

# **Aufbau und thermisch-mechanische Charakterisierung supramolekularer Polymernetzwerke**

**Elisabeth Wittenberg**

**2018 in Hamburg**

**Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades**

Universität Hamburg

—

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

—

Fachbereich Chemie



1. Gutachter: Prof. Dr. Volker Abetz
2. Gutachter: Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra

Datum der Druckfreigabe/Disputation: 26.10.2018

*Die vorliegende Dissertation wurde unter der Betreuung von Prof. Dr. Volker Abetz an der Universität Hamburg (MIN Fakultät) am Institut für Physikalische Chemie im Zeitraum von November 2014 bis August 2018 angefertigt.*

---

## **Inhalt**

|   |              |
|---|--------------|
| <b>Danksagung .....</b>   | <b>V</b>     |
| <b>Publikationsliste .....</b>  | <b>VII</b>   |
| 1.    Publikationen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften.....                                    | VII          |
| 2.    Konferenzbeiträge .....   | VIII         |
| <b>Abbildungsverzeichnis .....</b>  | <b>IX</b>    |
| <b>Tabellenverzeichnis .....</b>  | <b>XVIII</b> |
| <b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>  | <b>XX</b>    |
| <br>  |              |
| <b>1. Zusammenfassung .....</b>   | <b>1</b>     |
| <b>2. Abstract.....</b>   | <b>4</b>     |
| <b>3. Einführung.....</b>   | <b>7</b>     |
| 3.1    Hierarchische Materialsysteme .....  | 7            |
| 3.1.1    Grundbausteine .....   | 8            |
| 3.1.2    Triebkräfte der Selbstorganisation.....  | 9            |
| 3.1.3    Kolloidale 3D-Strukturen .....   | 10           |
| 3.2    Supramolekulare Chemie.....  | 13           |
| 3.2.1    Entwicklung und Konzepte .....   | 13           |
| 3.2.2    Nicht-kovalente Wechselwirkungen.....  | 15           |
| 3.2.3    Supramolekulare Polymere .....   | 19           |
| 3.2.3.1    Wasserstoffbrückenbindungen in Polymeren .....   | 22           |
| 3.2.3.2    Metall-Ligand-Koordination in Polymeren .....  | 24           |
| <b>4. Zielsetzung der Arbeit .....</b>  | <b>27</b>    |
| <b>5. Funktionelle Oligomere als Linkermoleküle in hierarchischen<br/>    Materialsystemen.....</b> | <b>29</b>    |
| 5.1    Einführung .....   | 29           |
| 5.1.1    Thiol-En-Click-Chemie.....   | 31           |
| 5.1.2    Mechanische Charakterisierung von dünnen Filmen durch Bulge-<br>Experimente .....          | 32           |

---

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| 5.2       | Experimenteller Teil .....  | 34        |
| 5.2.1     | Material und Methoden .....   | 34        |
| 5.2.2     | Durchführung.....   | 36        |
| 5.3       | Ergebnisse und Diskussion.....  | 37        |
| 5.3.1     | Modifizierung von Squalen mittels Thiol-En-Click-Chemie .....   | 37        |
| 5.3.2     | Mechanische Eigenschaften von dünnen Titandioxidnanopartikelfilmen<br>verlinkt über modifiziertes Squalen.....    | 42        |
| 5.4       | Schlussfolgerung.....   | 46        |
| <b>6.</b> | <b>Entwicklung neuer Modifizierungsstrategien von Styrol-Butadien-<br/>Copolymeren.....</b>                       | <b>49</b> |
| 6.1       | Einführung.....   | 49        |
| 6.2       | Experimenteller Teil .....  | 50        |
| 6.2.1     | Material und Methoden .....   | 50        |
| 6.2.2     | Durchführung.....   | 53        |
| 6.3       | Ergebnisse und Diskussion.....  | 55        |
| 6.3.1     | Thiol-En-Click-Chemie .....   | 55        |
| 6.3.2     | Toolbox zur Modifizierung von Styrol-Butadien-Copolymeren .....   | 62        |
| 6.3.2.1   | Epoxidierung und Hydrolyse .....  | 62        |
| 6.3.2.2   | Steglich-Veresterung .....  | 66        |
| 6.3.2.3   | Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition.....   | 72        |
| 6.4       | Zusammenfassung und Schlussfolgerung .....  | 79        |
| <b>7.</b> | <b>Der Einsatz von Wasserstoffbrückenbindungen zur Erzeugung von<br/>supramolekularen Polymernetzwerken .....</b> | <b>83</b> |
| 7.1       | Einführung.....   | 83        |
| 7.1.1     | Polymernetzwerke und deren Beschreibung .....   | 83        |
| 7.1.2     | Charakterisierung temperaturabhängiger Phänomene von Polymeren im<br>Bulk .....                                   | 90        |
| 7.2       | Experimenteller Teil .....  | 92        |
| 7.2.1     | Material und Methoden .....   | 92        |
| 7.3       | Ergebnisse und Diskussion.....  | 94        |

---

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| 7.3.1      | Einstellbarkeit der Glasübergangstemperatur .....  | 94         |
| 7.3.2      | Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften: Dynamisch-mechanische Analyse.....  | 98         |
| 7.3.3      | Thermodynamische Betrachtung der Komplexierungsvorgänge <i>via</i> FTIR-Spektroskopie .....  | 112        |
| 7.3.4      | Morphologische Untersuchungen: Einfluss der Temperatur und des Modifizierungsgrades .....  | 124        |
| 7.4        | Schlussfolgerung .....   | 130        |
| <b>8.</b>  | <b>Zweifach vernetzte supramolekulare Polymernetzwerke auf der Basis unterschiedlicher nicht-kovalenter Wechselwirkungen .....</b> | <b>133</b> |
| 8.1        | Einführung .....   | 133        |
| 8.1.1      | Mechanische Eigenschaften: Zug-Dehnungs-Versuche an Polymeren .....  | 135        |
| 8.1.2      | Membranen zur Gasseparation .....  | 138        |
| 8.2        | Experimenteller Teil.....  | 139        |
| 8.2.1      | Material und Methoden.....   | 139        |
| 8.2.2      | Durchführung .....   | 141        |
| 8.3        | Ergebnisse und Diskussion .....  | 141        |
| 8.3.1      | Komplexierung von Kupfer-Ionen in Lösung .....   | 142        |
| 8.3.2      | Eignung als Festphasenkatalysator .....  | 147        |
| 8.3.3      | Mechanische Eigenschaften: Zug-Dehnungs-Experimente.....   | 149        |
| 8.3.4      | Eignung zur Trennung von Gasgemischen .....  | 152        |
| 8.4        | Schlussfolgerung .....   | 155        |
| <b>9.</b>  | <b>Ausblick .....</b>  | <b>157</b> |
| <b>10.</b> | <b>Literatur .....</b>   | <b>159</b> |
| <b>11.</b> | <b>Appendix.....</b>   | <b>167</b> |
| 11.1       | Charakterisierung der kommerziellen Styrol-Butadien-Copolymere.....  | 167        |
| 11.2       | Synthese organischer Azide .....   | 168        |
| 11.3       | Frequenztests von unmodifiziertem S/B-Copolymer .....  | 170        |
| 11.4       | Kalkulation des Anteils an geschlossenen Wasserstoffbrückenbindungen.....  | 171        |
| 11.5       | Trennung von Gasgemischen: Diffusion und Löslichkeit.....  | 173        |

---

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| 11.6       | Gefahrstoffliste .....                          | 174        |
| 11.7       | Beiträge der Autoren zu den Publikationen ..... | 177        |
| <b>12.</b> | <b>Eidesstattliche Versicherung.....</b>        | <b>178</b> |



## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt zunächst Herrn Prof. Dr. V. Abetz für die Überlassung des interessanten sowie herausfordernden Forschungsthemas im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 986. Ich danke ihm für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und das Vertrauen, das er mir mit der Übertragung dieses Forschungsgebietes entgegengebracht hat. Die zahlreichen Diskussionen, Gespräche und Anregungen haben dabei wesentlich zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen. Des Weiteren möchte ich ihm für die Unterstützung auch abseits der Forschung danken, in dem er es mir ermöglicht hat an vier internationalen Konferenzen teilzunehmen sowie mich innerhalb des SFB 986 durch die Teilnahme an „Monthly Meetings“ und Summer Schools auch persönlich weiterzuentwickeln.

Zudem gilt mein Dank Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra für die Übernahme des Zweitgutachtens und dem damit verbundenen Zeitaufwand die vorliegende Arbeit zu beurteilen.

Mein Dank gilt ebenfalls BASF (Deutschland) sowie Arlanxeo (Deutschland), die mir durch die kostenlose Bereitstellung von Polymerproben (im Besonderen Styroflex® 2G66 und Buna® SBR2300) die Durchführung meines Promotionsvorhabens erheblich erleichtert haben.

Mein besonderer Dank gilt auch dem SFB 986 und allen Beteiligten, insbesondere den direkten Kooperationspartnern, für die vielen konstruktiven Meetings, in denen immer neue Strategien und Lösungsansätze intensiv diskutiert worden sind. Allen Mitgliedern des MGK sei ebenfalls an dieser Stelle für die lehrreichen monatlichen Treffen sowie die wunderbaren Summer Schools gedankt, die mir immer sehr viel Spaß gemacht haben und eine tolle Abwechslung sowie Inspiration zum Arbeitsalltag darstellten.

Dem gesamten Arbeitskreis an der Universität Hamburg möchte ich von ganzem Herzen für eine wunderbare Zeit danken. Ihre seid eine fantastische Gruppe, in der es mir unheimlich leicht fiel anzukommen und mich rundum wohlfühlen. Sigi danke ich dafür, dass sie stets die Anliegen der Gruppe sowie eines Einzelnen im Blick hatte und dafür eingetreten ist. Zudem danke ich ihr für ihre großzügige und warmherzige Art, die ein sehr vertrauensvolles Miteinander geschaffen hat. Auch Birgit möchte ich dafür danken, dass sie mit ihrem steten Einsatz für die Belange der Gruppe eine gute Atmosphäre innerhalb der Arbeitsgruppe gefördert hat. Andreas möchte ich besonders für die durchgeführten SAXS-Messungen sowie deren langwierige Auswertung in gemeinsamen Stunden vor dem PC danken. Danke auch an Martin, Melle, Ulf und Nina, die immer ansprechbar und hilfsbereit waren, gab es technische Fragestellungen oder auch Labor-Organisatorisches zu klären. Maggie möchte ich für die vielen gemessenen und ausgewerteten GPC-Proben danken – ganz besonders für die Versuche die Säuleninteraktionen meiner Proben durch Zugabe von Essigsäure zu unterdrücken. Dies war mir eine große Unterstützung. Steffen möchte ich ganz besonders für die immerwährende Unterstützung in fachlichen Fragestellungen und unsere konstruktiven Diskussionen danken.

Er hatte auch in stressgeprägten Phasen stets ein offenes Ohr für meine Anliegen und einen wertvollen Rat parat. Zudem danke ich ihm für die vielen unbeschwerten und lustigen Momente mit Tränen vor Lachen während langer Labortage, die häufig genug ein Lichtblick waren. Felix danke ich ebenfalls neben so manch fachlicher Expertise für viele unterhaltsame Stunden in der Uni und auf diversen Dienstreisen, die immer ein Garant für gute Laune waren. Auch Niklas möchte ich für besonders lustige Zeiten im Büro und auf Reisen danken sowie für seine stets fürsorgliche Art. Ich möchte auch Elaine an dieser Stelle nennen, die immer erste Ansprechpartnerin und große Stütze war, ging es um die Belange des SFB. Ich denke wir haben das sehr gut gemacht! Taida danke ich für ihre Ehrlichkeit und Offenherzigkeit sowie ihr Vertrauen so manch schweres oder besonders schönes Thema mit mir zu teilen. Elaine, Alex, Niklas, Merlina und Maryam möchte ich für eine angenehme Arbeitsatmosphäre in unserem Büro danken, die besonders von einem achtsamen Miteinander geprägt war. Stephan möchte ich im Besonderen für seine ruhige, ausgleichende Art und natürlich seine Braukunst danken. Steffen, Felix und Niklas danke ich für fantastische gemeinsame Dienstreisen in die Türkei, nach Frankreich und Australien. Diese Reisen haben mich inspiriert und ich habe damit dank euch wunderbare Erinnerungen an tolle Zeiten. Dem „Team Mensa“ sei ebenfalls an dieser Stelle für politische und manchmal politisch nicht ganz korrekte Gespräche während der Mittagspause gedankt. Dem gesamten Arbeitskreis danke ich für tolle Stunden bei Betriebsausflügen, Weihnachtsfeiern mit tollen, unbrauchbaren und unaussprechlich seltsamen Schrott-Geschenken und nicht zu vergessen unsere legendären Film- und Tischtennis-Abende oder die, an denen wir einfach nur beisammensaßen. Es war toll mit euch! Danke!

Lasse, Clemens, Felix, Steffen und Niklas danke ich sehr für die hilfreichen Anregungen während der Schlussphase, die mir in dieser Zeit sehr weitergeholfen haben.

Auch einige Mitarbeiter des Helmholtz-Zentrums Geesthacht sollen hier nicht unerwähnt bleiben, die ebenfalls mit Rat und Tat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. So danke ich Yvonne Ternes für die geduldigen Erklärungen zur Probenpräparation mittels Heizpressen, Melanie Reyes für die Durchführung von Zug-Dehnungs-Experimenten, Ulrich Handge für die Unterstützung bei der Auswertung von Rheologie- sowie Zug-Dehnungs-Experimenten und zu guter Letzt Md. Mushfequr Rahman für die Durchführung von Permeationsmessungen.

Meinen Praktikanten und Bachelorabsolventen (namentlich: Oliver, Tomke, Nils, Karuna, Benjamin, Kenny, Silke, Marcel, Claudia und Nemrud) danke ich für ihre Unterstützung im Labor, wodurch auch sie zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Zuletzt möchte ich meinen Eltern und Geschwistern für ihre immerwährende Unterstützung während des gesamten Studiums und der Promotion danken. Euren Rückhalt zu erfahren und sich darauf verlassen zu können hat mich immer sehr entlastet. Ich danke euch für euer stetes Vertrauen in mich, meine Fähigkeiten und meine Entscheidungen.

## Publikationsliste

### 1. Publikationen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- I. E. Wittenberg, A. Meyer, S. Eggers, V. Abetz  
Soft Matter **14** (2018), 2701 – 2711.  
„Hydrogen bonding and thermoplastic elastomers – a nice couple with temperature-adjustable mechanical properties“
  
- II. E. Wittenberg, V. Abetz  
Polymer **121** (2017), 304 – 311.  
„New post modification route for styrene butadiene copolymers leading to supramolecular hydrogen bonded networks - Synthesis and thermodynamic analysis of complexation“

## 2. Konferenzbeiträge

Über Teile dieser Arbeit wurde auf Konferenzen vorgetragen (V, Referent unterstrichen) oder ein Posterbeitrag (P) vorgestellt:

- I. E. Wittenberg, V. Abetz (V)  
Macro 2018, Cairns (Australien)  
„Supramolecular hydrogen bonded polymer networks - Temperature dependent IR spectroscopy and dynamic mechanical analysis“
- II. E. Wittenberg, V. Abetz (V)  
Bunsentagung 2018, Hannover (Deutschland)  
„Temperature dependent IR spectroscopy and dynamic mechanical analysis of supramolecular hydrogen bonded polymer networks“
- III. E. Wittenberg, V. Abetz (P)  
EPF „European Polymer Congress“ 2017, Lyon (Frankreich)  
„Tailor-made Functionalized Polymers as a Basis for the Formation of Supramolecular Structures“
- IV. E. Wittenberg, V. Abetz (P)  
Macro 2016, Istanbul (Türkei)  
„Functionalized Polymers as a Basis for the Formation of Supramolecular Structures“

## Abbildungsverzeichnis

**Abbildung 1:** Grundbausteine zum Aufbau hierarchischer Strukturen: a) sphärische Partikel, b) nicht-sphärische Partikel, c) core-shell-Partikel, d) hohle Strukturen, e) Janus-Partikel und f) oberflächenmodifizierte Partikel. ....8

**Abbildung 2:** a) 1D-, 2D- und 3D-Strukturen isotroper Partikel. Adapted from Reference 21 with permission of The Royal Society of Chemistry, <http://dx.doi.org/10.1039/b911328m>. b) 1D- (Mitte), 2D- und 3D-Strukturen anisotroper Partikel. A und B zeigen nicht-dicht gepackte Strukturen, C-F dicht gepackte 2D-Strukturen und G und H 3D-Strukturen anisotroper Partikel. Adapted from Reference 22 with permission of The Royal Society of Chemistry, <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60397k>. ....11

**Abbildung 3:** Links: a) Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses von Polydopaminstrukturfarben. b) und c) SEM-Aufnahmen der Polydopamin-beschichteten Polystyrolkugeln, d) TEM-Aufnahme der Polydopamin-beschichteten Polystyrolkugeln. e) und f) SEM-Aufnahmen der hohlen Polydopaminstrukturen und g) TEM-Aufnahmen der hohlen Polydopaminstrukturen. Rechts: a) Strukturfarben in verschiedenen Lösungsmitteln von a) Polydopamin-beschichteten Polystyrolkugeln und b) hohlen Polydopaminstrukturen. Adapted from Reference 23 with permission of The Royal Society of Chemistry, <http://dx.doi.org/10.1039/C7CC04154C>. .... 12

**Abbildung 4:** Schematische Darstellung verschiedener supramolekularer Konzepte. a) Molekulare Selbstassemblierung anhand von Naphthalentetracarbondiimid, das sich durch Wasserstoffbrückenbindungen zu längeren Ketten zusammenlagert<sup>37</sup>, b) ein Kalium-Kation, das in einem Kronenether komplexiert wird, als einfaches Beispiel für eine Wirt-Gast-Struktur und c) ein Borazin-verknüpftes Netzwerk als Beispiel für ein dynamisch-kovalentes System<sup>36</sup>. .... 14

**Abbildung 5:** Intermolekulare und intramolekulare Kräfte geordnet nach aufsteigender Bindungsenergie. .... 15

**Abbildung 6:** a) Verschiedene Wasserstoffbrückenbindungsmotive mit 2-4 (von links nach rechts) Wasserstoffbrückenbindungen, die sich innerhalb des Komplexes ausbilden. Die Komplexstabilität ist in Form von  $K_a$  gegeben und in orange gestrichelten Linien sind die ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen angedeutet. b) Verschiedene Wasserstoffbrückenbindungsmotive mit jeweils drei Wasserstoffbrückenbindungen, die sich ausbilden können. Attraktive sekundäre Wechselwirkungen sind in grün dargestellt, repulsive sekundäre Wechselwirkungen sind in rot dargestellt. Die Komplexstabilität ist in Form von  $K_a$  gegeben und in orange gestrichelten Linien sind die ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen angedeutet. .... 18

**Abbildung 7:** Verschiedene Verknüpfungsmöglichkeiten zur Erzeugung supramolekularer Polymere und Netzwerke. Endfunktionalisierte Telechele bilden supramolekulare Polymerketten oder supramolekulare Netzwerke. Pfropfcopolymere oder Seitenkettenmodifizierte Polymere bilden supramolekulare Netzwerke oder Seitenketten-Flüssigkristallpolymere. Auch sternförmige oder dendritische Strukturen können durch supramolekulare Polymere aufgebaut werden. .... 19

**Abbildung 8:** Schematische Darstellung verschiedener nicht-kovalenter Wechselwirkungen, die genutzt werden, um supramolekulare Polymere oder Netzwerke aufzubauen. ....20

**Abbildung 9:** Poly(ethylen/butylen) OH-Gruppen endfunktionalisiert (links), Poly(ethylen/butylen) funktionalisiert mit Wasserstoffbrückenbindungsmotiven (UPy, rechts). Reprinted with permission from

|   |    |
|---|----|
| Reference 79 (B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, R. M. Versteegen, J. A. J. v. d. Rijt and E. W. Meijer, Adv. Mater., 2000, <b>12</b> , 874-878). Copyright 2000 John Wiley & Sons, Inc. ....   | 23 |
| <b>Abbildung 10:</b> Darstellung des Memory-Effektes eines Kupfer-komplexierten Hydrogels. Einwertiges Kupfer bewirkt ein formbares Material, während es nach Oxidation zu zweiwertigen Kupfer fest vorliegt. Reprinted with permission from R. D. Harris, J. T. Auletta, S. A. M. Motlagh, M. J. Lawless, N. M. Perri, S. Saxena, L. M. Weiland, D. H. Waldeck, W. W. Clark and T. Y. Meyer, ACS Macro Lett., 2013, <b>2</b> , 1095-1099. Copyright (2018) American Chemical Society. ....   | 25 |
| <b>Abbildung 11:</b> Aufbau hierarchischer Strukturen als Ziel des SFB 986, im Projektbereich A. Vom organisch stabilisierten Nanopartikel (links), dessen Selbstorganisation (zweites von links, 1. Hierarchieebene) über die Einbettung in eine Polymermatrix (zweites von rechts, 2. Hierarchieebene) bis hin zur Anwendung als hartes, aber nicht sprödes Material (rechts). Reproduced with permission from the SFB 986. ....  | 27 |
| <b>Abbildung 12:</b> Schematische Darstellung vernetzter Nanopartikel. a) Ölsäure (blau) hat eine Ankergruppe (orange) mit der es an die Nanopartikel (grau) binden kann. Die Ketten haben jeweils eine ungesättigte Bindungsstelle, um Vernetzungsreaktionen eingehen zu können. b) Ein funktionaler Linker (grün) mit mehreren Ankergruppen und mehreren ungesättigten Bindungsstellen führt zu einem geringeren Organikanteil und einer dichteren Vernetzung. ....   | 30 |
| <b>Abbildung 13:</b> a) Mechanismus der Thiol-En-Click-Reaktion über die freie radikalische Addition eines Thiols an eine Doppelbindung <sup>125</sup> . b) Generelles Reaktionsschema der Modifizierung von Polydienen mittels Thiol-En-Click-Reaktion <sup>121</sup> . ....   | 32 |
| <b>Abbildung 14:</b> Schematische Darstellung der Seitenansicht eines aufgewölbten Filmes (rot). Mit Hilfe des Modells des sphärischen Druckbehälters kann dies mathematisch beschrieben werden. Dabei ist $h$ die Höhe der Auslenkung, $a$ der Aperturradius, $s$ ist die Bogenlänge des gewölbten Films und $R$ beschreibt den Radius des mathematischen Kreises (gestrichelte Linie), mit Hilfe dessen die Bogenlänge $s$ beschrieben werden kann. ....  | 33 |
| <b>Abbildung 15:</b> Schematische Darstellung der Probenvorbereitung und Durchführung eines Bulge-Experiments. Der freischwimmende Film hat sich vom Glassubstrat gelöst und wird mit einem Lochsubstrat aufgenommen (links) und getrocknet. Anschließend erfolgt das Aufwölben des Films durch Anströmen von gasförmigem Stickstoff von unten (rechts). ....   | 34 |
| <b>Abbildung 16:</b> Generelles Reaktionsschema für die Modifizierung von Squalen (A) mit 3-Mercaptopropionsäure via Thiol-En-Click-Chemie. Es können je nach Reaktionsbedingungen bis zu fünf Reaktionsprodukte (B-F) entstehen, welche sich in der Anzahl an umgesetzten Doppelbindungen unterscheiden. Die Addition der Thiole erfolgt statistisch, sodass die hier gezeigten Produkte beispielhaft für den jeweiligen Modifizierungsgrad sind. ....   | 37 |
| <b>Abbildung 17:</b> <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von SQ-9. Alle auftretenden Signale konnten den jeweiligen Strukturelementen zugeordnet werden. In grün markiert sind die Methylprotonen von Squalen, in cyan die Methylenprotonen der Squalen-Hauptkette und in grau die Methinprotonen des Kohlenstoffatoms, an dem die Thiol-En-Click-Reaktion stattgefunden hat. In pink sind die Methylenprotonen des Thiol-Linkers eingerahmt, in orange sind die Methinprotonen der Doppelbindungen gekennzeichnet und in dunkelblau das Proton der eingeführten Hydroxylgruppe. .... | 38 |
| <b>Abbildung 18:</b> a) Exemplarisches Massenspektrum von mit 3-Mercaptopropionsäure modifiziertem Squalen (SQ-9). Die Hauptfragmente sind mit Buchstaben gekennzeichnet, welche in der nebenstehenden Tabelle (b)  |    |

