, dass der hydrodynamische Durchmesser der Tröpfchen bei Erhöhung der Temperatur von 20 °C auf 45 °C abnahm und bei Wiederabkühlung annähernd auf seinen Ursprungswert anwuchs. Dieses Verhalten wurde auf die, in geringem Maße vorhandene, Löslichkeit des DMFs in *n*-Hexan zurückgeführt. Während jene Mischbarkeit der dispergierten und der kontinuierlichen Phase bei Raumtemperatur noch vernachlässigt werden konnte, äußerte sich diese unter Wärmezufuhr deutlicher. Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass bei 20 °C ca. 0,02 mL DMF in einem Milliliter *n*-Hexan gelöst wurden, während bei 40 °C bereits 0,05 mL enthalten waren und bei 68 °C laut Literatur Einphasigkeit entstand.^[41] Aufgrund dieser Daten wurde angenommen, dass bei Temperaturerhöhung ein Teil der dispergierten Phase in der kontinuierlichen löslich wurde, aus den Tröpfchen entwich und somit das Volumen der Tröpfchen sowie deren Durchmesser sank. Diese interessante Eigenschaft des Emulsionssystems DMF/*n*-Hexan führte dazu, dass bei vergleichenden DLS-Messungen stets auf einheitliche Temperaturen geachtet werden musste. Eventuelle Stabilitätsverluste der Emulsion durch Mischung der beiden Phasen wurden durch Begrenzung der Reaktionstemperatur auf maximal 45 °C vermieden.

Nach Klärung der Eigenschaften des Emulgators in reinem *n*-Hexan sowie im Zweiphasensystem DMF/*n*-Hexan konnte an der Erarbeitung / Erweiterung verschiedener Prozessführungen zur Erzeugung von Polymerdispersionen gearbeitet werden. Hierbei musste unabhängig von der durchzuführenden Reaktion zunächst die Bedingung erfüllt sein, dass mindestens eine Komponente der Polymerisation selektiv in der dispergierten Phase löslich

(also sehr polar) ist, da nur so sichergestellt werden konnte, dass die Reaktion nicht auch in der kontinuierlichen Phase stattfindet. Alle weiteren Komponenten der Polymerisation mussten nicht zwingend selektiv löslich sein, sollten jedoch eine so hohe Polarität aufweisen, dass zumindest ein Teil in den Tröpfchen vorliegt, um dort mit der selektiv löslichen Komponente zu reagieren. Der Ablauf der Polymerisation kann allgemein wie in Abb. 3-4 beschrieben werden.

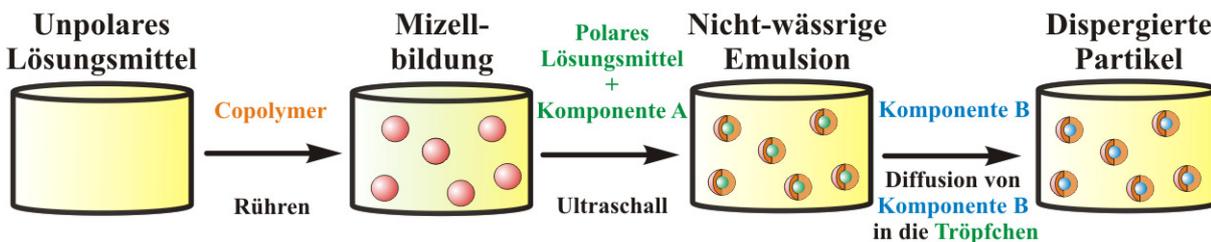


Abb. 3-4: Schematische Durchführung der nicht-wässrigen Emulsionspolymerisation.

Zunächst wurde das unpolare Lösungsmittel, welches die kontinuierliche Phase ausbildete, mit PI-*b*-PMMA-Copolymer versetzt und für mindestens 4 h gerührt. Hierbei wurde der Emulgator homogen verteilt und bildete Mizellen aus. Durch Zugabe des polaren Lösungsmittels und 10-minütige Einwirkung von Ultraschall kam es zur Ausbildung einer stabilen Emulsion. Das zugegebene polare Lösungsmittel enthielt bereits von Beginn an die selektiv lösliche Komponente (in Abb. 3-4 Komponente A) und eventuelle Additive zur Polymerisation. Im Anschluss wurde die zweite Komponente (Komponente B) zugegeben, welche je nach Löslichkeit und Aggregatzustand entweder in einigen Tropfen unpolarem / polarem Lösungsmittel gelöst war oder flüssig zugegeben wurde. Durch Diffusion dieser Komponente bzw. Vereinigung mit den vorhandenen Tröpfchen wurde die Polymerisation initiiert, und es kam zur Ausbildung von Partikeln.

Die Klassifizierung der Polymerisation in nicht-wässriger Emulsion bezüglich der zuvor beschriebenen Typen der Heterophasenpolymerisation (Kapital 1.2.2 bis 1.2.6) musste je nach durchgeführter Reaktion individuell geschehen. Während radikalische Polymerisationen scheinbar nach einem klassischen Emulsionspolymerisationsprozess, also diffusionskontrolliert, abliefen, lagen bei einigen katalytischen Polymerisationen Charakteristika einer Miniemulsion vor, bei der sich das Monomer diffusionsfrei in den Tröpfchen aufhielt und dort reagierte. Die individuelle Betrachtung des Polymerisationsmechanismus ist für die verschiedenen Reaktion im jeweiligen Kapitel beschrieben.

4 Katalytische Polymerisationen

4.1 Ringöffnende Metathese-Polymerisation

4.1.1 Allgemeine Einführung

Die Polymerisation von ungesättigten Aliphaten und Cycloaliphaten, katalysiert durch organometallische Substanzen, geht fundamental auf die Entdeckung der Polymerisation von Ethylen mit Hilfe von Titan-tetrachlorid und Aluminiumdiethylchlorid durch *Ziegler et al.* im Jahr 1955 zurück.^[42] Während die Herstellung von Poly(ethylen) zuvor nur radikalisch bei hohen Drücken (I.C.I.-Verfahren) möglich war, konnten so auch bei geringem Druck Polymere und Oligomere aus Ethylen oder gar Propylen erzeugt werden.^[43] Neben Aluminiumverbindungen führte die Zugabe von Nickelverbindungen zur Bildung von 1-Buten aus Ethylen.^[42] Diese Entdeckung markierte den Beginn einer gewaltigen Entwicklung in der Nickel-basierenden, aber auch Titan-, Zirkonium- und anderer Übergangsmetall-basierenden Katalysechemie.^[44]

Die Nutzung der sogenannten *Ziegler*-Katalysatoren zur Polymerisation von Bicyclo[2.2.1]hept-2-en (Norboren) durch die Firma DuPont im Jahr 1960 führte unerwarteterweise zu einem ungesättigten Polymer unter Ringöffnung.^[45] Parallel dazu untersuchte *Natta* die Wolfram- und Molybdän-katalysierte ringöffnende Polymerisation von Cyclopenten zu ungesättigten Polymeren. Des Weiteren wurden von der Firma Phillips Petroleum Co. Untersuchungen zur Bildung von Ethylen und 2-Buten aus Propylen mittels Cobaltmolybdat durchgeführt.^[46] Diese drei zunächst unterschiedlich erscheinenden Reaktionen sollten alle auf den gleichen Mechanismus zurück geführt werden und den Anfang einer fundamental neuen Olefintransformation bilden, der Olefinmetathese.^[44]

Das Wort Metathese stammt aus dem Griechischen und bedeutet sinngemäß Positionswechsel.

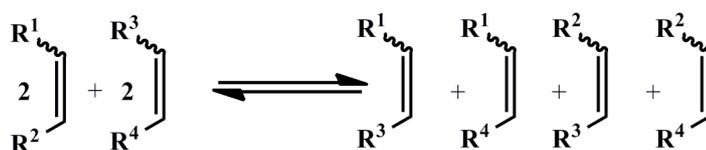


Abb. 4-1: Allgemeine Reaktionsgleichung der Olefinmetathese.

Allgemein lässt sich die Alkenmetathese durch die in Abb. 4-1 dargestellte Reaktionsgleichung beschreiben. Wie zu erkennen ist, handelt es sich um eine Reaktion, bei der die Alkylidengruppen an Doppelbindungen formal ausgetauscht werden.^[47] Dabei ist die vorliegende Abbildung insofern vereinfacht, als dass die erneute Reaktion der gebildeten Produkte miteinander nicht berücksichtigt wird. Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung ist nach Einstellung des Gleichgewichts rein statistisch und enthält sowohl Reaktanten als auch Produkte. Dies führt bei industriellen Prozessen teilweise zu ungünstigen Reaktionsmischungen; das Reaktionsgleichgewicht kann jedoch bspw. durch gasförmige Monomere wie Ethylen beeinflusst werden.^[48]

Der genaue Mechanismus der Olefinmetathese wurde erstmals 1970 von *Hérisson* und *Chauvin* postuliert.^[49] Im Gegensatz zu einem zuvor angenommenen Diolefin-Komplex und der Bildung eines Quasicyclobutans wird in diesem Konzept davon ausgegangen, dass es zur Bildung eines Metallacyclobutans kommt.

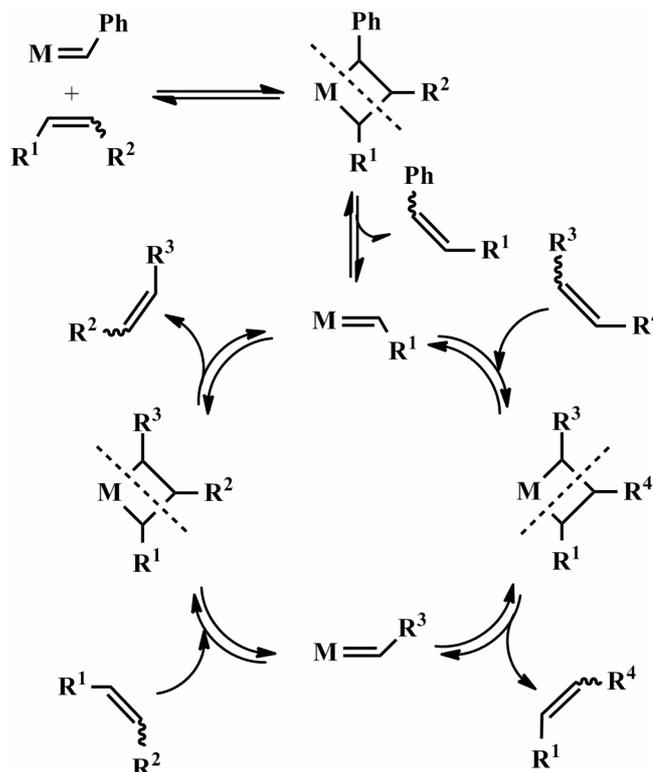


Abb. 4-2: Mechanismus der Olefinmetathese nach *Hérisson* und *Chauvin*.^[49]

Auch Abb. 4-2, welche den Mechanismus der Olefinmetathese detailliert darstellt, unterliegt einigen Vereinfachungen. Die Monomere könnten bspw. durch entgegengesetzte Orientierung an das Metallzentrum zwei weitere Produkte eröffnen ($R^1 = R^3$ und $R^2 = R^4$). Des Weiteren

bleibt (wie auch in Abb. 4-1) die Möglichkeit unberücksichtigt, dass die entstehenden Produkte erneut an der Reaktion teilnehmen und somit Alkene wie $R^1 = R^1$ usw. entstehen können. Zum prinzipiellen Verständnis genügt jedoch die aufgeführte Darstellung. Beim Mechanismus der Olefinmetathese reagiert ein Präkatalysator, welcher einen Metallcarbenkomplex enthält, im ersten Schritt mit einem Alken zum Metallcarbenkomplex des Reaktanten. Anschließend durchläuft dieser Komplex einen Zyklus von formalen [2+2]-Cycloadditionen und [2+2]-Cycloreversionen unter Ausbildung von Metallcarben- und Metallacyclobutan-Zwischenstufen.^[49-51] Mit Ausnahme von intramolekularen Reaktionen verläuft diese Reaktion im Allgemeinen nicht stereoselektiv; es werden also *E/Z*-Gemische gebildet.

Neben den zu Beginn dieses Kapitels genannten Katalysatoren, wurden in den letzten Jahrzehnten vor allem in den Gruppen von *Grubbs* und *Schrock* neue Katalysatoren entwickelt, welche eine höhere Aktivität aufwiesen und toleranter gegenüber funktionellen Gruppen waren. So wurden zu Beginn der 1980er Jahre erstmals Einkomponentenkatalysatoren entwickelt.^[52] Mitte der 1990er Jahre konnten Katalysatoren auf Basis von Ruthenium synthetisiert werden, welche im Gegensatz zu den vorher bekannten Titan-, Wolfram- oder Molybdänsystemen eine höhere Reaktivität für Olefine aufwiesen als für Säuren, Alkohole und andere protische funktionelle Gruppen.^[52] Bei diesen Rutheniumverbindungen handelte es sich z. B. um Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)dichlororuthenium (*Grubbs*-Katalysator der ersten Generation) sowie Benzyliden[1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]dichloro(tricyclohexylphosphin)ruthenium (*Grubbs*-Katalysator der zweiten Generation) (siehe Abb. 4-3).

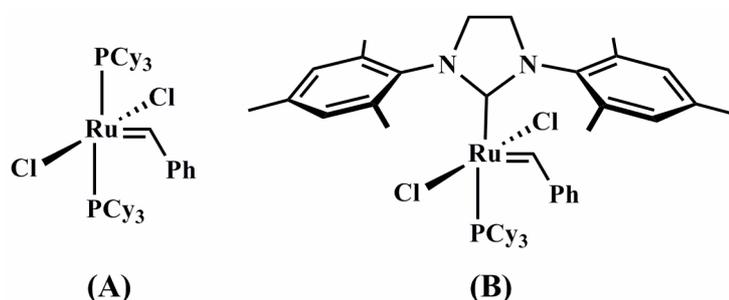


Abb. 4-3: *Grubbs*-Katalysatoren erster (A) und zweiter (B) Generation.

Beide Verbindungen sind *Schrock*-Carbene, welche in Gegenwart von Feuchtigkeit oder Luft rasch durch nukleophilen Angriff am Metallzentrum deaktiviert werden.^[53] Da späte Übergangsmetalle wie Ruthenium jedoch verglichen mit den frühen Übergangsmetallen stabilere Carbene bilden, liegt hier eine höhere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen vor. Dieses Verhalten führte zur relativ hohen Stabilität des *Grubbs*-Katalysator der ersten Generation, welcher allerdings noch eine geringe Metatheseaktivität aufwies. Durch die Einführung eines *N*-heterocyclischen Substituenten am Metallatom konnte die Metatheseaktivität bei der zweiten Generation unter Beibehaltung der Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen erhöht werden.^[53]

In der Olefinmetathese werden diverse Reaktionstypen unterschieden. Sie kann eingeteilt werden in die Kreuzmetathese (cross metathesis, CM), die ringschließende Metathese (ring closing metathesis, RCM), die ringöffnende Metathese (ring opening metathesis, ROM) bzw. die ringöffnende Metathese-Polymerisation (ring opening metathesis polymerization, ROMP), sowie die acyclische Dien-Metathese-Polymerisation (acyclic diene metathesis polymerization, ADMET). Alle Typen sind in Abb. 4-4 beispielhaft aufgeführt.^[54]

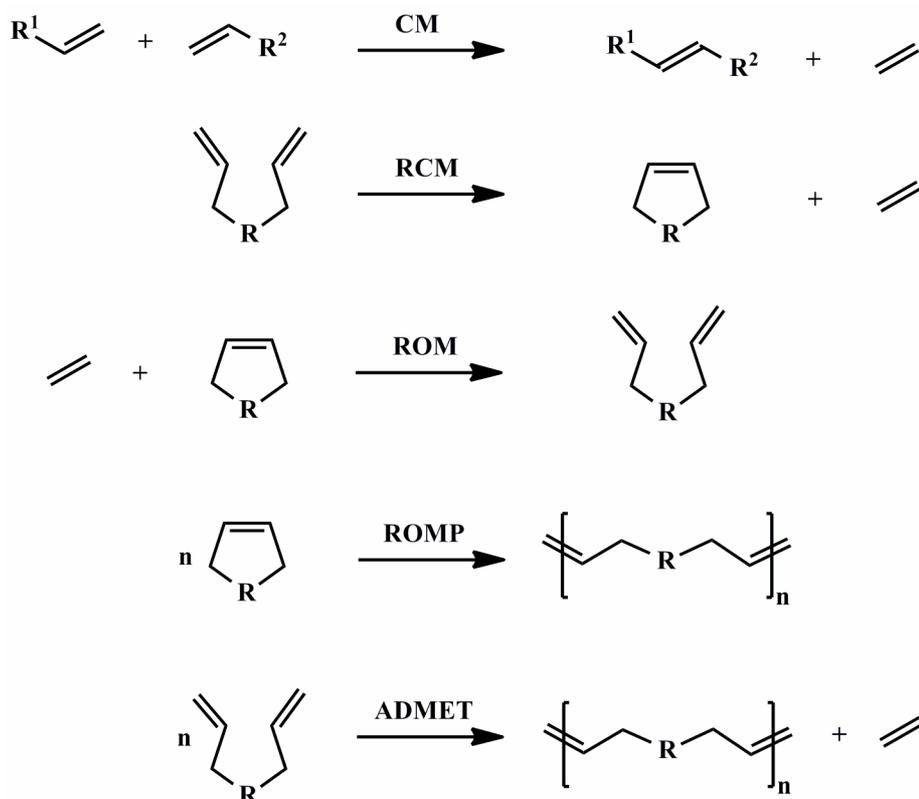


Abb. 4-4: Unterschiedliche Typen der Olefinmetathese.

Den beiden letztgenannten Reaktionen ROMP und ADMET kommt aus Sicht der makromolekularen Chemie eine besondere Rolle zu, da nur diese Metathesetypen im Stande sind Polymere zu erzeugen.

Die ROMP ist eine Kettenwachstumsreaktion, welche über einen Insertionsmechanismus abläuft und, begünstigt durch die Ringspannung der monomeren Cycloolefine, lineare ungesättigte Makromoleküle hervorbringt. Bereits 1955 wurde die erste ROMP von Bicyclo[2.2.1]hept-2-en (Norbornen), katalysiert durch Titan-tetrachlorid und Ethylmagnesiumbromid, patentiert.^[55] In der folgenden Abbildung ist der allgemeine Mechanismus der ROMP schematisch dargestellt.

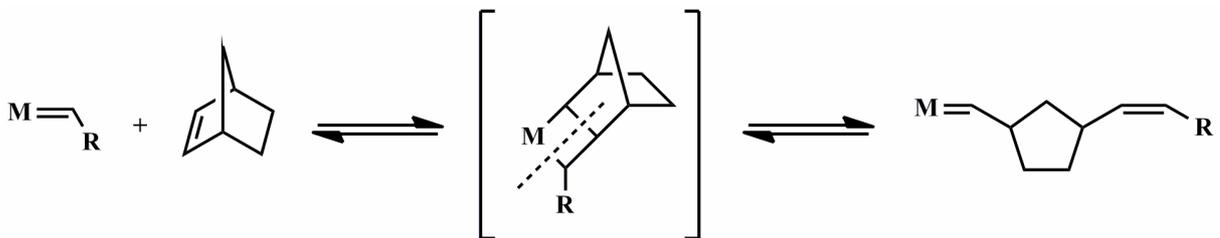


Abb. 4-5: Schematischer Mechanismus der ROMP.

Trotz der oben erwähnten, relativ hohen Toleranz der *Grubbs*-Katalysatoren gegenüber protischen Gruppen, ist es notwendig, die Reaktionen unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchzuführen, also unter inerten Bedingungen. Dies liegt vor allem daran, dass auch eine geringe Affinität zu polaren Gruppen bei längerer Reaktionszeit (einige Minuten) zur Vergiftung und somit Deaktivierung des Katalysators führen kann. Lediglich hochspezialisierte und synthetisch aufwändig herzustellende Katalysatoren sind in der Lage, bspw. in wässrigem Medium Norbornen mit bis zu 95 % Umsatz zu polymerisieren.^[56]

Aufgrund der Sensitivität von Metallcarbenen war es daher lange Zeit nicht möglich, Polymerdispersionen via ROMP zu erzeugen, da fast alle Dispersionssysteme auf Wasser basierten und durch nukleophilen Angriff das Metallcarben und somit das reaktive Zentrum der Katalysatoren deaktiviert worden wäre. Erst im Jahr 2001 versuchten *Claverie et al.* mit Hilfe von relativ wasserstabilen Katalysatoren, Partikel in einer wässrigen kontinuierlichen Phase zu erzeugen.^[57] Diese Methode führte jedoch zu Partikeln mit einer breiten Größenverteilung und Polymodalität. Des Weiteren brachte der Bedarf an hochspezialisierten Katalysatoren einen hohen synthetischen Aufwand mit sich. Später wurde eine Kombination

aus ROMP und ATRP verwendet, um Poly(norbornen-*g*-methacrylat)-Partikel zu erzeugen.^[58] Allerdings zeigte sich auch hier eine sehr breite Größenverteilung der Partikel. Eine andere Methode zur heterogenen Durchführung der ROMP erfolgte in einer Ethanol/Dichlormethan-Emulsion und wurde durch Poly(norbornen-*g*-ethylenoxid) *in situ* stabilisiert.^[59] Hierbei konnten schließlich monomodale Partikel mit einem Durchmesser von 200 nm bis 500 nm erzeugt werden. Jedoch bewirkte der Umstand, dass die verwendeten Makromonomere sowohl als Emulgator als auch als Monomer dienen, wiederum einen hohen synthetischen Aufwand und eine Einschränkung der Monomervariabilität.

Im Vergleich zu diesen in der Literatur präsentierten Methoden versprach die Verwendung der in dieser Arbeit vorgestellten nicht-wässrigen Emulsionen einen einfachen, vielseitigen und direkten Zugang zu Polymerdispersionen mittels ROMP.

4.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Da das aktive Zentrum von *Grubbs*-Katalysatoren ein Metallcarben ist und somit eine sehr empfindliche Spezies gegenüber nukleophilen Substanzen darstellt, ist die Verwendung dieser Katalysatoren in Gegenwart von polaren Monomeren bzw. Lösungsmitteln schwierig.^[52] Daher mussten zunächst Experimente bezüglich der Löslichkeit und (basierend auf einfacher Farbänderung) der Stabilität von zwei *Grubbs*-Katalysatoren in den Lösungsmitteln der beiden am besten untersuchten Emulsionssysteme (Acetonitril/Cyclohexan und DMF/*n*-Hexan) durchgeführt werden. In Tabelle 4-1 sind die ermittelten Löslichkeiten und Geschwindigkeiten der Verfärbung aufgeführt.

Tabelle 4-1: Löslichkeit und Farbänderung der *Grubbs*-Katalysatoren.

Komponente	Acetonitril	DMF	<i>n</i> -Hexan	Cyclohexan
<i>Grubbs</i> - Katalysator erster Generation	löslich, schnelle Verfärbung ^a	löslich, Verfärbung ^b	löslich, keine Verfärbung ^d	löslich, keine Verfärbung ^d
<i>Grubbs</i> - Katalysator zweiter Generation	löslich, Verfärbung ^b	löslich, langsame Verfärbung ^c	löslich, keine Verfärbung ^d	löslich, keine Verfärbung ^d

^a $t < 1$ min, ^b $1 \text{ min} < t < 10 \text{ min}$, ^c $10 \text{ min} < t < 1 \text{ h}$, ^d $t > 1 \text{ h}$.

Aus den Ergebnissen der Lösungsversuche ergaben sich zwei Schlussfolgerungen. Erstens mussten die Monomere so gewählt werden, dass diese selektiv in der dispergierten Phase vorliegen, also möglichst polar sind. Dies galt aufgrund der guten Löslichkeit beider Katalysatoren sowohl in der polaren als auch in der unpolaren Phase. Da für die Emulsionspolymerisation die Monomere und Katalysatoren jedoch so zu wählen sind, dass zumindest eine der Komponenten selektiv in der dispergierten Phase vorliegt, folgte unweigerlich, dass das Monomer selektiv in Acetonitril oder DMF löslich sein musste.

Die zweite Schlussfolgerung bezog sich auf die schnelle Verfärbung der Lösungen in Acetonitril. Diese deutete darauf hin, dass es in jenem Lösungsmittel schneller zu einer Zersetzung des Katalysators kam als bspw. in DMF. Höchstwahrscheinlich lag dies an der Nitrilgruppe im Acetonitril, welche eine erhöhte Affinität zum Metallcarben aufweist, und somit zu einer schnelleren Vergiftung führte als in DMF.^[60] Eingehende Untersuchungen bezüglich der Zersetzungsgeschwindigkeit des Katalysators erfolgten im Rahmen der Voruntersuchungen zur ADMET in nicht-wässriger Emulsion und sind in Kapitel 4.2 präsentiert.

Aus den oben genannten Gründen erfolgte die Erzeugung von Polymerpartikeln mittels ROMP in DMF/*n*-Hexan. Diese Lösungsmittel wurden außerdem ausgewählt, da die Hansen-Parameter δ_t von DMF und *n*-Hexan relativ weit voneinander entfernt liegen ($\Delta\delta_t = 12,14 - 7,24 = 4,9$). Im Vergleich dazu ist diese Differenz bei Acetonitril und Cyclohexan geringer ($(\Delta\delta_t = 11,90 - 8,18 = 3,72)$).^[35] Stabilisiert wurde die Emulsion mit Hilfe des Emulgators PI-*b*-PMMA-4 (siehe Tabelle 3-1), welcher ein Molekulargewicht von ca. $60\,000\text{ g mol}^{-1}$ aufwies (73 mol-% PI und 27 mol-% PMMA).

In ersten Experimenten wurde versucht, den Katalysator in DMF vorzulegen, um somit einen möglichst hohen Katalysatoranteil in den Tröpfchen zu erzwingen. Im Anschluss wurde das Monomer in DMF gelöst, zugegeben und für etwa 1 h bei 40 °C polymerisiert. Diese Vorgehensweise führte jedoch laut Rasterelektronenmikroskopie (REM) und dynamischer Lichtstreuung (DLS) zu einer stark uneinheitlichen Polymermorphologie, welche von kleinen Partikeln über große Agglomerate bis hin zu schwammartigen Strukturen reichte. Es wurde angenommen, dass die unterschiedlichen Monomerkonzentrationen innerhalb der beiden Spezies der dispergierten Phase (Monomer-gefüllt und Katalysator-gefüllt) dafür verantwortlich waren. Zur Vereinheitlichung dieser Monomerkonzentration wurde fortan das in Abb. 4-6 schematisch dargestellte Vorgehen zur Erzeugung von Partikeln via ROMP verwendet.

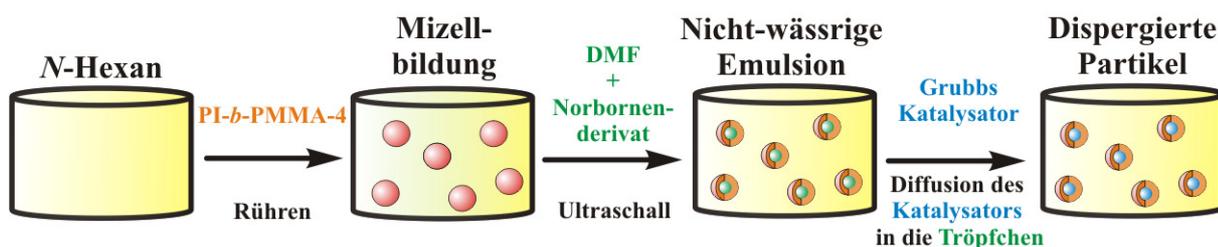


Abb. 4-6: Vorgehensweise zur Erzeugung von Polymerdispersionen via ROMP.

Zunächst wurde der Emulgator für mehrere Stunden in *n*-Hexan gerührt, bis eine homogene Mischung entstand, in welcher das Tensid in Form von Mizellen vorlag. Die kritische Mizellbildungskonzentration (critical micelle concentration, CMC) des Emulgators wurde zuvor mit Hilfe von dynamischer Lichtstreuung (DLS) auf einen Wert von $9 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ bestimmt, was ca. einem Wert von 50 mg L^{-1} entsprach. Nachdem der Emulgator in der kontinuierlichen Phase verteilt war, wurde die dispergierte Phase (DMF) zugegeben, in welcher bereits das für die jeweilige Polymerisation notwendige Monomer (siehe Abb. 4-8) gelöst war, und ca. 10 min Ultraschall angewandt. Dabei entstand eine stabile Emulsion mit einem Tröpfchendurchmesser von ca. 100 nm. Die Stabilität der Emulsion wurde mittels DLS überprüft und ergab, dass sich der hydrodynamische Tröpfchendurchmesser innerhalb mehrerer Tage kaum (weniger als 10 nm) änderte. Die Initiierung der Polymerisation erfolgte durch Zugabe von einigen Milligramm *Grubbs*-Katalysator der zweiten Generation, welcher zuvor entweder in wenig DMF oder *n*-Hexan gelöst wurde. Nach der Zugabe diffundierte dieser dann in die Tröpfchen (bei Zugabe in *n*-Hexan), bzw. die unterschiedlichen Tröpfchen vereinigten sich (bei Zugabe in DMF) und die Reaktion wurde gestartet. Da die polaren Norbornenderivate kaum in der unpolaren kontinuierlichen Phase löslich waren, erfolgte die Polymerisation ausschließlich in den Tröpfchen. Nach wenigen Minuten bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ waren die Monomere vollständig umgesetzt.

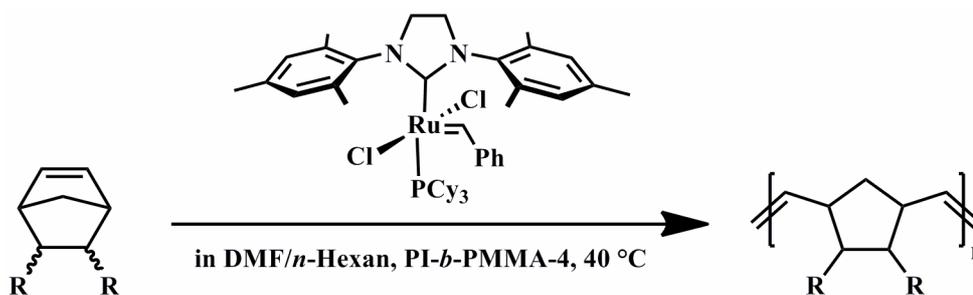


Abb. 4-7: Reaktionsschema zur ROMP von Norbornenderivaten mittels *Grubbs*-Katalysators.

Als Monomere wurden vier verschiedene polare Norbornenderivate verwendet, welche funktionelle Gruppen wie Säuren, Alkohole, Ester und Amide aufwiesen. Diese sind in Abb. 4-8 dargestellt. Im einzelnen handelte es sich um 5-Norbornen-2-*endo*,3-*endo*-dicarboxylsäurebis((S)-2-*N*-(tert-butoxycarbonyl)aminopropyl)ester (**Norb-1**), 5-Norbornen-2-*endo*,3-*exo*-dicarbonsäure (**Norb-2**), Dimethyl-5-norbornen-2-*endo*,3-*endo*-dicarboxylat (**Norb-3**) und 5-Norbornen-2-*endo*,3-*endo*-dimethanol (**Norb-4**).

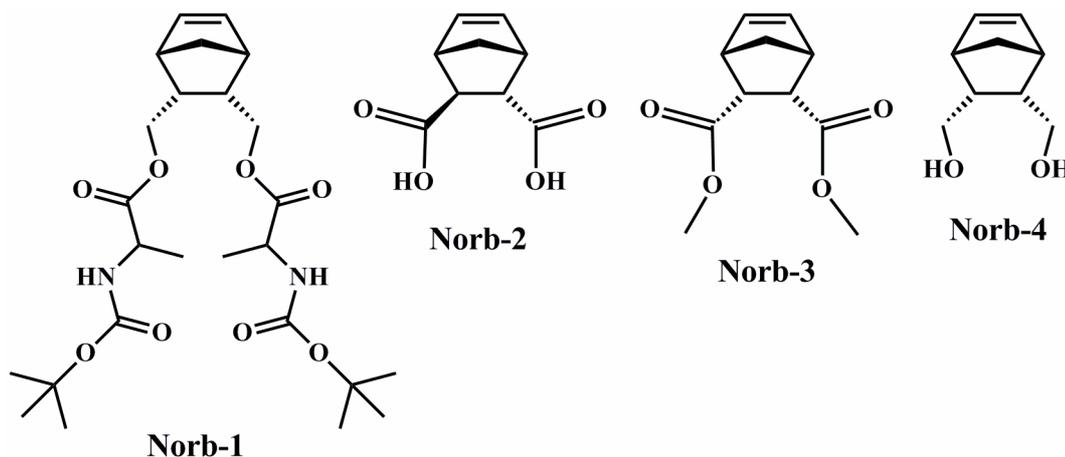


Abb. 4-8: Für die ROMP in nicht-wässriger Emulsion verwendete Monomere.

Diese Monomere wurden gewählt, da alle eine genügend hohe Polarität aufweisen, um selektiv in der dispergierten Phase löslich zu sein. Des Weiteren waren die Monomere **Norb-2** bis **Norb-4** kommerziell erhältlich, lediglich das Monomer **Norb-1** wurde nach einer in der Literatur beschriebenen Methode hergestellt.^[61]

Die beschriebene Vorgehensweise zur ROMP in nicht-wässriger Emulsion konnte mechanistisch prinzipiell als Miniemulsion verstanden werden. Typische Kriterien der Miniemulsion wie die Ausbildung eines Gleichgewichts der Partikelgröße, die Notwendigkeit hoher Scherkräfte zur Ausbildung dieses Gleichgewichts oder die Gegenwart einer zweiten dispergierten Substanz, welche einen osmotischen Druck aufbaut,^[13] waren erfüllt. Einzig der Einfluss der Diffusion des Katalysators in die Tröpfchen konnte als Charakteristikum für eine Emulsionspolymerisation verstanden werden. Je nach verwendetem Monomer und Katalysator wäre es möglich gewesen, dass eine langsame Diffusion des Katalysators zu einer Begrenzung bzw. einer Konstanthaltung der Reaktionsgeschwindigkeit und somit zu einer Emulsionspolymerisationskinetik geführt hätte.

Nach erfolgter Polymerisation wurde ein Teil der Reaktionsmischung entnommen und in Ethanol gefällt sowie gewaschen, um den Emulgator abzutrennen. Die somit separierten Partikel wurden anschließend mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sowie Gelpermeationschromatographie (GPC) analysiert. Anhand der NMR-Spektren der isolierten Produkte konnte erkannt werden, dass es zu einem quantitativen Umsatz des Monomers gekommen war. Das Signal der Norbornendoppelbindungen ($\delta = 6,10$ ppm) konnte nicht mehr identifiziert werden, dafür jedoch ein neues (hochfeldverschobenes) Signal der für die ROMP von Norbornen typischen Doppelbindung im Polymerrückgrat ($\delta = 5,38$ ppm).

Ein weiterer Teil der Emulsion wurde verdünnt und mit Hilfe von DLS sowie Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Die Zusammensetzung der Reaktionsansätze sowie die ermittelten Molekulargewichte, Durchmesser und Morphologien der erzeugten Polymerpartikel sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

Tabelle 4-2: Versuche zur Erzeugung von Partikel via ROMP in nicht-wässriger Emulsion.

Experiment	Monomer	\overline{M}_n^a g mol $^{-1}$	$\frac{\overline{M}_w^a}{\overline{M}_n}$	$D_{\text{hydrodyn.}}^b$ nm	Partikel- c morphologie
ROMP-1 ^d	Norb-1	137 000	1,7	255	sphärische Partikel
ROMP-2 ^d	Norb-1	112 000	2,5	190	sphärische Partikel
ROMP-3 ^e	Norb-1	200 000	1,9	140	sphärische Partikel
ROMP-4 ^f	Norb-1	81 300	1,7	45	sphärische Partikel
ROMP-5 ^g	Norb-2	760	2,2	110	Filmbildung
ROMP-6 ^e	Norb-3	33 900	4,5	160	sphärische Partikel
ROMP-7 ^e	Norb-3	53 700	1,6	160	sphärische Partikel
ROMP-8 ^d	Norb-3	33 700	1,9	100	sphärische Partikel
ROMP-9 ^h	Norb-3	13 400	2,9	110	sphärische Partikel
ROMP-10 ^g	Norb-4	630	2,6	70	Filmbildung

Emulsion: 1 g DMF dispergiert in 12 g *n*-Hexan mittels 200 mg PI-*b*-PMMA-4; Polymerisation: 250 mg Monomer + 1 mol-% Katalysator bei 40 °C für 1 h; ^a Ermittelt durch GPC in THF gegen PS-Standards; ^b Bestimmt via DLS in *n*-Hexan; ^c Untersucht via REM, auf Silizium-Wafer bei 100 V Beschleunigungsspannung; ^d 1,5 g DMF und 150 mg PI-*b*-PMMA; ^e 0,5 mol-% Katalysator; ^f 0,5 mg DMF; ^g 24 h Reaktionszeit; ^h 5 mol-% Katalysator.

Wie in der vorangestellten Tabelle zu erkennen ist, führte die Verwendung der Monomere **Norb-2** und **Norb-4** (Experiment **ROMP-5** und **ROMP-10**) zu Produkten mit geringen zahlenmittleren Molekulargewichten von maximal 760 g mol $^{-1}$. Unter Berücksichtigung der

molaren Massen der beiden Monomere entsprach dies maximalen zahlenmittleren Polymerisationsgraden von $\overline{P}_n = 4$. Dies wurde auf die Präsenz der freien Carboxylgruppen bzw. Alkoholgruppen im Monomer und eine damit einhergehende schnelle Deaktivierung des Katalysators zurückgeführt.^[52]

Im Gegensatz dazu lagen die Molekulargewichte der Polymere, welche unter Verwendung der Monomere **Norb-1** und **Norb-3** erhalten wurden, in einem weitaus höheren Bereich. Mit **Norb-1** war es möglich, bis zu $200\,000\text{ g mol}^{-1}$ schwere Makromoleküle zu erzeugen, was einen zahlenmittleren Polymerisationsgrad von $\overline{P}_n = 400$ überschritt. Diese vergleichsweise hohen Werte wurden auf die Abwesenheit von protischen Gruppen zurückgeführt.

Des Weiteren war eine Abhängigkeit der Molekulargewichte von der zugegebenen Katalysatormenge zu erkennen. Erwartungsgemäß führte eine höhere Konzentration an Katalysator zu einer größeren Anzahl an wachsenden Polymerketten, somit zu einem früheren Verbrauch des Monomers und folglich zu kürzeren mittleren Molekulargewichten. Dieses Verhalten wurde von den Experimenten **ROMP-2** (1 mol-% Kat. $\rightarrow 112\,000\text{ g mol}^{-1}$) und **ROMP-3** (0,5 mol-% Kat. $\rightarrow 200\,000\text{ g mol}^{-1}$), bei denen unter sonst gleichen Bedingungen die Katalysatorkonzentrationen variiert wurden, bestätigt.

Der hydrodynamische Radius der synthetisierten Partikel hing von vielen unterschiedlichen Faktoren ab. Zwei zentrale Einflussgrößen waren die Emulgatorkonzentration und das Verhältnis zwischen dispergierter und kontinuierlicher Phase. Hierbei galt: je höher die Emulgatorkonzentration und je geringer der Anteil an verwendeter dispergierter Phase war, desto kleiner wurden die resultierenden Partikel. Dies konnte anhand der Experimente **ROMP-1** (150 mg PI-*b*-PMMA und 1,5 g DMF $\rightarrow 255\text{ nm}$), **ROMP-3** (200 mg PI-*b*-PMMA und 1,0 g DMF $\rightarrow 140\text{ nm}$) und **ROMP-4** (200 mg PI-*b*-PMMA und 0,5 g DMF $\rightarrow 45\text{ nm}$), bei denen nur diese beiden Konzentrationen bei sonst gleichen Bedingungen variiert wurden, bewiesen werden. Des Weiteren war die Größe der erzeugten Partikel auch von der Ultraschalldauer und -intensität abhängig. Wurde die in die Emulsion eingebrachte Arbeit erhöht, kam es zu einer Verkleinerung der Tröpfchen und somit später zu kleineren Partikeln. Dies erfolgte jedoch nur bis zum Erreichen eines Gleichgewichts, bei dem die erhöhte Scherkraft durch intensivere Alterungsmechanismen (*Ostwald*-Reifung und Koaleszenz) ausgeglichen wurde. Bei diesem Gleichgewicht handelte es sich um eines der zuvor beschriebenen Charakteristika einer Miniemulsion.^[13]

Die Partikelmorphologie wurde mit Hilfe von REM-Aufnahmen untersucht. Hierbei galt zu beachten, dass es durch die Probenpräparation für die REM (Trocknung der verdünnten Emulsion im Hochvakuum auf einem Siliziumwafer) zu einer Agglomeration der Partikel

kam. Dieses Verhalten war jedoch nicht repräsentativ für den Zustand der Partikel in Dispersion, sondern nur durch das Verdampfen des Lösungsmittels entstanden. Vielmehr entsprachen die mittels DLS bestimmten Größenverteilungen dem eigentlichen Zustand in der Dispersion. Diese wiesen alle monomodale Signale im Bereich von 100 bis 200 nm auf, was den Schluss zuließ, dass die Partikel separiert vorlagen. Die Ergebnisse der REM-Untersuchungen sowie DLS-Messungen sind für je ein Monomer beispielhaft in Abb. 4-9 dargestellt.

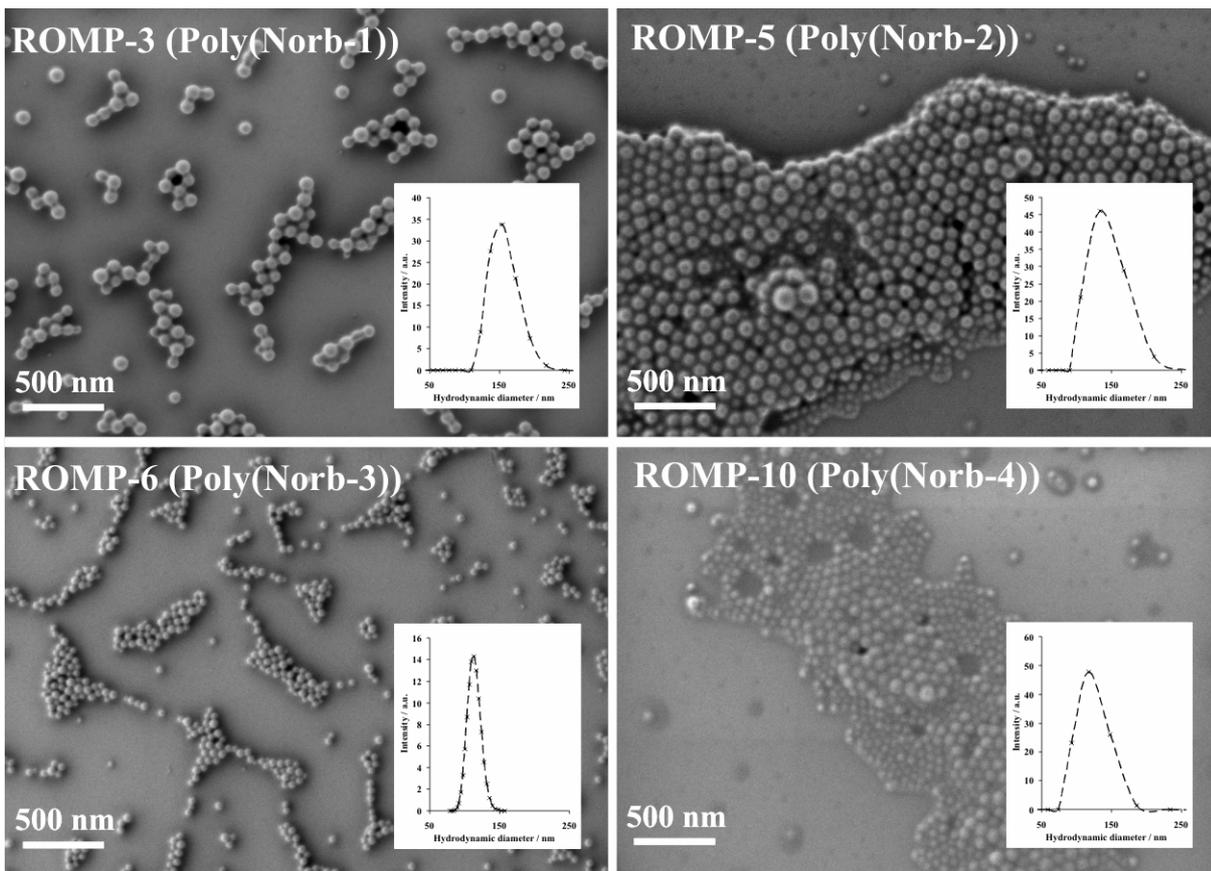


Abb. 4-9: REM-Aufnahmen und DLS-Kurven der mittels ROMP erzeugten Partikel.

REM: Auftropfen verdünnter Dispersion auf einen Si-Wafer, Messung bei 100 V

DLS: Messung verdünnter Dispersion bei 90° Streuwinkel.

Anhand der REM-Aufnahmen konnte erkannt werden, dass die Partikel, welche auf den Monomeren **Norb-1** und **Norb-3** beruhen, eine sphärische Form aufwiesen und einen hydrodynamischen Durchmesser zwischen 50 nm und 150 nm besaßen. Die visualisierten Partikel zeigten eine leichte Agglomeration, welche jedoch auf den Trocknungsprozess für die Probenvorbereitung zurückgeführt wurde. In den DLS-Kurven konnte klar erkannt werden, dass die Größenverteilung weitgehend einer *Gauß*-Verteilung entsprach, welche keinerlei

große Partikelagglomerate enthielt. Die Wiederholung der Lichtstremessungen nach einigen Tagen führte zu dem gleichen Ergebnis, was auf eine hohe Dispersionsstabilität hindeutete. Der Vergleich der Partikel basierend auf **Norb-1** und **Norb-3** mit denen von **Norb-2** und **Norb-4** offenbarte, dass die erstgenannten Monomere eine höhere Formstabilität aufwiesen. Dieser Unterschied wurde auf die geringeren Molekulargewichte der erzeugten Partikel von **Norb-2** und **Norb-4** zurückgeführt und stand im Einklang mit den Ergebnissen der GPC-Messungen.

Bemerkenswerterweise führte die Verwendung des Monomers **Norb-2** teilweise zu einer Ausbildung von unerwarteten Strukturen. In Abb. 4-10 sind hierzu rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dargestellt.

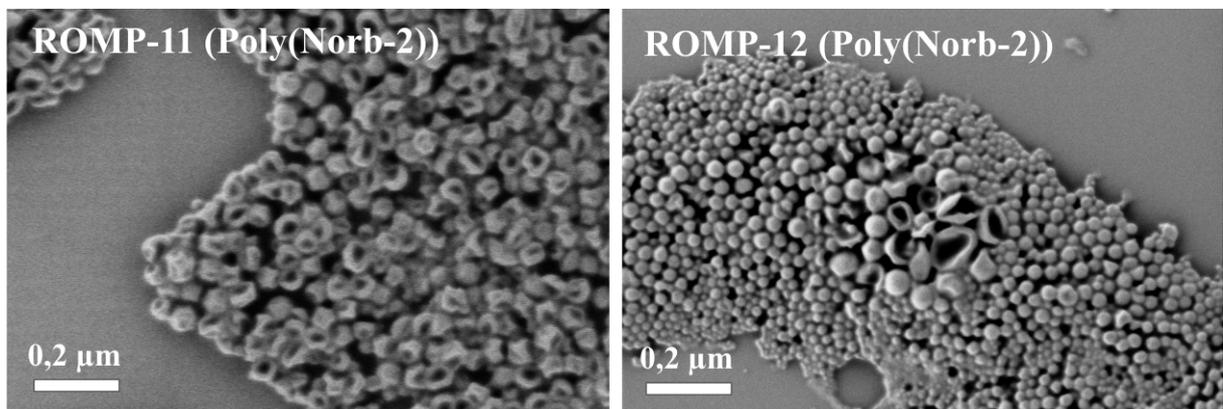


Abb. 4-10: REM-Aufnahmen von Hohlparkeln, erzeugt mittels ROMP von **Norb-2** in nicht-wässriger Emulsion durch Auftropfen verdünnter Dispersion auf einen Si-Wafer, Messung bei 100 V Beschleunigungsspannung.

In den REM-Aufnahmen der Produkte unter Verwendung von **Norb-2** konnten eindeutig Partikel erkannt werden, welche Löcher aufweisen bzw. gänzlich hohl zu sein schienen. Für die Experimente **ROMP-11** und **ROMP-12** wurden die gleichen Bedingungen und Einwägen wie bei **ROMP-5** gewählt, lediglich bei den verwendeten Emulgatoren handelte es sich um andere Chargen (PI-*b*-PMMA-2 sowie PI-*b*-PMMA-3 statt PI-*b*-PMMA-4, vgl. Tabelle 3-1). Eine Erklärungsmöglichkeit für das Entstehen dieser hohlen Strukturen wurde im Vorliegen einer Grenzflächenpolymerisation gesehen. In diesem Fall wäre der zugegebene Katalysator in die Monomer-gefüllten Tröpfchen eingedrungen und hätte eine ROMP gestartet. Durch die Gegenwart der Carbonsäuregruppen am Monomer könnte die Polymerisation dann allerdings so schnell abgebrochen worden sein, dass es nur kurz nach Eintritt in die Tröpfchen, also an

deren äußeren Hülle, zur Polymerisation gekommen ist. Warum dieses Verhalten jedoch im Fall **ROMP-5** nicht auftrat, während bei **ROMP-11** und **ROMP-12** Hohlkugeln entstanden sind, konnte nicht aufgeklärt werden.

4.1.3 Zusammenfassung und Bewertung

In diesem Kapitel wurde die Anwendbarkeit von ringöffnender Metathese-Polymerisation (ROMP) zur Erzeugung von Polymerpartikeln in nicht-wässriger Emulsion untersucht. Dazu wurde zunächst ein passendes Emulsionssystem entwickelt, welches den für die Polymerisation notwendigen Katalysator so lange wie möglich in seiner aktiven Form beließ. Im System DMF/*n*-Hexan konnte anschließend ein Prozess erarbeitet werden, welcher den Zugang zu sphärischen Partikeln in einer Größenordnung von 50 bis 100 nm eröffnete. Dazu wurden vier verschiedene polare Monomere verwendet und deren Einfluss auf das erzeugte Molekulargewicht, die Partikelmorphologie und deren Größe untersucht. Hierbei konnten Molekulargewichte bis zu $200\,000\text{ g mol}^{-1}$ ($\overline{P}_n > 400$) erreicht und eine klare Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration gefunden werden. Mechanistisch wurde der durchgeführte Prozess im Wesentlichen als eine Miniemulsionspolymerisation charakterisiert.

Der Vergleich der wenigen in der Literatur berichteten Systeme zur Erzeugung von Polymerpartikeln mittels ROMP offenbarte, dass die in dieser Arbeit entwickelte Methode wesentliche Vorteile aufwies.^[57-59, 62] Die bisher heterogen erreichten Molekulargewichte lagen maximal bei $80\,000\text{ g mol}^{-1}$.^[58] Dieser Wert konnte unter Verwendung von **Norb-1** mit $200\,000\text{ g mol}^{-1}$ klar übertroffen werden. Die Größe, Morphologie und Einheitlichkeit der Partikel stellten weitere, sehr bedeutsame Kriterien zur Beurteilung der entwickelten Herstellungsmethode von Partikeln dar. Vor allem hier zeigte sich, dass in den meisten literaturbekannten Fällen Strukturen mit breit verteilten Größen und Morphologien erzeugt wurden^[57, 58] bzw. die Partikel mit etwa 300 nm Durchmesser noch relativ groß waren.^[59]

Bei den Literaturmethoden handelte es sich um Wasser-^[57, 58] bzw. Ethanol-basierte^[59] Zweiphasensysteme. Daher wurden vor allem die in nicht-wässriger Emulsion erzeugten hohen Molekulargewichte auf den Vorteil der Abwesenheit von protischen Lösungsmitteln zurückgeführt. Auf diese Weise konnte der klassische *Grubbs*-Katalysator zweiter Generation verwendet werden, und es bestand kein Bedarf nach hochspezialisierten Katalysatoren,

welche protische Lösungsmittel tolerieren. Weiterhin führte die Verwendung des makromolekularen Emulgators zu sehr stabilen Dispersionen, die es erlaubten, kleine und formstabile Partikel zu erzeugen.

Aufbauend auf den erarbeiteten Grundlagen zur Olefinmetathese in nicht-wässriger Emulsion wurde im Rahmen dieser Arbeit nachfolgend versucht, die acyclische Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET) in solchen Systemen durchzuführen. Ergebnisse hierzu sind im folgenden Kapitel 4.2 zu finden. Auch das Kapitel 5.2, in welchem Ergebnisse der Erzeugung von Kern-Schale-Strukturen präsentiert sind, enthält Aspekte, welche sich mit der Olefinmetathese in Form von ROMP beschäftigen, da diese zur Erzeugung unterschiedlicher Primärpartikel genutzt wurde.

4.2 Acyclische Dien-Metathese-Polymerisation

4.2.1 Allgemeine Einführung

Die acyclische Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET) ist neben der ROMP die zweite wichtige Olefinmetathesereaktion, welche zum Aufbau von Polymeren geeignet ist. Hierbei handelt es sich um ein Verfahren, welches mit Hilfe eines metallorganischen Katalysators α,ω -Diene zu einem linearen Makromolekül mit ungesättigtem Rückgrat unter Freisetzung von Ethen polymerisiert.^[53] Sie wurde erstmals von *Wagner* und Mitarbeitern Anfang der 1990er Jahre durchgeführt.^[63, 64] Nachfolgend ist der vereinfachte Mechanismus schematisch skizziert.

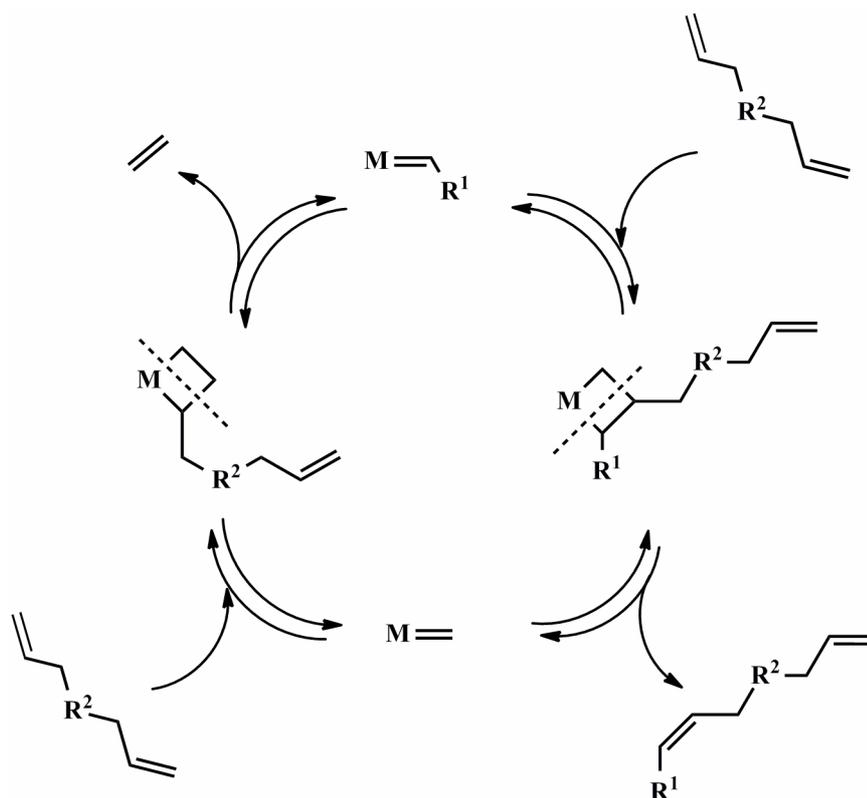


Abb. 4-11: Schematischer Mechanismus der ADMET.^[64]

Wie in Abb. 4-11 zu erkennen ist, reagieren die Monommoleküle analog zur ROMP mit einem Metallcarben. Hier erfolgt die Anlagerung der Monomere jedoch in sich wiederholenden Zyklen, was zu einer abwechselnden Freisetzung von Ethylen und einem

Dimer führt.^[64] Dies bedeutet, dass es sich um eine Stufenwachstumsreaktion handelt, also im statistischen Mittel zuerst die Monomere miteinander zu Dimeren reagieren, dann die Dimere miteinander zu Tetrameren und so weiter. Genauer gesagt liegt in diesem Fall eine Polykondensation vor, welche Ethylen als Kondensat frei setzt.

Stufenwachstumspolymerisationen können quantitativ mit Hilfe der folgenden, von *Carothers* vorgeschlagenen Gleichung beschrieben werden.^[65, 66]

$$\overline{P}_n = \frac{1 + r}{2r(1 - X) + 1 - r}$$

Hierbei entspricht \overline{P}_n dem zahlenmittleren Polymerisationsgrad, r dem stöchiometrischen Verhältnis zwischen den an der Reaktion beteiligten funktionellen Gruppen und X dem Umsatz. Da im Fall der ADMET nur ein Monomer beteiligt ist (bspw. im Gegensatz zur Erzeugung von Poly(estern) mit Hilfe einer Disäure- und einer Dialkoholkomponente), beträgt der Wert für $r = 1$ und die Gleichung vereinfacht sich zu:

$$\overline{P}_n = \frac{1}{1 - X}$$

Dieser reziproke Zusammenhang von Polymerisationsgrad und Umsatz bedeutet, dass erst bei hohen Umsätzen Oligomere und Polymere erzeugt werden können. Während bei 50 % Umsatz im Mittel nur Dimere vorliegen, liegen bei 90 % Umsatz durchschnittlich bereits 10 und bei 99 % 100 Wiederholungseinheiten vor.^[67, 68]

Da die ADMET, wie viele andere Polykondensationen auch, eine Gleichgewichtsreaktion ist, besteht neben der Abhängigkeit vom Umsatz und der Stöchiometrie zusätzlich eine Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonstante K .^[69]

$$\overline{P}_n = \left(\frac{K}{X \cdot c_{\text{Kondensat}}} \right)^{0,5}$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass hohe Polymerisationsgrade bei einer gegebenen Gleichgewichtskonstante K und einem Umsatz X , welcher gegen 1 geht, durch Verringerung der vorhandenen Kondensatkonzentration $c_{\text{Kondensat}}$ erreicht werden können. Bei der ADMET

liegt die Gleichgewichtskonstante je nach verwendetem Monomer zwischen den Werten $K = 0,01$ ^[70] und $K = 1$ ^[71], sodass ohne Entfernung des Ethylens lediglich ein maximaler Polymerisationsgrad von 2 erreicht werden kann. Da im Falle der ADMET jedoch ein gasförmiges Kondensat entsteht, kann dieses einfach durch die Verringerung des Drucks und somit Ausgasung des Ethylens aus der Reaktionsmischung entzogen und somit das Gleichgewicht auf die Produktseite verschoben werden.

4.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Ausgehend von den positiven Resultaten bei der Verwendung von Olefinmetathesereaktionen in Form von ROMP in nicht-wässriger Emulsion wurde in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. *Wagner* in Gainesville, FL, USA versucht, die acyclische Dien-Metathese-Polymerisation ebenfalls in wasserfreier Emulsion durchzuführen.

Dabei waren prinzipiell drei wichtige Faktoren zu beachten.

1. Im Gegensatz zur ROMP entstand bei der ADMET gasförmiges Ethylen, welches aus der Reaktionsmischung entfernt werden musste, da nur so das Gleichgewicht der Reaktion zu hohen Polymerisationsgraden verschoben werden konnte.
2. Die ADMET wies im Vergleich zur ROMP relativ geringe Reaktionsgeschwindigkeiten auf (etwa um zwei bis drei Größenordnungen geringer) und benötigte daher deutlich mehr Zeit, in welcher der Katalysator aktiv bleiben musste, um Polymere mit hohen Molekulargewichten zu erzeugen.
3. Wie auch bei der ROMP galt, dass der *Grubbs*-Katalysator sowohl in *n*-Hexan als auch in DMF löslich war und somit ein Monomer gefunden werden musste, welches selektiv in der dispergierten Phase löslich war.

In den folgenden Unterkapiteln sind diese drei Probleme einzeln betrachtet und Problemlösungsstrategien hierzu präsentiert.

4.2.2.1 Entfernung des Ethylens aus der Reaktionsmischung

Üblicherweise wird die ADMET im Labormaßstab so durchgeführt, dass lediglich Monomer und Katalysator unter *Schlenk*-Bedingungen vorgelegt werden und unter Rühren sowie vermindertem Druck das entstehende Ethylen abgeführt wird. Dieses Vorgehen wäre jedoch in den nicht-wässrigen Emulsionssystemen Acetonitril/Cyclohexan oder DMF/*n*-Hexan relativ ungünstig gewesen, da jeweils mindestens ein Lösungsmittel enthalten war, welches einen so hohen Dampfdruck aufwies, dass es zum Sieden der Komponente gekommen wäre. Daher wurde die Möglichkeit verfolgt, während der Reaktion einen Argonstrom durch das System zu leiten und somit das Ethylen aus der Reaktionsmischung auszutreiben. Dieser Gaswäscheprozess beruht auf dem *Henry*'schen Gesetz (direkte Proportionalität zwischen der Konzentration eines gelösten Gases und dessen Partialdruck in der angrenzenden Gasphase^[72]) und kann auch als Extraktion betrachtet werden. Die gelöste Ethylenkomponente diffundiert hierbei in die angrenzende gasförmige Argonphase in dem Bestreben, den Partialdruck an die Konzentration anzugleichen.

Um die Realisierbarkeit dieses Vorgehens zu untersuchen, wurde zunächst in Modellversuchen Deca-1,9-dien ohne reduzierten Druck, sondern durch Einleiten eines Argonstroms polymerisiert (siehe Abb. 4-12).

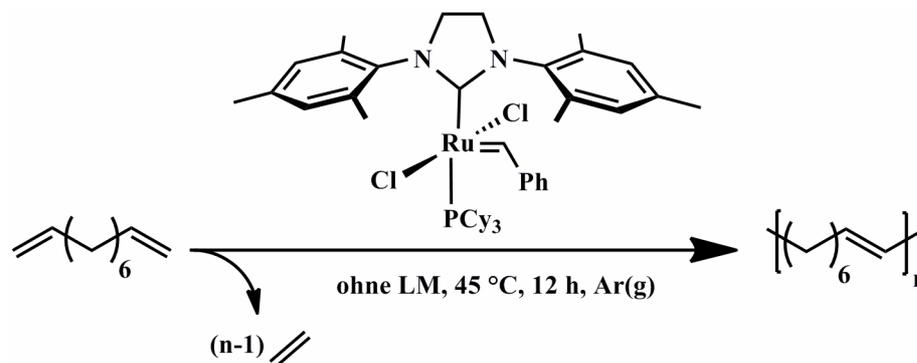


Abb. 4-12: ADMET von Deca-1,9-dien mittels Grubbs-Katalysator.

Nach weniger als einer Stunde blieb ein rosafarbener, kompakter Feststoff im Reaktionsgefäß zurück. Das Molekulargewicht des somit erzeugten Polymers wurde mittels GPC bestimmt und ergab einen zahlenmittleren Polymerisationsgrad von $\bar{P}_n = 25$. Unter Berücksichtigung der in der Literatur berichteten Werte für die Gleichgewichtskonstante der ADMET von maximal $K = 1$ und der *Carothers*-Gleichung, wäre ohne die Ethylenentfernung ein

maximaler \overline{P}_n -Wert von 2 zu erwarten gewesen.^[71] Daher konnte eine durchschnittliche Kettenlänge von 25 Wiederholungseinheiten als sicheres Zeichen für die erfolgreiche Entfernung des Ethylens durch Argoneinleitung und somit Verschiebung des Gleichgewichts angesehen werden.

Da bei diesem Vorversuch noch nicht in Emulsion gearbeitet wurde, sondern die Polymerisation in Substanz erfolgte, musste nicht mit einer Verflüchtigung des (hochsiedenden) Monomers gerechnet werden. Bei Verwendung einer Emulsion kam es jedoch durch den eingeleiteten Argonstrom nicht nur zur Entfernung des Ethylens, sondern in geringem Maße auch zu Verlusten der leicht flüchtigen kontinuierlichen Phase. Da die durchgeführten Reaktionen einer Versuchszeit zwischen 12 und 72 Stunden bedurften, summierte sich dieser Lösungsmittelverlust auf und musste durch konstante Zugabe von frischem Lösungsmittel mittels einer Spritzenpumpe ausgeglichen werden. Des Weiteren wurde das entweichende Gas mit Hilfe eines Blasenzählers abgeführt, um zu verhindern, dass die Inertatmosphäre über der Emulsion gestört wird. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 4-13 schematisch sowie als RI-Fließbild dargestellt.

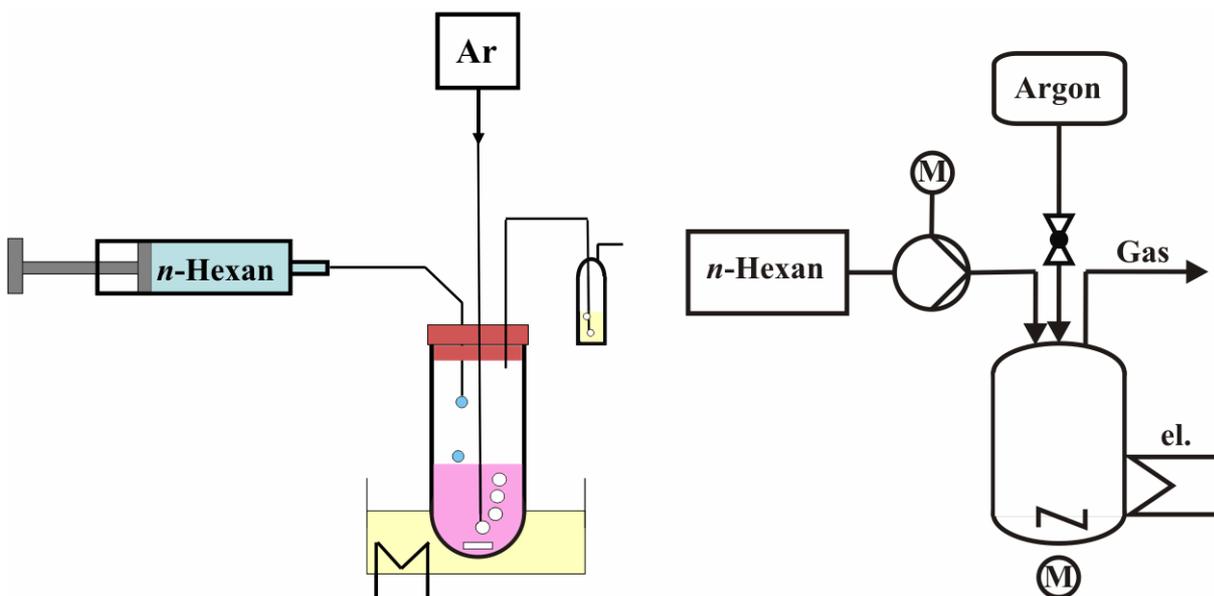


Abb. 4-13: Schema (links) sowie RI-Fließbild (rechts) des Versuchsaufbaus zur Durchführung von ADMET in nicht-wässriger Emulsion.

Eine negative Auswirkung des Verdunstens und Nachfüllens der kontinuierlichen Phase auf die Stabilität der Emulsion konnte nicht erkannt werden.

4.2.2.2 Langzeitstabilität des Katalysators

Grubbs-Katalysatoren reagieren im Allgemeinen schneller mit Olefinen als mit anderen funktionellen Gruppen wie Säuren, Alkoholen oder Ketonen.^[52] Jedoch bedeutet dies nicht, dass die Gegenwart vieler *Brönsted*-Säuren oder Nukleophile auf Dauer ohne Folgen bleibt. Bei einer Reaktionszeit, welche wenige Minuten übersteigt, kommt es auch bei *Grubbs*-Katalysatoren zu Zersetzungsreaktionen und somit zur Terminierung der Polymerisation.^[53]

Im Wesentlichen konnten bei der nicht-wässrigen Emulsionspolymerisation drei unterschiedliche Substanzen störende Einflüsse aufweisen, welche bei einer herkömmlichen Substanzpolymerisation nicht auftreten: die dispergierte Phase, der Emulgator und die kontinuierliche Phase.

Um den Einfluss des Lösungsmittels in der dispergierten Phase (wie bspw. DMF) auf den Katalysator genauer zu untersuchen, wurde die zuvor beschriebene Modellreaktion (ADMET von Deca-1,9-dien) unter Zugabe von 10 Gew.-% DMF (bei sonst gleichen Bedingungen) wiederholt (siehe Abb. 4-14).

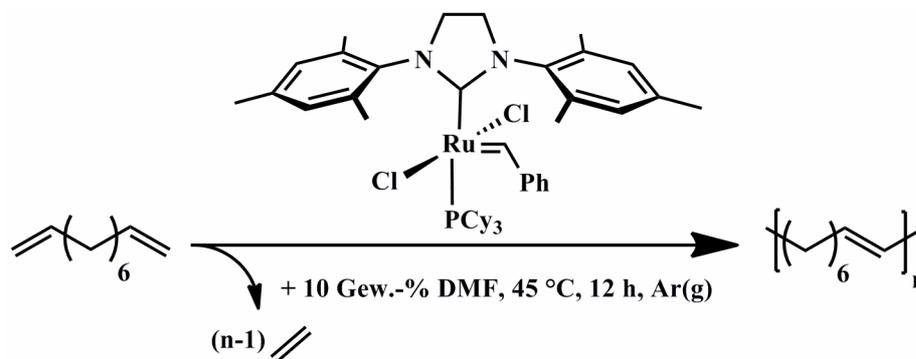


Abb. 4-14: ADMET von Deca-1,9-dien mittels *Grubbs*-Katalysator in Gegenwart von DMF.

Auch bei diesem Experiment konnte ein Polymer isoliert werden, welches laut GPC einen Polymerisationsgrad \overline{P}_n von ca. 25 Wiederholungseinheiten aufwies. Im Gegensatz zu dem zuvor beschriebenen Experiment handelte es sich hierbei jedoch nicht um einen rosafarbenen Feststoff, sondern um ein bräunliches zähflüssiges Harz. Es wurde davon ausgegangen, dass die geringere Viskosität trotz der gleichen Kettenlänge auf eine weichmachende Wirkung des DMFs zurückzuführen ist. Die andere Farbe deutete darauf hin, dass die zugegebene Menge an DMF den sonst rosanen bis violetten Katalysator vergiftet hat. Dies geschah allerdings

scheinbar erst nachdem die Polymerisation so lange erfolgen konnte, dass Polymerketten in einer Länge entstanden sind, wie sie auch ohne DMF gebildet wurden.

Um den Zeitrahmen der Deaktivierung des Katalysators stärker einzugrenzen, wurde in einem weiteren Experiment etwas *Grubbs*-Katalysator zweiter Generation in DMF gelöst und dessen Absorption über einen Zeitraum von einer Stunde mittels UV/VIS-Spektroskopie beobachtet. In Abb. 4-15 sind diese Spektren in einem Diagramm zusammengefasst.

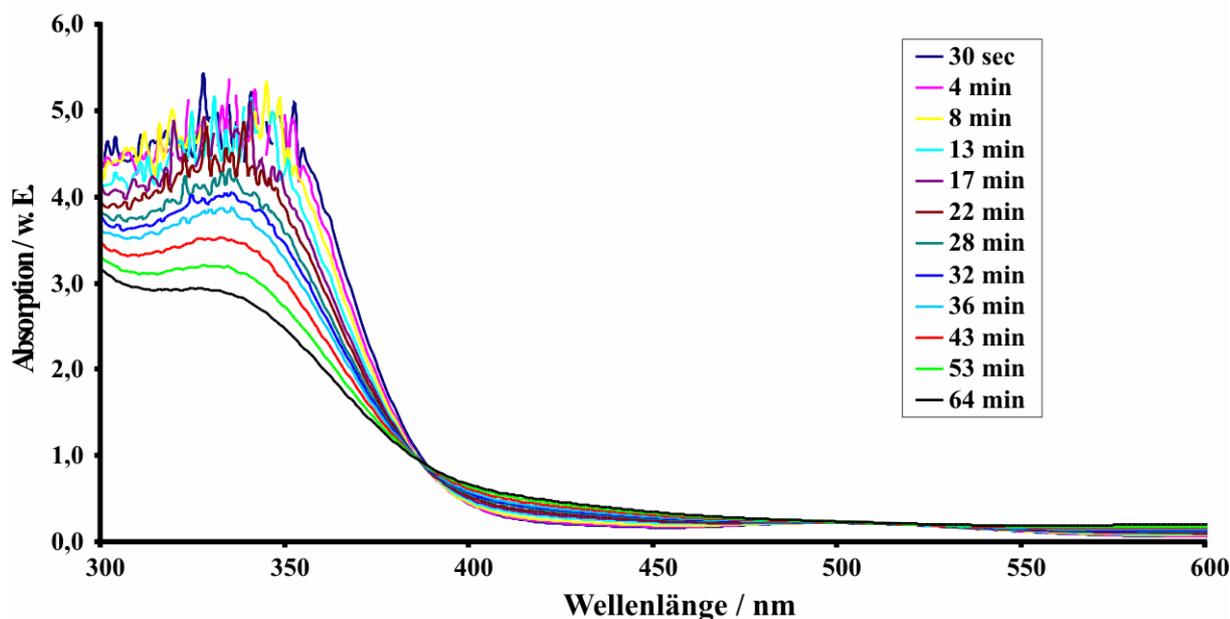


Abb. 4-15: UV/VIS-Spektren von in DMF gelöstem *Grubbs*-Katalysator über der Zeit.

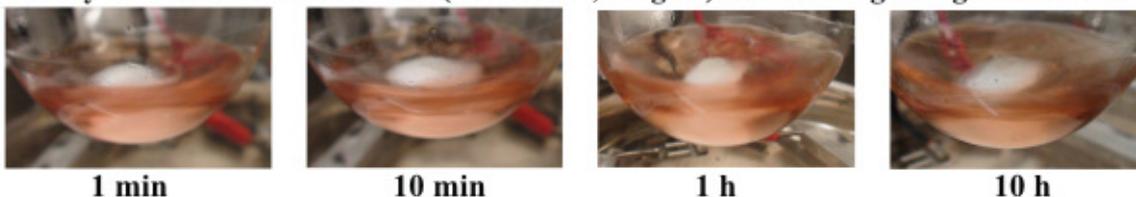
Es konnte erkannt werden, dass die Absorption mit fortschreitender Zeit konstant abnahm. Dies wurde auf eine langsame Zersetzung und somit Deaktivierung des Katalysators zurückgeführt. Des Weiteren wurde ersichtlich, dass nach einer Stunde noch ca. 60 % der Absorption im Vergleich zum Ausgangszustand vorhanden war. Mit anderen Worten konnte innerhalb der ersten Stunde noch mit einer ausreichenden Aktivität des *Grubbs*-Katalysators in Gegenwart von DMF gerechnet werden, bei längeren Verweilzeiten jedoch nicht mehr.

Neben dem als dispergierte Phase verwendeten Lösungsmittel DMF musste ebenfalls der Emulgator PI-*b*-PMMA als potenzielles Katalysatorgift angesehen werden. Dies wurde nicht aufgrund einer direkten Zerstörung des Katalysators angenommen, sondern weil befürchtet werden musste, dass der Emulgator den Katalysator potenziell aktivieren und somit dessen Sensitivität stark erhöhen kann.

Während der *Grubbs*-Katalysator in seiner Ausgangsform als relativ stabil gilt, kommt es in Gegenwart von Olefinen zum Austausch des Tricyclohexylphosphins und somit zur Bildung einer weitaus aktiveren sowie empfindlicheren Spezies.^[73] Wie in Kapitel 3 erwähnt, entstehen bei der anionischen Polymerisation von Isopren auch seitenständige Doppelbindungen durch 3,4-Addition, welche eine höhere Zugänglichkeit aufweisen, an den Katalysator koordinieren könnten und somit potenziell befähigt sind, die angesprochene Katalysatoraktivierung durchzuführen.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurden Katalysatorproben in unterschiedlichen Lösungsmitteln mit und ohne Emulgator gelöst und über einen Zeitraum von einigen Stunden beobachtet. Dabei konnte anhand einer Verfärbung von Rosa bis Orange nach Gelb bis Grün erkannt werden, ob der Katalysator zersetzt wurde. Lichtbilder dieser Untersuchung sind in Abb. 4-16 dargestellt.

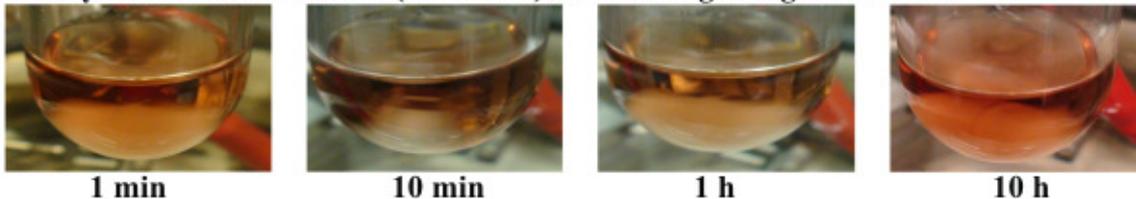
Katalysator in reinem *n*-Hexan (wasserfrei, entgast): kaum Vergiftung erkennbar



Kat. & Emulgator in *n*-Hexan (wasserfrei, entgast): langsame Vergiftung erkennbar



Katalysator in reinem DMF (destilliert): kaum Vergiftung erkennbar



Katalysator & Emulgator in DMF (destilliert): schnelle Vergiftung erkennbar



Abb. 4-16: *Grubbs*-Katalysator mit und ohne Emulgator in DMF bzw. *n*-Hexan.

In der obigen Abbildung ist zu erkennen, dass sowohl in *n*-Hexan als auch in DMF über einen Zeitraum von 10 Stunden nur eine unwesentliche Farbänderung auftrat (Zeile 1 und 3). Dies deutete darauf hin, dass unter Abwesenheit von Doppelbindungen, welche den Katalysator aktiviert und ihn somit sensitiver gemacht hätten, eine relativ hohe Stabilität des Katalysators vorlag. Die Wiederholung dieser Experimente unter Zugabe von einigen Milligramm Emulgator und sonst gleichen Bedingungen zeigte, dass sich die Lösungen nun teilweise stark verfärbten (Zeile 2 und 4). Bei der Lösung von Emulgator und Katalysator in *n*-Hexan konnte nach 10 Stunden eine relativ geringe gelbliche Verfärbung erkannt werden, was vermuten ließ, dass der Emulgator den Katalysator scheinbar aktiviert hat, dieser jedoch unter Abwesenheit von „giftigen“ funktionellen Gruppen relativ lange stabil blieb. Im Gegensatz hierzu konnte in der Lösung von Katalysator und Emulgator in DMF eine klare grünliche Verfärbung erkannt werden. Eine solche Farbänderung wurde als deutliches Zeichen dafür angesehen, dass der Emulgator den Katalysator zunächst aktiviert hat und das DMF diesen dann deaktiviert.

Anhand der im letzten Teilkapitel beschriebenen Untersuchungen bezüglich unterschiedlicher Einflüsse auf die Langzeitstabilität des *Grubbs*-Katalysators zweiter Generation konnte zusammengefasst werden, dass die Anwesenheit vieler Substanzen, welche für den Aufbau einer nicht-wässrigen Emulsion nötig sind, als störend wirken können. Vor allem das polare, dispergierte Lösungsmittel DMF in Kombination mit dem Doppelbindungen enthaltenden Emulgator führte zu einer relativ schnellen Deaktivierung des Katalysators. Da der Emulgator zum Aufbau der Emulsion unabdingbar ist, wurde in den folgenden Experimenten unter anderem versucht, unterschiedliche Monomere auch ohne Lösungsmittel in der diskontinuierlichen Phase zu dispergieren.

4.2.2.3 Wahl eines Monomers zur ADMET in wasserfreier Emulsion

Da sich die *Grubbs*-Katalysatoren erster und zweiter Generation sowohl in der kontinuierlichen, unpolaren Phase als auch in der dispergierten, polaren Phase als löslich erwiesen, mussten (wie auch bereits bei der ROMP) für die Durchführung der ADMET polare Monomere gefunden werden, welche möglichst selektiv in der dispergierten Phase vorlagen. Bei Verwendung von zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln, bedeutete dies, dass das Monomer in *n*-Hexan unlöslich sein musste. Sollte jedoch völlig ohne ein dispergiertes Lösungsmittel gearbeitet werden (wie im vorherigen Teilkapitel angedeutet), musste ein

Monomer gefunden werden, welches nicht nur unlöslich in *n*-Hexan, sondern auch flüssig ist und sich möglichst stabil in der unpolaren Phase mit dem Emulgator PI-*b*-PMMA dispergieren lässt. Die hierfür getesteten Monomere (Abb. 4-17) sowie deren Aggregatzustand und Löslichkeit (Tabelle 4-3) sind nachfolgend aufgeführt.

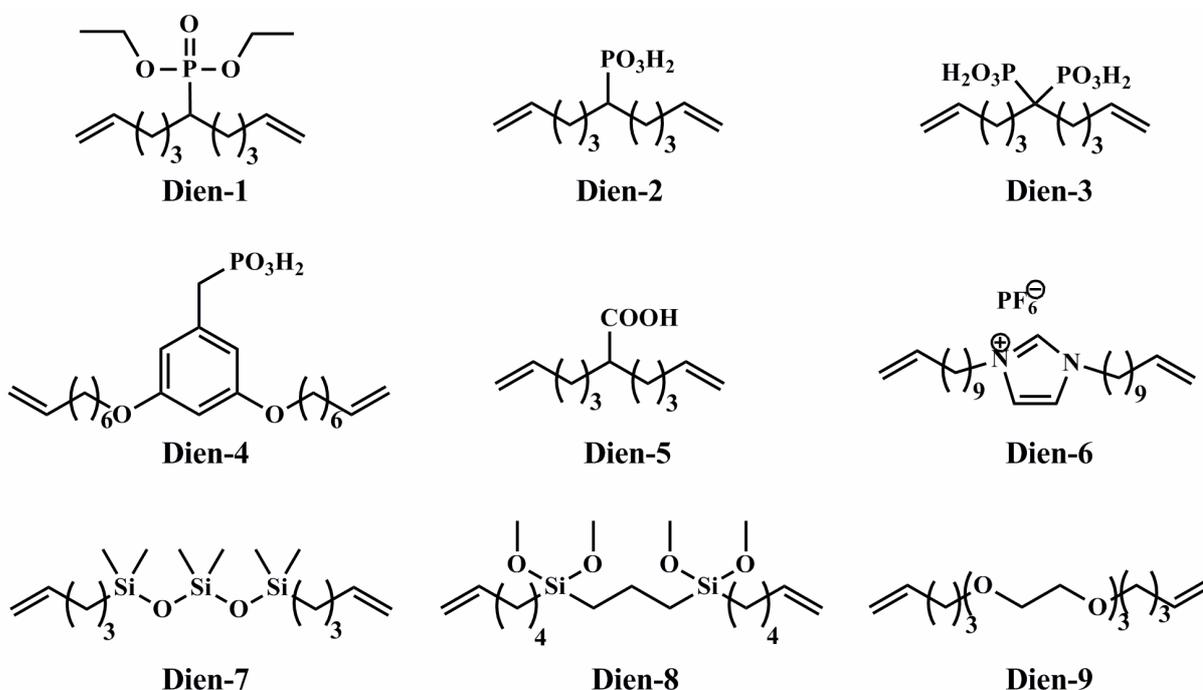


Abb. 4-17: Für die ADMET in nicht-wässriger Emulsion getestete Monomere.

Tabelle 4-3: Für die ADMET in nicht-wässriger Emulsion getestete Monomere und deren Eigenschaften.

Monomer	Aggregatzustand	Löslichkeit in <i>n</i> -Hexan
Dien-1	flüssig	kaum löslich
Dien-2	flüssig	kaum löslich
Dien-3	flüssig	kaum löslich
Dien-4	flüssig	kaum löslich
Dien-5	flüssig	unlöslich
Dien-6	flüssig	unlöslich
Dien-7	flüssig	löslich
Dien-8	flüssig	löslich
Dien-9	flüssig	löslich

Zunächst wurde die Löslichkeit der dargestellten Substanzen in *n*-Hexan untersucht, um die wichtigste Voraussetzung dieser Monomere, die selektive Löslichkeit in DMF, zu überprüfen. Dabei stellten sich die Monomere **Dien-7** bis **Dien-9** als löslich in *n*-Hexan heraus und wurden daher nicht für Polymerisationsexperimente genutzt. Eine weitere Bedingung für die Emulsionspolymerisation ohne polares Lösungsmittel war, dass das Monomer in flüssiger Form vorliegen musste und eine ausreichend gute Dispergierbarkeit durch den Emulgator PI-*b*-PMMA aufwies. Das Monomer, welches am besten für diese Verwendung geeignet schien, war *N,N'*-Di(undec-10-enyl)imidazoliumhexafluorophosphat (**Dien-6**). Hierbei handelte es sich um eine ionische Flüssigkeit, welche sehr polar und somit unlöslich in *n*-Hexan war. Das Molekül wurde von *Brian Aitken*, University of Florida, synthetisiert und für die Experimente zur Verfügung gestellt.^[74] Durch die hohen intermolekularen Wechselwirkungen trat bei der ADMET dieses Monomers in Substanz eine starke Viskositäts-erhöhung auf, welche es erschwerte das gebildete Ethylen unter Rühren abzuführen und somit hohe Molekulargewichte zu erzeugen. Aus diesem Grund schien eine Emulsionspolymerisation äußerst geeignet, um eine möglichst große Oberfläche zu generieren, über welche das Kondensat abgeführt werden kann.

Zunächst wurden hierzu Experimente bezüglich der Dispergierbarkeit des reinen Monomers in *n*-Hexan durchgeführt. In Abb. 4-18 sind Lichtbildaufnahmen der Zweiphasenmischungen mit unterschiedlichen Monomer- und Emulgatorkonzentrationen dargestellt, welche zuvor in einem Ultraschallbad homogenisiert und anschließend für etwa 10 min gerührt wurden.

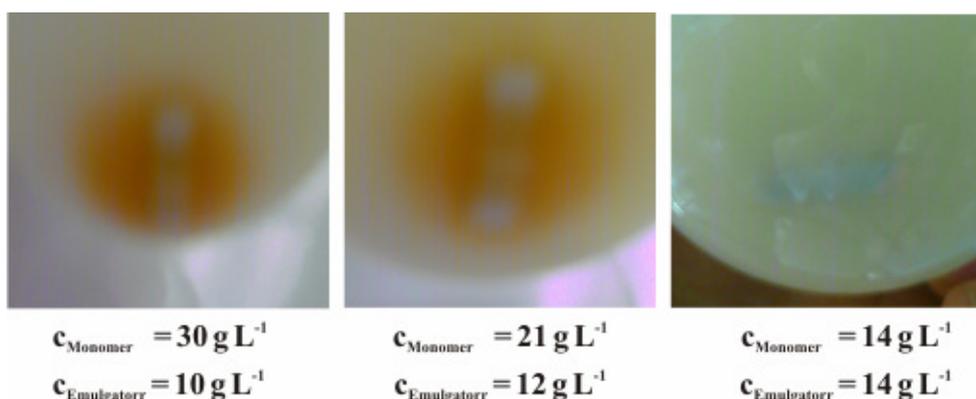


Abb. 4-18: Zweiphasenmischungen von **Dien-6** & *n*-Hexan unter Zugabe von PI-*b*-PMMA-4.

In der linken Abbildung war eine deutlich ausgebildete Phasengrenze zwischen dem gelblichen Monomer, welches sich am Boden absetzte, und der milchigen *n*-Hexan-Emulgator-Mischung zu erkennen. Bei diesem Ansatz wurde mit einer Konzentration von 30 Gramm Monomer pro Liter *n*-Hexan gearbeitet, wobei bezogen auf die dispergierte Phase (das Monomer) 33 % Emulgator verwendet wurde. Eine schrittweise Absenkung der Monomerkonzentration auf 14 g L^{-1} bei gleichzeitiger Erhöhung des Emulgatoranteils auf 50 % führte schließlich zu einer rein optisch stabil wirkenden Emulsion. Mit Hilfe dynamischer Lichtstreuung (DLS) wurde ein Tröpfchendurchmesser von rund 120 nm bestimmt. Neben diesen kleinen Tröpfchen konnte auch eine zweite Spezies von ca. 550 nm durchmessenden Tröpfchen identifiziert werden. Trotz dieser bimodalen Größenverteilung und der zügig auftretenden Phasenseparation nach Beendigung des Energieeintrags durch Rühren wurden die so hergestellten Emulsionen für erste ADMET-Experimente in Emulsion genutzt, um zu überprüfen, inwieweit es überhaupt zu einer Metathese kommt. Dazu wurde die hergestellte Emulsion mit 1 mol-% *Grubbs*-Katalysator zweiter Generation versehen und für 12 Stunden bei $45 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Argonstrom gerührt (siehe Abb. 4-19).

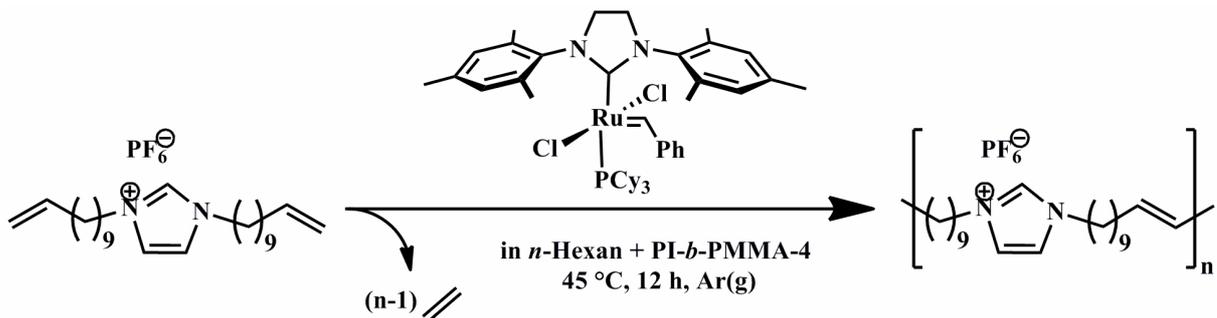


Abb. 4-19: ADMET von **Dien-6** in *n*-Hexan mittels *Grubbs*-Katalysator.

Nach 12-stündigem Rühren konnte die Ausbildung eines Films an der Kolbenwand erkannt werden, daher wurde die Reaktion beendet und die Partikelgröße der erzeugten Dispersion mittels DLS untersucht. Die Größenverteilungsdigramme für acht aufeinanderfolgende Messungen sind in Abb. 4-20 aufgeführt.

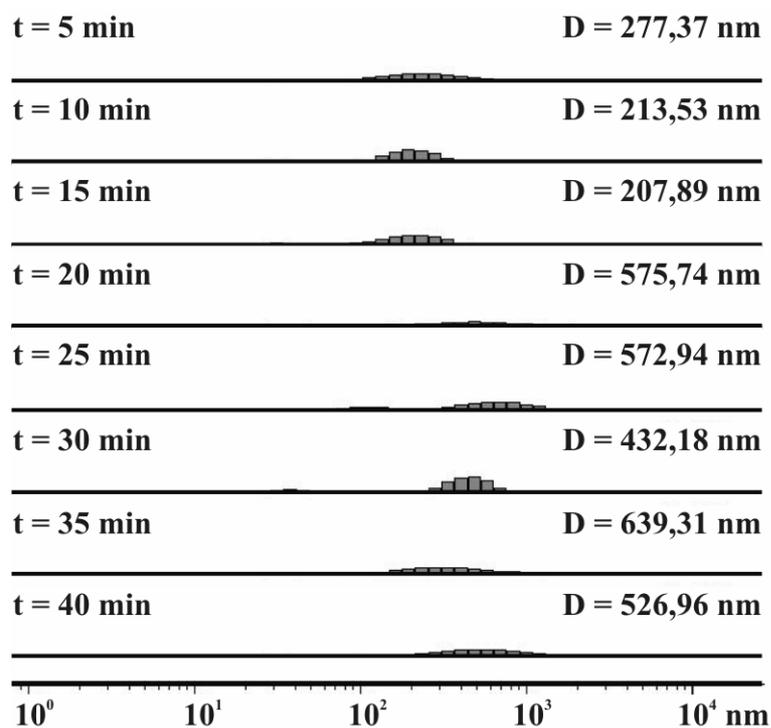


Abb. 4-20: Ergebnisse von 8 aufeinanderfolgenden DLS-Messungen.

Anhand der Lichtstreuungsmessungen konnte festgestellt werden, dass eine sehr breite Größenverteilung der Partikel vorlag. Des Weiteren deutete eine wachsende durchschnittliche Partikelgröße darauf hin, dass es mit fortschreitender Zeit zu einer Alterung der Dispersion kam, die Partikel also agglomeriert sind. Folglich wurde angenommen, dass zwar ein heterogenes System vorlag, dieses jedoch keine hohe Langzeitstabilität aufwies.

Durch Fällung des Emulgators konnte im Anschluss das Produkt isoliert werden. Es handelte sich um ein bräunliches, äußerst zähflüssiges Öl, welches mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) untersucht wurde. Hierbei ergab sich ein zahlenmittleres Molekulargewicht von ca. 2700 g mol^{-1} bei einer sehr engen Molekulargewichtsverteilung ($\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,1$). Bei Zugrundelegung des monomeren Molekulargewichts bedeutete dies, dass hauptsächlich Pentamere entstanden sind. Eine Erklärung hierfür (vor allem im Hinblick auf die unerwartet enge Molekulargewichtsverteilung; bei Polykondensationen normalerweise = 2,0) war, dass die Polymerisation bis zu einem bestimmten Grenzwert von ca. 5 Wiederholungseinheiten stattgefunden hat und die somit gebildeten Oligomere aufgrund des höheren Molekulargewichts fest bzw. hochviskos geworden sind. Dies führte zu einer schlechteren Löslichkeit des PMMA-Teils des Emulgators in der dispergierten Phase, folglich sank die Fähigkeit des Emulgators zur Stabilisierung der Tröpfchen und es kam zum Ausfallen der gebildeten Partikel. Hieraus resultierte wiederum, dass die Polymerisation nicht

weiter fortgeführt werden konnte und abbrach. Da diese Löslichkeits- / Stabilisierungsgrenze stets bei der gleichen Kettenlänge erreicht wurde, fiel das Produkt im Mittel immer bei dem selben Polymerisationsgrad aus. Daher wurde der Mechanismus als Fällungspolymerisation betrachtet.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen erfolgten zusätzliche heterogene Polymerisationsversuche (mit und ohne Zusatz eines Lösungsmittels in der dispergierten Phase) auf Basis des Monomers **Dien-6** sowie weiterer Monomere aus Abb. 4-17 bzw. Tabelle 4-3. Die Experimente sowie die resultierenden Molekulargewichte und Partikelgrößen sind in Tabelle 4-4 zusammengefasst.

Tabelle 4-4: Versuche zur Erzeugung von Partikeln via ADMET in nicht-wässriger Emulsion.

Experiment	Monomer	\overline{M}_n ^a g mol ⁻¹	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ ^a	$D_{\text{hydrodyn.}}$ ^b nm	Bemerkungen
ADMET-1	Dien-6	2 800	1,2	—	Phasenseparation
ADMET-2 ^c	Dien-6	2 750	1,2	~ 500 (bimodal)	+ 10 mol-% Phosphorsäure
ADMET-3	Dien-6	2 700	1,1	~ 400 (bimodal)	Phasenseparation
ADMET-4	Dien-6	2 400	1,4	~ 700 (bimodal)	+ 10 mol-% Phosphorsäure
ADMET-5 ^d	Dien-1	—	—	—	keine Polymerisation
ADMET-6 ^e	Dien-2	1 600	1,5	~ 150	stabile Dispersion
ADMET-7 ^f	Dien-3	1 200	1,4	~ 300	stabile Dispersion
ADMET-8 ^f	Dien-4	1 100	1,7	~ 400	stabile Dispersion

Emulsion: 10 mL *n*-Hexan + 100 mg PI-*b*-PMMA-4; Polymerisation: 0,1 mL Monomer + 1 mol-% Katalysator bei 45 °C für 12 h; ^a Ermittelt durch GPC in THF gegen PS-Standards; ^b Bestimmt mittels DLS in *n*-Hexan; ^c Zugabe von 0,1 g DMF zum Monomer; ^d Ansatz: 3 g *n*-Hexan, 50 mg PI-*b*-PMMA-2, 0,4 g DMF; ^e Ansatz: 6 g *n*-Hexan, 100 mg PI-*b*-PMMA-2, 0,5 g DMF; ^f Zugabe von 0,4 g DMF zum Monomer.

Der Tabelle kann entnommen werden, dass bei den Versuchen **ADMET-2** und **ADMET-4** eine geringe Menge an Phosphorsäure zum Polymerisationsansatz von **Dien-6** gegeben wurde. Dies geschah, weil davon auszugehen war, dass synthesebedingte Spuren von *N*-Alkylimidazol im Monomer vorlagen. Diese Substanz hat laut Literatur eine erhöhte Wahrscheinlichkeit der Katalysatordeaktivierung zu Folge.^[74, 75] Um diesen negativen Einfluss zu umgehen, wurde, wie von Schanz *et al.* beschrieben, eine katalytische Menge an Phosphorsäure zugesetzt, welche das inhibierende *N*-Alkylimidazol protonieren und somit weitestgehend unschädlich machen sollte.^[76] Des Weiteren wurde von Grubbs *et al.* berichtet,

dass die Zugabe katalytischer Mengen von *Brönsted*-Säuren auch ohne die Anwesenheit eines Inhibitors zu einer Erhöhung der Aktivierungsrate des Katalysators führen kann, indem die Dissoziation des Tricyclohexylphosphins beschleunigt wird.^[77] Allerdings konnte trotz dieser Phosphorsäurezugabe keine Erhöhung des Molekulargewichts identifiziert werden.

Anhand der Tabelle 4-4 kann erkannt werden, dass mit allen Monomeren maximal Molekulargewichte von ca. $3\,000\text{ g mol}^{-1}$ erreicht wurden. Hieraus ergaben sich unter Zugrundelegung der Molekulargewichte der jeweiligen Monomere maximale Polymerisationsgrade von ca. 5 Wiederholungseinheiten. Die Bestätigung der Molekulargewichte durch NMR-spektroskopische Endgruppenanalyse konnte aufgrund von Isomerisierungsreaktionen der Olefine nicht erfolgen. Genauer gesagt, kommt es beim Einsatz von *Grubbs*-Katalysatoren nicht nur zur gewünschten Olefinmetathese, sondern auch zur Umlagerung von 1-Alkenen zu 2-Alkenen, was eine Unterscheidung der internen Polymerdoppelbindungen von den endständigen Monomerdoppelbindungen erschwert^[74]

Unter Berücksichtigung dessen, dass es sich bei der ADMET um eine Stufenwachstumspolymerisation handelt, legten zahlenmittlere Polymerisationsgrade von ca. 5 Wiederholungseinheiten nahe, dass Umsätze bis zu 80 % erreicht wurden. Diese Umsatzwerte belegen eindeutig, dass die ADMET in nicht-wässriger Emulsion durchgeführt werden konnte. Jedoch führten mehrere Faktoren, wie die ungünstige Gleichgewichtslage der ADMET in Kombination mit der schnelleren Deaktivierung des Katalysators durch Gegenwart von DMF und Emulgator, dazu, dass keine hochmolekularen Polymere entstanden.

Obwohl die Phosphorsäurezugabe zu keiner Erhöhung des Molekulargewichts führte, wurden unerwarteterweise eine verbesserte Emulsionsstabilität nach dessen Zugabe beobachtet. Während es bei den Experimenten **ADMET-1** und **ADMET-3** nach einigen Stunden Reaktionszeit zu einer Phasenseparation kam, schien die Beimengung der polaren Säure bei den Experimenten **ADMET-2** und **ADMET-4** eine stabilisierende Wirkung zu haben. Die hydrodynamischen Durchmesser der erzeugten Dispersionen konnten im Allgemeinen in einem relativ großen Bereich gefunden werden (zwischen 100 nm und 700 nm) und wiesen teilweise Bimodalität auf. Dabei war erwartungsgemäß zu beobachten, dass die Partikelgröße und deren Verteilungsbreite reduziert werden konnte, indem der Anteil an DMF in der dispergierten Phase erhöht wurde. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass der *Hansen*-Parameter δ_t von DMF in einem sehr ähnlichen Bereich liegt wie der Parameter des PMMA-Teils des Emulgators und somit eine bessere Löslichkeit für das PMMA bot. Weil dies bei den verwendeten reinen Monomeren nicht der Fall war, konnte der Emulgator nur

eine geringe Stabilisierungswirkung zeigen. Des Weiteren wirkte das zugegebene DMF wohl als intrinsischer Weichmacher und sorgte somit für eine längere Löslichkeit des PMMAs in den wachsenden Polymerketten.

Obwohl die niedrigen Molekulargewichte bereits auf eine geringe Formstabilität der Partikel im getrockneten Zustand hindeuteten, wurden Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) durchgeführt, um die Morphologie der Partikel genauer zu untersuchen. In Abb. 4-21 sind REM-Aufnahmen der Dispersion resultierend aus **ADMET-2** abgebildet.

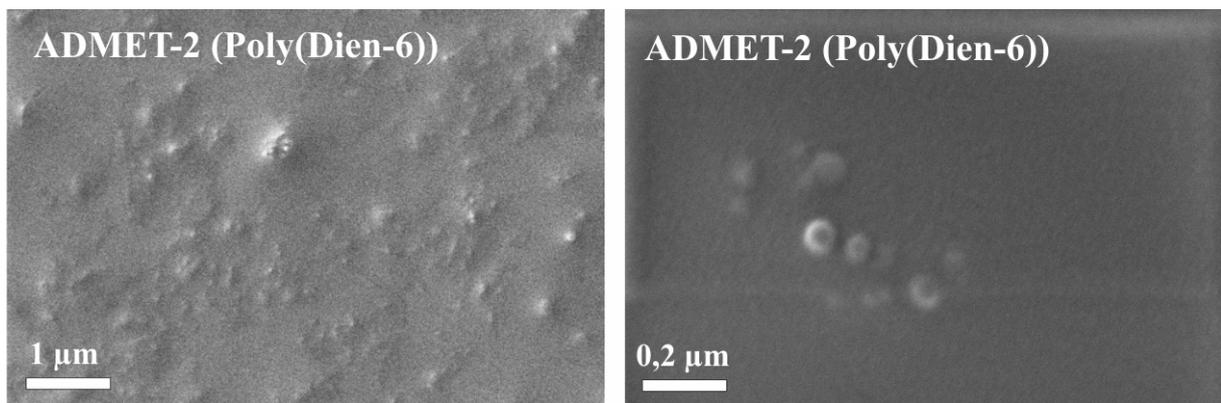


Abb. 4-21: REM-Aufnahmen der Dispersion aus Experiment **ADMET-2**
durch Auftropfen verdünnter Dispersion auf einen Si-Wafer, Messung bei 100 V.

In den Aufnahmen der Dispersion, welche auf dem Monomer **Dien-6** basierten, konnten nur vereinzelt partikelähnliche Körper erkannt werden, hauptsächlich lag eine filmartige Struktur vor. Dieses Ergebnis war angesichts der geringen Molekulargewichte der erzeugten Oligomere zu erwarten und wurde auf den Trocknungsprozess und den damit einhergehenden Verlust der Formstabilität sowie die „Verschmelzung“ der Partikel zurückgeführt.

Nachfolgend sind auch die REM-Aufnahmen der Dispersionen aus Experiment **ADMET-5** bis **ADMET-8**, welche mit weiteren Monomeren durchgeführt wurden, abgebildet.

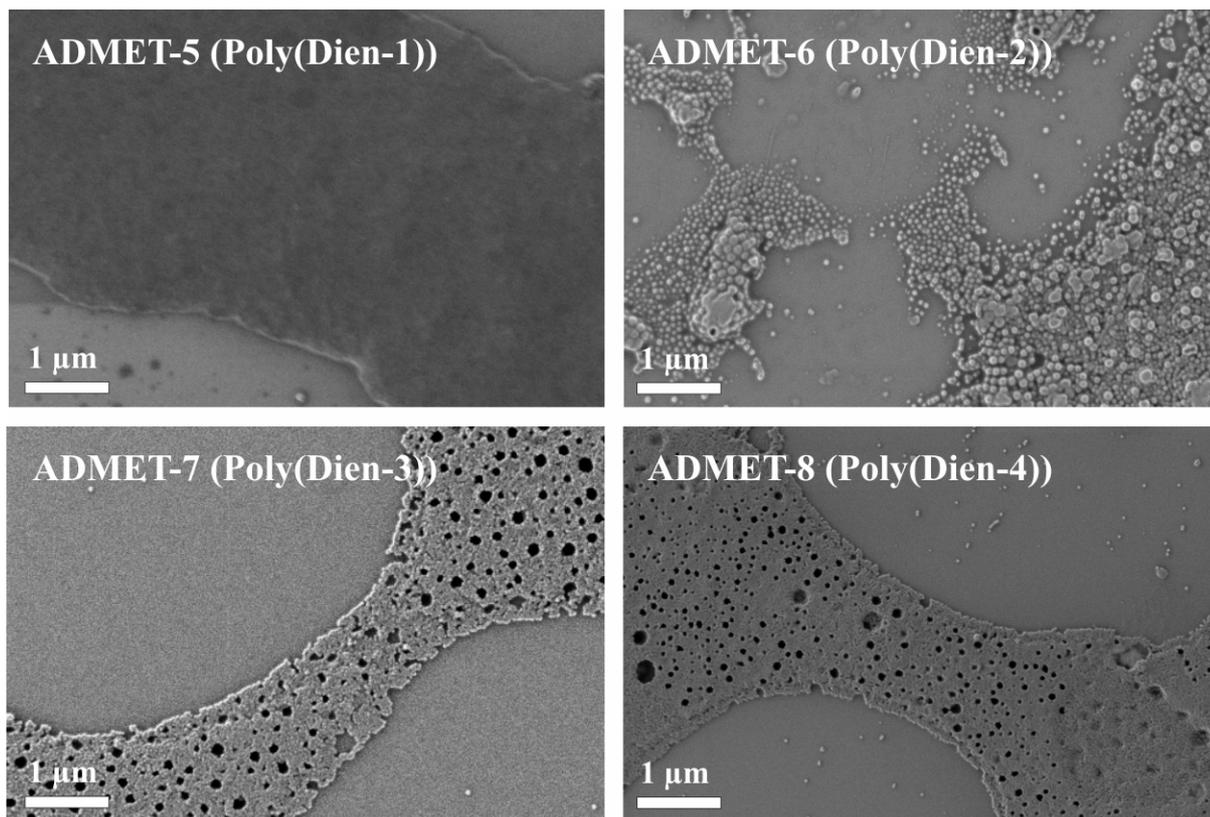


Abb. 4-22: REM-Aufnahmen der Dispersionen aus den Experimenten **ADMET-5** bis **-8** durch Auftropfen verdünnter Dispersion auf einen Si-Wafer, Messung bei 100 V.

Die in Abb. 4-22 dargestellten REM-Aufnahmen belegten ebenfalls die Abhängigkeit der Partikelmorphologie vom Molekulargewicht. Das Experiment **ADMET-5** mit dem Monomer **Dien-1** (Diethylundeca-1,10-dien-6-ylphosphonat, zur Verfügung gestellt von *Kathleen Opper*, University of Florida) führte laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie der isolierten dispergierten Phase zu keiner Polymerisation. Übereinstimmend hierzu war in der entsprechenden REM-Aufnahme (oben links) keinerlei Partikelstruktur zu erkennen. Nach der Trocknung der Dispersion verblieb lediglich ein gleichmäßiger Film bestehend aus Monomer und / oder Emulgator auf dem Siliziumwafer. Nachdem die Schutzgruppen des Monomers **Dien-1** hydrolytisch entfernt wurden, sodass das Monomer **Dien-2** (Undeca-1,10-dien-6-ylphosphonsäure) vorlag, konnten wiederum Oligomere erzeugt werden (vgl. Tabelle 4-4). Dies wurde auch hier auf die erhöhte Aktivierungsrate des Katalysators durch Anwesenheit einer *Brønsted*-Säure in Form der freien Phosphorsäure zurückgeführt.^[77] Konform dazu, konnten in der REM-Aufnahme der entsprechenden Probe **ADMET-6** (rechts oben) partikelähnliche Strukturen erkannt werden. Deren Stabilität war jedoch so gering, dass ein Teil der Partikel miteinander verschmolz und somit vereinzelt Filme bildete. Anhand der REM-Aufnahmen der Dispersionen aus den Experimenten **ADMET-7** und **ADMET-8** konnten Übergangsstadien

zwischen homogenen Filmen und dem Beginn der Partikel Ausbildung erkannt werden. Auch diese Strukturen waren im Einklang mit den Erwartungen, bedingt durch die niedrigen Molekulargewichte.

4.2.3 Zusammenfassung und Bewertung

Im Kapitel 4.2 wurde die acyclische Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET) auf ihre Anwendbarkeit in nicht-wässrigen Emulsionen untersucht. Dazu wurde zunächst geprüft, wie lange der *Grubbs*-Katalysator zweiter Generation in Gegenwart unterschiedlicher Komponenten der beschriebenen Emulsionen stabil blieb. Dies war von besonderer Bedeutung, da die ADMET im Vergleich zur ROMP wesentlich langsamer verläuft. Hieraus ergab sich, dass die Anwesenheit von DMF in der dispergierten Phase für den Katalysator über einen längeren Zeitraum als eher ungünstig anzusehen war. Aus diesem Grund wurde versucht, verschiedene Monomere mit möglichst wenig bzw. ohne DMF zu polymerisieren. Anhand der Experimente mit unterschiedlichen Emulsionszusammensetzungen wurde geschlussfolgert, dass jedoch die völlige Abwesenheit von DMF einen zu großen Destabilisierungseffekt zur Folge hat. Daher wurde zu der dispergierten Phase in späteren Experimenten eine geringe Menge an DMF gegeben, um die Dispersionsstabilität aufrecht zu halten. Auf diese Weise wurden Dispersionen erzeugt, welche Partikel mit monomodalen Größenverteilungen und hydrodynamischen Durchmessern von 150 nm bis 700 nm enthielten. Die Molekulargewichte der erzeugten Polymere konnten allerdings ca. $3\,000\text{ g mol}^{-1}$ nicht übersteigen, was einem maximalen Polymerisationsgrad von ca. 5 Wiederholungseinheiten entsprach. Hierfür wurde einerseits die langsame Reaktionsgeschwindigkeit der ADMET in Kombination mit der schnellen Deaktivierung des Katalysators durch Gegenwart von DMF und Emulgator verantwortlich gemacht; andererseits aber auch ein vorliegender Mechanismus der Fällungspolymerisation, welcher ab einem bestimmten Molekulargewicht zur Destabilisierung der Partikel und somit zum Wachstumsende führte. Solche geringen Molekulargewichte waren auch der Grund dafür, dass die Partikel keine Formstabilität im getrockneten Zustand aufwiesen und daher in REM-Aufnahmen hauptsächlich Filmbildung identifiziert wurde.

Dennoch sind Polymerisationsgrade von ca. 5 Wiederholungseinheiten unter Berücksichtigung der *Carothers*-Gleichung ein Beleg dafür, dass Umsätze bis zu 80 % erreicht werden konnten; die Reaktion also prinzipiell in wasserfreier Emulsion funktionierte.

Die Verwendung der ADMET zur direkten Erzeugung von Polymerpartikeln wurde in der hier vorgestellten Form bisher noch nicht durchgeführt. Lediglich in einer aus dem Jahr 2007 stammenden Publikation von *Mecking et al.* wurde eine inverse, wässrige Emulsion dazu genutzt, Partikel aus Poly(*para*-Phenylen-Vinyl) (PPV) via ADMET zu erzeugen.^[78] Die Molekulargewichte waren jedoch auch in diesem Fall sehr gering und betragen maximal $2\,800\text{ g mol}^{-1}$, weiterhin war die Produktmorphologie ebenfalls uneinheitlich und nicht sphärisch.

Aufgrund der Tatsache, dass sowohl in wässrigen Systemen als auch in der vorgestellten nicht-wässrigen Emulsion keine Partikel mit hohen Molekulargewichten und Formstabilitäten erzeugt werden konnten, musste geschlossen werden, dass kein klarer Vorteil der in dieser Arbeit vorgestellten Methode vorhanden war. Für zukünftige Experimente zur heterogenen ADMET bestünde allerdings die Möglichkeit, auf ein anderes, nicht-wässriges Emulsionssystem, basierend auf perfluorierten Lösungsmitteln und Toluol^[79] auszuweichen, um so die Gefahr der vorzeitigen Vergiftung durch DMF oder den Emulgator zu umgehen.

4.3 Cyclopolymerisation von α,ω -Diinen

4.3.1 Allgemeine Einführung

Neben den klassischen *Grubbs*-Katalysatoren gibt es eine Vielzahl weiterer *Schrock*-Carbene, welche als Katalysatoren oder Initiatoren für Polymerisationsreaktionen verwendet werden können. So gelang es bspw. *Schrock* und Mitarbeitern Anfang der 1990er Jahre, mit Hilfe von Mo-basierenden Carbeninitiatoren aus α,ω -Diinen konjugierte, Poly(acetylen)-analoge Polymere mit zyklischen Wiederholungseinheiten zu erzeugen.^[80, 81]

Die Motivation und der Ursprung solcher Untersuchungen entstammten dem Bestreben, leitfähige Polymere herzustellen, welche stabil gegen Luftsauerstoff sowie lösungsprozessierbar sind. *Natta et al.* gelang es bereits 1958 Poly(acetylen), also einen linearen Kohlenwasserstoff mit abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen, herzustellen. Dabei handelte es sich jedoch noch um ein schwarzes, unlösliches Material.^[82] Neben der Unlöslichkeit lag aufgrund des erhöhten HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) eine gesteigerte Oxidationsempfindlichkeit vor. Einer von vielen Lösungsansätzen zur Behebung dieser Oxidationsempfindlichkeit sowie der Unlöslichkeit wurde von *Stille et al.* vorgestellt. Jene Gruppe setzte Hepta-1,6-diin, mit Hilfe von Katalysatoren des *Ziegler*-Typs zu Polymeren um, deren Rückgrat sowohl abwechselnde Einfach- und Doppelbindungen als auch zyklische Wiederholungseinheiten aufwies.^[83] Eine solche sterische Abschirmung des konjugierten Rückgrates sollte die Oxidationsempfindlichkeit stark reduzieren. Das Problem der geringen Löslichkeit wurde behoben, indem das verwendete Hepta-1,6-diin in der 4-Position mit geeigneten Substituenten versehen wurde, welche das erzeugte Polymer längerfristig in Lösung halten konnten.^[84]

Später verwendeten *Schrock* und Mitarbeiter für die Polymerisation von Hepta-1,6-diin Metallcarbene, welche im Gegensatz zu den klassischen „multiple-site“-Katalysatoren nur ein aktives Zentrum besitzen und definierte Produkte lieferten.^[80] Der Mechanismus einer solchen Polymerisation wurde ebenfalls von dieser Gruppe aufgeklärt und basiert auf einer abwechselnden intermolekularen Addition der Monomere an das Metallcarben sowie einer intramolekularen Umlagerung zu einer Ringstruktur.^[81] Dabei bleibt der Metallkomplex an der Polymerkette gebunden und ist somit als Initiator und nicht als Katalysator anzusehen. Schemata der zwei unterschiedlich verlaufenden Mechanismen sind in Abb. 4-23 dargestellt.

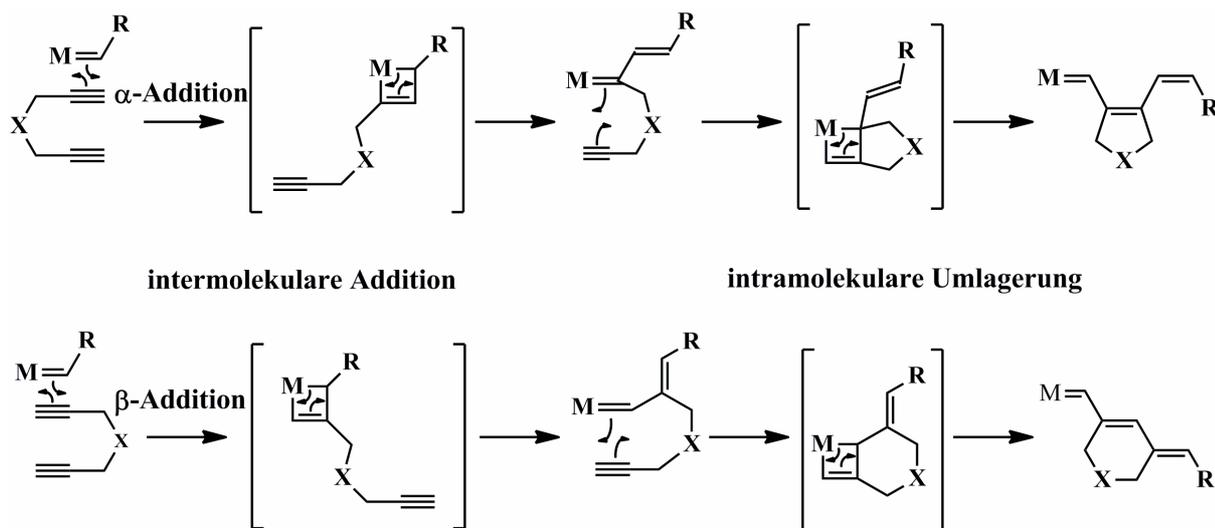


Abb. 4-23: Mechanismen der Cyclopolymerisation von α,ω -Diinen^[80]

oben: α -Addition resultierend in *cis*-Poly(acetylen) mit fünfgliedrigen Ringen

unten: β -Addition resultierend in *trans*-Poly(acetylen) mit sechsgliedrigen Ringen.

Wie in der obigen Abbildung zu erkennen ist, kann die Polymerisation von α,ω -Diinen mit Hilfe von Metallcarbenen entweder unter α -Addition zu fünfgliedrigen Ringen am *cis*-Poly(acetylen)-Rückgrat oder unter β -Addition zu sechsgliedrigen Ringen am *trans*-Poly(acetylen)-Rückgrat führen. Welcher der beiden Mechanismen stattfindet, hängt von der Koordination des Monomers an das Metallzentrum ab und kann durch die sterische Abschirmung der Liganden am Initiator bestimmt werden. So konnten Mo-basierende Initiatoren hergestellt werden, welche abhängig von den Liganden bis zu 99 % 6-Ringe lieferten^[84] oder aber ausschließlich 5-Ringe.^[85] Aufbauend auf den zuvor genannten Ergebnissen gelang es *Buchmeiser et al.* 2004 neue Ru-basierende Katalysatoren (für die ringschließende Metathese) bzw. Initiatoren (für die Cyclopolymerisation von α,ω -Diinen) zu entwickeln, welche eine hohe Aktivität und gute Stabilität aufwiesen.^[86]

Die beschriebenen Routen sowie andere Methoden zur Herstellung von löslichen und relativ stabilen elektrisch leitfähigen Polymeren führten zu einer enormen Entwicklung von potenziellen Anwendungen im Bereich organischer Photovoltaik,^[87] organischer Leuchtdioden^[86] und organischer Feldeffekttransistoren.^[88] Für solche Anwendungen ist es perspektivisch von großer Bedeutung, dass die entsprechenden elektronischen Bauteile einfach und billig hergestellt werden können. Dies kann unter anderem durch Tintenstrahldruck („inkjet printing“) von gelösten oder dispergierten konjugierten Polymeren erfolgen. Da die Erzeugung von konjugierten Polymeren zu einem großen Teil

wasserempfindlich ist, wirft die Methode der Emulsionspolymerisation zur direkten Generierung von Dispersionen konjugierter Polymere wieder einmal die Problematik auf, dass die wässrige kontinuierliche Phase die Reaktion stören würde. Aus diesem Grund wurde bereits von Müller *et al.* in früheren Untersuchungen daran gearbeitet, Poly(acetylen) oder Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT) in nicht-wässriger Emulsion herzustellen.^[32] Hierzu wurde entweder oxidative Polymerisation von 3,4-Ethylendioxythiophen mit Hilfe von Eisen(III)chlorid durchgeführt oder es erfolgte die Polymerisation von Acetylen mit einem Luttinger Katalysator (Natriumborhydrid und Cobalt(II)nitrat).

4.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Neben den aus dem Jahr 2006 stammenden Ergebnissen zur Erzeugung von Poly(acetylen) und PEDOT in nicht-wässriger Emulsion sollte eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung elektrisch leitfähiger Polymere in Kooperation mit Prof. Dr. Buchmeiser, Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung, untersucht werden. Hierzu wurden zwei unterschiedliche neue Ru-basierende Initiatoren (siehe Abb. 4-24) zur Verfügung gestellt, welche zur Cyclopolymerisation von α,ω -Diinen in nicht-wässriger Emulsion verwendet werden sollten.

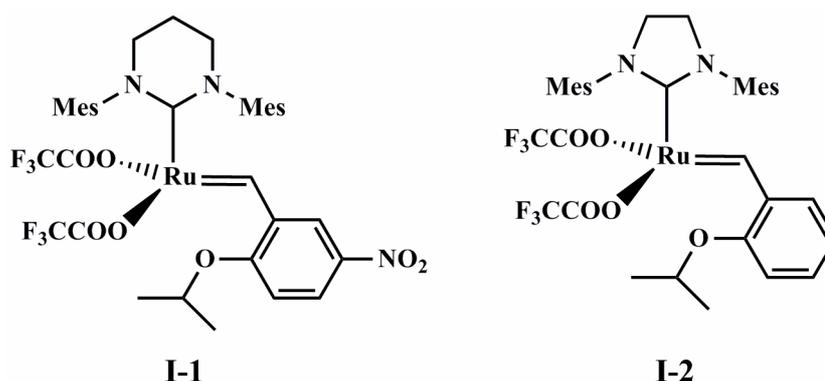


Abb. 4-24: Verwendete Initiatoren für die Cyclopolymerisation von α,ω -Diinen.

Während der Initiator **I-1** laut Literatur bereits gute Ergebnisse bei der Polymerisation einiger Diene lieferte,^[86] wurde der Initiator **I-2** zuvor weniger intensiv untersucht. Von **I-1** war bekannt, dass dieser Rutheniumkomplex bspw. bei der Polymerisation von Diethyldipropargylmalonat (DEDPM, **Diin-1**, siehe Abb. 4-25) zu einem Verhältnis von 95 % sechsgliedriger Ringe und 5 % fünfgliedriger Ringe führte. Für die Wahl eines geeigneten

Monomers stand eine Vielzahl unterschiedlicher, literaturbekannter 1,6-Heptadiene, *N,N*-Dipropargylamine und *N,N*-Dipropargylammonium-Salze zur Verfügung.^[89] Jedoch musste auch bei diesen Experimenten beachten werden, dass die Monomere möglichst polar sind, um eine selektive Reaktion in der dispergierten, polaren Phase zu sichern. Die Rutheniumkomplexe waren abermals in beiden Phasen der Emulsion löslich und konnten somit nicht zur räumlichen Begrenzung der Reaktion genutzt werden. Eine Auswahl an polaren Monomeren, welche für die Cyclopolymerisation in wasserfreier Emulsion verwendet wurden, ist in Abb. 4-25 aufgeführt. Dabei handelte es sich um das oben erwähnte Diethyldipropargylmalonat (**Diin-1**) sowie um die Ammoniumsalze *N*-Ethyl-*N*-propyl-*N,N*-diprop-2-ynyl-ammoniumtetrafluoroborat (**Diin-2**) und *N*-propyl-*N,N*-diprop-2-ynyl-ammoniumacetat (**Diin-3**).

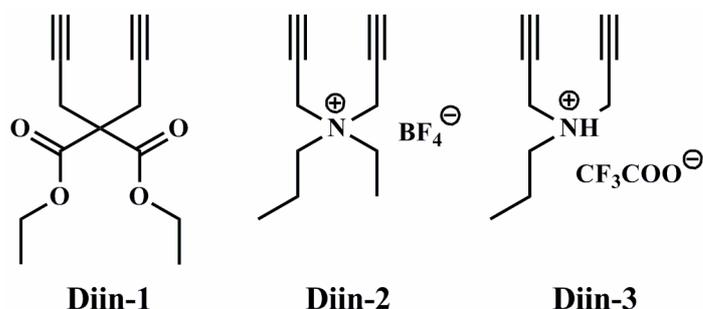


Abb. 4-25: Verwendete Monomere für Versuche zur Cyclopolymerisation von α,ω -Diinen.

Die Durchführung der vorgestellten Cyclopolymerisation erfolgte in nicht-wässriger Emulsion analog zur ROMP (siehe Abb. 4-26).

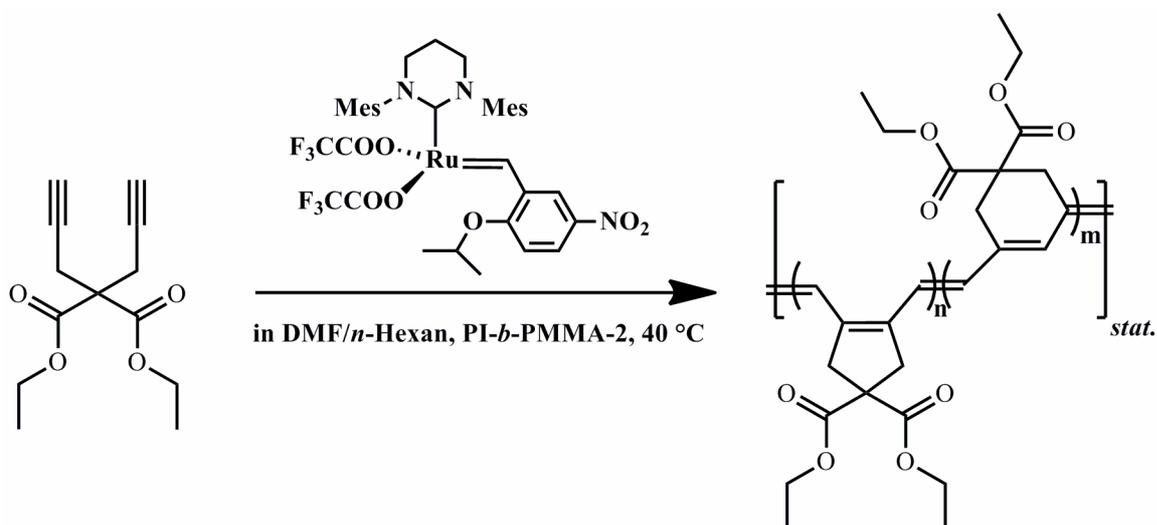


Abb. 4-26: Cyclopolymerisation von **Diin-1** mittels **I-1** in nicht-wässriger Emulsion.

Zunächst wurde eine Dispersion aus der kontinuierlichen Phase *n*-Hexan, dem Emulgator PI-*b*-PMMA-2 und der dispergierten Phase, bestehend aus DMF und dem Monomer, via Ultraschalleinwirkung und Rühren hergestellt. Im Anschluss wurde der Initiator in einigen Tropfen DMF gelöst, zur Emulsion gegeben und diese für 24 h bei 40 °C gerührt. Nach der Katalysatorzugabe verfärbte sich die Emulsion tiefrot (**I-1**) bzw. dunkelgrün (**I-2**) und behielt diese Farbe bis zum Abbruch der Reaktion, durch Zugabe einer geringen Menge Ethylvinylether, bei. Im Anschluss wurde ein Teil des Reaktionsgemisches in Ethanol gefällt und vom Emulgator getrennt, um das Produkt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bzw. GPC zu überprüfen. Des Weiteren wurde die Reaktionsmischung verdünnt und die Partikelbildung mit Hilfe von DLS sowie REM untersucht. In der folgenden Tabelle sind die durchgeführten homogenen und heterogenen Polymerisationsversuche aufgeführt.

Tabelle 4-5: Versuche zur Erzeugung von Polymeren und Polymerpartikeln mittels

Ru-katalysierter Cyclopolymerisation von α,ω -Diinen in nicht-wässriger Emulsion.

Exp.	Monomer	Initiator	\overline{M}_n ^a g mol ⁻¹	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ ^a	$D_{\text{hydrodyn.}}$ ^b nm	Partikel- ^c morphologie
Cyclo-1	Diin-1	I-1	1 000	2,4	100	Filmbildung
Cyclo-2 ^d	Diin-1	I-1	900	2,1	140	Partikelbildung
Cyclo-3	Diin-2	I-1	—	—	110	kein Polymer
Cyclo-4 ^e	Diin-2	I-1	—	—	(homogen)	(homogen)
Cyclo-5 ^{e,f}	Diin-2	I-1	—	—	(homogen)	(homogen)
Cyclo-6 ^{e,g}	Diin-2	I-2	—	—	(homogen)	(homogen)
Cyclo-7	Diin-3	I-1	—	—	130	kein Polymer
Cyclo-8 ^{e,f}	Diin-3	I-1	—	—	(homogen)	(homogen)
Cyclo-9 ^h	Diin-3	I-1	—	—	(homogen)	(homogen)
Cyclo-10 ^{e,g}	Diin-3	I-2	—	—	(homogen)	(homogen)

Emulsion: 0,5 g DMF dispergiert in 5 g *n*-Hexan mittels 100 mg PI-*b*-PMMA-2; Polymerisation: 200 mg Monomer + 1 mol-% Initiator bei 40 °C für 24 h; ^a Ermittelt durch GPC in THF gegen PS-Standards; ^b Bestimmt mittels DLS in *n*-Hexan; ^c Untersucht via REM, auf Si-Wafer bei 100 V Beschleunigungsspannung; ^d Tausch der Zugabereihenfolge von Initiator und Monomer; ^e homogen in DMF; ^f 5 mol-% Initiator; ^g in DMF-d7; ^h homogen in Acetonitril.

Tabelle 4-5 kann entnommen werden, dass das Monomer **Diin-1** unter Verwendung des Initiators **I-1** erfolgreich heterogen polymerisiert / oligomerisiert werden konnte. Dabei wurden zahlenmittlere Molekulargewichte von ca. $1\,000\text{ g mol}^{-1}$ erreicht, was einem mittleren Polymerisationsgrad von $\overline{P}_n = 4$ entsprach. Diese Werte waren im Vergleich zu den in der Literatur berichteten Werten von $20\,000\text{ g mol}^{-1}$ sehr gering.^[86] Allerdings erfolgten die Versuche von *Buchmeiser et al.* in Chloroform oder Dichlormethan, während in den vorgestellten Emulsionen DMF verwendet wurden, was die Aktivität bzw. Lebensdauer des Initiators herabgesetzt haben könnte.

Bei den Monomeren **Diin-2** und **Diin-3** konnte im Gegensatz zu **Diin-1** keinerlei Polymerisation beobachtet werden. Während in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionsprodukte von **Cyclo-1** und **Cyclo-2** kaum noch Signale der Fprotonen des Monomers, jedoch Signale von entsprechenden Methylenprotonen des Oligomers vorhanden waren, ergaben alle $^1\text{H-NMR}$ -Messungen der Experimente **Cyclo-3** bis **Cyclo-10** keinerlei Methylenprotonensignale. Dies lag möglicherweise daran, dass beide Monomere einen geringen Anteil an freiem tertiärem bzw. quartärem Amin enthielten, welches dazu neigt, das aktive Zentrum des Initiators durch Koordination des Stickstoffs an das Übergangsmetall zu blockieren.^[90] Auch Versuche zur homogenen Polymerisation in DMF oder Acetonitril mit erhöhten Initiator Mengen führten laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zu keiner erfolgreichen Polymerisation.

Die Untersuchung der erzeugten Dispersionen erfolgte mittels DLS und ergab, dass monomodale Größenverteilungen mit hydrodynamischen Partikel- / Tröpfchendurchmessern von 100 nm bis 140 nm vorlagen. Dies wurde vor allem auf die gute Stabilisierung des Emulgators zurückgeführt, da dieser auch bei sehr geringen Polymerisationsgraden sowie bei einem völligen Ausbleiben der Polymerisation enge Größenverteilungen und geringe hydrodynamische Durchmesser generierte.

Die Dispersionen, resultierend aus den Experimenten **Cyclo-1** und **Cyclo-2**, wurden mittels REM durch Auftropfen einer geringen Menge verdünnter Dispersion auf einen Siliziumwafer untersucht. Zu diesen beiden Experimenten ist in Abb. 4-27 jeweils eine REM-Aufnahme dargestellt.

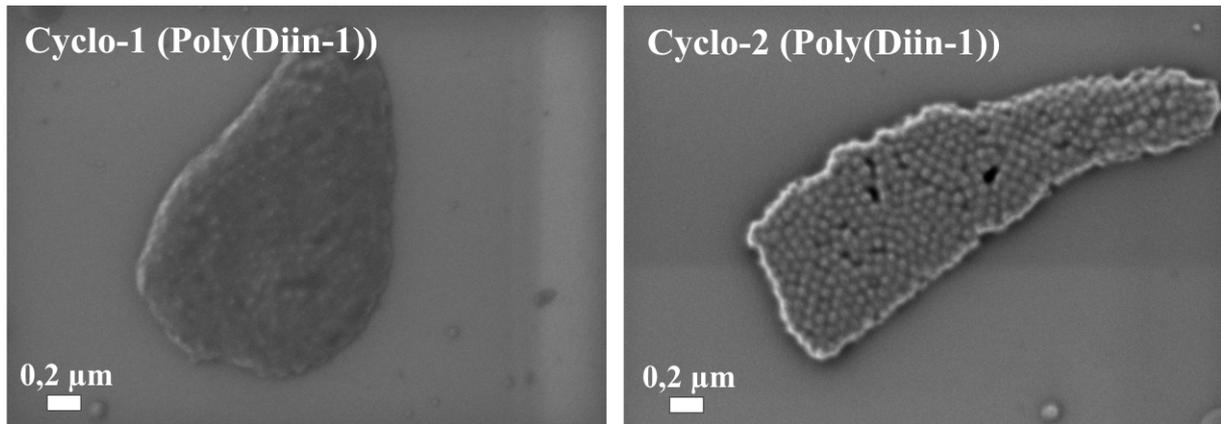


Abb. 4-27: REM-Aufnahmen der Dispersionen aus den Experimenten **Cyclo-1** und **-2** durch Auftropfen verdünnter Dispersion auf einen Si-Wafer, Messung bei 100 V.

Es wurde erkannt, dass es beim Experiment **Cyclo-1** (linke Abbildung) zur Ausbildung einer Filmstruktur gekommen ist. Anhand der Oberflächenbeschaffenheit des abgebildeten Films wurde angenommen, dass die Trocknung der Dispersion im Zuge der Probenvorbereitung wahrscheinlich zu einer „Verschmelzung“ der Partikel führte. Dieses Verhalten wurde, wie in den vorhergehenden Kapiteln, auf die geringen erreichten Molekulargewichte zurückgeführt. Obwohl im Experiment **Cyclo-2** das gleiche Verhältnis von Monomer zu Initiator vorlag, die gleichen Mengen und Substanzen zur Erzeugung der Emulsion genutzt wurden und aufgrund fast identischer Molekulargewichte angenommen wurde, dass die Glasübergangstemperaturen vergleichbar waren, konnten in diesem Fall formstabilere Partikel via REM identifiziert werden (rechte Abbildung). Der einzige Unterschied zwischen den Experimenten lag in der Zugabereihenfolge von Initiator und Monomer. Während bei **Cyclo-1** zunächst das Monomer dispergiert wurde und anschließend Initiator hinzugegeben wurde, erfolgte die primäre Ausbildung der Emulsion bei **Cyclo-2** zunächst mit einer Initiatorlösung und im Anschluss wurde eine Monomerlösung zugegeben. Diese geänderte Reihenfolge führte im Rahmen der Messgenauigkeit von GPC und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zu keiner signifikanten Änderung des Molekulargewichts, jedoch wurde eine scheinbar höhere Formstabilität der Partikel beobachtet. Da dieses Ergebnis jedoch in der Form nicht mehr reproduziert werden konnte, wurde das beobachtete Verhalten lediglich auf Schwankungen in der Lösungsmittel- und Monomerreinheit oder unterschiedliche Geschwindigkeiten der Produkttrocknung für die REM-Probenvorbereitung zurückgeführt.

4.3.3 Zusammenfassung und Bewertung

In diesem Kapitel wurde die Anwendbarkeit der Cyclopolymerisation von α,ω -Diinen initiiert durch unterschiedliche Rutheniumkomplexe in nicht-wässriger Emulsion untersucht. Es stellte sich heraus, dass lediglich die literaturbekannte Kombination^[86] eines Ru-Initiators mit dem Monomer Diethyldipropargylmalonat zur Ausbildung von Oligomeren führte. Die zahlenmittleren Molekulargewichte lagen bei ca. $1\,000\text{ g mol}^{-1}$, was einem mittleren Polymerisationsgrad von ca. 4 Wiederholungseinheiten entsprach. Dabei wiesen die Dispersionen Tröpfchen- / Partikeldurchmesser zwischen 100 nm und 140 nm auf, konnten ihre Form in getrocknetem Zustand allerdings nur bedingt wahren.

Wie schon bei der im Kapitel 4.2.2 beschriebenen ADMET, wurde die Cyclopolymerisation von α,ω -Diinen aufgrund der geringen erreichten Molekulargewichte sowie der Einschränkung auf nur ein funktionierendes Monomer-Initiator-System als nicht zufrieden stellend angesehen. Wiederum erfolgte die einzige literaturbekannte Methode zur heterogenen Durchführung dieser Polymerisation in inverser, wässriger Emulsion.^[91, 92] Dazu wurde der Initiator kovalent an ein amphiphiles Blockcopolymer auf Basis von Poly(2-oxazolin) mit unterschiedlichen Substituenten gebunden, um diesen in der dispergierten Phase (meist Dichlormethan) zu halten.^[91, 92] Die somit erzeugten Partikel wiesen eine deutlich separierte und sphärische Morphologie auf. Das Molekulargewicht des erzeugten Polymers konnte jedoch nicht bestimmt werden, da dieses kovalent am Emulgator gebunden blieb. Dieser Umstand führte auch dazu, dass eine spätere Entfernung des Tensids zur Vermeidung einer isolierenden Wirkung und somit der Einsatz in der organischen Elektronik verwehrt blieb. Weiterhin erforderte diese Methode für jede unterschiedliche Monomer-Initiator-Kombination eine neue Emulgatorspezies und daher einen hohen synthetischen Aufwand.

Aufgrund der genannten Nachteile der inversen, wässrigen Methode erschien ein Emulsionssystem auf Basis von separatem Emulgator und Initiator als geeigneter. Folglich wurde auch in diesem Fall (wie bei der ADMET) angenommen, dass die Verwendung einer nicht-wässrigen Emulsion auf Basis perfluorierter Lösungsmittel^[79] zweckmäßiger wäre als die hier vorgestellte nicht-wässrige Emulsion.