|   |    |
|---|----|
| näher identifiziert wurden. Hierbei ist das identifizierte Fragment, die Summenformel dessen, das Ion sowie das berechnete und gefundene Masse-zu-Ladungsverhältnis ( $m/z$ ) gegeben. ....   | 39 |
| <b>Abbildung 19:</b> Abhängigkeit des Modifizierungsgrades $f_{\text{Ges}}$ von den eingesetzten Äquivalenten an Thiol in der Thiol-En-Click-Reaktion zur Modifizierung von Squalen mit 3-Mercaptopropionsäure. Die mittleren Modifizierungsgrade wurden via ESI-MS bestimmt. Es ergibt sich ein annähernd linearer Zusammenhang. ....  | 40 |
| <b>Abbildung 20:</b> TEM-Aufnahmen der Titandioxidnanopartikel (a und c), die zur Herstellung freistehender Filme (TiS-1, b und TiS-2, d) verwendet wurden. Die freistehenden Filme wurden mit modifiziertem Squalen (SQ-5) vernetzt. ....  | 42 |
| <b>Abbildung 21:</b> a) Vollbild des gewölbten Titandioxidnanopartikelfilms vernetzt mit modifiziertem Squalen (TiS-1) als Höhenprofilbild. In der Draufsicht ist das Aufwölben des Films nach oben deutlich durch den Farbunterschied (gelb und rot) deutlich zu erkennen. In blau zu sehen ist die Höhe des Substrates, auf das nivelliert wurde. Auf der y-Achse ist bei etwa 196 Pixeln der Bereich markiert, der das Maximum der Auslenkung kennzeichnet. Entlang dieses Maximums wurden die Höhenprofile aufgenommen, welche in (b) dargestellt sind. Das Aufwölben des Films ist mit zunehmendem Druck (lila nach rot) deutlich im Profil zu erkennen. ....  | 43 |
| <b>Abbildung 22:</b> a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm von TiS-1 erhalten mittels Kalkulationsmethode (hohle Symbole, TiS-1-B) und Kreisfitmethode (gefüllte Symbole, TiS-1-K) im direkten Vergleich. b) Spannungs-Dehnungs-Diagramm von TiS-1 (lila, 27 nm Partikelgröße, Linker: SQ-5, 3 Messungen) und TiS-2 (orange, 14 nm Partikelgröße, Linker: SQ-5, 2 Messungen) erhalten mittels Kreisfitmethode. Aus der Steigung des linearen Fits kann der Biaxialmodul $Y_K$ erhalten werden. ....  | 45 |
| <b>Abbildung 23:</b> a) Struktur von SBS mit den möglichen Mikrostrukturen von Polybutadien (oben). $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von SBS (unten). Im Inlay ist ein vergrößerter Ausschnitt der aromatischen Styrolprotonen (grün) und der vinylicischen Butadienprotonen mit den jeweiligen Integralen gezeigt. In blau gekennzeichnet sind die cis- und trans-1,4-verknüpften Butadieneinheiten und in orange sind die 1,2-verknüpften Butadieneinheiten gezeigt. b) Generelle Struktur von SBS-f (oben). $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von SBS-f (unten). Im Inlay (links) ist ein vergrößerter Ausschnitt der Signale hervorgerufen durch die 4,6-Pyrimidinprotonen (rot) mit dem entsprechenden Integral, im Inlay (rechts) ist ein vergrößerter Ausschnitt der aromatischen Styrolprotonen und der vinylicischen Butadienprotonen mit den jeweiligen Integralen gezeigt. Normiert wurden die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auf die aromatischen Styrolprotonen. ....                             | 58 |
| <b>Abbildung 24:</b> a) Generelle Struktur von SBS-l (oben). $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von SBS-l (unten). Im Inlay (links) ist ein vergrößerter Ausschnitt der aromatischen Styrolprotonen und der vinylicischen Butadienprotonen mit den jeweiligen Integralen gezeigt. Im Inlay (rechts) ist ein vergrößerter Ausschnitt der Signale hervorgerufen durch die Methylenprotonen des Linkers (blau und türkis) mit den entsprechenden Integralen dargestellt. b) Generelle Struktur von SBS-n (oben). $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von SBS-n (unten). Im Inlay (links) ist ein vergrößerter Ausschnitt der aromatischen Styrolprotonen und der vinylicischen Butadienprotonen mit den jeweiligen Integralen gezeigt. Im Inlay (rechts) ist ein vergrößerter Ausschnitt der Signale hervorgerufen durch die Methylenprotonen des Linkers (lila und pink) mit den entsprechenden Integralen dargestellt. Normiert wurden die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auf die aromatischen Styrolprotonen. .... | 60 |
| <b>Abbildung 25:</b> Reaktionsschema der Epoxidierung von S-S/B-S durch m-CPBA mit anschließender Hydrolyse. ....   | 62 |
| <b>Abbildung 26:</b> a) Mechanismus der Epoxidierung eines trans-Alkens durch eine Persäure. Nach dem elektrophilen Angriff der $\pi$ -Bindung (1), kommt es (nach weiterer Verschiebung von Elektronendichte (2, 3))   |    |

- zum Übertrag des Protons auf das Carbonylsauerstoffatom (4). Dabei wird der sogenannte „butterfly transition state“ durchlaufen, bevor als Produkte das Epoxid sowie eine Carbonsäure erhalten werden. b) Öffnung eines Epoxids durch Salzsäure. Es können zwei Regioisomere entstehen, sofern es sich um ein symmetrisches Epoxid handelt. .... 63
- Abbildung 27:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von S-S/B-S-OH-c. In grün gekennzeichnet sind die Methinprotonen und das resultierende Signal direkt neben der Hydroxylgruppe und in orange gekennzeichnet sind die Methinprotonen und das resultierende Signal direkt neben dem eingeführten Chloratom. .... 64
- Abbildung 28:** Darstellung der GPC-Elutionsprofile aller S-S/B-S-OH (a) und S/B-OH (b) Proben. Mit steigendem Funktionalisierungsgrad nimmt das Elutionsvolumen ab, was bedeutet, dass das Molekulargewicht steigt. .... 65
- Abbildung 29:** Reaktionsschema der Steglich-Veresterung von S-S/B-S-OH mit 4-Pentinsäure. .... 66
- Abbildung 30:** Reaktionsmechanismus einer Steglich-Veresterung. Im ersten Schritt addiert die Carbonsäure an DCC und bildet O-Acylisoharnstoff. Dieser wird dann von DMAP nucleophil angegriffen. Unter Abspaltung von Dicyclohexylurea (DHU) findet die Bildung eines Aktivesters statt, welcher im letzten Schritt vom entsprechenden Alkohol angegriffen wird und sich der gewünschte Ester bildet. .... 67
- Abbildung 31:** a)  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von S-S/B-S-Ala-2. In grün gekennzeichnet sind die Methinprotonen und das resultierende Signal direkt neben der entstandenen Estergruppe und in orange gekennzeichnet sind die Methinprotonen und das resultierende Signal direkt neben dem eingeführten Chloratom. Die Signale der Linkerprotonen benachbart zur Estergruppe sind in hellblau und lila gekennzeichnet und die Signale der tert-Butylgruppe in gelb. b)  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von S-S/B-S-C $\equiv$ C-a. In grün gekennzeichnet sind die Methinprotonen und das resultierende Signal direkt neben der entstandenen Estergruppe und in orange gekennzeichnet sind die Methinprotonen und das resultierende Signal direkt neben dem eingeführten Chloratom. Die Signale der Linkerprotonen benachbart zur Estergruppe sind in hellblau und pink gekennzeichnet. .... 70
- Abbildung 32:** Darstellung der GPC-Elutionsprofile aller S-S/B-S-C $\equiv$ C-Proben (a), S/B-OH-C $\equiv$ C-Proben (b) sowie S-S/B-S-Ala-Proben (c). Als Inlay ist in a) eine Vergrößerung der Kurven gezeigt. Es ist klar zu erkennen, dass in allen dargestellten Proben das Elutionsvolumen mit steigendem Funktionalisierungsgrad abnimmt. Dies ist durch das steigende Molekulargewicht während der Funktionalisierung begründet. .... 72
- Abbildung 33:** Reaktionsschema der Kupfer-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition von S-S/B-S-C $\equiv$ C mit einem organischen Azid. .... 73
- Abbildung 34:** Reaktionsmechanismus nach Worrell *et al.*<sup>169</sup> der Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) unter der Beteiligung zweier Kupferionen. .... 73
- Abbildung 35:** Verschiedene Azide, die erfolgreich synthetisiert und in S-S/B-S eingeführt werden konnten. -I) Ethyl-2-azidoacetat (EAA), -II) Benzylazid (BA), -III) 4-(Azidomethyl)benzotrinitril (ABN), -IV) 3-Azido-1-propanol (AP), -V) 6-Azidomethyluracil (AMU), -4-15) 4-Azidobenzoessäure (ABS). .... 75
- Abbildung 36:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von S-S/B-S-4. In grün gekennzeichnet sind die Methinprotonen und das resultierende Signal direkt neben der Estergruppe und in orange gekennzeichnet sind die Methinprotonen und das resultierende Signal direkt neben dem Chloratom. Die Signale der Linkerprotonen benachbart zur Estergruppe sind in hellblau und pink gekennzeichnet. Das Proton des Triazolrings ist in lila dargestellt und die aromatischen Protonen benachbart zum Triazolring in gelb und rot. .... 76
- Abbildung 37:** a) FTIR-Spektrum von S-S/B-S-4. Markante Signale sind markiert und in der Tabelle (b) näher spezifiziert und konkreten Schwingungsmoden zugeordnet<sup>165</sup>. .... 78



|   |    |
|---|----|
| <b>Abbildung 38:</b> GPC-Chromatogramme von S-S/B-S-15 mit THF als mobile Phase und verschiedenen Konzentrationen Essigsäure als Additiv. ....  | 79 |
| <b>Abbildung 39:</b> a) Schematische Darstellung der 3-Stufen Modifizierungsstrategie von unten nach oben. I) m-CPBA, THF, RT, o.n., II) HCl, THF, RT, o.n., III) 4-Azidobenzoesäure, Cu(I)Br, PMDTA, THF, RT, o.n. b) Elutionsprofile von S-S/B-S-4 über alle Reaktionsstufen, c) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von S-S/B-S-4 über alle Reaktionsstufen. Mit kleinen Buchstaben (grün) sind die Verschiebungen relevanter Signale den jeweiligen Strukturelementen (in a) zugeordnet. ....  | 80 |
| <b>Abbildung 40:</b> Schematische Darstellung verschiedener Arten von Polymernetzwerken. a) Permanente Netzwerke, b) Supramolekulare Netzwerke, c) Verschlaufte Netzwerke. ....   | 84 |
| <b>Abbildung 41:</b> Schematischer Aufbau eines Rheometers mit Platte-Platte-Modell (links). Rechts sind der Zustand nach der angelegten Spannung durch Drehen der oberen Platte sowie die wichtigsten Kenngrößen und deren mathematische Beziehung zueinander dargestellt. ....  | 85 |
| <b>Abbildung 42:</b> Verschiedene Arten rheologischen Verhaltens von Flüssigkeiten und Feststoffen und das jeweilige physikalische und mathematische Beschreibungsmodell. ....  | 86 |
| <b>Abbildung 43:</b> Schematische Darstellung des Speichermoduls (durchgezogene Linie) und Verlustmoduls (gestrichelte Linie) eines unvernetzten Polymers (a, lila) und eines vernetzten Polymers (b, orange) bei niedrigen Frequenzen in einem Frequenztest. Der Abfall des Speichermoduls einer unvernetzten Probe ist mit der Steigung $m = 2$ zu beschreiben und der Abfall des Verlustmoduls mit $m = 1$ (Maxwell-Verhalten).....  | 88 |
| <b>Abbildung 44:</b> Schematische Darstellung der DMTA-Messergebnisse eines langkettigen Polymers. Aufgetragen sind der Speichermodul (lila) und der korrespondierende Wert für $\tan \delta$ (flieleder) über einen weiten Temperaturbereich. Bei niedrigen Temperaturen weist der Speichermodul den höchsten Wert auf. $T_{\gamma}$ markiert den Übergang von lokalen Bewegungen zu Streck- und Biegebewegungen der Bindungen und $T_{\beta}$ ist dann den Übergang zu dem Bereich, in dem Seitenkettenrelaxationen beobachtbar sind. Der Übergang in einen gummiartigen bis zähflüssigen Zustand, der zuvor als glasartig beschrieben werden kann, wird mit $T_{\alpha}$ beschrieben. Anschließend ist der Plateaumodul zu erkennen. Fällt dieser zu hohen Temperaturen ein weiteres Mal stufenartig ab, zeigt die Probe einen Schmelzübergang ( $T_m$ ), bleibt der Modul bis zur Zersetzungstemperatur konstant, so ist ein engmaschiges Netzwerk vorhanden (beispielsweise ein Duroplast). Amorphe Polymere können innerhalb des Plateaumoduls einen weiteren Übergang zeigen ( $T_i$ ), der als Quasi-Schmelzübergang bezeichnet wird..... | 91 |
| <b>Abbildung 45:</b> a) DSC-Messungen von S-S/B-S und S-S/B-S-Ala-1 bis -8 sind gezeigt. Die Kurven wurden für eine bessere Übersicht vertikal verschoben. Die vertikalen schwarzen Balken markieren die Glasübergangstemperatur. b) Lineare Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Modifizierungsgrad. Das Bestimmtheitsmaß $R^2$ ist für den linearen Fit gegeben.....  | 95 |
| <b>Abbildung 46:</b> a) DSC-Messungen von S-S/B-S und S-S/B-S-4 bis -15 sind gezeigt. Die Kurven wurden für eine bessere Übersicht vertikal verschoben. Die vertikalen schwarzen Balken markieren die Glasübergangstemperatur und der zusätzliche endotherme Peak ist grau schraffiert. b) Lineare Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur, des Peak-Onsets, des Peak-Maximums sowie der Peakfläche vom Modifizierungsgrad. Das Bestimmtheitsmaß $R^2$ ist für die linearen Fits gegeben.....  | 96 |
| <b>Abbildung 47:</b> DSC-Messungen von S/B, S/B-8 und S/B-18. Die Kurven wurden für eine bessere Übersicht vertikal verschoben. Die vertikalen schwarzen Balken markieren die Glasübergangstemperatur und der zusätzliche endotherme Peak ist grau schraffiert.....   | 97 |

**Abbildung 48:** a) Amplitudentest von S-S/B-S mit Deformationsraten im Bereich von 2-20% bei verschiedenen Temperaturen. In schwarz sind Speicher- (durchgezogene Linie) und Verlustmodul (gestrichelte Linie) bei 120 °C gezeigt, in rot bei 140 °C, in grau bei 160 °C und in lila bei 180 °C. b) Frequenztests von S-S/B-S im Bereich von  $\omega = 0.01$  bis 100 rad/s bei verschiedenen Temperaturen und einer Scherdeformation von  $\gamma = 5\%$ . Die gefüllten Symbole repräsentieren den Speichermodul, die hohlen Symbole den Verlustmodul. Die Farben sind identisch mit denen in a).....98

**Abbildung 49:** a) Masterkurve von S-S/B-S. Als Referenztemperatur wurde  $T_{\text{ref}} = 140$  °C gewählt und die Messungen wurden bei einer Scherdeformation von  $\gamma = 5\%$  gemessen. Die gefüllten Symbole repräsentieren den Speichermodul, die hohlen Symbole den Verlustmodul und die durchgezogene Linie den Verlustmodul. Die roten Linien markieren jeweils die Steigung 1 und 2, welche die Polymerschmelze bei niedrigen Kreisfrequenzen aufweist (Maxwell-Verhalten). b) Überlagerung von Frequenzmessungen von S-S/B-S bei 100 °C (Vierecke) sowie 140 °C (Kreise). Die schwarzen Symbole zeigen die Messergebnisse einer Probe, die durch Heizpressen hergestellt wurde. Die Symbole in orange hingegen zeigen die Messergebnisse einer Probe, die aus Lösung hergestellt wurde. Die gefüllten Symbole repräsentieren den Speichermodul, die hohlen Symbole den Verlustmodul. ....99

**Abbildung 50:** a) Amplitudentest von S/B mit Deformationsraten im Bereich von 1-10% bei verschiedenen Temperaturen. In schwarz sind Speicher- (durchgezogene Linie) und Verlustmodul (gestrichelte Linie) bei 80 °C gezeigt, in rot bei 100 °C, in grau bei 120 °C, in lila bei 140 °C, in grün bei 160 °C und in braun bei 180 °C. b) Masterkurve von S/B. Als Referenztemperatur wurde  $T_{\text{ref}} = 140$  °C gewählt und die Messungen wurden bei einer Deformationsrate von  $\gamma = 5\%$  gemessen. Die gefüllten Symbole repräsentieren den Speichermodul, die hohlen Symbole den Verlustmodul.....100

**Abbildung 51:** a) Amplitudentest von S-S/B-S-7 mit Deformationsraten im Bereich von 2-20% bei verschiedenen Temperaturen. In schwarz sind Speicher- (durchgezogene Linie) und Verlustmodul (gestrichelte Linie) bei 120 °C gezeigt, in rot bei 140 °C, in grau bei 160 °C und in lila bei 180 °C. b) Masterkurve von S-S/B-S-7. Als Referenztemperatur wurde  $T_{\text{ref}} = 140$  °C gewählt und die Messungen wurden bei einer Deformationsrate von  $\gamma = 5\%$  gemessen. Die gefüllten Symbole repräsentieren den Speichermodul, die hohlen Symbole den Verlustmodul.....102

**Abbildung 52:** Amplitudentests von S-S/B-S (schwarz), S-S/B-S-4 (4% Modifikationsgrad, blau), S-S/B-S-7 (7%, rosa), S-S/B-S-11 (11%, grün) und S-S/B-S-15 (15%, lila). Die durchgezogenen Linien repräsentieren  $G'$  und die gestrichelten Linien repräsentieren  $G''$ . In a) sind die Messergebnisse bei 40 °C und in b) die Ergebnisse der Messungen bei 90 °C dargestellt. Alle Messungen wurden bei einer Kreisfrequenz von  $\omega = 1$  rad/s durchgeführt. ....103

**Abbildung 53:** Frequenztests von S-S/B-S (schwarze Vierecke), S-S/B-S-4 (4% Modifikationsgrad, blaue Dreiecke), S-S/B-S-7 (7%, rosa Kreise), S-S/B-S-11 (11%, grüne Rauten) und S-S/B-S-15 (15%, lila Dreiecke). Die gefüllten Symbole repräsentieren  $G'$  (obere Zeile) und die hohlen Symbole repräsentieren  $G''$  (untere Zeile). Die linke Spalte zeigt die Messergebnisse bei 40 °C und die rechte Spalte die Ergebnisse der Messungen bei 90 °C. Alle Messungen wurden bei einer Scherdeformation von 0.15% durchgeführt. ....104

**Abbildung 54:** Bestimmung des Plateaumoduls  $G^0_N$  über die MIN-Methode bei 40 °C und bei 90 °C von S-S/B-S (a), S-S/B-S-11 (b) sowie S-S/B-S-15 (c). ....106

**Abbildung 55:** Frequenztests bei 40 °C von S-S/B-S (schwarze Vierecke), S-S/B-S-4 (4% Modifikationsgrad, blaue Dreiecke), S-S/B-S-7 (7%, rosa Kreise), S-S/B-S-11 (11%, grüne Rauten) und S-S/B-S-15 (15%, lila Dreiecke). Die gefüllten Symbole repräsentieren  $G'$ , die durchgezogenen Linien den dazugehörigen  $\tan \delta$ . Mit horizontalen Linien sind die bestimmten  $G^0_N$  Werte grafisch markiert. ....107

**Abbildung 56:** Dynamisch-mechanisch thermische Analyse im Bereich von 120–20 °C. a) Die linke Spalte zeigt  $G'$  und  $G''$  der modifizierten S-S/B-S-Copolymere im Vergleich mit denen des unfunktionalisierten S-S/B-S. Schwarze Vierecke zeigen die Messergebnisse von S-S/B-S, blaue Dreiecke markieren die von S-S/B-S-4 (oben), rosa Kreise zeigen die von S-S/B-S-7 (2. von oben), grüne Rauten zeigen die von S-S/B-S-11 (2. von unten) und lila Dreiecke markieren die von S-S/B-S-15 (unten). Die gefüllten Symbole repräsentieren  $G'$ , während die ungefüllten Symbole  $G''$  zeigen. In der rechten Spalte sind die  $\tan \delta$ -Funktionen aufgetragen. Die Farben entsprechen denen links. Alle Messungen wurden bei  $\omega = 1 \text{ rad/s}$  und  $\gamma = 0.15\%$  aufgenommen. b) Die linke Grafik zeigt  $G'$  und  $G''$  von S/B-8 (rote Dreiecke) im Vergleich mit dem unfunktionalisierten S/B (schwarze Vierecke). In der rechten Grafik ist  $\tan \delta$  dargestellt. Die Farben entsprechen denen links. Die Messungen wurden bei  $\omega = 1 \text{ rad/s}$  und  $\gamma = 0.1\%$  aufgenommen. .... 109

**Abbildung 57:** Links sind supramolekulare Netzwerke schematisch dargestellt, die S-S/B-S-V (oben) und S-S/B-S-Ala-5 (unten) ausbilden können. Rechts sind DMTA-Messungen dieser Proben im Bereich von 120–20 °C gezeigt. Die linke Spalte zeigt  $G'$  und  $G''$  der modifizierten S-S/B-S-Copolymere im Vergleich mit denen des unfunktionalisierten S-S/B-S. Schwarze Vierecke zeigen die Messergebnisse von S-S/B-S, blaue Dreiecke markieren die von S-S/B-S-V (oben), rosa Viereck zeigen die von S-S/B-S-Ala-5 (unten). Die gefüllten Symbole repräsentieren den Speichermodul, während die ungefüllten Symbole den Verlustmodul zeigen. In der rechten Spalte sind die korrespondierenden  $\tan \delta$ -Funktionen aufgetragen. Die Farben entsprechen denen der ersten Spalte. Alle Messungen wurden bei einer Frequenz von 1 rad/s und einer Scherdeformation von 0.1% aufgenommen. .... 111

**Abbildung 58:** Temperaturabhängige FTIR-Spektren von S-S/B-S-4 (a), S-S/B-S-7 (b), S-S/B-S-11 (c) und S-S/B-S-15 (d). Gezeigt ist jeweils der Bereich, in dem die Carbonyl-Streckschwingung ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ – $1800 \text{ cm}^{-1}$ ) zu beobachten ist. .... 113

**Abbildung 59:** FTIR-Spektren der  $\text{C}=\text{O}$  Streckschwingung im Bereich von  $1630 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1800 \text{ cm}^{-1}$  von S-S/B-S-C $\equiv$ C-f (rot) und S-S/B-S-15 (lila), rechts. Auf der linken Seite der Abbildung sind die korrespondierenden Strukturen schematisch dargestellt. S-S/B-S-C $\equiv$ C-f (oben) weist ausschließlich die Estergruppe direkt neben der Polymerhauptkette auf, während bei S-S/B-S-15 zwei Carbonylgruppen zu der resultierenden Bande im FTIR-Spektrum bei  $1738 \text{ cm}^{-1}$  beitragen. .... 115

**Abbildung 60:** Normierte Flächen der gebundenen Spezies (rote Kreise) und der freien Spezies (schwarze Vierecke) in Abhängigkeit der Temperatur für S-S/B-S-4 (a), S-S/B-S-7 (b), S-S/B-S-11 (c) sowie S-S/B-S-15 (d). Exemplarisch wurden die temperaturunabhängigen Bereiche sowie der Abfall der Fläche der gebundenen Spezies linear gefittet und der Schnittpunkt beider Geraden bestimmt. Der graue Pfeil deutet den x-Wert des Schnittpunktes und damit die Temperatur, bei der sich die Wasserstoffbrückenbindungen öffnen, an. .... 116

**Abbildung 61:** Dargestellt ist hier der Anstieg der Integralfläche der freien Spezies  $\Delta A_f$  als eine Funktion der abnehmenden Integralfläche der gebundenen Spezies  $\Delta A_b$  für S-S/B-S-4 (a), S-S/B-S-7 (b), S-S/B-S-11 (c) sowie S-S/B-S-15 (d). Ein linearer Zusammenhang ist in allen Proben zu beobachten. Aus der Steigung  $m$  kann das Verhältnis der molaren Extinktionskoeffizienten  $f$  beider Spezies bestimmt werden und ist für jede Darstellung gegeben. .... 117