4.4 Ni-katalysierte Polymerisation von Isocyaniden

4.4.1 Allgemeine Einführung

In den vorangegangenen Kapiteln wurden hauptsächlich solche Polymere in nicht-wässriger Emulsion erzeugt, die eine knäuelartige Struktur aufwiesen. Dies führte in den meisten Fällen zur Ausbildung von sphärischen, also formisotropen, Polymerpartikeln. Ob die Erzeugung von Polymeren mit stäbchenartiger Struktur jedoch zum Entstehen von anderen Partikelformen führt, sollte anhand weiterer Experimente untersucht werden. Daher wurde versucht, helikale Polymere in nicht-wässriger Emulsion zu erzeugen. Solche Makromoleküle tendieren dazu besonders formstabile Stäbchen auszubilden und ordnen sich in der Festphase parallel zueinander an. Ob diese Polymerstruktur einen Einfluss auf die Form, Größe und Morphologie der generierten Partikel ausübt, war Gegenstand der in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen..

Die hohe Funktionalität und Stabilität von helikalen Makromolekülen geht auf deren präzise Ordnung zurück und wurde schon 1939 von *Freudenberg et al.* anhand der α -Amylose erkannt.^[93] Dieser Bestandteil der Stärke war das erste natürlich vorkommende Polymer, dessen Sekundärstruktur als Helix aufgeklärt werden konnte. In den anschließenden Jahren erfolgte auch für viele weitere Biopolymere wie bspw. DNA oder Polypeptide der Nachweis einer solchen Struktur.^[94] Das erste synthetische Polymer, das sich als helikal herausstellte, war isotaktisches Poly(propylen), es konnte 1955 von Natta synthetisiert werden.^[95] Später führte die Erstsynthese von Substanzen wie Poly(triphenylmethylmethacrylat),^[96] Poly(isocyanid),^[97] oder Poly(chloral)^[98] zu weiteren Makromolekülen dieses Typs. Diesen drei Polymeren kam eine besondere Bedeutung zu, weil nur bei jenen eine stabile helikale Konformation, selbst in Lösung und bei erhöhter Temperatur, vorlag. (Die meisten anderen helikalen, synthetischen Makromoleküle wiesen hingegen einen dynamischen Wechsel von vorliegender und nicht vorliegender Helix sowie dessen Drehsinn auf.) Da eine stabile Sekundärstruktur nötig ist, um steife, stäbchenartige Polymere zu erzeugen, sollte versucht werden, eines der drei genannten Polymere in nicht-wässriger Emulsion zu erzeugen. Die Wahl fiel auf die Synthese eines Poly(isocyanids), weil es sich bei Poly(chloral) um ein anionisch hergestelltes Polymer handelt, dessen Synthese als zu sensitiv eingeschätzt wurde, um die Gegenwart von DMF oder Emulgator zu tolerieren. Des Weiteren wurde vermutete,

dass Poly(triphenylmethacrylat) zu unpolar ist, um in genügend hoher Konzentration in der dispergierten Phase vorzuliegen.

Bei Poly(isocyaniden) handelt es sich um Makromoleküle, deren Rückgrat alle vier Wiederholungseinheiten einer Windung unterliegt.^[94] Dies basiert auf der eingeschränkten Rotationsfähigkeit der Einfachbindungen des Kohlenstoffs, welcher am Stickstoffatom sterisch anspruchsvolle Substituenten trägt. Somit wird die Kette aus sp^2 -hybridisierten, also eigentlich planaren, Kohlenstoffen zur Ausbildung einer Helix gezwungen. Die treibende Kraft ist hierbei die Umsetzung eines formal divalenten Kohlenstoffs im Monomer zu einem tetravalenten Kohlenstoff im Polymer.^[99] In Abb. 4-28 ist die Polymerisation eines Isocyanids zum Poly(isocyanid) mit helikaler Struktur dargestellt.

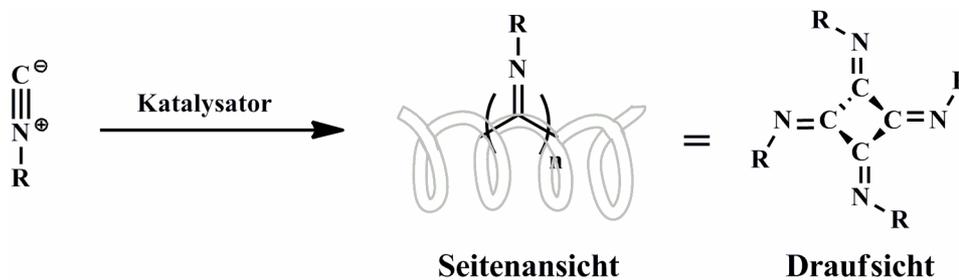


Abb. 4-28: Schematische Polymerisation von Isocyaniden.

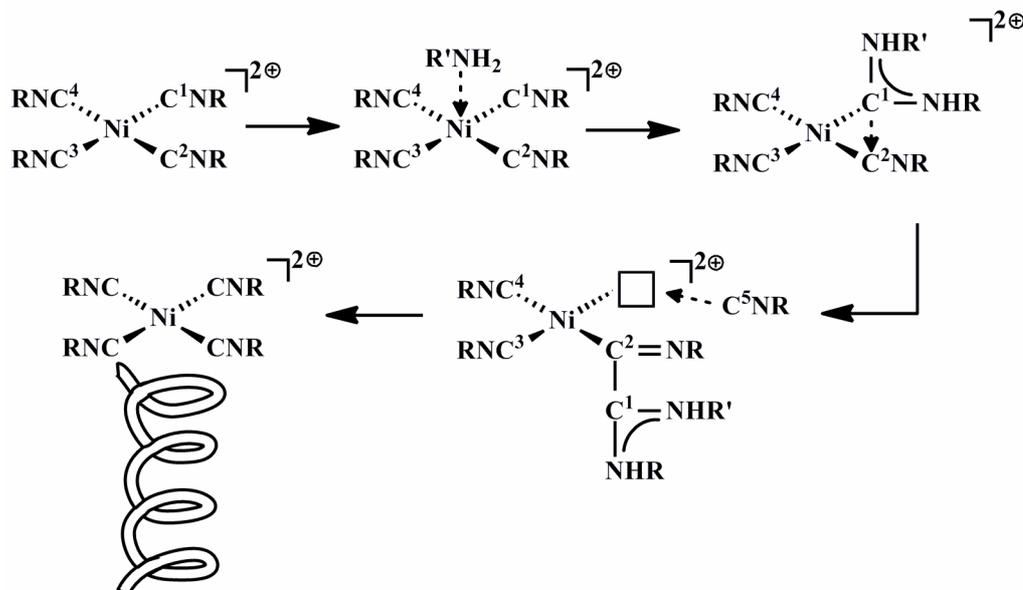


Abb. 4-29: Mechanismus der Ni-katalysierten Polymerisation von Isocyaniden.^[99]

Der Mechanismus dieser Reaktion ist in Abb. 4-29 aufgeführt und basiert laut *Nolte et al.* darauf, dass zunächst ein rechtwinkliger, planarer Nickelkomplex aus den Isocyaniden und dem Ni-Salz gebildet wird.^[99] Die Polymerisation wird nun durch den Angriff eines Nukleophils, welches entweder bereits vorhanden ist oder bspw. in Form einesamins hinzugegeben wird, gestartet. Dabei koordiniert das Nukleophil zunächst an das Nickelzentrum, wandert von dort aus zu einem der Liganden und formt einen Carbenübergangszustand. Das am Nickel befindliche Kohlenstoffatom dieses Übergangszustandes greift nun einen der benachbarten Liganden am Kohlenstoffatom an, wodurch eine neue Koordinationsstelle frei und sogleich durch ein neues Isocyanid besetzt wird. Dieser Insertionsmechanismus (auch als „Karussellmechanismus“ bezeichnet) erfolgt so lange, bis ein Proton am lebenden Ende der wachsenden Kette angreift und die Reaktion beendet. Der in Abb. 4-29 beschriebene Vorgang führt zu einer linksdrehenden Helix. Bei Verwendung von nicht chiralen Monomeren erfolgt in der gleichen Häufigkeit ebenso die Ausbildung von rechtsdrehenden Helizes.

Die Reaktion kann laut *Ito et al.* am besten durch Nickel(II)chlorid oder Nickel(II)acetylacetonat katalysiert werden.^[100] Es wurde ebenfalls festgestellt, dass Cobalt-, Palladium- oder Kupferacetylacetonat geringe katalytische Aktivitäten zur Polymerisation von Isocyaniden aufweisen, jedoch waren diese nicht in der gleichen Größenordnung wie bei Nickel.^[100] Des Weiteren berichteten *Takahashi* und Mitarbeiter, dass Rhodiumkomplexe zu dieser Reaktion befähigt sind, doch galt dies nur für sterisch anspruchsvolle, aromatische Isocyanide,^[101] welche aufgrund ihrer Löslichkeit nicht in wasserfreier Emulsion zu verwenden gewesen wären.

Beispiele für die heterogene Verwendung dieser Polymerisationsmethode zur Erzeugung von Poly(isocyanid)-Partikeln in Emulsion wurden in der Literatur bisher nicht berichtet.

4.4.2 Ergebnisse und Diskussion

Für die Durchführung der Ni-katalysierten Polymerisation von Isocyaniden in nicht-wässriger Emulsion sollte zunächst mit den in Abb. 4-30 dargestellten Monomeren Methyl-2-isocyanoacetat (**CNR-1**) und Methyl-2-isocyanopropionat (**CNR-2**) sowie zwei bzw. drei Katalysatoren Nickel(II)chlorid (wasserfrei **NiCl₂** oder als Hexahydrat **NiCl₂ · 6 H₂O**) und Nickel(II)acetylacetonat (**Ni(acac)₂**) gearbeitet werden.

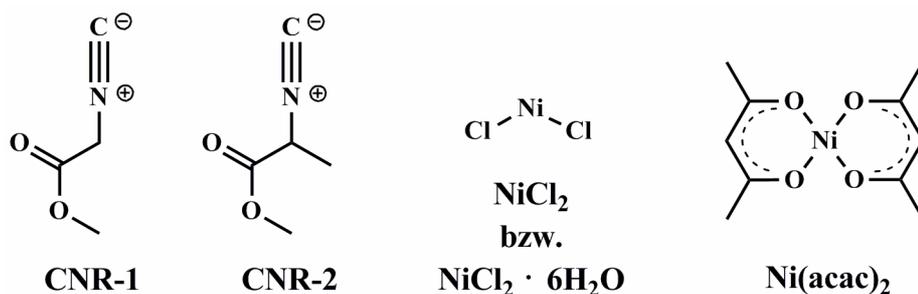


Abb. 4-30: Monomere und Katalysatoren für die Polymerisation von Isocyaniden.

Die Monomere wurden aufgrund ihrer hohen Polarität (und somit hohen Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der dispergierten Phase) sowie ihrer kommerziellen Erhältlichkeit ausgewählt. Die Katalysatoren **NiCl₂** und **Ni(acac)₂** wurden verwendet, weil sie in der Literatur am häufigsten beschrieben wurden und sich für diese Art von Reaktion vielfach bewährt haben.^[100] Da auch für jene Reaktionskomponenten eine gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln beschrieben wurde, wurde angenommen, dass eine ausreichend hohe Katalysatorkonzentration in der dispergierten Phase erreicht werden kann.^[102]

Das Vorgehen zur heterogenen Durchführung dieses Reaktionstyps erfolgte ähnlich der ROMP. Nach Dispergierung des Emulgators in *n*-Hexan durch einige Stunden Rühren, wurde die dispergierte Phase, bestehend aus DMF und Monomer, zugegeben. Die anschließende Einwirkung von Ultraschall führte zum Aufbau einer stabilen Emulsion und nach Zugabe des Katalysators, gelöst in einigen Tropfen DMF, wurde die Reaktion gestartet.

Bevor die Polymerisation heterogen untersucht werden konnte, musste zunächst sichergestellt werden, dass die Reaktion überhaupt im Lösungsmittel, welches die polare dispergierte Phase der nicht-wässrigen Emulsion bildet, durchführbar ist. Lediglich in einer Publikation wurde zuvor berichtet, dass DMF als Lösungsmittel für diese Reaktion geeignet sei, jedoch wurde hierbei ein anderes Monomer verwendet.^[102] Daher wurde in zusätzlichen homogen geführten Experimenten untersucht, ob sich das Monomer **CNR-1** in den dispergierbaren Lösungsmitteln DMF, Acetonitril und Dimethylsulfoxid (DMSO) polymerisieren lässt. Weiterhin wurde Ethanol verwendet, welches zwar nicht dispergiert werden konnte, aber als Referenz diente. Als Katalysator wurde zunächst **NiCl₂** verwendet, welches zwar im Vergleich zu **Ni(acac)₂** als weniger reaktiv beschrieben wurde jedoch eine höhere Löslichkeit in polaren Medien aufwies.^[100]

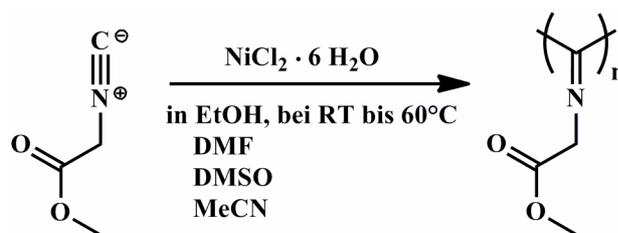


Abb. 4-31: Versuche zur homogenen Polymerisation von **CNR-1** in versch. Lösungsmitteln.

In Tabelle 4-6 sind die in Abb. 4-31 aufgeführten homogenen sowie weitere heterogene Polymerisationsversuche erfasst und einander gegenübergestellt.

Tabelle 4-6: Versuche zur Erzeugung von Polymeren und Polymerpartikeln mittels

Ni-katalysierter Polymerisation von Isocyaniden in nicht-wässriger Emulsion.

Exp.	Monomer	Katalysator	\overline{M}_n ^a g mol ⁻¹	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ ^a	$D_{\text{hydrodyn.}}$ ^b nm	Partikel- ^c morphologie
Iso-1 ^d	CNR-1	NiCl₂ · 6 H₂O	1 100	1,9	(homogen)	(homogen)
Iso-2 ^e	CNR-1	NiCl₂ · 6 H₂O	—	—	(homogen)	(homogen)
Iso-3 ^f	CNR-1	NiCl₂ · 6 H₂O	—	—	(homogen)	(homogen)
Iso-4 ^g	CNR-1	NiCl₂ · 6 H₂O	—	—	(homogen)	(homogen)
Iso-5 ^d	CNR-2	NiCl₂	2 600	1,6	(homogen)	(homogen)
Iso-6 ^e	CNR-2	NiCl₂	1 150	2,6	(homogen)	(homogen)
Iso-7	CNR-2	NiCl₂	3 700	1,8	100 (bimod.)	polydispers
Iso-8 ^h	CNR-2	NiCl₂	1 100	2,7	80	sphärisch
Iso-9 ⁱ	CNR-2	NiCl₂	1 100	2,7	120	sphärisch
Iso-10 ⁱ	CNR-2	NiCl₂	3 800	2,1	100	sphärisch
Iso-11 ^j	CNR-2	Ni(acac)₂	1 200	2,0	85	sphärisch
Iso-12 ^{i,j}	CNR-2	Ni(acac)₂	1 500	1,9	100 (bimod.)	teilw. Stäbchen

Emulsion: 0,5 g DMF dispergiert in 12 g *n*-Hexan mittels 200 mg PI-*b*-PMMA-4; Polymerisation: 100 - 200 mg Monomer + 1 mol-% Katalysator bei RT für 24 h; ^a Ermittelt durch GPC in THF gegen PS-Standards; ^b Bestimmt mittels DLS in *n*-Hexan; ^c Untersucht via REM, auf Si-Wafer bei 100 V Beschleunigungsspannung; ^d homogen in Ethanol; ^e homogen in DMF; ^f homogen in Acetonitril; ^g homogen in DMSO; ^h Zugabe von 1 mg KCl; ⁱ Zugabe von 3 mg KBr; ^j mehrfaches Einleiten von Luft, T = 40 °C.

Der Tabelle kann entnommen werden, dass bei den Experimenten **Iso-1** bis **Iso-4**, welche mit dem Monomer **CNR-1** und dem Katalysator **NiCl₂ · 6 H₂O** homogen durchgeführt wurden,

lediglich die Reaktion in EtOH zu einem niedermolekularen Polymer führte. Das zahlenmittlere Molekulargewicht betrug hierbei ca. $1\,100\text{ g mol}^{-1}$, was unter Berücksichtigung des monomeren Molekulargewichts einem Polymerisationsgrad von $\overline{P}_n = 11$ Wiederholungseinheiten entsprach. Leider konnte Ethanol nicht zur Dispergierung in *n*-Hexan verwendet werden, da sich beide Lösungsmittel miteinander mischen. Zur Dispersionserzeugung war daher eines der drei Lösungsmittel, welche in **Iso-2** bis **Iso-4** verwendet wurden, nötig, die ihrerseits jedoch wiederum mit dem verwendeten Monomer nicht kompatibel zu sein schienen. Aus diesem Grund wurde das Monomer **CNR-2**, welches im Gegensatz zu **CNR-1** eine α -Methylgruppe enthielt, in Kombination mit dem Katalysator **NiCl₂** verwendet. Obwohl laut Literatur auch Monomere ohne α -Methylgruppe den beschriebenen Insertionsmechanismus durchlaufen sollten,^[102, 103] schien diese zusätzliche Verzweigung die Polymerisation in DMF zu begünstigen. Weiterhin war es möglich, dass die Verwendung des Katalysators **NiCl₂** (ohne Kristallwasser) und die hieraus resultierende verminderte Gefahr der Protonierung des Kettenendes zum gewünschten Ergebnis führte. In jedem Fall konnten auf diese Weise kurzkettige Polymere mit zahlenmittleren Molekulargewichten um $1\,100\text{ g mol}^{-1}$ in DMF erzeugt werden. Im Anschluss wurden erste heterogene Polymerisationsexperimente durchgeführt (siehe Abb. 4-32).

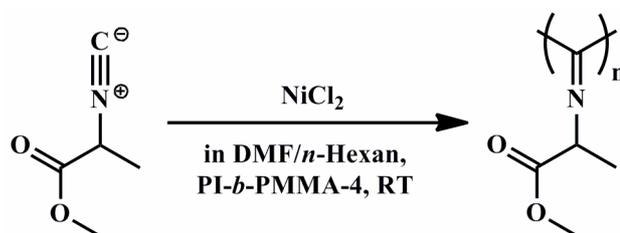


Abb. 4-32: Ni-katalysierte Polymerisation von **CNR-2** mit **NiCl₂** in nicht-wässriger Emulsion.

Wie Tabelle 4-6 entnommen werden kann, führten die heterogenen Polymerisationen von **CNR-2** in den Experimenten **Iso-7** bis **Iso-10** zu zahlenmittleren Molekulargewichten von bis zu $3\,800\text{ g mol}^{-1}$. In der Literatur wurde allerdings berichtet, dass homogene Polymerisationsversuche anderer Monomere zu gewichtsmittleren Molekulargewichten (leider ohne die Angabe von Polydispersitäten) von bis zu $45\,000\text{ g mol}^{-1}$ ^[104] bzw. mehr als $100\,000\text{ g mol}^{-1}$ führten.^[105] Diese Werte waren also im Vergleich zu den erreichten Werten bei heterogener Polymerisation (maximales gewichtsmittleres Molekulargewicht von $8\,000\text{ g mol}^{-1}$) um etwa eine dezimale Größenordnung höher. Der Grund wurde vor allem im möglichen Vorhandensein von nukleophilen Verunreinigungen durch die heterogene

Reaktionsführung gesehen, welche die Reaktion durch Angriff an das lebende Ende der wachsenden Kette beenden können.

Die Untersuchung der erzeugten Dispersion aus Experiment **Iso-7** mittels DLS ergab, dass der mittlere hydrodynamische Durchmesser der Partikel ca. 100 nm maß. Zudem wurden Streusignale im Mikrometerbereich mit einer breiten Größenverteilung erkannt. Diese Uneinheitlichkeit deutete darauf hin, dass es während der Polymerisation zur Alterung der Emulsion gekommen ist. Der Alterungsprozess der Koaleszenz konnte relativ sicher ausgeschlossen werden, da der verwendete Emulgator typ bei einer Vielzahl anderer Experimente zuvor keine außergewöhnlich breiten Verteilungen hervorbrachte. Vielmehr wurde angenommen, dass das verwendete Monomer zu einer erhöhten Rate der *Ostwald*-Reifung und somit zu einer uneinheitlichen Größenverteilung führte.

Die Partikeldispersion, resultierend aus Experiment **Iso-7**, wurde mittels REM visualisiert und in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen in Abb. 4-33 dargestellt.

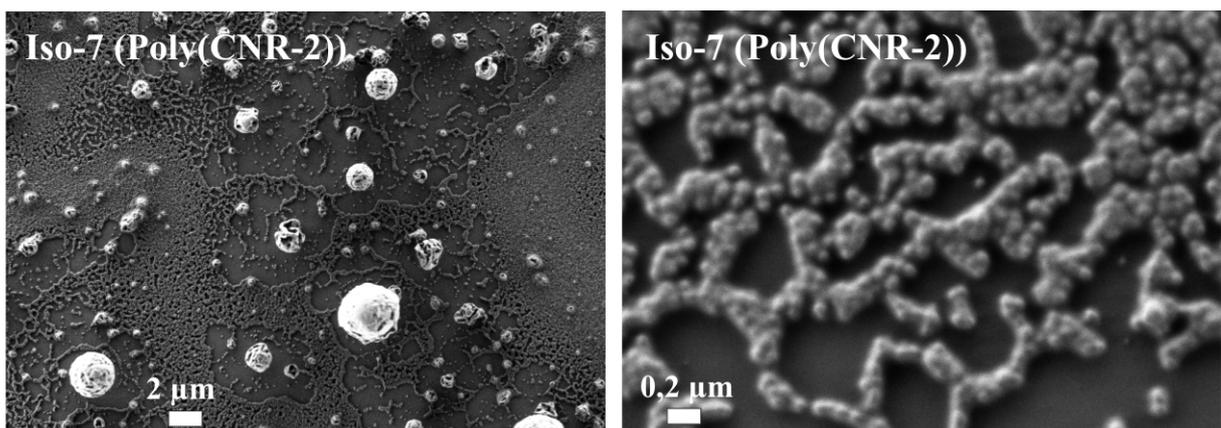


Abb. 4-33: REM-Aufnahmen der Dispersion aus Experimenten **Iso-7**
durch Auftropfen verdünnter Dispersion auf einen Si-Wafer, Messung bei 100 V.

Anhand der linken Abbildung ist zu erkennen, dass neben kleinen Partikeln (im Hintergrund) eine Vielzahl unterschiedlich großer Strukturen vorhanden war. Diese größeren Teilchen wiesen unterschiedliche Morphologien auf, welche von Sphären mit glatter Oberfläche bis hin zu rauen / porösen Strukturen reichten. Die rechte Abbildung verdeutlicht, dass der numerisch größte Teil der vorliegenden Partikel einen Durchmesser von ca. 100 nm aufwies, was der Grund für die via DLS erhaltenen mittleren Durchmesser in diesem Größenbereich war. Die großen Partikel führten hingegen zu der ermittelten uneinheitlichen Größenverteilung.

Um die Alterung der Emulsion zu verhindern, wurde in den folgenden Experimenten **Iso-8** bis **Iso-10** ein Lipophob verwendet, welches einen Diffusionsdruck aufbauen sollte, um dem (der

Ostwald-Reifung zugrunde liegenden) *Laplace*-Druck entgegen zu wirken (Grundlagen hierzu wurden in Kapitel 1.2.1 erläutert). Als entsprechendes Lipophob wurden unterschiedliche Salze wie Kaliumbromid oder Kaliumchlorid getestet und in Mengen von 1 mg bis 3 mg (vgl. Tabelle 4-6) in der dispergierten Phase gelöst. Erwartungsgemäß konnte kein signifikanter Einfluss dieser Zugabe auf das Molekulargewicht der Polymere beobachtet werden. GPC-Messungen ergaben, dass die Molekulargewichte immer noch zwischen $1\,100\text{ g mol}^{-1}$ und $3\,800\text{ g mol}^{-1}$ lagen. Die DLS offenbarte jedoch, wie angestrebt, monomodale und deutlich enger verteilte Partikelgrößen im Vergleich zu Experiment **Iso-7**. Im Rahmen der Messgenauigkeit der DLS konnten ausschließlich ca. 100 nm durchmessende Partikel identifiziert werden. Zur Verifizierung dieser Daten erfolgte auch hier die Untersuchung der Partikel mit Hilfe der REM (siehe Abb. 4-34). Dazu wurden zunächst Aufnahmen mit einer relativ geringen Vergrößerung betrachtet, um einen guten Gesamteindruck zu erhalten. Stärkere Vergrößerungen (jeweils rechts unten) dienen der Morphologieuntersuchung der zahlenmäßig überwiegenden Partikel mit einem Durchmesser von 100 nm.

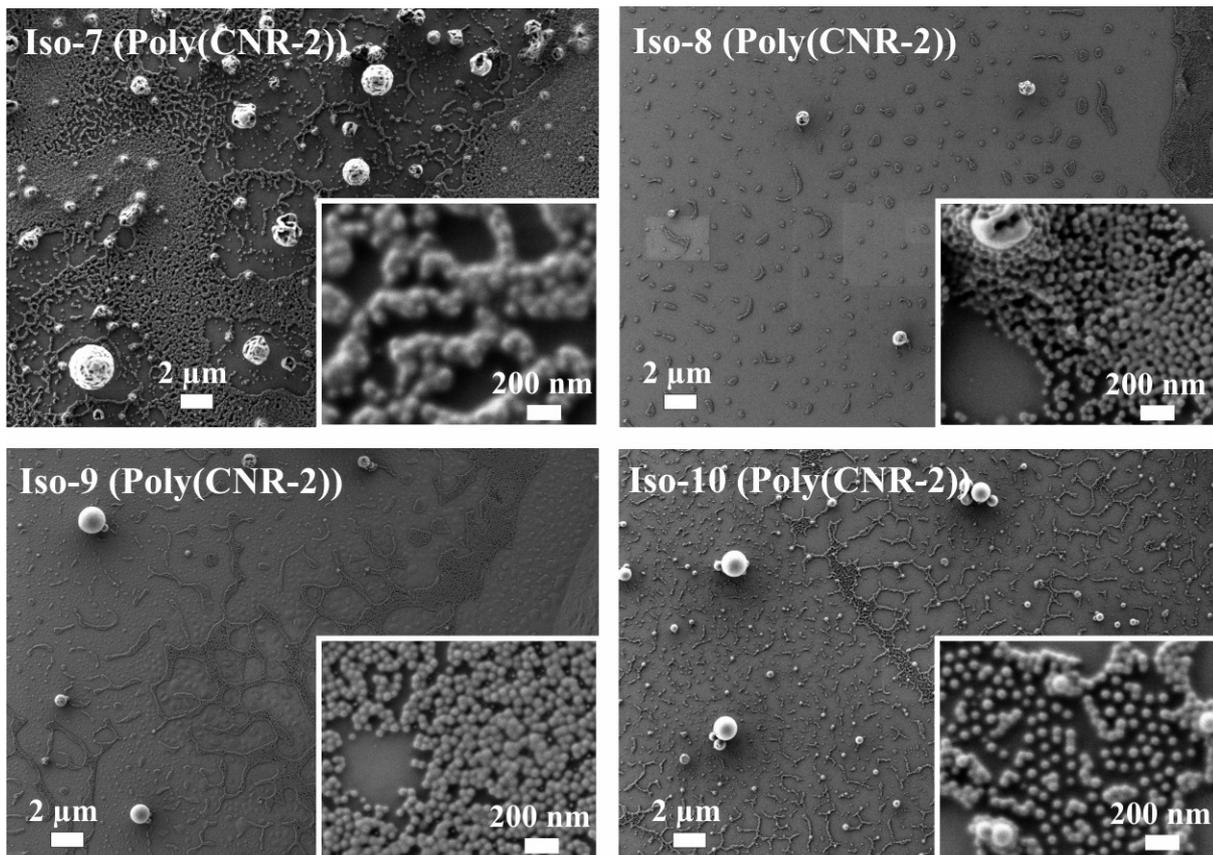


Abb. 4-34: REM-Aufnahmen der Dispersionen aus den Experimenten **Iso-7** bis **Iso-10**
Iso-7: ohne Superlipophob, **Iso-8**: mit KCl , **Iso-9**: mit KBr , **Iso-10**: mit KBr
durch Auftropfen verdünnter Dispersion auf einen Si-Wafer, Messung bei 100 V.

Die Partikel aus den Dispersionen, welche unter Verwendung eines Lipophobs hergestellt wurden (**Iso-8** bis **Iso-10**), wiesen im Vergleich zu den Partikeln ohne Lipophob (**Iso-7**) eine deutlich geringere mittlere Größe und Größenverteilung auf. Während bei **Iso-7** noch eine Vielzahl an Morphologien und Durchmessern in den REM-Aufnahmen erkannt werden konnten, waren speziell im Fall von **Iso-8**, bei dem KCl zugefügt wurde, kaum noch größere Partikel vorhanden. Auch die Zugabe von KBr führte zu einer Vereinheitlichung der Partikel. Die Ursache dafür, dass die KCl-Zugabe offensichtlich zu einem besseren Ergebnisse führte, lag wahrscheinlich daran, dass durch die geringere Löslichkeit des Salzes KCl im Vergleich zu KBr ein stärkerer Diffusionsdruck aufgebaut wurde. Weiterhin konnte anhand der Aufnahmen mit stärkerer Vergrößerung (jeweils rechts unten) erkannt werden, dass bei den Experimenten **Iso-8** bis **Iso-10** festere Partikel entstanden sind, welche im Gegensatz zu **Iso-7** weniger zur Verschmelzung tendierten.

Trotz der besseren Resultate bzgl. Größe und Größenverteilung der Partikel bei Zugabe eines Lipophobs in Form unterschiedlicher Salze konnten keine hohen Molekulargewichte erreicht werden. Um diese zu steigern wurden die nachfolgenden Versuche mit dem - laut Literatur^[100] aktiveren jedoch weniger polaren - Katalysator Nickelacetylacetonat ($\text{Ni}(\text{acac})_2$, siehe Abb. 4-30) durchgeführt. Des Weiteren wurde während der Polymerisation in regelmäßigen Abständen Luft in die Emulsion geleitet, um den eventuell reduzierten Nickelkatalysator durch Sauerstoff wieder zu oxidieren. In der Literatur wurde davon berichtet, dass durch die Zugabe eines zehnfachen Überschusses an Isocyanid ein Großteil des Nickel(II)-Katalysators zum polymerisationsinaktiven Nickel(I) reduziert wird.^[100, 106] Durch die Einleitung von Sauerstoff konnte das Nickel allerdings wieder oxidiert werden. Daher wurde analog zur Literatur in den Experimenten **Iso-11** und **Iso-12** mehrfach Druckluft durch die Emulsionen geleitet (siehe Abb. 4-35).



Abb. 4-35: Ni-katalysierte Polymerisation von **CNR-2** mit $\text{Ni}(\text{acac})_2$ in n.-w. Emulsion.

Wie der Tabelle 4-6 entnommen werden kann, führte auch die Verwendung des Katalysators $\text{Ni}(\text{acac})_2$ zu keiner Steigerung des Molekulargewichts, sondern erneut zu Werten im Bereich von $1\,200\text{ g mol}^{-1}$ bis $1\,500\text{ g mol}^{-1}$. Die bestimmten hydrodynamischen Durchmesser lagen wie bei den vorhergehenden Experimenten ebenfalls bei ca. 100 nm. Aufgrund dieser Ähnlichkeiten wurde eigentlich erwartet, dass die REM-Aufnahmen keine außergewöhnliche Änderung zu den zuvor vermessenen Proben aufweisen. Zur Sicherung dieser Annahme wurden jedoch auch für diese Proben REM-Aufnahmen angefertigt; je Experiment ist in Abb. 4-36 eine Aufnahme dargestellt, Exp. **Iso-12** enthält zusätzlich eine Vergrößerung und Kontrasterhöhung.

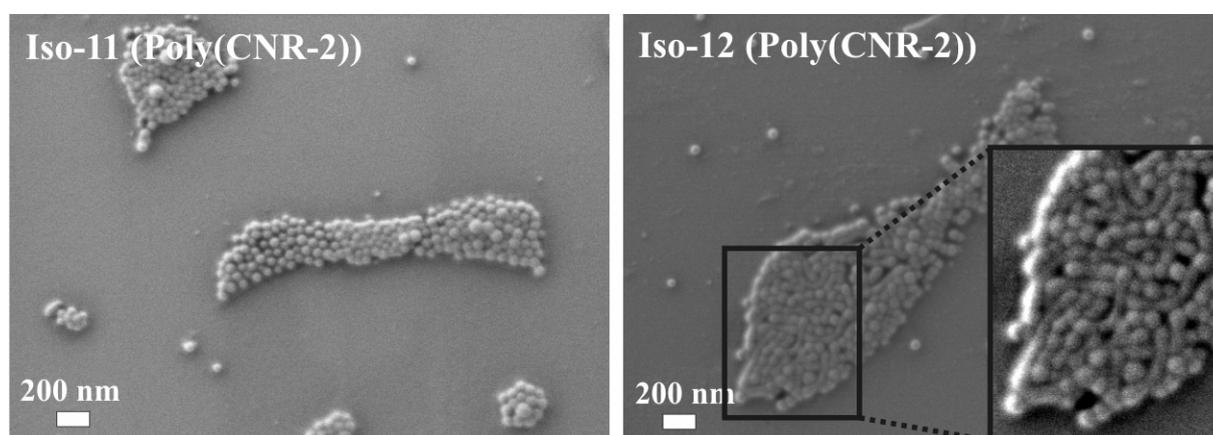


Abb. 4-36: REM-Aufnahmen der Dispersionen aus den Experimenten **Iso-11** und **Iso-12** durch Auftropfen verdünnter Dispersion auf einen Si-Wafer, Messung bei 100 V.

Das REM-Bild der Dispersion aus Exp. **Iso-11** (Abb. 4-36 links) zeigt Partikel, welche im Vergleich zu allen zuvor durchgeführten Experimenten besonders einheitlich waren. Es konnten keinerlei Partikel im Mikrometermaßstab, sondern lediglich einheitliche sphärische Teilchen (durch die Trocknung zur REM agglomeriert) mit Durchmessern von ca. 100 nm, gefunden werden. Diese Vereinheitlichung wurde auf die Verwendung des offensichtlich besser geeigneten Katalysators $\text{Ni}(\text{acac})_2$ zurückgeführt.

Bemerkenswerterweise konnte bei genauer Betrachtung und Vergrößerung der Partikel aus Experiment **Iso-12** erkannt werden, dass einige längliche Teilchen in den Agglomeraten enthalten waren. Ob die plötzliche Ausbildung solcher fadenförmigen Körper auf einen Einfluss der Sekundärstruktur der enthaltenen Polymere zurückzuführen war oder ob lediglich eine Verschmelzung niedermolekularer Bestandteile bei der Probenpräparation stattgefunden hat (auch wenn solch eine Form in keinem anderen Experiment auftrat), konnte nicht bestimmt werden. Auch galt zu beachten, dass nur ein kleiner Teil der Partikel diese Struktur

aufwies. Dennoch wurde die erstmalige Auffindung solcher Strukturen als Hinweis dafür gewertet, dass zukünftige Syntheseveruche in nicht-wässrigen Emulsionen zu Partikel mit weiteren neuen Morphologien oder Formanisotropie führen könnten.

4.4.3 Zusammenfassung und Bewertung

In dem vorliegenden Kapitel wurde versucht die Ni-katalysierte Polymerisation von Isocyaniden in nicht-wässrigen Emulsionen durchzuführen. Dies geschah, um zu überprüfen, ob die Sekundärstruktur von Polymeren, welche keine Knäuelstruktur sondern bspw. Helizes ausbilden, einen Einfluss auf die Form der erzeugten Partikel hat. Dazu erfolgten zunächst Versuche mit unterschiedlichen Monomeren und Katalysatoren, um eine homogene Polymerisation in diversen dispergierbaren Lösungsmitteln durchzuführen. Es ergab sich, dass die Verwendung des Monomers Methyl-2-isocyanopropionat mit dem Katalysator Nickel(II)chlorid im Lösungsmittel DMF zu zahlenmittleren Molekulargewichten bis zu $3\,800\text{ g mol}^{-1}$ führte, was ca. 34 Wiederholungseinheiten entsprach. Diese Heterophasenpolymerisation stellt damit die erste Methode zur Erzeugung von Poly(isocyanid)-Partikeln dar. Herkömmlichen wässrigen Emulsionen blieb der Zugang zu dieser Reaktion bisher versperrt. Die Größe und Größenverteilung der erzeugten Polymerpartikel stellte sich zunächst als sehr uneinheitlich heraus, konnte allerdings durch die Zugabe eines Lipophobs in Form von Salzen wie Kaliumchlorid oder Kaliumbromid vereinheitlicht werden. Dies führte zu Teilchen mit hydrodynamischen Durchmessern von ca. 100 nm, bestimmt via DLS. Auch die REM ergab, dass die Morphologie der Partikel zunächst sehr polydispers war, die Zugabe des Lipophobs jedoch ebenfalls zu einheitlicheren Partikelformen führte. Die anschließende Verwendung des Katalysators Nickel(II)acetylacetonat führte leider nicht zu einer Steigerung des Molekulargewichts, resultierte jedoch in einer monomodalen Verteilung der Partikelgröße.

Bemerkenswerterweise konnte bei einem der durchgeführten Versuche eine leichte Formanisotropie der Partikel erkannt werden. Ob der Grund hierfür tatsächlich die (helikale) Sekundärstruktur des Poly(isocyanids) war oder ob lediglich eine Verschmelzung niedermolekularer Bestandteile dafür verantwortlich war, konnte nicht ermittelt werden. In jedem Fall legte diese Beobachtung jedoch nahe, dass weitere Experimente zu Partikeln mit neuen Morphologien und / oder Formanisotropie führen könnten.

Neben dieser erstmaligen Identifizierung von formanisotropen Partikeln in nicht-wässrigen Emulsionen konnte auch die generelle Polymerisation von Isocyaniden zum ersten Mal in heterogener Weise durchgeführt werden. In der Literatur wurde bisher noch keine wässrige oder nicht-wässrige Methode beschrieben, welche es erlaubt, Partikel auf Basis von Poly(isocyaniden) zu erzeugen. In allen Berichten wurden lediglich organische Lösungsmittel verwendet um homogene Polymerisationen durchzuführen.^[99, 103]

Da Wassermoleküle als Start- und Terminierungsreagenzien für die Ni-katalysierte Polymerisation von Isocyaniden agieren können, erschien eine herkömmliche wässrige Emulsionspolymerisation oder Miniemulsionspolymerisation als gänzlich ungeeignet für diesen Reaktionstyp.^[99] Aus diesem Grund wurde die hier beschriebene wasserfreie Emulsionspolymerisation klar als Methode der Wahl angesehen um solcherlei Reaktionen heterogen durchzuführen.

5 Kern-Schale-Systeme

5.1 Grundlagen zur Synthese und Analyse von Kern-Schale-Partikeln

Die Begriffe „Kern-Schale-Partikel“ und „Hybridpartikel“ werden in der Literatur häufig verwendet, um partikuläre Komposite zu beschreiben, welche aus zwei chemisch unterschiedlichen Materialien bestehen.^[107] Die Natur dieser beiden unterschiedlichen Materialien kann dabei in viele verschiedene Kategorien eingeteilt werden; beispielsweise können Kriterien wie anorganisch / organisch, niedermolekular / makromolekular, ionisch / neutral oder flüssig / fest angelegt werden. In den meisten Fällen ist speziell mit dem Begriff „Hybridpartikel“ eine Kombination aus organischen und anorganischen Bestandteilen gemeint.^[108] In diesem Kapitel soll jedoch ausschließlich die Verknüpfung von zwei organischen Komponenten, welche niedermolekular oder makromolekular sein können, behandelt werden.

Dispersionen solcher Hybridpartikel werden industriell dann hergestellt, wenn eine Kombination der jeweiligen Eigenschaften benötigt wird. Bspw. werden Latizes, deren Kern- und Schalenbestandteile unterschiedliche Glasübergangstemperaturen (T_g) enthalten, dazu verwendet, um Anstriche und Farben zu modifizieren.^[109, 110] Während ein Kern mit hoher T_g die mechanische Stabilität erhöht, sorgt die Schale mit niedriger Glasübergangstemperatur für gute Filmbildungseigenschaften. Eine inverse Anordnung der beschriebenen Materialeigenschaften wird bspw. zur Erhöhung der Schlagzähigkeit und Reißfestigkeit von Polymermatrizes verwendet.^[111] Hierbei sorgt der weiche Kern für die Absorption der Schlagenergie und bewirkt die Unterbrechung auftretender Risse im Material. Prominente Beispiele für diese Art von Partikeln sind Poly(styrol)-Poly(butadien) oder Poly(styrol)-Poly(butylacrylat) Kern-Schale-Partikel.^[112, 113]

Unabhängig davon, ob die erzeugten Dispersionen direkt verwendet oder die Partikel zur Eigenschaftsmodifizierung in eine Matrix eingebracht werden sollen, ist die Schale diejenige Komponente, welche die Kompatibilität zur Matrix bzw. zum Dispersionsmedium sicherstellen muss. Daher ist es von großer Bedeutung, dass die Schale den Polymerkern möglichst vollständig bedeckt und ihn somit kompatibelisiert.

Die Art und Weise, wie sich zwei heterogen hergestellte Polymere nebeneinander in einer dispergierten Phase anordnen, hängt von vielen Faktoren ab. Zur Beschreibung dieser Orientierung kann das von *Torza* und *Mason* erarbeitete Modell der thermodynamisch kontrollierten Anordnung dreier nicht mischbarer Flüssigkeiten verwendet werden.^[114] Hierbei wurde davon ausgegangen, dass zwei dispergierte Komponenten (bspw. zwei Monomere) in einer dritten, kontinuierlichen Komponente verteilt vorliegen und alle eine unterschiedliche Grenzflächenspannung γ zueinander aufweisen. Ergebnis der durchgeführten Experimente war, dass folgende drei unterschiedliche Anordnungen der Phasen je nach Größenkonstellation der Grenzflächenspannung vorliegen können (siehe Abb. 5-1).

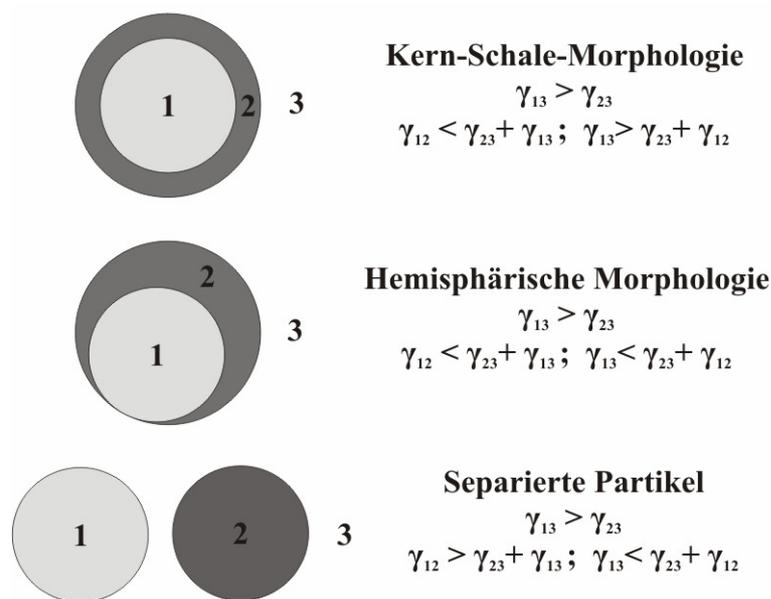


Abb. 5-1: Thermodynamisch kontrollierte Anordnung dreier nicht mischbarer Phasen

in Abhängigkeit von den Grenzflächenspannungen nach *Torza* und *Mason*.^[114]

In der Abbildung ist zu erkennen, dass in jedem der drei Fälle die Grenzflächenspannung zwischen dispergierter Phase 1 und der kontinuierlichen Phase 3 größer ist als zwischen dispergierter Phase 2 und der kontinuierlichen Phase 3. Ob sich nun Kern-Schale-, hemisphärische oder separierte Morphologien ausbilden, hängt davon ab, wie groß γ zwischen den dispergierten Phasen 1 und 2 ist. Ist diese Grenzflächenspannung größer als die Summe der beiden γ zwischen dispergierter und kontinuierlicher Phase, so separieren sich die Partikel vollständig. Ist γ_{12} kleiner als die Summe der anderen beiden, bilden sich Hemisphären oder (wenn γ_{13} so groß ist, dass es die Summe von γ_{12} und γ_{23} übersteigt) sogar Kern-Schale-Strukturen.

Diese Betrachtung ist relativ stark vereinfacht, da keine mechanischen Einflüsse berücksichtigt werden und vor allem ein Großteil der Kern-Schale-Partikel aus Forschung und Industrie nicht auf flüssigen, sondern festen Komponenten, im Speziellen auf Polymeren, beruht. Daher ist die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts nicht immer gegeben. Vielmehr kommt es durch Rühren, Änderungen von Viskosität und Polarität der Phasen während der Polymerisation usw. zu einer kinetischen Kontrolle. Dies kann dann zur Ausbildung von Strukturen wie Multischichten, „himbeerartige“ Partikeln oder Mikrodomänen (siehe Abb. 5-2) führen und kann nur schwer vorhergesagt werden.^[115]



Abb. 5-2: Mögliche kinetisch kontrollierte Anordnung in Kern-Schale-Partikeln.

Die Ausbildung von Kern-Schale-Partikeln ist also ein sehr komplexer Vorgang und wird neben den kinetischen und thermodynamischen Faktoren auch von der Prozessführung und vom Polymerisationsmechanismus beeinflusst.

Im Falle der Prozessführung muss unterschieden werden, zu welchem Zeitpunkt die Polymerisation von Schale sowie Kern erfolgt. Geschieht dies gleichzeitig, so können sich die Monomere zuvor wie in Abb. 5-1 thermodynamisch kontrolliert anordnen.^[107] Handelt es sich jedoch, wie in der vorliegenden Arbeit, um unterschiedliche Polymerisationsmethoden, welche nicht gleichzeitig durchgeführt werden können (z. B. ROMP und radikalische Polymerisation), muss die Synthese von Kern und Schale sequenziell erfolgen. Diese Methode wird auch als Zweistufenpolymerisation oder Saatpolymerisation bezeichnet, weil zunächst die Kerne erzeugt werden, welche die „Saat“ für die im zweiten Schritt folgende Schalenpolymerisation darstellen. Die Verwendung einer solchen Prozessführung ist ein zusätzlicher Faktor, welcher eher zu einer kinetisch kontrollierten Morphologie führt.

Beim Mechanismus der Emulsionspolymerisation ist zu beachten, dass durch das Vorhandensein von „leeren“ Emulgatormizellen sekundäre Nukleierung auftreten kann.^[116] Werden also zunächst die Kerne in einem Emulsionsprozess synthetisiert, kann es bei der

anschließenden Zugabe des Monomers für die Schalenerzeugung nicht nur zur Umhüllung des Kerns kommen, sondern auch zur Bildung von Partikeln aus reinem Schalenmaterial.

Natürlich ist es auch von Bedeutung, ob der Polymerkern durch selbstständige, nicht-kovalente Absorption bzw. Anordnung (Kapitel 5.2 und 5.3) oder durch Knüpfung kovalenter Bindungen mit einer Schale (Kapitel 5.4) versehen wird.

Neben der Synthese von Kern-Schale-Partikeln, welche aus zwei organischen Substanzen bestehen, ist vor allem deren Analyse von entscheidender Bedeutung. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der Kohlenwasserstoff-basierten Makromoleküle im Kern und in der Schale sind spezielle selektive Methoden nötig, um die Morphologie von organischen Hybridpartikeln zu untersuchen.

Generell können zwei unterschiedliche Vorgehensweisen zum Nachweis von Kern-Schale-Partikeln unterschieden werden: der direkte Nachweis mit Hilfe von mikroskopischen, bildgebenden Verfahren an einem Auszug der Probe und der indirekte Nachweis über veränderte Eigenschaften, meist an der Gesamtheit der Probe. Beide Methoden haben Vor- und Nachteile. Während der indirekte Nachweis relativ viel Raum für Interpretationen zulässt, führt diese Methode zu einem Ergebnis für alle zur Messung verwendeten Partikel. Beim direkten Nachweis kann im Gegensatz dazu nur ein kleiner Teil der Partikel betrachtet werden. Dieser Probenauszug muss daher repräsentativ gewählt werden, ermöglicht jedoch unter Verwendung geeigneter Markierungsmethoden und Vermeidung von Artefakten einen klaren Nachweis von Kern-Schale-Strukturen.

Eigenschaften, welche untersucht werden können, um Kern- und Schalenmaterial indirekt zu unterscheiden, sind bspw. Oberflächenbeschaffenheiten wie der Kontaktwinkel von Flüssigkeiten, die Leitfähigkeit oder die Ladungsdichte.^[107] Sollten sich diese Eigenschaften zwischen Proben der Kernpartikel und Proben der potenziellen Kern-Schale-Partikel unterscheiden, ist dies ein Indiz für die Ausbildung der gewünschten Morphologie. Eine andere Methode ist die Bestimmung einer Größenänderung der Partikel bspw. via DLS oder REM.

Zur direkten Visualisierung der Kern-Schalen-Struktur wird mit Abstand am häufigsten die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verwendet, da dieses Verfahren ohne die Zerstörung der Partikel (durch Anfertigung von Schnitten oder Ätzung) einen Einblick in die innere Struktur der Partikel erlaubt. Dies liegt an der Funktionsweise dieser Untersuchungsmethode, bei der Elektronen durch die Probe hindurch geleitet werden. Die Elektronen, die beim Durchdringen der Probe gestreut werden, können im Anschluss mit

Hilfe einer Blende abgefangen werden, sodass lediglich nicht gestreute Elektronen durch einen Szintillator (wandelt Strahlelektronen in Photonen um) und einen CCD-Chip sichtbar gemacht werden können. Aufgrund der Tatsache, dass Atome höherer Ordnungszahl die Strahlelektronen mit höherer Wahrscheinlichkeit streuen, kommt es zur Ausbildung eines Kontrastes in den Abbildungen.

Zu beachten ist, dass die Elektronenstreuintensität bei Kern-Schale-Partikeln, bestehend aus zwei unterschiedlichen organischen Materialien, in einem sehr ähnlichen Bereich liegt. Ursache hierfür ist der ähnliche Kohlenwasserstoff-basierte Aufbau der beiden Polymere, welcher somit zu einem sehr geringen Kontrastunterschied führt. Aus diesem Grund wurden in den 1970er Jahren verschiedene Kontrastierungsverfahren entwickelt, um mit Hilfe von Schwermetallen Kern-Schale-Morphologien besser sichtbar machen zu können.^[117, 118] Dabei kann generell zwischen zwei Methoden unterschieden werden: der negativen Markierung und der positiven Markierung.

Bei der negativen Markierung wird auf die Oberfläche der Partikel sowie in deren Zwischenraum eine schwermetallhaltige Schicht, bspw. aus Uranylacetat oder 12-Wolframposphorsäure aufgebracht. Auf diese Weise kommt es zu einem erhöhten Kontrast in den Bereichen außerhalb der Partikel, und potenzielle Polymerschalen können in Form von helleren Ringen erkannt werden.

Die positive Markierung beruht auf einer Reaktion des Markierungsmittels, wie Rutheniumtetroxid oder Osmiumtetroxid, mit einem Teil der Partikel. Somit weisen die Schale oder der Kern einen stärkeren Kontrast auf und beide Domänen können voneinander unterschieden werden. Eine weitere Möglichkeit zum positiven Markieren der Partikel besteht in dem direkten Einbau von Schwermetallen während der Polymerisation der Partikel.

5.2 Kern-Schale-Partikel via Polyaddition und radikalischer Polymerisation

5.2.1 Allgemeine Einführung

Die Erzeugung von Kern-Schale-Partikeln sollte zunächst mit Hilfe eines Modellsystems bestehend aus Poly(urethan) (PU) und einem radikalisch erzeugten Poly(methacrylat) erfolgen. Dieses System war insofern von Interesse, als dass sich Partikel aus Poly(urethan) durch herkömmliche, wasserbasierende Emulsionspolymerisation nur schwer herstellen lassen, diese jedoch aufgrund von sehr guten mechanischen (Steifigkeit, Schlagzähigkeit, Verschleißfestigkeit) und thermischen Eigenschaften (Gebrauchstemperatur, Wärmeformbeständigkeit) großes Potential zur Erzeugung von Kompositmaterialien haben.^[119] Erstmals wurden PU-Partikel, welche zur Einbringung in Polymermatrizes und somit zur Erzeugung besagter Kompositmaterialien geeignet waren, von *Landfester et al.* in Miniemulsion hergestellt.^[120, 121] Hierbei wurde allerdings mit einer wässrigen kontinuierlichen Phase gearbeitet, was zu Nebenreaktionen (Ausbildung von Harnstoffderivaten) führte. Um solche unerwünschten Nebenreaktionen zu vermeiden, damit das stöchiometrische Verhältnis beizubehalten und folglich das erzielte Molekulargewicht zu steigern, wurde die Synthese von PU-Partikeln von *Müller et al.* in nicht-wässriger Emulsion durchgeführt.^[34] Unabhängig vom Herstellungsprozess werden PU-Dispersionen z. B. als Additiv in Dispersionsfarben verwendet, um spätere Phasenseparation, Gelbildung oder Entfärbung zu verhindern.^[122] Für gewöhnlich besteht allerdings eine begrenzte Kompatibilität der PU-Partikel mit diesen Poly(acrylsäureester)-Dispersionen (auch als Acrylfarben bezeichnet), weshalb die Partikel oftmals durch Aufbau einer Kern-Schale-Struktur verträglich gemacht werden müssen.^[122] Um auch solche PU-Partikel, welche durch die nicht-wässrige Emulsionspolymerisation gewonnen wurden, potenziell kompatibel mit diversen Matrizes oder Dispersionsmedien zu machen, wurde versucht, diese in einem zweiten Polymerisationsschritt mit einer Schale zu versehen.

5.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Es erfolgte zunächst die Erzeugung von Poly(urethan)-Kernen im Emulsionssystem DMF/*n*-Hexan unter Verwendung der Monomere 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) (auch **HMDI**, für hydriertes Diphenylmethandiisocyanat, genannt) und 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan (auch **CHDM**, für 1,4-Cyclohexandimethanol) (siehe Abb. 5-3). Katalysiert wurde die Reaktion dabei von Dibutylzinndiacetat, welches speziell bei den weniger reaktiven aliphatischen und cycloaliphatischen Isocyanaten zum Einsatz kommt, um die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Isocyanat und Alkohol zu erhöhen.^[123] Die Kombination dieser Monomere und des Katalysators hat sich schon zuvor vielfach bewährt und wurde daher für die Herstellung der Kernstrukturen beibehalten.

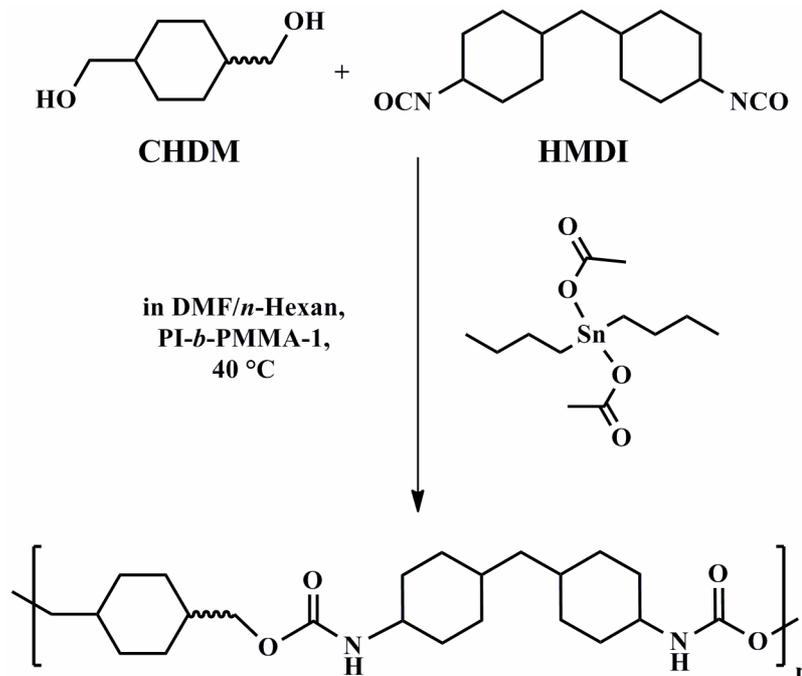


Abb. 5-3: Polyaddition von **CHDM** und **HMDI** in nicht-wässriger Emulsion.

Zu beachten war, dass es sich bei der Erzeugung von Poly(urethan) um eine Polyaddition, also Stufenwachstumsreaktion handelt, welche (wie bereits in Kapitel 4.2.1 beschrieben) erst bei hohen Umsätzen zu Produkten mit hohen Molekulargewichten führt. Im Gegensatz zur ADMET lagen in diesem Fall zwei unterschiedliche Monomere vor, was zur Folge hatte, dass die Stöchiometrie einen entscheidenden Einfluss auf das erzielbare Molekulargewicht innehatte. So würde laut *Carothers*-Gleichung (vgl. Kapitel 4.2.1) bei einem 99 %igen Umsatz und einem 10 %igen Überschuss eines der Monomere nur ein Polymerisationsgrad

von ca. 16 Wiederholungseinheiten entstehen, während bei Äquivalenz 100 Wiederholungseinheiten entstünden. Daher wurde, ähnlich einer Grenzflächenpolymerisation die **HDMI**-Komponente sehr langsam zugegeben, sodass diese möglichst direkt nach dem Eintritt in die **CHDM**-gefüllten Tröpfchen mit dem Diol abreagiert. Dies geschah so lange, bis das äquimolare Verhältnis und somit das maximale Molekulargewicht erreicht wurde. Die weitere Zugabe von **HDMI** würde dann nur noch zur Reaktion der Alkohol-funktionalisierten Kettenenden mit dem Diisocyanat führen, jedoch würde es aufgrund der Irreversibilität der Polyaddition nicht zu einer Reduzierung des Molekulargewichts kommen.^[34, 124]

Die Herstellung der Schalen, welche um die PU-Kerne herum polymerisiert werden sollten, erfolgte mit drei unterschiedlichen Vinylmonomeren: Methylmethacrylat (**MMA**), *tert*-Butylmethacrylat (**tBMA**) und 2-Hydroxyethylmethacrylat (**HEMA**) (siehe Abb. 5-4). Diese Monomere wurden gewählt, weil sie aufgrund ihrer relativ hohen Polarität mit einer hohen Wahrscheinlichkeit innerhalb der dispergierten Phase vorlagen.

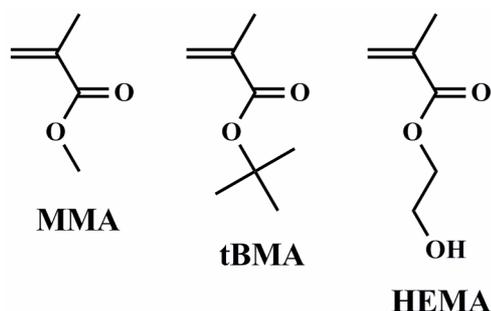


Abb. 5-4: *Verwendete Methacrylate zur Erzeugung einer Polymerschale.*

Die radikalische Polymerisation wurde durch 2,2'-Azobis[4-methoxy-2,4-dimethyl]pentanonitril (**V-70**) oder Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid (**Irgacure 819**) initiiert. Weiterhin wurde *N,N*-Methylenbisacrylamid (**MBAA**) zur Vernetzung eingesetzt (Abb. 5-5).

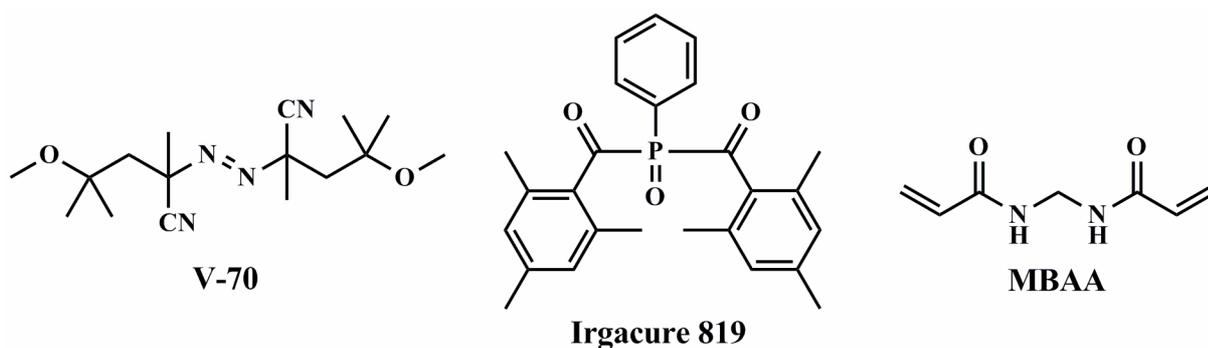


Abb. 5-5: *Initiatoren und Vernetzer für die radikalische Polymerisation in n.-w. Emulsion.*

Alle drei Additive konnten bereits in früheren Experimenten erfolgreich verwendet werden und wurden, wie schon die Monomere aus Abb. 5-4, aufgrund ihrer hohen Polarität und somit hohen Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der dispergierten Phase gewählt. Bei **V-70** handelt es sich um einen thermisch sensitiven Azzoinitiator, welcher laut Produktspezifikationen bei 30 °C eine Halbwertszeit von 10 h aufweist und somit hervorragend für die moderaten Temperaturen in den verwendeten Emulsionen geeignet schien. Durch Wärmezufuhr bildet dieser unter Freisetzung von Stickstoff freie Radikale zum Reaktionsstart aus. **Irgacure 819** ist ein photosensitiver Radikalbildner, welcher im Gegensatz zu vielen anderen Photoinitiatoren bereits bei Licht der Wellenlänge von ca. 400 nm ein Absorptionsmaximum aufweist (nicht erst im UV-Bereich) und somit durch einen handelsüblichen Halogenstrahler mit sichtbarem Licht gestartet werden konnte.

Die Vorgehensweise zur Erzeugung von Kern-Schale-Partikeln mit **V-70** ist in Abb. 5-6 dargestellt.

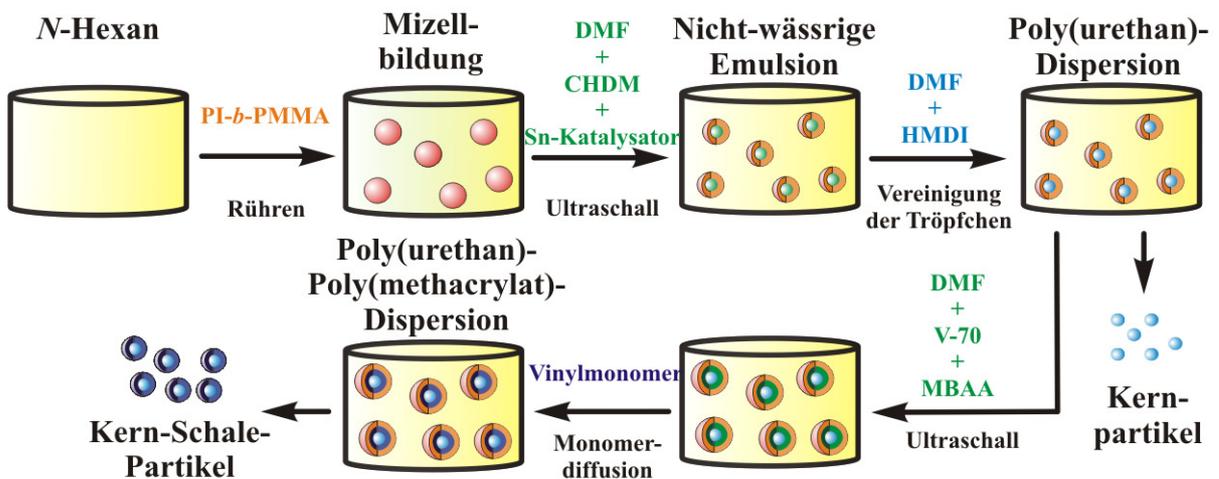


Abb. 5-6: Schematische Durchführung der Synthese von PU-Kern-Schale-Partikeln.

Die obere Hälfte des abgebildeten Syntheseschemas war analog der in Kapitel 3 beschriebenen Vorgehensweise zur Erzeugung von einfachen Partikeln ohne Schale. Es erfolgte zunächst der Aufbau der Emulsion aus *n*-Hexan, Emulgator und DMF, in welchem bereits das Diol **CHDM** und der Zinnkatalysator gelöst waren. Die langsame Zugabe des Diisocyanats **HMDI**, das in DMF solvatisiert vorlag, und die Vereinigung mit der dispergierten Phase führten dann zur Polyaddition und somit zur Ausbildung von PU-Partikeln. Anschließend wurde das allgemeine Vorgehen zur Synthese von Partikeln wiederholt, um eine Schale zu erzeugen. Dazu wurde erneut DMF, in diesem Fall mit

gelöstem Initiator und Vernetzer, zugegeben und durch Ultraschall und Rühren mit den bestehenden Tröpfchen vereinigt. Daraufhin erfolgte die Zugabe eines der drei vinylischen Monomere (**MMA**, **tBMA** oder **HEMA**), welches durch Diffusion in die Tröpfchen gelangte und dort aufgrund des vorliegenden Radikalbildners in Form einer Schale polymerisierte.

Das beschriebene Vorgehen konnte als Kombination aus Emulsions- und Miniemulsionsprozess verstanden werden (vgl. Kapitel 1.2.4 und 1.2.5). Während im ersten Schritt die Polyaddition weitgehend ohne Diffusion, sondern durch Vereinigung der beiden DMF-Phasen erfolgte, beruhte die radikalische Polymerisation auf Diffusion des Vinylmonomers in die Tröpfchen, in welchen der Initiator und weitere Additive gelöst waren. Dementsprechend lag bei der Erzeugung der PU-Kerne eine Miniemulsionspolymerisation vor und bei der Ausbildung der Polymerschale eine Emulsionspolymerisation.

Die durchgeführten Reaktionen sowie deren Analyseergebnisse sind einander in Tabelle 5-1 gegenübergestellt.

Tabelle 5-1: Versuche zur Erzeugung von Kern-Schale-Partikeln mit

PU-Kern und Poly(methacrylat)-Schale in nicht-wässriger Emulsion.

Exp.	Schalen-Monomer	$\overline{M}_{n, \text{Kern}}^a$ g mol ⁻¹	$\frac{\overline{M}_{w, \text{Kern}}^a}{\overline{M}_{n, \text{Kern}}}$	$D_{\text{Kern.}}^b$ nm	D_{Hybrid}^b nm	Partikel- ^c morphologie
K-S-1	MMA	6 800	2,1	110	150	deformiert
K-S-2 ^{d,e}	MMA	13 900	1,6	120	420	sphärisch, rau
K-S-3	MMA	8 700	1,3	350	670	deformiert
K-S-4 ^d	tBMA	10 100	1,7	70	240	sphärisch
K-S-5	tBMA	14 800	1,6	90	130	sphärisch, rau
K-S-6 ^e	tBMA	7 600	1,3	500	920	sphärisch
K-S-7	HEMA	8 600	1,3	120	330	sphärisch, rau
K-S-8 ^{e,f}	HEMA	8 100	1,6	500	600	sphärisch, rau
K-S-9 ^e	HEMA	7 500	1,4	440	730	sphärisch, rau

Emulsion: 1,2 g DMF dispergiert in 12 g *n*-Hexan mittels 200 mg PI-*b*-PMMA-1; Kernpolymerisation: 216 mg **CHDM** + 420 mg **HDMI** + 50 mg Katalysator bei RT für 24 h; Schalenpolymerisation: 500 mg Monomer + 2,5 mol-% **V-70**, 2,5 mol-% **MBAA** bei 30 °C für 24 h; ^a Ermittelt durch GPC in DMF gegen PS-Standards; ^b Bestimmt mittels Auszählung von 100 Partikeln in REM-Aufnahmen; ^c Untersucht via REM, auf Si-Wafer bei 100 V; ^d statt **V-70** wurde **Irgacure 819** verwendet; ^e statt 500 mg nur 400 mg Monomer; ^f zur PU-Erzeugung nur 173 mg **CHDM** + 355 mg **HDMI** + 40 mg Katalysator.

Die in der Tabelle angegebenen analytischen Daten beruhen auf der Entnahme von Proben nach der Erzeugung der PU-Kerne und nach Abschluss der Synthese von Kern-Schale-Partikeln (siehe Abb. 5-6). Ein Teil dieser Proben wurde in Ethanol gefällt und gewaschen, um nach Entfernung des Emulgators die Molekulargewichte des Poly(urethans) zu untersuchen. Weiterhin wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überprüft, ob noch vinylische Protonen in der Reaktionsmischung vorhanden waren, also ob die Methacrylate quantitativ polymerisiert werden konnten. Der andere Teil der entnommenen Proben wurde verdünnt und für die REM auf einem Si-Wafer bzw. für TEM-Untersuchungen auf einem Kohlenstoff-beschichteten Kupfergitter getrocknet.