**Abbildung 62:** Van't Hoff-Plots werden erhalten durch die Auftragung von  $\ln K$  gegen  $1/T$  und sind gezeigt für S-S/B-S-4 (a), S-S/B-S-7 (b), S-S/B-S-11 (c) sowie S-S/B-S-15 (d). Die durchgezogene schwarze Linie deutet den jeweiligen Bereich an, in dem eine lineare Abhängigkeit zu beobachten ist. Die rote Linie zeigt einen Fit mittels Taylor-Gleichung zweiter Ordnung. Die Regressionskoeffizienten sind in den entsprechenden Farben gegeben. In rot sind die Punkte gekennzeichnet, die für diese Fits nicht berücksichtigt wurden. .... 118

- Abbildung 63:** FTIR-Spektren der C=O-Streckschwingung im Bereich von 1660 cm<sup>-1</sup> bis 1780 cm<sup>-1</sup> von S-S/B-S-Ala-5. Auf der linken Seite der Abbildung ist die korrespondierende Struktur eines geschlossenen Wasserstoffbrückenbindungskomplexes schematisch dargestellt. .... 124
- Abbildung 64:** a) Streukurve von S-S/B-S (schwarz) und fcc-Fit (orange). b) Streukurve von S-S/B-S-4 (blau), fcc-Fit (orange), Percus-Yevick-Fit (rot) und dem resultierenden Fit in schwarz. .... 125
- Abbildung 65:** a) Streukurven von S-S/B-S (schwarz) und den modifizierten Proben S-S/B-S-4 (blau), S-S/B-S-7 (rosa) und S-S/B-S-15 (lila). b) Schematische Darstellung der Struktur von modifizierten S-S/B-S Proben. In blau dargestellt ist die Styrol-Butadien-Matrix, als weiße Kugeln sind die Polystyrolkugeln abgebildet und als dunkelblaue eingebettete Kugeln sind die kleinen polaren Domänen abgebildet. .... 126
- Abbildung 66:** Berechnete Linkerlänge eines mit Benzoesäurederivaten modifizierten S-S/B-S. Ausgehend von der angedeuteten Polymerhauptkette wurde die Linkerlänge zum Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe (a) sowie der Carboxygruppe (b) mittels Jmol ("Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D." <http://www.jmol.org/>) bestimmt. .... 128
- Abbildung 67:** a) Streukurven von S-S/B-S-4 beim Aufheizen von 30–90 °C (links) und beim erneuten Abkühlen auf 30 °C (rechts) Als Inlay ist jeweils ein vergrößerter Ausschnitt des zweiten Reflexmaximums gezeigt. Links sind exemplarisch die Messpunkte mit dem jeweiligen Percus-Yevick-Fit als Inlay dargestellt. b) Streukurven von S-S/B-S-15 beim Aufheizen von 30–90 °C (links) und beim erneuten Abkühlen auf 30 °C (rechts). Als Inlay ist jeweils ein vergrößerter Ausschnitt des zweiten Reflexmaximums gezeigt. .... 129
- Abbildung 68:** Links: Fotografie eines erhaltenen Netzwerkes nach Zugabe von Kupferbromid zur Polymerlösung und Eintrocknen zum Erhalt eines Films. Rechts: Schematische Darstellung des zweifach vernetzten supramolekularen Netzwerkes auf der Basis von Wasserstoffbrückenbindungen (rot gestrichelt) sowie Metall-Ligand-Interaktionen (Kupferion, grün). .... 134
- Abbildung 69:** Schematische Darstellung typischer Kurvenverläufe verschiedener Polymertypen im Zugversuch. Spröde Werkstoffe (rot) zeigen einen nahezu linearen Verlauf, zähe Werkstoffe mit Streckpunkt zeigen einen Verlauf wie die grüne Linie ihn andeutet, Werkstoffe, die zäh sind, einen Streckpunkt und eine Verfestigung aufweisen verlaufen wie die orange Linie und elastomere Werkstoffe zeigen einen Verlauf nach blau. Die charakteristischen Kurventypen werden als Kurve (a-d) bezeichnet. Charakteristische Kenngrößen (Zugfestigkeit -  $\sigma_m$ , Streckspannung -  $\sigma_y$ , Bruchspannung -  $\sigma_b$ , Bruchdehnung -  $\varepsilon_b$ , Streckdehnung -  $\varepsilon_y$ , Dehnung -  $\varepsilon_m$ , nominelle Bruchdehnung -  $\varepsilon_{tb}$ ) sind für jeden Kurventyp angegeben. .... 136
- Abbildung 70:** Deformationsphasen eines thermoplastischen Elastomers im Zugversuch (nach<sup>222</sup>). A zeigt dabei die Anfangsasymptote, Y die obere Streckgrenze, U die untere Streckgrenze und B den finalen Bruch. .... 137
- Abbildung 71:** Gasseparation zweier Gase (rot und grün) über eine Membran (Mitte). Die eingesetzte Membran kann dabei porös (oben links) oder dicht (oben rechts) sein. .... 138
- Abbildung 72:** Fotografische Aufnahmen von Kupfer(I)bromid in THF (links) und Kupfer(I)bromid in THF und Anwesenheit von S-S/B-S-7 als Ligand (rechts); jeweils ca. 0.1 eq Kupferbromid bezogen auf den Liganden. .... 142
- Abbildung 73:** Fotografische Aufnahmen von Kupfer(I)bromid in THF mit Benzoesäure als Ligand (links) und mit S-S/B-S-II als Ligand (rechts). .... 143
- Abbildung 74:** Fotografische Aufnahmen von Kupfer(I)bromid in THF mit S-S/B-S-V als Ligand (links) und mit S-S/B-S-Ala-5 als Ligand (rechts). .... 144

---

|   |     |
|---|-----|
| <b>Abbildung 75:</b> Überlagerung der $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von S-S/B-S-7 (pink) und S-S/B-S-7 mit komplexiertem Kupfer (schwarz). .....   | 145 |
| <b>Abbildung 76:</b> a) Fotografische Aufnahme einer Reihe von S/B-8 in THF mit verschiedenen Äquivalenten (0.1 bis 0.8) an Kupfer(II)bromid. b) UV-Vis-Spektren einer Reihe von S/B-8 in THF mit verschiedenen Äquivalenten (0.05 bis 0.4) an Kupfer(II)bromid bezogen auf die Anzahl an Carbonsäureeinheiten.....   | 146 |
| <b>Abbildung 77:</b> Über Wasserstoffbrückenbindungen sowie Metallion-Polymer-Interaktion zweifach vernetztes S-S/B-S-7 (links). Das erhaltene Netzwerk ist unlöslich in THF (rechts). .....  | 147 |
| <b>Abbildung 78:</b> Messergebnisse der Zugversuche von S-S/B-S (a), S-S/B-S-4 (c), S-S/B-S-7 (e) sowie den kupferhaltigen Proben von S-S/B-S-4 (d) und S-S/B-S-7 (f). b) Fotografische Aufnahmen exemplarischer Proben. ....   | 151 |
| <b>Abbildung 79:</b> $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ -Selektivität (a), $\text{H}_2/\text{CH}_4$ -Selektivität (b) und $\text{H}_2/\text{N}_2$ -Selektivität (c) als Funktion der Temperatur für S-S/B-S (schwarz), S-S/B-S-4 (blau) und S-S/B-S-4- $\text{Cu}^{2+}$ (grün). .....  | 153 |
| <b>Abbildung 80:</b> Robeson plots für $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ (a), $\text{H}_2/\text{CH}_4$ (b) und $\text{H}_2/\text{N}_2$ (c) mit der jeweiligen oberen Grenze sowie den vorgestellten Materialsystemen (S-S/B-S, Herz und S-S/B-S-4 sowie S-S/B-S-4- $\text{Cu}^{2+}$ , Stern). Reprinted from Journal of Membrane Science, 320 /1-2, Robeson, Lloyd M., The upper bound revisited, Pages No. 390-400, Copyright (2008), with permission from Elsevier..... | 154 |
| <b>Abbildung 81:</b> GPC-Kurven von S-S/B-S (Styroflex® 2G66, a), SBS (b) und S/B (Buna® SBR 2300, c). .....  | 167 |
| <b>Abbildung 82:</b> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von S-S/B-S (Styroflex® 2G66).....  | 167 |
| <b>Abbildung 83:</b> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von SBS. ....   | 168 |
| <b>Abbildung 84:</b> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von S/B (Buna® SBR 2300).....   | 168 |
| <b>Abbildung 85:</b> Frequenztests des unmodifizierten S/B-Polymers. In a) ist $G'$ und in b) $G''$ als Funktion der Kreisfrequenz dargestellt. Die verschiedenen Messtemperaturen sind farblich gekennzeichnet: 80 °C (schwarz), 100 °C (rot), 140 °C (grau), 160 °C (lila) und 180 °C (grün).....   | 170 |
| <b>Abbildung 86:</b> Diffusionsselektivität als Funktion der Temperatur für die Gaspaare $\text{H}_2/\text{CH}_4$ (a), $\text{H}_2/\text{N}_2$ (c) und $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ (e). Löslichkeitsselektivität als Funktion der Temperatur für die Gaspaare $\text{H}_2/\text{CH}_4$ (b), $\text{H}_2/\text{N}_2$ (d) und $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ (f).....  | 173 |

## Tabellenverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabelle 1:</b> Protonendonatoren und Protonenakzeptoren in Wasserstoffbrückenbindungen sowie deren relative Stärke <sup>58, 62</sup> .  | 17 |
| <b>Tabelle 2:</b> Übersicht aller Modifizierungsreaktionen an Squalen zum Einbau mehrerer Carboxylgruppen mittels Thiol-En-Click-Chemie. Gegeben sind die Verhältnisse von 3-Mercaptopropionsäure als verwendetes Thiol:C=C:AIBN, die Anzahl der durchgeführten Experimente ( $N_{\text{Exp}}$ ), der mittlere Modifizierungsgrad ( $f_{\text{Ges}}$ ) sowie dessen Standardabweichung ( $\sigma$ ). Der Modifizierungsgrad bezieht sich dabei auf die Anzahl an modifizierten Doppelbindungen (maximal 6 für Squalen).  | 38 |
| <b>Tabelle 3:</b> Übersicht über die Charakteristika der hergestellten Titandioxidnanopartikelfilme vernetzt mit Squalen. Gegeben sind die Partikelgröße der verwendeten Titandioxidnanopartikel, der verwendete Linker, die Dicke des Films $d$ (gemessen über AFM), der Aperturradius $a$ , die Bogenlänge $s_0$ ohne angelegten Druck für beide Auswertemethoden sowie die daraus berechneten Biaxialmodule $Y$ für beide Auswertemethoden.   | 46 |
| <b>Tabelle 4:</b> Übersicht über die verwendeten, kommerziellen Polymere. Neben der Abkürzung und dem Handelsnamen sind auch die zahlenmittlere Molmasse, die Dispersität sowie der Polybutadienanteil (in mol%) gegeben.  | 51 |
| <b>Tabelle 5:</b> Übersicht der Thiol-En-Click-Reaktionen an SBS unter Verwendung verschiedenen Thiolen zum Einbau unterschiedlicher Funktionalitäten sowie die Anpassung verschiedener Parameter, um die optimalen Reaktionsbedingungen zu finden. Hierfür sind der Probenname, das Lösungsmittel, in dem die Reaktion durchgeführt wurde, das verwendete Thiol, die eingesetzten Verhältnisse sowie Reaktionszeit und -temperatur angegeben. Alle Reaktionen wurden bei einer Temperatur von 70 °C durchgeführt. Das Resultat gibt an, ob die jeweilige Reaktion erfolgreich war (+), Vernetzung stattgefunden hat (-) oder kein Umsatz zu beobachten war (/). | 56 |
| <b>Tabelle 6:</b> Liste aller Epoxidierungsreaktionen an S-S/B-S sowie S/B. Im Verhältnis zur Anzahl an Doppelbindungen, sind die Äquivalente an $m$ -CPBA und HCl gegeben. Die Ausbeute ist bestimmt nach Gleichung 11, der Umsatz ist gegeben durch Gleichung 8 und der Gesamtfunktionalisierungsgrad wurde über Gleichung 10 bestimmt. Zusätzlich ist die Dispersität $\mathfrak{D}$ gegeben, welche mittels GPC bestimmt wurde.  | 64 |
| <b>Tabelle 7:</b> Liste der durchgeführten Steglich-Veresterungen unter Angabe des verwendeten Alkohols (1 eq), der Carbonsäure, des Lösungsmittels sowie die eingesetzten Äquivalente aller Reagenzien.   | 68 |
| <b>Tabelle 8:</b> Liste der durchgeführten Steglich-Veresterungen unter Angabe des Umsatzes, der Ausbeute (Gleichung 11), des Modifizierungsgrades $f_{\text{Ges}}$ ( $f(\text{OH})$ Umsatz) sowie der Dispersität $\mathfrak{D}$ (ermittelt durch GPC).   | 69 |
| <b>Tabelle 9:</b> Liste der durchgeführten CuAAC-Reaktionen unter Angabe des verwendeten Alkyls (1 eq), des Azids, sowie die eingesetzten Äquivalente aller Reagenzien.  | 74 |
| <b>Tabelle 10:</b> Liste der durchgeführten CuAAC-Reaktionen unter Angabe des Umsatzes, der Ausbeute (Gleichung 11), des Modifizierungsgrades (Gleichung 9) sowie der Dispersität $\mathfrak{D}$ (ermittelt durch GPC).  | 75 |
| <b>Tabelle 11:</b> Vergleich zur Bestimmung des Gesamtmodifizierungsgrades mittels Elementanalytik ( $f_{\text{Ges}}^{\text{E}}$ ) und <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie ( $f_{\text{Ges}}^{\text{NMR}}$ ). Zusätzlich aufgeführt ist der mittels Elementanalytik bestimmte Stickstoffanteil.   | 77 |

---

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tabelle 12:</b> Übersicht der DSC-Ergebnisse aller unfunktionalisierten und funktionalisierten Polymere. Der Mittelpunkt der Glasübergangstemperatur ist für alle Proben gegeben. Für alle Proben, die einen endothermen Übergang aufweisen, ist zusätzlich der Peak-Onset, das Peak-Maximum sowie die Peak-Fläche gegeben.....   | 97  |
| <b>Tabelle 13:</b> Berechnung der Fraktion an geschlossenen Wasserstoffbrückenbindungen ( $p$ ) im intakten Netzwerk (40 °C). Aufgeführt sind hierfür der Modifizierungsgrad, die Anzahl an Stickern pro Kette ( $S$ ), die durchschnittliche Anzahl an Monomeren zwischen den Vernetzungspunkten ( $N_s$ ) sowie der Speichermodul $G'$ .....   | 108 |
| <b>Tabelle 14:</b> Temperaturabhängigkeit der integrierten und normierten Peakflächen ( $A_f$ und $A_b$ ), Molfraktion für die freie ( $x_f$ ) und gebundene Spezies ( $x_b$ ) sowie $\ln K$ . Dargestellt sind diese Werte für S-S/B-S-4 bis-15.  | 119 |
| <b>Tabelle 15:</b> Enthalpie ( $\Delta H$ ) und Entropie ( $\Delta S$ ), bestimmt über die van't Hoff-Gleichung, der Komplexbildung für die Benzoessäure-modifizierten Proben S-S/B-S-(4-15) im Vergleich mit Literaturwerten ähnlicher Motive. ....   | 121 |
| <b>Tabelle 16:</b> Enthalpie ( $\Delta H$ ) und Entropie ( $\Delta S$ ) der Komplexbildung für die Benzoessäure-modifizierten Proben S-S/B-S-(4-15) abhängig von der Temperatur. ....  | 122 |
| <b>Tabelle 17:</b> Ergebnisse der Percus-Yevick-Fits von S-S/B-S-4, S-S/B-S-7 und S-S/B-S-15, die durch SAXS-Messungen bei Raumtemperatur erhalten wurden. ....  | 127 |
| <b>Tabelle 18:</b> Ergebnisse der Percus-Yevick-Fits von S-S/B-S-4 die durch temperaturabhängige SAXS-Messungen im Bereich von 30 °C–90 °C erhalten wurden. ....   | 130 |
| <b>Tabelle 19:</b> Übersicht über drei durchgeführten Reaktionen zur Ermittlung der katalytischen Aktivität von kupferhaltigem S-S/B-S-7. Gegeben sind die eingesetzten Mengen an Azid (4-Azidobenzoessäure), Alkin (Prop-2-in-1-ol), kupferhaltiges S-S/B-S-7 und Natriumascorbat. Zusätzlich ist der Umsatz nach säulenchromatografischer Aufreinigung gegeben.....  | 148 |
| <b>Tabelle 20:</b> Ergebnisse der Zugversuche von S-S/B-S, S-S/B-S-4, S-S/B-S-7 sowie den kupferhaltigen Proben von S-S/B-S-4 und S-S/B-S-7. Gegeben sind der Kurventyp und abhängig davon die charakteristischen Kenngrößen (vgl. Abbildung 69) in Form der Zugfestigkeit - $\sigma_m$ , Streckspannung - $\sigma_y$ , Bruchspannung - $\sigma_b$ , Bruchdehnung - $\varepsilon_b$ , Streckdehnung - $\varepsilon_y$ , sowie der nominellen Bruchdehnung - $\varepsilon_{tb}$ ..... | 150 |
| <b>Tabelle 21:</b> Liste aller verwendeten Chemikalien, deren Gefahrensymbole, H-Sätze und P-Sätze.....  | 174 |

## Abkürzungsverzeichnis

|       |   |
|-------|---|
| $a$   | Aperturradius   |
| $a_T$ | horizontaler Verschiebungsfaktor                      |
| A     | Protonenakzeptor                                      |
| A     | Fläche, Absorbanz                                     |
| $A_b$ | Integral der gebundenen Spezies                       |
| $A_f$ | Integral der freien Spezies                           |
| abs   | absolut   |
| ABN   | 4-(Azidomethyl)benzonnitril                           |
| ABS   | 4-Azidobenzoessäure                                   |
| Acet  | <i>N</i> -Acetylglycin                                |
| AIBN  | 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)                     |
| Ala   | Boc- $\beta$ -Alanin                                  |
| AMU   | 6-Azidomethyluracil                                   |
| AP    | 3-Azido-1-propanol                                    |
| B     | Polybutadien  |
| BA    | Benzylazid  |
| BSA   | Bernsteinsäureanhydrid                                |
| $c$   | Konzentration   |
| $c_b$ | Konzentration der gebundenen Spezies                  |
| $c_f$ | Konzentration der freien Spezies                      |
| CuAAC | Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloadditionsreaktion |
| d     | Duplett   |
| $d$   | Dicke, Durchmesser                                    |
| D     | Protonendonator                                       |
| $D$   | Diffusion   |
| DCC   | Dicyclohexylcarbodiimid                               |
| DCM   | Dichlormethan   |
| DHU   | Dicyclohexylurea                                      |



---

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| DMAP                               | 4-Dimethylaminopyridin                          |
| DMF                                | <i>N,N</i> -Dimethylformamid                    |
| DMSO                               | Dimethylsulfoxid                                |
| <i>E</i>                           | Elastizitätsmodul                               |
| <i>E</i> *                         | komplexer Elastizitätsmodul                     |
| EAA                                | Ethyl-2-azidoacetat                             |
| ESI                                | Elektrosprayionisation                          |
| EVA                                | Ethylen-Vinylacetat-Copolymer                   |
| <i>f</i>                           | Verhältnis der molaren Extinktionskoeffizienten |
| <i>F</i>                           | Kraft   |
| <i>f</i> <sub>Ges</sub>            | Gesamtmodifizierungsgrad                        |
| <i>f</i> <sub>PB</sub>             | Modifizierungsgrad Polybutadien                 |
| FTIR                               | Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie   |
| <i>G</i>                           | Schubmodul                                      |
| <i>G</i> *                         | komplexer Schubmodul                            |
| <i>G</i> '                         | Speichermodul                                   |
| <i>G</i> ''                        | Verlustmodul                                    |
| <i>G</i> <sup>o</sup> <sub>N</sub> | Plateaumodul                                    |
| <i>G</i> <sub>1</sub>              | Plateaumodul der geschlossenen Spezies          |
| <i>G</i> <sub>2</sub>              | Plateaumodul der freien Spezies                 |
| GPC                                | Gelpermeationschromatographie                   |
| <i>h</i>                           | Höhe  |
| $\Delta H$                         | Änderung der freien Enthalpie                   |
| HOMO                               | engl. <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> |
| <i>i</i>                           | imaginäre Zahl                                  |
| <i>J</i>                           | Kopplungskonstante                              |
| <i>k</i>                           | Kraftkonstante                                  |
| <i>k</i> <sub>B</sub>              | Boltzmann-Konstante                             |
| <i>K</i>                           | Gleichgewichtskonstante                         |
| <i>K</i> <sub>a</sub>              | Assoziationskonstante                           |

|                   |   |
|-------------------|---|
| $l$               | Schichtdicke  |
| ll                | flüssig-flüssig Übergang (engl. <i>liquid-liquid</i> )        |
| LUMO              | engl. <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>              |
| $m$               | Steigung  |
| $m$ -CPBA         | <i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure                              |
| $M_i$             | molare Masse der Komponente $i$                               |
| $M_e$             | Entanglement-Molekulargewicht                                 |
| $M_n$             | zahlenmittleres Molekulargewicht                              |
| MS                | Massenspektrometrie   |
| $n_i$             | Stoffmenge der Komponente $i$                                 |
| $N$               | Gesamtzahl an Monomereinheiten in einer Polymerkette          |
| $N_{\text{Exp.}}$ | Anzahl der Experimente  |
| $N_e$             | Anzahl an Monomeren in der verschlauften Kette                |
| $N_s$             | Anzahl an Monomeren zwischen zwei Vernetzungspunkten          |
| NMR               | engl. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>                       |
| Orot              | Orotsäure   |
| o.n.              | engl. <i>overnight</i>  |
| $p$               | Fraktion geschlossener Wasserstoffbrückenbindungen, Druck     |
| $P$               | Permeabilität   |
| PB                | Polybutadien  |
| PiS               | 4-Pentinsäure   |
| PMDTA             | <i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyldiethylentriamin           |
| PPS               | 3-Pyridinpropionsäure   |
| PS                | Polystyrol  |
| PVP               | Poly(4-vinylphenol)   |
| $q$               | quartett  |
| $q$               | Wellenvektor  |
| $r$               | Radius  |
| $R$               | ideale Gaskonstante, Radius                                   |
| RAFT              | engl. <i>reversible addition-fragmentation chain transfer</i> |

---

|                      |  |
|----------------------|--|
| rt                   | engl. <i>room temperature</i> , Raumtemperatur                   |
| s                    | singulett  |
| s                    | Bogenlänge, Auslenkung   |
| S                    | Styrol   |
| S                    | Anzahl an Stickern pro Kette, Löslichkeit                        |
| $\Delta S$           | Änderung der freien Entropie                                     |
| $s_o$                | Ausgangsbogenlänge   |
| $s_{oB}$             | Ausgangsbogenlänge (berechnet nach Kalkulationsmethode)          |
| $s_{oK}$             | Ausgangsbogenlänge (berechnet nach Kreisfitmethode)              |
| $s_B$                | Bogenlänge (berechnet nach Kalkulationsmethode)                  |
| $s_K$                | Bogenlänge (berechnet nach Kreisfitmethode)                      |
| SBS                  | Styrol-Butadien-Copolymer, Sigma Aldrich                         |
| SBS-SH               | Styrol-Butadien-Copolymer modifiziert mittels Thiol              |
| S/B                  | Styrol-Butadien-Copolymer, Buna® SBR 2300, Arlanxeo              |
| S/B-[Zahl]           | Carboxylgruppenmodifiziertes S/B mit [Zahl]% $f_{Ges}$           |
| S-S/B-S              | Styrol-Butadien-Copolymer, Styroflex® 2G66, BASF                 |
| S-S/B-S-Ala-[Zahl]   | Boc- $\beta$ -Alanin-modifiziertes S-S/B-S mit [Zahl]% $f_{Ges}$ |
| S-S/B-S-[Zahl]       | Carboxylgruppenmodifiziertes S-S/B-S mit [Zahl]% $f_{Ges}$       |
| S-S/B-S-C $\equiv$ C | Alkinfunktionalisiertes S-S/B-S                                  |
| S-S/B-S-OH           | S-S/B-S mit Hydroxylgruppen                                      |
| SCLCP                | engl. <i>side chain liquid crystalline polymers</i>              |
| SDV                  | Styrol-Divinylbenzol-Copolymer-Netzwerk                          |
| SFB                  | Sonderforschungsbereich  |
| SH                   | Thiol  |
| SQ                   | Squalen  |
| t                    | triplett   |
| $t$                  | Zeit   |
| $T$                  | Temperatur   |
| $T_g / T_\alpha$     | Temperatur des $\alpha$ -Übergangs, Glasübergangstemperatur      |
| $T_{II}$             | Temperatur des II-Übergangs                                      |

|                    |   |
|--------------------|---|
| $T_m$              | Temperatur des Schmelzübergangs                                     |
| $T_\beta$          | Temperatur des $\beta$ -Übergangs                                   |
| $T_\gamma$         | Temperatur des $\gamma$ -Übergangs                                  |
| $\tan \delta$      | Verlustfaktor   |
| TEM                | Transmissionselektronenmikroskop                                    |
| THF                | Tetrahydrofuran   |
| TiS-[Zahl]         | Titandioxidnanopartikelfilm vernetzt mit modifiziertem Squalen      |
| TOF                | engl. <i>time of flight</i> -Analysator                             |
| UPy                | 2-Ureido-4-pyrimidon  |
| $x_i$              | Molfraktion der Komponente i  |
| $x_b$              | Molfraktion der gebundenen Spezies                                  |
| $x_f$              | Molfraktion der freien Spezies                                      |
| $Y$                | Biaxialmodul  |
| $Y_B$              | Biaxialmodul (berechnet nach Kalkulationsmethode)                   |
| $Y_K$              | Biaxialmodul (berechnet nach Kreisfitmethode)                       |
| $\alpha$           | Selektivität  |
| $\alpha_{0-1}$     | Fitparameter  |
| $\gamma$           | Scherdeformation  |
| $\gamma_a$         | Deformationsamplitude   |
| $\delta$           | Scherdeformation, Verschiebung                                      |
| $\varepsilon$      | molarer Extinktionskoeffizient, Dehnung                             |
| $\varepsilon_b$    | molarer Extinktionskoeffizient der gebundenen Spezies, Bruchdehnung |
| $\varepsilon_f$    | molarer Extinktionskoeffizient der freien Spezies                   |
| $\varepsilon_m$    | Dehnung   |
| $\varepsilon_{tb}$ | nominale Bruchdehnung   |
| $\varepsilon_y$    | Streckdehnung   |
| $\eta_{rel}$       | relative Viskosität   |
| $\nu$              | Frequenz  |

|                |  |
|----------------|--|
| $\rho$         | Dichte                                       |
| $\sigma$       | Spannung, Standardabweichung                 |
| $\sigma_b$     | Bruchspannung                                |
| $\sigma_m$     | Zugfestigkeit                                |
| $\sigma_y$     | Streckspannung                               |
| $\tau$         | Schubspannung                                |
| $\tau_a$       | Schubspannungsamplitude                      |
| $\omega$       | Kreisfrequenz                                |
| $\nu$          | Poisson-Verteilung                           |
| $\Phi$         | Volumenverhältnis mobile zu stationäre Phase |
| $\dot{\gamma}$ | Scherrate                                    |
| $D$            | Dispersität                                  |

Einheiten

|      |                                |
|------|--------------------------------|
| °C   | Grad Celsius                   |
| %    | Prozent                        |
| Å    | Angström                       |
| a.u. | engl. <i>arbitrary units</i>   |
| eq   | Äquivalente                    |
| g    | Gramm                          |
| h    | Stunde                         |
| Hz   | Hertz                          |
| J    | Joule                          |
| K    | Kelvin                         |
| L    | Liter                          |
| m    | Meter                          |
| mol% | mol-Prozent                    |
| m/z  | Masse zu Ladungsverhältnis     |
| N    | Newton                         |
| Pa   | Pascal                         |
| ppm  | engl. <i>parts per million</i> |
| s    | Sekunde                        |
| W    | Watt                           |
| wt%  | Gewichts-Prozent               |
| V    | Volt                           |
| v/v  | Volumen pro Volumen            |

## 1. Zusammenfassung

Der Bedarf an Hochleistungsmaterialien mit spezifischen Eigenschaften hat in den vergangenen Jahren deutlich zugenommen. Die Anforderungen an solche Materialien können sehr vielfältig sein, je nach deren spezifischen Anwendungsbereich, was beispielsweise hitzebeständige Turbinenbeschichtungen oder auch leichte, kratzfeste Smartphone-Gehäuse sein können. Der SFB 986 hat es sich demnach zur Aufgabe gemacht hierarchisch strukturierte, maßgeschneiderte Keramik/Metall-Polymer-Materialsysteme auf der Basis anorganischer Nanopartikel und speziell designter Polymere herzustellen. Der strukturierte Aufbau auf der Nanometerskala soll diese Materialien grundsätzlich von Verbundwerkstoffen unterscheiden.

In der vorliegenden Arbeit werden grundlegende Ergebnisse für die Entwicklung maßgeschneiderter multiskaliger Materialien vorgestellt. Zunächst wird ein neuartiger, niedermolekularer und multifunktionaler Linker präsentiert, der dazu genutzt werden soll anorganische Nanopartikel auf der ersten (untersten) Hierarchieebene zu größeren Partikelagglomeraten zu verbinden. Hierfür wird Squalen, welches als vielversprechendes Ausgangsmolekül identifiziert worden ist, so modifiziert, dass es schließlich sowohl mehrere ungesättigte Bindungsstellen aufweist als auch mehrere identische funktionelle Gruppen, die an die Nanopartikel koordinieren können. Die Modifizierung geschieht dabei in einem einzigen Schritt unter der Verwendung der Thiol-En-Click-Chemie. Die auf diese Weise erhaltenen multifunktionalen Linker werden mit anorganischen Nanopartikeln zu Partikelagglomeraten verbunden und es zeigt sich, dass sich die Verwendung eines solchen maßgeschneiderten Linkers positiv auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt. Insbesondere zeigen sich in Bulge-Experimenten höhere Biaxial- und damit E-Moduln bei der Verwendung des maßgeschneiderten Squalen-Linkers im Vergleich mit einem einfach funktionalisierten Liganden (beispielsweise Ölsäure oder Oleylamin), was auf eine höhere Steifigkeit der Nanopartikel-Linker-Agglomerate hinweist.

In einem zweiten Schritt sollen die Partikelagglomerate der ersten Hierarchieebene in eine Polymermatrix eingebettet werden, um die zweite Hierarchieebene zu bilden. Um eine geeignete Polymermatrix dafür bereitstellen zu können, wird ein kommerzielles Styrol-Butadien-Copolymer (S-S/B-S) mit Wasserstoffbrückenbindungsmotiven funktionalisiert, welche attraktiv mit der ersten Hierarchieebene wie mit sich selbst wechselwirken, um eine gute thermoreversible Anbindung sicherzustellen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird eine neue Modifizierungsstrategie für Polybutadiene bzw. Styrol-Butadien-Copolymere entwickelt, die den Einbau nahezu beliebiger funktioneller Motive erlaubt. In einem ersten Schritt findet dabei eine Epoxidierung mit anschließender

Öffnung des Epoxidringes statt. Die entstandene Hydroxylgruppe wird dann dazu genutzt, um über eine Steglich-Veresterung terminale Alkinfunktionen an die Kette anzubinden. Diese terminalen Alkine können schließlich durch eine Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloadditionsreaktion (CuAAC) adressiert werden. Auf diese Weise können nahezu beliebige organische Azide an das Styrol-Butadien-Copolymer „geclickt“ werden, was ebenfalls in der vorliegenden Arbeit dargestellt wird. Mit der Entwicklung dieser Toolbox zur Modifizierung von Polybutadienen ist es gelungen, eine neue und leicht reproduzierbare Modifizierungsstrategie bereitzustellen, die sich durch hohe Umsätze und Ausbeuten auszeichnet.

Die entwickelte Modifizierungsstrategie wird genutzt, um Carbonsäuregruppen als Wasserstoffbrückenbindungsmotive in zwei Varianten von Styrol-Butadien-Copolymeren (S-S/B-S und S/B) einzubauen. Die Carbonsäuregruppen können dabei dynamisch miteinander interagieren, sodass ein supramolekulares Polymernetzwerk entsteht. Es zeigt sich, dass das Einbringen dieser Motive bereits bei niedrigen Funktionalisierungsgraden deutlich unter 20% – also geringem Materialaufwand – signifikante, temperaturabhängige Auswirkungen auf die Eigenschaften des Polymers hat. Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) sowie dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) wird gezeigt, dass sich die Wasserstoffbrücken bei niedrigen Funktionalisierungsgraden um 5% ab etwa 60 °C zu öffnen beginnen. Bei höheren Modifizierungsgraden bis zu 15% verschiebt sich die Öffnungstemperatur der Komplexe zu höheren Temperaturen, was auf einen kooperativen Effekt der Carboxylgruppen hindeutet. Zudem hat sich temperaturabhängige FTIR-Spektroskopie als sehr aufschlussreiche Methode erwiesen, in der die Carbonylschwingungen der dimeren (Wasserstoffbrückenbindungen intakt) und monomeren (Wasserstoffbrückenbindungen geöffnet) Carboxylgruppen diskret voneinander unterscheidbar sind. Das gleichzeitige Vorliegen beider Zustände abhängig von der Temperatur zeigt sich hierbei durch einen isobestischen Punkt. Die Beobachtung dessen lässt eine quantitative Auswertung beider Spezies zwecks Bestimmung der thermodynamischen Gleichgewichtslage zu. Dabei zeigt sich, dass die Entropie und Enthalpie der Komplexbildung temperaturabhängig ist. In SAXS-Messungen wird schließlich der Einfluss der intakten Wasserstoffbrückenbindungen auf die Morphologie des Systems untersucht. Die Mikrophasenseparation der Styrolendblöcke von der Styrol-Butadien-Matrix in den S-S/B-S-Triblockcopolymeren ist dabei genauso zu beobachten wie polare Domänen im sehr kleinen Größenbereich um 3 nm, welche von den Wasserstoffbrückenbindungssystemen gebildet werden. Mit zunehmender Temperatur geht reversibel die Entmischung der polaren Domäne von der Styrol-Butadien-Matrix ebenso verloren wie die Entmischung der Styrolendblöcke, was in einer kontinuierlichen Phase resultiert.



Schließlich wird ein supramolekulares Polymernetzwerk präsentiert, das neben Wasserstoffbrückenbindungen zusätzliche Brücken durch Metall-Ligand-Interaktionen enthält. In diesem Fall verbrücken Kupferionen zwei Carboxylatfunktionen, was durch einfache Lösungsexperimente nachgewiesen wurde. Das heterogen verknüpfte Polymernetzwerk wird hinsichtlich seiner Eignung als Festphasenkatalysator sowie als Gasseparationsmembran vorgestellt. Eine Eignung als Festphasenkatalysator kann insofern festgestellt werden, als dass erfolgreich CuAAC-Reaktionen durch den Einsatz dieser Netzwerke katalysiert werden konnten. Auch der Einsatz als Gasseparationsmembran ist möglich und zeigt verbesserte Werte für die Trennleistung von drei verschiedenen Gaspaaren im Vergleich zum unfunktionalisierten S-S/B-S.

Insgesamt konnte im Rahmen dieser Arbeit ein neuer, multifunktionaler, niedermolekularer Linker für Nanopartikel entwickelt werden, der für höhere Festigkeiten im resultierenden Material verantwortlich ist. Zusätzlich ist eine neue Modifizierungsstrategie für Polybutadiene gezeigt, welche das einfache Einbringen von Wasserstoffbrückenbindungsmotiven im Sinne einer Toolbox erlaubt. Die auf diese Weise hergestellten supramolekularen Netzwerke zeigen temperaturabhängiges Öffnen und Schließen der Wasserstoffbrückenbindungen und können durch die Zugabe von Kupferkationen auf zweifach verknüpfte supramolekulare Polymernetzwerke erweitert werden.

## 2. Abstract

In the last decades, the demand for high-performance materials in several areas, such as high-temperature stable turbine coatings or scratch-resistant and lightweight smartphone cases, has increased tremendously. Thus, the requirements for those materials vary strongly from one application to another. Hierarchical materials are one promising class of such materials, since they gain enhanced mechanical properties from their specific structure. Therefore, the SFB 986 is aiming for hierarchically structured ceramic/metallic-polymer composites on the basis of inorganic nanoparticles embedded in a matrix of tailor-made polymers. In contrast to conventional composite materials, the structure of the materials can be – and needs to be – designed on the nanometer level.

In the present thesis, fundamental results regarding the design of tailor-made multiscale materials are shown. First of all, a new low-molecular-weight and multifunctional linker will be presented, that is used to crosslink the nanoparticles into larger agglomerates to form the first hierarchical level. For this purpose, squalene – a naturally derived terpene derivative – is modified in such a way that the final linker contains several olefinic bonds as well as identical functional groups at the same time. This modification is performed in a single straightforward step using thiol-ene click-chemistry. After the synthesis of linker and nanoparticle, the remaining ligand on the surface of the latter is replaced easily by the linker molecules. A benefit of the so created hierarchically ordered materials concerning their mechanical properties can be clearly stated, meaning that the biaxial modulus and hence the stiffness is increased significantly compared to materials containing conventional linker molecules (*i.e.* oleic acid or oleyl amine) and thus uncrosslinked nanoparticles.

It is envisaged that the material of the first hierarchical level is embedded into a polymer matrix to form the second level of hierarchy. To provide a chemically designed though readily available polymer matrix, a commercially available styrene-butadiene triblock copolymer (S-S/B-S) is functionalized with hydrogen bonding motifs, which are able to interact with the first hierarchical level as well as themselves in a cooperative manner. The newly developed three-step post-modification route for this purpose consists of an epoxidation of the butadiene units with subsequent hydrolysis of the epoxide, followed by an esterification of the created alcohol with an alkyne-containing carboxylic acid. As a result, terminal alkyne functions are introduced statistically along the polymer chain and can be used in a copper(I)-catalyzed azide–alkyne cycloaddition (“click reaction”, CuAAC). *Via* this pathway, various organic azides can be “clicked“ to the polymer, which allows for the attachment of manifold functional groups – *e.g.* hydrogen

bonding motifs. As a result, this new post-modification strategy provides a big toolbox for modifications and includes exclusively very efficient and versatile chemical reactions.

Using this modification route, a benzoic acid derivative as one exemplary hydrogen bonding motif is introduced into S-S/B-S and a random styrene-butadiene copolymer (S/B), respectively. The carboxylic acid derivatives are able to interact with themselves in an attractive manner. The formation of a transient supramolecular polymer network is observed due to the dynamic interaction (dimerization) of the carboxylic acid moieties and it turns out that even this apparently rather simple hydrogen bonding motif has a promising impact on the materials properties, also at moderate functionalization degrees well below 20%. *Via* differential scanning calorimetry (DSC) as well as dynamic-mechanical analysis (DMA), the temperature-dependent stability of the supramolecular complexes and the effect on the mechanical properties of the materials is investigated in detail. It appears that, depending on the degree of modification, the opening of the supramolecular complexes starts around 60 °C (upon heating) for the lowest degree of modification, and this temperature increases for higher degrees of modification. Hence, this suggests a certain degree of cooperativity of the hydrogen bonds.

Temperature-dependent FTIR spectroscopy reveals distinct carbonyl stretching vibration bands for the carboxyl dimer (H-bond intact) and the unimer (H-bond dissociated). The co-existence of these two species in a thermodynamic equilibrium, which shifts with temperature, is furthermore proven by the observation of an isosbestic point. As a result, the quantitative analysis of the complex formation allows for the determination of the enthalpy and entropy of the complex formation which appear to be temperature-dependent.

Small-angle X-ray scattering (SAXS) is utilized to investigate the microphase separation of the modified S-S/B-S triblock copolymers and their structural features on the nanometer scale. Two different domains, both embedded in a S/B matrix, are present at the same time. On the one hand, a phase of pure polystyrene spheres is formed in the material. On the other hand, rather size-disperse spheres with diameters around 3 nm are built up by the polar hydrogen bonding complexes. At elevated temperatures, the phase separation of the polystyrene spheres as well as of the polar domains decreases reversibly.

In the last part, a heterogeneously crosslinked supramolecular polymer network is presented. The crosslinks consist of both pure carboxylic acid dimers as well as carboxylate-copper complexes in which one copper cation bridges two carboxylate units. The presence of metal coordination to the carboxylic acid moieties is proven by relatively simple experiments on solubility effects with copper cations. Furthermore, these systems are tested as solid-phase catalysts (catalyzing CuAAC reactions) and gas separation membranes. In the latter case, the copper-containing membranes prove a good separation performance for three different gas pairs.

As a summary, in this work a new multifunctional squalene linker for nanoparticles is introduced which shows promising features in enhancing the materials mechanical properties. This work also provides a new post-modification route for polybutadienes, enabling the straightforward introduction of hydrogen bonding motifs into commercial polymers and hence the creation of cheap, widely applicable supramolecular polymer networks. Those networks show strongly temperature-dependent mechanical properties. Upon addition of copper cations to the carboxyl-modified polymers, dual crosslinked supramolecular polymer networks can be created, having potential applications as easily recyclable solid-phase catalysts and gas separation membranes.

---

### 3. Einführung

„Hierarchische Materialsysteme“ und „Supramolekulare Chemie“ sind zwei Grundkonzepte, die dieser Arbeit zu Grunde liegen. Im folgenden Abschnitt werden der Aufbau hierarchischer Materialsysteme, mögliche Grundbausteine sowie deren Triebkräfte zur Selbstorganisation und resultierende Strukturen diskutiert. Zusätzlich werden das Konzept und die Entwicklung der Supramolekularen Chemie sowie die ursächlichen nicht-kovalenten Wechselwirkungen vorgestellt. Die Anwendung der supramolekularen Chemie im Bereich der Polymerforschung schließt dieses Kapitel ab und leitet zur Fragestellung dieser Arbeit über. Der folgende Abschnitt soll daher den Stand der Forschung in diesen beiden Forschungsbereichen in seinen wesentlichen Punkten darstellen und bietet dementsprechend einen generellen Überblick.

Der Hauptteil dieser Arbeit ist so gestaltet, dass vier größere, voneinander thematisch abgegrenzte Kapitel vorgestellt werden. Jedes dieser Kapitel wird durch eine konkrete Einführung in das jeweilige Themengebiet eingeleitet. Daraufhin folgen der Experimentelle Teil, die Ergebnisse und deren Diskussion sowie die Schlussfolgerung eines jeden Kapitels. Abschließend wird ein alle Kapitel verbindender Ausblick erfolgen.

#### 3.1 Hierarchische Materialsysteme

Hierarchische Materialien zeichnen sich dadurch aus, dass es verschiedene Strukturebenen gibt, die synergistisch zusammenwirken und erst auf diese Weise die gewünschten Eigenschaften aufweisen<sup>1</sup>. Die Natur nutzt diese Art des strukturellen Aufbaus für viele Materialien, insbesondere wenn diese hart sein sollen, aber dennoch nicht spröde. So bestehen Perlmutter<sup>1, 2</sup> oder Knochen<sup>1</sup> aus mindestens sechs verschiedenen strukturellen Ebenen, die sich so ergänzen, dass das resultierende Material aufgrund des Aufbaus an Festigkeit gewinnt. Betrachtet man die einzelnen Untereinheiten, aus denen sie aufgebaut sind, so stellt man fest, dass keine allein annähernd vergleichbare Werte wie das hierarchische Material an sich hat, sondern nur der Verbund dieser Untereinheiten<sup>1</sup>.

Im Gegensatz zur Natur ist es eine große Herausforderung der Naturwissenschaften hierarchische Materialien, angefangen von der molekularen Ebene über die mesoskopische Längenskala, bis hin zu makroskopischen Strukturen aufzubauen. Die hohe Ordnung, die erreicht werden muss, um die gewünschten Eigenschaften erzielen zu können, stellt Wissenschaftler vor große Herausforderungen<sup>3</sup>.

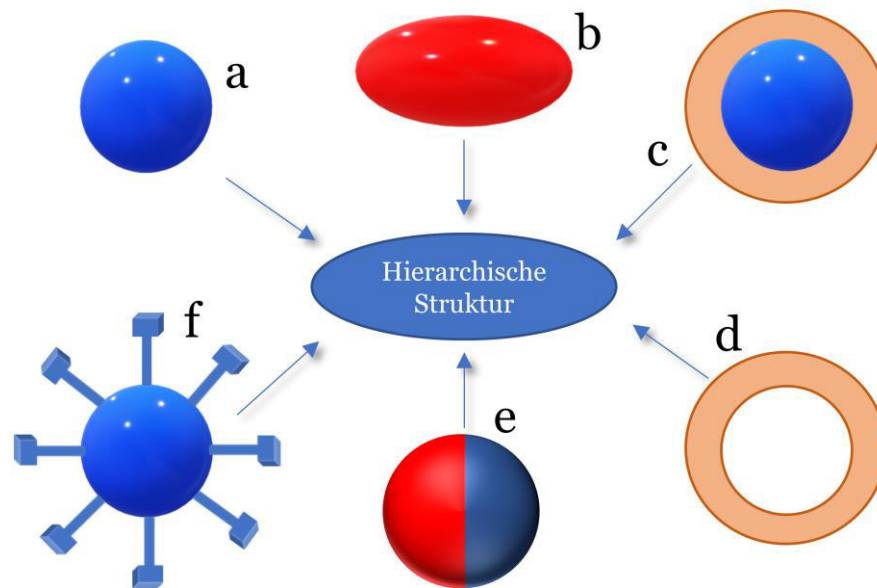


Abbildung 1: Grundbausteine zum Aufbau hierarchischer Strukturen: a) sphärische Partikel, b) nicht-sphärische Partikel, c) core-shell-Partikel, d) hohle Strukturen, e) Janus-Partikel und f) oberflächenmodifizierte Partikel.

### 3.1.1 Grundbausteine

Um hierarchische Materialien synthetisch aufzubauen kann eine Vielzahl an Grundbausteinen genutzt werden. Häufig finden kolloidale Grundbausteine Anwendung, um solche Materialien aufzubauen. Definitionsgemäß handelt es sich dabei nach IUPAC um „dispergierte Moleküle oder polymolekulare Partikel, welche mindestens in einer Dimension eine Größenordnung von etwa 1 nm oder 1  $\mu$ m aufweisen, oder Diskontinuitäten innerhalb eines Systems dieser Größenordnung entsprechen“<sup>4</sup>.

Je nach Anwendung und Materialanforderung kann nach Beschaffenheit, Oberflächenladung, Größe und Form der Partikel selektiert werden. So kann beispielsweise die Form des Partikels häufig direkt in die resultierende Struktureinheit übersetzt werden: sphärische Partikel bilden meistens hexagonale Strukturen (hcp), während aus würfelförmigen Partikeln kubische Strukturen resultieren. Zusätzlich zu den o.g. Kriterien können die Partikel selbst weitergehende Eigenschaften und komplexere Grundstrukturen haben<sup>3</sup>. So können folglich auch core-shell-Partikel<sup>5, 6</sup>, stimuli-responsive Partikel<sup>7, 8</sup>, Janus-Partikel<sup>9, 10</sup> oder Komposit-Partikel<sup>11, 12</sup> als Grundbausteine genutzt werden.

In Abbildung 1 ist eine Auswahl kolloidaler Strukturen gezeigt, die als Grundbausteine für hierarchische Materialien Anwendung finden<sup>3</sup>.

### 3.1.2 Triebkräfte der Selbstorganisation

Nahezu ebenso vielfältig wie die Grundbausteine zum Aufbau hierarchischer Strukturen, sind auch die Triebkräfte, die zur Selbstorganisation genutzt werden können. Grundsätzlich können diese Triebkräfte in drei Kategorien eingeteilt werden: a) repulsive Kräfte, die zwischen den Teilchen wirken, b) attraktive Kräfte zwischen den Partikeln und c) externe Kräfte<sup>3</sup>.

Dipolare Wechselwirkungen können beispielsweise repulsiv wirken. Gerade an Phasengrenzen wird dies schnell einsichtig. Betrachtet man Partikel, die ionische Gruppen auf der Partikeloberfläche haben, an der Luft-Wasser-Grenze, so orientieren sich die ionischen Gruppen in die wässrige Phase. Dies führt zu einer asymmetrischen Ladungsverteilung um einen Partikel herum<sup>13</sup>. Da alle Partikel an dieser Grenze dieselbe Ladungsverteilung aufweisen, stoßen sie sich gegenseitig ab. Ähnliche Phänomene treten natürlich auch an anderen Phasengrenzen auf. Ebenso verantwortlich für repulsive Kräfte können Coulomb-Wechselwirkungen sein. Liegen Ladungsträger in Folge einer Modifizierung an der gesamten Partikeloberfläche gleichmäßig verteilt vor (im Gegensatz zum o.g. Beispiel), so stoßen sich die Oberflächen gleicher Ladung ab<sup>14</sup>. Häufig kann in solch einem Fall die Stärke der Abstoßung über den pH-Wert reguliert werden. Auch sterische Hinderung kann als repulsive Kraft eingeordnet werden<sup>15</sup>. Wenn die Partikeloberfläche mit raumgreifenden Gruppen besetzt ist, so wirkt eine repulsive Kraft auf Grund der sterischen Hinderung.