Anhand der Tabelle wird ersichtlich, dass für die PU-Kerne zahlenmittlere Molekulargewichte von bis zu $14\,800\text{ g mol}^{-1}$ (Experiment **K-S-5**) erzeugt werden konnten. Unter Berücksichtigung des Vorliegens einer Stufenwachstumsreaktion und der monomeren Molekulargewichte entsprach dies einem Umsatz von ca. 98 %. Bei den meisten in der Literatur beschriebenen Systemen zur Erzeugung von PU-Partikeln wurden, trotz der partiellen Verwendung von Makromonomeren, lediglich maximale zahlenmittlere Molekulargewichte von ca. $13\,500\text{ g mol}^{-1}$ erreicht.^[120, 121, 125] Die in der beschriebenen O/O-Emulsion erzielten hohen Molekulargewichte wurden daher vor allem auf die absolute Abwesenheit von Wasser zurückgeführt (vgl. experimenteller Teil, Kapitel 8.2). Auf diese Weise wurden Nebenreaktionen der Isocyanatkomponente mit Wasser zu Harnstoffderivaten und folglich die Verschiebung des äquimolaren Verhältnisses verhindert. Neben der bloßen Steigerung des Molekulargewichts durch die Abwesenheit von Wasser führte die damit einhergehende Verringerung des Harnstoffanteils auch zu potenziell mechanisch stabileren Partikeln. Die Polydispersität der Polymere lag in allen Experimenten bis auf **K-S-1** unterhalb von 2,0. Dies wurde nicht erwartet, da homogene, äquimolare Stufenwachstumsreaktionen normalerweise zu einer Polydispersität von genau $\overline{M}_w / \overline{M}_n^{-1} = 2,0$ führen.^[126] Eine Erklärungsmöglichkeit für die geringeren Werte bestand in der Auswaschung von niedermolekularen Bestandteilen während der Aufarbeitung und somit in der Erzeugung einer engeren Größenverteilung.

Bedingt durch die Überlagerungen in den GPC-Elugrammen von Kern- und Schalenpolymer, wurden die Molekulargewichte der erzeugten Schalenmaterialien nicht chromatographisch bestimmt. Stattdessen wurden die Kern-Schale-Proben mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Dazu erfolgte ein Vergleich der Spektren der Kernpolymere mit denen der Kern-Schale-Polymere. Hieraus ergab sich, dass nach Abschluss der Reaktion bei keinem der Experimente Signale von vinylischen Protonen im Bereich zwischen $\delta = 5,5\text{ ppm}$ und

$\delta = 6,5$ ppm gefunden werden konnten. Dies deutete darauf hin, dass keine Monomere mehr im Produkt enthalten waren, und führte in Kombination mit der Anwesenheit von zusätzlichen Signalen (neben denen der PU-Partikel) zu der Schlussfolgerung, dass die Vinylmonomere erfolgreich polymerisiert wurden. Der verwendete Quervernetzer **MBAA** schien dabei zu einem relativ geringen Vernetzungsgrad geführt zu haben, sodass das erzeugte Schalenpolymer noch in ausreichender Menge gelöst bzw. gequellt werden konnte, um mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie Signale zu erkennen. Beispielhaft ist das Spektrum der Partikel aus Exp. **K-S-1** in Abb. 5-7 dargestellt.

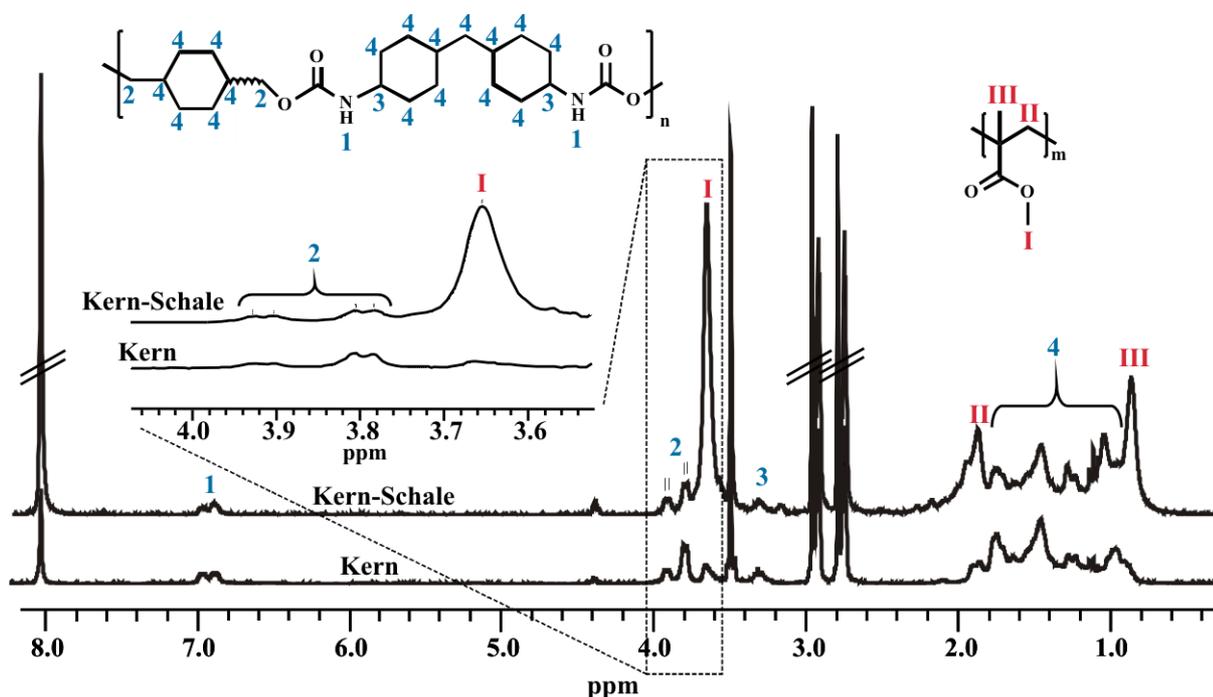


Abb. 5-7: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Partikel aus Exp. **K-S-1**,
gemessen in DMF-d_7 bei 250 MHz und 25 °C.

Im abgebildeten Spektrum der potenziellen Kern-Schale-Partikel aus Experiment **K-S-1** können neben den Signalen des PUs auch zusätzliche Peaks, verursacht durch **PMMA** erkannt werden. So war bei einer chemischen Verschiebung von ca. 3,6 ppm ein zusätzliches Signal, verursacht durch die Methylprotonen, α -ständig zur Estergruppe, von **PMMA** zu erkennen. Des Weiteren waren im Bereich von $\delta = 0,8$ ppm und $\delta = 1,9$ ppm Peaks der Methyl- und Methylenprotonen aus dem **PMMA**-Rückgrat vorhanden; diese wurden jedoch teilweise von Signalen des Poly(urethans) überlagert. Auf gleiche Weise konnte für alle untersuchten Proben sichergestellt werden, dass kein Monomer mehr in der Probe enthalten war, sondern eine zweite Polymerspezies geformt wurde.

Die Erfüllung der notwendigen Bedingung zum Aufbau von Kern-Schale-Partikeln, nämlich die Anwesenheit zweier unterschiedlicher Polymere, konnte somit nachgewiesen werden. Allerdings erlaubten die GPC- und $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen noch keine Aussagen über die Morphologie der Partikel. Daher wurde im Folgenden versucht, die Ausbildung von Hybridpartikeln indirekt anhand von Größenwachstum zu beweisen. Ungünstigerweise konnte der hydrodynamische Durchmesser der Partikel nicht direkt via DLS bestimmt werden, weil zum Teil Bimodalität vorlag und es speziell bei den Proben mit den potenziellen Kern-Schale-Partikeln nach Beendigung des Energieeintrags zur Alterung der Dispersion (also Agglomeration und Separation) kam. Daher wurden die verdünnten Dispersionen von Kern- und Kern-Schale-Partikeln auf Si-Wafern getrocknet und die Größe von 100 der abgebildeten Partikeln rechnergestützt (mit Hilfe des Programms ImageJ) ausgemessen. Des Weiteren erfolgten anhand der REM-Aufnahmen Aussagen über die Oberflächenbeschaffenheit und Struktur der Partikel. Sowohl die ermittelten Durchmesser als auch die erkannten Morphologien sind in der Tabelle 5-1 für alle Experimente aufgeführt. Anhand der angestiegenen mittleren Durchmesser der potenziellen Hybridpartikel, im Vergleich zu den Kernpartikeln, konnte ein Hinweis auf die Ausbildung von Kern-Schale-Partikeln erhalten werden. Allerdings galt es zu beachten, dass die manuelle „Auszahlung“ der Partikel nur einen Teil der Probe erfasste und keinesfalls so genau wie die Untersuchung mit Hilfe von DLS war. Neben der Vergrößerung der mittleren Durchmesser der Kern-Schale-Partikel (z. B. **K-S-1**: $D_{\text{Kern}} = 110 \text{ nm} \rightarrow D_{\text{Hybrid}} = 150 \text{ nm}$) konnte auch eine breitere Größenverteilung ausgemacht werden. Diese deutete darauf hin, dass es teilweise zu einer inhomogenen Bedeckung der PU-Partikel mit dem Schalenmaterial kam.

Die beobachteten Morphologien der erzeugten Partikel waren in einem sehr breiten Spektrum, von sphärisch bis „himbeerartig“, zu finden. In Abb. 5-8 sind zu jeder Kombination von PU und Vinylmonomer (**MMA**, **tBMA** und **HEMA**) sowie zu jeder der drei unterschiedlichen, erkannten Morphologien beispielhafte REM-Aufnahmen und die ermittelte Größenverteilung dargestellt.

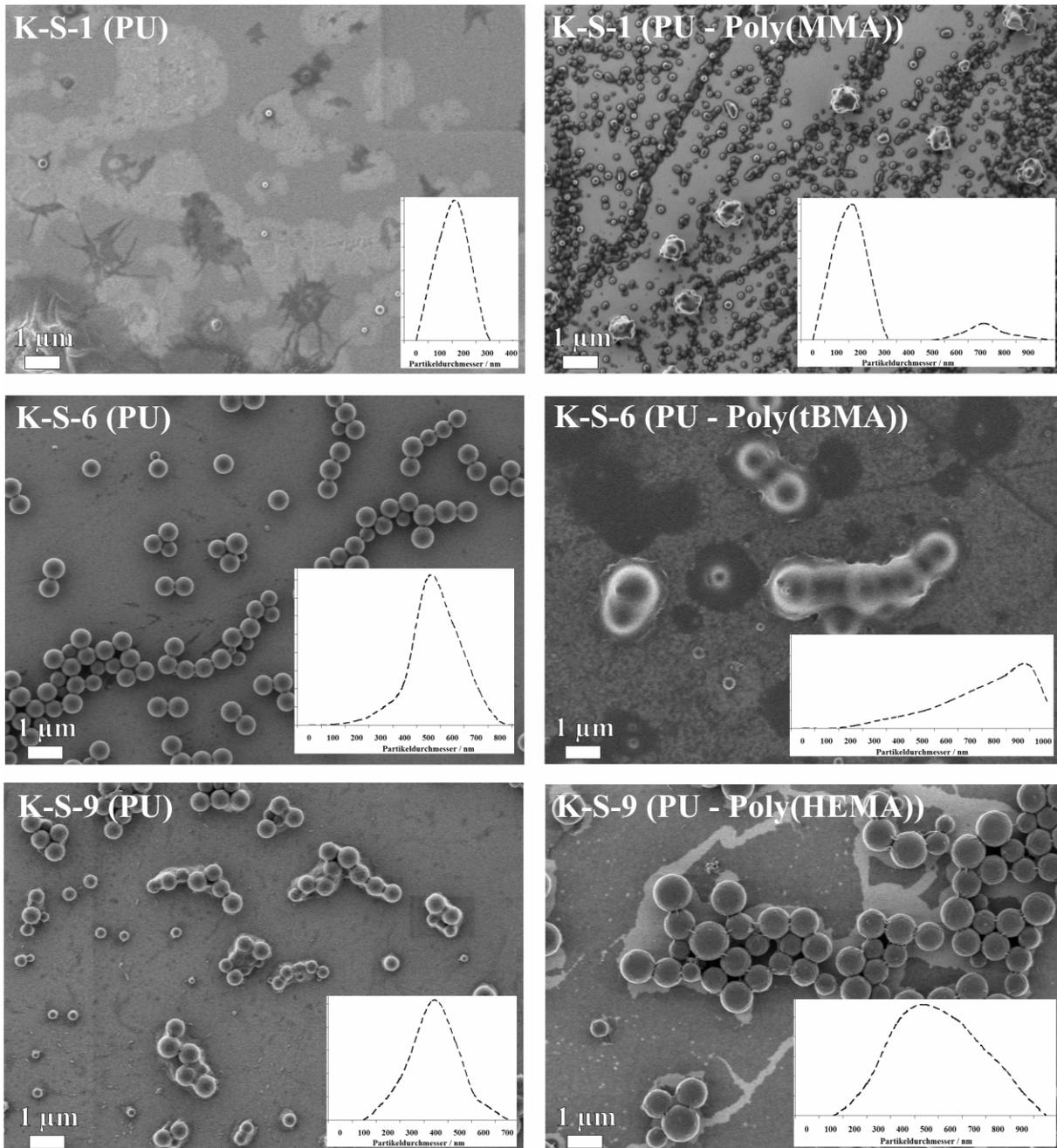


Abb. 5-8: REM-Aufnahmen und Größenverteilungen der erzeugten Kern- (links) und Kern-Schale-Partikel (rechts) von Exp. **K-S-1**, **K-S-6** und **K-S-9**.
 REM: Auftropfen verdünnter Dispersion auf einen Si-Wafer, Messung bei 100 V.
 Größenverteilung: „händische“ Messung des Durchmessers von 100 Partikeln.

Der Vergleich der REM-Aufnahmen sowie Größenverteilungen von Kern-Partikeln und potenziellen Kern-Schale-Partikeln aus Experiment **K-S-1** ließ erkennen, dass es bei der Verwendung von **MMA** im zweiten Reaktionsschritt zur Ausbildung einer zweiten Partikelspezies gekommen ist. Während in der Probe der reinen PU-Partikel noch kleine, sphärische Partikel vorlagen, die einen mittleren Durchmesser von ca. 110 nm aufwiesen (vgl.

Abb. 5-8 links oben und Tabelle 5-1), konnten in der Kern-Schale-Probe ca. 700 nm bis 800 nm große „deformierte“ Partikel identifiziert werden. Die Präsenz dieser Teilchen führte dazu, dass der mittlere Durchmesser aller Partikel auf ca. 150 nm anstieg. Da Partikel, deren Morphologie „deformiert“ also nicht sphärisch ist (siehe Abb. 5-8 rechts oben), nicht auf einem thermodynamisch getriebenen Prozess basieren können (vgl. Kapitel 5.1), wurde vermutet, dass die Morphologie dieser großen Hybridpartikel durch kinetische Kontrolle entstanden ist. Das Nichterreichen des thermodynamischen Gleichgewichts wurde auf die sequenzielle Herstellung der beiden Polymere in nicht-wässrigen Emulsionen zurückgeführt, sodass sich die entsprechenden Monomere nicht vor deren Polymerisation selbständig anordnen konnten. Somit schien es beispielsweise bei Exp. **K-S-1** zu einer leichten Agglomeration der PU-Kern-Partikel gekommen zu sein, welche dann geschlossen von einer Poly(MMA)-Schale umhüllt wurden. Dies führte zu einer Art „Multi-Kern-Schale-Struktur“ bzw. zu Mikrodomänen oder „himbeerartigen“ Partikeln, wie sie durch kinetische Kontrolle entstehen können. Zur Verifizierung dieser Annahme erfolgte die Untersuchung der Partikel mit Hilfe von TEM (siehe Abb. 5-9).

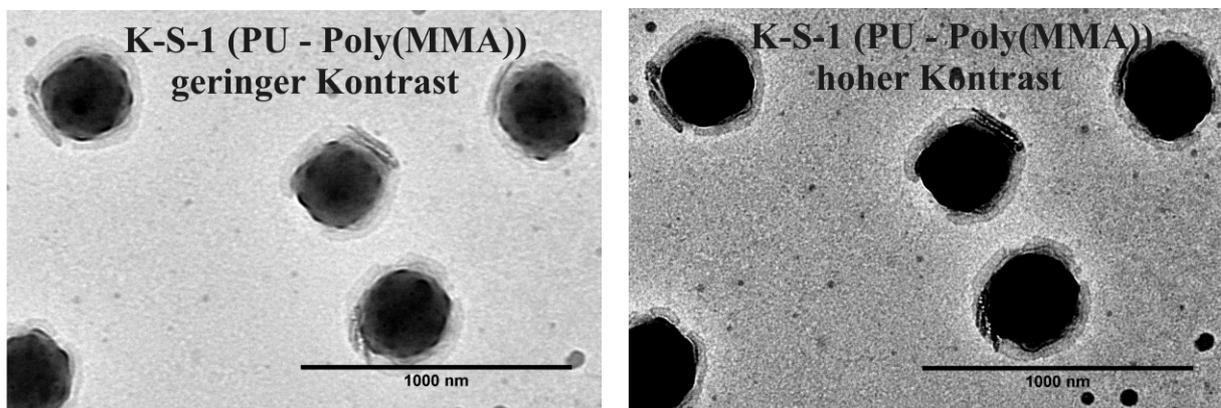


Abb. 5-9: TEM-Aufnahme der erzeugten Kern-Schale-Dispersion von Exp. **K-S-1**.

Durch Auftropfen verdünnter Dispersion auf ein Kohlenstoff-beschichtetes Kupfergitter, Messung bei 200 kV Beschleunigungsspannung.

Die Darstellung der TEM-Aufnahmen von Kern-Schale-Partikeln aus **K-S-1** erfolgte in zwei unterschiedlichen Kontraststufen. Anhand der linken, helleren Darstellung (geringer Kontrast) konnten mehrere kreisförmige, dunkle Zonen im Zentrum der Partikel erkannt werden, welche (wie vermutet) anscheinend durch mehrere agglomerierte PU-Kerne verursacht wurden. Durch Erhöhung des Kontrastes (rechts) offenbarte sich eine hellere Schale rund um die Kernagglomerate, bei der es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um **PMMA** handelte. Die Tatsache, dass die Schale teilweise geschlossen, teilweise hemisphärisch vorlag, deutete

darauf hin, dass die Grenzflächenspannung zwischen PU und kontinuierlicher Phase nicht größer war als die von **PMMA** und kontinuierlicher Phase sowie **PMMA** und PU zusammen (vgl. Kapitel 5.1). Eventuell war die unterbrochene Struktur der Schale jedoch lediglich auf eine dezentrale Positionierung der PU-Kerne im Tröpfchen zurückzuführen, sodass es mehr oder weniger zufällig zu der hemisphärischen Bedeckung kam.

Die Verwendung von **tBMA** zum Aufbau einer Polymerschale um die PU-Partikel schien laut REM-Untersuchungen ebenfalls erfolgreich gewesen zu sein. Wie in Tabelle 5-1 aufgeführt, war der ermittelte mittlere Durchmesser der Partikel jeweils nach dem zweiten Reaktionsschritt (der radikalischen Polymerisation des Vinylmonomers) in einem größeren Bereich angesiedelt als zuvor. Abb. 5-8 enthält beispielhafte Aufnahmen der Partikel, resultierend aus Experiment **K-S-6**. Anhand jener Aufnahmen kann das besagte Wachstum der Partikel von durchschnittlich 500 nm auf ca. 900 nm erkannt werden, allerdings offenbart die breiter werdende Größenverteilung erneut, dass es offensichtlich zu einer inhomogenen Bedeckung gekommen ist. Außerdem ist bei der Darstellung der Hybridpartikel von **K-S-6** im Vergleich zu jenen von **K-S-1** und **K-S-9** eine leichte Verfilmung der Hülle auszumachen. Unter Beachtung des (in den vorherigen Kapiteln deutlich erkannten) Zusammenhangs zwischen niedrigen Molekulargewichten und der Ausbildung von Filmen konnte geschlossen werden, dass die erzeugte Poly(**tBMA**)-Schale ein geringes Molekulargewicht aufwies. Der Grund hierfür könnte in einer zu geringen Polarität des Monomers **tBMA** gelegen haben, welche zu einer Verarmung des Monomers in der dispergierten Phase und somit Erhöhung der Terminierungsrate wachsender Ketten führte. In TEM-Aufnahmen der Dispersionen mit **tBMA** als Schalenmonomer konnte keine Kern-Schale-Struktur identifiziert werden. Dies könnte einerseits lediglich an einem zu geringen Kontrastunterschied zwischen den beiden Materialien gelegen haben. Andererseits bestand auch die Möglichkeit, dass das zu geringe Molekulargewicht der Poly(**tBMA**)-Schale keine stabile Struktur ausgebildet hat und diese bspw. durch den hochenergetischen Elektronenstrahl abgetragen wurde. Somit konnte ein visueller Beweis für die Schalenbildung mit **tBMA** nicht erbracht werden.

Der Aufbau einer Hülle um die PU-Kerne mit Hilfe des Vinylmonomers **HEMA** führte, wie die anderen Experimente auch, zu einem größeren durchschnittlichen Partikeldurchmesser (Bsp.: **K-S-8**: $D_{\text{Kern}} = 500 \text{ nm} \rightarrow D_{\text{Hybrid}} = 600 \text{ nm}$) und einer breiteren Größenverteilung. Wiederum handelte es sich hierbei um Anzeichen für die Ausbildung einer, wenn auch möglicherweise inhomogenen, Polymerschale. Ein Beispiel für die Veränderung der Partikelgröße und deren Morphologie ist auch für diese Kombination von PU und Methacrylat

in Abb. 5-8 zu finden. Die Zusammenfassung findet sich wiederum in Tabelle 5-1. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen belegten, dass in diesem Fall zwar keine „deformierten“ Teilchen entstanden sind, jedoch konnte (vor allem bei starken Vergrößerungen) eine raue Oberflächenbeschaffenheit der Partikel ausgemacht werden. Es wurde vermutet, dass es sich dabei um sehr kleine Poly(**HEMA**)-Anlagerungen auf den PU-Kernen handelte. Zur genaueren Untersuchung wurden sowohl Proben von Kern- als auch Hybridpartikeln mittels TEM betrachtet (siehe Abb. 5-10).

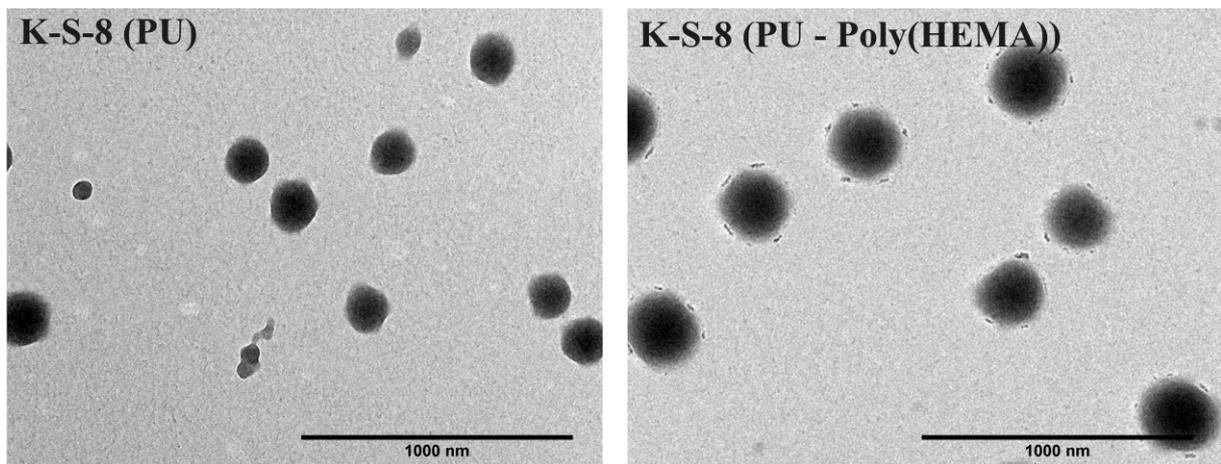


Abb. 5-10: TEM-Aufnahmen der erzeugten Kern-Schale-Dispersion von Exp. **K-S-8**.
Durch Auftropfen verdünnter Dispersion auf ein Kohlenstoff-beschichtetes Kupfergitter, Messung bei 200 kV Beschleunigungsspannung.

Die reinen PU-Partikel, welche in der linken TEM-Aufnahme zu sehen sind, konnten durch einen scharfen, kontrastreichen Rand klar vom Hintergrund unterschieden werden. Es war keine Hülle vorhanden, wie sie bei **K-S-1** in Abb. 5-9 erkannt wurde. Im Gegensatz zu den reinen Kernen, waren in der Aufnahme der potenziellen Hybridpartikel (rechts) kleine Strukturen auf der Oberfläche vorhanden. Hierbei könnte es sich um Poly(**HEMA**) gehandelt haben, welches in kleinen Fraktionen auf der Oberfläche der Partikel verankert wurde und somit einen Typ von „himbeerartigen“ Partikeln ausbildete. Speziell unter Berücksichtigung der chemischen Struktur des Monomers **HEMA**, welches eine Hydroxylgruppe in der Seitenkette trägt, war es sehr wahrscheinlich, dass Poly(**HEMA**)-Einheiten durch Reaktion mit Isocyanatendgruppen des PU-Kernens auf der Oberfläche verankert wurden. Der Bedeckungsgrad schien dabei allerdings nur ca. 50 % zu betragen. Der Versuch, die Schale aus einer Kombination von **HEMA** (zur Verankerung) und **MMA** (zur vollständigen Bedeckung) zu erzeugen, führte zu keinem besseren Ergebnis als in **K-S-1** oder **K-S-8**.

Zur genaueren Untersuchung und Differenzierung der einzelnen Hybridkomponenten mittels TEM sollte in folgenden Experimenten versucht werden, entweder die Schale oder den Kern selektiv mit Schwermetallen zu markieren. Dazu wurden folgende Strategien überprüft:

- positive Markierung des PU-Kerns durch kovalenten Einbau von 1,1'-Bis(hydroxymethyl)ferrocen während der Synthese,
- positive Markierung der Schale durch nicht-kovalenten Einbau von Triphenylbismut während der Synthese,
- positive Markierung der Schale durch Bedampfung der TEM-Probe mit Rutheniumtetroxid nach der Synthese,
- negative Markierung durch Zugabe von 12-Wolframatophosphorsäure zur TEM-Probe nach der Synthese.

Diese vier unterschiedlichen Markierungsstrategien wurden mehrfach unter Variierung des Zugabezeitpunkts, der Zugabemenge und der Zugabereihenfolge des Markierungsmittels getestet und führten teilweise zu einer besseren Visualisierung der Schale. In Tabelle 5-2 ist je Markierungsverfahren eines der durchgeführten Experimente aufgeführt und die Resultate einander gegenübergestellt.

Tabelle 5-2: Versuche zur Markierung von Kern-Schale-Partikeln für die TEM.

Exp.	$\overline{M}_{n, \text{Kern}}^a$ g mol ⁻¹	$\frac{\overline{M}_{w, \text{Kern}}^a}{\overline{M}_{n, \text{Kern}}}$	$D_{\text{Kern.}}^b$ nm	D_{Hybrid}^b nm	Markierung	Sichtbarkeit ^c von Schalen
K-S-10 ^d	—	—	190	240	C ₁₂ H ₁₄ FeO ₂	keine
K-S-11 ^e	12 700	1,8	200	270	C ₁₈ H ₁₅ Bi	kaum
K-S-12 ^f	7 000	1,7	110	500	RuO ₄	keine
K-S-13 ^g	—	—	80	150	H ₃ P(W ₃ O ₁₀) ₄	teilweise

Emulsion: 1,5 g DMF dispergiert in 12 g *n*-Hexan mittels 200 mg PI-*b*-PMMA-1; Kernpolymerisation: 166 mg **CHDM** + 315 mg **HDMI** + 50 mg Katalysator bei 40 °C für 24 h; Schalenpolymerisation: 250 mg **HEMA** + 20 mg **V-70**, 6 mg **MBAA** bei 40 °C für 24 h; ^a Ermittelt durch GPC in DMF gegen PS-Standards; ^b Bestimmt mittels Auszählung von 100 Partikeln in REM-Aufnahmen bzw. DLS in *n*-Hexan; ^c Untersucht via TEM auf Kohlenstoffbeschichtetem Kupfergitter bei 200 kV; ^d Zugabe von 100 mg statt 166 mg **CHDM** + 50 mg 1,1'-Bis(hydroxymethyl)ferrocen; ^e Zugabe von 50 mg Triphenylbismut zum Initiator und Vernetzer; ^f 4-minütige Behandlung der Probe auf dem Kupfergitter mit RuO₄-Dampf; ^g Behandlung der Probe auf dem Kupfergitter mit H₃P(W₃O₁₀)₄-Lösung.

Der Tabelle kann entnommen werden, dass der mittlere Durchmesser der Partikel laut DLS bzw. REM-Aufnahmen bei allen Experimenten gestiegen ist; also Schalen entstanden sein sollten. Die Molekulargewichte des PUs waren in einem ähnlichen Bereich wie in den Experimenten **K-S-1** bis **K-S-9** und die Untersuchung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ergab, dass keine vinylicischen Protonen des Monomers **HEMA** mehr in der Reaktionsmischung enthalten waren.

Bei dem Experiment **K-S-10** handelte es sich um den Versuch, 1,1'-Bis(hydroxymethyl)ferrocen kovalent in das kernbildende Poly(urethan) einzubauen. Einerseits wurde dazu das Ferrocenderivat zum **CHDM** gegeben, um zu prüfen, ob beide Diole nebeneinander mit dem Diisocyanat reagieren. Es wurde aber auch untersucht, ob die Ausbildung eines Makromonomers / Präpolymers, bestehend aus 1,1'-Bis(hydroxymethyl)ferrocen und **HMDI**, vor der eigentlichen Emulsionspolyaddition von Vorteil für den Ferroceneinbau war. Ungünstigerweise stellte sich heraus, dass es wohl aufgrund der geringeren Polarität dieser Ferrocen-haltigen Makromonomere zu einer Destabilisierung und zum Brechen der Emulsion kam, sodass dieses Vorgehen nicht weiter verfolgt werden konnte. Das Schema für die Polyaddition der drei Einzelkomponenten in nicht-wässriger Emulsion ist in Abb. 5-11 aufgeführt.

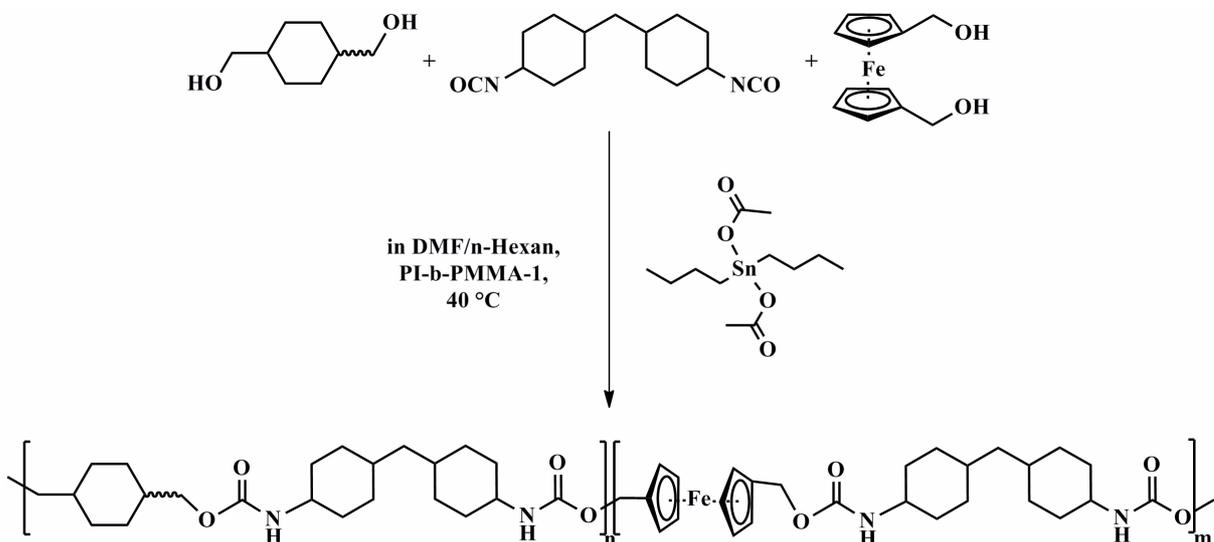


Abb. 5-11: Polyaddition von 1,1'-Bis(hydroxymethyl)-Ferrocen, **CHDM** und **HMDI**
unter Sn-Katalyse in nicht-wässriger Emulsion.

Da es sich bei dieser Markierungsmethode um den kovalenten Einbau einer schwermetallhaltigen Substanz handelte, wurde vor der eigentlichen TEM-Untersuchung mit Hilfe

von NMR-Spektroskopie überprüft, ob es zum Einbau des Ferrocenderivates in das Poly(urethan) gekommen ist. Abb. 5-12 enthält das ^1H -NMR-Spektrum der Probe, welche nach der Kernsynthese und vor der Schalenpolymerisation entnommen wurde.

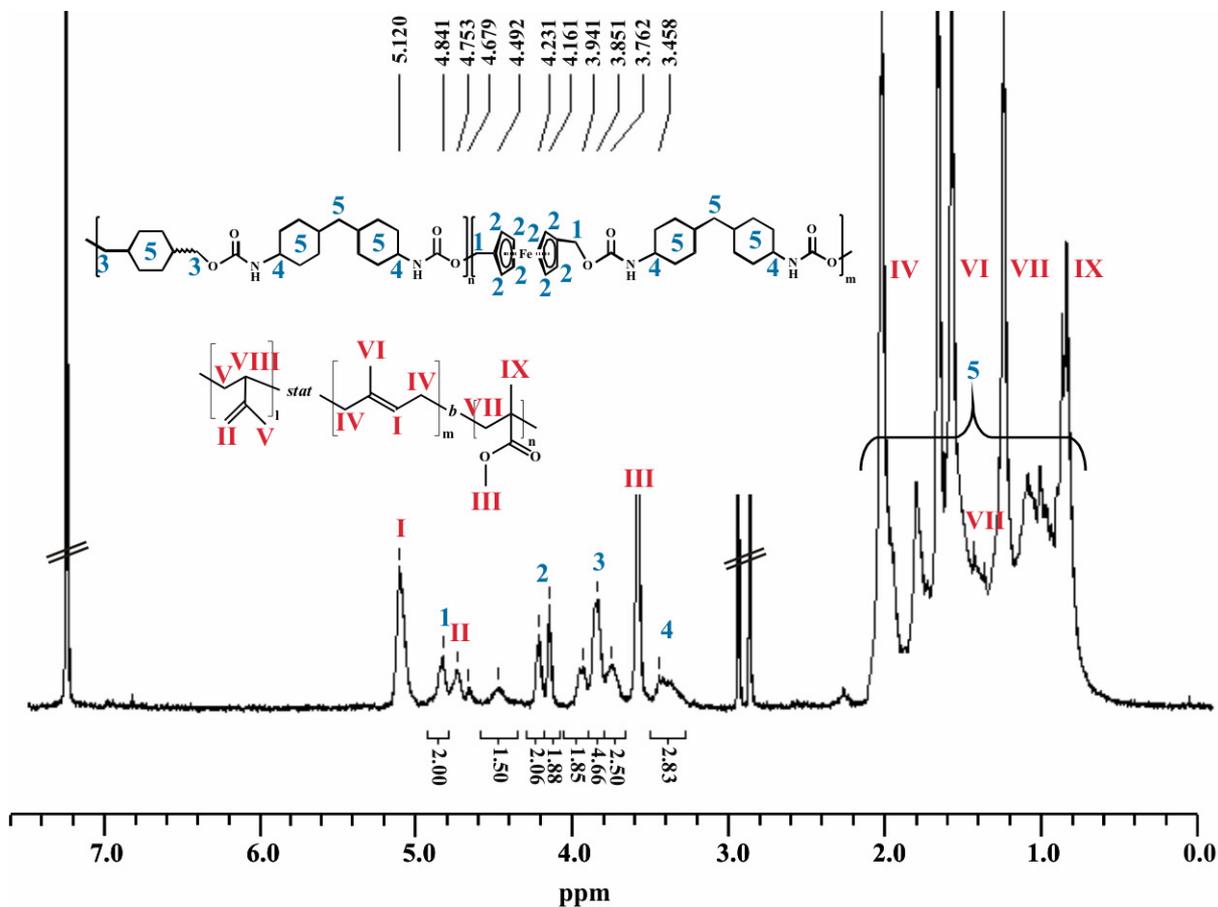


Abb. 5-12: ^1H -NMR-Spektrum der Partikel aus Exp. K-S-10,
gemessen in DMF-d_7 bei 250 MHz und 25 °C.

Anhand des dargestellten NMR-Spektrums konnten sowohl Signale des Poly(urethans) mit dem Diol **CHDM** als auch Signale des 1,1'-Bis(hydroxymethyl)ferrocens gefunden werden. Des Weiteren waren auch noch Signale des verwendeten Emulgators vorhanden. Während in den vorangegangenen Experimenten ohne die Verwendung von Ferrocenderivat bei einer chemischen Verschiebung von ca. 4,0 ppm bis 4,4 ppm keinerlei Peaks zu finden waren, enthielt diese Probe bei 4,23 ppm und 4,16 ppm Signale, welche durch die Protonen der Cyclopentadienylringe verursacht wurden. Des Weiteren konnte ein Peak bei 4,84 ppm ausgemacht werden, welcher wahrscheinlich auf die α -Methylenprotonen des Ferrocens zurückzuführen war. Daher wurde angenommen, dass es zu einem erfolgreichen Einbau der Markierungssubstanz kam. Das molare Verhältnis zwischen Ferrocendiol und **CHDM** wurde

durch Integration der jeweiligen, charakteristischen α -Methylenprotonen-Signale auf ca. 1 : 3 bestimmt und entsprach damit relativ gut dem eingesetzten Verhältnis von 1 : 3,5.

Neben dem Versuch, eine Eisen-haltige Markierungssubstanz kovalent in die Polymerkerne einzubringen, wurde im Experiment **K-S-11** versucht, Triphenylbismut nicht-kovalent in die Schale einzubauen. Dazu wurde der DMF-Lösung, welche den Initiator und den Vernetzer für die radikalische Polymerisation enthielt, eine Portion des schwermetallhaltigen Markierungsmittels zugesetzt. Die nachfolgende Überprüfung des Einbaus in die Schale erfolgte mittels TEM.

Abschließend wurden zwei postsynthetische Markierungsmethoden untersucht. Im Exp. **K-S-12** wurde das zur TEM-Messung benutzte Kohlenstoff-beschichtete Kupfergitter nach Auftropfen der verdünnten Dispersion vier Minuten mit Rutheniumtetroxid bedampft. Damit sollten die Polymere unter Rutheniumeinlagerung oxidiert werden und aufgrund der unterschiedlichen chemischen Struktur und Dichte verschieden stark kontrastiert werden, um sie besser differenzieren zu können. Bei Exp. **K-S-13** erfolgte ebenfalls die Behandlung des fertig präparierten TEM-Gitters. In diesem Fall wurde eine Lösung von 12-Wolframatophosphorsäure auf das Kupfergitter mit Probe gegeben und nach wenigen Sekunden abgetropft. Auf diese Weise sollte in den Bereichen zwischen den Partikeln ein höherer Kontrast generiert werden, um so die Partikelmorphologie besser zu erkennen. Zu jeder Dispersionen aus Tabelle 5-2 (also auch zu jeder Markierungsmethode) ist eine TEM-Aufnahme in Abb. 5-13 dargestellt.

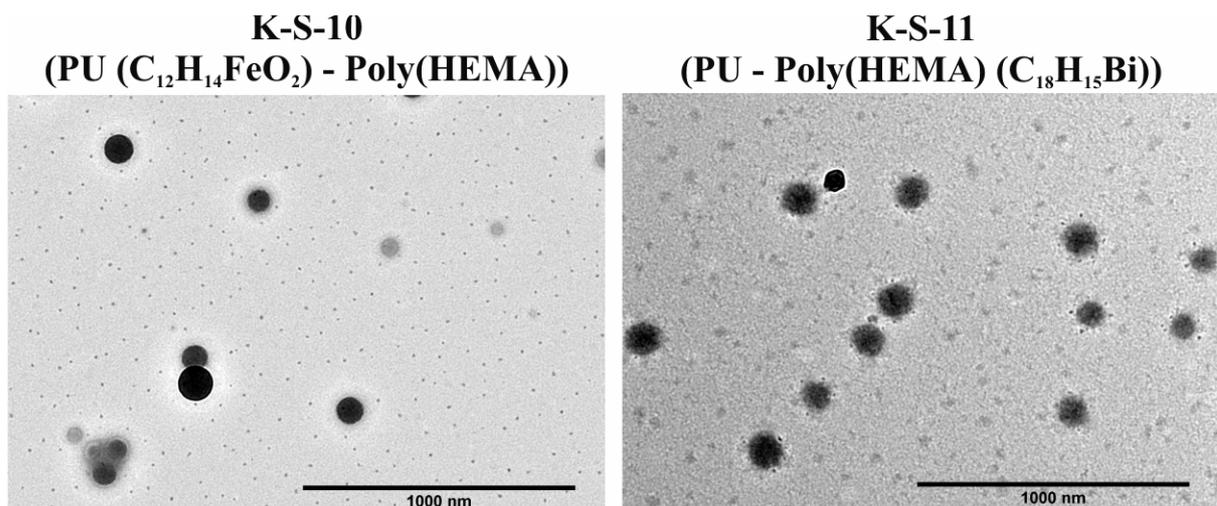


Abb. 5-13 (Teil 1): Versuche zur Markierung von Kern-Schale-Partikeln für die TEM.

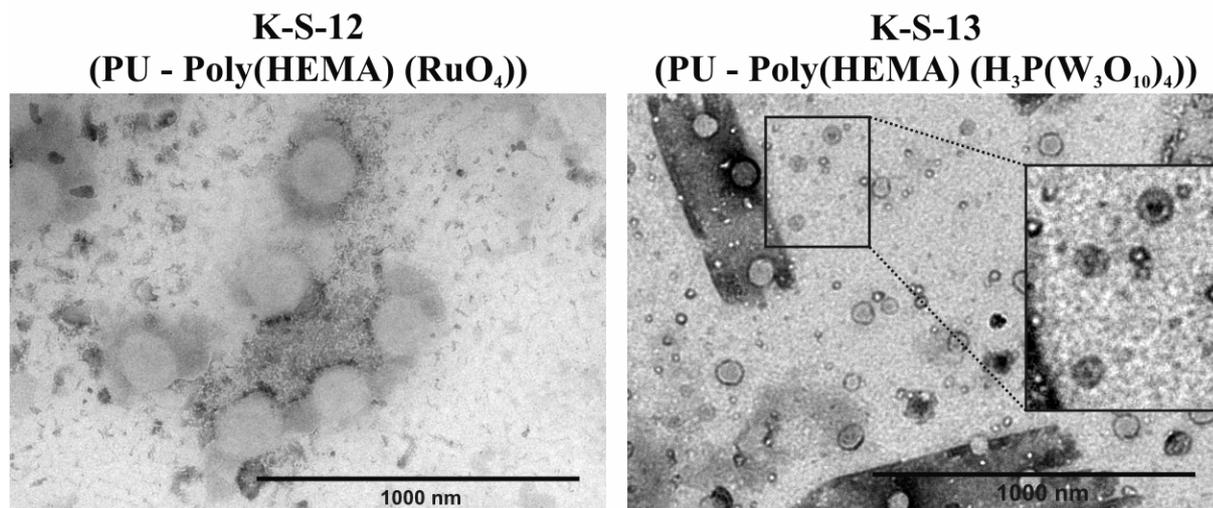


Abb. 5-13 (Teil 2): Versuche zur Markierung von Kern-Schale-Partikeln für die TEM.

In der TEM-Aufnahme von Exp. **K-S-10** (links oben), also dem Versuch des kovalenten Einbaus eines Ferrocenderivates, konnte keine Differenzierbarkeit von Kern und Schale der potenziellen Hybridpartikel erkannt werden. Dies könnte an einer zu geringen Kontrasterhöhung durch das Eisen gelegen haben. Bei dieser Aufnahme war auffällig, dass im Bereich zwischen den Partikeln eine Vielzahl an dunklen, sehr kleinen Punkten erkannt werden konnte. Hierbei könnte es sich um Ferrocen gehandelt haben, welches nicht in die PU-Kerne eingebaut wurde, sondern aufgrund einer zu geringen Polarität und somit zu geringen Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der dispergierten Phase agglomerierte und sich in der kontinuierlichen Phase anreicherte. Dies würde bedeuten, dass der kovalente Einbau von 1,1'-Bis(hydroxymethyl)ferrocen nur in geringem Maße stattgefunden hat und dass die Signale der Cyclopentadienylprotonen im ¹H-NMR-Spektrum teilweise von Markierungsmittel stammten, welches ungebunden vorlag. In jedem Fall führte die Zugabe des Ferrocenderivates nicht zu dem gewünschten Ergebnis.

Auch die Zugabe von Triphenylbismut in Exp. **K-S-11** (TEM-Aufnahme in Abb. 5-13 rechts oben) zeigte keine signifikante Verbesserung im Kontrast zwischen Kern und Schale. Zwar konnten auch in dieser Abbildung wieder die für die Kombination PU- Poly(HEMA) bereits zuvor gefundenen Strukturen auf der Oberfläche der Partikel identifiziert werden, dies war jedoch auch schon in Exp. **K-S-8** ohne die Zugabe eines Markierungsmittels möglich. Ähnlich Exp. **K-S-10** waren auch hier dunkle Punkte im Hintergrund zu erkennen, was ebenso auf einen fehlenden Einbau in die Schalenstruktur hindeutete. Diese Annahme wurde speziell unter Berücksichtigung der geringen Polarität, bedingt durch die drei Phenylringe am Bismut, unterstützt.

Bei Exp. **K-S-12** erfolgte die Markierung mit Hilfe von RuO₄-Bedampfung der fertig präparierten Probe auf dem Kohlenstoffgitter. Wie in der TEM-Aufnahme (Abb. 5-13 links unten) zu erkennen ist, ermöglichte die Anlagerung des Schwermetalls auf den Partikeln sowie zwischen diesen die Generierung eines negativen Kontrasts. Da es sich hierbei jedoch um eine positive Markierungsmethode handelt, wurde ursprünglich erwartet, dass lediglich die Partikel oder eventuell nur eine potenzielle Schale dunkler erscheinen. Stattdessen bildete sich durch die Bedampfung aber eine relativ homogene Bedeckung aus und die Partikel konnten als hellere Bereiche vor einem dunklen Hintergrund visualisiert werden. Eine klar erkennbare Schale zeigte sich allerdings auch hier nicht.

Die letzte verwendete Methode zur Kontrasterhöhung bestand in der Beträufelung der fertig präparierten Probe auf dem Kohlenstoffgitter mit 12-Wolframatophosphorsäure (Exp. **K-S-13**). Das zugehörige TEM-Bild ist in Abb. 5-13 (rechts unten) aufgeführt sowie ein Ausschnitt vergrößert und mit erhöhtem Kontrast dargestellt. Auch bei diesem Verfahren konnten die Partikel als helle Punkte vor einem dunkleren Hintergrund wahrgenommen werden. Im Gegensatz zur vorherigen Probe entstand in diesem Fall zusätzlich ein dunkler Rand um die Partikel, und bei genauerer Betrachtung konnte teilweise zusätzlich im Zentrum ein dunklerer Kern erkannt werden. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass sich zunächst durch die Markierung ein dunkler Bereich ausbildete, welcher die hellere (und sonst kaum wahrnehmbare Schale) umrandete und sichtbar machte. Bei dem wieder dunkler werdenden Bereich in der Mitte der Partikel handelte es sich wahrscheinlich um die PU-Kerne. Dieses Ergebnis entsprach prinzipiell der Methode der negativen Markierung, wurde jedoch in einer höheren Intensität und Deutlichkeit erwartet. Daher konnte nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei dem heller erscheinenden Bereich zwischen Kern und Markierungsrand auch um Emulgatorreste oder ähnliche Artefakte handelte. Verglichen mit den Ergebnissen, welche auch ohne Markierungsmethode erzielt wurden, konnte unter Verwendung dieses Verfahrens keine signifikante Verbesserung ausgemacht werden. Folglich wurde auch die vierte Untersuchungsmethode nur bedingt als geeignet angesehen.

5.2.3 Zusammenfassung und Bewertung

Für dieses Projekt konnte resümierend festgehalten werden, dass die Erzeugung von PU-Poly(methacrylat) Kern-Schale-Partikeln mit den Vinylmonomeren **MMA**, **tBMA** und

HEMA in einer nicht-wässrigen Emulsion möglich war. Anhand der beschriebenen Experimente konnte gezeigt werden, dass die Kombination zweier unterschiedlicher Polymerisationsmethoden in einem nicht-wässrigen Emulsionssystem möglich war. Es wurde zunächst mit Hilfe von GPC und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen, dass die unterschiedlichen Polymere nacheinander erzeugt wurden. Anschließend erfolgten REM-Untersuchungen bezüglich des Vorhandenseins eines Größenwachstums der Partikel sowie einer Veränderung der Morphologie. Des Weiteren wurde die innere Struktur der Hybridpartikel mit Hilfe von TEM analysiert.

Die Verwendung spezieller Markierungsmethoden zur besseren Visualisierung der Partikelmorphologie führte nur bedingt zum gewünschten Ergebnis. Von vier unterschiedlichen Methoden zum Einbau bzw. zur Anlagerung von Schwermetallen in / an die Partikel konnte lediglich bei einem Verfahren eine bessere Visualisierung von Kern- und Schalebestandteilen erkannt werden.

In der Literatur wurde bereits eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden zur Erzeugung von Kern-Schale-Partikeln präsentiert. Hauptsächlich wurden dazu wässrige Emulsionen, Miniemulsionen, inverse Emulsionen, Saatpolymerisationen oder Pfropfpolymerisationen verwendet.^[107, 121, 127, 128] Der entscheidende Vorteil der hier vorgestellten Herstellungsmethode lag jedoch darin, dass auch Reaktionen genutzt werden konnten, welche normalerweise in Gegenwart von Wasser nicht bzw. nur schlecht funktionieren (wie die Polyaddition von Diisocyaniden mit Diolen). Weiterhin ermöglichte die erarbeitete Synthesvorschrift die sequenzielle Polymerisation von Kern und Schale, sodass in nur einem Reaktionsgefäß und ohne eingeschobene Aufarbeitungsschritte gearbeitet werden konnte. Diese Möglichkeit der sequenziellen Erzeugung von Kern und Schale führte auch dazu, dass einzelne Komponenten ausgetauscht werden konnten und somit unterschiedliche Kern-Schale-Kombinationen zugänglich waren, sofern die Polymer Kompatibilität aufwies. Eine solche Vielfältigkeit konnte bisher nur selten für literaturbekannte Systeme berichtet werden.

Die erfolgreiche Herstellung von Hybridpartikeln aus Poly(urethan) und Poly(methacrylaten) führte zu der Motivation, weitere Kombinationen von Polymerisationen oder polymeranalogen Reaktionen in nicht-wässrigen Emulsionen zu untersuchen. In den folgenden Kapiteln sind daher andere Reaktionstypen präsentiert, mit denen Kern-Schale-Partikel erzeugt werden sollten.

5.3 Kern-Schale-Partikel via ringöffnender Metathese- und radikalischer Polymerisation

5.3.1 Allgemeine Einführung

Im vorangegangenen Teilkapitel konnte gezeigt werden, dass Kern-Schale-Partikel bzw. Hybridstrukturen unter Verwendung zweier unterschiedlicher Polymerisationsmethoden erzeugt werden können. Es wurden PU-Kerne mittels Polyaddition in nicht-wässriger Emulsion hergestellt und diese durch radikalische Polymerisation bspw. mit einer Poly(MMA)-Schale versehen. Ob auch die Nutzung katalytischer Polymerisationsmethoden dazu geeignet ist Kern-Schale-Morphologien zu erzeugen, sollte anhand der ROMP (welche bereits im Kapitel 4.1 eingehend vorgestellt wurde) untersucht werden und ist in diesem Kapitel zusammengefasst.

5.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Zur Erzeugung von Kern-Schale-Partikeln auf Basis der ROMP wurden zwei unterschiedliche Modellsysteme in Betracht gezogen. Einerseits sollte die Kombination von unterschiedlichen Norbornenderivaten genutzt werden, um sowohl den Kern als auch die Schale mittels ROMP zu generieren. Hierbei wurden zunächst analog der Vorgehensweise aus Kapitel 4.1.2 Kern-Partikel hergestellt und diese im Anschluss durch die Wiederholung des gleichen Prozesses, bestehend aus Monomerzugabe, Ultraschalleinwirkung und Katalysatorzugabe, mit einer Schale versehen. Das zweite Modellsystem basierte ebenfalls auf der Erzeugung eines Kerns via ROMP, die Schale wurde in diesem Fall jedoch durch freie radikalische Polymerisation eines Vinylmonomers generiert. Die Vorgehensweise hierfür ist in Abb. 5-14 schematisch dargestellt.

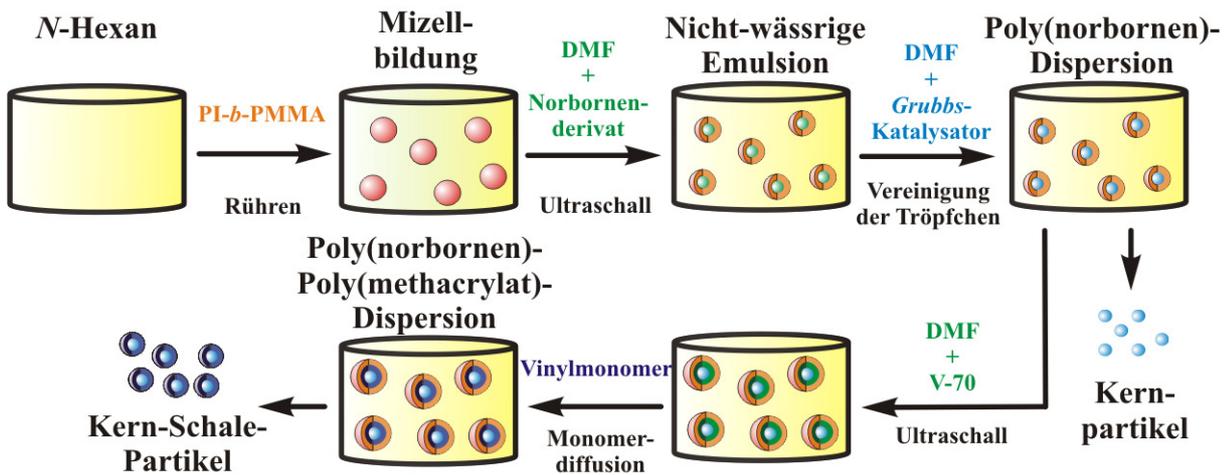


Abb. 5-14: Schematische Durchführung der Synthese von Kern-Schale-Partikeln.

In der Abbildung ist zu erkennen, dass analog der Herstellung reiner Poly(norbornen)-Partikel zunächst ein Kern erzeugt wurde. Dabei wurden die Komponenten Monomer und *Grubbs*-Katalysator jeweils vor der Überführung in die *n*-Hexan-Emulgator-Mischung separat in DMF gelöst; anschließend wurden diese durch Ultraschalleinwirkung miteinander vereinigt. Auf diese Weise wurde die Diffusion einer Komponente in die Tröpfchen weitgehend verhindert, sodass der Prozess als Miniemulsion betrachtet werden konnte. Im nächsten Schritt erfolgte die radikalische Polymerisation einer Schale um die „Saat“-Partikel. Im Gegensatz zur Erzeugung von Hybridpartikeln aus PU und einem Methacrylat (vgl. Kapitel 5.2) wurde hier das Monomer vor der Zugabe ebenfalls in DMF gelöst, um auch bei der radikalischen Polymerisation Diffusionseinflüsse möglichst gering zu halten. Somit sollte das Auftreten von Sekundärnukleierung bzw. das Entstehen von „himbeerartigen“ Partikeln, wie sie bei der Kombination von PU und **PMMA** auftraten, vermieden werden. Mit anderen Worten lag also bei dem hier beschriebenen Prozess zur Erzeugung von Hybridpartikeln eine Kombination von zwei sequenziellen Miniemulsionspolymerisationen vor.

Bei den Monomeren, welche zur ROMP verwendet wurden, handelte es sich um die gleichen Norbornenderivate, wie sie auch schon zur Generierung von Homopartikeln genutzt wurden (siehe Abb. 5-15). Die radikalische Polymerisation erfolgte mit zwei, bisher noch nicht verwendeten Vinylmonomeren: Propargylmethacrylat (**PgMA**) und Methacrylsäure (**MAA**) (siehe Abb. 5-15). Diese Monomere wurden gewählt, da die freien Dreifachbindungen bzw. Säuregruppen auf der Oberfläche der Partikel dazu geeignet waren, weitere Oberflächenfunktionalisierungen zu eröffnen. Des Weiteren konnte bei allen Monomeren davon ausgegangen werden, dass diese aufgrund der erhöhten Polarität größtenteils in der dispergierten Phase vorlagen und somit die Partikelbildung begünstigen.

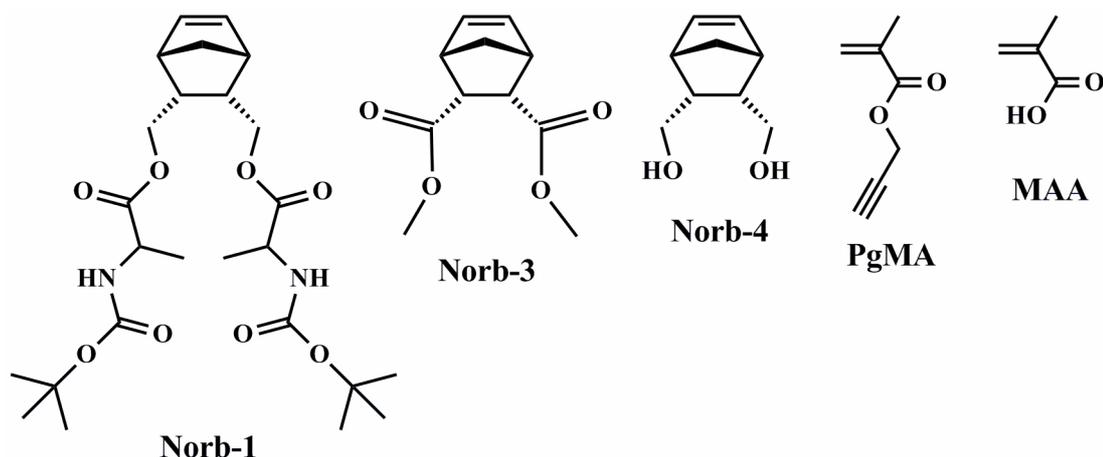


Abb. 5-15: Verwendete Monomere zur Erzeugung von Kern-Schale-Partikeln.

Mit diesen ausgewählten Monomeren erfolgten in verschiedenen Kombinationen Experimente zur Herstellung von Hybridpartikeln. Die Monomerkombinationen für die Kern- und Schalepolymerisation sowie die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 5-3 zusammengefasst.

Tabelle 5-3: Erzeugung von Kern-Schale-Partikeln mit Poly(norbornen)-Kernen und Poly(methacrylat)- oder Poly(norbornen)-Schalen in nicht-wässriger Emulsion.

Exp.	Kern-Monomer	Schalen-Monomer	$\overline{M}_{n, \text{Kern}}^a$ g mol ⁻¹	$\frac{\overline{M}_{w, \text{Kern}}^a}{\overline{M}_{n, \text{Kern}}}$	$D_{\text{Kern.}}^b$ nm	D_{Hybrid}^b nm	Partikel- ^c morphologie
K-S-14 ^d	Norb-1	Norb-4	30 300	1,9	125	190 (bi.)	sphärisch
K-S-15	Norb-3	Norb-1	33 800	1,9	100	120	sphärisch
K-S-16 ^e	Norb-1	PgMA	13 300	2,9	100	120	sphärisch
K-S-17 ^e	Norb-1	PgMA	14 000	2,3	115	225	sphärisch
K-S-18	Norb-3	PgMA	35 000	1,4	95	115	sphärisch
K-S-19 ^{e,f}	Norb-3	MAA	11 100	3,4	105	125	sphärisch

Emulsion: 1 g DMF dispergiert in 12 g *n*-Hexan mittels 200 mg PI-*b*-PMMA-4; Kernpolymerisation: 250 mg Monomer + 1 mol-% Katalysator bei 40 °C für 1 h; Schalepolymerisation (ROMP): 250 mg Monomer + 1 mol-% Katalysator bei 40 °C für 1 h; Schalepolymerisation (rad.): 250 mg Monomer + 5 mol-% **V-70** bei 40 °C für 24 h; ^a Ermittelt durch GPC in THF gegen PS-Standards; ^b Bestimmt mittels DLS in *n*-Hexan; ^c Untersucht via REM auf Si-Wafer bei 100 V Beschleunigungsspannung; ^d Zugabe von 60 mg Triphenylbismut bei der Schalepolymerisation; ^e 2 mol-% statt 1 mol-% Grubbs-Katalysator, ^f Zugabe von 5 mol-% MBAA.

Anhand der Gegenüberstellung der durchgeführten Experimente konnte erneut (wie bereits im Kapitel 4.1.2) erkannt werden, dass ein direkter Zusammenhang zwischen den zahlenmittleren Molekulargewichten der Poly(norbornen)-Kerne und der Konzentration des *Grubbs*-Katalysators bestand. Während bei den Experimenten **K-S-14**, **K-S-15** und **K-S-18** unter Verwendung von 1 mol-% Katalysator Molekulargewichte um $30\,000\text{ g mol}^{-1}$ erzeugt wurden, führte die Zugabe von 2 mol-% Katalysator bei den Experimenten **K-S-16**, **K-S-17** und **K-S-19** zu Molekulargewichten um $10\,000\text{ g mol}^{-1}$. Der Grund hierfür lag wiederum daran, dass bei erhöhter Katalysatorkonzentration eine größere Anzahl an gleichzeitig wachsenden Ketten generiert wurde und somit das Monomer bereits nach der Erzeugung kürzerer Polymerketten verbraucht war. Da Molekulargewichte von ca. $30\,000\text{ g mol}^{-1}$ ausreichend waren, erfolgte keine Reduzierung der Katalysatorkonzentration auf 0,5 mol-% wie in Kapitel 4.1.2 und somit auch keine weitere Steigerung des Molekulargewichts auf bis zu $200\,000\text{ g mol}^{-1}$.

Die Molekulargewichte der Schalenmaterialien konnten in den meisten Fällen nicht ermittelt werden, da häufig Signalüberlagerungen von Kern- und Schalenpolymer in den GPC-Messungen auftraten und eine Trennung der beteiligten Polymere voneinander sowie vom Emulgator schwierig war. Ohne die Ausbildung eines separaten Peaks bzw. einer Schulter konnte daher keine Zuordnung zu den einzelnen Bestandteilen erfolgen. Der einzige GPC-basierende Hinweis auf das Vorhandensein einer zweiten Makromolekülspezies war, dass in den meisten Fällen eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung erkannt wurde. Neben der Problematik der Signalüberlagerung von Kern- und Schalenpolymer führte die Verwendung des Monomers **PgMA** höchstwahrscheinlich zu einem unlöslichen Produkt, welches weder mittels GPC noch NMR-Spektroskopie untersucht werden konnte. Der Grund für dieses Verhalten war, dass **PgMA** speziell bei hohen Umsätzen Vernetzungsreaktionen eingeht; dies wurde auch schon in früheren Arbeiten berichtet.^[129, 130]

Bei den Experimenten, welche ohne das Monomer **PgMA** erfolgten, konnten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen werden. Da es hierbei zu einer starken Überlagerung von Signalen der unterschiedlichen Polymere aus Kern und Schale sowie Emulgator kam, wurde diese Methode hauptsächlich zur qualitativen Überprüfung der Polymerisation genutzt. Hieraus ergab sich, dass nach Abschluss der Reaktion bei keinem der Experimente Signale von vinylicischen Protonen im Bereich zwischen $\delta = 5,5\text{ ppm}$ und $\delta = 6,5\text{ ppm}$ gefunden werden konnten. Dies deutete darauf hin, dass keine Monomere mehr im Produkt enthalten waren und führte zu der Schlussfolgerung, dass die Vinylmonomere erfolgreich polymerisiert wurden. Im Falle der Kombination zweier Norbornenderivate konnte das Signal der

Norbornendoppelbindungen ($\delta = 6,10$ ppm) nicht mehr identifiziert werden, dafür jedoch ein neues (hochfeldverschobenes) Signal, der für die ROMP von Norbornen typischen Doppelbindung im Polymerrückgrat ($\delta = 5,38$ ppm). Daraus wurde entnommen, dass die jeweiligen Norbornenderivate vollständig polymerisiert wurden.

Wie auch im vorhergehenden Kapitel angemerkt, ist die reine Präsenz zweier unterschiedlicher Polymere in einer Dispersion kein vollständiger Nachweis für das Vorhandensein einer Kern-Schale-Morphologie. Daher wurde zunächst anhand der hydrodynamischen Durchmesser der dispergierten Partikel nach Größenwachstum und somit nach einem indirekten Hinweis für die Ausbildung einer Schale gesucht. Wie der Tabelle 5-3 entnommen werden kann, wiesen die Partikel nach dem zweiten Polymerisationsschritt im Durchschnitt einen größeren hydrodynamischen Durchmesser auf (Bsp.: **K-S-15** und **K-S-16** bei denen der hydrodynamische Durchmesser von ca. 100 nm auf ca. 120 nm anstieg). Sowohl die Durchmesser der Kernpartikel als auch jene der Hybridpartikel waren monomodal und eng verteilt. Dies legte nahe, dass es (im Gegensatz zum Vorgehen aus Kapitel 5.2) bei diesen Experimenten zu keiner Sekundärnukleierung oder Umhüllung mehrerer agglomerierter Partikel gekommen ist. Lediglich bei Exp. **K-S-14** entstand eine bimodale Verteilung der Partikeldurchmesser, was auf das protische Monomer **Norb-4** zurückgeführt wurde. Dieses bewirkte wahrscheinlich eine Deaktivierung des Katalysators und somit das Entstehen niedermolekularer Produkte, welche keine formstabilen und einheitlichen Partikel ausbilden konnten. Für die Experimente **K-S-15** und **K-S-16** wurden die DLS-basierenden Größenverteilungen in Abb. 5-16 sowohl für die Kern- als auch für die Hybridpartikel in Diagrammform dargestellt.

Nachdem anhand der DLS-Ensemblemessungen Hinweise auf ein Wachstum der Partikeldurchmesser und somit die Ausbildung einer Polymerschale gefunden wurden, erfolgte die Untersuchung von repräsentativen Proben mittels REM. Auf diese Weise sollte die Morphologie der Partikel überprüft und ein Eindruck bzgl. des Größenwachstums in getrocknetem Zustand gewonnen werden. In Abb. 5-16 ist je ein Bild der Kern- und Hybridpartikel für die Experimente **K-S-15** und **K-S-16** dargestellt.

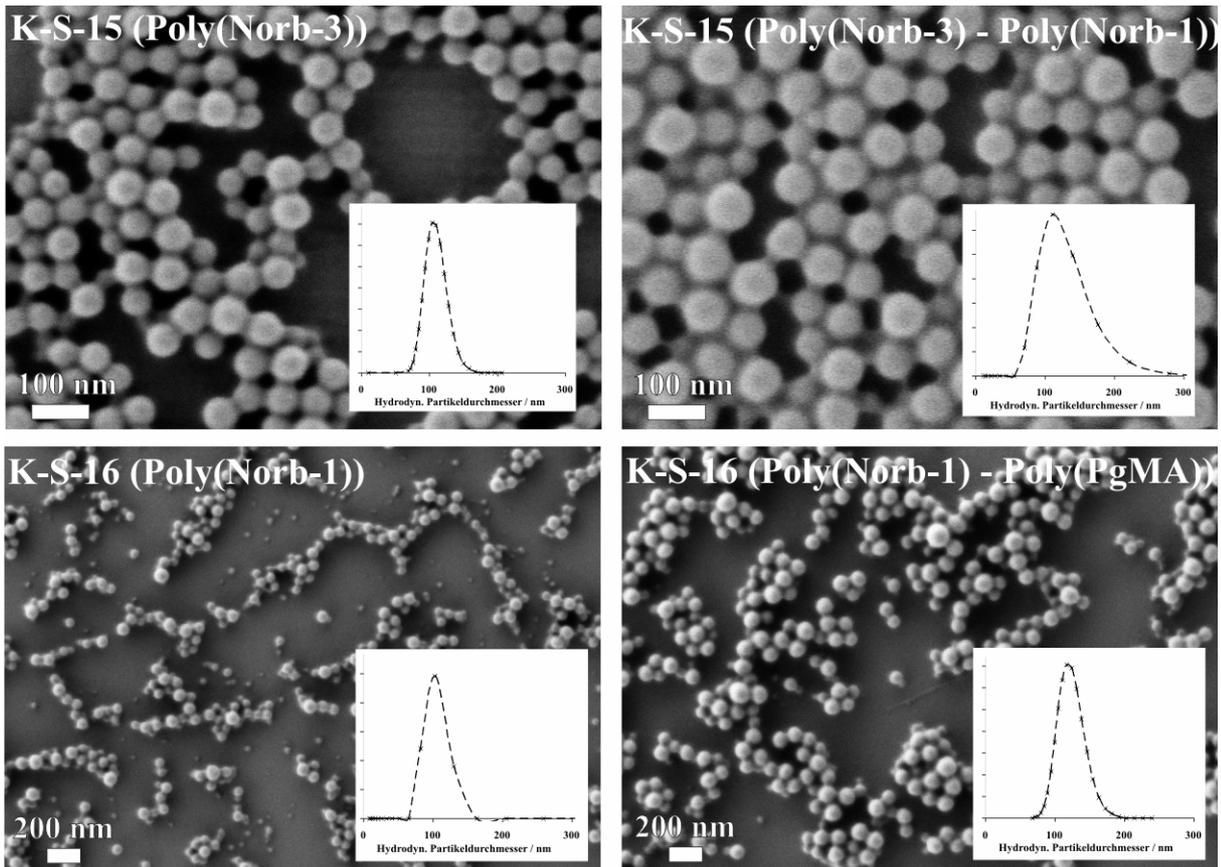


Abb. 5-16: REM-Aufnahmen und DLS-Kurven der erzeugten Kern- (links) und Hybridpartikel (rechts) von Exp. **K-S-15** und **K-S-16**.