Attraktive Wechselwirkungen treten auf, wenn Partikel innerhalb eines flüssigen Films auf einer festen Oberfläche gefangen sind und die Filmdicke geringer ist als der Partikeldurchmesser. Das resultiert in attraktiven Kapillarkräften zwischen den Partikeln<sup>16</sup>. Ebenso wie es repulsive Kräfte durch Ladung geben kann, ist es auch möglich attraktive Kräfte durch Ladungen zu erzeugen bzw. zu beobachten. Liegen geladene Partikel in einem Medium vor und ein gegenteilig geladener Festkörper wird in die Nähe dieser Dispersion gebracht, so wirken attraktive Kräfte zwischen dem Festkörper und den Partikeln<sup>3</sup>. Durch Adsorption der Partikel könnten dann geordnete Strukturen aufgebaut werden. Van-der-Waals-Kräfte sorgen generell für attraktive Wechselwirkungen zwischen Partikeln. Ihre Stärke hängt stark von der Größe, Form und Abstände der Kolloide ab und kann quantitativ über die Hamaker<sup>17</sup>-Konstante beschrieben werden.

Externe Kräfte spielen schließlich ebenfalls eine entscheidende Rolle in der Selbstorganisation, auch wenn dies zunächst widersprüchlich scheint. Wendet man beispielsweise die Langmuir-Blodgett-Technik an, um Monolagen auf einem Substrat zu erzeugen, so ist die Luftgrenze eine Barriere, die die Partikel zwingt sich auf der Substratoberfläche zu organisieren<sup>18</sup>. Auch die Brownsche Molekularbewegung stellt eine zu nennende Kraft dar, die jedoch eine nicht-gerichtete, zufällige Kraft ist. Die Brownsche

Bewegung spiegelt die thermische Energie  $k_B T$  eines Systems in Form von kinetischer Energie wider. Jeder Prozess der Selbstorganisation muss also diese Energie überwinden, um in einer thermodynamisch stabilen Suprastruktur zu resultieren<sup>3</sup>. Schließlich ist die Gravitationskraft als externe Kraft zu nennen. Sedimentationsprozesse basieren auf dieser äußeren Kraft und werden zahlreich eingesetzt, wenn es um den synthetischen Aufbau hierarchischer Strukturen geht<sup>19</sup>.

Nach all diesen Überlegungen kann nun zusätzlich in intrinsische Parameter und externe Einflüsse differenziert werden. Die intrinsischen Parameter kontrollieren die Partikelinteraktionen und ihnen liegen die Beschaffenheit des Partikels, Material, Größe, Form und Oberflächenmodifizierung zu Grunde. Die äußeren Einflüsse beeinflussen die Selbstorganisationsprozesse direkt. Sie können nur bedingt oder gar nicht (im Falle der Gravitation) eingestellt werden, aber die Wahl des Dispersionsmediums, pH-Wert oder die Wahl des Substrats liefern weitere Parameter.

### 3.1.3 Kolloidale 3D-Strukturen

In der Literatur finden sich unzählige Beispiele für die erfolgreiche Darstellung kolloidaler drei-dimensionaler (3D) Strukturen. Doch zuvor muss der Begriff der Dimensionalität von kolloidalen Strukturen geklärt werden. Was ist eine kolloidale 3D-Struktur? Was zeichnet sie aus? Und gleichzeitig stellt sich die Frage nach kolloidalen 1D- und 2D-Strukturen, die im Folgenden kurz erörtert wird. Von der ersten Dimension in Bezug auf kolloidale Strukturen wird gesprochen, wenn diese Strukturen gerichtet, also anisotrop vorliegen. Bei anisotropen Nanopartikeln (zum Beispiel Stäbchen) wird schon bei den reinen Partikeln von einer 1D-Struktur gesprochen und bei isotropen Partikeln (zum Beispiel sphärischen Partikeln) spricht man jedoch erst von einer 1D-Struktur, sobald eine Anisotropie vorhanden ist (zuvor 0D). Haben sich also die sphärischen Partikel in einer Kette angeordnet, so ist diese Kette die entsprechende 1D-Struktur<sup>20</sup>. In Abbildung 2 ist diese Unterscheidung dargestellt. In a) sind mittig 0D-Nanopartikel gezeigt, welche sich kettenförmig in eine 1D-Struktur lagern, plattenartig in eine 2D-Struktur bzw. gestapelte Platten als 3D-Struktur. In b) sind mittig stäbchenförmige Partikel gezeigt (1D), die sich dann in verschieden dicht gepackte 2D-Strukturen (C-F) bzw. 3D Strukturen lagern (G und H). Wenn über kolloidale 3D-Strukturen gesprochen wird, so ist demzufolge ein hierarchisches organisiertes System (Assembly) von kolloidalen Strukturen gemeint.

Dreyer *et al.*<sup>11</sup> konnten eine solche kolloidale 3D-Struktur synthetisch aus sphärischen Eisenoxidnanopartikeln mit Ölsäureliganden aufbauen, welche erstaunlich hohe Werte für den Biegemodul, die Härte und die Festigkeit aufweist. Solch ein Superkristall konnte dadurch aufgebaut werden, dass Eisenoxidnanopartikel



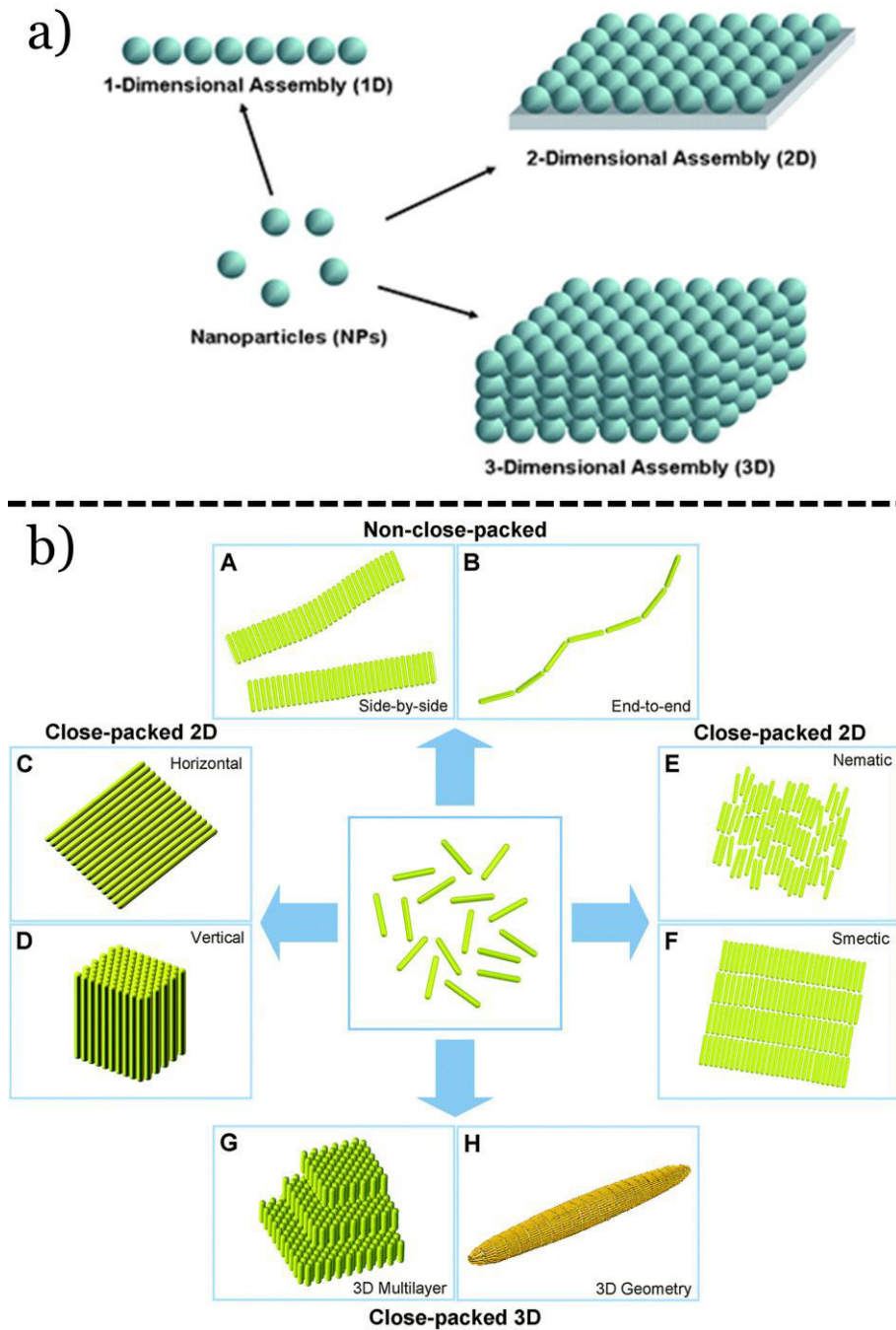


Abbildung 2: a) 1D-, 2D- und 3D-Strukturen isotroper Partikel. Adapted from Reference 21 with permission of The Royal Society of Chemistry, <http://dx.doi.org/10.1039/b911328m>. b) 1D- (Mitte), 2D- und 3D-Strukturen anisotroper Partikel. A und B zeigen nicht-dicht gepackte Strukturen, C-F dicht gepackte 2D-Strukturen und G und H 3D-Strukturen anisotroper Partikel. Adapted from Reference 22 with permission of The Royal Society of Chemistry, <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60397k>.

(Grundbausteine) mit einer Größe kleiner 16 nm verwendet worden sind. Dies führt dazu, dass bei dichtest gepackten Kugeln die Ölsäure, welche sich auf der Partikeloberfläche befindet, die Tetraeder- und Oktaederlücken überbrücken kann. Werden die Strukturen zusätzlich thermisch behandelt, vernetzen die ungesättigten Teile der Ölsäure und das Material gewinnt zusätzlich an Härte sowie Festigkeit<sup>11</sup>.

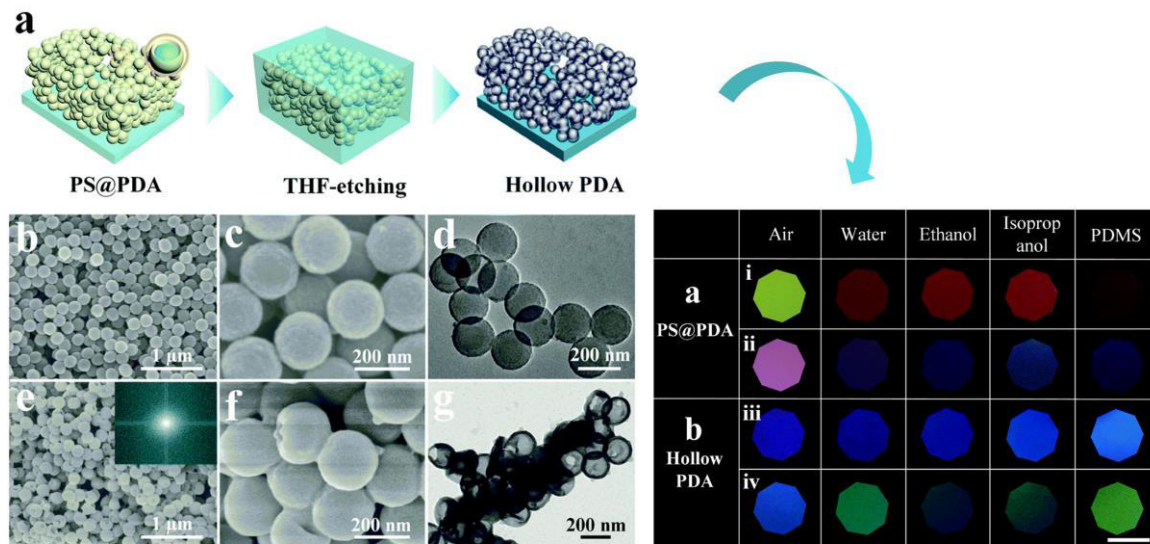


Abbildung 3: Links: a) Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses von Polydopaminstrukturfarben. b) und c) SEM-Aufnahmen der Polydopamin-beschichteten Polystyrolkugeln, d) TEM-Aufnahme der Polydopamin-beschichteten Polystyrolkugeln. e) und f) SEM-Aufnahmen der hohlen Polydopaminstrukturen und g) TEM-Aufnahmen der hohlen Polydopaminstrukturen. Rechts: a) Strukturfarben in verschiedenen Lösungsmitteln von a) Polydopamin-beschichteten Polystyrolkugeln und b) hohlen Polydopaminstrukturen. Adapted from Reference 23 with permission of The Royal Society of Chemistry, <http://dx.doi.org/10.1039/C7CC04154C>.

Ein weiteres interessantes Beispiel für eine kolloidale 3D-Struktur konnten Yi *et al.*<sup>23</sup> vorstellen. Sie konnten intensive winkelunabhängige kolloidale Strukturfarben aufbauen. Dafür wurden zunächst kolloidale Polystyrolkugeln mit Polydopamin beschichtet und in einem zweiten Schritt die organisierte Struktur so mit THF behandelt, dass die Polystyrolkugeln sich auflösen und hohle (engl. *hollow*) Polydopaminstrukturen zurückbleiben. In Abbildung 3 ist dieser Prozess schematisch dargestellt sowie die entsprechenden Mikroskopie-Aufnahmen gezeigt. Ebenso sind die Farben an Luft und in verschiedenen Lösungsmitteln deutlich zu erkennen. Die Farben kommen dabei allein durch die periodische Struktur durch Interferenz, Streuung oder Brechung von Lichtwellen im sichtbaren Bereich zu Stande und nicht etwa durch das Material selbst<sup>23</sup>. Beide Beispiele zeigen eindrucksvoll die Anwendungsmöglichkeiten und Vielfalt von kolloidalen 3D-Strukturen. So gibt es viele Forschungsbereiche, die sich mit kolloidalen Strukturen beschäftigen, wie zum Beispiel die Erzeugung photonischer Gläser<sup>24</sup> und Kristalle, Sensoren, flexible Laser, im Bereich von Filtermaterialien<sup>25</sup>, als Elektroden<sup>26</sup> und das Designen von Oberflächenbeschichtungen. Dementsprechend sind solche hierarchischen Materialien in der Materialforschung nach wie vor von großem Interesse.

## 3.2 Supramolekulare Chemie

Die supramolekulare Chemie beschreibt die Bildung von übergeordneten Strukturen durch die Assoziation von meist kleineren Molekülen. Durch verschiedene Selbstanordnungsprozesse wie intermolekulare Selbstassemblierung, Faltung, Molekülerkennung, Wirt-Gast-Systeme sowie dynamisch-kovalente Chemie können solche Suprastrukturen ausgebildet werden. Die Moleküle interagieren dabei über nicht-kovalente Wechselwirkungen (außer bei Nutzung der dynamisch-kovalenten Chemie) miteinander.

### 3.2.1 Entwicklung und Konzepte

Die supramolekulare Chemie findet ihre Anfänge in den 1960er Jahren. Charles Pedersen erkannte, dass Kronenetherverbindungen stabile Komplexe mit Alkali- und Erdalkalimetallionen bilden können<sup>27</sup>. Er etablierte zu jener Zeit die Synthese von Kronenetherverbindungen und machte auf diese Weise dynamische Wirt-Gast-Systeme (engl. *host-guest*) zugänglich<sup>27</sup>. Auch Donald J. Cram<sup>28</sup> und Jean-Marie Lehn<sup>29</sup> waren Vorreiter auf diesem Gebiet. 1987 wurden ihre Bemühungen mit einem gemeinsamen Nobelpreis geehrt.

In den vergangenen über 50 Jahren konnte sich die Disziplin der supramolekularen Chemie als eigenständiges Forschungsgebiet etablieren und ist mittlerweile allgemein anerkannt. Jedoch beinhaltet das moderne Verständnis der supramolekularen Chemie weit mehr als die Komplexierung von Metallionen in Kronenetherverbindungen mit denen alles begann. Die supramolekulare Chemie wird häufig als „chemistry beyond the molecule“<sup>30,31</sup> beschrieben, also die Chemie die über ein einzelnes Molekül hinausgeht und sich mit der Bildung von übergeordneten Strukturen aufgrund von nicht-kovalenten Wechselwirkungen beschäftigt<sup>30</sup>. Grundsätzlich können für den Aufbau verschiedene Konzepte angewendet werden.

Ein wichtiges Konzept stellt die molekulare Selbstassemblierung dar<sup>32</sup>, welche konventionsgemäß intermolekulare Prozesse meint<sup>33</sup>. Dabei kommt es zu einem Ordnungsprozess auf molekularer Ebene, bei dem Moleküle sich ohne äußere (Kraft-) Einwirkung zu Suprastrukturen anordnen. Die intermolekularen Kräfte, die diesem Anordnungsprozess zu Grunde liegen können (zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische Wechselwirkungen oder auch Metall-Ligand-Koordination), werden im folgenden Abschnitt 3.2.2 genauer diskutiert. Die resultierenden Strukturen können dabei ebenso vielfältig sein wie die intermolekularen Kräfte, auf denen sie basieren. Einer der bekanntesten Vertreter ist beispielsweise die DNA<sup>32</sup>, welche aus zwei einzelnen Molekülsträngen, die über

Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind, zu einer Doppelhelix geformt ist. Auf das Konzept der Selbstassemblierung lassen sich aber auch viel weitergehende Strukturen wie Liposomen oder biologische Membranen zurückführen<sup>32</sup>.

Ein weiteres Konzept, das genutzt wird um Suprastrukturen aufzubauen ist die Molekülerkennung (engl. *molecular recognition*). Hierbei handelt es sich um eine statische oder dynamische Molekülerkennung zwischen einem Wirtsmolekül und einem Gastmolekül nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip<sup>34</sup>. Bei der statischen Molekülerkennung bindet das Gastmolekül direkt am Wirtsmolekül, wohingegen bei der dynamischen Molekülerkennung durch das Binden eines ersten Gastmoleküls sich die Bindungsstelle für ein zweites Gastmolekül verändert. Dies kann sowohl stärkenden als auch schwächenden Einfluss auf die Bindung des zweiten Gastmoleküls haben, je nachdem ob es sich bei dem ersten Gastmolekül um einen positiven allosterischen Modulator oder einen negativen allosterischen Modulator handelt<sup>35</sup>.

Auch mittels dynamisch-kovalenter Systeme ist der Aufbau supramolekularer Systeme möglich. Prominente Beispiele hierfür sind kovalente organische Netzwerke (COF)<sup>36</sup>. Über kovalent organische Netzwerke lassen sich sowohl 2D- als auch 3D-Netzwerke aufbauen. Grundvoraussetzung hierfür ist die Reversibilität der Bindungen, um ein dynamisches Netzwerk zu erhalten. Diels-Alder-Reaktionen bieten genauso wie Boronsäureester Zugang zu solchen reversiblen kovalenten Systemen. In Abbildung 4 sind

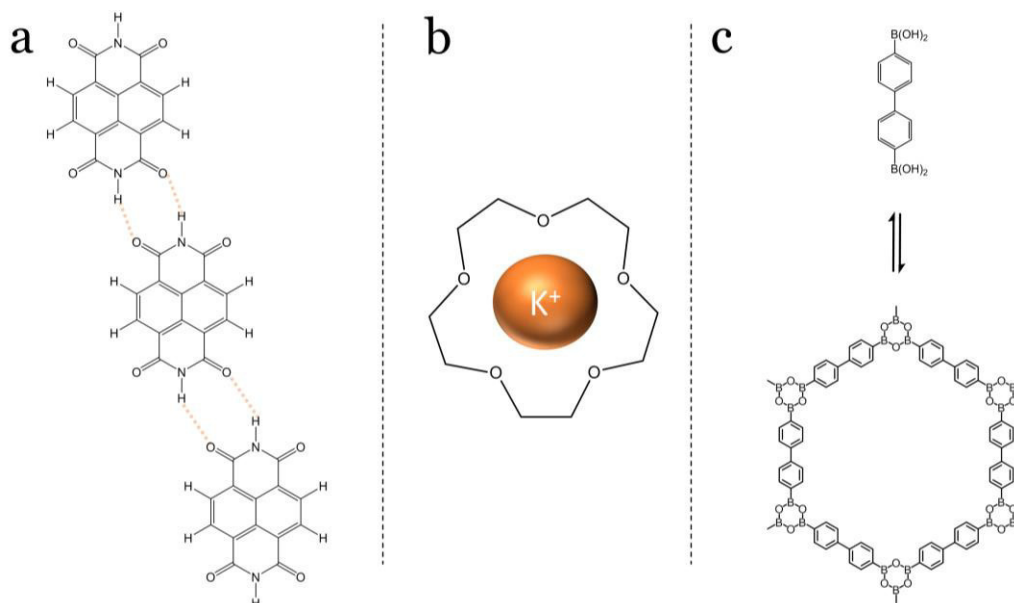


Abbildung 4: Schematische Darstellung verschiedener supramolekularer Konzepte. a) Molekulare Selbstassemblierung anhand von Naphthalentetracarbondiimid, das sich durch Wasserstoffbrückenbindungen zu längeren Ketten zusammenlagert<sup>37</sup>, b) ein Kalium-Kation, das in einem Kronenether komplexiert wird, als einfaches Beispiel für eine Wirt-Gast-Struktur und c) ein Borazin-verknüpftes Netzwerk als Beispiel für ein dynamisch-kovalentes System<sup>36</sup>.

schematische Beispiele genannter Systeme gezeigt. Hiermit seien nur einige der Konzepte erwähnt, die zu supramolekularen Strukturen führen können. Ihnen allen ist gemein (bis auf die dynamisch-kovalenten Systeme), dass die Wechselwirkungen, die zum Aufbau solcher Strukturen genutzt werden, nicht-kovalenter Natur sind. Im folgenden Kapitel soll daher auf die verschiedenen nicht-kovalenten Wechselwirkungen eingegangen werden, die hierbei eine wichtige Rolle einnehmen.

### 3.2.2 Nicht-kovalente Wechselwirkungen

Es gibt eine Vielzahl von nicht-kovalenten Wechselwirkungen, die in der supramolekularen Chemie eine entscheidende Rolle spielen. Im Vergleich zu kovalenten, metallischen oder ionischen Bindungen, zählen die nicht-kovalenten Bindungen zu den schwächeren. Die Bindungsenthalpien von kovalenten, ionischen und metallischen Bindungen weisen Werte von z.T. deutlich über 300 kJ/mol<sup>38</sup> auf, während sie für nicht-kovalente Bindungen nur etwa bis zu 50 kJ/mol<sup>38</sup> aufweisen (Abbildung 5). Das macht diese Bindungen dennoch keineswegs uninteressant oder überflüssig, denn, im Gegenteil zu den meisten kovalenten Bindungen, sind diese Bindungen reversibel und können immer wieder schnell und mit geringem Energieaufwand aufgebaut werden. Diese Eigenschaft macht sich auch die Natur zu Nutze, die eine optimale Balance bei der Nutzung all dieser Bindungen gefunden hat. Die spezifische Aktivität von Enzymen beispielsweise beruht auf ihrer Tertiärstruktur, welche durch Faltungsprozesse entsteht.

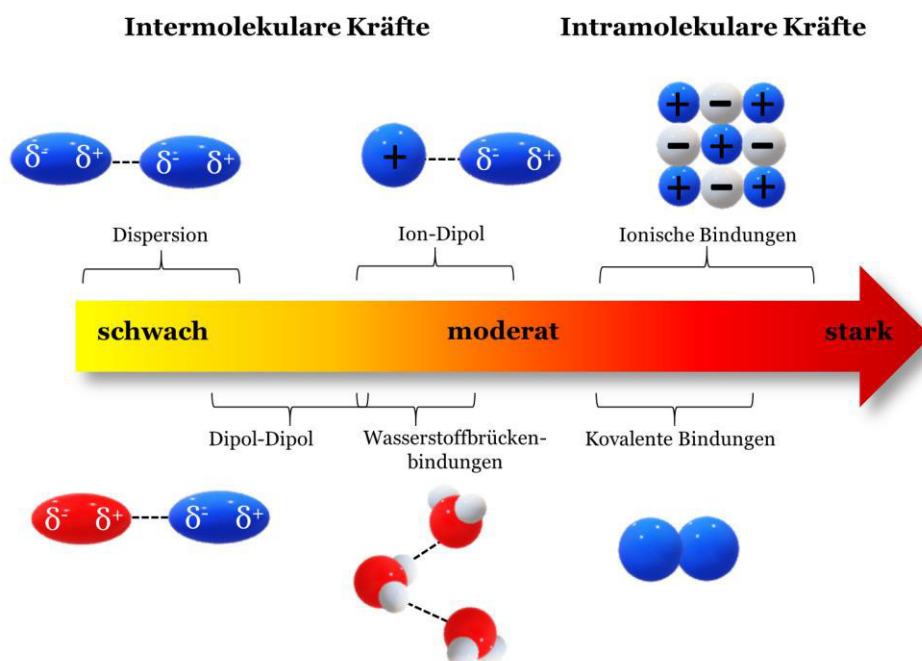


Abbildung 5: Intermolekulare und intramolekulare Kräfte geordnet nach aufsteigender Bindungsenergie.

Zu den verschiedenen nicht-kovalenten Wechselwirkungen, die in der supramolekularen Chemie Anwendung finden, gehören  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, hydrophobe Wechselwirkungen, elektrostatische Wechselwirkungen, Metall-Ligand-Koordinationen, sowie Wasserstoffbrückenbindungen.

$\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen treten im Falle ungesättigter organischer Gruppen als sogenannte Stapelwechselwirkungen auf<sup>39</sup>. Gut verstanden und häufig beschrieben sind diese am Benzol-Dimer und weiteren Komplexen mit Phenylringen. Diese Wechselwirkungen sind nach neuerem Verständnis weniger als kovalente Bindung im Sinne der überlappenden  $\pi$ -Orbitale zu verstehen, als vielmehr ein reiner van-der-Waals Komplex<sup>39, 40</sup>. Dies ist jedoch derzeit noch Gegenstand aktueller Kontroversen<sup>39</sup>.

Hydrophobie ist zunächst die Eigenschaft unpolarer Substanzen so zu aggregieren, dass das Volumen möglichst gering bleibt um damit die Kontaktfläche zur wässrigen Phase zu minimieren<sup>41</sup>. In der supramolekularen Chemie ist dieser Effekt besonders wichtig, wenn man biologische Prozesse beobachtet. So sind Zellmembranen<sup>42, 43</sup>, die Bildung von Vesikeln<sup>44</sup>, Proteinfaltung<sup>45, 46</sup> sowie Molekül-Protein-Assoziat<sup>47, 48</sup> auf diese hydrophoben Wechselwirkungen zurückzuführen. Dementsprechend ist dieser hydrophobe Effekt von großer Wichtigkeit in der Natur, wird aber noch eher selten als gezielte und gerichtete Wechselwirkung zum Design supramolekularer Strukturen eingesetzt. Ein eindrucksvolles Beispiel ist ein von Tuncaboylu *et al.*<sup>49</sup> entwickeltes Polyacrylamid-Hydrogel auf Basis hydrophober Kräfte, welches in Sekunden Selbstheilungsprozesse vollziehen kann. In der Natur ist die Kopplung der hydrophoben Wechselwirkung mit dem Konzept der Wirt-Gast-Chemie häufig zu beobachten. Das Wirtmolekül sei ein hydratisierter Käfig mit einem Hohlraum im Inneren. Auch das Gastmolekül liegt solvatisiert vor. Findet nun das Binden des Gastmoleküls im Inneren des Wirtmoleküls statt, so wird das Wasser, das zuvor als Solvatationshülle des Gastmoleküls gedient hatte, frei<sup>50-52</sup>. Auch die Bildung von Citrin-Ferritin-Assoziaten, deren Größe im Mikrometer-Bereich liegt, kann ausschließlich über hydrophobe Wechselwirkungen erklärt und realisiert werden<sup>53</sup>.

Elektrostatische Wechselwirkungen in supramolekularen Systemen basieren auf der Anziehung zwischen Ionen oder Ionen-Paaren (engl. *ion association*) und der damit verbundenen auf die Teilchen wirkenden Coulomb-Kraft. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass positiv geladenes Polyethylenimin mit negativ geladenen Goldnanopartikeln größere Cluster nur aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen bilden kann<sup>54</sup>. Solche Strukturen können dann für Hybridmaterialien (zum Beispiel polymer-anorganische Materialien) als Sensoren oder auch für biomedizinische Anwendungen verwendet werden<sup>54</sup>.

Metall-Ligand-Koordinationsverbindungen sind ebenfalls ein wichtiger Vertreter der nicht-kovalenten Wechselwirkungen. Aufgrund dieser Wechselwirkung konnten

bereits viele verschiedene Geometrien erzielt werden, wie zum Beispiel einfache zyklische Dimere, Catenane, helikale Strukturen sowie Käfig-Strukturen<sup>55, 56</sup>. Ein anschauliches Beispiel gelang Anderson *et al.* bereits 1990<sup>57</sup>. Sie zeigten eine Käfig-Struktur, die sich nur in Anwesenheit von Zink-Ionen und einem organischen Zentralmolekül ausbilden kann, das selbst als Templat dient. So ist in diesem Beispiel nicht nur der Metall-Ligand, sondern auch das Zentralmolekül als dirigierende Einheit aktiv<sup>57</sup>.

Als Wasserstoffbrückenbindung bezeichnet man die Wechselwirkung eines an ein elektronegativeres Atom (wie Stickstoff, Sauerstoff oder Halogene) kovalent gebundenen Wasserstoffatoms (Protonendonator, D) mit einem freien Elektronenpaar (Protonenakzeptor, A). Die Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 5) ist zwar deutlich geringer als die kovalenter Bindungen, jedoch kann sie durch zweierlei Faktoren eingestellt werden. Zum einen hängt die Stärke der ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen von den beteiligten Protonendonatoren und Protonenakzeptoren ab. Hierbei werden die stärksten Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung mit starken Donatoren (wie zum Beispiel F-H, O-H) und starken Akzeptoren (wie zum Beispiel C-O-) beobachtet. In Tabelle 1 sind verschiedene Donatoren und Akzeptoren sowie deren relative Stärke aufgelistet<sup>58</sup>. Zum anderen kann die Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen durch geschickte Anordnung von Donatoren und Akzeptoren signifikant erhöht werden. Die Gruppe um William L. Jorgensen<sup>59, 60</sup> erkannte in den 1990er Jahren den Einfluss der Anordnung von Protonendonatoren und -akzeptoren innerhalb eines Wasserstoffbrückenbindungsmotivs. In Abbildung 6a sind verschiedene Wasserstoffbrückenbindungsmotive sowie deren Komplexstabilität (in Form von  $K_a$ ) dargestellt. Einfache Wasserstoffbrückenbindungsmotive wie Komplexe aus Adenin und Thymin weisen Komplexstabilitäten von etwa  $K_a = 10^2 \text{ M}^{-1}$  auf<sup>61</sup>, während die

Tabelle 1: Protonendonatoren und Protonenakzeptoren in Wasserstoffbrückenbindungen sowie deren relative Stärke<sup>58, 62</sup>.

| Element           | Donatoren          | rel. Stärke | Akzeptoren   | rel. Stärke              |
|-------------------|--------------------|-------------|--|--------------------------|
| <b>Fluor</b>      | F-H                | sehr stark  | F <sup>-</sup>                                       | sehr stark               |
|                   |                    |             | F-H  | stark                    |
| <b>Sauerstoff</b> | O-H<br>(in Säuren) | stark       | <sup>-</sup> O-P, <sup>-</sup> O-S, <sup>-</sup> O-C | stark                    |
|                   | O-H<br>(in Wasser) | moderat     | O=P, O=S, O=C,<br>H <sub>2</sub> O, H-O-C, C-O-C     | moderat-stark<br>moderat |
| <b>Stickstoff</b> | N <sup>+</sup> -H  | stark       | C=N-C  | moderat                  |
|                   | N-H                | moderat     | N(R) <sub>3</sub>                                    | moderat                  |

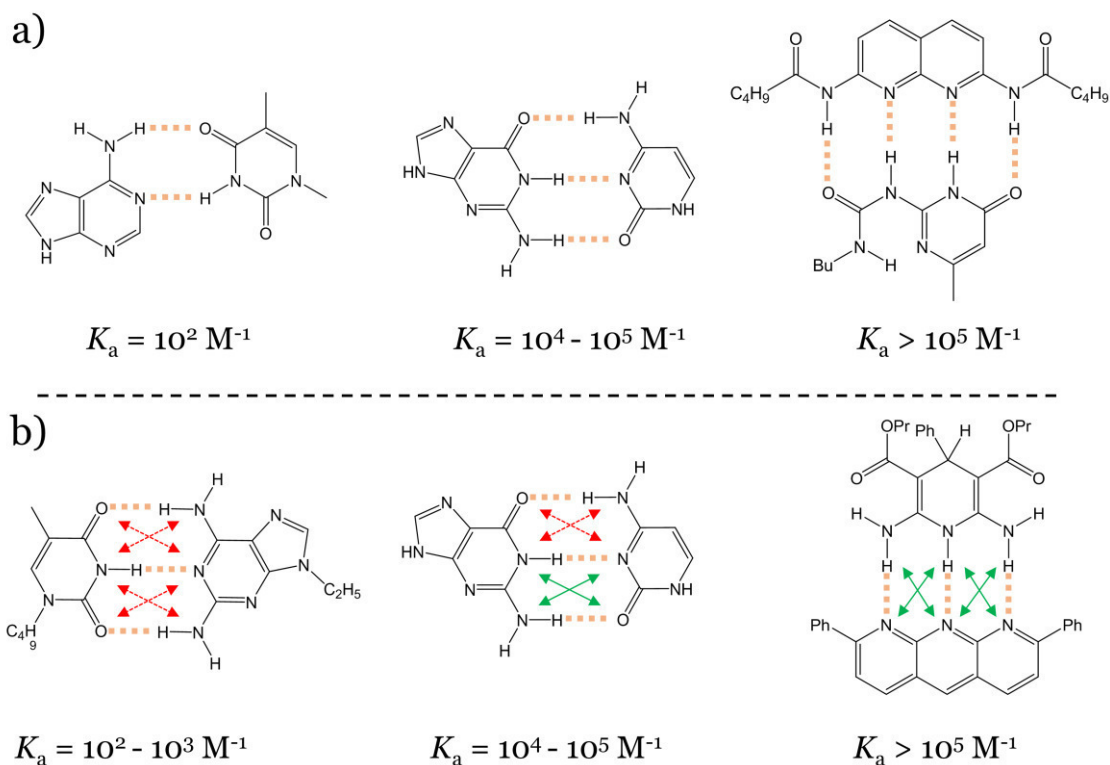


Abbildung 6: a) Verschiedene Wasserstoffbrückenbindungsmotive mit 2-4 (von links nach rechts) Wasserstoffbrückenbindungen, die sich innerhalb des Komplexes ausbilden. Die Komplexstabilität ist in Form von  $K_a$  gegeben und in orange gestrichelten Linien sind die ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen angedeutet. b) Verschiedene Wasserstoffbrückenbindungsmotive mit jeweils drei Wasserstoffbrückenbindungen, die sich ausbilden können. Attraktive sekundäre Wechselwirkungen sind in grün dargestellt, repulsive sekundäre Wechselwirkungen sind in rot dargestellt. Die Komplexstabilität ist in Form von  $K_a$  gegeben und in orange gestrichelten Linien sind die ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen angedeutet.

stabilsten Motive (AAAA-DDDD) Komplexstabilitäten von etwa  $K_a > 10^5 \text{ M}^{-1}$  aufweisen<sup>58, 61, 63</sup>. Interessanterweise hängen die Komplexstabilitäten nicht nur von der Art und Anzahl an Donatoren und Akzeptoren innerhalb eines Motivs ab, sondern auch von der konkreten Anordnung. Augenscheinlich wird dies, wenn man ein DAD-ADA mit einem DAA-ADD und AAA-DDD Motiv vergleicht (siehe Abbildung 6b). Zurückzuführen ist dieses Phänomen auf die sekundären Interaktionen innerhalb eines Komplexes. Sind die sekundären Interaktionen attraktiv (grüne Pfeile), so sorgen sie für zusätzliche Stabilität innerhalb eines Komplexes. In dem genannten Beispiel bedeutet das eine Steigerung der Komplexstabilität um den Faktor 100-1000.

In der Natur wie auch in der supramolekularen Chemie misst man dieser Art der Bindung eine besondere Bedeutung bei. Als prominentes Beispiel sei hier die komplementäre Basenpaarung in DNA- und RNA-Molekülen erwähnt (siehe Abschnitt 3.2.1). Da diese Wechselwirkung synthetisch vergleichsweise einfach zu generieren ist, gibt es eine Fülle von synthetischen supramolekularen Strukturen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut sind<sup>64-70</sup>. Aufgrund des synthetischen Zugangs



und der vielen Vorarbeit, die auf diesem Gebiet bereits geleistet worden ist, wird sich auch diese Arbeit auf die Wasserstoffbrückenbindungen als nicht-kovalente Interaktion konzentrieren.

### 3.2.3 Supramolekulare Polymere

Die Vorstellung von supramolekularen Polymeren reicht zurück bis in die frühen Anfänge der Polymerchemie selbst. So entbrannte Anfang des 20sten Jahrhunderts eine intensive Diskussion über die generelle Existenz von Makromolekülen bzw. Polymeren. Hermann Staudinger war es, der erkannte, dass Polymere aus kovalent gebundenen, sich stetig wiederholenden Monomereinheiten bestehen. Seine Kollegen und Chemiker auf der ganzen Welt (darunter namhafte Chemiker wie Emil Fischer und Heinrich Wieland) zweifelten dies jedoch an und waren sicher, dass Moleküle mit einem Molekulargewicht jenseits der 5000 g/mol nicht existieren können<sup>71, 72</sup>. Sie waren der Überzeugung, dass Makromoleküle auf die Konzepte der Kolloidchemie (1861 eingeführt von Graham<sup>73</sup>) zurückgeführt werden können und damit auf nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen einzelnen monomeren Bausteinen. Polymere, die einen solchen Aufbau aufweisen, kennen wir heute als supramolekulare Polymere. Im engeren Sinne sind

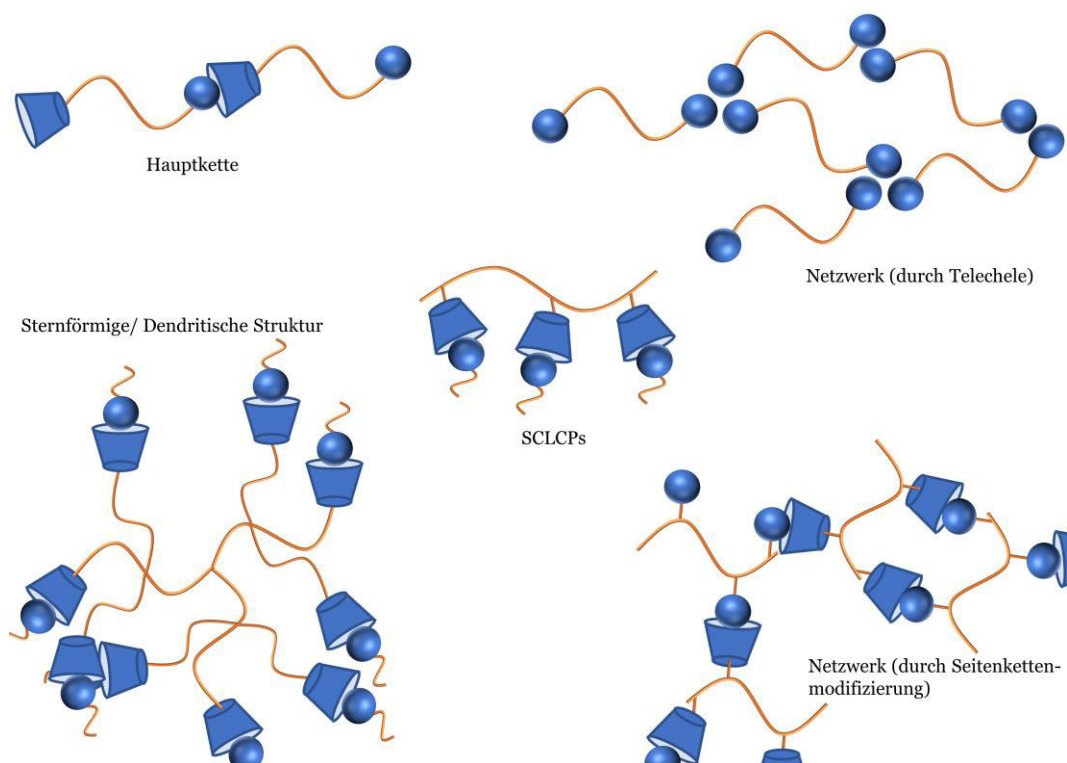


Abbildung 7: Verschiedene Verknüpfungsmöglichkeiten zur Erzeugung supramolekularer Polymere und Netzwerke. Endfunktionalisierte Telechele bilden supramolekulare Polymerketten oder supramolekulare Netzwerke. Pfropfcopolymere oder Seitenkettenmodifizierte Polymere bilden supramolekulare Netzwerke oder Seitenketten-Flüssigkristallpolymere. Auch sternförmige oder dendritische Strukturen können durch supramolekulare Polymere aufgebaut werden.

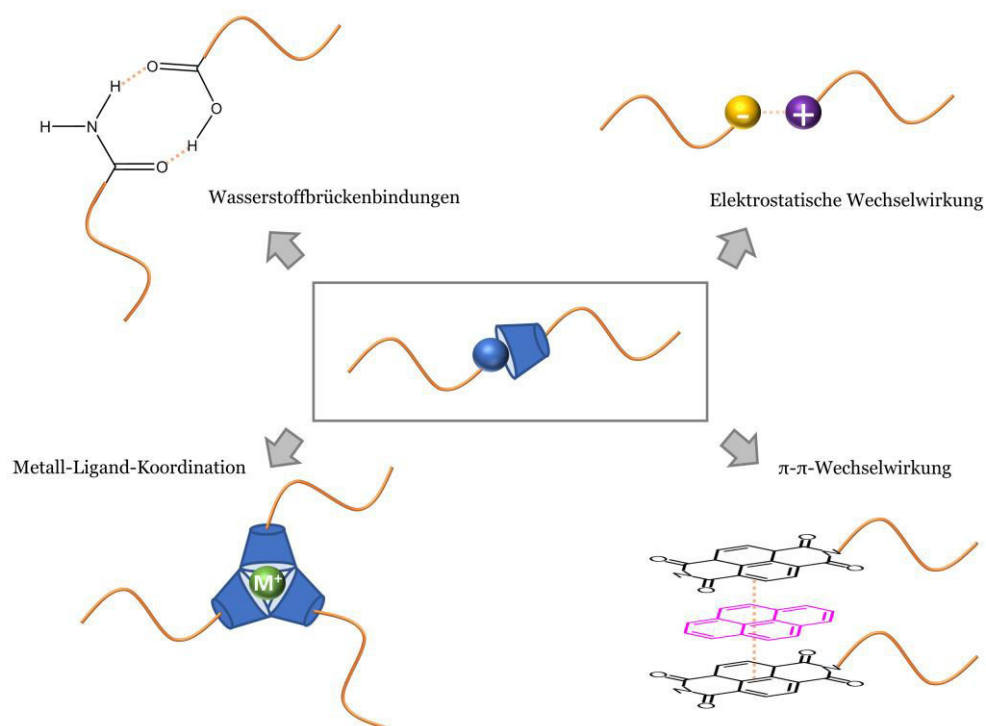


Abbildung 8: Schematische Darstellung verschiedener nicht-kovalenter Wechselwirkungen, die genutzt werden, um supramolekulare Polymere oder Netzwerke aufzubauen.

supramolekulare Polymere als solche definiert, wenn sie aus monomeren Einheiten (Telechele) bestehen, welche durch gerichtete sekundäre Wechselwirkungen miteinander zu längeren Ketten verbunden sind<sup>55</sup>. Allerdings wird der Begriff der supramolekularen Polymere inzwischen deutlich weiter gefasst, als er vor knapp 20 Jahren von Brunsveld *et al.*<sup>55</sup> formuliert worden ist (Abbildung 7). Mittlerweile zählen ebenfalls Polymere dazu, die entlang der Hauptkette modifiziert sind und somit entweder Netzwerke ausbilden können oder Seitenketten-Flüssigkristallpolymere (engl. *side chain liquid crystalline polymers*, *SCLCPs*)<sup>74</sup>. Ebenfalls zum Begriff der supramolekularen Polymere zugehörig sind dendritische oder Sternpolymere, bei denen mindestens eine Ebene durch nicht-kovalente Wechselwirkungen aufgebaut ist<sup>74</sup>. Hinzu kommen immer weitere Strukturen. Auf diese Weise können supramolekulare Polymere als kettenartige, netzwerkartige, faserartige, scheibenartige, helikale oder lamellare Strukturen vorliegen<sup>74</sup>.

Zur Verknüpfung der Telechele oder zur Verknüpfung von Pfropfcopolymeren oder seitenkettenmodifizierten linearen Polymeren können ebenfalls die verschiedenen nicht-kovalenten Wechselwirkungen genutzt werden (siehe Abschnitt 3.2.2). Einige Beispiele von Wechselwirkungen, die genutzt werden, um supramolekulare Polymere aufzubauen sind in Abbildung 8 schematisch dargestellt. Häufig werden dafür Wasserstoffbrückenbindungen, Metall-Ligand-Koordination, elektrostatische Wechselwirkungen oder auch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen genutzt.

Nun stellt sich direkt die Frage, weshalb Polymere mittels nicht-kovalenter Bindungen aufgebaut werden sollten. Welche Vorteile bietet das? Welche Nachteile ergeben sich womöglich daraus?

Im Vergleich zu konventionellen Polymeren birgt die Dynamik bzw. Reversibilität der Bindungen einen großen Vorteil: die sogenannte „Selbstheilung“. Da die nicht-kovalenten Bindungen immer wieder in der Lage sind die Wechselwirkung, auf der sie basieren, neu auszubilden, resultieren daraus Materialien, die sich selbst heilen können. Das bedeutet, dass beschädigte Materialien den Schaden, der ihnen zugefügt wurde, selbst „reparieren“ können. Dabei ist es zunächst unerheblich über welche nicht-kovalente Wechselwirkung das Material aufgebaut ist, viel entscheidender ist hierfür die Zeit, die benötigt wird, damit der Schaden repariert werden kann. Die Zeitskala der Bindungsdynamik ist dementsprechend von großer Bedeutung für den Selbstheilungsprozess. Diese hängt zum einen von ihrer Beschaffenheit ab (Art der Bindung), zum anderen von der Mobilität des Systems. Befindet sich das System in Lösung, so ist die Dynamik des Selbstheilungsprozesses um Größenordnungen schneller als im Festkörper. Aber auch im Festkörper kann Selbstheilung stattfinden und beobachtet werden, was diese Materialien besonders interessant macht. Um diesen Prozess im Festkörper zu beschleunigen, kann das beschädigte Material erwärmt werden, sodass die Mobilität der Polymerketten zunimmt und somit die erneute Bindungsbildung erleichtert wird<sup>75</sup>.

Ein weiterer Vorteil von supramolekularen Polymeren besteht in ihrer häufig besseren Verarbeitbarkeit. Liegen die Bindungen dissoziiert vor, so hat das Material die Eigenschaften, die es auch im unmodifizierten Zustand aufweisen würde. Sind die Bindungen geschlossen, weist das Material eine deutlich höhere Festigkeit (bei Gelen Viskosität) auf. Anschaulich ist dies für Wasserstoffbrückenbindungen. Insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen zeigen temperaturabhängiges Verhalten. Sie öffnen sich bei erhöhter Temperatur und schließen sich beim Abkühlen. Besteht ein Material aus Telechelen, welche mit Wasserstoffbrückenbindungsmotiven endfunktionalisiert sind, ist es im Falle ausgebildeter Komplexe fest. Bei Erwärmen jenes supramolekularen Polymers, öffnen sich die Wasserstoffbrückenbindungen und das Polymer beginnt zu fließen (vgl. Abbildung 9). Betrachtet man nun Netzwerke, die nicht aus Telechelen aufgebaut sind, sondern aus statistisch modifizierten Polymeren entlang der Hauptkette, so führt ein Erwärmen hierbei nicht zwangsläufig zum Fließen, sondern die Kettenmobilität wird erhöht und der Festkörper beginnt zu heilen. Dennoch kann auch hierbei von einer verbesserten Verarbeitbarkeit gesprochen werden, da das vorhandene Netzwerk bei erhöhter Temperatur deutlich weniger Knotenpunkte aufweist und dementsprechend lose ist<sup>74, 75</sup>.

Der offensichtliche Nachteil von supramolekularen Polymeren besteht darin, dass die Bindungsenergien um ca. den Faktor 6 (300 kJ/mol zu 50 kJ/mol) geringer sind im Falle von Wasserstoffbrückenbindungen im Vergleich zu kovalenten Bindungen (vgl. Abbildung 5). Dementsprechend sind die ausgebildeten Bindungen deutlich schwächer. Dennoch besteht großes Interesse an solchen Materialien, gerade weil die Reversibilität der Bindung neue Möglichkeiten bietet.