REM: Auftropfen verdünnter Dispersion auf einen Si-Wafer, Messung bei 100 V.

DLS: Messung verdünnter Dispersion bei 90° Streuwinkel.

Die dargestellten REM-Aufnahmen zeigen sowohl Kern- als auch Hybridpartikel aus den Experimenten **K-S-15** und **K-S-16**. Zu beachten war, dass die Auflösung im Falle von **K-S-16** begrenzt war und die Partikel daher nicht mit der gleichen Vergrößerung erfasst werden konnten wie bei **K-S-15**. Unabhängig von der Vergrößerung konnte jedoch bei beiden Experimenten mit bloßem Auge erkannt werden, dass die potenziellen Hybridpartikel (Abb. 5-16 rechts) im Vergleich zu den reinen Kernpartikeln (Abb. 5-16 links) einen größeren Durchmesser aufwiesen. Dies bestätigte die via DLS gefundenen wachsenden Partikeldurchmesser. Anhand der dargestellten Größenverteilungskurven war des Weiteren zu erkennen, dass der hydrodynamische Durchmesser der Kernpartikel in beiden Proben ca. 100 nm betrug und sehr eng verteilt vorlag. Während beim Exp. **K-S-16** die Breite der Größenverteilung für die Hybridpartikel annähernd gleich blieb, wurde das komplette Signal weiter rechts auf der Größenskala detektiert. Bei **K-S-15** hingegen setzte auch bei den Kern-Schale-Partikeln das Größenverteilungssignal bei ca. 50 nm ein, war jedoch wesentlich breiter

und lief bis ca. 250 nm aus. Dies deutete auf eine eventuell uneinheitliche Bedeckung der Kernpartikel hin.

Weiterhin war anhand der REM-Aufnahmen zu erkennen, dass die Partikel eine sphärische Form aufwiesen und keinerlei größere, deformierte Strukturen enthielten. Daraus wurde geschlussfolgert, dass es in diesem Fall nicht zur Sekundärnukleierung oder Umhüllung mehrere Kernpartikel mit einer Schale gekommen ist, wie es teilweise bei den PU-basierenden Partikeln der Fall war. Der Grund hierfür wurde vor allem in der geänderten Prozessführung gesehen. Die Zugabe des Schalenmonomers in einer geringen Menge DMF verhinderte das diffusionskontrollierte Eindringen des Monomers in die Tröpfchen und bewirkte somit eine weitaus engere Größenverteilung der generierten Kern-Schale-Partikel.

Nachdem die NMR-Spektroskopie sowie GPC das Vorhandensein zweier unterschiedlicher Polymere in den Proben bewiesen hatte und die REM sowie DLS anhand von Größenwachstum indirekt auf die Ausbildung von Kern-Schale-Strukturen hindeutete, sollte aufbauend auf diesen Resultaten im nächsten Schritt die innere Morphologie der Partikel mittels TEM untersucht werden. Dazu wurden die verdünnten Dispersionen der Kern- sowie der Hybridpartikel auf ein Kohlenstoff-beschichtetes Kupfergitter gegeben und diese direkt vermessen bzw. einer Markierungsbehandlung unterzogen. Einerseits wurde eine Uranylacetatlösung ($\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ bzw. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{U}$) für 2 bzw. 5 min auf das Probengitter gegeben und überschüssige Lösung anschließend abgesaugt, andererseits wurde die Probe für 3 min Rutheniumtetroxiddampf (RuO_4) ausgesetzt. Während bei der Behandlung der reinen Kernproben erwartungsgemäß keine Schalen erkannt werden konnten, zeigten sich bei den Aufnahmen der potenziellen Hybridpartikel unterschiedliche Morphologien. In Abb. 5-17 sind TEM-Aufnahmen der Hybridpartikel aus den Experimenten **K-S-15** und **K-S-16** nach unterschiedlichen Markierungsbehandlungen dargestellt.

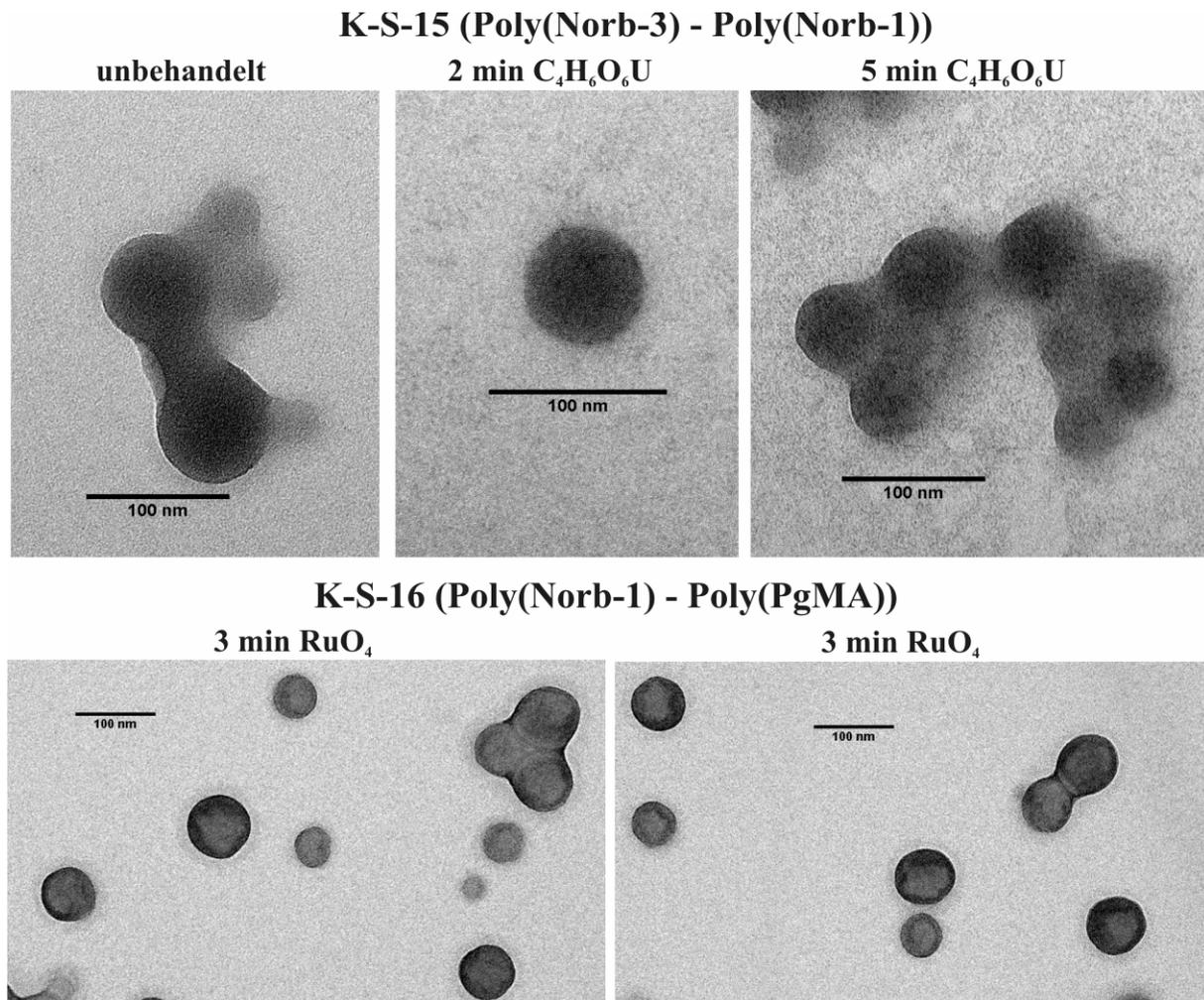


Abb. 5-17: TEM-Aufnahmen erzeugter Hybridpartikel-Dispersion aus **K-S-15** und **K-S-16**
Messung bei 200 kV Beschleunigungsspannung.

Bei der TEM-Aufnahme der unbehandelten Partikel aus Experiment **K-S-15** (Abb. 5-17 oben links) konnte keine Kern-Schale-Struktur erkannt werden. Dies war höchstwahrscheinlich auf die starke chemische Ähnlichkeit der beiden in der Probe vorhandenen Polymere zurückzuführen. Beide Materialien basierten auf der ROMP eines Norbornenderivates und enthielten nach der Reaktion eine vergleichbare Konzentration an Schwermetall, welches durch den Ruthenium-basierenden Katalysator eingetragen wurde. Daher wurde erwartet, dass kein nennenswerter Kontrastunterschied zwischen Kern- und Schalenmaterial auftreten würde. Da ebenfalls damit zu rechnen war, dass eine positive Markierung bspw. mit RuO_4 aufgrund der Ähnlichkeit beider Materialien zu einer vergleichbaren Kontrasterhöhung führen würde, sollte zunächst eine negative Markierung mit Uranylacetatlösung erfolgen. Allerdings bewirkte auch in diesem Fall das 2-minütige (Abb. 5-17 oben, Mitte) bzw. 5-minütige (oben rechts) Einwirken von Uranylacetatlösung keine Sichtbarmachung der Hybridstruktur. Um das Fehlen des Kontrastunterschiedes aufgrund von chemischer Ähnlichkeit der verwendeten

Materialien zu umgehen, erfolgte anschließend die Betrachtung der Partikel aus **K-S-16**, da jene aus den zwei unterschiedlichen Materialien (Poly(norbornenderivat) und Poly(propargylmethacrylat) bestanden. Zunächst wurden auch hier die reinen Kernpartikel sowie die Kern-Schale-Partikel unbehandelt mittels TEM betrachtet, wobei wiederum nur homogene Strukturen erkannt werden konnten. Daher folgte für die bereits präparierten TEM-Gitter eine 3-minütige Behandlung mit Rutheniumtetroxiddampf, um so die Schale aufgrund von Unterschieden in Struktur und Dichte zu markieren. Während die analoge Behandlung der reinen Kernpartikel zu keiner erkennbaren Schale führte, konnte bei den potenziellen Kern-Schale-Partikeln ein dunkler Bereich um die Partikel ausgemacht werden (Abb. 5-17 unten). Genauer gesagt war ein heller Bereich in der Mitte der Teilchen zu erkennen, welcher von einem dunkler Rand unterschiedlicher Dicke umgeben war. Dieser dunkle Rand wurde auf die Poly(**PgMA**)-Schale zurückgeführt, welche stärker vom RuO_4 -Dampf angegriffen wurde und somit kontrastreicher erschien, während der hellere Bereich durch den Kern verursacht wurde. Des Weiteren war zu erkennen, dass die Kerne meist keine kreisrunde und zentrierte Form aufwiesen. Der Grund hierfür lag wohl darin, dass es zu einer ungleichmäßigen Bedeckung der Kerne gekommen ist. Gleichzeitig ist dies ein weiteres Indiz (neben der fehlenden Färbung der reinen Kernpartikel bei gleicher Behandlung, also der Negativprobe) dafür, dass die Färbung nicht auf bloßer Diffusion des Markierungsmittels in die äußerlich sphärischen Partikel beruhte, sondern Materialunterschiede vorhanden waren. Aufgrund der aufgeführten Beobachtungen und der zuvor diskutierten indirekten Hinweise, wurde geschlussfolgert, dass Kern-Schale-Partikel basierend auf ROMP und radikalischer Polymerisation von **PgMA** erfolgreich generiert werden konnten.

Neben dem Nachweis einer Hybridstruktur mittels Rutheniumtetroxidmarkierung, erfolgten in Kooperation mit *Dr. Ingo Lieberwirth*, *Gunnar Glasser* und *Katrin Kirchhoff*, AK Landfester, MPI-P weitere Untersuchungen zu elektronenmikroskopischen Nachweismethoden. Dabei wurden mehrere Verfahren in Betracht gezogen und an den Proben der Experimente **K-S-16** bzw. **K-S-17** getestet:

- mittels ortsaufgelöster EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy): Suche nach Spuren von Ru, welches durch den Katalysator im Polymerkern verblieb,
- mittels STEM-EELS (scanning transmission electron microscopy - electron energy loss spectroscopy): Suche nach Spuren von Ru und N im Polymerkern,
- Verwendung des BSE(Top)-Detektors (back scatter electron) am Hitachi REM, um Rückstreuungselektronen von eventuellen Ru-Clustern zu detektieren,

- Anwendung von topographischen Scans zur allseitigen Betrachtung der Partikel,
- Einbettung der Probe in ein Epoxidharz und Anfertigung von Dünnschnitten zur direkten Abbildung des Partikelinneren.

Bei den ersten drei Methoden, welche auf der Detektion von elementspezifischen Charakteristika wie Röntgenstrahlen (EDX), Energieverlusten (EELS) oder Rückstreuielektronen (BSE) basierten, konnte vor allem aufgrund einer zu geringen Konzentration kein Ru bzw. kein orts aufgelöster Unterschied der Ru-Konzentration gefunden werden. Eine weitere Erhöhung des Rutheniumeintrags in Form von *Grubbs*-Katalysator hätte jedoch auch die Molekulargewichte so weit abgesenkt, dass keine stabilen Partikel mehr zu erwarten gewesen wären.

Die Anwendung von topographischen Scans sowie das Einbetten und Schneiden der Partikel in einer Matrix eröffnete einerseits einen ungewöhnlichen Einblick in die Partikel, andererseits konnte auch hier, wohl aufgrund der ähnlichen Kontraste der Materialien, keine Kern-Schale-Morphologie erkannt werden.

Neben den in Tabelle 5-1 bis Tabelle 5-3 aufgeführten Kombinationen unterschiedlicher Polymerisationsmethoden und Monomere wurden auch andere Kombinationen untersucht, führten jedoch in den meisten Fällen nicht zum gewünschten Ergebnis. Beispielsweise konnte die Generierung von Hybridpartikeln mittels radikalischer Polymerisation zur Kernerzeugung und anschließender ROMP zur Schalenausbildung nicht erfolgreich durchgeführt werden. Dies wurde auf eine Monomer- und Initiator-bedingte Vergiftung des *Grubbs*-Katalysators zurückgeführt.

5.3.3 Zusammenfassung und Bewertung

Zusammenfassend konnte für die in diesem Kapitel geschilderten Untersuchungen festgehalten werden, dass es möglich war, basierend auf ringöffnender Metathese-Polymerisation (ROMP) und freier radikalischer Polymerisation, Kern-Schale-Partikel in nicht-wässriger Emulsion zu erzeugen. Dazu wurden sowohl Modellsysteme, bestehend aus Poly(norbornenderivaten) im Kern und Poly(norbornenderivaten) in der Schale, als auch Poly(methacrylaten) in der Schale synthetisiert. Die Abhängigkeit der erzeugten

Molekulargewichte für die ROMP von der Katalysatorkonzentration wurde erneut bestätigt. Mittels GPC und NMR-Spektroskopie konnte wie bereits im Kapitel 5.2 erkannt werden, dass zwei unterschiedliche Polymere in der Partikeldispersion vorlagen. Nachdem anschließend mittels REM und DLS Größenwachstum und somit ein Hinweis auf die Ausbildung von Kern-Schale-Morphologien gefunden wurde, erfolgte die Untersuchung der Partikel mit Hilfe der TEM und diversen Markierungsverfahren. Die positive Markierung der Partikel mit Rutheniumtetroxiddampf wurde als diejenige Methode identifiziert, welche die Sichtbarmachung der Partikelmorphologie ermöglichte.

Die Molekulargewichte der erzeugten Kernpolymere betragen ca. $10\,000\text{ g mol}^{-1}$ bis ca. $35\,000\text{ g mol}^{-1}$ und konnten durch die Katalysatorkonzentration beeinflusst werden. Die Größe der Partikel lag in einem Bereich von ca. 100 nm bis 200 nm.

In der Literatur beruhte die Synthese von Kern-Schale-Partikeln auf Basis von ROMP bisher hauptsächlich auf der Selbstanordnung von homogen (in unpolaren Lösungsmitteln) erzeugten Kammpolymeren oder Blockcopolymeren, deren Synthese jedoch einen relativ hohen Aufwand mit sich brachte.^[131-133] Da in den verwendeten nicht-wässrigen Emulsionen keine störenden protischen Lösungsmittel vorhanden waren, bestand die Möglichkeit, die Kernpartikel direkt in einem Zweiphasensystem zu erzeugen und im Anschluss mit einer Schale zu versehen. Wie auch bei der Erzeugung von Kern-Schale-Partikeln auf Basis von Poly(urethan) war in diesem Fall also die Verwendung einer nicht-wässrigen Emulsion die Grundlage für die Synthese solcher Hybridpartikel. Erneut konnte gezeigt werden, dass es sich um ein vielseitiges System handelt, welches die Synthese unterschiedlicher Kern-Schale-Kombination durch den Wechsel von Monomeren ermöglichte.

Aus den hier vorgestellten Ergebnissen ergab sich die Fragestellung, ob und in welchem Maße die Funktionalisierung der Partikeloberfläche erfolgen kann. Da Polymerpartikel auf Basis von Monomeren mit freien Dreifachbindungen oder Säuregruppen erzeugt werden konnten, wurde angenommen, dass ein Teil dieser Gruppen auch nach der Polymerisation noch zur Funktionalisierung auf der Oberfläche zur Verfügung stehen würde. Untersuchungen zu diesem Thema sind Gegenstand des nächsten Kapitels.

5.4 Kern-Schale-Partikel via Oberflächenfunktionalisierung

5.4.1 Allgemeine Einführung

Die nicht-kovalent gebundene Umhüllung eines Polymerkerns mit einer Polymerschale, wie sie in den letzten beiden Teilkapiteln beschrieben wurde, ist nur eine Möglichkeit, die Oberfläche von Partikeln zu modifizieren. Eine Kompatibilisierung bzw. eine Generierung zusätzlicher Funktionalitäten kann ebenso durch chemische Reaktionen auf der Oberfläche von Partikeln erfolgen. Solche kovalenten Modifizierungen von Polymeren können auf ausgesprochen vielen unterschiedlichen Wegen erfolgen. Beispielsweise eröffnete die in den 1980er Jahren aufgekommene nasschemische Oxidation von Polymeroberflächen mit Chromsäure, Salpetersäure, Kaliumpermanganat o. ä. den Zugang zu Carbonyl- und Hydroxylgruppen auf der Oberfläche von Poly(olefinen) oder Poly(estern).^[134-136] Seit den frühen 1960er Jahren werden Polymeroberflächen mit Plasmen verschiedener Gase behandelt, um bspw. Sauerstoff- oder Stickstoff-haltige funktionelle Gruppen zu erzeugen.^[137-139] Sollte das zu behandelnde Polymer bereits reaktive Gruppen wie Benzolringe, Mehrfachbindungen, Halogene, Hydroxylgruppen etc. aufweisen, besteht die Möglichkeit der Funktionalisierung mittels klassischer organischer Chemie.^[139] So wurde berichtet, dass Poly(amide) mit Hilfe von Isocyanaten zu Imidderivaten umgesetzt werden können.^[140] Weiterhin konnten Polymere, deren Rückgrat Phenylengruppen enthielten, mittels Halogenierung oder Nitrierung funktionalisiert werden.^[141] Diese und weitere Reaktionen zur kovalenten Anbindung von Substanzen auf Polymeroberflächen lassen sich nicht nur für niedermolekulare Einheiten anwenden, sondern auch für Makromoleküle. Hierbei werden zwei Methoden unterschieden. Einerseits das „grafting onto“ bzw. „polymer grafting“, bei dem „fertige“ Makromoleküle auf der Oberfläche zur Reaktion gebracht werden. Andererseits gibt es die Anbindung einer niedermolekularen Substanz, welche sich als Initiator für eine Polymerisationsreaktion eignet und somit beginnend von jenem Starter sogenanntes „grafting from“ bzw. „graft polymerization“ erfolgen kann.^[139, 142]

Im letzten Jahrzehnt hat vor allem eine Gruppe von Reaktionen, welche zur Oberflächenmodifizierung verwendet werden kann, große Aufmerksamkeit erregt: die sogenannte Gruppe der „Klick-Reaktionen“. Die unter diesem, von *Sharpless et al.* geprägten, Begriff zusammengefassten Reaktionen weisen unter anderem aufgrund ihrer hohen Ausbeuten und Reaktionsgeschwindigkeiten sowie einfachen Reaktionsbedingungen eine

vielseitige Anwendbarkeit auf^[143] und werden daher auch vermehrt zur Oberflächenfunktionalisierung eingesetzt.^[144] Die laut *Sharpless*, im Sinne der genannten Kriterien, am besten geeigneten „Klick-Reaktion“ ist die 1,3-dipolare Cycloaddition eines Azids mit einem Alkin.^[143] Bei dieser von *Huisgen* entdeckten Reaktion (daher auch als *Huisgen*-Reaktion oder *Huisgen*-Cycloaddition bezeichnet) kommt es unter Katalyse von Kupfer(I) zur Ausbildung eines Triazolrings.^[145] In Abb. 5-18 ist ein von *Finn* und Mitarbeitern postulierter Mechanismus der Ligand-freien Kupfer-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition dargestellt.^[146]

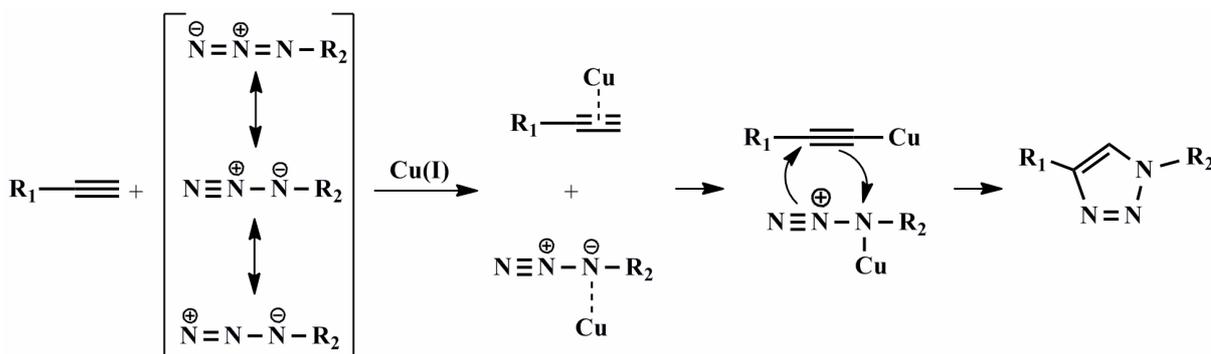


Abb. 5-18: Allgemeiner Mechanismus der Azid-Alkin-Cycloaddition.

Bei dem dargestellten Mechanismus handelt es sich um eine vereinfachte Form ohne Liganden, welche hauptsächlich verdeutlichen soll, dass die Kupfer(I)-Spezies zweierlei Funktionen bei dieser Reaktion hat. Einerseits erfolgt zunächst die Ausbildung eines π -Komplexes zwischen dem Alkin und dem Kupfer, welcher bei Anwesenheit einer Base unter Deprotonierung ein Kupferacetylid bildet.^[147] Andererseits kommt es zur Koordinierung eines weiteren Kupferatoms an das Azid, welches somit aktiviert wird und die Cyclisierung startet.^[147] Anschließend erfolgt die Protonierung des Rings und somit die Dissoziation des Kupfers, welches für die erneute Katalyse zur Verfügung steht.

Obwohl vielfach berichtet wurde, dass die *in situ* Reduktion von Kupfer(II)-Verbindungen zu Kupfer(I) sowie die Verwendung von Liganden am Kupfer zur Verbesserung der Löslichkeit und Erhöhung der Ausbeuten führen, resultiert auch die direkte Zugabe von Kupfer(I) bspw. in Form von CuBr im gewünschten Ergebnis.^[146]

Diese Azid-Alkin-Cycloaddition eignet sich nicht nur für homogen durchzuführende Reaktionen, sondern auch für heterogene Oberflächenfunktionalisierungen.^[144] Der Literatur können unterschiedliche Verwendungen der *Huisgen*-Reaktion auf Polymeroberflächen entnommen werden. Beispielsweise wurde auf diese Weise Poly(ethylenglycol) mit Proteinen,

Poly(acrylsäure) mit Farbstoffen bzw. Oligoethylglycoleinheiten oder Poly(propargylmethacrylat)-Copolymere (welche anorganische Partikel umhüllten) mit Farbstoffen funktionalisiert.^[148, 149]

Daher sollte auch für die Partikel, welche in nicht-wässriger Emulsion erzeugt wurden, geprüft werden, inwieweit sich die Azid-Alkin-Cycloaddition zur Modifizierung der Partikeloberfläche eignet.

5.4.2 Ergebnisse und Diskussion

Aufbauend auf den Erkenntnissen zur Polymerisation von Propargylmethacrylat (**PgMA**) aus Kapitel 5.3 sollte versucht werden, die freien Dreifachbindungen auf der Oberfläche der Partikel zu modifizieren (siehe Abb. 5-19).

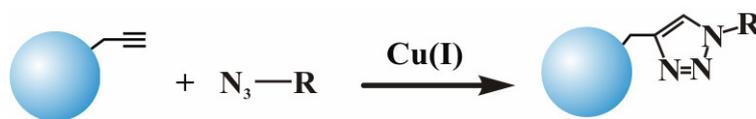


Abb. 5-19: Schema der Oberflächenfunktionalisierung durch Azid-Alkin-Cycloaddition.

Die für diese Experimente ausgewählten Azide sind in Abb. 5-20 aufgeführt. Es handelte sich um ein Oligoethylglycol (11-Azido-3,6,9-trioxaundecan-1-amin, **Az-1**), einen Naphthalenfarbstoff (*N*-(3-azidopropyl)-5-(dimethylamino)naphthalen-1-sulfonamid, **Az-2**) und 5-Azidopentansäure (**Az-3**). Alle drei Substanzen wurden aufgrund ihrer hohen Polarität und somit hohen Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der dispergierten Phase ausgewählt. Während **Az-1** und **Az-3** kommerziell erhältlich waren, wurde **Az-2** nach einer literaturbekannten Vorschrift durch die Umsetzung von Dansylchlorid mit 3-Azidopropylamin hergestellt.^[150]

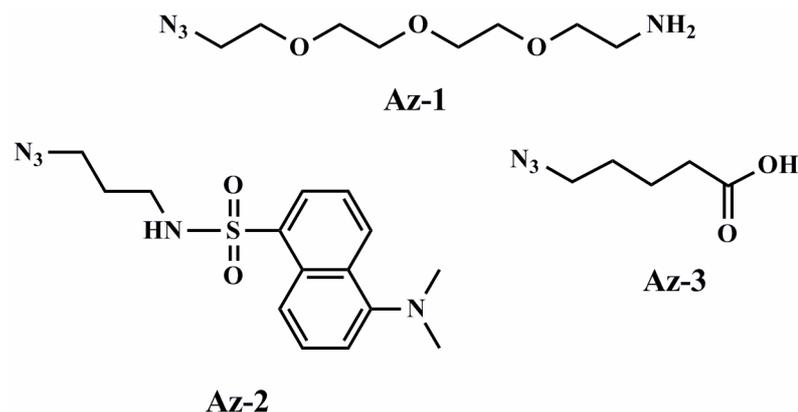


Abb. 5-20: Azidverbindungen für die Oberflächenmodifizierung von Polymerpartikeln.

Um das Modellsystem zur Oberflächenfunktionalisierung von Poly(**PgMA**)-Partikeln möglichst einfach zu halten, wurden zunächst Partikel aus reinem **PgMA** via freier radikalischer Polymerisation hergestellt. Hierzu wurde erneut der Initiator **V-70** verwendet und die Reaktion auf etwa 40 °C erhitzt. Die anschließende Funktionalisierung durch Azid-Alkin-Cycloaddition erfolgte durch die Zugabe einer Mischung aus dem entsprechenden Azid und ca. 10 mol-% CuBr in DMF. Das Kupfer(I)-Salz wurde ohne zusätzliche Reduktionsmittel und Liganden zugegeben, was die anschließende Analyse der Reaktionsmischung erleichtern sollte.

Da sich alle Komponenten zunächst in der dispergierten Phase DMF befanden, wurde angenommen, dass die Funktionalisierungsreaktion ohne einen Diffusionseinfluss stattfand. Dies ließ den Rückschluss zu, dass diese Funktionalisierung unter Miniemulsionsbedingungen erfolgte. Sollte jedoch eines der verwendeten Azide eine zu geringe Polarität aufweisen, würde dieses in einem Verteilungsgleichgewicht sowohl in *n*-Hexan als auch in DMF vorliegen, was zu einem diffusionskontrollierten Prozess geführt hätte. Um diesem Fall Rechnung zu tragen, wurden die Reaktionsmischungen für mehrere Tage gerührt, da auf diese Weise auch geringe Mengen des Azids in die dispergierte Phase diffundiert wären.

Nachdem die Mischung aus Partikeln, Azid und Kupfer(I)bromid für mehrere Tage bei Raumtemperatur rührte, erfolgte die Untersuchung via NMR- und IR-Spektroskopie, GPC sowie REM und DLS. Eine Zusammenfassung der durchgeführten Versuche sowie der analytischen Ergebnisse ist in Tabelle 5-4 aufgeführt.

Tabelle 5-4: Versuche zur Funktionalisierung von Poly(**PgMA-co-MMA**)-Partikeln mittels Cu-katalysierter Azid-Alkin-Cyclopolymersation in nicht-wässriger Emulsion.

Exp.	Kern	Schale	$\overline{M}_{n, \text{Kern}}^a$ g mol ⁻¹	$\overline{M}_{w, \text{Kern}}^a$ $\overline{M}_{n, \text{Kern}}$	$D_{\text{Kern.}}^b$ nm	D_{Hybrid}^b nm	Partikel- ^c morphologie
K-S-20	PgMA	—	—	—	100	—	sphärisch, unlöslich
K-S-21 ^d	PgMA + MMA (2:1)	—	—	—	105	—	sphärisch, unlöslich
K-S-22 ^e	PgMA + MMA (1:1)	Az-1	22 300	2,7	95	—	sphärisch, unlöslich
K-S-23 ^e	PgMA + MMA (1:4)	Az-1	16 600	2,7	90	200 (bi.)	sphärisch, unlöslich
K-S-24 ^{e,f}	PgMA + MMA (1:4)	Az-2	16 000	2,0	100	—	sphärisch
K-S-25 ^e	PgMA + MMA (1:4)	Az-2	6 600	2,1	80	100	sphärisch, leicht verfilmt
K-S-26 ^e	PgMA + MMA (1:4)	Az-2	11 400	1,6	60	130 (bi.)	sphärisch, eng verteilt
K-S-27 ^e	PgMA + MMA (1:4)	Az-3	10 600	1,5	90	390 (bi.)	sphärisch, breit verteilt
K-S-28 ^e	PgMA + MMA (1:11)	Az-3	11 700	1,5	110	290 (bi.)	sphärisch, breit verteilt

Emulsion: 1 g DMF dispergiert in 12 g *n*-Hexan mittels 200 mg PI-*b*-PMMA-4; Polymerisation: 500 mg Monomer + 2,5 mol-% **V-70** bei 40 °C für 24 h; Funktionalisierung: 20 mol-% Azid (bzgl. **PgMA**) + 10 mol-% CuBr in 0,5 g DMF; ^a Ermittelt durch GPC in THF gegen PS-Standards; ^b Bestimmt mittels DLS in *n*-Hexan; ^c Untersucht via REM auf Si-Wafer bei 100 V Beschleunigungsspannung; ^d 0,5 g statt 1 g DMF; ^e Präpolymerisation vor Dispergierung in *n*-Hexan; ^f DMF-d₇ genutzt.

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass nach der Partikelsynthese bei Experiment **K-S-20** unlösliche Produkte entstanden sind, sodass bereits an dieser Stelle (noch vor einer Oberflächenmodifizierung) Analysemethoden wie Lösungs-NMR-Spektroskopie oder GPC unzugänglich wurden. Wie auch schon im vorangegangenen Kapitel und in der Literatur berichtet, lag die Unlöslichkeit höchstwahrscheinlich an einer stattfindenden Vernetzung des Monomers **PgMA**.^[129, 130] Die Erzeugung eines Copolymers aus **PgMA** und **MMA** sollte

Abhilfe schaffen, führte jedoch im Verhältnis 2:1 (Exp. **K-S-21**) noch immer zu unlöslichen Produkten. Erst bei den Experimenten ab **K-S-22**, welche gleiche Mengen an **PgMA** und **MMA** bzw. einen vierfachen Überschuss an **MMA** enthielten, konnten lösliche Produkte erzielt werden. Auf diese Weise war es möglich, die hergestellten Polymere mit Hilfe von NMR-Spektroskopie und GPC zu untersuchen. Die Molekulargewichte der Partikel lagen alle in einem Bereich zwischen ca. $10\,000\text{ g mol}^{-1}$ und ca. $20\,000\text{ g mol}^{-1}$. Lediglich bei den Experimenten **K-S-22** und **K-S-26** kam es zu leichten Abweichungen.

Die Auswirkung der unterschiedlichen Verhältnisse zwischen **PgMA** und **MMA** auf die Partikelgröße wurden mittels DLS untersucht (Tabelle 5-4). Es wurde erkannt, dass das Monomerverhältnis bei der Erzeugung dieser Polymerpartikel keinen Einfluss auf deren Größe besaß. In allen Fällen lag der hydrodynamische Durchmesser der Partikel vor der Funktionalisierung bei ca. 100 nm und war monomodal sowie eng verteilt.

Weiterhin konnte die enge und monomodale Größenverteilung auch mittels REM bestätigt werden. In Abb. 5-21 sind Visualisierungen der Partikel aus vier verschiedenen Experimenten dargestellt, welche unterschiedliche Einbauverhältnisse von **PgMA** und **MMA** enthielten.

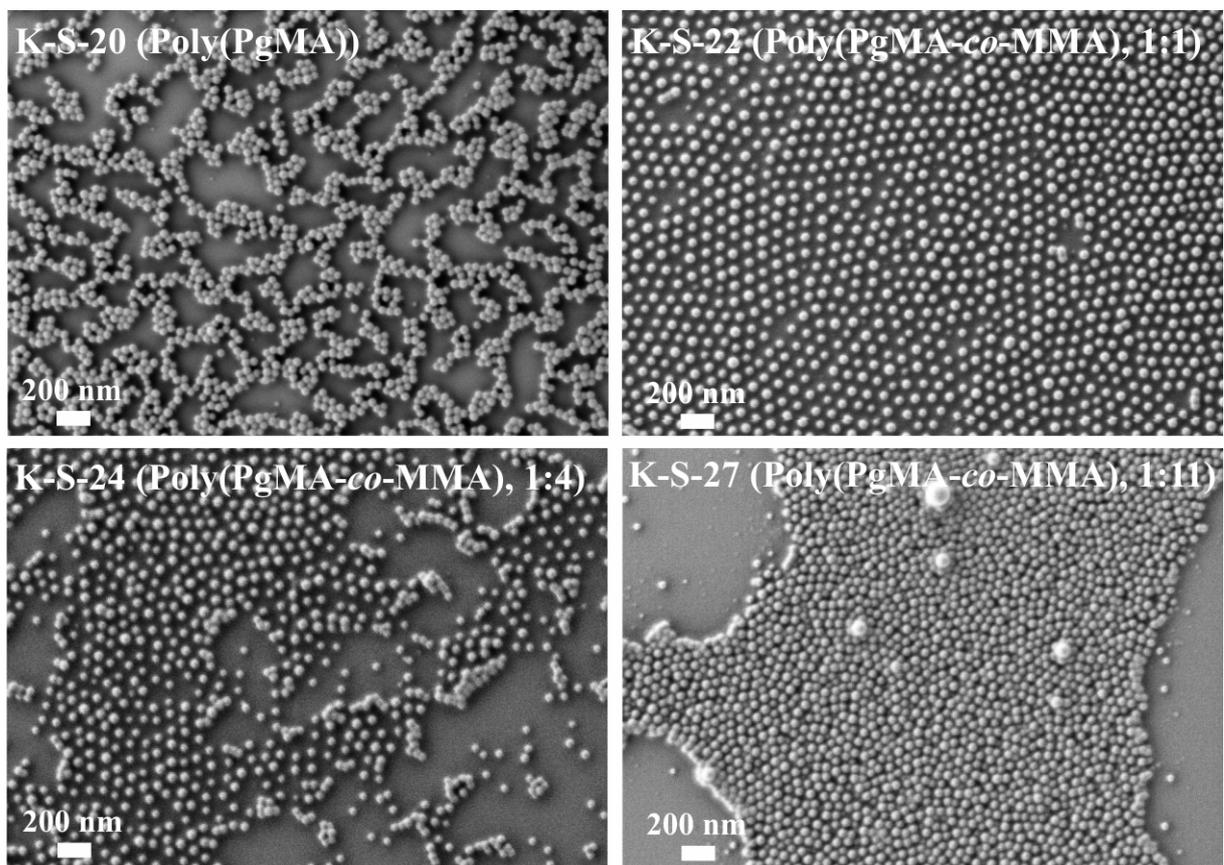


Abb. 5-21: REM-Aufnahmen erzeugter Partikel aus Poly(**PgMA**) und Poly(**PgMA-co-MMA**) durch Auftropfen verdünnter Dispersionen auf einen Si-Wafer, Messung bei 100 V.

Die REM-Aufnahmen der erzeugten Partikel offenbarten, dass diese nach der Trocknung im Zuge der Probenpräparation einen Durchmesser von ca. 50 nm aufwiesen. Die Bilder bestätigten die DLS und zeigten monomodale und eng verteilte Partikelgrößen sowie eine sphärische und oberflächlich glatte Morphologie. Bemerkenswerterweise konnte bei den Experimenten mit einem Stoffmengenverhältnis von **PgMA : MMA = 1 : 1 (K-S-22)** bis **PgMA : MMA = 1 : 4 (K-S-24)** festgestellt werden, dass die Partikel trotz Trocknung in keiner Weise agglomerierten. Speziell im Fall von **K-S-22** lagen die Partikel mit einem derartig gleichmäßigen Abstand vor, dass teilweise hexagonale Packungsmuster erkannt wurden. Es wurde vermutet, dass die Ursache für dieses Verhalten das verwendete Verhältnis der Monomere bzw. die Durchführung einer Präpolymerisation vor der eigentlichen Zugabe zur *n*-Hexan-Emulgator-Mischung war, was zu Oberflächenladungen führte, welche durch Abstoßungskräfte einen gleichmäßigen Partikelabstand hervorbrachten. Die besagte Präpolymerisation der Monomere vor deren Dispergierung erfolgte, weil nur auf diese Weise Partikel mit einheitlicher Größenverteilung entstanden sind und sichergestellt werden konnte, dass beide Monomere vollständig umgesetzt wurden, ohne dass die dispergierte Phase an einem der Ausgangsstoffe verarmt. Aufgrund der hohen strukturellen Ähnlichkeit der Monomere wurde erwartet, dass beide Monomere in gleichem Maße miteinander reagieren; die Copolymerisationsparameter also sehr nahe beieinander lagen.^[151]

Nachdem durch den zugegebenen Anteil an **MMA** sichergestellt wurde, dass die Kernpartikel löslich waren, folgte die Zugabe des entsprechenden Azids sowie von 10 mol-% CuBr, gelöst in 0,5 mg DMF, zur Primärdispersion. Im Falle von **K-S-22** und **K-S-23** handelte es sich bei dem Azid um das Oligoethylenglykol **Az-1** (siehe Abb. 5-22).

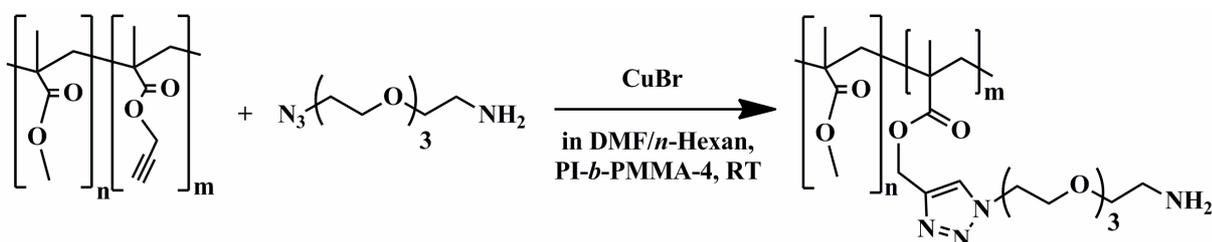


Abb. 5-22: Cu-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition von **Az-1** an Poly(**PgMA-co-MMA**)-Partikeln aus Exp. **K-S-22** und **K-S-23** in nicht-wässriger Emulsion.

Die Reaktionsmischung wurde für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in *n*-Hexan unter Zugabe von einigen Millilitern Ethanol zur Phasenvermittlung gefällt.

Während in der Dispersion noch separierte Partikel vorlagen, führten die Fällung und Trocknung jedoch dazu, dass diese in keinem deuterierten oder sonstigen Lösungsmittel mehr gelöst / redispergiert werden konnten. Somit konnte der Erfolg der *Huisgen*-Reaktion nicht mittels Lösungs-NMR-Spektroskopie überprüft werden. Der Grund für die Unlöslichkeit lag höchstwahrscheinlich darin, dass es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Oligoethylenglykoleinheiten und der Aminfunktion kam und somit zur Entstehung eines physikalischen Netzwerkes. Die Tatsache, dass die Partikel vor der Oberflächenfunktionalisierung löslich waren, danach jedoch nicht mehr, deutete allerdings indirekt auf eine erfolgreiche Reaktion hin. Die Wiederholung dieses Funktionalisierungsversuchs mit Partikeln, welche nur zu einem Fünftel aus **PgMA** bestanden (**K-S-23**), resultierte erneut in unlöslichen Produkten. Aus diesem Grund erfolgten mit den Produkten, die unter Verwendung von **Az-1** erzeugt wurden, lediglich IR-spektroskopische Untersuchungen. In Abb. 5-23 sind die Spektren der getrockneten Partikel aus **K-S-23** vergleichend aufgetragen, wobei die jeweiligen Banden der Carbonyl-Valenzschwingungen bei $\tilde{\nu} = 1727 \text{ nm}^{-1}$ auf eine Transmission von 0 normiert wurden.

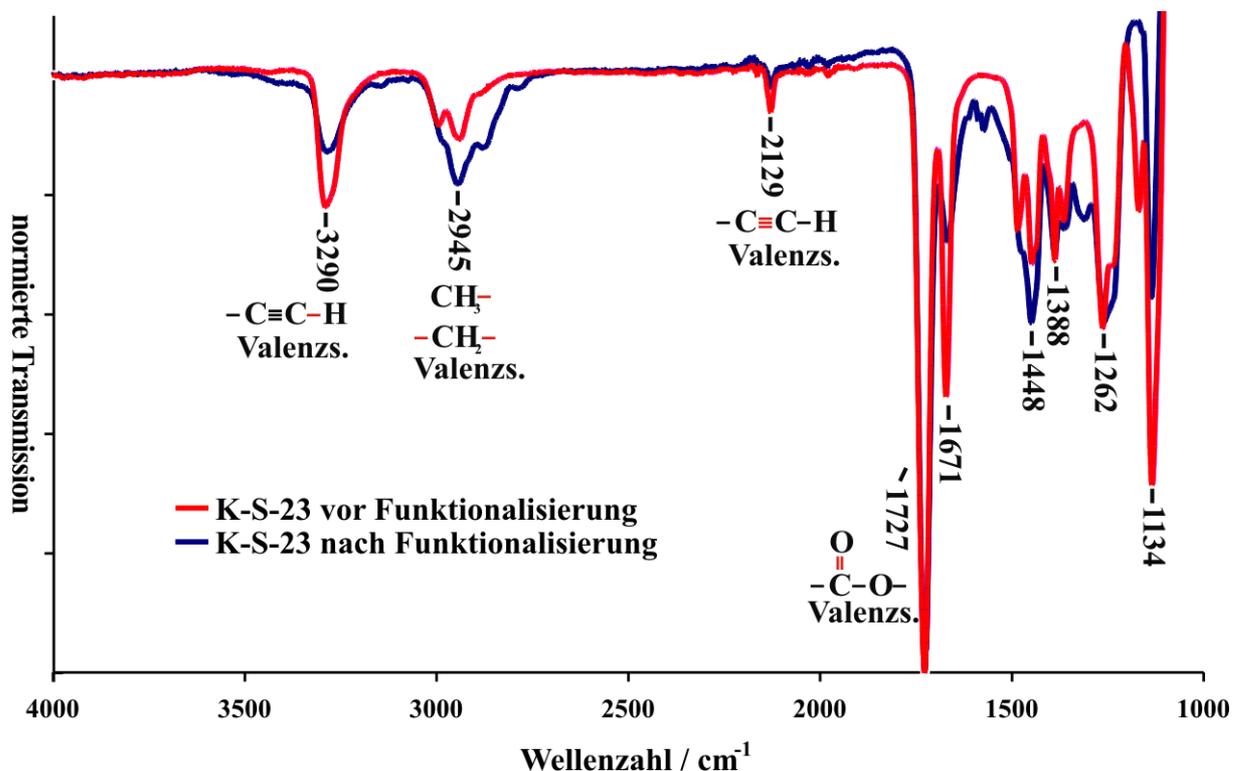


Abb. 5-23: IR-Spektren der Proben **K-S-23** vor und nach der Funktionalisierung.

Im IR-Spektrum ist erkennbar, dass (unter Normierung der Spektren auf die Banden der Carbonyl-Valenzschwingungen) die Intensität der Valenzschwingungen zwischen

Kohlenstoff und Wasserstoff ($\tilde{\nu} = 2129 \text{ nm}^{-1}$) sowie zwischen den beiden Kohlenstoffatomen ($\tilde{\nu} = 3290 \text{ nm}^{-1}$) der Acetylengruppe nach der Oberflächenfunktionalisierung geringer war. Dies deutete darauf hin, dass nach der *Huisgen*-Cycloaddition weniger Dreifachbindungen vorhanden waren, diese also abreagierten. Die Bande bei $\tilde{\nu} = 2945 \text{ nm}^{-1}$ wies hingegen eine höhere Intensität auf, welche möglicherweise durch das Vorhandensein zusätzlicher Methylengruppen aus dem Oligoethylenglycol verursacht wurde. Des Weiteren konnte nach der Funktionalisierung keinerlei Signal bzw. Signalvergrößerung bei $\tilde{\nu} = 2100 \text{ nm}^{-1}$ gefunden werden. Da in diesem Bereich die Bande der asymmetrischen Streckschwingung von Aziden auftritt, wurde geschlussfolgert, dass die geänderten Lösungseigenschaften nicht auf einer reinen physikalischen Oberflächenadsorption von freiem **Az-1** beruhen. Vielmehr mussten die Azidgruppen reagiert haben.

Da sich die IR-Spektroskopie allerdings ohne eine geeignete Kalibriergerade nur bedingt zur quantitativen Bestimmung von Molekülgruppen nutzen lässt, wurden im Folgenden Azide verwendet, die es auch nach der *Huisgen*-Cycloaddition erlauben sollten, das erzeugte Produkt in Lösung zu bringen und via NMR-Spektroskopie zu untersuchen. Hierzu wurde zunächst das Naphthalenderivat **Az-2** genutzt (siehe Abb. 5-24).

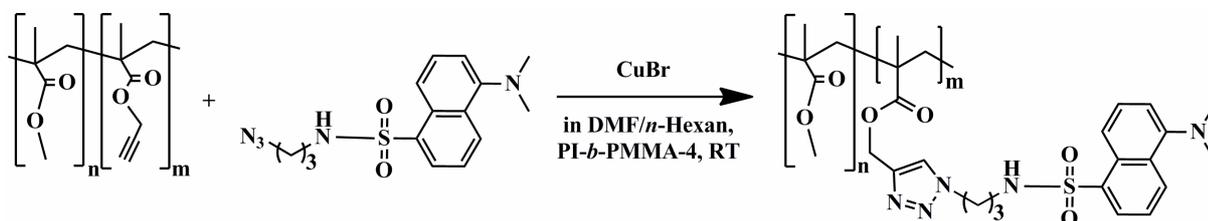


Abb. 5-24: *Cu*-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition von **Az-2** an Poly(**PgMA-co-MMA**)-Partikeln aus Exp. **K-S-24** bis **K-S-26** in nicht-wässriger Emulsion.

Nachdem auch bei diesem Versuch das Azid sowie 10 mol-% CuBr in 0,5 mg DMF gelöst und der Partikeldispersion zugegeben wurden, konnten die Partikel nach 48 h Rühren gefällt, gewaschen, getrocknet und anschließend gelöst werden. Nach dem Waschen der Partikel mit *n*-Hexan, was zur Entfernung von überschüssigem Emulgator und Farbstoff diente, konnte sowohl mit bloßem Auge als auch mittels UV/VIS-Spektroskopie erkannt werden, dass sich noch Naphthalenderivat in der Probe befand. Um zu verifizieren, ob dies lediglich aufgrund von starken Absorptionskräften oder durch kovalente Bindungen der Fall war, wurde die Probe in DMF-d_7 gelöst und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht (siehe Abb. 5-25).

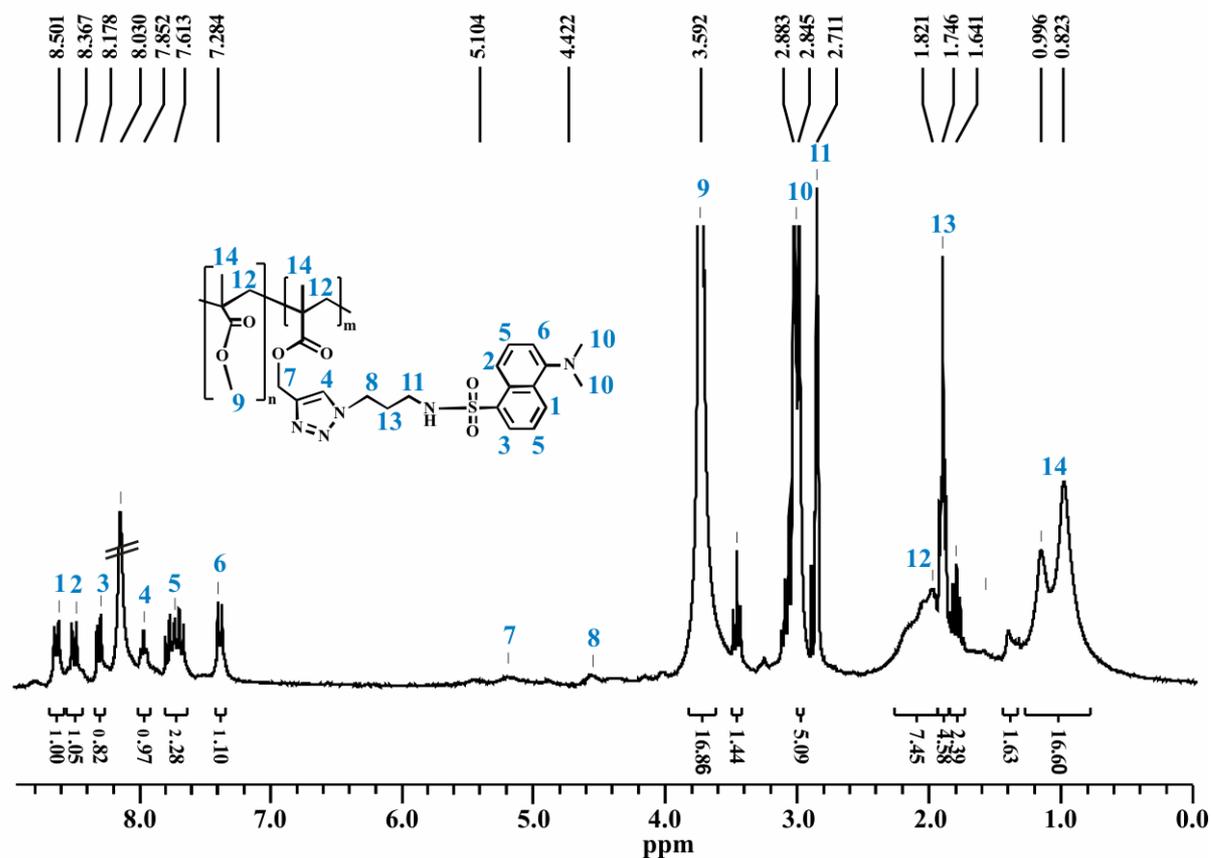


Abb. 5-25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der mit **Az-2** funktionalisierten Partikel aus Exp. **K-S-24**, gemessen in DMF-d_7 bei 250 MHz und 25 °C.

Anhand des oben dargestellten NMR-Spektrums konnte erkannt werden, dass im aromatischen Bereich neben den sechs Protonen des Naphthalenderivates auch das Signal eines Protons bei $\delta = 7,85$ ppm vorhanden war. Dieser Peak wurde auf das Proton des Triazolrings zurückgeführt, welcher durch die Azid-Alkin-Cycloaddition entstanden ist. Die Methylenprotonen, in α -Position zum Triazolring, konnten nur schwach bei $\delta = 5,1$ ppm und 4,4 ppm erkannt werden. Ein weiterer Hinweis auf die erfolgreiche Umsetzung der Alkin-Gruppen mit dem Azid **Az-2** wurde durch die Abwesenheit von Signalen im Bereich von $\delta = 2,5$ ppm gesehen. Hier konnte zuvor bei den Spektren der nicht funktionalisierten Polymere sowie des Monomers **PgMA** klar das Signal des Alkinprotons ausgemacht werden. Dies deutete darauf hin, dass es in diesem Fall zu einer vollständigen Umsetzung des Alkins mit dem Azid kam; bestätigt wurde diese Annahme durch die Übereinstimmung der Größe der Integrale des Naphthalenderivates mit denen des Triazolrings.

Die bildgebende Analyse der **Az-2**-funktionalisierten Partikel mit Hilfe von REM ergab, dass die Partikel nach wie vor sphärisch waren und eine glatte Oberfläche besaßen. Bei

Experiment **K-S-25** konnte eine leichte Verfilzung ausgemacht werden, welche auf überschüssiges Naphthalenderivat zurückgeführt wurde. Die Partikel von Exp. **K-S-26** wiesen eine leicht bimodale Verteilung auf, was möglicherweise am geringen Molekulargewicht des Polymers lag, welches im Laufe der Funktionalisierung eine Verschmelzung der Partikel begünstigte.

Das dritte Azid, welches im Rahmen dieses Projektes auf seine Eignung zur Oberflächenmodifizierung von Poly(**PgMA-co-MMA**)-Partikeln untersucht wurde, war 5-Azidopentansäure (**Az-3**). Auch in diesem Fall wurde wie bei den zuvor beschriebenen Versuchen vorgegangen (siehe Abb. 5-26).

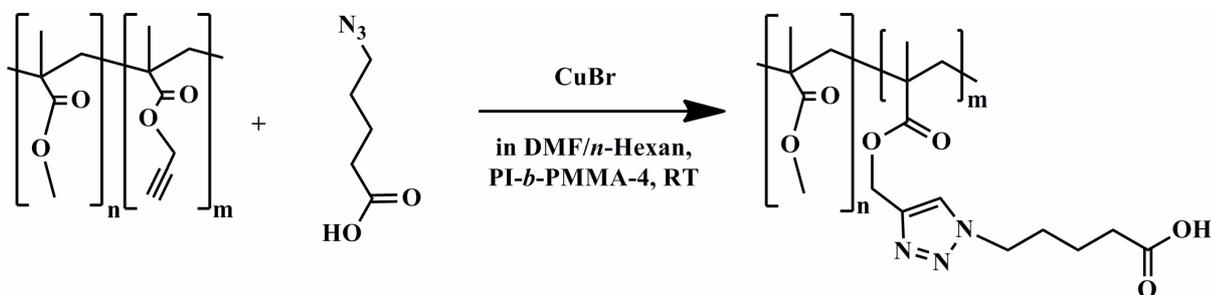


Abb. 5-26: *Cu-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition von Az-3 an Poly(**PgMA-co-MMA**)-Partikeln aus Exp. K-S-27 und K-S-28 in nicht-wässriger Emulsion.*

Nachdem die Partikel wiederum gefällt, gewaschen, getrocknet und gelöst wurden, konnte das funktionalisierte Polymer mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht werden (siehe Abb. 5-27).

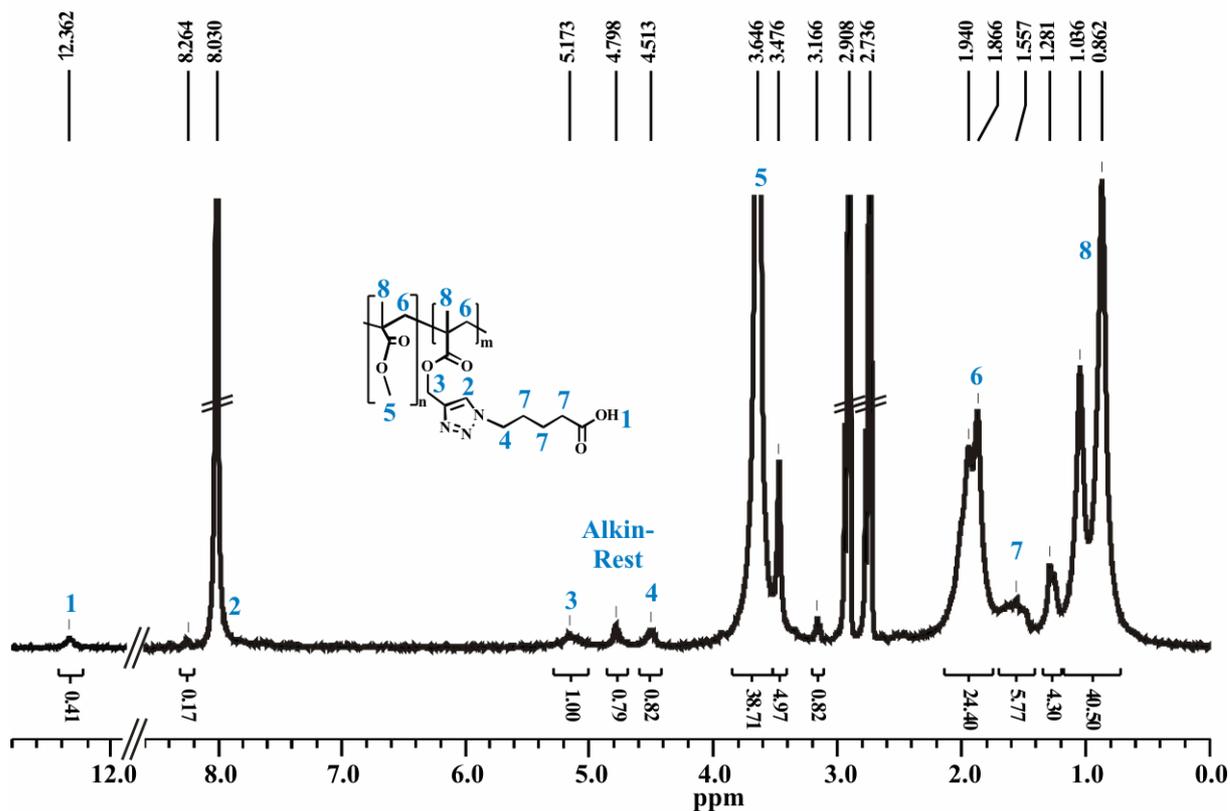


Abb. 5-27: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der mit **Az-3** funktionalisierten Partikel aus Exp. **K-S-28**, gemessen in DMF-d_7 bei 250 MHz und 25 °C.

Während das Signal des Triazolringprotons im obigen Spektrum wahrscheinlich durch den Lösungsmittelpeak überlagert wurde, konnten die zum Triazolring α -ständigen Protonen bei $\delta = 5,1$ ppm und 4,4 ppm klar identifiziert werden. Das Signal bei $\delta = 5,1$ ppm wurde mit hoher Wahrscheinlichkeit von den Protonen der Methylengruppe in α -Position zur Dreifachbindung des unfunktionierten **PgMA**s verursacht. Dies deutete darauf hin, dass nicht alle Alkingruppen eine *Huisgen*-Cycloaddition durchliefen, sondern einige für die Azidgruppen unzugänglich blieben, und führte zu der Schlussfolgerung, dass die Poly(**PgMA-co-MMA**)-Partikel nur partiell mit **Az-3** funktionalisiert wurden. Die Bestimmung des Verhältnisses zwischen den Signalintegralen von funktionalisierten Alkinen und nicht reaktierten Alkinen ergab, dass ca. 60 % der Dreifachbindungen funktionalisiert wurden.

Die Analyse dieser Carbonsäure-modifizierten Partikel mit Hilfe der REM führt zu dem Ergebnis, dass sich die Morphologie der Partikel kaum verändert hat, die Größenverteilung wurde hingegen deutlich breiter. Dies könnte an einer leichten Agglomeration der Partikel durch die Zugabe der Reagenzien für die *Huisgen*-Cycloaddition gelegen haben.

In einem abschließenden Experiment wurde die in diesem Kapitel erarbeitete Möglichkeit zur Modifizierung von Poly(**PgMA-co-MMA**)-Partikeln mit der aus dem vorherigen Kapitel stammenden Methode zur Herstellung von Kern-Schale-Partikeln aus **Norb-3** und **PgMA** kombiniert. Mit anderen Worten wurde zunächst ein Polymerkern via ROMP unter Verwendung des Monomers **Norb-3** hergestellt, dieser mit einer frei radikalisch polymerisierten Schale aus Poly(**PgMA**) versehen und jene Schale mit dem Naphthalenderivat **Az-2** durch Azid-Alkin-Cycloaddition funktionalisiert.

Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Polymere und Moleküle, welche für diese Reaktionskaskade nötig waren, kam es zu starken Überlagerungen der großen Anzahl an Signalen in aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, was dazu führte, dass diese nicht vollständig interpretiert werden konnten. Die bildgebende Analyse mit REM deutete jedoch auf eine erfolgreiche Durchführung der einzelnen Reaktionen hin. In Abb. 5-28 wurden REM-Aufnahmen der Kernpartikel (links, A), Kern-Schale-Partikel (Mitte, B) und funktionalisierten Kern-Schale-Partikel (rechts, C) abgebildet.

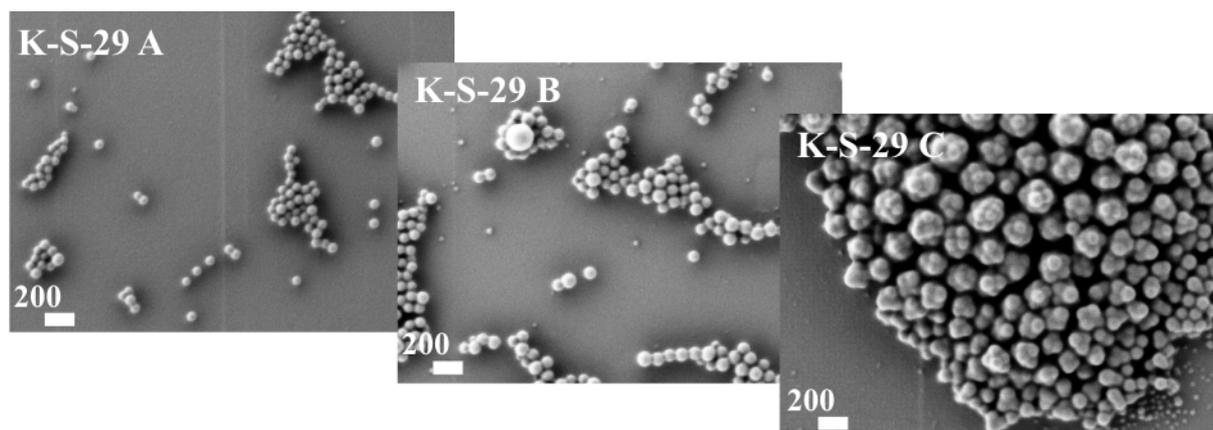


Abb. 5-28: REM-Aufnahmen der Kern-, Kern-Schale- und funkt. Partikel aus **K-S-29**
durch Auftropfen verdünnter Dispersion auf einen Si-Wafer, Messung bei 100 V.

Es konnte erkannt werden, dass die Partikel nach jedem Reaktionsschritt an Größe zunahmten. Dies wurde auch durch DLS-Messungen bestätigt. Die Proben **K-S-29 A** und **K-S-29 B** wiesen monomodale hydrodynamische Durchmesser von ca. 100 nm bzw. 120 nm auf. Bei der Probe **K-S-29 C** wuchs der hydrodynamische Durchmesser noch weiter auf etwa 270 nm an, allerdings wurde hierbei eine sehr breite Größenverteilung identifiziert, wie sie auch in der REM-Aufnahme erkannt werden konnte. Während die Partikel aus den Proben **K-S-29 A** und **K-S-29 B** noch homogen waren und nur trocknungsbedingte Agglomerationen zeigten, wiesen die Partikel aus Probe **K-S-29 C** teilweise „himbeerartige“ Strukturen auf. Dies wurde

auf ein „Zusammenkleben“ der Partikel durch die Reagenzien für die Azid-Alkin-Cycloaddition zurückgeführt.

5.4.3 Zusammenfassung und Bewertung

Zusammenfassend bleibt für dieses Kapitel festzuhalten, dass die Oberflächenfunktionalisierung von Partikeln, welche freie Dreifachbindungen enthalten, mittels Azid-Alkin-Cycloaddition erfolgreich in nicht-wässriger Emulsion durchgeführt werden konnte.

Es wurden Partikel aus reinem Propargylmethacrylat sowie aus Copolymeren von Propargylmethacrylat und Methylmethacrylat hergestellt und mit drei unterschiedlichen Aziden funktionalisiert. Nachdem zunächst Probleme hinsichtlich der Löslichkeit bei der Erzeugung des Homopolymers sowie der Verwendung eines Oligoethylenglycols zur Funktionalisierung überwunden werden mussten, konnte der Erfolg in Lösung untersucht werden. Es zeigte sich, dass die *Huisgen*-Cycloaddition mit Umsätzen über 50 % in polymeranaloger Weise auf der Oberfläche von Partikeln durchgeführt werden konnte. Dies wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen; die IR-Spektroskopie lieferte anhand eines reduzierten Anteils an Dreifachbindungen zusätzliche Hinweise darauf, dass die Reaktion erfolgreich war.

Die Partikel wiesen vor der Funktionalisierung monomodale Größenverteilungen von ca. 100 nm auf und waren sphärisch sowie von ebener Morphologie. Das Molekulargewicht betrug im Durchschnitt $10\,000\text{ g mol}^{-1}$. Nach der Funktionalisierung kam es je nach verwendetem Azid teilweise zu Agglomerationen.

Da es sich bei der Azid-Alkin-Cycloaddition um eine Reaktion handelt, welche auch sehr gut in wässrigem Medium durchgeführt werden kann, war der Einsatz eines wasserfreien Emulsionssystems zunächst nicht zwingend erforderlich.^[152] Jedoch stellte diese einfache und vielseitige Methode der Oberflächenfunktionalisierung eine wichtige Bereicherung für die entwickelten nicht-wässrigen Emulsionen dar. Wenn also Partikel mit einer wasserempfindlichen Reaktionen erzeugt wurden, und diese im Anschluss einer Oberflächenfunktionalisierung unterzogen werden sollen, kann die *Huisgen*-Cycloaddition im gleichen Reaktionsgefäß angeschlossen werden.

6 Molekular geprägte Partikel

6.1 Auswaschung und Wiederanbindung

6.1.1 Allgemeine Einführung

Nicht-wässrige Emulsionen wurden bisher vor allem dazu eingesetzt, Polymerisationsmethoden, welche empfindlich auf die Gegenwart von Wasser reagieren, zur Erzeugung von Polymerpartikeln zu nutzen. Allerdings gibt es auch Prozesse, bei denen die Synthese von Polymerpartikeln an sich nicht unter der Präsenz von Wasser leidet, dieses jedoch andere unerwünschte Effekte (wie die Störung der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Molekülen) zur Folge hat. Einer dieser Prozesse ist die Synthese von molekular geprägten Polymeren (MGP). Die molekulare Prägung ist eine Technik, die es erlaubt, künstliche Systeme zu erzeugen, welche bestimmte Moleküle selektiv erkennen und / oder katalysieren können.^[153-156] Sie basiert auf der Polymerisation von Mischungen aus einem Templat (Zielmolekül), einem interagierenden Monomer und einem Vernetzer.^[154, 155] Nach erfolgter Reaktion werden die Templatmoleküle aus der Polymermatrix herausgewaschen und hinterlassen komplementäre Kavitäten. Diese werden durch den hohen Vernetzungsgrad in ihrer Form stabil gehalten und sind, wie die Bindungsstellen in biologischen Rezeptoren, in der Lage das Zielmolekül selektiv wieder zu binden.^[153, 154] In Abb. 6-1 sind Synthese und Funktionsweise von MGPs schematisch dargestellt.

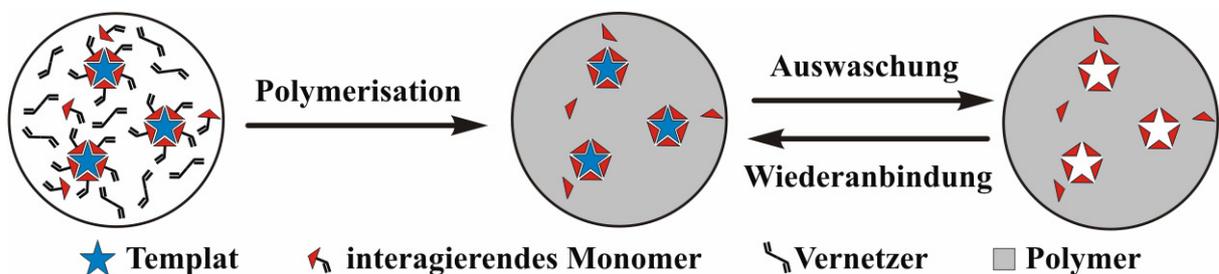


Abb. 6-1: Schematische Synthese und Funktion von MGPs.