In den nächsten zwei Kapiteln werden die Wasserstoffbrückenbindungen sowie Metall-Ligand-Koordinationen im Zusammenhang mit supramolekularen Polymeren genauer diskutiert, da diese Wechselwirkungen in der vorliegenden Arbeit eine zentrale Rolle einnehmen.

### 3.2.3.1 Wasserstoffbrückenbindungen in Polymeren

Wie bereits erwähnt haben Wasserstoffbrückenbindungen auf Grund ihrer intrinsischen Ausrichtung und Flexibilität sowie des synthetischen Zugangs eine besondere Stellung innerhalb der supramolekularen Polymerchemie inne. Synthetischen Zugang zu supramolekularen Polymeren gibt es über verschiedene Routen, die von verschiedenen Gruppen etabliert werden konnten. Die Gruppe um J.-M. Lehn entwickelte hierfür bifunktionelle trivalente nicht-selbstkomplementäre Telechele, die sich dann zu einem kettenartigen Makromolekül zusammenlagern<sup>76</sup>. Als Bindungsmotive fanden Di(acylamino)pyridin-Uracil-Komplexe Anwendung. Auch die Gruppe um E. W. Meijer hat einige wertvolle Beiträge hierzu geleistet<sup>55, 58, 77-79</sup> und erweiterte das von Lehn eingeführte Konzept dahingehend, dass sie bifunktionelle Telechele mit selbstkomplementären Wasserstoffbrückenbindungsmotiven mit vier Bindungsstellen zum Aufbau linearer supramolekularer Polymere nutzten. Hierbei werden 2-Ureido-4-pyrimidone (UPy) als Bindungsmotive verwendet. Durch den Einsatz eines Wasserstoffbrückenbindungsmotivs mit vier Bindungsstellen kann die Komplexstabilität zusätzlich erhöht werden. Sehr anschaulich wird dies beim Vergleich von Poly(ethylen/butylen), das, wenn es mit OH-Gruppen endfunktionalisiert vorliegt, eine viskose Flüssigkeit ist und wenn es mit UPy endfunktionalisiert vorliegt, elastisch und fest ist (Abbildung 9)<sup>79</sup>. Diese Beobachtung lässt zwei Rückschlüsse zu: Erstens ist die Komplexstabilität so stark erhöht, dass sich die Materialeigenschaften bei Raumtemperatur grundlegend verändern, andererseits bedeutet dies aber auch gleichzeitig, dass das Öffnen der Komplexe das Material wieder in einen flüssig viskosen Zustand zurückversetzen kann. Dies führt direkt zu einem großen Vorteil von supramolekularen Polymeren im Vergleich zu kovalent gebundenen Polymeren. Die

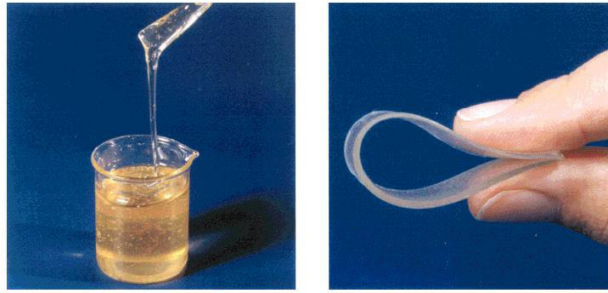


Abbildung 9: Poly(ethylen/butylen) OH-Gruppen endfunktionalisiert (links), Poly(ethylen/butylen) funktionalisiert mit Wasserstoffbrückenbindungsmotiven (UPy, rechts). Reprinted with permission from Reference 79 (B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, R. M. Versteegen, J. A. J. v. d. Rijt and E. W. Meijer, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 874-878). Copyright 2000 John Wiley & Sons, Inc.

Reversibilität der Bindung supramolekularer Polymere führt zu einer deutlich verbesserten Verarbeitbarkeit und macht diese Systeme daher auch industriell sehr interessant.

Während sich die Gruppen um Lehn, Meijer (u.v.m) überwiegend mit dem kettenartigen Aufbau supramolekularer Polymere und deren Synthese beschäftigt haben, haben die Gruppen um W. Binder und R. Stadler den supramolekularen Netzwerken ihre Aufmerksamkeit gewidmet. Die Gruppe um W. Binder hat hierfür kurzkettige Polyisobutylene an den Kettenenden mit Barbitursäurederivaten<sup>80</sup> sowie Thymin- und 2,6-Diaminotriazinmotiven<sup>81, 82</sup> funktionalisiert. Durch eine geringere Direktionalität der Wasserstoffbrückenbindungsmotive bilden sich keine langen supramolekularen Polymerketten aus, sondern die Bildung von größeren Netzwerken ist zu beobachten. Dies konnte in vielen rheologischen Untersuchungen gezeigt werden<sup>80-83</sup>. In linear rheologischen Messungen konnte klar zwischen der Relaxation der Polymerkette und den Beiträgen des Netzwerks, hervorgerufen durch reversibles Öffnen und Schließen der Komplexe, unterschieden werden. Die Masterkurve solcher entsprechenden Messungen zeigt eine gute Überlappung der Messdaten bei hohen Frequenzen, bei denen die dynamischen Bindungen keine Rolle spielen. In der Zone des terminalen Fließens hingegen ist keine Überlagerung der Messdaten mehr zu beobachten, was durch die dynamischen Bindungen zu erklären ist<sup>80</sup>. Dies sei zunächst nur ein Beispiel, anhand dessen der Nutzen rheologischer Messungen für das Verständnis von dynamischen Polymernetzwerken beschrieben werden kann. Da die Rheologie eine Methode ist, mit Hilfe derer Einblicke in das Netzwerkverhalten von Polymeren gewonnen werden kann, werden in Kapitel 7 sowohl die Methode als auch die Erkenntnisse, die durch sie erlangt werden können, noch deutlich ausführlicher behandelt.

Die Gruppe um R. Stadler hat sich ebenfalls mit der Synthese und Charakterisierung supramolekularer Netzwerke beschäftigt<sup>84-89</sup>. Allerdings fand hierbei die Modifizierung der Polymere nicht an den Kettenenden statt, sondern statistisch entlang der

Polymerkette. Zu diesem Zweck konnte eine neuartige Modifizierungsreaktion entwickelt werden, wobei Triazolindione direkt über eine En-Reaktion in ungesättigte Polymere (z.B. Polybutadien) eingebaut werden können. Die Triazolindione werden separat synthetisiert und können so auf verschiedene Weise mit Wasserstoffbrückenbindungsmotiven modifiziert sein. Allerdings ist es für die Synthese von Triazolindionen (nach Stadler) zunächst notwendig gewesen mit sehr giftigen Gasen wie Phosgen oder Stickstoffdioxid umzugehen, bevor er selbst die Synthese durch die Verwendung von Triphosgen weniger gefährlich gestalten konnte. Du Prez und seine Kollegen<sup>90, 91</sup> konnten kürzlich die Synthese von Triazolindionen erneut vereinfachen und somit diese Chemie einfacher zugänglich machen. So ist die von Stadler entwickelte Strategie zur Modifizierung von ungesättigten Verbindungen mittels Triazolindionen wieder weiter in den Fokus der Wissenschaft gerückt.

Zur Charakterisierung von supramolekularen Netzwerken ist neben rheologischen Messungen auch die IR-Spektroskopie eine hilfreiche Messmethode. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn Wasserstoffbrückenbindungskomplexe untersucht werden, an denen Carbonylkohlenstoffatome beteiligt sind, da diese in der IR-Spektroskopie besonders gut zu verfolgen sind. Es zeigte sich, dass mit Hilfe der IR-Spektroskopie nicht nur zwischen dem gebundenen und ungebundenen Zustand unterschieden werden kann, sondern durch deren relative Anteile zueinander die thermodynamischen Parameter der Komplexbildung (Entropie, Enthalpie sowie die Komplexbildungskonstante) berechnet werden können<sup>92</sup>. Auch hierauf wird in Kapitel 7.3.3 noch deutlich detaillierter eingegangen werden.

Insgesamt seien hiermit nur einige (wenige) Namen derjenigen, die dieses Feld geprägt haben, genannt. Mittlerweile gibt es zahlreiche Forschungsgruppen auf der ganzen Welt, die sich mit solchen Materialien und ihren Anwendungen beschäftigen. Denn so vielseitig wie die Möglichkeiten Wasserstoffbrückenbindungen in Polymere einzubringen sind, sind auch die Materialien und Anwendungen, die daraus resultieren. So konnten sowohl 2D<sup>93</sup> als auch 3D<sup>94</sup> nanoporöse Netzwerke generiert werden, deren Ursprung auf Wasserstoffbrückenbindungen basiert. Es konnten verschiedene Morphologien von funktionalisierten Blockcopolymeren erzielt werden<sup>95</sup>, Hydrogele einstellbarer Stärke<sup>96, 97</sup>, lamellare Mikrostrukturen<sup>98</sup>, selbst-heilende Materialien<sup>75, 80, 99</sup>, duktile oder elastische Materialien<sup>78, 99</sup> sowie Sensoren<sup>100, 101</sup> und Aktuatoren<sup>102</sup>.

### 3.2.3.2 Metall-Ligand-Koordination in Polymeren

Wie bereits erwähnt sind auch Metall-Ligand-Koordinationsverbindungen häufig genutzt, um supramolekulare Systeme aufzubauen. Auch im Bereich der supramolekularen Polymere nimmt diese Interaktion eine zentrale Rolle ein. Dadurch,

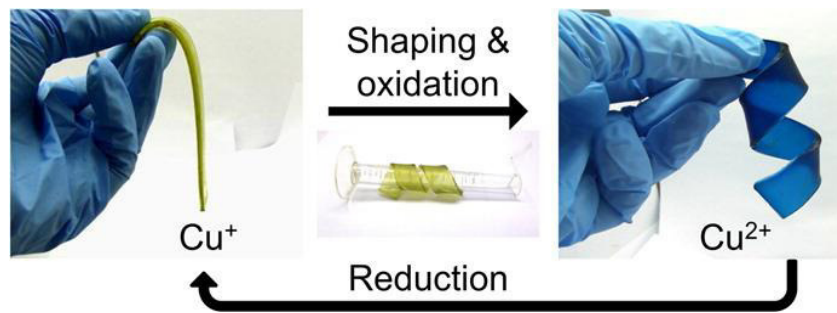


Abbildung 10: Darstellung des Memory-Effektes eines Kupfer-komplexierten Hydrogels. Einwertiges Kupfer bewirkt ein formbares Material, während es nach Oxidation zu zweiwertigen Kupfer fest vorliegt. Reprinted with permission from R. D. Harris, J. T. Auletta, S. A. M. Motlagh, M. J. Lawless, N. M. Perri, S. Saxena, L. M. Weiland, D. H. Waldeck, W. W. Clark and T. Y. Meyer, *ACS Macro Lett.*, 2013, 2, 1095-1099. Copyright (2018) American Chemical Society.

dass Metallionen ganz spezifische Eigenschaften wie zum Beispiel katalytische Aktivität<sup>103</sup>, magnetische Eigenschaften<sup>104</sup>, optische Eigenschaften<sup>105, 106</sup> oder auch elektrische Leitfähigkeit<sup>107</sup> haben oder zeigen bzw. in Materialien einbringen können, ist das Interesse in den vergangenen Jahren stark gewachsen Metallionen in supramolekulare Systeme einzubinden. Dies kann geschehen, indem die Metall-Ligand-Koordination als Verknüpfung von Telechelen genutzt wird oder durch funktionelle Gruppen in der Seitenkette eines Polymers (vgl. Abbildung 7). Hierbei gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten: a) die Liganden, die das Metallionen komplexieren sind Teil des Monomers, welches polymerisiert wird<sup>108</sup> oder b) das vorhandene Polymer wird postsynthetisch mit einem entsprechenden Liganden modifiziert<sup>109</sup>. Letzteres hat den Vorteil, dass eine aufwendige spezifische Monomersynthese vermieden werden kann – insbesondere, wenn der postsynthetische Modifizierungsansatz einfach und zuverlässig ist sowie auf verschiedene Monomere übertragbar ist.

Die Bindungsstärke kann in metallosupramolekularen Systemen durch die Wahl des Liganden und des verwendeten Metallkations eingestellt werden. So kann man für die jeweiligen Acetat-Komplexe der zweiwertigen Metallkationen Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Cadmium feststellen, dass die relativen Viskositäten ( $\eta_{\text{rel}}$ , im Vergleich mit der Viskosität der reinen Polymerlösung) in folgender Weise zunehmen: Cd ( $\eta_{\text{rel}} = 1.55$ ) < Cu ( $\eta_{\text{rel}} = 2.22$ ) < Co ( $\eta_{\text{rel}} = 2.37$ ) < Ni ( $\eta_{\text{rel}} = 2.60$ ) < Fe ( $\eta_{\text{rel}} = 2.75$ )<sup>110</sup>. Dies geht ebenfalls einher mit (soweit Daten vorhanden) der thermodynamischen Stabilität ihrer Biskomplexe. Daher kann davon ausgegangen werden, dass entsprechend dieser Reihe die Bindungsstärke der Komplexe eingestellt werden kann<sup>110, 111</sup>. Aber nicht nur die Metallkationen selbst beeinflussen die Komplexstabilität, sondern natürlich auch der Ligand, den sie komplexieren sowie externe Stimuli (wie z.B. Temperatur, Licht, Ultraschall, pH-Wert)<sup>112</sup>. Wie bei den Wasserstoffbrückenbindungen gilt auch hier: je mehr koordinative Bindungen aufgebaut werden können, desto stabiler ist der gebildete Komplex. Dementsprechend empfiehlt sich der Einsatz mehrzähliger Liganden (Chelat-

Ligand), um die Komplexstabilität zusätzlich zu steigern. So ist die Bindungskonstante eines Zink(II)-Pyridin Komplexes im Bereich von  $K_a = 10^3 \text{ M}^{-1}$  und erhöht sich auf  $K_a > 10^8 \text{ M}^{-1}$  für das Zink(II)-Terpyridin System<sup>113</sup>.

Nutzt man unter Berücksichtigung der genannten Parameter die intrinsischen Eigenschaften der metallocupramolekularen Polymere, ergeben sich neuartige Materialien. So konnte die Gruppe um T. Y. Meyer ein Hydrogel entwickeln<sup>114</sup>, das über Kupferionen vernetzt ist. Je nach Oxidationsstufe des Kupfers ist das Hydrogel steif ( $\text{Cu}^{2+}$ ) oder weich ( $\text{Cu}^+$ ). Auf diese Weise kann ein Memory-Effekt des Materials ausgenutzt werden. Das weiche Hydrogel kann in die gewünschte Form gebracht werden und verbleibt nach Oxidation in dieser Form (Abbildung 10).

Wang *et al.*<sup>115</sup> konnten kürzlich ein High-Performance Cu(II) metallocupramolekulares Polymer durch Kupfer-Koordination vorstellen, welches vollständig wiedergewonnen werden kann, indem die reversible Kupfer-Koordination durch Verdrängung mit einem besseren Liganden aufgebrochen wird. Dies hat zur Folge, dass ein vollständig wiederverwertbares Material mit sehr guten mechanischen Eigenschaften zur Verfügung gestellt werden kann. Die mechanischen Eigenschaften dieses Polymers sind mit einem Wert von  $\sigma_m = 107 \text{ MPa}$  für die Zugfestigkeit in einem sehr interessanten Bereich für Polymere, da es nur wenige Polymere gibt, die eine solche Zugfestigkeit erreichen können. Auch im Vergleich zum Ausgangsmaterial, das nicht über Metall-Ligand-Koordination verknüpft ist, bedeutet die Funktionalisierung (bei einem Funktionalisierungsgrad von 5%) eine Steigerung um etwa 22% in der Zugfestigkeit.

Beide Beispiele zeigen eindrucksvoll die Möglichkeiten, die durch den Einsatz von Metall-Ligand-Koordinationsverbindungen in Polymeren entstehen.



#### 4. Zielsetzung der Arbeit

Aus den vorangegangenen Kapiteln haben wir nun die Grundlagen der „hierarchischen Systeme“ und „Supramolekularen Chemie“ kennengelernt. Diese Konzepte sollten im Rahmen des SFB 986 (die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des SFB 986 im Teilprojekt A2) miteinander verbunden werden. Das Ziel des SFB 986 ist, speziell im Projektbereich A, hochgeordnete hierarchische Materialien zu entwickeln (Abbildung 11). Die angestrebten Materialien sollen dabei einen hohen keramischen Anteil (etwa 90%) und niedrigen organischen Anteil (etwa 10%) aufweisen. Die keramische Phase soll für Härte und Stabilität sorgen, während die organische Phase für Bruchfestigkeit und eine gewisse Biegsamkeit sorgen soll. Das Ziel des Projektbereichs A innerhalb des SFB 986 ist dementsprechend ein hartes, kratzfestes Material zu entwickeln, das zugleich nicht so schnell bricht und splittert wie rein keramisches Material.

Als Grundbaustein sollen hierfür anorganische Nanopartikel Anwendung finden. Diese sollen in der ersten Hierarchieebene über organische Linkermoleküle zu größeren Aggregaten verbunden werden, welche ihrerseits über Ankergruppen an die Partikel binden können. Funktionelle Gruppen wie zum Beispiel Thiole, Phosphonsäuregruppen oder auch Carbonsäuregruppen können an die Nanopartikeloberfläche koordinativ binden und somit die (postsynthetisch anhaftende) Ölsäure oder auch Oleylaminmoleküle verdrängen. Wenn der funktionelle Oligomerlinker zusätzlich über ungesättigte Bindungsstellen verfügt, können diese in einem weiteren Schritt quervernetzt werden. Auf diese Weise kann die erste Hierarchieebene erzielt werden.

Die vernetzten Nanopartikelagglomerate sollen anschließend in eine Polymermatrix eingebettet werden (siehe Abbildung 11), die für die nötige Flexibilität sorgen soll. Idealerweise interagiert die Polymermatrix mit den zuvor gebildeten Nanopartikelagglomeraten durch attraktive Wechselwirkungen, um eine gute Anbindung

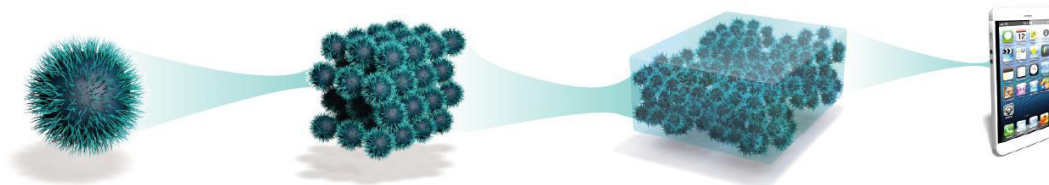


Abbildung 11: Aufbau hierarchischer Strukturen als Ziel des SFB 986, im Projektbereich A. Vom organisch stabilisierten Nanopartikel (links), dessen Selbstorganisation (zweites von links, 1. Hierarchieebene) über die Einbettung in eine Polymermatrix (zweites von rechts, 2. Hierarchieebene) bis hin zur Anwendung als hartes, aber nicht sprödes Material (rechts). Reproduced with permission from the SFB 986.

der Polymermatrix an die Partikelcluster zu gewährleisten. Zusätzlich soll die Polymermatrix in großen Mengen verfügbar sein (im Idealfall), auf einfache Weise modifizierbar sein und adäquate mechanische Eigenschaften haben, sodass sie den genannten Anforderungen entspricht. Daraus ergeben sich für das Teilprojekt A2 zwei konkrete Aufgabenbereiche: Zunächst soll ein organischer niedermolekularer Linker synthetisiert werden, der sowohl über die benötigten Ankergruppen verfügt, um an die Nanopartikel binden zu können, als auch über zusätzliche ungesättigte Bindungsstellen, die eine anschließende Vernetzung ermöglichen. Dieser Linker soll dann in Zusammenarbeit mit weiteren Projektteilnehmern hinsichtlich seiner mechanischen Eigenschaften charakterisiert werden und mit der Ölsäure als Ligand verglichen werden, die sich ohnehin postsynthetisch an der Oberfläche der Nanopartikel befindet und ebenfalls als Linkermolekül verwendet werden kann.

Als zweiter Aufgabenbereich ist die Synthese und Charakterisierung der Polymermatrix zu nennen. Um die gute Anbindung der Polymermatrix an die Nanopartikelagglomerate zu gewährleisten, sollen attraktive Wechselwirkungen genutzt werden. Aufgrund des synthetischen Zugangs, der Direktionalität und Vielseitigkeit, sind Wasserstoffbrückenbindungen geeignet. Diese erhöhen zusätzlich die mechanische Stabilität der Polymermatrix und machen sie somit steifer. Um die Wasserstoffbrückenbindungen in Polymere einbringen zu können, gibt es verschiedene synthetische Möglichkeiten. Häufig werden dabei ungesättigte Polymere wie Polybutadien oder Polyisopren verwendet, da die Doppelbindungen eine Vielzahl an Reaktionsmöglichkeiten bieten. Nicht-funktionalisierte Doppelbindungen könnten abschließend ebenfalls zur Vernetzung und damit mechanischen Verbesserung des Materials genutzt werden. Zusätzliche Härte kann die Polymermatrix durch den Einsatz von Copolymeren aus zum Beispiel Polystyrol und Polybutadien gewinnen. Je nach Herstellung, Zusammensetzung und Aufbau kann das Polymer eher thermoplastisches Verhalten oder elastisches Verhalten (oder eine Mischung dessen) haben. Besonders interessant sind hierbei thermoplastische Elastomere, welche sich bei Raumtemperatur elastisch verhalten, aber sich unter Wärmezufuhr plastisch verformen lassen. Hinsichtlich der Materialverarbeitung ist dies ein wichtiger Faktor. Schließlich erfüllen diese Polymere auch die Anforderung der Zugänglichkeit, da es eine Vielzahl kommerzieller Produkte gibt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass erstens ein maßgeschneidertes, multifunktionales, niedermolekulares Linkermolekül synthetisiert werden soll. Zusätzlich sollen ungesättigte Bindungsstellen vorliegen, um eine anschließende Vernetzung durchführen zu können. Zweitens soll eine Polymermatrix bereitgestellt werden, die über Wasserstoffbrückenbindungen mit der ersten Hierarchieebene attraktiv wechselwirkt, zusätzlich über adäquate mechanische Eigenschaften verfügt und sich ebenfalls anschließend vernetzen lässt.

## 5. Funktionelle Oligomere als Linkermoleküle in hierarchischen Materialsystemen

Im folgenden Kapitel soll nun die erste Hierarchieebene solcher zuvor besprochenen hierarchischen Materialsysteme genauer definiert, synthetisiert und analysiert werden. Wie bereits angedeutet, sollen Nanopartikel (hergestellt von Projektpartnern des SFB 986) hierfür über einen multifunktionellen, mehrfach ungesättigten organischen Linker zu größeren Agglomeraten zusammengeführt werden und deren mechanische Eigenschaften analysiert werden. Die Ergebnisse des folgenden Kapitels wurden in enger Zusammenarbeit mit Andreas Hensel und Clemens Schröter (SFB 986, Teilprojekt A1 unter der Leitung von Tobias Vossmeier und Horst Weller) erzielt. Dabei hat Andreas Hensel einen Teil der verwendeten Titandioxidnanopartikel hergestellt und analysiert, das Layer-by-Layer Spin-Coating-Verfahren durchgeführt und einen Teil der hergestellten Filme mittels Rasterkraftmikroskopie (engl. *Atomic Force Microscopy*, AFM) „gebulged“. Ein anderer Teil von Titandioxidnanopartikeln stammte noch von älteren, meinen eigenen Arbeiten (Praktikumsarbeiten bei Andreas Hensel). Der neue verwendete Squalen-Linker wurde von mir synthetisiert. Auch wurden Bulge-Experimente von mir selbst durchgeführt. Das Prozessieren der Daten wurde von Andreas Hensel durchgeführt. Die Interpretation der Daten erfolgte gemeinschaftlich.