Genutzt werden MGPs bspw. als Füllmaterial für Chromatographiesäulen, Kapillaren zur Elektrophorese, Kartuschen für die Festphasenextraktion oder andere Anwendungen bei denen eine selektive stationäre Phase benötigt wird.^[153, 157]

Ursprünglich wurden MGPs durch Massepolymerisation hergestellt, was zu einem Polymerblock führte, welcher im Anschluss mechanisch zerkleinert werden musste, um eine genügend große Oberfläche und somit Zugänglichkeit zu den Bindungsstellen zu erlangen.^[153-156] Allerdings ist diese Methode nicht für die Produktion von größeren Mengen MGPs geeignet, da sie zu zeitaufwändig und die Ausbeute an ausreichend kleinen Partikeln gering ist.^[158-160] Daher wurde die Verwendung von Heterophasenpolymerisationen in Betracht gezogen, um auf direktem Weg und ohne mechanische Zerkleinerung sehr kleine Partikel generieren zu können. Jedoch bringen herkömmliche wässrige Emulsionspolymerisationen einen entscheidenden Nachteil mit sich: sie beruhen auf einer wässrigen kontinuierlichen Phase. Dieses Wasser würde die Wechselwirkung zwischen dem Templat und dem interagierenden Monomer aufgrund seiner hohen Polarität und Fähigkeit zur Ausbildung einer Hydrathülle behindern. Daher war die Verwendung solcher wässrigen Emulsionen für die Erzeugung von MGPs bisher nicht sehr attraktiv.^[161-163]

Aus diesem Grund erfolgte, die im nächsten Teilkapitel präsentierte, Erzeugung von MGPs in nicht-wässriger Emulsion. Die Abwesenheit von Wasser sowie die Nutzung nicht-ionischer Blockcopolymer sollte die effektive Herstellung von sehr kleinen und monodispersen MGP-Partikeln begünstigen.^[164]

Abhängig von den erwünschten Wechselwirkungen zwischen Zielmolekül und interagierendem Monomer, kann eine Vielzahl unterschiedlicher Substanzen für die Prägung verwendet werden. Ein Standardtemplat für die Erprobung neuer synthetischer Routen zur Erzeugung von MGPs ist der pharmazeutische Wirkstoff *rac*-Propranolol (siehe Abb. 6-2).^[165]

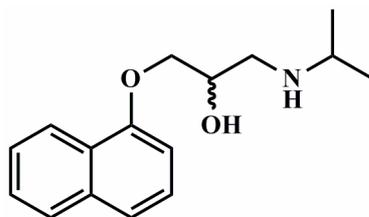


Abb. 6-2: *rac*-Propranolol.

Bei dieser Substanz handelt es sich um einen Antagonisten der β_1 - und β_2 -Rezeptoren, also einen Betablocker, welcher in den 1960er Jahren von *James W. Black* und Mitarbeitern entwickelt wurde.^[166] Dieses Arzneimittel verhindert die Wirkung der Hormone Adrenalin und Noradrenalin und wird daher unter anderem zur Behandlung von Bluthochdruck eingesetzt. Aufgrund seiner charakteristischen Absorption im UV/VIS-Bereich eignet sich dieses Molekül besonders gut zur Verfolgung von Pragungs- und Auswaschungsprozessen.

6.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Zur Synthese von molekular geprägten Polymerpartikeln kam ein Modellsystem zum Einsatz, welches in homogener Form in der Literatur bereits mehrfach Verwendung fand. Hierbei wurde das Zielmolekül *rac*-Propranolol in einer Mischung aus Methacrylsäure (**MAA**) und Ethylenglycoldimethacrylat (**EGDMA**) (1:5) einpolymerisiert.^[158-160, 165] Etabliert hat sich dieses System aufgrund der freien Carbonsäuregruppen und Carbonsäureestern in den Monomeren, welche starke Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen) mit den Alkohol-, Amin- und Ethergruppen des Templats eingehen können. In Kombination mit der Anlagerung des unpolaren Polymerrückgrates an die Naphthalengruppe des Wirkstoffes war somit die Möglichkeit zur Ausbildung sehr spezifischer Kavitten im Polymer gegeben.

Im Gegensatz zur Homopolymerisation ist die Heterophasenpolymerisation zur Generierung von Poly(**MAA**)-Partikeln oder Copolymerpartikeln der **MAA** jedoch nicht trivial und konnte bisher nur in einigen speziellen Systemen erfolgen, da die Verwendung normaler W/O-Emulsionen aufgrund des wasserlöslichen Monomers nicht zu Partikeln führen würde. Daher wurden bisher alternative Methoden wie die Saftpolymerisation,^[167] Emulsions-Copolymerisation^[168, 169] oder inverse Emulsionspolymerisation^[170] zur Partikelerzeugung auf Basis von **MMA** verwendet. Bei den erzeugten Teilchen handelte es sich allerdings teilweise um in Größe und Morphologie sehr ungleichmäßige Strukturen.

Aus diesem Grund erschien die Verwendung nicht-wässriger Emulsionen nicht nur aus Sicht der ungestorteten Prägung, sondern auch aufgrund der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des polaren Monomers in der dispergierten Phase äußerst geeignet zu sein, um besagte Partikel aus **MAA** und **EGDMA** zu erzeugen (siehe Abb. 6-3).

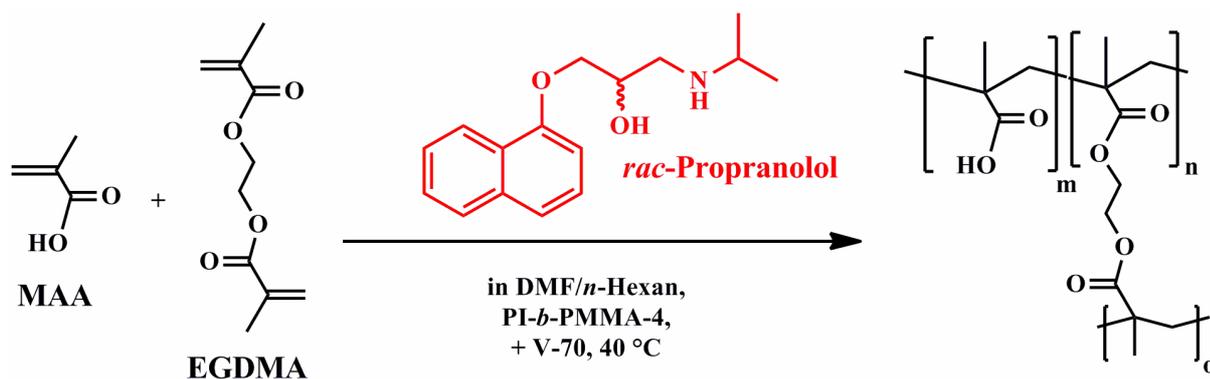


Abb. 6-3: Polymerisation von MAA und EGDMA unter Prägung von rac-Propranolol in DMF/*n*-Hexan.

Diese Kombination aus Templat, interagierendem Monomer und Vernetzer wurde in DMF gelöst und durch Ultraschalleinwirkung in einer *n*-Hexan-Emulgator-Mischung dispergiert. Nach der Zugabe des bewährten Radikalinitiators V-70, gelöst in DMF, sowie der Vereinigung der entsprechenden Tröpfchen wurde erwartet, dass das Reaktionsgemisch polymerisiert und eine Dispersion von molekular geprägten Polymerpartikeln ausbildet. Diese Synthese ist in Abb. 6-4 schematisch dargestellt.

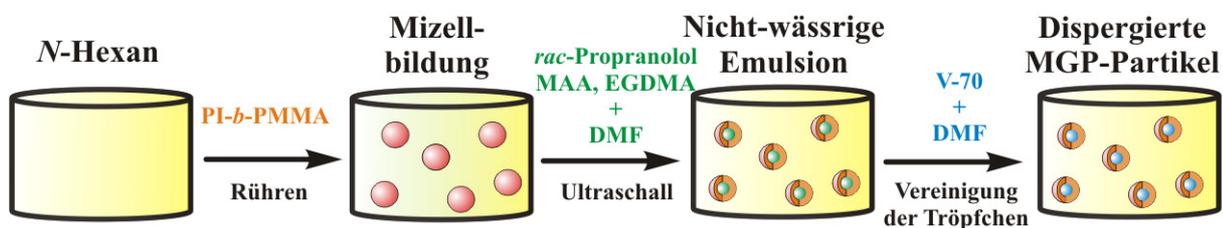


Abb. 6-4: Schematische Durchführung der Synthese von MGP-Partikeln.

Da in diesem Fall erneut alle für die Polymerisation notwendigen Komponenten zuvor im Lösungsmittel der dispergierten Phase (DMF) gelöst wurden und somit keine Diffusion des Initiators oder der Monomere nötig war, konnte auch dieser Prozess als Miniemulsion angesehen werden.

Die Synthese der Partikel erfolgte zunächst ohne das Zielmolekül, um den Einfluss des hohen Anteils an Vernetzer separat zu untersuchen. Es zeigte sich, dass die Mischung sehr gut in *n*-Hexan dispergiert werden konnte und die Stabilität der Emulsion nicht verringert wurde. Des Weiteren führten die Versuche ohne Prägung dazu, dass Referenzproben zur Verfügung standen. Im Folgenden wurden unterschiedliche Konzentrationen des Zielmoleküls (bezogen

auf das interagierende Monomer **MAA** zwischen 1 und 0,125 Äquivalente) zur Monomer-Vernetzer-Mischung gegeben und somit MGP-Partikel erzeugt. Die gewählten Verhältnisse sowie ermittelten analytischen Daten sind in Tabelle 6-1 zusammengefasst.

Tabelle 6-1: Versuche zur molekularen Prägung von *Poly(MAA-co-EGDMA)*-Partikeln mit *rac*-Propranolol (Templat) in nicht-wässriger Emulsion aus DMF und *n*-Hexan.

Exp.	$n_{Templ} : n_{MAA}$	$\frac{D_{Hydrod.}^a}{nm}$	Partikelmorphologie ^b	Auswaschung ^c mol - %
MGP-1	—	108	einheitlich, sphärisch, glatt	—
MGP-2	—	103	einheitlich, sphärisch, glatt	—
MGP-3	1 : 8	102	einheitlich, sphärisch, glatt	74
MGP-4	1 : 6,4	105	einheitlich, sphärisch, glatt	64
MGP-5	1 : 4	103	einheitlich, sphärisch, glatt	86
MGP-6	1 : 1	110	einheitlich, sphärisch, glatt	53

Emulsion: 1,5 g DMF dispergiert in 30 g *n*-Hexan mittels 500 mg PI-*b*-PMMA-4; Polymerisation: 100 mg **MAA** + 1150 mg **EGDMA** + 2,5 mol-% **V-70** bei 40 °C für 24 h; Prägung: Zugabe von 0 bis 100 mol-% *rac*-Propranolol zur Monomermischung; ^a Bestimmt mittels DLS in *n*-Hexan; ^b Untersucht via REM auf Si-Wafer bei 100 V; ^c UV/VIS-Spektroskopie: Vergleich der Waschlösungen ungepragter und geprägter Partikel, Angabe in Verhältnis zwischen ausgewaschenem und eingesetztem *rac*-Propranolol.

Nach der Synthese zeigte sich, dass es unabhängig von der Konzentration des Zielmoleküls zur Ausbildung von Partikeln mit hydrodynamischen Durchmessern von ca. 100 nm bis 110 nm gekommen ist. Sowohl Partikel, die ohne *rac*-Propranolol erzeugt wurden (Exp. **MGP-1**), als auch jene mit einem Anteil von 100 mol-% Zielmolekül (mit Bezug auf das Monomer **MAA**) (Exp. **MGP-6**) lagen im gleichen Größenbereich. Die via DLS ermittelten Durchmesser waren eng verteilt und monomodal. Zur Bestätigung wurden die Dispersionen ebenfalls mit Hilfe der REM in getrockneter Form visualisiert. In Abb. 6-5 sind die Partikel von vier verschiedenen Experimenten (mit vier verschiedenen Templatkonzentrationen) sowie die DLS-Groenverteilungskurven dargestellt.

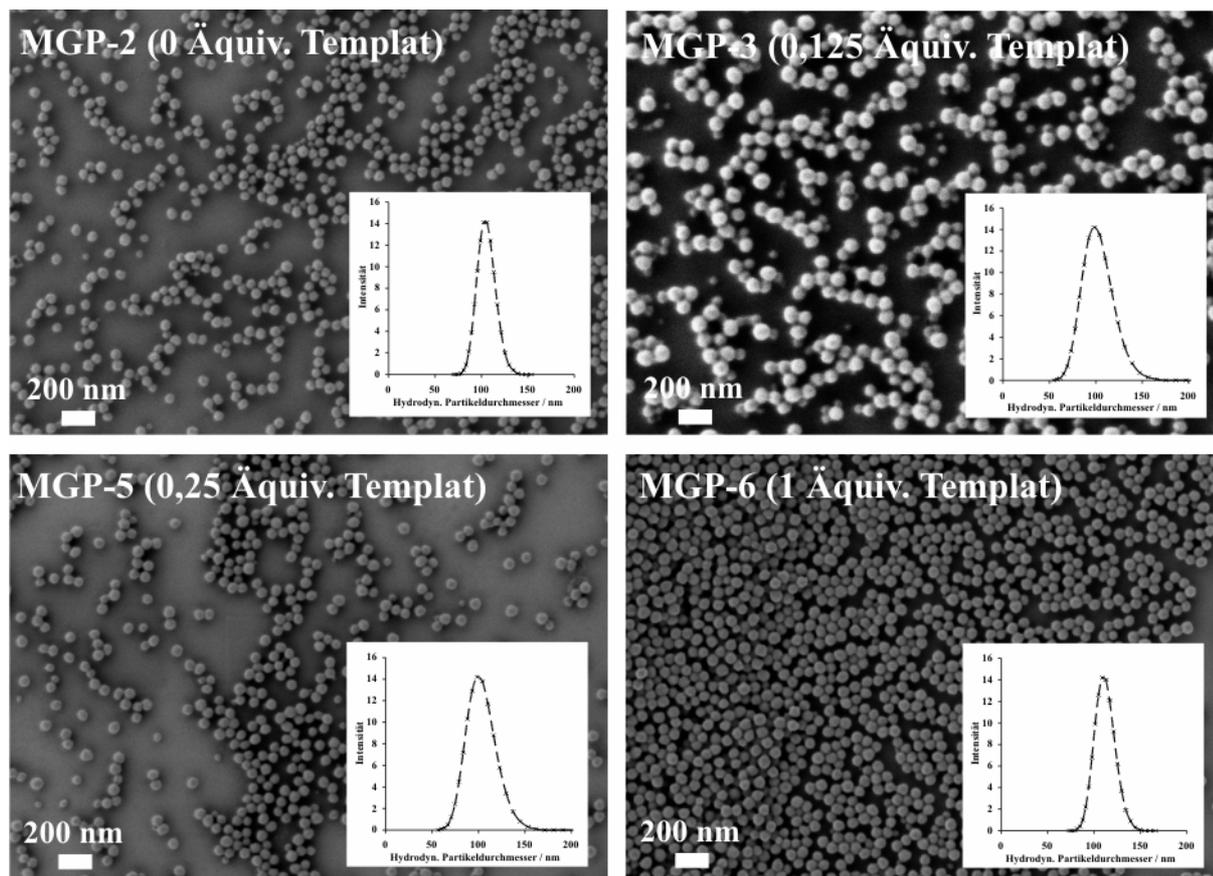


Abb. 6-5: REM-Aufnahmen und (DLS-)Größenverteilungen molekular geprägter Partikel.

REM: Auftropfen verdünnter Dispersion auf einen Si-Wafer, Messung bei 100 V.

DLS: Messung verdünnter Dispersion bei 90° Streuwinkel.

Auch anhand der REM-Aufnahmen konnte erkannt werden, dass die zugegebene Menge an *rac*-Propranolol keinen Einfluss auf die Partikelgrößen hatte. In allen Proben lagen sphärische Partikel mit einer glatten Oberfläche vor, deren Durchmesser in getrockneter Form zwischen 50 nm und 100 nm groß war.

Aufgrund des hohen Vernetzungsgrades konnten die Partikel nach der Synthese nicht mehr in Lösung gebracht und somit auch nicht via Lösungs-NMR-Spektroskopie oder GPC untersucht werden.

Nachdem den erzeugten Dispersionen eine geringe Menge zu Analysezwecken (REM und DLS) entnommen wurde, erfolgte die Isolation der Partikel durch Fällung in zehnfachem berschuss Ethanol. Der abzentrifugierte, jedoch nicht getrocknete Feststoff wurde anschließend zur Templatentfernung mehrfach in Methanol, welches bis zu 10 Vol.-% Essigsäure (zur stärkeren Verdrängung des Templats) enthielt, gewaschen, bis die Waschlösung laut UV/VIS-Spektroskopie kein Zielmolekül mehr aufwies. Die Fällung und die einzelnen Waschschritte wurden in analoger Weise mit Partikeln durchgeführt, welchen

kein Templat zugesetzt wurde. Somit standen die Waschlösungen der nicht-geprägten Partikel als Referenzlösungen zur Verfügung und ermöglichten den Ausschluss von störenden Einflüssen des Emulgators oder von Verunreinigungen. Durch den UV/VIS-spektroskopischen Vergleich dieser Referenzlösungen mit den Waschlösungen der molekular geprägten Partikel konnte die Menge an entferntem *rac*-Propranolol bestimmt werden. Die ermittelten Verhältnisse zwischen ausgewaschenem und eingesetztem Templat sind in Tabelle 6-1 unter der Spalte „Auswaschung“ zusammengefasst und lagen zwischen 53 % (Exp. **MGP-6**) und 86 % (Exp. **MGP-5**). Eine mögliche Erklärung für die teilweise geringen Werte (speziell im Fall von **MGP-6**) wurde in der unporösen Struktur der erzeugten Partikel sowie einer eventuellen Abschirmung durch den Emulgator gesehen.

Um die Güte der molekularen Prägung zu beurteilen, wurde die Wiederanbindung des Templats an die nunmehr freien Bindungsstellen untersucht. Dazu musste zwischen der spezifischen und der unspezifischen Bindung unterschieden werden. Diese Differenzierung erfolgte mittels zweier unterschiedlicher Verfahren: der Untersuchung von Templatlosungen nach Wiederanbindung mittels UV/VIS-Spektroskopie in Kooperation mit *Dr. Andrea Biffis* und *Gita Dvorakova*, Universität Padova, Italien, und der isothermen Titrationskalorimetrie (isothermal titration calorimetry, ITC) in Kooperation mit *Khalid Chiad*, MPI für Polymerforschung, Mainz.

Für die erstgenannte Methode wurden 50 mg der gewaschenen Polymerpartikel **MGP-3**, **MGP-5** und **MGP-6** in einer Lösung aus *rac*-Propranolol (100 mol-% bezogen auf die zuvor aus den Partikeln entfernten Mengen an Templat) in 3 mL Toluol + 0,5 Vol.-% Essigsäure dispergiert und für einen bzw. drei Tage gerührt. Zum Vergleich wurden Proben von nicht-geprägten Partikeln aus **MGP-2** verwendet und analog zu jedem Einzelexperiment (Templattmengen und Rührzeiten) der geprägten Partikeln behandelt (vgl. Tabelle 6-2, Spalte: unspezifische Anbindung). Sowohl für die geprägten als auch für die nicht-geprägten Partikel wurde die Menge an Propranolol, welches nach dem Anbindungsvorgang noch in der Lösung enthalten war, mit Hilfe von UV/VIS-Spektroskopie bestimmt. Die nach dem Anbindungsprozess in der Lösung „fehlende“ Menge an Zielmolekül wurde im Falle der nicht geprägten Partikel auf unspezifische Anbindung zurückgeführt, im Falle der geprägten Partikel auf eine Mischung aus unspezifischer und spezifischer Anbindung. Durch Subtraktion dieser beiden Werte voneinander konnten die Mengen an *rac*-Propranolol

bestimmt werden, welche spezifisch von den geprägten Partikeln gebunden wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind einander in Tabelle 6-2 gegenüber gestellt.

Tabelle 6-2: *Untersuchung der Anbindung von rac-Propranolol an molekular geprägte Partikel aus MGP-3, MGP-5 und MGP-6 im Vergleich zu nicht geprägten Partikeln aus MGP-2.*

Exp.	$n_{\text{Templ.}} : n_{\text{MAA}}$	Auswaschung mol - %	$t_{\text{Wiederanbindung}}$ h	n_{Templat} μmol	Unspez. ^a		Spez. Wieder ^b
					Anbindung mol - %	Anbindung ^a mol - %	anbindung mol - %
MGP-3	1 : 8	74	24	3,2	4	41	37
MGP-5	1 : 4	86	24	7,4	16	33	17
			72	7,4	20	43	23
MGP-6	1 : 1	53	24	16,5	7	24	17
			72	16,5	9	37	28

^a UV/VIS-Spektroskopie: Vergleich der *rac*-Propranolol-Lösung vor und nach Anbindung durch die Partikel, Angabe in Verhaltis zw. (wieder)aufgenommenem und zuvor ausgewaschenem *rac*-Propranolol; ^b Differenz aus Anbindung und unspezifischer Anbindung.

Die durchgeführten Untersuchungen ließen klar erkennen, dass die molekular geprägten Partikel nach dem Auswaschen des Templats eindeutig höhere Mengen an Zielmolekül wieder angebonden haben als jene Partikel, die in gleicher Weise gewaschen wurden, aber kein Propranolol enthielten. Beispielsweise wurden im Fall von **MGP-6** nach drei Tagen Rühren ca. 37 mol-% der 16,5 μmol Propranolol, welche sich in der Lösung befanden, gebunden. Analog hierzu führte das Rühren von Partikeln aus Exp. **MGP-2** in einer Lösung gleicher Konzentration für die gleiche Zeit jedoch nur zur Bindung von ca. 9 mol-%. Dieser unspezifisch gebundene Anteil musste somit von der Gesamtheit der gebundenen Moleküle abgezogen werden, um so einen spezifischen Wiederanbindungswert von 28 mol-% für **MGP-6** (3 Tagen Rühren in Gegenwart von 16,5 μmol Templat) zu ermitteln.

Generell konnte der Trend erkannt werden, dass bei längerer Verweilzeit der Partikel in der Templatlosung (bis zu drei Tagen) mehr Zielmolekül gebunden wurde. Dies ließ erneut vermuten, dass die Wiederanbindung, wie auch schon die Auswaschung, durch einen abschirmenden Effekt des Emulgators oder durch „fehlende“ Porosität relativ langsam erfolgte. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Verlängerung der Verweilzeit von 24 h auf 72 h vor allem bei den geprägten Partikeln zu einer Steigerung der Anbindung von 10 % bis

13 % führte (**MGP-5** (7,4 μmol): 24 h: 33 mol-% \rightarrow 72 h: 43 mol-% bzw. **MGP-6** (16,5 μmol): 24 h: 24 mol-% \rightarrow 72 h: 37 mol-%). Bei den ungepragten Partikeln war dies in einem deutlich geringeren Maße der Fall (**MGP-2** (7,4 μmol): 24 h: 16 mol-% \rightarrow 72 h: 20 mol-%; **MGP-2** (16,5 μmol): 24 h: 7 mol-% \rightarrow 72 h: 9 mol-%). Dieses Verhalten wurde bei den ungepragten Partikeln auf eine schnelle Sättigung der Partikel mit Templat zurückgeführt, da das Zielmolekül wohl nur auf der Oberfläche absorbiert werden konnte. Im Gegensatz dazu wurden bei den geprägten Partikeln mit der Zeit (eventuell durch leichte Quellung) noch Kavitäten zugänglich.

Die Werte der spezifischen Wiederanbindung (Differenz zwischen unspezifischer Anbindung der Partikel aus **MGP-2** und gesamter Anbindung) lagen zwischen 17 mol-% und 37 mol-%. Die gebundene Menge hing dabei von der Konzentration und der Zeit ab, mit der / in der das Templat einwirken konnte. Der höchste Wert wurde bei dem Experiment (**MGP-3**) erreicht, welches bei der Synthese die geringste Menge Propranolol enthielt und somit auch bei der Wiederanbindung die vergleichsweise geringste Menge aufnehmen „musste“. Daher wurde davon ausgegangen, dass bei höheren Templatbeladungen die Gefahr einer „Verstopfung“ der Kavitäten bestand und somit der Anteil an spezifischer Bindung sank. Die in der Literatur berichteten Werte für die spezifische Wiederanbindung von *rac*-Propranolol lagen zwischen 10 mol-% und 50 mol-%.^[165, 171] Dabei haben die meisten Systeme ca. 20 mol-% erreicht, nur bei einem Prozess, welcher auf Fällungspolymerisation beruhte, konnten Werte bis zu 50 mol-% erzielt werden. Ein zentraler Punkt dieses Prozesses war ebenfalls der Ausschluss von Wasser zur besseren Gewährleistung der Prägung. Dies bedeutete, dass die Verwendung von wasserfreien Emulsionen durchaus eine geeignete Wahl für die Erzeugung von MGPs darstellte. Anhand der bisher erreichten Werte wurde erkannt, dass das hier vorgestellte System in der Lage ist, mit anderen Herstellungsprozessen zu konkurrieren und bei weiterer Optimierung (bspw. in Bezug auf Entfernung von eventuell abschirmendem Emulgator) Werte erreicht werden könnten, die die Konkurrenzsysteme übertreffen.

Zum besseren Verständnis der molekularen Prägung wurde die isotherme Titrationskalorimetrie (isothermal titration calorimetry, ITC) angewandt. Dabei handelt es sich um eine hochsensitive und vielseitige Analysenmethode, welche unter anderem zur Bestimmung der thermodynamischen Parameter bei der Anbindung von Templaten an MGP-Partikel eingesetzt werden kann.^[172-174] Im speziellen Fall erfolgte die Messung der Wechselwirkung von *rac*-Propranolol mit gewaschenen, nicht-geprägten Partikeln (**MGP-2**) und mit gewaschenen, geprägten Partikeln (**MGP-6**). Dazu wurden nacheinander die Proben **MGP-2** und **MGP-6** in

Toluol + 0,5 Vol.-% Essigsäure dispergiert und in einer kalorimetrischen Messzelle gegen 100 mol-% *rac*-Propranolol (bezogen auf die zuvor aus den Partikeln entfernten Mengen an Templat) titriert. In einer zweiten Zelle, der Referenzzelle, wurde ebenfalls eine Mischung aus Toluol und 0,5 Vol.-% Essigsäure, jedoch ohne Partikel, als Vergleichssubstanz vorgelegt. Während der Titration wurde die Temperaturdifferenz zwischen Mess- und Referenzzelle detektiert. Diese unterschiedlichen Temperaturen wurden durch die Entwicklung von Wärme bei der Anbindung des Templats an die Partikel verursacht. Zur Vermeidung von Fehlinterpretationen durch den Einfluss der Mischungsenthalpie wurde diese in Vorversuchen bestimmt und von der gemessenen Wärmeentwicklung bei der Anbindung abgezogen. Nach Integration der jeweils ermittelten Temperaturunterschiede konnte rechnergestützt (mit dem Programm ORIGIN 7.0) auf Basis der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (genauer gesagt dem *Levenberg-Marquart-Algorithmus*) eine Ausgleichsfunktion erstellt werden.^[175-177] Diese ermöglichte dann die Bestimmung der Bindungskonstante K_B und der Enthalpieänderung ΔH (über Anstieg und Ordinatenabschnitt). Aus K_B konnte anschließend ΔG und somit auch ΔS berechnet werden (siehe Tabelle 6-3).

Tabelle 6-3: *Durch ITC bestimmte thermodynamische Parameter der Anbindung von rac-Propranolol an MGP-2 (nicht geprägt) und MGP-6 (molekular geprägt).*

Exp.	$\frac{\Delta H}{\text{kcal mol}^{-1}}$	$\frac{-T\Delta S}{\text{kcal mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G}{\text{kcal mol}^{-1}}$	$\frac{K_B}{\text{L mol}^{-1}}$
MGP-2	-1,28	-5,13	-6,41	$5,10 \cdot 10^4 \pm 3,16 \cdot 10^4$
MGP-6	-0,36	-8,14	-8,50	$1,68 \cdot 10^6 \pm 1,28 \cdot 10^6$

Es zeigte sich, dass der Bindungsprozess in beiden Fällen exotherm war, also freiwillig unter Freisetzung von Energie ablief. Der enthalpische Beitrag (ΔH) und der entropische Beitrag (ΔS) zur *Gibbsschen* freien Energie (ΔG) der Bindung des Zielmoleküls an die Partikel war bei den beiden untersuchten Proben unterschiedlich. Dies erlaubte den ersten Rückschluss, dass sich die geprägten Partikel von den nicht-geprägten in ihren Oberflächenstrukturen und / oder ihren Bindungsmechanismen unterschieden. In beiden Fällen wurde ein größerer Beitrag der Entropieänderung als jener der Enthalpieänderung ermittelt. Diese thermodynamische Signatur deutete darauf hin, dass die Bindung hauptsächlich durch Entropie getrieben wurde.^[178-180]

Die Entropieänderung wurde bei dem vorliegenden Bindungsprozess vor allem darauf zurückgeführt, dass bei der Anbindung des Templats an die Partikel Lösungsmittelmoleküle freigegeben wurden, welche zuvor orientiert waren und das Zielmolekül in Lösung hielten. Diese Freigabe führte zur Erhöhung der Gesamtentropie des Systems und somit zur Energiefreigabe.^[181] Da der Wert bei den geprägten Partikeln aus **MGP-6** ($-8,14 \text{ kcal mol}^{-1}$) größer war als bei den ungepragten aus **MGP-2** ($-5,13 \text{ kcal mol}^{-1}$), wurde angenommen, dass die Oberfläche bei **MGP-6** aufgrund von vorhandenen Kavitäten größer war (wie auch schon in der Literatur berichtet) und somit bei der Anbindung mehr Lösungsmittel freigesetzt werden konnte.^[182]

Die Enthalpieänderung gab Auskunft über die Stärke der nicht-kovalenten Wechselwirkungen zwischen dem *rac*-Propranolol und den Partikeln in Relation zu den Wechselwirkungen zwischen Templat und Lösungsmittel.^[183, 184] Unerwarteterweise wurde festgestellt, dass dieser Wert für die ungepragten Partikel aus **MGP-2** ($-1,28 \text{ kcal mol}^{-1}$) größer war als jener für die geprägten Partikel aus **MGP-6** ($-0,36 \text{ kcal mol}^{-1}$). Dieses Ergebnis konnte jedoch auf die langsame Anbindung der Zielmoleküle an die Kavitäten aus **MGP-6** zurückgeführt werden. Es wurde angenommen, dass deshalb weniger Energie frei wurde als bei **MGP-2**, weil die Zugänglichkeit des Templats zu den erzeugten Kavitäten zunächst behindert war, während das Templat bei **MGP-2** lediglich auf der Oberfläche gebunden hat. Bei einer deutlichen Erhöhung der Messzeiten (als die durchgeführten 2 Stunden) wäre wohl mit einer höheren Enthalpieänderung für **MGP-6** zu rechnen gewesen, während jene bei **MGP-2** annähernd konstant geblieben wäre.

Bei den besagten nicht-kovalenten Bindungen handelte es sich wahrscheinlich hauptsächlich um Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem sekundären Amin, dem primären Alkohol und der Etherfunktion des Propranolols mit der Säurefunktion und dem Ester der Poly(**MAA-co-EGDMA**)-Partikel.

Ungeachtet der zumindest anfänglich geringen Enthalpieänderung bei den geprägten Partikeln wurde aufgrund des hohen Beitrags der Entropieänderung eine deutlich höhere *Gibbs*sche freie Energie für **MGP-6** ($-8,50 \text{ kcal mol}^{-1}$) ermittelt als für **MGP-2** ($-6,14 \text{ kcal mol}^{-1}$). Dies führte zu der Schlussfolgerung, dass die Bindung bei **MGP-6** eindeutig stärker favorisiert wurde. Noch deutlicher wurde dies bei Betrachtung der Bindungskonstante K_B . Dieser Wert reflektiert die Affinität der Bindung zwischen Templat und Partikel und war bei den geprägten Partikeln aus **MGP-6** ($1,68 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1}$) ca. 30-mal größer als bei den Partikeln aus **MGP-2** ($5,10 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1}$).

Anhand der beschriebenen ITC-Untersuchungen sowie der UV/VIS-Spektroskopie an Templatlosungen nach Wiederanbindung konnte gezeigt werden, dass es möglich war, molekular geprägte Polymerpartikel mit einer Größe von ca. 100 nm in DMF/*n*-Hexan zu erzeugen. Die Werte für die spezifische Wiederanbindung (bis zu 37 mol-%) lagen, verglichen mit anderen literaturbekannten Systemen (zwischen 10 mol-% und 50 mol-%^[165, 171]), in einem achtenswerten sowie konkurrenzfähigen Bereich und sollten durch Verfeinerungen bspw. durch eine alternative Losungsmittelwahl weiter erhöhet werden können.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde angenommen, dass Acetonitril aufgrund seiner niedrigeren Polarität, verglichen mit DMF, in noch geringerer Weise die Prägung zwischen *rac*-Propranolol und den Monomeren MAA sowie EGDMA behindern würde. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden weitere MGP-Syntheseversuche, basierend auf dem System Acetonitril dispergiert in Cyclohexan, durchgeführt (siehe Abb. 6-6).

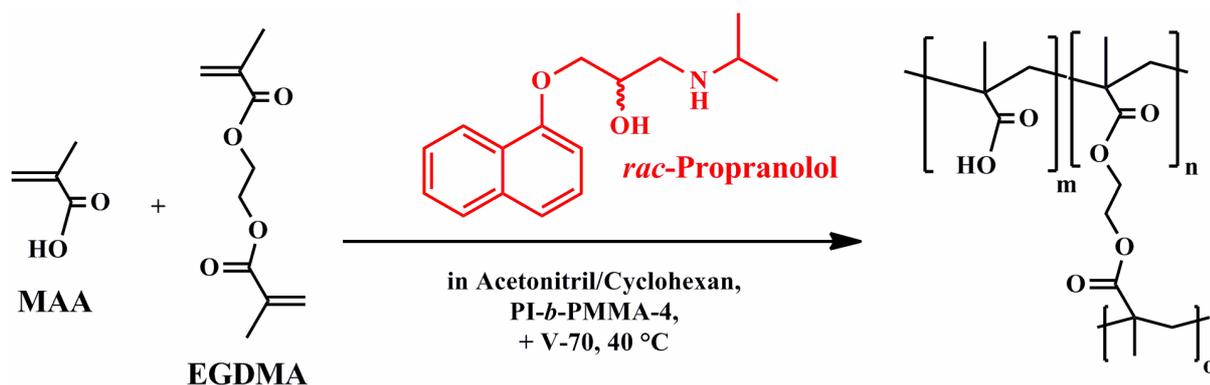


Abb. 6-6: Polymerisation von MAA und EGDMA unter Prägung von *rac*-Propranolol
in Acetonitril/Cyclohexan.

Für die Versuche zur Erzeugung molekular geprägter Polymerpartikel in Acetonitril/Cyclohexan wurden die Ansätze zunächst mit den gleichen Volumenverhältnissen an Lösungsmittel wie bei den Experimenten MGP-1 bis MGP-6 hergestellt. Die Menge an Emulgator betrug dabei jedoch nicht 200 mg, sondern 100 mg PI-*b*-PMMA-4. Die Versuchsbedingungen, Anteile der Reaktionsmischungen und analytischen Daten zu diesen Versuchen sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst.

Tabelle 6-4: Versuche zur molekularen Prägung von Poly(MAA-co-EGDMA)-Partikeln mit *rac*-Propranolol in nicht-wässriger Emulsion aus Acetonitril und Cyclohexan.

Exp.	$n_{Templ.} : n_{MAA}$	$\frac{D_{Hydrod.}^a}{nm}$	Partikelmorphologie ^b	$\frac{Auswaschung^c}{mol - \%}$
MGP-7 ^d	—	104	verfilmt	—
MGP-8	—	99	einheitlich, sphärisch, glatt	—
MGP-9 ^d	1 : 8	96	verfilmt	47
MGP-10	1 : 8	98	einheitlich, sphärisch, glatt	95
MGP-11	1 : 4	95	einheitlich, sphärisch, glatt	81
MGP-12	1 : 2	100	einheitlich, sphärisch, glatt	87

Emulsion: 0,4 g Acetonitril dispergiert in 14,3 g Cyclohexan mittels 100 mg PI-*b*-PMMA-4; Polymerisation.: 40 mg **MAA** + 460 mg **EGDMA** + 2,5 mol-% **V-70** bei 40 °C für 24 h; Prägung: Zugabe von 0 bis 50 mol-% *rac*-Propranolol zur Monomermischung; ^a Bestimmt mittels DLS in *n*-Hexan; ^b Untersucht via REM auf Si-Wafer bei 100 V; ^c UV/VIS-Spektroskopie: Vergleich der Waschlösungen ungepragter und geprägter Partikel, Angabe in Verhältnis zwischen ausgewaschenem und eingesetztem *rac*-Propranolol; ^d statt 100 mg 200 mg PI-*b*-PMMA verwendet.

Wie der Tabelle 6-4 entnommen werden kann, führte die Beibehaltung der Verhältnisse an Einsatzstoffen in den Experimenten **MGP-7** und **MGP-9** wahrscheinlich aufgrund von zu viel überschüssigem Emulgator zur Verfilmung der Partikel. Daher wurde die Tensidmenge in den folgenden Experimenten auf 100 mg abgesenkt, was die Ausbildung von einheitlich sphärischen Partikeln bewirkte. Auch bei der Verwendung eines Emulsionssystems basierend auf Acetonitril und Cyclohexan konnte erkannt werden, dass der hydrodynamische Durchmesser der Partikel unabhängig vom Templatanteil bei ca. 100 nm lag (bspw. bei **MGP-8** (ohne Templat) → 99 nm und bei **MGP-12** (50 mol-% Templat) → 100 nm). Das Zielmolekül wurde erneut in Bezug auf das Monomer **MAA** mit 12,5 mol-% bis 50 mol-% eingesetzt. Im Gegensatz zum zuvor betrachteten System (DMF/*n*-Hexan) war es in diesem Fall nicht möglich, 100 mol-% hinzu zu geben, da es dabei zu einer Phasenseparation der Emulsion kam. Dies wurde auf eine geringere Löslichkeit des *rac*-Propranolols in Acetonitril zurückgeführt. Die Morphologie der Partikel wurde wiederum mit Hilfe der REM untersucht (siehe Abb. 6-7).

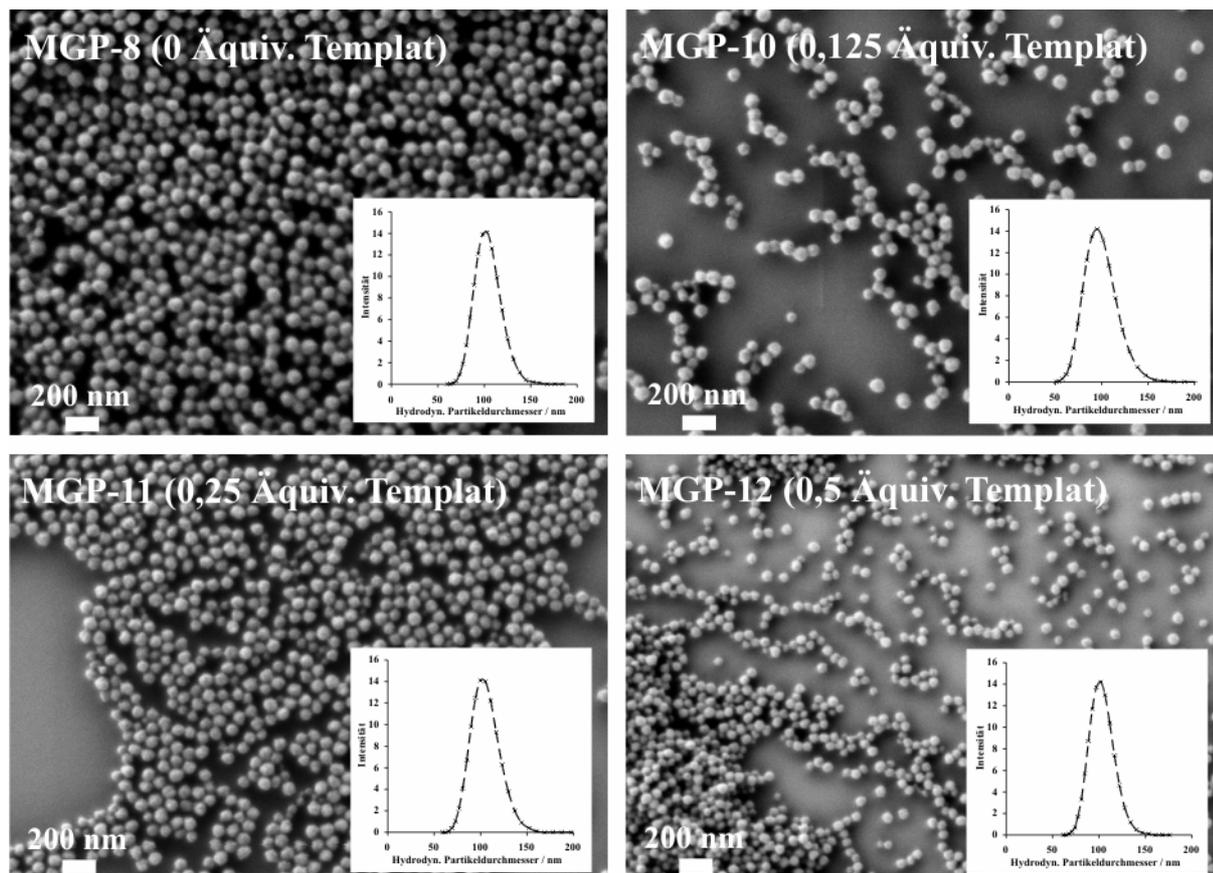


Abb. 6-7: REM-Aufnahmen und (DLS-)Größenverteilungen molekular geprägter Partikel.

REM: Auftropfen verdünnter Dispersion auf einen Si-Wafer, Messung bei 100 V.

DLS: Messung verdünnter Dispersion bei 90° Streuwinkel.

Auch in diesem Fall wurde erneut ersichtlich, dass die vorliegenden Partikel sphärischer Natur waren, eine glatte Oberfläche hatten und monomodal verteilt vorlagen. Der Durchmesser lag im getrockneten Zustand zwischen ca. 50 nm und 100 nm.

Da der Vernetzungsgrad wiederum sehr hoch war, konnten die Partikel nach der Synthese nicht mehr in Lösung gebracht werden, was die Analyse mittels Lösungs-NMR-Spektroskopie und GPC verhinderte.

Die Fällung und das anschließende Waschen der Partikel zur Entfernung des Templats erfolgte analog der zuvor beschriebenen Vorgehensweise bei MGP-Partikeln aus DMF/*n*-Hexan (Fällung in Ethanol, Waschen in Methanol + 10 Vol.-% Essigsäure), bis in der Waschlösung kein Propranolol mehr detektiert werden konnte. Der UV/VIS-spektroskopische Vergleich von Referenzlösungen (Waschen ungepragter Partikel) mit den Waschlösungen der molekular geprägten Partikeln ermöglichte die Bestimmung der Menge an entferntem *rac*-Propranolol. Es zeigte sich, dass deutlich größere Anteile an Zielmolekül aus den Partikeln entfernt werden konnten als bei dem vorherig presentierten System. Bis zu

95 mol-% (**MGP-10**) des ursprünglich zugegebenen Templats konnten ausgewaschen werden. Dies wurde vor allem darauf zurückgeführt, dass bei den späteren Versuchen nur 100 mg statt 200 mg Emulgator verwendet wurde und somit der bereits vermutete Abschirmungseffekt reduziert wurde. Konsistent zu dieser geschilderten Annahme, konnten bei dem Experiment **MGP-9**, welches bereits auf Acetonitril/Cyclohexan beruhte, jedoch noch mit 200 mg Emulgator erfolgte, nur 47 mol-% entfernt werden.

Im Anschluss an die Auswaschung erfolgte wiederum die Prüfung der Wiederanbindung. 50 mg der Partikelproben wurden in 3 mL Toluol + 0,5 Vol.-% Essigsäure und 100 mol-% der zuvor ausgewaschenen Templatmenge für 24 h gerührt. Durch UV/VIS-spektroskopischen Vergleich dieser Lösungen vor und nach dem Waschen konnten die „fehlenden“ (also die angebotenen) Mengen an Zielmolekül bestimmt werden. Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 6-5 zu finden.

Tabelle 6-5: Untersuchung der Anbindung von *rac*-Propranolol an molekular geprägte Partikel aus **MGP-9** bis **MGP-12** im Vergleich zu nicht-geprägten Partikeln aus **MGP-8**.

Exp.	$n_{\text{Templ.}} : n_{\text{MAA}}$	Auswaschung mol - %	$t_{\text{Wiederanbindung}}$ h	n_{Templat} µmol	Unspez. ^a		Spez. Wieder ^b
					Anbindung mol - %	Anbindung ^a mol - %	anbindung mol - %
MGP-9	1 : 8	47	24	2,0	9	30	21
MGP-10	1 : 8	95	24	4,8	4	26	22
MGP-11	1 : 4	81	24	8,1	12	33	21
MGP-12	1 : 2	87	24	16,7	8	24	16

^a UV/VIS-S.: Vergleich der *rac*-Propranolol-Lösung vor und nach Anbindung durch die Partikel, Angabe in Verhältnis zw. (wieder)aufgenommenem und zuvor ausgewaschenem Propranolol; ^b Differenz aus Anbindung und unspezifischer Anbindung.

Es zeigte sich, dass die wiederangebundene Menge an Templat (trotz der großen Menge an zuvor entferntem bzw. ausgewaschenem Templat) relativ klein war. Die allgemeine Anbindung lag bei 24 mol-% (**MGP-12**) bis 33 mol-% (**MGP-11**), was abzüglich der Werte für die unspezifische Anbindung in einer spezifischen Wiederanbindung von 16 mol-% (**MGP-12**) bis 22 mol-% (**MGP-10**) resultierte. Angesichts der großen Mengen an ausgewaschenem Templat wurden jedoch deutlich höhere Werte für diese Experimente

erwartet. Ein allgemeiner Grund für die kleinen Prozentsätze wurde in der kurzen Wiederanbindungszeit von 24 h gesehen.

Des Weiteren offenbarte die Gegenüberstellung zweier Wiederanbindungsexperimente, welche (bis auf die Lösungsmittel) bei gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, dass das Lösungsmittelsystem Acetonitril/Cyclohexan im Vergleich zu DMF/*n*-Hexan weniger gut geeignet war. Die Experimente **MGP-3** und **MGP-10** erfolgten beide mit einem Templatanteil von $n_{\text{Templat}} : n_{\text{MAA}} = 1 : 8$ und Anbindungszeitraum von 24 h. Es zeigte sich, dass mit dem DMF-System 37 % spezifische Wiederanbindung erreicht werden konnte, mit dem Acetonitril-System jedoch nur 21 %. Aus diesem Grund wurde die ursprüngliche Vermutung, dass Acetonitril im Vergleich zu DMF aufgrund seiner geringeren Polarität besser zur molekularen Prägung geeignet ist, als widerlegt betrachtet. DMF, dispergiert in *n*-Hexan schien sich besser für die Erzeugung von MGP-Partikeln zu eignen und sollte daher für weitere Untersuchungen als Losungsmittelkombination der Wahl genutzt werden.

6.1.3 Zusammenfassung und Bewertung

Zusammenfassend konnte festgehalten werden, dass es mit dem in diesem Kapitel präsentierten Vorgehen möglich war, molekular geprägte Polymerpartikel zu erzeugen. Dazu wurden zwei unterschiedliche Lösungsmittelkombinationen (DMF/*n*-Hexan und Acetonitril/Cyclohexan) genutzt, um hochvernetzte Copolymere (bestehend aus Methacrylsäure und Ethylenglycoldimethacrylat) zu erzeugen, welche einen medizinischen Wirkstoff (den Betablocker *rac*-Propranolol) in unterschiedlichen Konzentrationen enthielten. Die Partikel waren mit einem hydrodynamischen Durchmesser von ca. 100 nm bzw. einem Trockendurchmesser von unter 100 nm sehr klein und wiesen eine sphärische Struktur mit glatter Oberfläche auf. Experimente zur Templatentfernung resultierten je nach Emulgatorkonzentration in einer bis zu 95 mol-%igen Auswaschung des Zielmoleküls. Dabei zeigte sich, dass eine geringere Menge des Emulgators scheinbar zu einer geringeren Abschirmung der Partikel führte und somit bessere Auswaschergebnisse erzielt werden konnten. UV/VIS-Spektroskopie sowie isothermische Titrationskalorimetrie dienten der Untersuchung der Wiederanbindung und offenbarten, dass Partikel, welche in geprägter Form vorlagen, deutlich mehr Zielmolekül gebunden haben, als ungepragte Partikel. Die Größe der

Werte schwankte in Abhängigkeit von Versuchsparametern wie Wiederanbindungszeit, Templatkonzentration oder verwendetem Lösungsmittel zwischen 16 mol-% und 37 mol-%.

Im Vergleich mit der Literatur lagen die erzielten Werte von bis zu 37 mol-% spezifischer Wiederanbindung für das Lösungsmittelsystem DMF/*n*-Hexan in einem konkurrenzfähigen Bereich.^[165, 171] Durch weitere Optimierung (bspw. Herabsetzung des Emulgatoranteils bei DMF/*n*-Hexan-basierenden Partikeln) könnten diese Werte wahrscheinlich noch erhöhet werden.

Die Erzeugung von Poly(MAA)-Partikeln bzw. deren Copolymeren wurde bisher durch Methoden wie die Saftpolymerisation,^[167] Emulsions-Copolymerisation^[168, 169] oder inverse, wässrige Emulsionspolymerisation^[170] erreicht. In diesen Fällen wurden jedoch meist Partikel mit uneinheitlichen Strukturen (Größe und Morphologie) generiert. Die nicht-wässrige Emulsionspolymerisation stellte hingegen eine sehr gute Methode zur Erzeugung von einheitlichen Partikeln dar, da der Aufenthalt des polaren Monomers in der polaren dispergierten Phase besonders gut gewährleistet werden konnte. Aufgrund eines sehr geringen Durchmessers der Teilchen wurde die Oberfläche dieser maximiert und somit die Zugänglichkeit des Templats erhöhet. Des Weiteren ermöglichte die Abwesenheit von Wasser die Minimierung von störenden Einflüssen des Lösungsmittels auf die Wechselwirkung zwischen Zielmolekül und Monomer. Diese Beiden Faktoren stellen die wesentlichen Vorteile der nicht-wässrigen Emulsion gegenüber herkömmlichen Systemen dar.

6.2 Zellaufnahme von molekular geprägten Partikeln

6.2.1 Allgemeine Einführung

Die im letzten Kapitel prasentierete Verwendung von hochvernetzten Materialien, bestehend aus Poly(MAA-*co*-EGDMA) zur Erzeugung von *rac*-Propranolol-geprägten Polymerpartikeln, führte zu der Motivation, weitere Zielmoleküle in solche Partikel einzubringen. Beispielsweise erschien die Beladung der Partikel mit Farbstoffen eine interessante Methode zur Markierung von Zellen zu sein. Des Weiteren würde der Transport von medizinischen Wirkstoffen durch die Partikel ein potenzielles Anwendungsgebiet für die Zukunft darstellen.^[185]

Generell verläuft die Aufnahme von Ionen, Molekülen oder Makromolekülen in das Innere einer Säugetierzelle auf unterschiedlichen Wegen. Bei der einfachen Diffusion überwinden unpolare kleine Moleküle wie CO₂ oder N₂, dem Konzentrationsgefälle folgend, die Zellmembran, welche aus einer Doppellipidschicht besteht. Auch Einfachzucker, Aminosäuren oder Ionen können passiv (also ohne Energieaufwendung) mit Hilfe von Membranproteinen wie Porinen, Ionenkanälen oder Carriern in die Zelle gelangen.^[186] Soll der Stoffaustausch entgegen dem Konzentrationsgefälle stattfinden, muss ein aktiver Transport unter Energieverbrauch oder Cotransport bspw. in Ionenpumpen oder Carriern erfolgen.^[186] Diese Vorgänge finden jedoch nur bis zu einer gewissen Größe (von wenigen g mol⁻¹) der zu transportierenden Substanzen statt.^[186]

Zur Aufnahme von größeren Molekülen, wie Cholesterin, diversen Peptiden oder auch Nanopartikeln findet im Wesentlichen nur ein Mechanismus statt, die Endozytose.^[187] Hier kommt es zu einem Einstulpungsvorgang der Zellmembran, bei dem ein Vesikel gebildet wird und nach Abschnürung im Zellinneren vorliegt. Dieser Prozess wird in zwei Kategorien eingeteilt, die Phagozytose, bei der feste Bestandteile aufgenommen werden, und die Pinozytose, welche zur Aufnahme von Flüssigkeiten oder gelösten Substanzen führt. Während die Phagozytose im Allgemeinen bei Objekten, welche größer als ca. 300 nm sind, erfolgt,^[188] müssen bei der Pinozytose verschiedene Unterkategorien berücksichtigt werden. Die Makropinozytose erfolgt nach einem ähnlichen (unspezifischen) Mechanismus wie die Phagozytose und dient der Aufnahme von großen Flüssigkeitsmengen mit Vesikeldurchmessern von bis zu 250 nm. Die Clathrin-vermittelte (Rezeptor-vermittelte) und

Caveolae-vermittelte (basiert auf sackförmigen Einbuchtungen der Zellmembran sowie ebenfalls Rezeptoren) Pinozytose findet bei Teilchen mit Durchmessern unter 100 nm und einem entsprechenden Stimulus statt.^[189, 190] Das Auftreten dieser endozytotischen Mechanismen hängt von vielen unterschiedlichen Faktoren wie Partikelgröße, Oberflächenladung oder Partikelkonzentration ab.^[191-193]

Unabhängig davon, auf welchem Weg versucht wird, Partikel in das Innere einer Zelle zu transportieren (unspezifische Phagozytose, Rezeptor-vermittelte Pinozytose oder durch andere Mechanismen), besteht die Möglichkeit, solche Partikel zum Erzielen bestimmter Funktionen zu nutzen. Neben der Einbringung von Farbstoffen zur Markierung gewisser Zellen bzw. Zellorganellen ist der Transport von Wirkstoffen ein besonders interessantes Anwendungsgebiet von polymeren Nanopartikeln. So ist es möglich, medizinische Wirkstoffe in Polymerpartikel einzubringen, in der Absicht, diese nach der Durchdringung der Zellmembran wieder frei zu geben. Die Freigabe kann durch *passive Diffusion* aus den Partikeln heraus oder aber durch einen bestimmte Stimulus, beispielsweise durch *chemische Reaktionen*, *temperaturabhängige Polymerquellung* oder *pH-Änderung* erfolgen.^[194]

Die Wirkstoffabgabe durch *chemische Reaktionen* kann zum Beispiel durch die Verwendung hydrolytisch und / oder enzymatisch bioabbaubarer Polymere, in welchen ein Wirkstoff physikalisch eingebracht oder chemisch gebunden wurde, erzielt werden. Dabei kommt es zu einer automatischen *in vivo*-Entfernung der Partikel, nachdem diese ihren Zweck erfüllt haben, jedoch auch zu der Gefahr, dass Abbauprodukte karzinogene oder toxische Wirkung aufweisen können. Die physikalische Prägung von Wirkstoffen in Polymerpartikel wurde bspw. unter Verwendung von Acrylamid, Bis-Acrylamid, Acrylsäure, Stärke – Poly(ethylen-co-vinylalkohol) Blends, Poly(ethylenglycol) (PEG) oder Poly(L-milchsäure) (PLLA) realisiert.^[195-197] Ein Beispiel für die chemische Anbindung des Wirkstoffmolekuls an das Polymerrückgrat wurde von *Shah et al.* unter Verwendung von Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM) und *N*-Acryloxysuccinimid berichtet.^[198]

Um *temperaturabhängige Polymerquellung* als Stimulus zur Wirkstofffreigabe zu nutzen, müssen bereits fertig synthetisierte Polymerpartikel über ihre obere kritische Lösungstemperatur (UCST) erwärmt werden. Dabei quellen diese auf und können einen zugegebenen Wirkstoff einlagern, welcher durch Wiederabkühlung in den Partikeln fixiert wird. Nach Applikation der Partikel ist im Körper dann eine erneute Erwärmung nötig, um den Wirkstoff wieder frei zu setzen. Unter anderem haben *Zhu et al.* diese Methode mittels

kommerziell erhältlicher PMMA-Partikel und Rhodaminperchlorat als „Wirkstoff Dummy“ angewendet.^[185] Weiterhin wurde Poly(2-hydroxyethylmethacrylat-*co*-methylmethacrylat) (Poly(HEMA-*co*-MMA) oder Poly(vinylalkohol) (PVA) verwendet.^[199]

Die *pH-sensitiven* Freisetzungsmechanismen sind ähnlich aufgebaut wie die temperatur-sensitiven und beruhen meist auf der Verwendung von Polyelektrolyten. Diese können durch pH-Änderung in einem geeigneten Lösungsmittel ionische Polymere bilden, welche dann durch abstoßende Kräfte aufquellen und wiederum Wirkstoffeinlagerung bzw. -freigabe erlauben. Polyanionische Systeme, welche getestet wurden, waren bspw. Poly(methacryl-säure-*co*-ethylenglycol) zur Insulinabgabe.^[200, 201] Bei verwendeten Polykationen handelte es sich großteils um PNIPAM oder Poly(4-vinylpyrrolidon) (PVP).^[202]

Die *passive Freisetzung* durch Diffusion kann einerseits durch die Erzeugung von hohlen Partikeln bzw. Kapseln, bspw. aus PVA, welche eine hochkonzentrierte Wirkstofflösung enthalten, realisiert werden.^[203, 204] Andererseits können jedoch auch „Vollkugeln“ aus Polymer genutzt werden, in denen der Wirkstoff verteilt ist. Die Freisetzung des Wirkstoffs bei solchen monolithischen Systemen erfolgt kinetisch nach erster Ordnung, sinkt also mit der Zeit durch die Vergrößerung der Diffusionswege. Daher ist es von Vorteil, wenn die Partikel sehr klein sind (unter 100 nm), um die Diffusionswege kurz zu halten.^[185, 205-207] In der Literatur wurde ein solches Verfahren bspw. von *Khan* und Mitarbeitern unter Verwendung von Carbopol®-Harz beschrieben, welches zum Transport von Ibuprofen und anderen Wirkstoffen diente.^[208]

6.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Der beschriebene Mechanismus, welcher auf der passiven Freisetzung von Wirkstoffen durch Diffusion beruht, könnte prinzipiell auch mit dem erarbeiteten System der molekular geprägten Partikel realisiert werden. Im vorangegangenen Teilkapitel wurde bereits gezeigt, dass es mit MGP-Partikeln möglich war, bis zu 95 mol-% eines geprägten Wirkstoffs über einen relativ langen Zeitraum (bis zu drei Tagen) wieder freizugeben.

Neben der Freisetzung von Wirkstoffen wurde der Einbau von Farbstoffen in die Partikel als Möglichkeit erachtet, bestimmte Bereiche einer Zelle, in Abhängigkeit vom Ort der Anreicherung, zu visualisieren. Daher wurde zunächst versucht, analog zur Herstellung

Propranolol-geprägten MGPs, Partikel unter Einbringung des Farbstoffs Rhodamin B zu erzeugen (siehe Abb. 6-8).

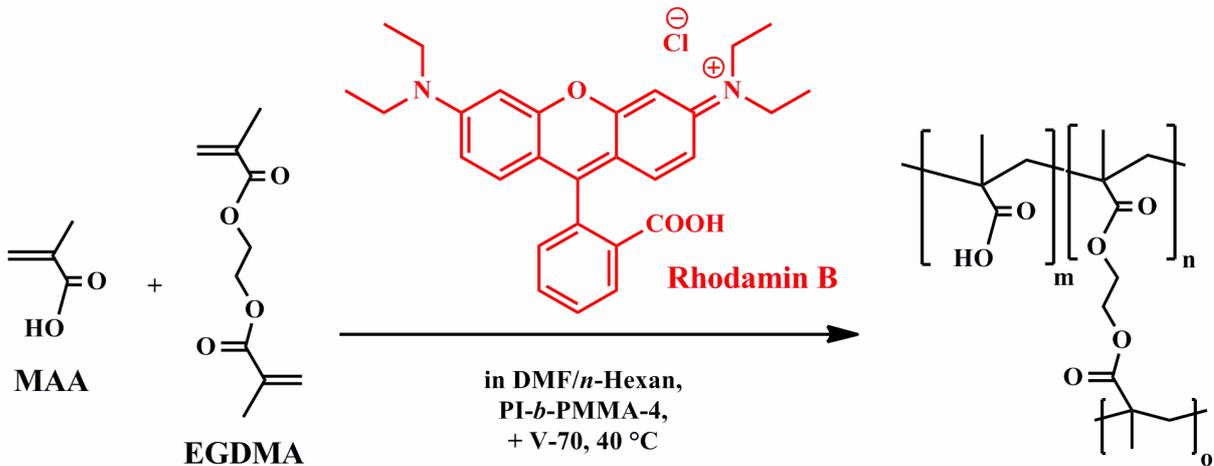


Abb. 6-8: Polymerisation von MAA und EGDMA unter Prägung von Rhodamin B.

Die Versuchsbedingungen, Anteile der Reaktionsmischung und analytischen Daten zu diesen Versuchen sind in Tabelle 6-6 zusammengefasst.

Tabelle 6-6: Versuche zur Erzeugung von Poly(MAA-co-EGDMA)-Partikeln mit Rhodamin B- und Doxorubicin-Prägung in nicht-wässriger Emulsion.

Exp.	geprägt	$D_{Hydrod.}^a$ nm	Partikel- ^b Morphologie	Gewaschen ^c in THF	Dispergier- ^d versuche in:
MGP-13	—	104	sphärisch, glatt	2 mal	Puffer: - Nahrsg.: -
MGP-14	Rhodamin B	95	sphärisch, glatt	4 mal	THF: + Nahrsg.: +/-
MGP-15^e	Rhodamin B	110	sphärisch, glatt	2 mal	H ₂ O: +/-
MGP-16^e	Rhodamin B	93	sphärisch, glatt	3 mal	H ₂ O: +
MGP-17^e	Rhodamin B	100	sphärisch, glatt	4 mal	H ₂ O: +
MGP-18	Doxorubicin	107	sphärisch, glatt	nein	keine

Emulsion: 0,5 g DMF dispergiert in 12 g *n*-Hexan mittels 200 mg PI-*b*-PMMA-4; Polymerisation: 50 mg MAA + 450 mg EGDMA + 2,5 mol-% V-70 bei 40 °C für 24 h; Prägung: Zugabe von 15 mg Rhodamin B bzw. Doxorubicin zur Monomermischung; ^a Bestimmt mittels DLS in *n*-Hexan; ^b Untersucht via REM auf Si-Wafer bei 100 V; ^c nach Fällung in EtOH wiederholte Redispergierung und Zentrifugation in THF; ^d geringe Menge des feuchten Zentrifugats (Feststoffs) in entsprechender Lsg. redispergiert; ^e Redispergierung unter Zugabe einer geringen Menge Lutensol AP20®.

Wie in der obigen Tabelle aufgeführt ist, konnten sphärische und glatte Polymerpartikel mit einem hydrodynamischen Durchmesser von ca. 90 nm bis 110 nm auch unter Prägung anderer Moleküle wie Rhodamin B hergestellt werden. REM-Aufnahmen und DLS-basierende Groenverteilungskurven sind exemplarisch für die Proben **MGP-13** (ohne Rohdamin B) und **MGP-14** (mit Rohdamin B) in Abb. 6-9 dargestellt.

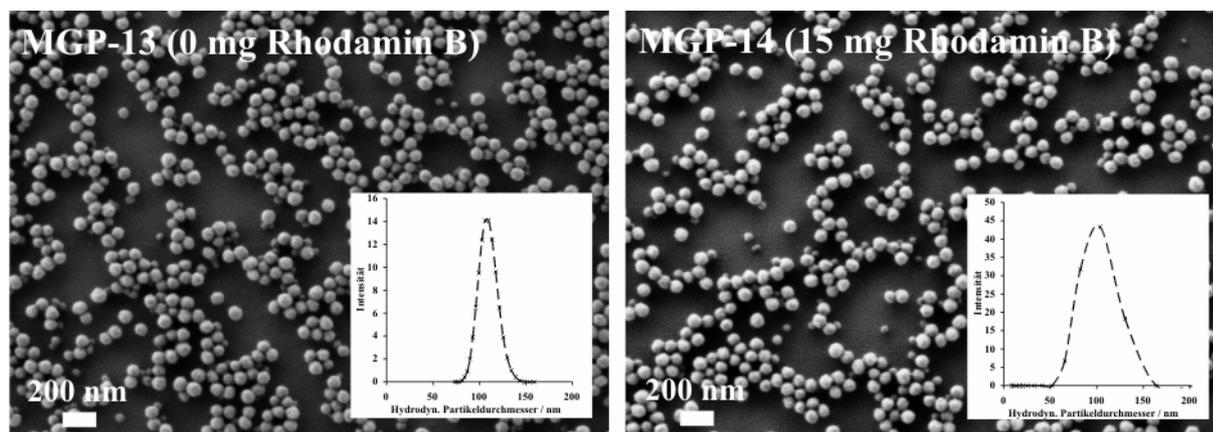


Abb. 6-9: REM-Aufnahmen und (DLS-)Größenverteilungen molekular geprägter Partikel.

REM: Auftropfen verdünnter Dispersion auf einen Si-Wafer, Messung bei 100 V.

DLS: Messung verdünnter Dispersion bei 90° Streuwinkel.

Anhand der REM-Aufnahmen in der obigen Abbildung konnte erkannt werden, dass die Partikel in beiden Fällen eine sphärische und glatte Morphologie aufwiesen. Durch die DLS-Messungen stellte sich jedoch heraus, dass die Größenverteilung der geprägten Partikel (bspw. aus Experiment **MGP-14**, rechte Abbildung) leicht breiter war als jene von ungepragten Partikeln (**MGP-13**, linke Abbildung). In beiden Fällen blieben die Teilchen über mehrere Tage stabil in *n*-Hexan dispergiert.

Die Untersuchung der Fähigkeit von Zellen die hergestellten Partikel aufzunehmen konnte nicht mit den erzeugten Dispersionen, auf Basis unpolarer organischer Lösungsmittel, durchgeführt werden, da diese für die meisten Zellkulturen (so auch die in dieser Arbeit verwendeten Zelllinie) letal sind. Deshalb wurde versucht, zum wässrigen Medium überzugehen, indem die Partikel zunächst nach der Synthese zusammen mit dem Emulgator in Ethanol gefällt und der Niederschlag anschließend mehrfach in THF gewaschen sowie zentrifugiert wurde. So sollte ein Großteil des nach außen unpolaren Emulgators PI-*b*-PMMA entfernt werden. Im Anschluss wurde das feuchte Zentrifugat in unterschiedlichen Lösungsmitteln redispergiert. Während es in entionisiertem Wasser und in

phosphatgepufferter Salzlösung (PBS) zur sofortigen Agglomeration der Partikel kam, erschien die Verwendung einer speziellen Nährlösung (Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM) der Firma Invitrogen) zunächst relativ gut zur Dispergierung geeignet zu sein. Zwar wurde auch hier eine langsame Agglomeration bemerkt, doch wahrscheinlich hielten die, in der Nährlösung vorliegenden, Salze, Aminosäuren und Vitamine die Partikel zunächst stabilisiert. Folglich wurden Zellversuche mit einer solchen Partikel-Nährlösung-Dispersion aus Exp. **MGP-14** in Kooperation mit *Dr. Kalina Peneva* und *Marco Lelle* durchgeführt. Es zeigte sich jedoch in diesen ersten Versuchen, dass wahrscheinlich aufgrund der notwendigen Sterilisation der Nährlösung und / oder der Nutzung von Spritzenfiltern keine Partikel in die Zellen gelangten, sondern diese zuvor höchstwahrscheinlich vollständig aggregierten.

Daher wurde anschließend versucht, die Partikel wiederum in entionisiertes Wasser zu überführen. Wie oben bereits erwähnt konnte dies nicht durch einfache Zugabe der gewaschenen Partikel realisiert werden. Aus diesem Grund sollten zusätzliche, für Wasser geeignete Detergenzien verwendet werden, welche die Stabilisierung hierin erlauben. Getestet wurden vor allem Poly(ethylenglycol)(PEG)-basierende Tenside wie Lutensol AT50, Lutensol AT80, Lutensol FA06, Lutensol AP06, Lutensol AP20 sowie PE-*b*-PEG Copolymere bezogen von der Firma Sigma-Aldrich. Es zeigte sich, dass das Tensid Lutensol AP20 (basierend auf Alkylphenol und PEG₂₀) gut für die Dispergierung in Wasser geeignet war. In Abb. 6-10 sind REM-Aufnahmen und Groenverteilungskurven der synthetisierten Partikel aus Experiment **MGP-16** in *n*-Hexan und in H₂O einander gegenüber gestellt.

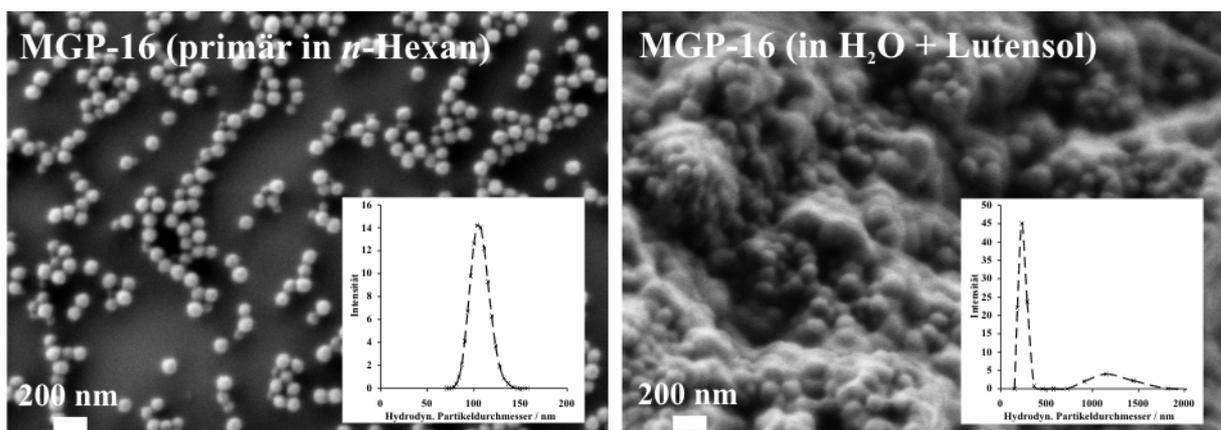


Abb. 6-10: REM-Aufnahmen und (DLS-)Größenverteilungen molekular geprägter Partikel.
 REM: Auftropfen verdünnter Dispersion auf einen Si-Wafer, Messung bei 100 V.
 DLS: Messung verdünnter Dispersion bei 90 Streuwinkel.

Anhand der obigen Abbildung wurde ersichtlich, dass die Partikel aus **MGP-16** in *n*-Hexan laut DLS erwartungsgemäß ca. 100 nm groß und monomodal verteilt waren (siehe auch Tabelle 6-6). Die uberfuhung von ca. 10 mg dieser gewaschenen, jedoch noch feuchten Partikel in 10 mL einer 0,2 Gew.-%igen, wässrigen Lutensol AP20-Lösung führte anfänglich zu einer partiellen Agglomeration der Teilchen. Anhand der Lichtstreuung konnte jedoch auch erkannt werden, dass ein Großteil der Partikel einzeln dispergiert vorlag. Die zahlenmittleren Werte der Lichtstreuung betrugen ca. 230 nm und ca. 1200 nm. Die in den REM-Aufnahmen teilweise erkennbaren größeren Agglomerate (siehe Abb. 6-10, rechts) wurden auf den Trocknungsprozess für die REM zurückgeführt. Speziell unter Berücksichtigung dessen, dass Wasser im Gegensatz zu *n*-Hexan viel langsamer verdampft, konnte es zu einer stärkeren Aggregatbildung bei der Probenpreparation kommen.

Die DLS sowie die rein optische Begutachtung der Dispersion legte nahe, dass die Partikel zumindest teilweise separiert vorlagen und nur ein kleiner Teil agglomerierte sowie ausfiel. Daher wurde die überstehende Phase dazu genutzt, weitere Experimente bzgl. des Einflusses auf lebende Zellen durchzuführen.

Für die Versuche zur Aufnahme der erzeugten Partikel wurden Lungenkrebszellen der Linie A549, welche aus den Alveolarepithelzellen (Lungenbläschen) Typ II hervorgingen, verwendet. Diese Zellen wurden gewählt, da sie relativ unempfindlich sind, in einer Monoschicht wachsen und sich alle 40 Stunden teilen.

Die Zellen wurden in einer Nährlösung inkubiert, welche zum größten Teil aus Dulbecco's Modified Eagle's Medium (DMEM) bestand (welches auch für die Dispergierexperimente verwendet wurde). Zusätzlich wurden fetales Kälberserum (FCS), Antibiotika und nicht-essentielle Aminosäuren (MEM) beigemischt. Das Wachstum erfolgte bei 37 °C in einem Inkubator unter mit 5 Vol.-% CO₂ angereicherter Atmosphäre. Kurz vor der vollständigen Bedeckung des Bodens durch die confluent wachsenden Zellen wurde die überstehende Lösung entfernt und die Zellen durch Zugabe der Peptidase Trypsin (Zerstörung der Zelladhasionsproteine) vom Boden getrennt. Die nun frei schwimmenden Zellen wurden in Phosphatpuffer zu einer Konzentration von 200 000 Zellen mL⁻¹ angesetzt und auf deren Anteil an lebenden Zellen untersucht. Dazu wurde eine geringe Menge des Diazofarbstoffs Trypanblau zugegeben, welcher bei intakten Zellen nicht durch die Zellmembran gelangt, jedoch bei toten Zellen in die Zellen eindringt kann und diese somit anfärbt.^[209] Durch lichtmikroskopische Auszählung der gefärbten (also toten) Zellen in einer *Neubauer*-Zählkammer konnte der Anteil an farblosen (intakten) Zellen bestimmt werden. Im Anschluss

wurde jeweils 100 μL der Zelllösung (also 20 000 Zellen) in 96 Kammern einer Mikrotiterplatte gegeben und zunächst für 24 h inkubiert. In je 8 Kammern erfolgte dann die Zugabe von 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 70 und 100 μL einer wässrigen Dispersion der Partikel aus **MGP-16** mit einer Massenkonzentration von 1 mg mL^{-1} . Nach weiteren 24 h Inkubation mit der Partikeldispersion wurde die überstehende Lösung wieder entfernt, dreimal mit phosphatgepufferter Salzlösung gewaschen (um absorbierte Partikel zu entfernen) und in dieser aufgenommen. Da der Farbstoff Rhodamin B in den Partikeln enthalten war, musste eine größere aufgenommene Partikelmenge zu einer stärkeren Fluoreszenzintensität in den Zellen führen. Deshalb wurde die Fluoreszenz von je drei Kammern, angesetzt mit gleicher Partikelkonzentration, sowie neun Messungen je Kammer, bestimmt und gemittelt, um Rückschlüsse auf die Menge an aufgenommenen Partikeln zu ziehen. Das hierzu verwendete Mikrotiter-Fluoreszenzspektroskop arbeitete bei einer Anregungswellenlänge von 542 nm und detektierte die Emission des Rhodamins bei 580 nm. Die ermittelten Fluoreszenzintensitäten sind in Abb. 6-11 graphisch aufgeführt.

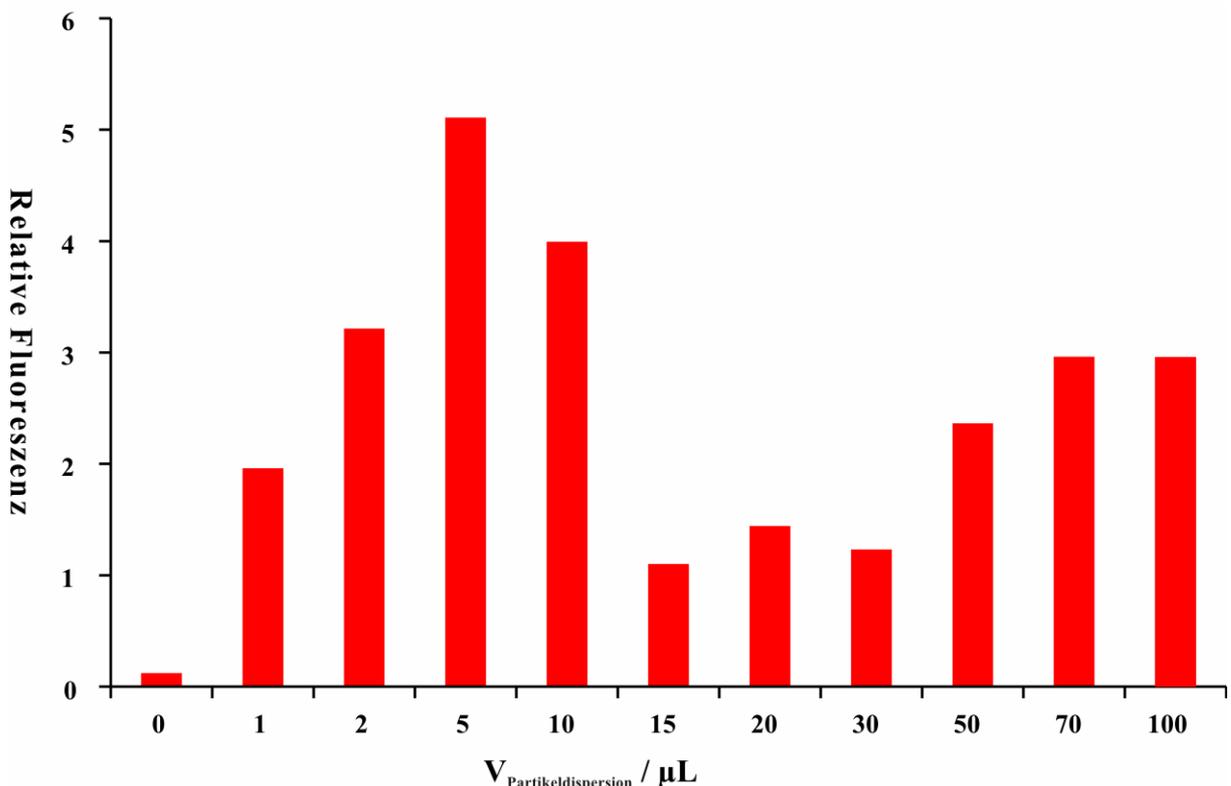


Abb. 6-11: Relative Fluoreszenz der Zellen unter Zugabe unterschiedlicher Volumina einer wässrigen Dispersion von **MGP-16** mit 1 mg mL^{-1} .

Es wurde erkannt, dass die Fluoreszenzintensität der Zellen zunächst mit steigendem Volumen an zugegebener Partikeldispersion anstieg. Dies deutete darauf hin, dass anfänglich eine höhere Partikelkonzentration außerhalb der Zellen dazu führte, dass mehr Partikel in den Zellen aufgenommen wurden. Jedoch führte eine weitere Erhöhung des Zugabevolumens ab ca. 5 μL bis 10 μL plötzlich zu einer sinkenden Partikelaufnahme und somit geringerer Fluoreszenz. Ab 50 μL kam es wiederum zu einer leichten Steigerung der Aufnahme, diese fiel jedoch geringer aus, als es nach den ersten drei Messungspunkten zu erwarten gewesen wäre bzw. stagnierte am Ende der Messreihe vollständig. Der Grund für dieses Verhalten wurde darin gesehen, dass die Partikel zu Beginn noch einzeln vorlagen und von den Zellen aufgenommen werden konnten. Bei erhöhter Konzentration kam es allerdings zur Agglomeration der Teilchen, sodass eine Aufnahme nicht mehr erfolgen konnte. Die Verringerung der Aufnahme von Polymerpartikeln in Zellen bei Vergrößerung der Partikeldurchmesser wurde auch in der Literatur anhand des Beispiels von Hautkrebszellen der Linie B16-F10 von Mäusen berichtet.^[210] Eine weitere Erklärungsmöglichkeit bestand in einer erhöhten Toxizität der Partikel bei großen Konzentrationen. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde auch ein Toxizitätstest mit den Partikeln durchgeführt.

Die Zytotoxizität wurde überprüft, indem zunächst, wie in der obigen Beschreibung, Zellen in einer Mikrotiterplatte inkubiert und mit Partikeln versehen wurden. In diesem Fall wurden die Zellen jedoch nach der Inkubation nicht mehr gewaschen, sondern direkt mit 50 μL des von der Firma Promega bezogenen Zytotoxizitätstest CellTiterGlo behandelt. Diese Testlösung enthielt sowohl einen Naturfarbstoff (Luciferin) als auch die entsprechende Oxigenase (Luciferase), welche den Farbstoff zu oxidieren vermag und somit von diesem ausgehende Biolumineszenz in der oxidierten Form verursacht. Die Funktion dieser Oxigenase ist proportional abhängig von der Adenosintriphosphat-(ATP)-Konzentration, welche im Medium vorliegt.^[211] Da tote Zellen natürlich kein ATP mehr nachproduzieren, kommt es somit nur in Gegenwart lebendiger Zellen zur Lumineszenz.^[211] Nach der Zugabe der Testlösung wurde die Mikrotiterplatte für 10 min bei Raumtemperatur geschüttelt und die Lumineszenz von 3 Kammern pro Konzentration vermessen sowie gemittelt. Die Ergebnisse dieses Tests sind in Abb. 6-12 aufgeführt.

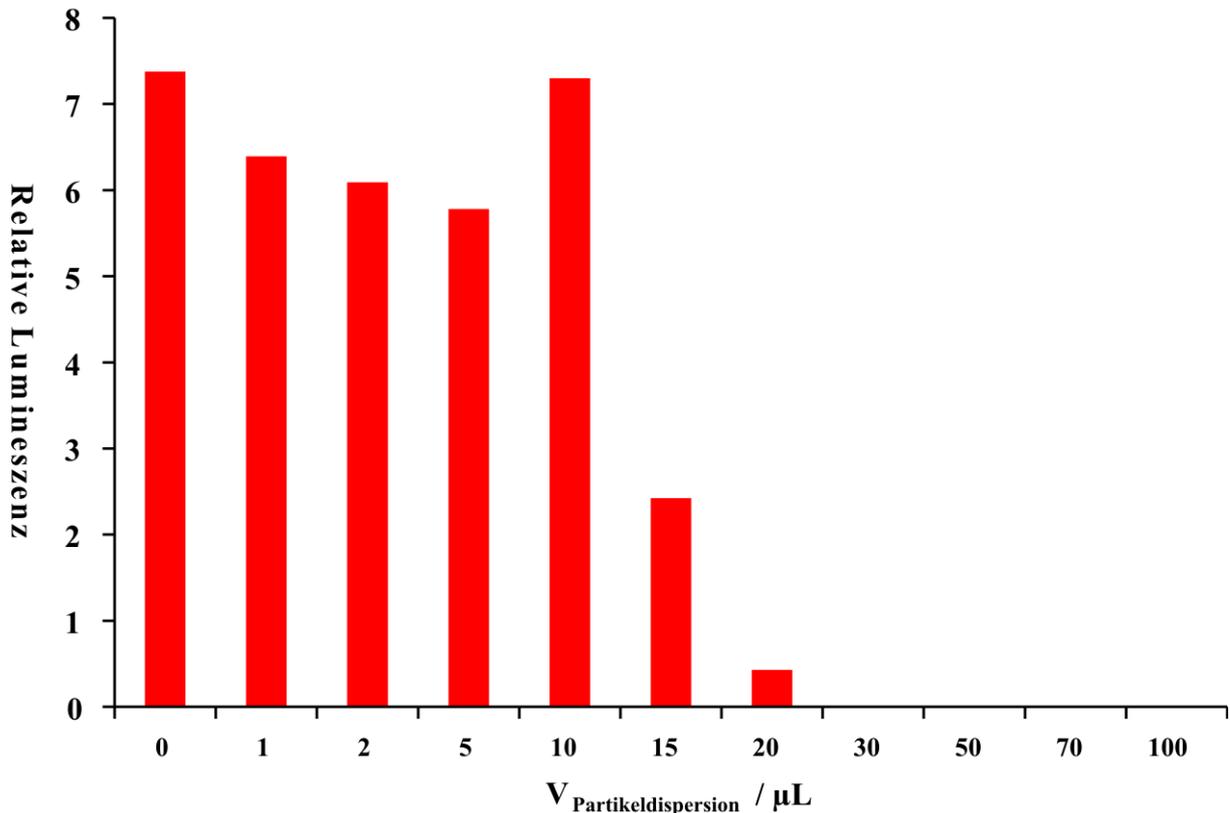


Abb. 6-12: *Relative Lumineszenz der Zellen nach Zugabe unterschiedlicher Volumina einer wässrigen Dispersion von MGP-16 mit 1 mg mL^{-1} und $50 \text{ }\mu\text{L}$ CellTiterGlo.*

Es wurde festgestellt, dass es bei Zugabe von $0 \text{ }\mu\text{L}$ bis $10 \text{ }\mu\text{L}$ zu keiner großen Veränderung der relativen Lumineszenz in den Zellen kam. Dies wurde als klarer Hinweis darauf gewertet, dass die Polymerpartikel in diesen Konzentrationen keinerlei Toxizität aufwiesen. Jedoch nahm die Lumineszenz zwischen ca. $10 \text{ }\mu\text{L}$ und $20 \text{ }\mu\text{L}$ stark ab, sodass bei $30 \text{ }\mu\text{L}$ bis $100 \text{ }\mu\text{L}$ nur noch sehr schwache Signale detektiert werden konnten. Mit anderen Worten führte die Zugabe von größeren Mengen an Partikeln zu einer starken Toxizität für die Zellen. Dieses Ergebnis deckte sich mit den Resultaten der Partikelaufnahme durch die Zellen. Auch in diesem Fall wurden bei Zugabevolumen von bis zu $10 \text{ }\mu\text{L}$ gute Ergebnisse für die Zellaufnahme erzielt, bei größeren Volumina sank die Fluoreszenz allerdings, was wohl am Absterben der Zellen lag. Möglicherweise führte eine stärkere Agglomeration durch die höhere Partikelkonzentration dazu, dass sich gebildete Aggregate auf der Zellmembran abgelagert haben und diese somit zerstorteten. Bei ähnlichen Untersuchungen, bspw. mit Partikeln aus Poly(milchsäure) (PLA) wurden vergleichbare Beobachtungen gemacht.^[212] Auch hier wurde bei Zugabe von höheren Partikelkonzentrationen zu Lymphzellen von Mäusen der Line EL-4 eine höhere Zelltoxizitaten identifiziert.

Anhand der ermittelten Ergebnisse bezuglich Aufnahme und Toxizität der Partikel wurde angenommen, dass 5 μL einer 1 mg mL^{-1} konzentrierten Partikeldispersion das optimale Zugabevolumen darstellen. Daher wurden wiederum neue Zellkulturen analog des oben beschriebenen Vorgangs angesetzt sowie mit 5 μL Partikeldispersion versehen, um die Zellen im Anschluss durch Fluoreszenzmikroskopie zu visualisieren. Genauer gesagt wurde die konfokale Laser-Scanning-Fluoreszenzmikroskopie (CLSM) verwendet. Mit einer solchen sehr sensitiven Methode können Objekte mit hohen Auflösungen dargestellt werden, ohne diese zu zerstören.^[213] Das Prinzip beruht auf der Anregung von fluoreszierenden Stoffen durch einen auf die Bildebene fokussierten Laserstrahl. Durch eine Lochblende sowie optische Filter wird das Licht, welches nicht von der Fluoreszenz bzw. der Scharfebene herrührt blockiert und somit die besagte hohe Auflösung erreicht.^[213] Nachdem die Zellen wiederum 24 h mit der Partikeldispersion inkubiert und gewaschen wurden, erfolgte die Zugabe eines zusätzlichen Kontrastmittels (SYTO 16® der Firma Invitrogen), welches dazu diente die Zellkerne selektiv anzufärben. In Abb. 6-13 ist eine Scharfebene dieser Zellen dargestellt, wobei links die Fluoreszenz des Kontrastmittels herausgefiltert wurde, während rechts sowohl die Partikel- als auch die Kontrastmittelfluoreszenz erkannt werden kann.

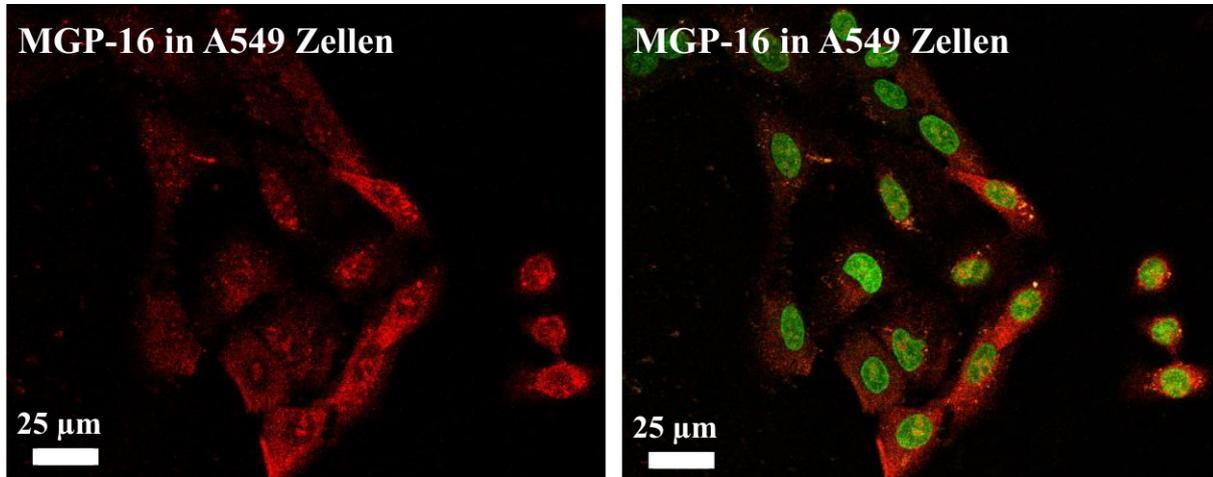


Abb. 6-13: Visualisierung der Partikel aus *MGP-16* (rot) und *SYTO 16®* (grün) in Lungenkrebszellen der Linie A549 durch CLSM.

Anhand der CLSM-Aufnahmen wurde deutlich, dass die Partikel mit dem enthaltenen Rhodamin B (rot) gleichmäßig im Zytoplasma der Zellen vorlagen. Dabei schienen einige Zellen die Partikel stärker aufgenommen zu haben, was dazu führte, dass diese eine stärkere Fluoreszenzintensität zeigten (Abb. 6-14, Zellen im unteren Bildabschnitt). In der rechten

Abbildung wurde die Fluoreszenzwellenlange (ca. 500 nm) des Kontrastmittels nicht mehr weggefiltert und ermoglichte so die zusätzliche Darstellung der Kerne in einer anderen Farbe. Der Vergleich der beiden Aufnahmen legte nahe, dass eventuell auch ein geringer Teil der Partikel in bzw. an die Zellkerne gelagert wurde, der Großteil jedoch frei im Zytosol vorlag.

Anhand der Aufnahmetests, Toxizitätsuntersuchungen und der CLSM-Visualisierung konnte geschlussfolgert werden, dass eine geringe Menge von ca. 5 μL einer wässrigen, 1 mg mL^{-1} konzentrierten und durch Lutensol AP20 $\text{\textcircled{R}}$ stabilisierten Partikeldispersion zu einer guten Zellaufnahme in 100 μL einer Lösung mit 20 000 Zellen des Lungenkrebstyps A549 führte. Die Toxizität war in diesem Konzentrationsbereich noch sehr gering, und die Aufnahme schien hauptsächlich unspezifisch in das Zytosol der Zelle zu erfolgen.

Nachdem mit Hilfe der Rhodamin B-geprägten Partikel gezeigt wurde, dass die erzeugten Teilchen von Zellen aufgenommen werden können, wurde in einem letzten Experiment **MGP-18** (siehe Tabelle 6-6) überprüft, ob auch der Einbau eines Wirkstoffes wie Doxorubicin (siehe Abb. 6-14) in die Partikel erfolgen kann. Bei Doxorubicin handelt es sich um ein Chemotherapeutikum, welches unter anderem aufgrund seiner Interkalierung (Einlagerung) in DNA-Moleküle dazu genutzt wird, Leukämie, Lungen-, Brust-, Blasen- und Bauchdeckenkrebs zu behandeln.^[214] Aufgrund starker Nebenwirkungen wie Kardiotoxizität wird u. a. jedoch verstärkt daran gearbeitet, inaktive Vorstufen („Prodrugs“) dieses Medikaments zu erzeugen, welche erst am Bestimmungsort durch Metabolisierung ihre Wirkung entfalten. Eine alternative Form solcher „Prodrugs“ besteht in der Einbringung des Wirkstoffes in Polymerpartikel.

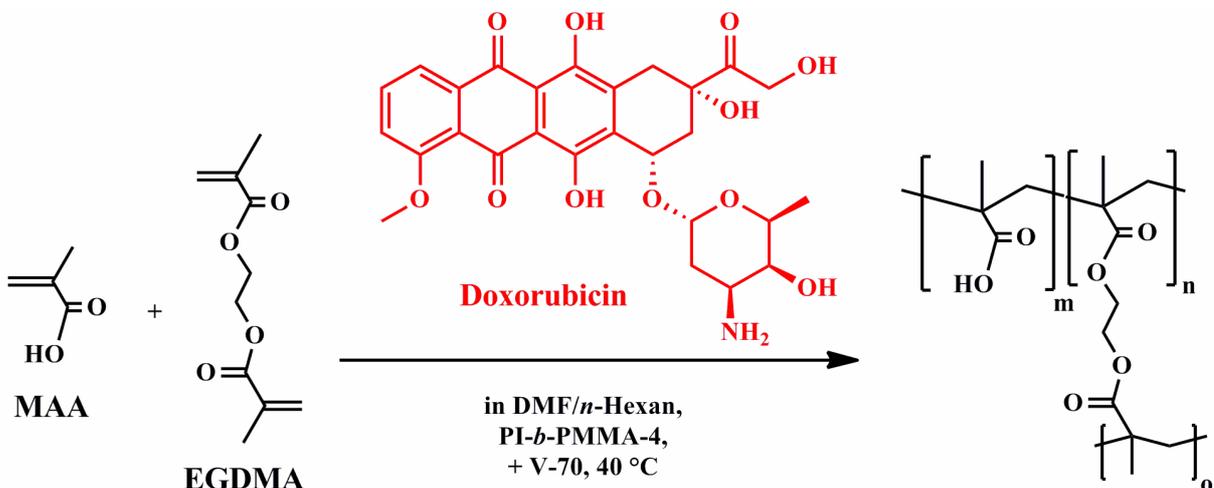


Abb. 6-14: Polymerisation von *MAA* und *EGDMA* unter Prägung von *Doxorubicin*.

Untersuchungen der erzeugten Dispersion mit Hilfe der DLS zeigten, dass auch hier monomodale Partikel mit einem hydrodynamischen Durchmesser von etwa 100 nm erzeugt werden konnten. REM-Untersuchungen offenbarten, dass die Morphologie der Partikel wiederum sphärisch war und eine glatte Oberflächenstruktur vorlag. Aus diesem Grund wurde angenommen, dass auch solche Partikel unter den gleichen Behandlungen wie das Modellsystem auf Basis von Rhodamin B in lebende Zellen aufgenommen werden können. Zur Überprüfung dieser Annahme sind jedoch in der Zukunft noch eine Vielzahl von Experimenten nötig, welche den Einfluss von Faktoren wie Partikelkonzentration, Wirkstoffkonzentration, Vernetzungsgrad oder Oberflächenfunktionalisierung verifizieren. Sollten hierbei positive Resultate erzielt werden, würde ein breites Feld neuer Anwendungsmöglichkeiten für nicht-wässrige Emulsionen eröffnet werden. Beispielsweise könnten die Doxorubicin-geprägten Partikel für den Wirkstofftransport bei der Krebstherapie eingesetzt werden.

6.2.3 Zusammenfassung und Bewertung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die erarbeiteten molekular geprägten Partikel auch mit Farbstoffmolekülen wie Rhodamin B oder Antikrebsmedikamenten wie Doxorubicin beladen werden können. Die Partikel waren wiederum sphärisch, monomodal und hatten eine glatte Oberfläche. Ihr hydrodynamischer Durchmesser betrug ca. 100 nm. Durch Waschen der Partikel nach der Synthese sowie Zugabe des Cotensids Luntensol AP20® war es möglich, eine wässrige Dispersion der Partikel zu erzeugen, welche Zellexperimente zugänglich machte. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die Partikel bis zu einer Konzentration von ca. $0,05 \text{ mg mL}^{-1}$ in Lungenkrebszellen (Linie A549) aufgenommen werden können, ohne diese zu zerstören, und sich hauptsächlich im Zytosol anreichern.

Die Nutzung von Emulsionen, welche gänzlich wasserfrei sind, zur Herstellung von Partikeln, welche in Zellen aufgenommen werden sollen, brachte neben den Vorteilen der guten Prägung des Zielmoleküls oder der geringen Größe auch einen Nachteil mit sich, nämlich den zusätzlichen Aufwand zur Überführung der Partikel in ein wässriges Medium. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache erschienen herkommliche, wässrige Systeme zur Synthese

von Partikeln zunächst vorteilhafter. Mit Hilfe einer möglichst vollständigen Entfernung des Emulgators für unpolare Lösungsmittel und der Aufbringung eines Tensids für Wasser (wie das verwendete Lutensol®) konnte diese Problematik jedoch behoben werden.

Weitere zukünftige Optionen bestünden in zusätzlichen Oberflächenfunktionalisierungen mit Hilfe der Azid-Alkin-Cycloaddition oder der Ausbildung von Ester- / Amidbindungen an freien Carboxylgruppen auf der Partikeloberfläche. Auf diese Weise wäre es beispielsweise möglich, gewisse Peptide auf der Oberfläche anzubringen, welche eine selektive Aufnahme in Krebszellen generieren können. Ebenso erscheint die Verwendung bioabbaubarer Monomere eine gute Möglichkeit für die Zukunft zu sein, die Wirkstofffreigabe in der Zelle durch einen Stimulus wie bspw. ein hydrolysierendes Enzym zu realisieren.

Aufgrund der hohen Komplexität dieser Thematik werden wohl noch über einen langen Zeitraum Experimente nötig sein, welche bspw. die Toxizität oder die Aufnahmeselektivitat in Abhängigkeit von Faktoren wie der Partikelkonzentration, Wirkstoffkonzentration, Vernetzungsgrad, Oberflächenfunktionalisierung, pH-Änderung usw. zum Gegenstand haben. Erst wenn solcherlei Informationen zu Verfügung stehen, kann ein umfassender Vergleich der beschriebenen Methode mit literaturbekannten Verfahren durchgeführt werden.

7 Resümee und Ausblick

Die vorliegende Arbeit behandelt die Darstellung von neuen Polymerpartikeln und Partikelmorphologien in nicht-wässriger Emulsion sowie deren Anwendung zur Erzeugung molekular geprägter Polymere. Ausgangspunkt für diese Untersuchungen war ein von *Müller et al.* entwickeltes Zweiphasensystem auf Basis eines polaren und eines unpolaren, aprotischen, organischen Lösungsmittels, welche durch das Copolymer Poly(isopren-*block*-methylmethacrylat) stabilisiert wurden. Die kritischen Mizellierungskonzentration dieser Emulgatoren in einem homogenen Lösungsmittel wurde beispielhaft für *n*-Hexan bestimmt. Die Untersuchungen der Tröpfchengröße in den Emulsionen erfolgte in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur. Aufbauend auf den somit gewonnenen Erkenntnissen konnten neue Polymerisationen und Reaktionskaskaden in der polaren dispergierten Phase durchgeführt werden, um den Anwendungsbereich der nicht-wässrigen Emulsionspolymerisation entscheidend zu erweitern.

Eines von drei zentralen Themen dieser Arbeit bestand in der Durchführung diverser katalytischer Polymerisationen in nicht-wässriger Emulsion. Dazu wurde überprüft, welche Katalysatoren in den verwendeten Lösungsmitteln sowie unter Gegenwart des Emulgators stabil arbeiten und Makromoleküle mit hohen Kettenlängen erzeugen.

Zunächst erfolgte die Untersuchung der Anwendbarkeit von ringöffnender Metathese-Polymerisation (ROMP) zur Erzeugung von Polymerpartikeln in nicht-wässriger Emulsion. Hierzu wurde ein Prozess erarbeitet, welcher den Zugang zu sphärischen Partikeln in einer Größenordnung von 50 bis 100 nm eröffnete. Vier verschiedene polare Norbornenmonomere sowie der *Grubbs*-Katalysator zweiter Generation fanden Anwendung und erzielten in Abhängigkeit von ihrer Polarität und Acidität sowie der Katalysatorkonzentration sphärische Partikel mit Molekulargewichten von bis zu $200\,000\text{ g mol}^{-1}$. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und Verteilungskurven der hydrodynamischen Durchmesser für die Partikel auf Basis der vier unterschiedlichen Polymere sind nachfolgend beispielhaft abgebildet.

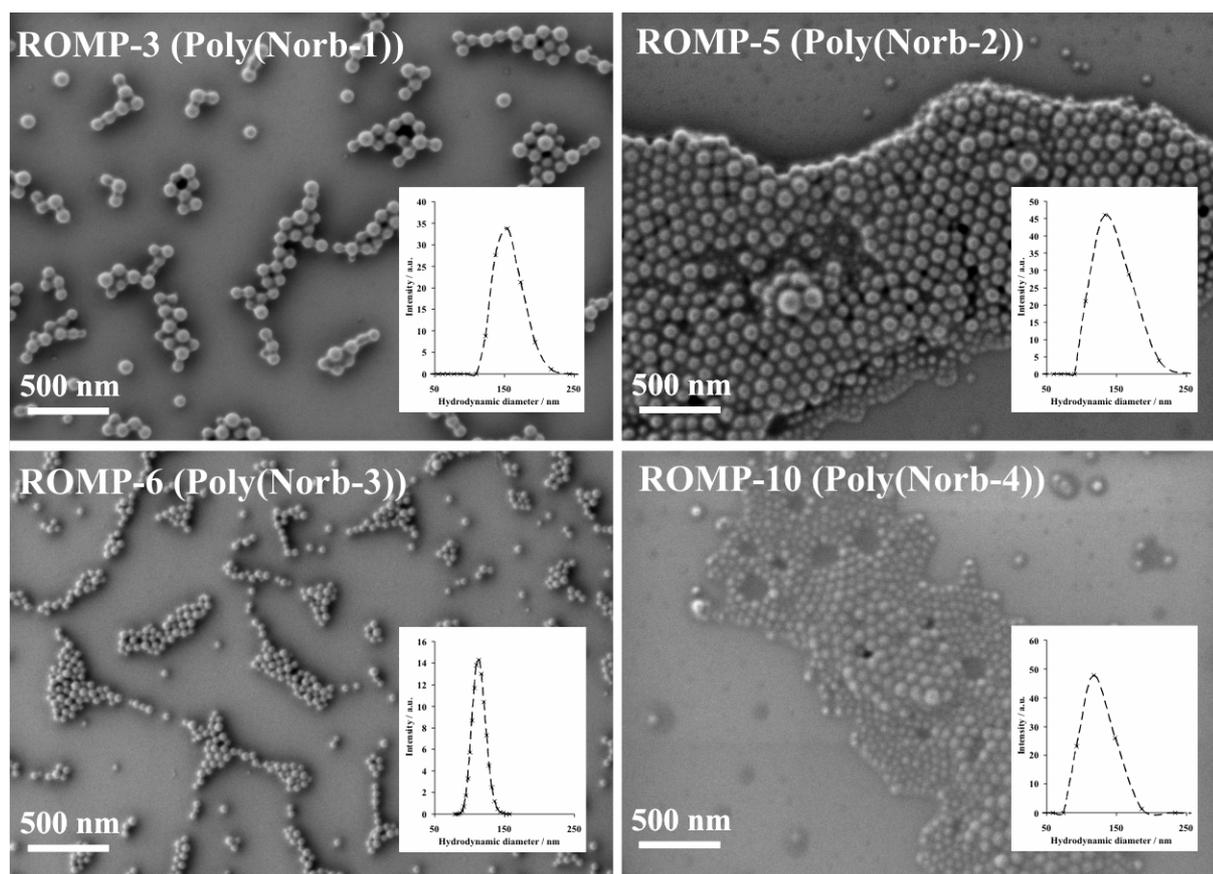


Abb. 4-9: REM-Aufnahmen und DLS-Kurven der mittels ROMP erzeugten Partikel.

REM: Auftropfen verdünnter Dispersion auf einen Si-Wafer, Messung bei 100 V

DLS: Messung verdünnter Dispersion bei 90° Streuwinkel

Nachdem die ringöffnende Metathese-Polymerisation erfolgreich in wasserfreier Emulsion verlief, wurde versucht auch die acyclische Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET) (ebenfalls unter Verwendung des Ruthenium-basierenden *Grubbs*-Katalysators zweiter Generation) sowie die Ruthenium-initiierte Cyclopolymerisation von α,ω -Diinen darin durchzuführen. Bei beiden untersuchten Verfahren wurde festgestellt, dass die Anwesenheit von DMF sowie die Doppelbindungen des Emulgators den Katalysator / Initiator über einen längeren Zeitraum deaktivierten. Deshalb führten nur wenige Monomer-Katalysator- bzw. Monomer-Initiator-Kombinationen zu zahlenmittleren Molekulargewichten von maximal $3\,000\text{ g mol}^{-1}$ (was 5 Wiederholungseinheiten entsprach). Die somit erzeugten Dispersionen wiesen Partikel / Tröpfchen mit monomodalen Größenverteilungen und hydrodynamischen Durchmessern von 150 nm bis 700 nm auf, konnten ihre Form in getrocknetem Zustand jedoch aufgrund der geringen Molekulargewichte nur bedingt wahren.

In einer vierten katalytischen Reaktion wurde versucht, helikale Makromoleküle durch die Nickel-katalysierte Polymerisation von Isocyaniden zu erzeugen. Dies geschah, um zu überprüfen, ob sich deren Sekundärstruktur auf die Form von Partikeln auswirkt, die in nicht-wässriger Emulsion erzeugt wurden. Durch die Verwendung des Monomers Methyl-2-isocyanopropionat mit dem Katalysator Nickel(II)chlorid im Lösungsmittel DMF konnten zahlenmittlere Molekulargewichte von bis zu $3\,800\text{ g mol}^{-1}$ erreicht werden, was ca. 34 Wiederholungseinheiten entsprach. Die Größe der erzeugten Polymerpartikel wurde durch die Zugabe eines Lipophobs in Form eines Salzes vereinheitlicht. Dies führte zu Teilchen mit hydrodynamischen Durchmessern von ca. 100 nm. Die Verwendung des Katalysators Nickelacetylacetonat bewirkte, dass die Partikelgröße als monomodal bestimmt werden konnte und dass teilweise formanisotrope Teilchen zu erkennen waren.

Der zweite Fokus lag auf der Erzeugung von neuen Partikelmorphologien durch die Kombinationen verschiedener Polymerisationen und polymeranaloger Reaktionen. Genauer gesagt wurden Kern-Schale-Partikel bzw. Hybridpartikel durch die kovalente sowie nicht-kovalente Verknüpfung unterschiedlicher Polymere und Oberflächenfunktionalisierungsreagenzien erzeugt. Der orts aufgelöste Nachweis wurde durch die Elektronenmikroskopie und diverse Markierungsmethoden realisiert.

Die Erzeugung von Partikeln, welche nicht-kovalent mit einer Schale umgeben waren, erfolgte durch die Kombination von Poly(urethan)- oder Poly(norbornen)-Kernen mit Poly(methacrylat)-Schalen. Die zahlenmittleren Molekulargewichte der erzeugten Kernpolymere betragen ca. $10\,000\text{ g mol}^{-1}$ bis ca. $35\,000\text{ g mol}^{-1}$ und die Größe der Partikel lag in einem Bereich von ca. 100 nm bis 200 nm. Durch Gelpermeationschromatographie und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde nach der Schalensynthese nachgewiesen, dass ein weiteres Polymer, neben dem Kern, vorhanden war. Anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen und dynamischer Lichtstreuung konnte Größenwachstum und somit ein Hinweis auf die Ausbildung von Kern-Schale-Morphologien erkannt werden. Der abschließende Beweis erfolgte durch die Untersuchung der Partikelmorphologie mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie und diversen Markierungsverfahren auf Basis von Schwermetallen. Dabei zeigte sich, dass nur einige Markierungsverfahren sowie Monomerkombinationen zur Visualisierung von Kern-Schale-Strukturen führten. Ein Beispiel für diese Sichtbarmachung ist in der folgenden Abbildung zu finden.

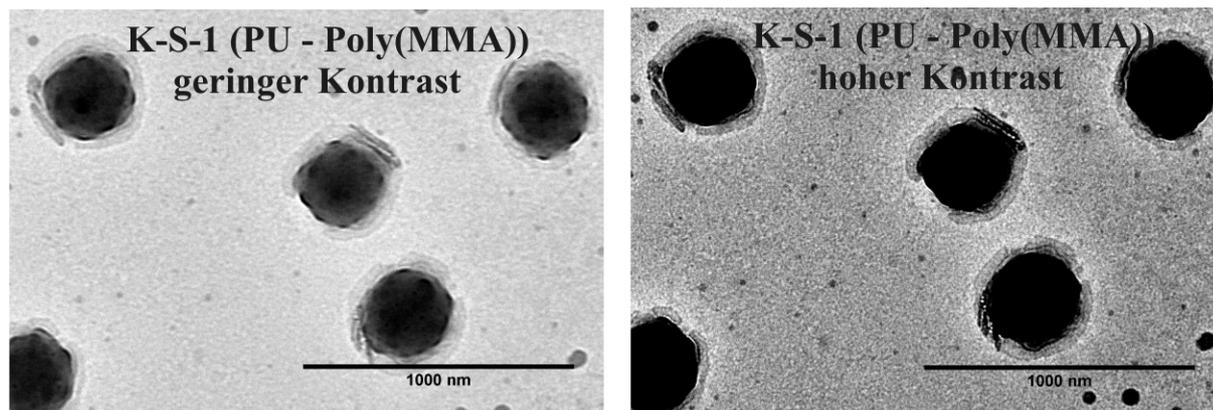


Abb. 5-9: TEM-Aufnahme der erzeugten Kern-Schale-Dispersion von Exp. K-S-1.

Durch Auftropfen verdünnter Dispersion auf ein Kohlenstoff-beschichtetes Kupfergitter, Messung bei 200 kV Beschleunigungsspannung.

Neben der nicht-kovalenten Umhüllung eines Polymerkerns mit einer Polymerschale ergab sich die Fragestellung, ob und in welchem Maße eine Funktionalisierung der Partikeloberfläche erfolgen kann. Dazu wurden freie Dreifachbindungen auf der Partikeloberfläche durch die Verwendung des radikalisch polymerisierbaren Monomers Propargylmethacrylat generiert und diese mit unterschiedlichen Azid-haltigen Molekülen durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition, der Azid-Alkin-Cycloaddition, funktionalisiert. Es zeigte sich, dass die *Huisgen*-Cycloaddition mit Umsätzen von über 50 % in polymeranaloger Weise auf der Oberfläche von Partikeln durchgeführt werden konnte. Dies wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen; die IR-Spektroskopie lieferte anhand eines reduzierten Anteils an Dreifachbindungen zusätzliche Hinweise darauf, dass die Reaktion erfolgreich war. Die Partikel wiesen vor der Funktionalisierung monomodale Größenverteilungen von ca. 100 nm auf und waren sphärisch sowie von ebener Morphologie. Das Molekulargewicht betrug im Durchschnitt $10\,000\text{ g mol}^{-1}$. Nach der Funktionalisierung kam es je nach verwendetem Azid teilweise zur Aggregatbildung.

Drittes Hauptthema, war die Anwendung der nicht-wässrigen Emulsionen zur Erzeugung molekular geprägter Partikel. Dabei wurden unterschiedliche Substanzen (wie medizinische Wirkstoffe oder Farbstoffe) in Polymere eingebracht und geprüft, inwieweit diese nach der Synthese herausgelöst werden können bzw. nach der Herauslösung auch wieder an die zurückgebliebenen Kavitäten anbinden. Außerdem wurden solcherlei Partikel verwendet, um deren Aufnahme in Zellen zu überprüfen.

Die Herauslösung und Wiederanbindung wurden in zwei unterschiedlichen Lösungsmittelkombinationen (DMF/*n*-Hexan und Acetonitril/Cyclohexan) untersucht. In diesen wurden

hochvernetzte Copolymer-Partikel (bestehend aus Methacrylsäure und Ethylenglycol-dimethacrylat) erzeugt, welche den medizinischen Wirkstoff *rac*-Propranolol (ein Betablocker) in unterschiedlichen Konzentrationen enthielten. Die gebildeten Partikel waren ca. 100 nm groß, glatt und sphärischer Gestalt. Durch Waschen konnten je nach Emulgatorkonzentration bis zu 95 mol-% des enthaltenen Templats entfernt werden. Dabei zeigte sich, dass eine geringere Menge an verwendetem Emulgator scheinbar zu einer geringeren Abschirmung der Partikel führte und somit bessere Auswaschergebnisse erzielt werden konnten. Die Wiederanbindung wurde unter Zuhilfenahme der UV/VIS-Spektroskopie und der isothermischen Titrationskalorimetrie untersucht und ergab, dass die geprägten Partikel deutlich mehr Zielmolekül aufnahmen als ungeprägte. Genauer gesagt konnten bis zu 37 mol-% spezifische Wiederanbindung detektiert werden, was in einem ähnlichen Bereich wie literaturbekannte Werte lag.

Weiterhin wurde der Farbstoff Rhodamin B in Partikel geprägt und diese durch Waschen sowie Zugabe des Cotensids Luntensol AP20® in Wasser dispergiert. Auf diese Weise war es möglich, die Partikel in wässrige Lösungen der Lungenkrebszelllinie A549 zu überführen. Untersuchungen bezüglich der Aufnahme, Toxizität sowie Verteilung der Partikel in diesen Zellen ergaben, dass die Partikel bis zu einer Konzentration von ca. $0,05 \text{ mg mL}^{-1}$ in die Zellen aufgenommen werden konnten ohne diese zu zerstören und sich hauptsächlich im Zytosol ansammelten. Darüber hinaus kam es wahrscheinlich aufgrund von Agglomeration zu keiner guten Aufnahme mehr, sondern zum Zelltod. In der folgenden Abbildung sind exemplarisch einige Zellen dargestellt, in denen rot fluoreszierende Partikel sowie die zusätzlich grün markierten Zellkernen zu sehen sind.

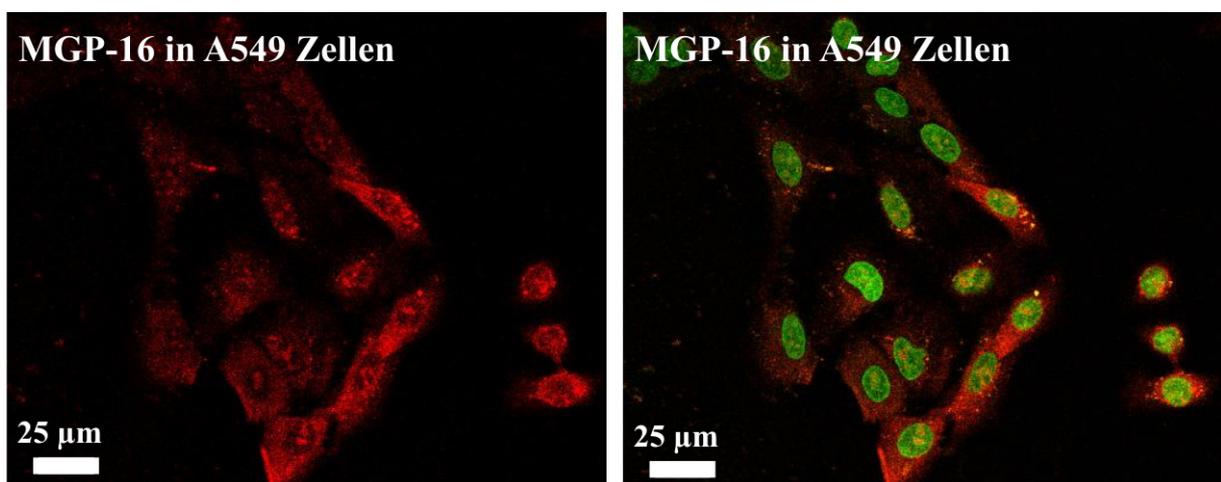


Abb. 6-13: Visualisierung der Partikel aus *MGP-16* (rot) und *SYTO 16®* (grün) in Lungenkrebszellen der Linie A549 durch LSCFM.

In der vorliegenden Arbeit konnten somit die Ziele:

- Verwendung neuer katalytischer Polymerisationsverfahren,
- Erzeugung neuer Partikelmorphologien sowie
- Generierung molekular geprägter Partikel

in nicht-wässriger Emulsion erreicht werden. Anhand dieser Beispiele wurde belegt, dass zahlreiche Möglichkeiten für die Verwendung nicht-wässriger Emulsionen aus polaren und unpolaren, aprotischen, organischen Lösungsmitteln bestehen.

Die Perspektiven der in dieser Arbeit vorgestellten nicht-wässrigen Emulsionen gehen jedoch noch deutlich über die präsentierten Beispiele hinaus.

Die Untersuchung katalytischer Reaktionen konnte bspw. zeigen, dass Partikel auf Basis unterschiedlicher Katalysatoren in verschiedenen Größen und Molekulargewichten zugänglich werden. Dies deutet darauf hin, dass auch weitere katalytische Polymerisationsprozesse im Gegensatz zu klassischen wässrigen Emulsionspolymerisationen in diesem Zweiphasensystem durchgeführt werden können. Die Ergebnisse bei einigen Polymerisationen (z. B. bei der ADMET oder der Cyclopolymerisation von α,ω -Diinen) belegen allerdings auch, dass die Auswahl geeigneter Polymerisationsprozess gewissen Grenzen unterliegt. Im Wesentlichen ist es möglich Katalysatoren zu verwenden, welche sensitiv auf die Gegenwart von Feuchtigkeit oder Sauerstoff reagieren, dabei sollten jene Katalysatoren allerdings nicht so empfindlich sein, dass bereits die verwendeten Lösungsmittel oder der Emulgator zur Vergiftung führt.

Weiterhin besteht die Möglichkeit der sequenziellen Polymerisation unterschiedlicher Monomere sowie die Oberflächenfunktionalisierung mittels Azid-Alkin-Cycloaddition um neuartige Kern-Schale-Kombinationen zu erzeugen. Zweifelsohne könnten sich somit in der Zukunft eine Vielzahl an Hybridpartikeln generieren lassen, welche völlig neu mechanische oder biologische Eigenschaftskombinationen aufweisen.

Speziell die Herstellung von molekular geprägten Partikeln soll zukünftig genauer für den Einsatz in biologischen Systemen untersucht werden. Die Oberflächenfunktionalisierung der Partikel bspw. mit Zellwand-durchdringenden Peptiden könnte eine selektive Aufnahme der Partikel in bestimmte Zellen ermöglichen und zugleich die Überführung der Teilchen in das wässrige Lösungsmittel erlauben. Dies könnte einerseits durch Azid-Alkin-Cycloaddition erfolgen, andererseits ist auch die Bildung von Ester- / Amidbindungen an den freien Carboxylgruppen auf der Partikeloberfläche vorstellbar. Auf diese Weise wäre es beispielsweise möglich, Disulfidgruppen, eine klassische biochemische Bindungsstelle für

Cystein, und somit diverse Peptide auf der Oberfläche anzubringen. Je nach verwendetem Peptid könnte dann eine selektive Aufnahme in bestimmte Zellen generiert werden.

Ebenso erscheint die Verwendung bioabbaubarer Polymere und / oder quellender Polymere eine gute Möglichkeit zu sein, um die Wirkstofffreigabe in der Zelle durch einen Stimulus wie bspw. ein hydrolysierendes Enzym zu realisieren. Hierzu sollen Experimenten zur Erzeugung von Poly(lactid)-Partikeln in nicht-wässriger Emulsion erfolgen.

Mit solchen neuartigen Partikeln könnten eingehende Untersuchungen zur Zelltoxizität und Aufnahmeselektivität in Abhängigkeit von Faktoren wie der Partikelkonzentration, Wirkstoffkonzentration, Vernetzungsgrad, Oberflächenfunktionalisierung, pH-Änderung usw. erfolgen. Weiterhin könnten die Molekulargewichte so eingestellt werden, dass sie kleiner als etwa $10\,000\text{ g mol}^{-1}$ sind und somit nach der Zweckerfüllung durch die Niere ausgeschieden werden könnten.

Die bereits durchgeführten Reaktionen und Prozesse sowie die beschriebenen Möglichkeiten für zukünftige Anwendungen legen nahe, dass auch in den kommenden Jahren durch die Verwendung nicht-wässriger Emulsionen neue Möglichkeiten eröffnet werden, welche mit herkömmlichen wässrigen Zweiphasensystemen nicht oder nur schwer zugänglich sind.

8 Experimenteller Teil

8.1 Instrumentelle Analyseverfahren

8.2.1 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR)

NMR-Messungen wurden an Avance Spektrometern der Firma Bruker (250 MHz, 300 MHz, 500 MHz) durchgeführt. Die hierfür notwendigen deuterierten Lösungsmittel wurden hauptsächlich von der Firma Sigma-Aldrich bezogen. Chemischen Verschiebungen δ sind als ppm (parts per million) angegeben und auf das jeweilige Signal des deuterierten Lösungsmittels referenziert.

8.2.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Sämtliche GPC-Messungen erfolgten unter Verwendung von MZ-Gel SDplus 10E6, 10E4 und 500 Säulen. Zum Nachweis des Eluats wurden sowohl Brechungsindex- als auch UV-Detektoren der Firma Waters, ERC, Rheodyne und Soma eingesetzt. Vor der Chromatographie wurden alle Proben durch 0,2 μm Teflonfilter der Firma Milipore filtriert, um eventuelle unlösliche Rückstände abzutrennen.

8.2.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die rasterelektronenmikroskopische Charakterisierung erfolgte durch ein Gemini-1530-Mikroskop der Firma Zeiss bei einer Beschleunigungsspannung von 100 V. Die Probenpräparation erfolgte durch Auftropfen verdünnter Dispersionen auf Siliziumwafer.

8.2.4 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die dynamischen Lichtstreuungsmessungen wurden bei niedrigen Konzentrationen ausgeführt (transparente bzw. nahezu transparente Dispersionen). Als Instrumente dienten ein Malvern Zetasizer 3000 mit einem festen Streuwinkel von 90° oder ein ALV 5000-Korrelator mit einem He/Ne-Laser (Emissionswellenlänge 632.8 nm).

8.2.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für die Transmissionselektronenmikroskopie wurde ein Tecnai-F20-Mikroskop der Firma FEI verwendet. Die Probenpräparation erfolgte durch Auftropfen verdünnter Dispersionen auf Kohlenstoffnetze. Unterschiedliche Polymere wurden zusätzlich mittels Uranylacetatlösung oder Rutheniumtetroxiddampf markiert. Die Beschleunigungsspannung während der Messungen betrug 200 kV.

8.2.6 Infrarotspektroskopie (FT-IR-Spektroskopie)

FT-IR Spektren wurden an einem Nicolet 730 FT-IR-Spektrometer, ausgestattet mit einem „single-reflection“ ATR-Kristall der Firma Thermo-Spectra-Tech, durchgeführt. Die festen Proben wurden zur Messung auf den ATR-Kristall gegeben und mittels eines Glasobjektträgers fixiert.

8.2.7 Thermische Analyse (DSC/TGA)

Zur thermischen Charakterisierung der Proben wurden sowohl Analysen mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) auf Geräten der Firma Mettler (Mettler DSC-30, bzw. Mettler DSC-822) als auch Thermogravimetrische Analysen (TGA) (Mettler TGA-851) durchgeführt. Die Proben wurden jeweils unter einer Stickstoffatmosphäre vermessen. Der Temperaturbereich betrug im Fall der DSC 173 K bis 373 K sowie im Fall der TGA 298 K bis 1273 K.

8.2.8 UV/VIS-Spektroskopie

UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen erfolgten im Gerät Lambda 900 der Firma Perkin Elmer bei Raumtemperatur. Die Lösungen wurden in Quarzglasküvetten des Herstellers Hellma überführt, welche eine Schichtdicke von 1 cm aufwiesen.

8.2 Materialien und Geräte

Alle Polymerisationen erfolgten unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser durch Verwendung von Argon bzw. Stickstoff als Schutzgas. Luftempfindliche Katalysatoren und Monomere (wie Isocyanate oder α - ω -Diene) wurden in einer *GloveBox* bzw. mittels *Schlenk*-Technik eingewogen und in die, unter Inertgasatmosphäre stehenden, Emulsionen eingebracht. Die verwendeten Lösungsmittel wurden in wasserfreier p.a.-Qualität von Sigma Aldrich oder Fischer Scientific bezogen und über Molekularsieb (4 Å) gelagert. Für die Experimente zur acyclischen Dien-Metathese-Polymerisation (ADMET) und zur Cyclopolymerisation von α , ω -Dienen wurde das verwendete *n*-Hexan über Na-K-Legierung sowie das *N,N*-Dimethylformamid (DMF) über Calciumchlorid getrocknet und anschließend destilliert. Die Vinylmonomere, deren Lieferung in stabilisierter Form erfolgte, wurden über Calciumhydrid getrocknet und destilliert. Anschließend wurden diese bei -20 °C und unter Lichtausschluss gelagert. Alle weiteren verwendeten Chemikalien sowie deren Bezugsquelle und Abkürzung (falls verwendet) sind in Tabelle 8-1 aufgeführt.

Tabelle 8-1: *Verwendete Substanzen und deren Abkürzungen sowie Bezugsquellen.*

Substanz	Abkürzung	Bezugsquelle
1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, 99 %	CHDM	Aldrich
[Ru(CF ₃ COO) ₂ (1,3-dimesityl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-yliden)(=CH-2-(2-PrO)-5-NO ₂ -C ₆ H ₃)]	I-1	AK Buchmeiser
[Ru(CF ₃ COO) ₂ (1,3-dimesityl-2,4,5-trihydroimidazol-2-yliden)(=CH-2-(2-PrO)-C ₆ H ₄)]	I-2	AK Buchmeiser
1,1' Bis(hydroxymethyl)ferrocen	—	Acros Organics
11-Azido-3,6,9-Trioxaundecan-1-amin, 90 %	Az-1	Aldrich
12-Wolframatophosphorsäure	—	Aldrich
2,2'-Azobis[4-methoxy-2,4-dimethyl]pentannitril	V-70	Wako Chemicals
2-Hydroxyethylmethacrylat, 97 %	HEMA	Aldrich
3,5-bis(oct-7-en-1-yloxy)benzyl)phosphonsäure	Dien-4	AK Wagener
4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat), 95 %	HMDI	Sigma-Aldrich

5-Azidopentansäure, 97 %	Az-3	Aldrich
5-Norbornen-2- <i>endo</i> ,3- <i>endo</i> -dicarboxylsäurebis((S)-2- <i>N</i> - (tert-butoxycarbonyl)aminopropyl)ester	Norb-1	Synthese analog Literatur ^[61]
5-Norbornen-2- <i>endo</i> ,3- <i>endo</i> -dimethanol, 98 %	Norb-4	Aldrich
5-Norbornen-2- <i>endo</i> ,3- <i>exo</i> -dicarbonsäure, 97 %	Norb-2	Aldrich
Benzyliden[1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2- imidazolidinyliden]dichloro(tricyclo- hexylphosphin)ruthenium	<i>Grubbs</i> - Katalysator zweiter Generation	Aldrich
Benzylidenbis(tricyclohexyl- phosphin)dichlororuthenium	<i>Grubbs</i> - Katalysator erster Generation	Aldrich
Deca-1,9-dien, 97 %	—	Acros Organics
Dibutylzinndiacetat	—	Aldrich
Diethyl-2,2-di(prop-2-yn-1-yl)malonat	Diin-1	AK Buchmeiser
Diethylundeca-1,10-dien-6-ylphosphat	Dien-1	AK Wagener
Dimethyl-5-norbornen-2- <i>endo</i> ,3- <i>endo</i> -dicarboxylat, 94 %	Norb-3	Alfa Aesar
Doxorubicinhydrochlorid, 98 %	—	Betapharm
Ethylenglycoldimethacrylat, 98 %	EGDMA	Aldrich
Ethylvinylether	—	Aldrich
Kaliumbromid, 98 %	—	Aldrich
Kaliumchlorid, 98 %	—	Aldrich
Kupfer(I)bromid, 99 %	—	Aldrich
Lutensol AP20®	—	BASF
Methacrylsäure, 98 %	MAA	Fluka
Methyl-2-isocyanoacetat, 95 %	CNR-1	Fischer Scientific
Methyl-2-isocyanopropionat, 95 %	CNR-2	Priaxon AG
Methylmethacrylat, 99 %	MMA	Aldrich
<i>N</i> -(3-azidopropyl)-5-(dimethylamino) naphthalen-1-sulfonamid	Az-2	Synthese analog Literatur ^[150]
<i>N,N'</i> -Bis(undec-10-enyl) imidazoliumhexafluorophosphat	Dien-6	AK Wagener
<i>N,N'</i> -Methylenbisacrylamid, 96 %	MBAA	Acros Organics

<i>N</i> -Ethyl- <i>N</i> -propyl- <i>N,N</i> -diprop-2-ynyl-ammonium-tetrafluoroborat	Diin-2	AK Buchmeiser
Nickel(II)acetylacetonat, 95 %	Ni(acac)₂	Aldrich
Nickel(II)chlorid, 99 %	NiCl₂	Aldrich
Nickel(II)chloridhexahydrat, 98 %	NiCl₂ · 6H₂O	Sigma
<i>N</i> -propyl- <i>N,N</i> -diprop-2-ynyl-ammoniumacetat	Diin-3	AK Buchmeiser
Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid	Irgacure 819	Ciba
Phosphorsäure	—	Acros Organics
Poly(isopren- <i>block</i> -methylemethacrylat)	PI- <i>b</i> -PMMA	Synthese analog Literatur ^[38]
Propargylmethacrylat, 98 %	PgMA	Alfa Aesar
<i>rac</i> -Propranolol, 99 %	—	Acros Organics
Rhodamin B, 95 %	—	Sigma
Rutheniumtetroxidlösung, 0,5 %	—	Acros Organics
<i>tert</i> -Butylmethacrylat, 98 %	tBMA	Aldrich
Triphenylbismut, 99 %	—	Strem Chemicals
Undeca-1,10-dien-6,6-diylphosphonsäure	Dien-3	AK Wagener
Undeca-1,10-dien-6-ylphosphonsäure	Dien-2	AK Wagener
Uranylacetatdihydrat, 98 %	—	Fluka

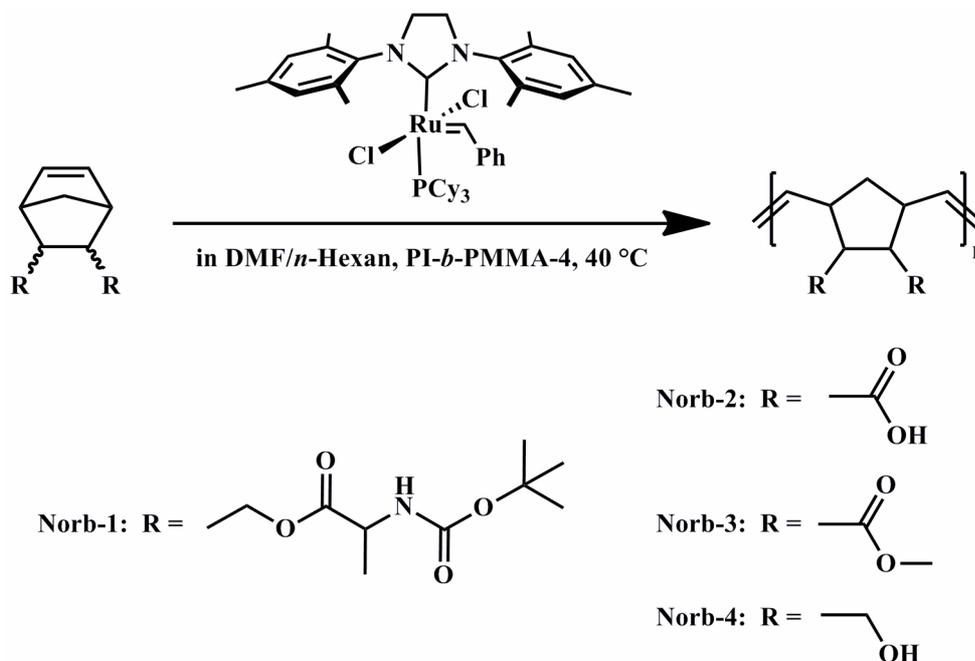
Die Ultraschallbehandlung erfolgte in allen Fällen mit einem Bandelin Sonorex RK255H Ultraschallbad bei einer Leistung von 640 W.

Für die photoinitierte radikalische Polymerisation wurde eine Osram Xenophot XLX ELG Xenonlampe mit einer Leistung von 250 W verwendet.

Zur Abtrennung der gefällten Polymere wurde die „Thermo Scientific Megafuge 1.0“ genutzt. Die Dispersionen wurden dabei für 5 min bei 5 000 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert. Für die Separation der Partikel aus THF-Waschlösungen wurde die leistungsstärkere Hochgeschwindigkeitskühlzentrifuge „Sorvall RC-5B Plus“ der gleichen Firma herangezogen. Hierbei wurden die Proben für 30 min bei 20 000 Umdrehungen in der Minute aufgetrennt.

8.3 Synthese der Partikel

8.3.1 Partikel via ringöffnender Metathese-Polymerisation



Zunächst wurden 200 mg PI-*b*-PMMA in einen 50 mL Einhalsrundkolben mit Septum vorgelegt und für mindestens 4 h in 12 g wasserfreiem *n*-Hexan gerührt. Während des Rührens wurde für ca. 20 min Argon in die homogene Mischung eingeleitet, um diese zu entgasen. Durch langsame Zugabe von 0,5 g bis 1,5 g trockenem DMF, in welchem 250 mg Monomer (**Norb-1** bis **Norb-4**) gelöst vorlagen, und 10-minütige Einwirkung von Ultraschall kam es zur Ausbildung einer stabilen Emulsion. Die anschließende Initiierung der Polymerisation erfolgte durch Zugabe von 0,5 mol-% bis 5 mol-% (bezogen auf das Monomer) *Grubbs*-Katalysator der zweiten Generation, welcher zuvor entweder in einigen Tropfen DMF oder *n*-Hexan gelöst wurde. Die detaillierten Einwagemengen und Variationen der Reaktionsbedingungen sind für die einzelnen Teilversuche in bzw. unter Tabelle 4-2 aufgeführt. Die Reaktionsmischung wurde für etwa 1 h bei ca. 45 °C gerührt, bis die rötliche Farbe des Katalysators ins Gelbliche umschlug. Zur vollständigen Terminierung der Reaktion wurden einige Tropfen Ethylvinylether zugegeben und die Reaktionsmischung (bis auf wenige Milliliter) in 10-fachem Überschuss an Ethanol gefällt. Der gelbliche Niederschlag wurde in *n*-Hexan redispergiert und zentrifugiert, um die Partikel vom Emulgator zu trennen. Das abgetrennte Polymer wurde bei Raumtemperatur und reduziertem Druck getrocknet und

mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sowie GPC analysiert. Einige Tropfen der Rückstellprobe (Primärdispersion) wurden verdünnt und für die REM sowie DLS verwendet.

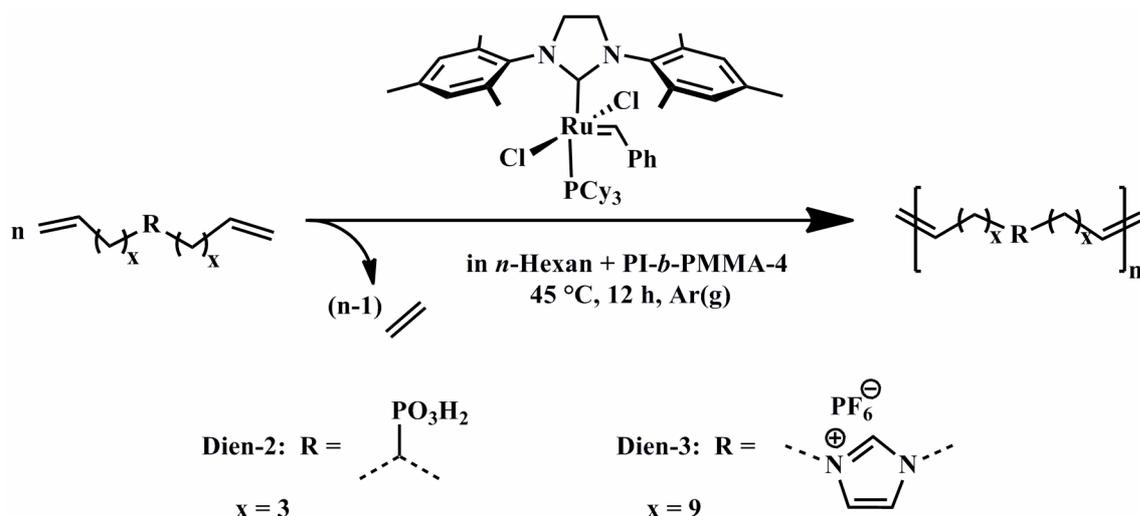
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): Poly(**Norb-1**): $\delta = 5,25\text{--}5,50$ (m, 4H, 2 $-\text{CH}=\text{}$, 2 $-\text{CO}-\text{NH}-$), 4,05–4,35 (m, 6H, 2 $-\text{CH}-\text{NH}-$, 2 $-\text{CH}_2\text{O}-$), 2,70–3,10 (m, 2H, 2 $-\text{CH}-$), 2,30–2,50 (m, 2H, 2 $-\text{CH}-$), 1,40–1,50 (m, 18H, 2 $-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$), 1,30–1,40 (m, 8H, 2 $-\text{CH}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$); Poly(**Norb-2**): $\delta = 5,05\text{--}5,45$ (m, 2H, 2 $-\text{CH}=\text{}$), 2,80–3,20 (m, 2H, 2 $-\text{CH}-$), 1,60–2,00 (m, 2H, 2 $-\text{CH}-$), 1,30–1,40 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); Poly(**Norb-3**): $\delta = 5,05\text{--}5,45$ (m, 2H, 2 $-\text{CH}=\text{}$), 3,45–3,55 (m, 6H, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 2,80–3,20 (m, 2H, 2 $-\text{CH}-$), 1,60–2,00 (m, 2H, 2 $-\text{CH}-$), 1,30–1,40 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); Poly(**Norb-4**): $\delta = 5,05\text{--}5,60$ (m, 2H, 2 $-\text{CH}=\text{}$), 3,40–3,60 (m, 4H, 2 $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 2,80–3,20 (m, 2H, 2 $-\text{CH}-$), 1,60–2,00 (m, 2H, 2 $-\text{CH}-$), 1,3–1,4 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$).

GPC (in THF, gegen PS): $\overline{M}_n = 630 \text{ g mol}^{-1}$ Poly(**Norb-1**) & Poly(**Norb-3**) bis $200\,000 \text{ g mol}^{-1}$ Poly(**Norb-2**) & Poly(**Norb-4**), $\overline{M}_w / \overline{M}_n^{-1} = 1,7$ bis 4,5 (vgl. Tabelle 4-2).

DLS: $D_{\text{hydrodyn.}}$ = 50 nm bis 250 nm (vgl. Tabelle 4-2).

REM: sphärische Partikel Poly(**Norb-1**) & Poly(**Norb-3**), Filmbildung Poly(**Norb-2**) & Poly(**Norb-4**) (vgl. Tabelle 4-2).

8.3.2 Partikel via acyclischer Dien-Metathese-Polymerisation



Zu Beginn wurden 50 mg PI-*b*-PMMA in einen ausgeheizten 50 mL *Schlenk*-Kolben vorgelegt und für mindestens 4 h in 3 g trockenem *n*-Hexan gerührt. Zur Entgasung der homogenen Mischung wurde vor der Monomerzugabe sowie während der Reaktion Argon

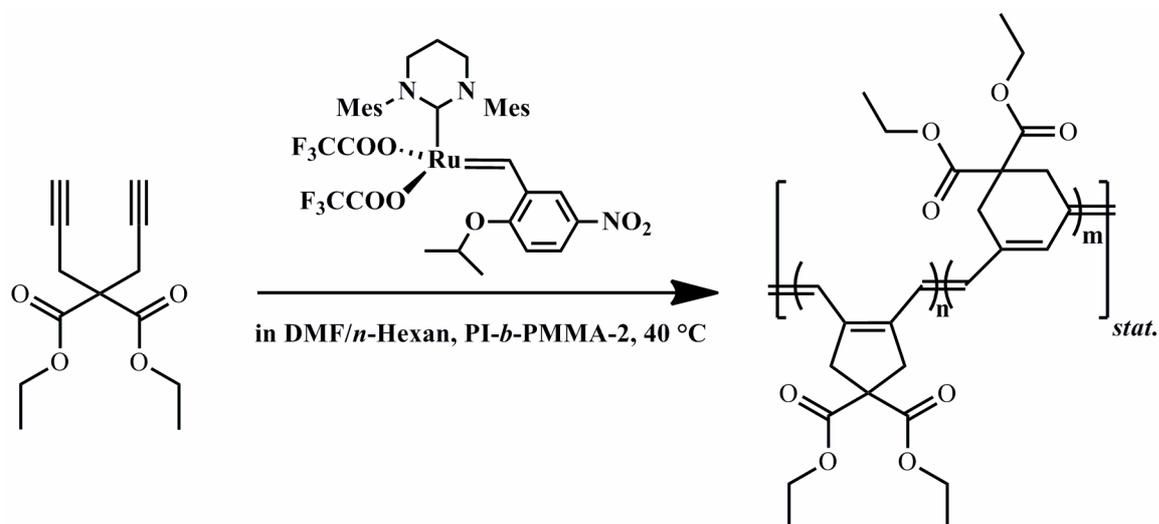
durch eine Kanüle und Septum eingeleitet sowie mittels eines Blasenzählers abgeführt. Der somit entstehende Volumenverlust an kontinuierlicher Phase von ca. 4 mL h^{-1} wurde automatisch durch eine mit *n*-Hexan gefüllte Spritzenpumpe ausgeglichen. Zum Aufbau der Emulsion wurden 0,1 mL des entsprechenden Monomers (**Dien-1** bis **Dien-4** oder **Dien-6**) zusammen mit 0 g bis 0,5 g DMF zur *n*-Hexan-Emulgator-Mischung gegeben und 10 min mittels Ultraschall homogenisiert. Die anschließende Initiierung der Polymerisation erfolgte durch Zugabe von 1 mol-% bis 5 mol-% *Grubbs*-Katalysator zweiter Generation, welcher zuvor in einigen Tropfen *n*-Hexan gelöst wurde. Bei einigen Reaktionen erfolgte zusätzlich die Beimengung von 10 mol-% Phosphorsäure zur schnelleren Katalysatoraktivierung. Bei welchen Versuchen diese Beimengung erfolgte sowie welche Konzentrationen verwendet wurden, ist in Tabelle 4-4 und den zugehörigen Fußzeilen detailliert aufgeführt. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h bis 72 h bei ca. $45 \text{ }^\circ\text{C}$ und unter ständiger Zufuhr von Argon sowie *n*-Hexan gerührt. Nachfolgend wurde die Reaktionsmischung (bis auf wenige Milliliter Primärdispersion als Rückstellprobe) in 10-fachem Ethanolüberschuss gefällt, um den Emulgator zu entfernen. Die gelbliche Lösung wurde eingeengt und das erhaltene Polymer bei Raumtemperatur und reduziertem Druck getrocknet sowie $^1\text{H-NMR}$ - und GPC-Analysen unterworfen. Einige Tropfen der Rückstellprobe wurden verdünnt und für die REM sowie DLS verwendet.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): Poly(**Dien-2**): $\delta = 5,40$ (m, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 2,00–2,10 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1,60–1,70 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1,40–1,50 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$); Poly(**Dien-6**): $\delta = 9,20$ (s, 1H, N- $\text{CH}=\text{N}$), 7,80 (s, 2H, N- $\text{CH}=\text{CH}-\text{N}$), 5,30–5,40 (s, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4,13 (s, 4H, 2 N- CH_2-), 1,91 (s, 4H, 2 N- CH_2-CH_2-) 1,20–1,30 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$).

GPC (in THF, gegen PS): $\overline{M}_n = 150 \text{ g mol}^{-1}$ für Poly(**Dien-2**) bis $2\,800 \text{ g mol}^{-1}$ für Poly(**Dien-6**), $\overline{M}_w / \overline{M}_n^{-1} = 1,2$ bis $1,7$ (vgl. Tabelle 4-4).

DLS: $D_{\text{hydrodyn.}} = 150 \text{ nm}$ für Poly(**Dien-2**) bis 700 nm , bimodal für Poly(**Dien-6**) (vgl. Tabelle 4-4).

REM: Filmbildung.

8.3.3 Partikel via Cyclopolymerisation von α,ω -Diinen

Auch hier wurden als erstes 100 mg PI-*b*-PMMA in einen 50 mL Einhalsrundkolben mit Septum vorgelegt und für mindestens 4 h in 5 g getrocknetem *n*-Hexan gerührt. Zur Entgasung wurde für ca. 20 min Argon durch eine Kanüle in die homogene Mischung eingeleitet. Der Aufbau der Emulsion erfolgte durch Zugabe von 200 mg Monomer, gelöst in 0,5 g DMF, und 10-minütige Ultraschallbehandlung. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 1 mol-% bis 5 mol-% Initiator (**I-1** bzw. **I-2**), welcher in einigen Tropfen DMF gelöst wurde, gestartet. Genaue Einwägen und Variationen der Versuchsbedingungen können der Tabelle 4-5 sowie den zugehörigen Fußnoten entnommen werden. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei ca. 40 °C gerührt, wobei es zu einer zügigen tiefroten (**I-1**) bzw. dunkelgrünen (**I-2**) Färbung kam. Nach Abbruch der Reaktion durch Zugabe von Ethylvinylether wurde die Reaktionsmischung (bis auf eine Rückstellprobe) in 10-fachem Überschuss an Ethanol gefällt, um den Emulgator zu entfernen. Die Lösung wurde eingengt, sodass das erhaltene Polymer (lediglich bei den Versuchen mit **Diin-1** und **I-1**) unter reduziertem Druck und bei Raumtemperatur getrocknet werden konnte. Dieses wurde im Anschluss für die $^1\text{H-NMR}$ - und GPC-Analysen verwendet. Einige Tropfen der Primärdispersion wurden verdünnt und mit Hilfe der REM sowie DLS untersucht.

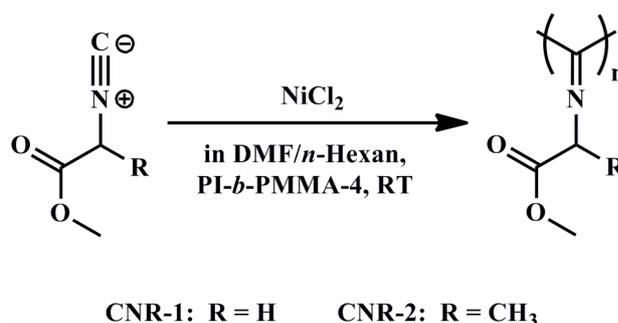
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): Poly(**Diin-1**): $\delta = 5,10$ (s, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4,30 (s, 4H, 2 O- CH_2-CH_3), 3,40 (s, 4H, 2 $-\text{CH}_2-$), 1,30 (s, 6H, 2 O- CH_2-CH_3).

GPC (in THF, gegen PS): $\overline{M}_n = 1\,000\text{ g mol}^{-1}$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n^{-1} = 2,4$ für Poly(**Diin-1**) (vgl. Tabelle 4-5).

DLS: $D_{hydrodyn.} = 100$ nm für Poly(**Diin-1**) (vgl. Tabelle 4-5).

REM: Filmbildung bzw. Partikel mit leichter Verfilmung für Poly(**Diin-1**) (vgl. Tabelle 4-5).

8.3.4 Partikel via Ni-katalysierter Polymerisation Isocyaniden



200 mg PI-*b*-PMMA wurden zu Beginn in einen 50 mL Einhalsrundkolben mit Septum vorgelegt und für mindestens 4 h in 12 g wasserfreiem *n*-Hexan gerührt. Anschließend wurde die homogene Mischung für ca. 20 min durch Einleiten eines Argonstroms mittels einer Kanüle entgast. Die Emulsion wurde durch Zugabe von 100 mg bis 200 mg Monomer (**CNR-1** und **CNR-2**), welches in 0,5 g DMF gelöst vorlag, und 10-minütige Einwirkung von Ultraschall aufgebaut. Nachfolgend wurde 1 mol-% des jeweiligen Ni-Katalysators in einigen Tropfen DMF zugegeben und die Reaktionsmischung für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Teilweise wurde für einige Minuten Druckluft eingeleitet, um einer eventuellen Reduktion der Nickelkomponente entgegen zu wirken. Des Weiteren erfolgte bei einigen Versuchen die Beimengung von KCl bzw. KBr als Lipophob. Bei welchen Versuchen die aufgeführten Beimengungen erfolgten, ist in Tabelle 4-6 aufgeführt. Nach Reaktionsende wurde die Mischung (bis auf eine Rückstellprobe) zur Emulgatorentfernung in 10-fachem Ethanolüberschuss gefällt. Die überstehende Lösung wurde eingengt, sodass das erhaltene Polymer unter reduziertem Druck bei Raumtemperatur getrocknet werden konnte. Im Anschluss wurden die Proben mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sowie der GPC analysiert. Einige Tropfen der Primärdispersion wurden verdünnt und mit der REM sowie DLS untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): Poly(**CNR-1**): $\delta = 4,10\text{--}4,40$ (m, 2H, N- $\text{CH}_2\text{-COO}$), $3,40\text{--}4,00$ (m, 3H, COO-CH_3); Poly(**CNR-2**): $\delta = 4,30\text{--}4,70$ (br, 1H, N- CH-), $3,50\text{--}4,00$ (m, 3H, COO-CH_3), $1,20\text{--}1,80$ (m, 3H, -CH-CH_3).

GPC (in THF, gegen PS): $\overline{M}_n = 1\,100 \text{ g mol}^{-1}$ bis $3\,800 \text{ g mol}^{-1}$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n^{-1} = 1,8$ bis $2,7$ für Poly(**CNR-2**) (vgl. Tabelle 4-6).

DLS: $D_{hydrodyn.} = 80 \text{ nm}$ bis 120 nm , teilweise bimodal für Poly(**CNR-2**) (vgl. Tabelle 4-6).

REM: sphärische, teilweise polydisperse Partikel für Poly(**CNR-2**) (vgl. Tabelle 4-6).

8.3.5 Kern-Schale-Partikel via sequenzieller Polymerisation

Zur Erzeugung von Hybridpartikeln durch die Polymerisation eines zweiten Materials um einen bereits bestehenden Polymerkern wurden zunächst Partikel, bestehend aus Poly(**Norb-1**) oder Poly(**Norb-3**) (analog 8.3.1) bzw. Poly(urethan) (PU), hergestellt.

Auch für die Synthese der PU-Partikel wurden 200 mg PI-*b*-PMMA in einen 50 mL Einhalsrundkolben mit Septum eingewogen und für ca. 4 h in 12 g wasserfreiem *n*-Hexan gerührt. Durch 20-minütiges Einleiten von Argon mit Hilfe einer Kanüle wurde die Mischung anschließend entgast. Nach Zugabe von 216 mg 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan (**CHDM**) und 50 mg Dibutylzinndiacetat in 500 mg DMF sowie 10-minütiger Ultraschalleinwirkung entstand eine homogene Emulsion. Durch Zugabe von 420 mg 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat) (**HDMI**), gelöst in 200 mg DMF, und starkem Rühren kam es zur Vereinigung der Tröpfchen und somit zum Start der Polyaddition. Diese Mischung wurde nun für 24 h bei ca. 30 °C gerührt. An dieser Stelle wurde das Gemisch noch nicht vollständig gefällt, sondern nur eine Probe entnommen, um Partikelgröße, Molekulargewicht und Reinheit der Kerne zu untersuchen.

Nachdem die Polymerkerne auf diese Weise erzeugt waren, wurde die Dispersion als „Saat“ für die folgende radikalische Polymerisation genutzt. Zunächst wurden dazu 400 mg bis 500 mg des entsprechenden Vinylmonomers (**MMA**, **tBMA** oder **HEMA**) sowie 2,5 mol-% des Vernetzers *N,N'*-Methylenbisacrylamid (**MBAA**) in 500 mg DMF gelöst und zur Kernpartikel-Dispersion gegeben. 10-minütige Ultraschalleinwirkung diente der Vereinigung bestehender „Saat“-Tröpfchen mit den Vinylmonomertropfen. Schließlich wurden 2,5 mol-% des Radikalbildners 2,2'-Azobis[4-methoxy-2,4-dimethyl]pentannitril (**V-70**) bzw. Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid (**Irgacure 819**) in einigen Tropfen DMF gelöst und auch zur Dispersion gegeben, um die radikalische Polymerisation zu starten. Welcher Initiator bzw. Monomermenge bei welchem Versuch genutzt wurde, kann der Tabelle 5-1 entnommen werden. Nach weiteren 24 h Rühren bei etwa 40 °C wurde nun

der Rest des Gemisches (bis auf eine Probe der Primärdispersion) in 10-fachem Überschuss Ethanol gefällt.

Sowohl nach der Darstellung der Kern- als auch der Kern-Schale-Dispersionen wurden die gefällten Teilproben durch Waschen mit *n*-Hexan vom Emulgator befreit, unter reduziertem Druck bei Raumtemperatur getrocknet und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie sowie GPC analysiert. Einige Tropfen der Primärdispersion wurden verdünnt und mit Hilfe der REM untersucht.

¹H-NMR (250 MHz, DMF-d₇): PU-Kern: $\delta = 6,80\text{--}7,00$ (m, 2H, 2 C–NH–COO), 3,70–3,90 (m, 4H, 2 COO–CH₂–CH<), 3,20–3,40 (m, 2H, 2 NH–CH<), 0,90–1,80 (m, 30H, Cyclohexylring); Poly(**Norb-1**)-Kern & Poly(**Norb-3**)-Kern: siehe 8.3.1; Poly(**MMA**)-Schale: $\delta = 3,60$ (s, 3H, COO–CH₃), 1,80–1,90 (m, 2H, –CH₂–), 0,80–0,90 (m, 3H, C–CH₃); Poly(**HEMA**)-Schale: $\delta = 4,10$ (s, 2H, COO–CH₂–CH₂–OH), 3,80 (s, 2H, COO–CH₂–CH₂–OH), 1,80–1,90 (m, 2H, –CH₂–), 0,80–0,90 (m, 3H, C–CH₃); Poly(**tBMA**)-Schale: $\delta = 1,80\text{--}1,90$ (m, 2H, –CH₂–), 1,20 (s, 9H, –C–(CH₃)₃), 0,80–0,90 (m, 3H, C–CH₃).

GPC (in DMF, gegen PS) PU-Kern: $\overline{M}_n = 6\,800\text{ g mol}^{-1}$ bis $14\,800\text{ g mol}^{-1}$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n^{-1} = 1,3$ bis 2,1 (vgl. Tabelle 5-1); (in THF, gegen PS) Poly(**Norb**)-Kern: $\overline{M}_n = 11\,100\text{ g mol}^{-1}$ bis $35\,000\text{ g mol}^{-1}$, $\overline{M}_w / \overline{M}_n^{-1} = 1,4$ bis 3,4 (vgl. Tabelle 5-3).

DLS: $D_{hydrodyn.} = 80\text{ nm}$ bis 125 nm (Poly(**Norb**)-Kern), 115 nm bis 225 nm , teilweise bimodal (Hybrid), (vgl. Tabelle 5-3).

REM: Kerne: sphärische Partikel (vgl. Tabelle 5-1 & Tabelle 5-3); Hybrid: sphärische bis deformierte Partikel (vgl. Tabelle 5-1 & Tabelle 5-3).

TEM: Kern-Schale-Strukturen erkennbar; Markierungsverfahren mit Wolframatophosphorsäure und Rutheniumtetroxid konnten erfolgreich durchgeführt werden.

Ethylenglycoldimethacrylat (**EGDMA**). In diesem Fall wurden in einen 100 mL Einhalsrundkolben mit Septum 500 mg (bzw. 100 mg) PI-*b*-PMMA eingewogen und für mindestens 4 h in 30 g wasserfreiem *n*-Hexan (bzw. 14,3 g wasserfreiem Cyclohexan) gerührt. Zur Entgasung wurde in diese homogene Mischung anschließend für ca. 20 min ein Argonstrom eingeleitet. Nachfolgend wurden 100 mg (bzw. 40 mg) **MAA**, 1150 mg (bzw. 460 mg) **EGDMA** und zwischen 0 mol-% und 100 mol-% des **Templats** in 1,2 g DMF (bzw. 0,4 g Acetonitril) gelöst und zu der Tensidlösung gegeben. Durch Einwirkung von Ultraschall für 10 min wurde die Mischung homogenisiert und es entstand eine stabile Emulsion. Die nachfolgende Zugabe von 2,5 mol-% **V-70**, gelöst in 300 mg DMF (bzw. einigen Tropfen Acetonitril), führte zum Start der radikalischen Polymerisation. Die Stoffmengenverhältnisse zwischen Monomer und Templat sowie die Wahl der Lösungsmittelkombination sind in Tabelle 6-1 und Tabelle 6-4 zu den einzelnen Versuchen aufgeführt. Im Anschluss wurde die Mischung für 24 h bei ca. 40 °C gerührt und in 10-fachem Überschuss Ethanol gefällt. Trotz Entfernung des Emulgators durch Waschen konnten keine ¹H-NMR-Spektren oder GPC-Elugramme aufgenommen werden, da die Polymere unlöslich waren. Daher konnte nur die Primädispersion genutzt werden, um Größe und Form der Partikel mittels REM und DLS zu bestimmen.

¹H-NMR: nicht löslich.

GPC: nicht löslich.

DLS: $D_{hydrodyn.}$ = 95 nm bis 110 nm (vgl. Tabelle 6-1 & Tabelle 6-4).

REM: sphärische, einheitliche, glatte Partikel (vgl. Tabelle 6-1 & Tabelle 6-4).

II Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ADMET	acyclische Dien-Metathese-Polymerisation
AK	Arbeitskreis
Az-1	11-Azido-3,6,9-Trioxaundecan-1-amin
Az-2	<i>N</i> -(3-azidopropyl)-5-(dimethylamino)naphthalen-1-sulfonamid
Az-3	5-Azidopentansäure
<i>b</i>	<i>block</i> -Copolymer
br	breit
CHDM	1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan
CLSM	konfokale Laser-Scanning-Fluoreszenzmikroskopie
CMC	kritische Mizellierungskonzentration
CNR-1	Methyl-2-isocyanoacetat
CNR-2	Methyl-2-isocyanopropionat
<i>co</i>	statistisches Copolymer
d	Dublett
Dien-1	Diethylundeca-1,10-dien-6-ylphosphat
Dien-2	Undeca-1,10-dien-6-ylphosphonsäure
Dien-3	Undeca-1,10-dien-6,6-diylphosphonsäure
Dien-4	3,5-bis(oct-7-en-1-yloxy)benzylphosphonsäure
Dien-6	<i>N,N'</i> -Bis(undec-10-enyl)imidazoliumhexafluorophosphat
DLS	dynamische Lichtstreuung
Diin-1	Diethyl-2,2-di(prop-2-yn-1-yl)malonat
Diin-2	<i>N</i> -Ethyl- <i>N</i> -propyl- <i>N,N</i> -diprop-2-ynyl-ammoniumtetrafluoroborat
Diin-3	<i>N</i> -propyl- <i>N,N</i> -diprop-2-ynyl-ammoniumacetat
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EGDMA	Ethylenglykoldimethacrylat
EtOH	Ethanol
Exp.	Experiment
<i>g</i>	<i>graft(propf)</i> -Copolymer

GPC	Gelpermeationschromatographie
HDMI	4,4'-Methylenebis(cyclohexylisocyanat)
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
I-1	[Ru(CF ₃ COO) ₂ (1,3-dimesityl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-yliden)(=CH-2-(2-PrO)-5-NO ₂ -C ₆ H ₃)]
I-2	[Ru(CF ₃ COO) ₂ (1,3-dimesityl-2,4,5-trihydroimidazol-2-yliden)(=CH-2-(2-PrO)-C ₆ H ₄)]
ITC	isotherme Titrationskalorimetrie
IR	Infrarot
Irgacure 819	Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphinoxid
Kat.	Katalysator
LM	Lösungsmittel
m	Multipllett
MBAA	Methylenbisacrylamid
MeOH	Methanol
MAA	Methacrylsäure
MeCN	Acetonitril
MGP	molekular geprägtes Polymer
MMA	Methylmethacrylat
<i>n</i>	<i>normal</i>
n.-w.	nicht-wässrig
NMR	Kernspinresonanz
Norb-1	5-Norbornen-2- <i>endo</i> ,3- <i>endo</i> -dicarboxylsäurebis((S)-2- <i>N</i> -(tert-butoxycarbonyl)aminopropyl)ester
Norb-2	5-Norbornen-2- <i>endo</i> ,3- <i>exo</i> -dicarbonsäure
Norb-3	Dimethyl-5-norbornen-2- <i>endo</i> ,3- <i>endo</i> -dicarboxylat
Norb-4	5-Norbornen-2- <i>endo</i> ,3- <i>endo</i> -dimethanol
O/O	Öl in Öl
O/W	Öl in Wasser
PEG	Poly(ethylenglycol)
PgMA	Propargylmethacrylat
PI	Poly(isopren)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PPV	Poly(<i>para</i> -Phenylen-Vinylen)

PS	Poly(styrol)
PU	Poly(urethan)
ROMP	ringöffnende Metathesere-Polymerisation
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
<i>s</i>	<i>sekundär</i>
<i>stat.</i>	<i>statistisch</i>
<i>t</i>	<i>tertiär</i>
tBMA	<i>tertiär</i> -Butylmethacrylat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
<i>rac</i>	<i>racemisch</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
UV	Ultraviolett
V-70	2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylpentannitril)
VIS	sichtbar (visible)
w.E.	willkürliche Einheit
W/O	Wasser in Öl

III Symbol- und Einheitenverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
β	g L^{-1}	Massenkonzentration
c	mol L^{-1}	Stoffmengenkonzentration
γ	N m^{-1}	Grenzflächenspannung
D	m	Durchmesser
$D_{\text{hydrodyn.}}$	m	hydrodynamischer Durchmesser
δ	ppm	Chemische Verschiebung
δ_t	—	<i>Hansen</i> -Parameter (total)
δ_d	—	<i>Hansen</i> -Parameter (Dispersionskräfte)
δ_p	—	<i>Hansen</i> -Parameter (polare Kräfte)
δ_h	—	<i>Hansen</i> -Parameter (Wasserstoffbrücken)
ΔG	kcal mol^{-1}	freie <i>Gibbssche</i> Energieänderung
ΔH	kcal mol^{-1}	Enthalpieänderung
ΔS	kcal mol^{-1}	Entropieänderung
f	Hz	Frequenz
θ	°	Winkel der Detektorposition
K	—	Gleichgewichtskonstante
K_B	L mol^{-1}	Bindungskonstante
m	g	Masse
\overline{M}_n	g mol^{-1}	zahlengewichtetes mittleres Molekulargewicht
\overline{M}_w	g mol^{-1}	massengewichtetes mittleres Molekulargewicht
$\overline{M}_w \overline{M}_n^{-1}$	—	Polydispersitätsindex
n	mol	Stoffmenge
$\tilde{\nu}$	cm^{-1}	Wellenzahl
P	W	Leistung
pH	—	<i>potentia Hydrogenii</i>
\overline{P}_n	—	zahlengewichteter mittlerer Polymerisationsgrad
t	s	Zeit

T	°C bzw. K	Temperatur
T_g	°C bzw. K	Glasübergangstemperatur
U	V	Beschleunigungsspannung
V	L	Volumen
\dot{V}	L h ⁻¹	Volumenstrom
φ	Vol.-%	Volumenanteil
X	%	Umsatz
χ	mol-%	Stoffmengenanteil
ω	Gew.-%	Massenanteil

IV Literaturverzeichnis

- [1] D. Urban, K. Takamura *Polymer dispersions and their industrial applications*, Wiley-VCH: Weinheim, 2002.
- [2] J. Kroschwitz *Concise encyclopedia of polymer science and engineering*, Wiley: New York, 1990.
- [3] D. Distler *Waßrige Polymerdispersionen*, Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
- [4] E. Daniels, E. Sudol, M. El-Aasser *Polymer colloids: science and technology of latex systems*, American Chemical Society: Washington, DC, 2002.
- [5] A. Ibbotson, Market Research: Shift in Global Synthetic Latex Polymers Market has Manufacturers Looking to the Future, In Kline & Company Consulting Group: (2010).
- [6] D. Blackley *Polymer Latices: Science and Technology Volume 1: Fundamental Principles*, Chapman & Hall: London, 1997.
- [7] H. Dörfler *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*, Springer: Berlin, 2002.
- [8] P. Lovell, M. El-Aasser, P. Lovell *Emulsion polymerization and emulsion polymers*, Wiley New York, 1997.
- [9] N. Bechthold, *Dissertation: Polymerisation in Miniemulsion*, Universität Potsdam, 2000.
- [10] W. Keim *Kunststoffe: Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*, Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
- [11] K. Barrett: *Brit. Polym. J.* 5 (1973), S. 259.
- [12] P. Dowding, B. Vincent: *Colloid Surface A* 161 (2000), S. 259.
- [13] M. Antonietti, K. Landfester: *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002), S. 689.
- [14] M. Stevens *Polymer chemistry*, Oxford university press New York, 1990.
- [15] J. M. Asua: *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002), S. 1283.
- [16] W. Smith, R. Ewart: *J. Chem. Phys.* 16 (1948), S. 592.
- [17] I. Kühn, K. Tauer: *Macromolecules* 28 (1995), S. 8122.
- [18] R. Arshady: *Colloid Polym. Sci.* 270 (1992), S. 717.
- [19] F. Hansen, J. Ugelstad: *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 17 (1979), S. 3033.
- [20] Y. Leong, F. Candau: *J. Phys. Chem. US* 86 (1982), S. 2269.
- [21] W. Harkins: *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947), S. 1428.
- [22] W. V. Smith: *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949), S. 4077.

- [23] R. Norrish, R. Smith: *Nature* 150 (1942), S. 336.
- [24] V. Trommsdorff, H. Köhle, P. Lagally: *Makromol. Chem. I* (1948), S. 169.
- [25] J. Periard, A. Banderet, G. Riess: *J. Polym. Sci. Pol. Lett.* 8 (1970), S. 109.
- [26] G. Riess, J. Nervo, D. Rogez: *Polym. Eng. Sci.* 17 (1977), S. 634.
- [27] G. Riess: *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003), S. 1107.
- [28] G. Riess, C. Labbe: *Macromol. Rapid. Comm.* 25 (2004), S. 401.
- [29] A. Imhof, D. Pine: *J. Colloid Interf. Sci.* 192 (1997), S. 368.
- [30] N. Cameron, D. Sherrington: *J. Chem. Soc. Faraday T.* 92 (1996), S. 1543.
- [31] K. Landfester, M. Willert, M. Antonietti: *Macromolecules* 33 (2000), S. 2370.
- [32] K. Müller, M. Klapper, K. Müllen: *Macromol. Rapid. Comm.* 27 (2006), S. 586.
- [33] K. Müller, M. Klapper, K. Müllen: *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 45 (2007), S. 1101.
- [34] K. Müller, M. Klapper, K. Müllen: *Colloid Polym. Sci.* 285 (2007), S. 1157.
- [35] C. Hansen *The three dimensional solubility parameter*, Danish Technical Press: Kopenhagen, 1967.
- [36] C. Hansen: *Ind. Eng. Chem. Prod. R.D.* 8 (1969), S. 2.
- [37] K. Müller, *Dissertation: Nicht-wässrige Emulsionspolymerisation*, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, 2008.
- [38] O. Tcherkasskaya, S. Ni, M. Winnik: *Macromolecules* 29 (1996), S. 610.
- [39] D. Worsfold, S. Bywater: *Can. J. Chem.* 42 (1964), S. 2884.
- [40] A. Kabanov, E. Batrakova, V. Alakhov: *J. Control. Release* 82 (2002), S.
- [41] A. Francis *Advances in Chemistry Series: Critical Solution Temperatures*, American Chemical Society: Washington D. C., 1961.
- [42] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, *et al.*: *Angew. Chem.* 67 (1955), S. 541.
- [43] G. Natta: *Angew. Chem.* 68 (1956), S. 393.
- [44] R. Grubbs: *Angew. Chem. Int. Edit.* 45 (2006), S. 3760.
- [45] W. Truett, D. Johnson, I. Robinson, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960), S. 2337.
- [46] R. Banks, G. Bailey: *Ind. Eng. Chem. Prod. RD* 3 (1964), S. 170.
- [47] RÖMPP *Chemisches Lexikon Olefin-Metathese*, Georg Thieme Verlag, 2004.
- [48] R. Streck: *J. Mol. Catal.* 76 (1992), S. 359.
- [49] J. Hérisson, Y. Chauvin: *Makromol. Chem.* 141 (1970), S. 161.
- [50] R. Grubbs, T. Brunck: *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972), S. 2538.
- [51] R. Grubbs, A. Miyashita: *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978), S. 7418.
- [52] T. Trnka, R. Grubbs: *Acc. Chem. Res* 34 (2001), S. 18.
- [53] T. Baughman, K. Wagener: *Adv. Polym. Sci.* 176 (2005), S. 1.

- [54] S. Leuthäuser, *Dissertation: Donoreigenschaften elektronisch variiertes N-Heterocyclischer Carbene*, Technische Universität Darmstadt, 2007.
- [55] A. Anderson, N. Merckling, Patent, US 1955/2721189, 1955.
- [56] J. Gallivan, J. Jordan, R. Grubbs: *Tetrahedron Lett.* 46 (2005), S. 2577.
- [57] J. Claverie, S. Viala, V. Maurel, *et al.*: *Macromolecules* 34 (2001), S. 382.
- [58] C. Airaud, V. Héroguez, Y. Gnanou: *Macromolecules* 41 (2008), S. 3015.
- [59] A. Chemtob, V. Héroguez, Y. Gnanou: *Macromolecules* 35 (2002), S. 9262.
- [60] C. Adjiman, A. Clarke, G. Cooper, *et al.*: *Chem. Commun.* 24 (2008), S. 2806.
- [61] S. Sutthasupa, K. Terada, F. Sanda, *et al.*: *Polymer* 48 (2007), S. 3026.
- [62] D. M. Lynn, S. Kanaoka, R. H. Grubbs: *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996), S. 784.
- [63] K. Wagener, J. Boncella, J. Nel, *et al.*: *Makromol. Chem.* 191 (1990), S. 365.
- [64] K. Wagener, J. Boncella, J. Nel: *Macromolecules* 24 (1991), S. 2649.
- [65] W. Carothers: *Chem. Rev.* 8 (1931), S. 353.
- [66] W. Carothers: *Trans. Faraday Soc.* 32 (1936), S. 39.
- [67] P. Flory: *Chem. Rev.* 39 (1946), S. 137.
- [68] P. Flory: *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936), S. 1877.
- [69] H. Elias *Makromoleküle*, Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2009.
- [70] S. Lehman Jr, K. Wagener: *Macromolecules* 35 (2002), S. 48.
- [71] F. Courchay, J. Sworen, I. Ghiviriga, *et al.*: *Organometallics* 25 (2006), S. 6074.
- [72] W. Henry: *Philos. T. Roy. Soc.* 93 (1803), S. 29.
- [73] M. Sanford, J. Love, R. Grubbs: *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001), S. 6543.
- [74] B. Aitken, M. Lee, M. Hunley, *et al.*: *Macromolecules* 43 (2010), S. 1699.
- [75] A. Stark, M. Ajam, M. Green, *et al.*: *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006), S. 1934.
- [76] S. P'Pool, H. Schanz: *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007), S. 14200.
- [77] D. Lynn, E. Dias, R. Grubbs, *et al.*, Patent, US 6,486,279, 2002.
- [78] J. Pecher, S. Mecking: *Macromolecules* 40 (2007), S. 7733.
- [79] S. Nenov, M. S. Hoffmann, W. Steffen, *et al.*: *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 47 (2009), S. 1724.
- [80] H. Fox, M. Wolf, R. O'Dell, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994), S. 2827.
- [81] H. Fox, R. Schrock: *Organometallics* 11 (1992), S. 2763.
- [82] G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini: *Atti Accad. Naz. Lincei Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* 25 (1958), S. 3.
- [83] J. Stille, D. Frey: *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961), S. 1697.
- [84] F. Schattenmann, R. Schrock, W. Davis: *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996), S. 3295.

- [85] U. Anders, O. Nuyken, M. Buchmeiser: *Des. Monomers Polym.* 6 (2003), S. 135.
- [86] L. Yang, M. Mayr, K. Wurst, *et al.*: *Chem.-Eur. J.* 10 (2004), S. 5761.
- [87] K. Coakley, M. McGehee: *Appl. Phys. Lett.* 83 (2009), S. 3380.
- [88] S. Allard, M. Forster, B. Souharce, *et al.*: *Angew. Chem. Int. Edit.* 47 (2008), S. 4070.
- [89] P. Kumar, K. Wurst, M. Buchmeiser: *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2008), S. 387.
- [90] Y. Vygodskii, A. Shaplov, E. Lozinskaya, *et al.*: *Macromolecules* 41 (2008), S. 1919.
- [91] T. Kotre, M. T. Zarka, J. O. Krause, *et al.*: *Macromol. Symp.* 217 (2004), S. 203.
- [92] M. R. Buchmeiser: *Adv. Polym. Sci.* 176 (2005), S. 89.
- [93] K. Freudenberg, E. Schaaf, G. Dumpert, *et al.*: *Naturwissenschaften* 27 (1939), S. 850.
- [94] T. Nakano, Y. Okamoto: *Chem. Rev* 101 (2001), S. 4013.
- [95] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955), S. 1708.
- [96] Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979), S. 4763.
- [97] F. Millich: *Chem. Rev.* 72 (1972), S. 101.
- [98] O. Vogl, G. Jaycox: *Polymer* 28 (1987), S. 2179.
- [99] R. Nolte: *Chem. Soc. Rev.* 23 (1994), S. 11.
- [100] M. Suginome, Y. Ito: *Adv. Polym. Sci.* 171 (2004), S. 77.
- [101] K. Onitsuka, M. Yamamoto, T. Mori, *et al.*: *Organometallics* 25 (2006), S. 1270.
- [102] A. Bieglé, A. Mathis, J. Galin: *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2000), S. 113.
- [103] F. Millich: *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* 15 (1980), S. 207.
- [104] P. Kamer, R. Nolte, W. Drenth: *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988), S. 6818.
- [105] M. Green, R. Gross, F. Schilling, *et al.*: *Macromolecules* 21 (1988), S. 1839.
- [106] T. Deming, B. Novak: *Macromolecules* 24 (1991), S. 326.
- [107] A. Musyanovych, K. Landfester *Macromolecular Engineering: precise synthesis, materials properties, applications*, Matyjaszewski, K., Gnanou Y., Leibler L. Eds.; WEILEY-VCH: Weinheim, 2007.
- [108] A. Guyot, K. Landfester, F. Joseph Schork, *et al.*: *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007), S. 1439.
- [109] M. Devon, J. Gardon, G. Roberts, *et al.*: *J. Appl. Polym. Sci.* 39 (1990), S. 2119.
- [110] V. Eliseeva, T. R. Aslamazova, E. Morozova, *et al.*: *Prog. Org. Coat.* 13 (1985), S. 195.
- [111] Z. Yu, Y. Ou, Z. Qi, *et al.*: *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 36 (1998), S. 1987.
- [112] J. Lean, E. Castner, Patent, US 2004/0127603, 2002.
- [113] T. Min, A. Klein, M. El Aasser, *et al.*: *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 21 (1983), S. 2845.
- [114] S. Torza, S. Mason: *J. Colloid Interf. Sci.* 33 (1970), S. 67.

- [115] V. Dimonie, E. Daniels, O. Shaffer, *et al.* *Emulsion polymerization and emulsion polymers: Control of particle morphology*, Wiley: New York, 1997.
- [116] I. Piirma, M. Chang: *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 20 (1982), S. 489.
- [117] M. Grancio, D. Williams: *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 8 (1970), S. 2617.
- [118] G. Kanig, N. Neff: *Colloid Polym. Sci.* 253 (1975), S. 29.
- [119] G. Allen, M. Bowden, D. Blundell, *et al.*: *Polymer* 14 (1973), S. 597.
- [120] K. Landfester, F. Tiarks, H. Hentze, *et al.*: *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2000), S. 1.
- [121] F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti: *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 39 (2001), S. 2520.
- [122] M. Li, E. Daniels, V. Dimonie, *et al.*: *Macromolecules* 38 (2005), S. 4183.
- [123] M. Rogers, T. Long *Synthetic methods in step-growth polymers*, Wiley: New York, 2003.
- [124] R. Haschick, K. Müller, M. Klapper, *et al.*: *Macromolecules* 41 (2008), S. 5077.
- [125] M. Barrère, K. Landfester: *Macromolecules* 36 (2003), S. 5119.
- [126] J. M. K. G. Cowie *Polymers: chemistry and physics of modern materials, 2nd Edition*, CRC Press: London, UK, 1991.
- [127] D. Kukanja, J. Golob, A. Zupan i Valant, *et al.*: *J. Appl. Polym. Sci.* 78 (2000), S. 67.
- [128] G. N. Chen, K. N. Chen: *J. Appl. Polym. Sci.* 71 (1999), S. 903.
- [129] D. Quémener, M. Le Hellaye, C. Bissett, *et al.*: *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 46 (2008), S.
- [130] M. Malkoch, R. J. Thibault, E. Drockenmuller, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005), S. 14942.
- [131] C. Cheng, K. Qi, E. Khoshdel, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006), S. 6808.
- [132] K. Stubenrauch, C. Moitzi, G. Fritz, *et al.*: *Macromolecules* 39 (2006), S. 5865.
- [133] C. Cheng, E. Khoshdel, K. L. Wooley: *Macromolecules* 40 (2007), S. 2289.
- [134] E. Piiraja, H. Lippmaa, O. Metlitskaya, *et al.*: *Eur. Polym. J.* 16 (1980), S. 641.
- [135] P. Blais, D. Carlsson, G. Csullog, *et al.*: *J. Colloid Interf. Sci.* 47 (1974), S. 636.
- [136] A. Baszkin, M. Nishino, L. Ter Minassian-Saraga: *J. Colloid Interf. Sci.* 54 (1976), S. 317.
- [137] G. D. Cooper, M. Prober: *J. Polym. Sci.* 44 (1960), S. 397.
- [138] J. Hollahan, B. Stafford, R. Falb, *et al.*: *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969), S. 807.
- [139] L. Penn, H. Wang: *Polym. Advan. Technol.* 5 (1994), S. 809.
- [140] L. Penn, B. Jutis: *J. Adhesion* 30 (1989), S. 67.
- [141] Y. Wu, G. C. Tesoro: *J. Appl. Polym. Sci.* 31 (1986), S. 1041.
- [142] G. Zheng, H. D. H. Stöver: *Macromolecules* 35 (2002), S. 6828.
- [143] H. C. Kolb, M. Finn, K. B. Sharpless: *Angew. Chem.* 40 (2001), S. 2004.

- [144] H. Nandivada, X. Jiang, J. Lahann: *Adv. Mater.* 19 (2007), S. 2197.
- [145] R. Huisgen: *Angew. Chem.* 75 (1963), S. 742.
- [146] V. O. Rodionov, V. V. Fokin, M. Finn: *Angew. Chem.* 117 (2005), S. 2250.
- [147] V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen: *Eur. J. Org. Chem.* 2006 (2006), S. 51.
- [148] M. Meldal, C. W. Tornøe: *Chem. Rev.* 108 (2008), S. 2952.
- [149] S. Stelzig, K. Chiad, M. Klapper, *et al.* *Multicomponent Solvent Systems – A Versatile Tool to Modify Inorganic Particles, in Bearbeitung.*
- [150] A. Deiters, T. A. Cropp, M. Mukherji, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), S. 11782.
- [151] B. Tieke *Makromolekulare Chemie, 2. Auflage*, Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- [152] J. F. Lutz: *Angew. Chem.* 119 (2007), S. 1036.
- [153] B. Sellergren *Molecularly imprinted polymers: man-made mimics of antibodies and their applications in analytical chemistry*, Elsevier: Amsterdam, 2001.
- [154] M. Komiyama, T. Takeuchi, T. Mukawa, *et al.* *Molecular imprinting: From Fundamentals to Applications*, Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [155] S. Piletsky, A. Turner *Molecular imprinting of polymers*, Landes Bioscience: Austin, 2006.
- [156] M. Yan, O. Ramström *Molecularly imprinted materials: science and technology*, CRC Press: New York, 2005.
- [157] L. Schweitz, P. Spéjel, S. Nilsson: *Analyst* 125 (2000), S. 1899.
- [158] K. Flavin, M. Resmini: *Anal. Bioanal. Chem.* 393 (2009), S. 437.
- [159] C. J. Tan, Y. W. Tong: *Anal. Bioanal. Chem.* 389 (2007), S. 369.
- [160] G. E. M. Tovar, I. Kräuter, C. Gruber: *Top. Curr. Chem.* (2003), S. 125.
- [161] D. Vaihinger, K. Landfester, I. Kräuter, *et al.*: *Macromol. Chem. Phys.* 203 (2002), S. 1965.
- [162] C. Do Ki, J. Y. Chang: *Macromolecules* 39 (2006), S. 3415.
- [163] F. Priego-Capote, L. Ye, S. Shakil, *et al.*: *Anal. Chem.* 80 (2008), S. 2881.
- [164] G. Dvorakova, R. Haschick, K. Chiad, *et al.*: *Macromol. Rapid. Comm.* 31 (2010), S. 2035.
- [165] N. Pérez-Moral, A. Mayes: *Anal. Chim. Acta.* 504 (2004), S. 15.
- [166] J. Black, W. Duncan, R. Shanks: *Brit. J. Pharmacol.* 25 (1965), S. 577.
- [167] W. Liu, W. He, Y. Wang, *et al.*: *Polym. Int.* 55 (2006), S. 520.
- [168] S. Brusseau, J. Belleney, S. Magnet, *et al.*: *Polym. Chem.* 1 (2010), S. 720.
- [169] K. Ishizu, S. Kim, A. Ichimura: *J. Appl. Polym. Sci.* 85 (2002), S. 900.

- [170] J. F. Ge, F. Lu, W. Ding: *Chin. Chem. Lett.* 13 (2002), S. 993.
- [171] H. Kempe, M. Kempe: *Macromol. Rapid. Comm.* 25 (2004), S. 315.
- [172] W. Y. Chen, C. S. Chen, F. Y. Lin: *J. Chromatogr.* 923 (2001), S. 1.
- [173] R. Kirchner, J. Seidel, G. Wolf, *et al.*: *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 43 (2002), S. 279.
- [174] A. Weber, M. Dettling, H. Brunner, *et al.*: *Macromol. Rapid. Comm.* 23 (2002), S. 824.
- [175] L. Indyk, H. F. Fisher: *Methods Enzymol.* 295 (1998), S. 350.
- [176] I. Jelesarov, H. R. Bosshard: *J. Mol. Recognit.* 12 (1999), S. 3.
- [177] K. Chiad, S. H. Stelzig, R. Gropeanu, *et al.*: *Macromolecules* 42 (2009), S. 7545.
- [178] P. L. Privalov, S. J. Gill: *Pure Appl. Chem.* 61 (1989), S. 1097.
- [179] I. Haq, J. E. Ladbury, B. Z. Chowdhry, *et al.*: *J. Mol. Biol.* 271 (1997), S. 244.
- [180] K. A. T. Silverstein, A. Haymet, K. A. Dill: *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998), S. 3166.
- [181] J. Zajac, J. Trompette, S. Partyka: *J. Therm. Anal.* 41 (1994), S. 1277.
- [182] M. J. Whitcombe, M. E. Rodriguez, P. Villar, *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995), S. 7105.
- [183] H. S. Frank, M. W. Evans: *J. Chem. Phys.* 13 (1945), S. 507.
- [184] S. Leavitt, E. Freire: *Curr. Opin. Struc. Biol.* 11 (2001), S. 560.
- [185] H. Zhu, M. McShane: *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005), S. 13448.
- [186] H. Kleinig, P. Sitte, U. Maier *Zellbiologie - 4. Aufl.*, Fischer Stuttgart: 1999.
- [187] M. Marsh, H. McMahon: *Science* 285 (1999), S. 215.
- [188] I. Mellman: *Annu. Rev. Cell. Dev. Biol.* 12 (1996), S. 575.
- [189] T. Soldati, M. Schliwa: *Nat. Rev. Mol. Cell Bio.* 7 (2006), S. 897.
- [190] L. Johannes, C. Lamaze: *Traffic* 3 (2002), S. 443.
- [191] M. P. Desai, V. Labhasetwar, E. Walter, *et al.*: *Pharmaceut. Res.* 14 (1997), S. 1568.
- [192] V. Holzapfel, A. Musyanovych, K. Landfester, *et al.*: *Macromol. Chem. Phys.* 206 (2005), S. 2440.
- [193] K. Yin Win, S. S. Feng: *Biomaterials* 26 (2005), S. 2713.
- [194] A. Bajpai, S. Shukla, S. Bhanu, *et al.*: *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008), S. 1088.
- [195] I. Espigares, C. Elvira, J. Mano, *et al.*: *Biomaterials* 23 (2002), S. 1883.
- [196] S. Lu, K. Anseth: *Macromolecules* 33 (2000), S. 2509.
- [197] H. Choi, T. Ooya, S. Sasaki, *et al.*: *Macromolecules* 36 (2003), S. 9313.
- [198] S. Shah, J. Wertheim, C. Wang, *et al.*: *J. Control. Release* 45 (1997), S. 95.
- [199] C. Brazel, N. Peppas: *Polymer* 40 (1999), S. 3383.
- [200] B. Jeong, A. Gutowska: *Trends Biotech.* 20 (2002), S. 305.

- [201] M. Morishita, A. Lowman, K. Takayama, *et al.*: *J. Control. Release* 81 (2002), S. 25.
- [202] M. Risbud, A. Hardikar, S. Bhat, *et al.*: *J. Control. Release* 68 (2000), S. 23.
- [203] T. Chandy, C. Sharma: *J. Appl. Polym. Sci.* 44 (1992), S. 2145.
- [204] J. Kim, J. Kim, Y. Lee, *et al.*: *J. Appl. Polym. Sci.* 44 (1992), S. 1823.
- [205] N. Tsapis, D. Bennett, B. Jackson, *et al.*: *P. Natl. Acad. Sci. USA* 99 (2002), S. 12001.
- [206] D. Edwards, J. Hanes, G. Caponetti, *et al.*: *Science* 276 (1997), S. 1868.
- [207] J. Lanphere, E. McKenna, W. Naimark, *et al.*, Patent, US 2009/0035352, 2008.
- [208] G. Khan, J. Zhu: *J. Control. Release* 57 (1999), S. 197.
- [209] J. R. Tennant: *Transplantation* 2 (1964), S. 685.
- [210] J. Rejman, V. Oberle, I. S. Zuhorn, *et al.*: *Biochem. J.* 377 (2004), S. 159.
- [211] H. Spielmann, U. Jacob-Müller, P. Schulz: *Anal. Biochem.* 113 (1981), S. 172.
- [212] U. O. Hafeli, G. J. Pauer: *J. Magn. Magn. Mater.* 194 (1999), S. 76.
- [213] W. Denk, J. H. Strickler, W. W. Webb: *Science* 248 (1990), S. 73.
- [214] K. M. Laginha, S. Verwoert, G. J. R. Charrois, *et al.*: *Clin. Cancer. Res.* 11 (2005), S. 6944.

V Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1: REM-Aufnahme einer getrockneten Methacrylat-Polymerdispersion.....	1
Abb. 1-2: Industrielle Anwendung von synthetischen Polymerdispersionen im Jahr 2009	3
Abb. 1-3: Schematischer Aufbau einer Emulsion.	4
Abb. 1-4: Schematischer Aufbau von Tensiden und deren Anordnung	5
Abb. 1-5: Schematische Gegenüberstellung der Alterungsmechanismen einer Emulsion. ^[9]	6
Abb. 1-6: Unterschiedliche Emulsionstypen und deren Einordnung nach Stabilität und	8
Abb. 1-7: Schematischer Ablauf einer Dispersionspolymerisation.	9
Abb. 1-8: Schematischer Ablauf einer Suspensionspolymerisation.....	10
Abb. 1-9: Schematischer Ablauf einer (Makro)Emulsionspolymerisation.	11
Abb. 1-10: Schematischer Ablauf einer Miniemulsionspolymerisation.....	12
Abb. 1-11: Schematischer Ablauf einer Mikroemulsionspolymerisation.	14
Abb. 1-12: Gegenüberstellung des kinetischen Verlaufs von diffusionskontrollierten (A).....	15
Abb. 1-13: Schematische Stabilisierung eines Emulsionströpfchens durch Blockcopolym	19
Abb. 1-14: Syntheseroute der PI-b-PMMA-Copolymere.....	21
Abb. 3-1: ¹ H-NMR Spektrum des Emulgators PI-b-PMMA-4,	26
Abb. 3-2: Zeitabhängigkeit der Tröpfchengröße in nicht-wässriger Emulsion.	28
Abb. 3-3: Temperaturabhängigkeit der Tröpfchengröße in nicht-wässriger Emulsion.	29
Abb. 3-4: Schematische Durchführung der nicht-wässrigen Emulsionspolymerisation.	30
Abb. 4-1: Allgemeine Reaktionsgleichung der Olefinmetathese.	31
Abb. 4-2: Mechanismus der Olefinmetathese nach Hérisson und Chauvin. ^[49]	32
Abb. 4-3: Grubbs-Katalysatoren erster (A) und zweiter (B) Generation.	33
Abb. 4-4: Unterschiedliche Typen der Olefinmetathese.	34
Abb. 4-5: Schematischer Mechanismus der ROMP.....	35
Abb. 4-6: Vorgehensweise zur Erzeugung von Polymerdispersionen via ROMP.	38
Abb. 4-7: Reaktionsschema zur ROMP von Norbornenderivaten mittels Grubbs-Katalys.....	38
Abb. 4-8: Für die ROMP in nicht-wässriger Emulsion verwendete Monomere.	39
Abb. 4-9: REM-Aufnahmen und DLS-Kurven der mittels ROMP erzeugten Partikel.....	42
Abb. 4-10: REM-Aufnahmen von Hohlpartikeln, erzeugt mittels ROMP von Norb-2	43
Abb. 4-11: Schematischer Mechanismus der ADMET. ^[64]	46
Abb. 4-12: ADMET von Deca-1,9-dien mittels Grubbs-Katalysator.	49
Abb. 4-13: Schema (links) sowie RI-Fließbild (rechts) des Versuchsaufbaus.....	50

Abb. 4-14: ADMET von Deca-1,9-dien mittels Grubbs-Katalysator in Gegenwart von D	51
Abb. 4-15: UV/VIS-Spektren von in DMF gelöstem Grubbs-Katalysator über der Zeit.	52
Abb. 4-16: Grubbs-Katalysator mit und ohne Emulgator in DMF bzw. n-Hexan.	53
Abb. 4-17: Für die ADMET in nicht-wässriger Emulsion getestete Monomere.	55
Abb. 4-18: Zweiphasenmischungen von Dien-6 & n-Hexan unter Zugabe von PI-b-PMMA .	56
Abb. 4-19: ADMET von Dien-6 in n-Hexan mittels Grubbs-Katalysator.	57
Abb. 4-20: Ergebnisse von 8 aufeinanderfolgenden DLS-Messungen.	58
Abb. 4-21: REM-Aufnahmen der Dispersion aus Experiment ADMET-2	61
Abb. 4-22: REM-Aufnahmen der Dispersionen aus den Experimenten ADMET-5 bis -8	62
Abb. 4-23: Mechanismen der Cyclopolymerisation von α,ω -Diinen ^[80]	66
Abb. 4-24: Verwendete Initiatoren für die Cyclopolymerisation von α,ω -Diinen.	67
Abb. 4-25: Verwendete Monomere für Versuche zur Cyclopolymerisation von α,ω -Diinen. .	68
Abb. 4-26: Cyclopolymerisation von Diin-1 mittels I-1 in nicht-wässriger Emulsion.	68
Abb. 4-27: REM-Aufnahmen der Dispersionen aus den Experimenten Cyclo-1 und -2	71
Abb. 4-28: Schematische Polymerisation von Isocyaniden.	74
Abb. 4-29: Mechanismus der Ni-katalysierten Polymerisation von Isocyaniden. ^[99]	74
Abb. 4-30: Monomere und Katalysatoren für die Polymerisation von Isocyaniden.	76
Abb. 4-31: Versuche zur homogenen Polymerisation von CNR-1 in unterschiedlichen	77
Abb. 4-32: Ni-katalysierte Polymerisation von CNR-2 mit NiCl_2 in nicht-wässriger Emuls. .	78
Abb. 4-33: REM-Aufnahmen der Dispersion aus Experimenten Iso-7	79
Abb. 4-34: REM-Aufnahmen der Dispersionen aus den Experimenten Iso-7 bis Iso-10	80
Abb. 4-35: Ni-katalysierte Polymerisation von CNR-2 mit $\text{Ni}(\text{acac})_2$ in n.-w. Emulsion.	81
Abb. 4-36: REM-Aufnahmen der Dispersionen aus den Experimenten Iso-11 und Iso-12	82
Abb. 5-1: Thermodynamisch kontrollierte Anordnung dreier nicht mischbarer Phasen	86
Abb. 5-2: Mögliche kinetisch kontrollierte Anordnung in Kern-Schale-Partikeln.	87
Abb. 5-3: Polyaddition von CHDM und HDMI in nicht-wässriger Emulsion.	91
Abb. 5-4: Verwendete Methacrylate zur Erzeugung einer Polymerschale.	92
Abb. 5-5: Initiatoren und Vernetzer für die radikalische Polymerisation in n.-w. Emulsion. .	92
Abb. 5-6: Schematische Durchführung der Synthese von PU-Kern-Schale-Partikeln.	93
Abb. 5-7: ¹ H-NMR-Spektrum der Partikel aus Exp. K-S-1 ,	96
Abb. 5-8: REM-Aufnahmen und Größenverteilungen der erzeugten Kern- (links) und	98
Abb. 5-9: TEM-Aufnahme der erzeugten Kern-Schale-Dispersion von Exp. K-S-1	99
Abb. 5-10: TEM-Aufnahmen der erzeugten Kern-Schale-Dispersion von Exp. K-S-8	101
Abb. 5-11: Polyaddition von 1,1'-Bis(hydroxymethyl)-Ferrocen, CHDM und HDMI	103

Abb. 5-12: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Partikel aus Exp. K-S-10,.....	104
Abb. 5-13: Versuche zur Markierung von Kern-Schale-Partikeln für die TEM.....	106
Abb. 5-14: Schematische Durchführung der Synthese von Kern-Schale-Partikeln.	110
Abb. 5-15: Verwendete Monomere zur Erzeugung von Kern-Schale-Partikeln.....	111
Abb. 5-16: REM-Aufnahmen und DLS-Kurven der erzeugten Kern- (links) und.....	114
Abb. 5-17: TEM-Aufnahmen erzeugter Hybridpartikel-Dispersion aus K-S-15 und K-S-16	116
Abb. 5-18: Allgemeiner Mechanismus der Azid-Alkin-Cycloaddition.....	121
Abb. 5-19: Schema der Oberflächenfunktionalisierung durch Azid-Alkin-Cycloaddition. ...	122
Abb. 5-20: Azid-Verbindungen für die Oberflächenmodifizierung von Polymerpartikeln...	123
Abb. 5-21: REM-Aufnahmen erzeugter Partikel aus Poly(PgMA) und Poly(PgMA-co-M ..	125
Abb. 5-22: Cu-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition von Az-1 an Poly(PgMA-co-MMA)-	126
Abb. 5-23: IR-Spektren der Proben K-S-23 vor und nach der Funktionalisierung.....	127
Abb. 5-24: Cu-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition von Az-2 an Poly(PgMA-co-MMA)-	128
Abb. 5-25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der mit Az-2 funktionalisierten Partikel aus Exp. K-S-24, ...	129
Abb. 5-26: Cu-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition von Az-3 an Poly(PgMA-co-MMA)-	130
Abb. 5-27: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der mit Az-3 funktionalisierten Partikel aus Exp. K-S-28, ...	131
Abb. 5-28: REM-Aufnahmen der Kern-, Kern-Schale- und funkt. Partikel aus K-S-29	132
Abb. 6-1: Schematische Synthese und Funktion von MGPs.	135
Abb. 6-2: <i>rac</i> -Propranolol.....	136
Abb. 6-3: Polymerisation von MAA und EGDMA unter Prägung von <i>rac</i> -Propranolol.....	138
Abb. 6-4: Schematische Durchführung der Synthese von MGP-Partikeln.....	138
Abb. 6-5: REM-Aufnahmen und (DLS-)Größenverteilungen molekular geprägter Partikel.	140
Abb. 6-6: Polymerisation von MAA und EGDMA unter Prägung von <i>rac</i> -Propranolol.....	146
Abb. 6-7: REM-Aufnahmen und (DLS-)Größenverteilungen molekular geprägter Partikel.	148
Abb. 6-8: Polymerisation von MAA und EGDMA unter Prägung von Rhodamin B.	155
Abb. 6-9: REM-Aufnahmen und (DLS-)Größenverteilungen molekular geprägter Partikel.	156
Abb. 6-10: REM-Aufnahmen und (DLS-)Größenverteilungen molekular geprägter Parti ...	157
Abb. 6-11: Relative Fluoreszenz der Zellen unter Zugabe unterschiedlicher Volumina ei...	159
Abb. 6-12: Relative Lumineszenz der Zellen nach Zugabe unterschiedlicher Volumina ei ..	161
Abb. 6-13: Visualisierung der Partikel aus MGP-16 (rot) und SYTO 16® (grün) in	162
Abb. 6-14: Polymerisation von MAA und EGDMA unter Prägung von Doxorubicin.	163

VI Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: <i>Verwendete Blockcopolymere und deren Blocklängen bzw. Verhältnisse</i>	25
Tabelle 4-1: <i>Löslichkeit und Farbänderung der Grubbs-Katalysatoren in</i>	36
Tabelle 4-2: <i>Versuche zur Erzeugung von Partikel via ROMP in nicht-wässriger Emulsion</i> . ..	40
Tabelle 4-3: <i>Für die ADMET in nicht-wässriger Emulsion getestete Monomere</i>	55
Tabelle 4-4: <i>Versuche zur Erzeugung von Partikeln via ADMET in nicht-wässriger Emuls</i> ..	59
Tabelle 4-5: <i>Versuche zur Erzeugung von Polymeren und Polymerpartikeln mittels</i>	69
Tabelle 4-6: <i>Versuche zur Erzeugung von Polymeren und Polymerpartikeln mittels</i>	77
Tabelle 5-1: <i>Versuche zur Erzeugung von Kern-Schale-Partikeln mit</i>	94
Tabelle 5-2: <i>Versuche zur Markierung von Kern-Schale-Partikeln für die TEM</i>	102
Tabelle 5-3: <i>Erzeugung von Kern-Schale-Partikeln mit Poly(norbornen)-Kernen und</i>	111
Tabelle 5-4: <i>Versuche zur Funktionalisierung von Poly(PgMA-co-MMA)-Partikeln mit</i>	124
Tabelle 6-1: <i>Versuche zur molekularen Prägung von Poly(MAA-co-EGDMA)-Partikeln</i> ..	139
Tabelle 6-2: <i>Untersuchung der Anbindung von rac-Propranolol an molekular geprägte</i>	142
Tabelle 6-3: <i>Durch ITC bestimmte thermodynamische Parameter der Anbindung von</i>	144
Tabelle 6-4: <i>Versuche zur molekularen Prägung von Poly(MAA-co-EGDMA)-Partikeln</i> ..	147
Tabelle 6-5: <i>Untersuchung der Anbindung von rac-Propranolol an molekular geprägte</i>	149
Tabelle 6-6: <i>Versuche zur Erzeugung von Poly(MAA-co-EGDMA)-Partikeln mit</i>	155
Tabelle 8-1: <i>Verwendete Substanzen und deren Abkürzungen sowie Bezugsquellen</i>	176

VII Danksagung

Meinem Doktorvater *Prof. Dr.* [REDACTED] danke ich für die wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit, seine Diskussionsbereitschaft und die gewährte Freiheit bei der Ausgestaltung des Themas.

Meinem Projektleiter *Dr.* [REDACTED] bin ich dankbar für die enge Zusammenarbeit, das entgegengebrachte Vertrauen und seine persönliche Unterstützung.

Ich danke [REDACTED] für die Synthese der Blockcopolymere und damit für Ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit.

Die Charakterisierung der Polymere wäre mir nie möglich gewesen, ohne die großartige Hilfe von [REDACTED]

[REDACTED] Vielen Dank dafür.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Kooperationspartnern bedanken:

Bei *Prof. Dr.* [REDACTED] sowie seinem gesamten AK für die Gastfreundschaft während meines Aufenthaltes in Gainesville, Florida, und die Unterstützung bei der ADMET.

Bei *Prof. Dr.* [REDACTED] für Hilfe bei der Cyclopolymerisation von α,ω -Diinen.

Bei *Dr.* [REDACTED] für die Untersuchung der molekular geprägten Polymerpartikel.

Bei *Dr.* [REDACTED] für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Zellaufnahme von molekular geprägten Partikeln.

Meinen Kollegen des Max-Planck-Institutes für Polymerforschung, insbesondere dem [REDACTED] danke ich herzlich für die gute Atmosphäre und Zusammenarbeit.

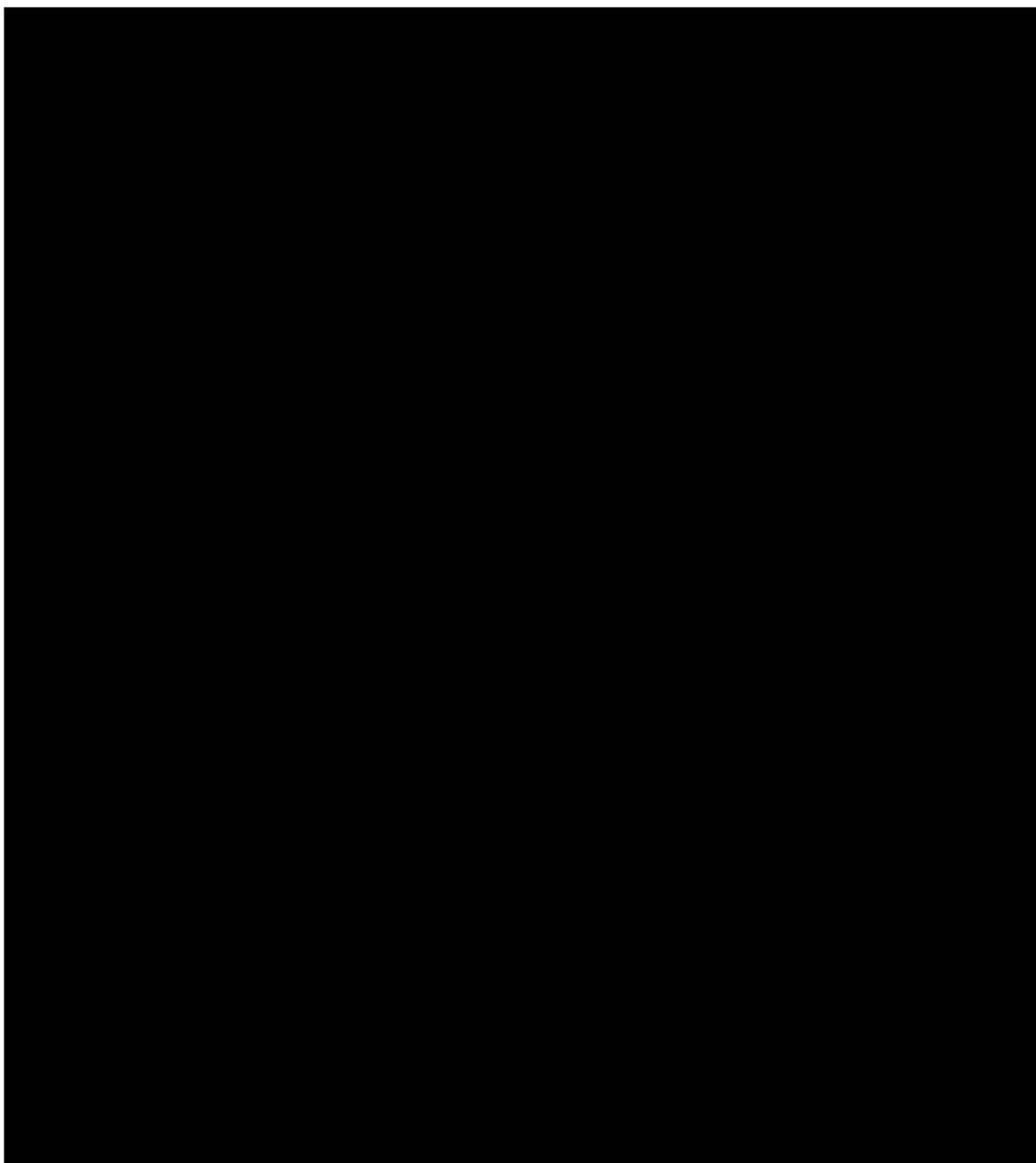
Ich danke zudem allen Personen, die mich in den vergangenen Jahren auf meinem Weg begleitet und gefördert haben. Mein besonderer Dank gilt *meinen Eltern*, welche mich immer unterstützt und mir diese Ausbildung ermöglicht haben.

VIII Lebenslauf

Robert Haschick



WERDEGANG



PUBLIKATIONEN

Nonaqueous Emulsions as a Tool for Particles with Unique Core-Shell Topologies

R. Haschick, K. Müller, M. Klapper, K. Müllen *Macromolecules* 41 (2008), S. 5077.

Oil-in-Oil Emulsions: A Unique Tool for the Formation of Polymer Nanoparticles

M. Klapper, S. Nenov, R. Haschick, K. Müller, K. Müllen *Acc. Chem. Res.* 41 (2008), S. 1190.

A Novel Method for the Synthesis of Poly(10-undecene-1-ol)

U. Schulze, M. Johannsen, R. Haschick, H. Komber, B. Voit *Eur. Polym. J.* 46 (2010), S. 578.

Nonaqueous Emulsions – A Versatile Tool for New Types of Functional Nanoparticles

R. Haschick, M. S. Hoffmann, Y. Zhao, M. Klapper, K. Müllen *Macromol. Symp.* 296 (2010), S. 21.

Molecularly Imprinted Nanospheres by Nonaqueous Emulsion Polymerization

G. Dvorakova, R. Haschick, K. Chiad, M. Klapper, K. Müllen, A. Biffis *Macromol. Rapid Commun.* 31 (2010), S. 2035.

Nanoparticles by Ring-Opening Metathesis Polymerization in Nonaqueous Emulsion

R. Haschick, M. Klapper, K. Wagener, K. Müllen *Macromol. Chem. Phys.* 211 (2010), S. 2547.

Oil-in-Oil-Emulsions: Tailor-made Amphipolar Emulsifiers

M. S. Hoffmann, R. Haschick, M. Klapper, K. Müllen *ACS Symposium Series* (2011), akzeptiert.

Nonaqueous Emulsion Polymerization: a Practical Synthetic Route for the Production of Molecularly Imprinted Nanospheres

G. Dvorakova, R. Haschick, M. Klapper, K. Müllen, and A. Biffis (2011), in *Präparation*.

PRÄSENTATIONEN

Synthesis of Polymer Core-Shell Particles in Nonaqueous Emulsion

ACS Spring 2009 National Meeting & Exposition, Salt Lake City, (2009).

Synthesis of Porous Polyurethane Particles in Nonaqueous Emulsion

ACS Spring 2009 National Meeting & Exposition, Salt Lake City, (2009).

Nonaqueous Emulsion as a Tool for Novel Polymer Particles

MACRO 2010 43rd IUPAC World Polymer Congress, Glasgow, (2010).

POSTER

Synthesis of Polyurethane Nanoparticles with new Topologies in Nonaqueous Emulsions
2nd EuCheMS Chemistry Congress, Turin, (2008).

Synthesis of Nanosized Polymer Particles in Nonaqueous Emulsion

Frontiers in Polymer Since, Mainz, (2009).