### 5.1 Einführung

Hierarchische Materialsysteme können auf verschiedene Art und Weisen (vgl. Kapitel 3.1) hergestellt werden. Innerhalb des SFB 986 (Projektbereich A) soll dies durch Agglomeration von Nanopartikeln mit schmaler Größenverteilung für die erste Hierarchieebene erfolgen. Die Beschaffenheit der verwendeten Nanopartikel bestimmt dabei die Eigenschaften des resultierenden Materials maßgeblich. Die im SFB verfügbaren Nanopartikelsysteme sind Eisenoxidnanopartikel und Titandioxidnanopartikel verschiedener Form und Größe. Durch deren Synthese sind diese auf der Oberfläche mit Ölsäure oder Oleylamin funktionalisiert. Wie bereits in Kapitel 3.1 gezeigt, kann bereits die Ölsäure verwendet werden, um hochgeordnete und mechanisch robuste Materialien herzustellen. Dies geschieht durch die Vernetzung der ungesättigten Bindungsstellen zwischen den Ölsäuremolekülen. Auf diese Weise werden die Partikel über deren vernetzte Ölsäureliganden zu großen Agglomeraten zusammengeführt. Ölsäure verfügt jedoch nur über eine einzige ungesättigte Bindungsstelle, die zur anschließenden Vernetzung genutzt werden kann. Zudem besitzt Ölsäure nur eine Carbonsäuregruppe, die an die Partikeloberfläche binden kann (Ankergruppe). Es ist dementsprechend ein vergleichsweise hoher Anteil an organischem Material notwendig, um die Partikel zu

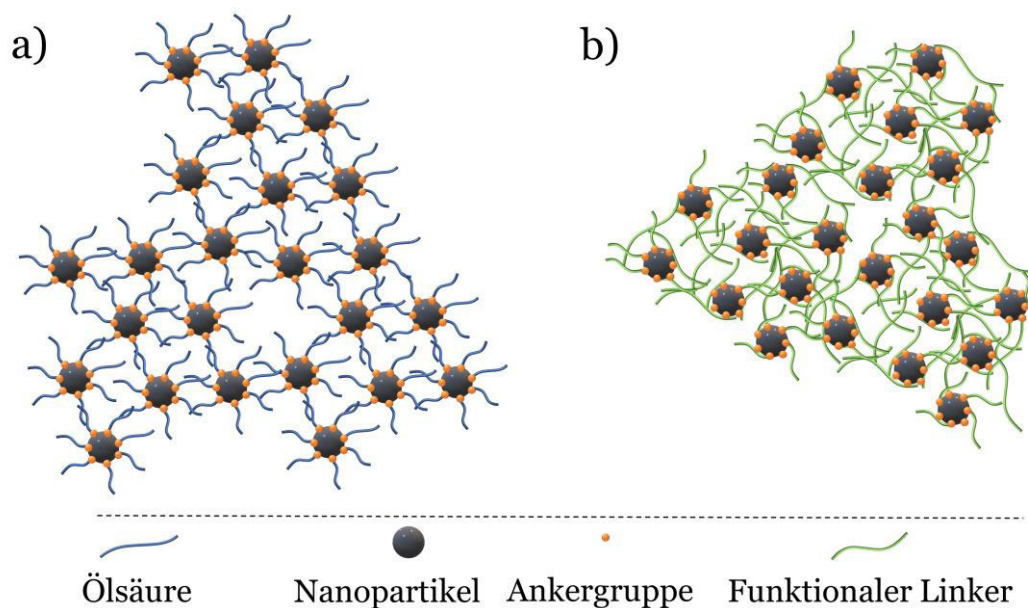


Abbildung 12: Schematische Darstellung vernetzter Nanopartikel. a) Ölsäure (blau) hat eine Ankergruppe (orange) mit der es an die Nanopartikel (grau) binden kann. Die Ketten haben jeweils eine ungesättigte Bindungsstelle, um Vernetzungsreaktionen eingehen zu können. b) Ein funktionaler Linker (grün) mit mehreren Ankergruppen und mehreren ungesättigten Bindungsstellen führt zu einem geringeren Organikanteil und einer dichteren Vernetzung.

stabilisieren. Stünde nun ein Linker zur Verfügung, der mehrere ungesättigte Bindungsstellen bei gleichem oder ähnlichem Molekulargewicht hat, die zur anschließenden Vernetzung genutzt werden können und gleichzeitig mehrere Ankergruppen, um an die Nanopartikel koordinieren zu können, so hätte dies zwei Vorteile. Einerseits könnte der Anteil an Organik insgesamt reduziert werden, da pro Linker mehrere Ankergruppen zur Verfügung stehen. Andererseits stünden zugleich mehrere ungesättigte Bindungsstellen zur anschließenden Vernetzung zur Verfügung, was sich positiv auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt. In Abbildung 12 ist dies im Vergleich zur Ölsäure schematisch gezeigt. Die Verwendung eines solchen Linkers ist demzufolge von großem Interesse für den SFB 986 und Gegenstand des folgenden Kapitels. Linkermoleküle solcher Art sind jedoch nicht kommerziell erhältlich, sondern müssen maßgeschneidert hergestellt werden. Als interessantes Ausgangsmolekül wurde dafür Squalen identifiziert. Squalen ist ein organisches Molekül aus der Gruppe der Triterpene mit der Summenformel  $C_{30}H_{50}$ , welches sechs ungesättigte Bindungsstellen aufweist. Um Squalen so zu modifizieren, dass ein Molekül resultiert, welches sowohl mehrere Ankergruppen besitzt als auch mehrere ungesättigte Bindungsstellen, bieten sich unter anderem En-Reaktionen und Additionsreaktionen an. Als vielversprechender Ansatz wurde die Modifizierung mittels Thiol-En-Click-Reaktion gewählt, die im folgenden Abschnitt (5.1.1) genauer vorgestellt wird.

Nach erfolgreicher Synthese des maßgeschneiderten Linkers gilt es dann die mechanischen Eigenschaften des Materials zu charakterisieren, um den Einfluss des Linkers auf die Materialeigenschaften quantifizierbar zu machen. Dafür wird der Linker genutzt, um Nanopartikelfilme durch Layer-by-Layer Spin-Coating zu präparieren. Allein die erfolgreiche Herstellung solcher Filme zeigt, dass der verwendete Linker an die Partikel bindet und sie hinreichend vernetzt<sup>116</sup>. Die mechanischen Eigenschaften werden über sogenannte Bulge-Experimente bestimmt. Die Ergebnisse werden dann mit denen von Nanopartikelfilmen mit Ölsäure bzw. Oleylamin als Linkermolekül im folgenden Abschnitt (5.1.2) verglichen.

### 5.1.1 Thiol-En-Click-Chemie

Während der letzten Jahrzehnte haben sich immer mehr Reaktionen etabliert, die sich als besonders robust und effizient herausgestellt haben. Solche Reaktionen werden häufig als „Click“-Reaktionen bezeichnet, auch wenn es dafür keine scharfe Definition gibt. Das Konzept von Click-Reaktionen ist erstmals im Jahre 2001 von Sharpless<sup>117</sup> eingeführt worden. Seither sind einige Reaktionen als Click-Reaktionen bezeichnet worden, auch wenn sie nicht immer den von Sharpless angeführten Kriterien folgen. Dieser definierte Click-Reaktionen als solche, wenn sie:

- modular sind,
  - einen weiten Anwendungsbereich haben,
  - hohe Ausbeuten erzielen,
  - harmlose Nebenprodukte generieren, die einfach abzutrennen sind,
  - stereospezifisch sind,
  - einfache und ungefährliche Reaktionsbedingungen sowie leicht verfügbare Ausgangsmaterialien erfordern
- und
- die Produktisolierung einfach durchzuführen ist.

Nichtsdestotrotz werden Reaktionen wie beispielsweise die Kupfer-katalysierte Azid-Alkin Cycloadditionsreaktion (CuAAC)<sup>118, 119</sup>, die auf der Diels-Alder-Reaktion basierende Triazolinion-Chemie<sup>88, 90, 120</sup> wie auch die Thiol-En-Click-Reaktion<sup>121-124</sup> weitgehend als Click-Reaktionen akzeptiert. Im Besonderen die Thiol-En-Click-Reaktion stellt sich als sehr populär und nützlich dar, wenn es beispielsweise darum geht Polymere postsynthetisch zu modifizieren. Die Thiol-En-Click-Reaktion adressiert die Doppelbindungen einer ungesättigten Verbindung, welche durch Thiol-Radikale oder in einer katalytischen Michael-Addition leicht angegriffen werden können. Durch die große

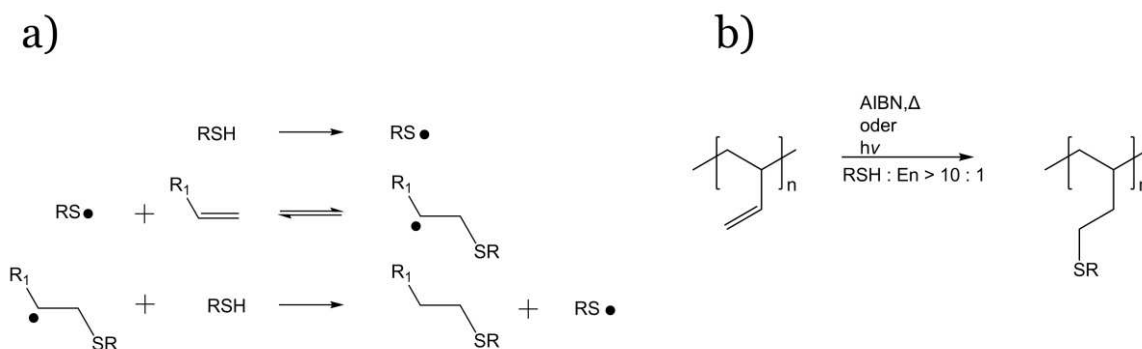


Abbildung 13: a) Mechanismus der Thiol-En-Click-Reaktion über die freie radikalische Addition eines Thiols an eine Doppelbindung<sup>125</sup>. b) Generelles Reaktionsschema der Modifizierung von Polydienen mittels Thiol-En-Click-Reaktion<sup>121</sup>.

Anzahl an kommerziell erhältlichen Thiolen wird das allgemeine Interesse an dieser Reaktion nur gesteigert. In Abbildung 13 ist schematisch die Thiol-En-Click-Reaktion dargestellt.

Besonders die Gruppe um H. Schlaad hat interessante Beiträge geleistet, was die Postmodifikation von Polydienen mittels Thiol-En-Click-Chemie betrifft<sup>122, 123, 125-127</sup>. So konnte die Gruppe eine Toolbox zur Modifikation von Polybutadien vorstellen<sup>127</sup>, in der mittels Thiol-En-Click-Chemie verschiedene funktionelle Gruppen in Polybutadien eingebracht werden konnten. Zudem zeigte sich eine hohe Ausbeute der Reaktion und somit ein hoher Funktionalisierungsgrad, wenngleich kein quantitativer Umsatz erreicht werden konnte, da eine Zyklisierungsreaktion als Nebenreaktion stattfindet. Diese ist jedoch nur bei der 1,2-Mikrostruktur von Polybutadien zu beobachten, da diese deutlich leichter zugänglich sind. Die Reaktion wird in Tetrahydrofuran durchgeführt und AIBN als thermischer Initiator verwendet. Dabei wurde über Verhältnisse von Thiol:C=C:AIBN von 5-40:1:0.33 berichtet. Nach dieser knappen Betrachtung wird klar, dass diese Reaktion den benannten Kriterien nicht umfassend folgt, dennoch wird häufig von der Click-Reaktion gesprochen. Anknüpfend an diese Ergebnisse, soll die Reaktion dennoch genutzt werden, um den funktionellen Squalen-Linker zu synthetisieren. Mit dieser Ein-Schritt-Modifizierung könnte hierbei je nach Wahl des verwendeten Thiols eine Vielzahl an Ankergruppen in das Squalenmolekül eingeführt werden und gleichzeitig die Zahl der verbleibenden Doppelbindungen eingestellt werden.

### 5.1.2 Mechanische Charakterisierung von dünnen Filmen durch Bulge-Experimente

Mechanische Eigenschaften von Materialien können durch verschiedene Methoden wie beispielsweise Zug-Dehnungs-Experimente<sup>99</sup>, Indentations-Experimente<sup>128, 129</sup> oder

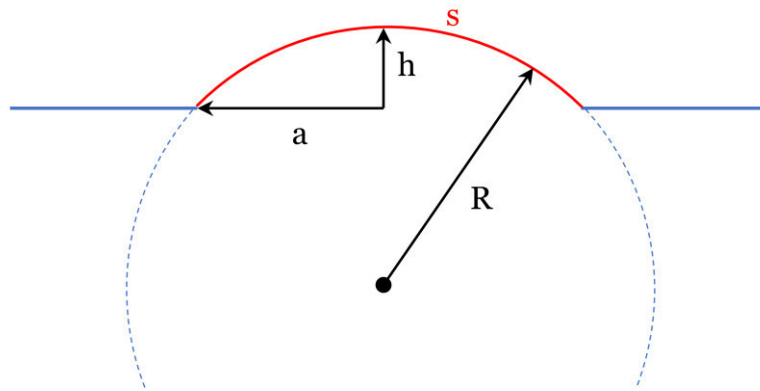


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Seitenansicht eines aufgewölbten Filmes (rot). Mit Hilfe des Modells des sphärischen Druckbehälters kann dies mathematisch beschrieben werden. Dabei ist  $h$  die Höhe der Auslenkung,  $a$  der Aperturradius,  $s$  ist die Bogenlänge des gewölbten Filmes und  $R$  beschreibt den Radius des mathematischen Kreises (gestrichelte Linie), mit Hilfe dessen die Bogenlänge  $s$  beschrieben werden kann.

auch dynamisch-mechanische Analyse<sup>130</sup> charakterisiert werden. Liegt das Material jedoch als dünner Film von nur einigen Nanometern bis Mikrometern vor, so sind diese Methoden ungeeignet. Nanoindentation zum Beispiel benötigt mindestens die zehnfache Dicke des Materials im Verhältnis zur Indentationstiefe, um Überlagerungen mit dem darunter liegenden Substrat ausschließen zu können. Yan *et al.*<sup>131</sup> erreichten dies durch die Herstellung freistehender Filme, unter denen sich demzufolge kein Substrat befindet. Die Filme liegen auf einem Objektträger mit Loch, über dem dann die Nanoindentation durchgeführt wird. Auf diese Weise ist der Elastizitätsmodul eines dünnen Films zugänglich. Eine Alternative dazu stellen Bulge-Experimente dar. Auch hierbei werden Nanopartikelfilme als freistehende Filme hergestellt. Im Gegensatz zur Indentation werden die Filme durch Anlegen eines Gasstromes von unten angeströmt, sodass diese sich aufwölben. Mathematisch kann über die Gesetzmäßigkeiten, die für einen sphärischen Druckbehälter (Abbildung 14) gültig sind, zunächst der Biaxialmodul bestimmt werden, aus welchem anschließend der Elastizitätsmodul des Materials berechnet werden kann<sup>132</sup>. Anwendbar ist dies, solange die Auslenkung des Filmes in  $z$ -Richtung ( $h$ ) signifikant größer ist als die Dicke des Films und der Aperturradius ( $a$ ) deutlich größer ist als die Auslenkung  $h$ . Demzufolge ist die Bestimmung dieser Parameter eine zwingende Voraussetzung, um eine fundierte Berechnung des E-Moduls durchzuführen. In Abbildung 15 ist exemplarisch der Bulge-Test dargestellt.

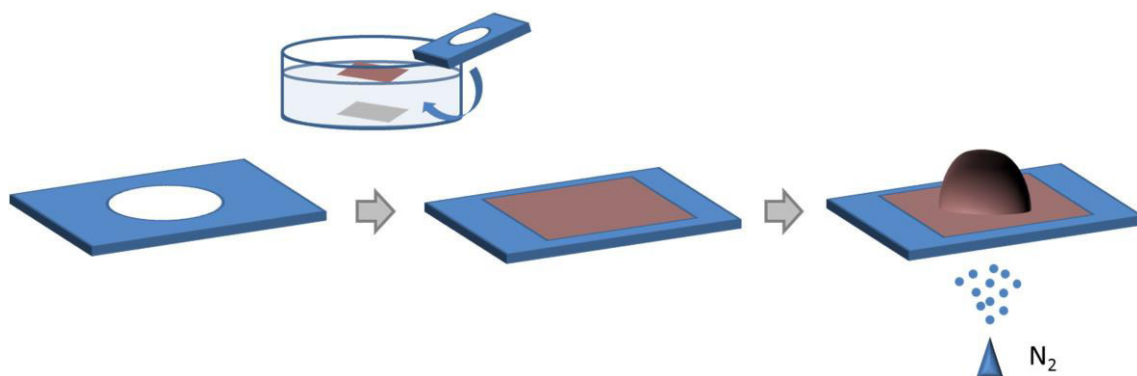


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Probenvorbereitung und Durchführung eines Bulge-Experiments. Der freischwimmende Film hat sich vom Glassubstrat gelöst und wird mit einem Lochsubstrat aufgenommen (links) und getrocknet. Anschließend erfolgt das Aufwölben des Films durch Anströmen von gasförmigem Stickstoff von unten (rechts).

## 5.2 Experimenteller Teil

### 5.2.1 Material und Methoden

#### *Material*

2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN, 98%) und 3-Mercaptopropionsäure (>99%) wurden von Sigma Aldrich (Deutschland) bezogen. Chloroform (p.a.), Dichlormethan (p.a.) und 2-Propanol (p.a.) wurden von VWR (Deutschland) und Natriumsulfat (99%) wurde von Grüssing (Deutschland) bezogen. Von Merck (Deutschland) wurde Polyvinylalkohol ( $M = 30\ 000$  kg/mol) sowie Squalen bezogen. Tetrahydrofuran (THF, 99.5%) wurde von Acros Organics (Deutschland) bezogen.

#### *Methoden*

##### $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 400 MHz bzw. 500 MHz Spektrometer aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde  $\text{CDCl}_3$  in einer Konzentration von etwa  $c = 15$  g/L verwendet. Die Verschiebung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ist in ppm angegeben und das Lösungsmittel wurde als interner Standard für die Verschiebung verwendet ( $\text{CDCl}_3$ :  $\delta = 7.26$  ppm).



## ESI-MS

ESI-Massenspektren wurden an einem 6224 ESI-TOF der Firma Agilent aufgenommen. Die Probe wurde mittels Direkteinspritzung eingeführt. Der aufgenommene Massenbereich liegt im Bereich von 110-3200 m/z. Die Auswertung der ESI-Massenspektren erfolgte über die Software MestreNova (Version 7.1.1-9649) bzw. Origin (Version 9.1).

## Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde zur Analyse der hergestellten Nanopartikel verwendet. Hierfür wurden die synthetisierten Titandioxidnanopartikel (welche als Suspension in Chloroform vorlagen) auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes TEM-Grid gegeben und das Lösungsmittel entfernt. Anschließend konnten die Partikel an einem JEM-1011 der Firma JEOL (ausgestattet mit einer LaB<sub>6</sub>-Kathode und bei 100 kV) charakterisiert werden.

## Herstellung der Titandioxidnanopartikelfilme *via* Layer-by-Layer Spin-Coating

Titandioxidnanopartikelfilme, welche über Oleylamin oder modifiziertes Squalen vernetzt sind, wurden über ein bereits publiziertes und etabliertes Verfahren<sup>116</sup> hergestellt. Dafür wird zunächst ein Quarzsubstrat gründlich mit Aceton und im Ultraschallbad gereinigt, bevor *via* Layer-by-Layer Spin-Coating der Film hergestellt wird. Um das spätere Ablösen des Films zu erleichtern, wurde zunächst eine Schicht aus Polyvinylalkohol als Opferschicht auf das Glassubstrat aufgebracht. Anschließend wurden abwechselnd in 4 Zyklen eine Nanopartikellösung von Titandioxidnanopartikeln in Chloroform ( $c = 12.5 \text{ mg/mL}$ ) sowie die Linkerlösung ( $c = 7.5 \text{ mM}$  in 2-Propanol) aufgetragen. Der erhaltene Film wurde dann in 5 mL der Linkerlösung für mindestens 8 Stunden eingetaucht, um einen vollständigen Ligandenaustausch zu gewährleisten. Das Ablösen des Films erfolgte durch das Benetzen des Quarzsubstrates mit Wasser, woraufhin sich die Polyvinylalkoholschicht löst und das Glassubstrat zu Boden sinkt, während der Nanopartikelfilm an der Wasseroberfläche schwimmt. Der frei schwimmende Nanopartikelfilm wird mit Hilfe eines Lochsubstrates (Siliziumwafer mit einer vollständig durchgehenden Kavität (30-120  $\mu\text{m}$ ) im Zentrum) abgeschöpft und getrocknet.

## Bulge-Experimente

Die Bulge-Experimente wurden an einem Nanowizard 3 Rasterkraftmikroskop der Firma JPK durchgeführt. Es wurde der Cantilever NSG10-Cantilever (NT-MDT®,  $k = 11.8 \text{ N/m}$ ,  $f = 240 \text{ kHz}$ ) im *tapping-Mode* für die Messungen verwendet. Die erhaltenen freistehenden Filme werden hierfür mit Hilfe eines doppelseitigen Klebebandes auf runden Metallscheiben ( $d = 2 \text{ mm}$ ,  $h = 1 \text{ mm}$ ) fixiert und anschließend auf den Probehalter im AFM transferiert. Durch Anlegen eines Stickstoffstromes von unten werden die Filme anschließend aufgewölbt und deren Höhenprofile aufgenommen. Zunächst wurde von jeder Probe ein vollständiges Bild der Größe  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  bei einem angelegten Druck von  $p = 1200 \text{ Pa}$  aufgenommen. Hierüber konnte der Mittelpunkt des Filmes mit maximaler Auslenkung ermittelt werden. Als interner Standard wurde auf die Substrathöhe normiert. Die Höhenprofile (nach Bestimmung des Höhenmaximums) wurden dann mit einer Größe von  $0.977 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  (5 Messlinien) direkt entlang des Höhenmaximums bei variierendem Druck aufgenommen. Die angelegten Drücke waren im Bereich von  $p = 300\text{-}5400 \text{ Pa}$  eingestellt.

### 5.2.2 Durchführung

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt.

## Partikelsynthese

Die Partikelsynthese erfolgte nach Gordon *et al.*<sup>133</sup> und wird hier nicht näher ausgeführt, da dies nicht expliziter Teil der vorliegenden Arbeit war.

## Linkersynthese

In einem typischen Experiment wurden  $0.73 \text{ g}$  ( $1.78 \text{ mmol}$ ) Squalen in einem Zweihalskolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler, vorgelegt und in  $20 \text{ mL}$  abs. THF gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von  $0.95 \text{ g}$  ( $8.89 \text{ mmol}$ ,  $5 \text{ eq}$ ) 3-Mercaptopropionsäure und  $0.10 \text{ g}$  ( $0.59 \text{ mmol}$ ,  $0.33 \text{ eq}$ ) AIBN in  $5 \text{ mL}$  abs. THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde durch zweimaliges Einfrieren und Auftauen entgast, auf  $70 \text{ °C}$  mit Hilfe eines Ölbad es erhitzt und  $24 \text{ h}$  bei dieser Temperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Um überschüssige 3-Mercaptopropionsäure zu entfernen wurde das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit Wasser extrahiert. Die organische Phase

wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt. Das Produkt (SQ-5) wurde als gelbliches Öl erhalten (1.03 g, 0.98 mmol, 55%).

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 0.79 - 2.87$  (m), 5.04-5.24 (m).

MS (ESI<sup>+</sup>) berechnet für  $\text{C}_{33}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{S}$  517.408, gefunden 517.406; für  $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_4\text{S}_2$  623.417, gefunden 623.417; für  $\text{C}_{39}\text{H}_{68}\text{O}_6\text{S}_3$  729.426, gefunden 729.427; für  $\text{C}_{42}\text{H}_{74}\text{O}_8\text{S}_4$  835.435, gefunden 835.432; für  $\text{C}_{45}\text{H}_{80}\text{O}_{10}\text{S}_5$  941.444, gefunden 941.441.

## 5.3 Ergebnisse und Diskussion

### 5.3.1 Modifizierung von Squalen mittels Thiol-En-Click-Chemie

Die Modifizierung von Squalen erfolgte mittels Thiol-En-Click-Reaktion. Wie bereits erläutert besteht das Ziel in einem Linkermolekül, welches zugleich mehrere ungesättigte Bindungsstellen aufweist und mehrere Ankergruppen. Um dies zu realisieren wurde 3-Mercaptopropionsäure als vielversprechendes Molekül identifiziert um Squalen zu modifizieren, da dies endständig sowohl eine Thiol-Funktion als auch eine Carbonsäurefunktion aufweist. In Abbildung 16 ist das generelle Reaktionsschema dargestellt. Dadurch, dass die Addition der Thiole einem radikalischen Mechanismus folgt und somit ein statistischer Einbau dieser in das Squalenmolekül stattfindet, können bis zu fünf verschiedene Produkte entstehen. Es ergibt sich demzufolge unter den gewählten

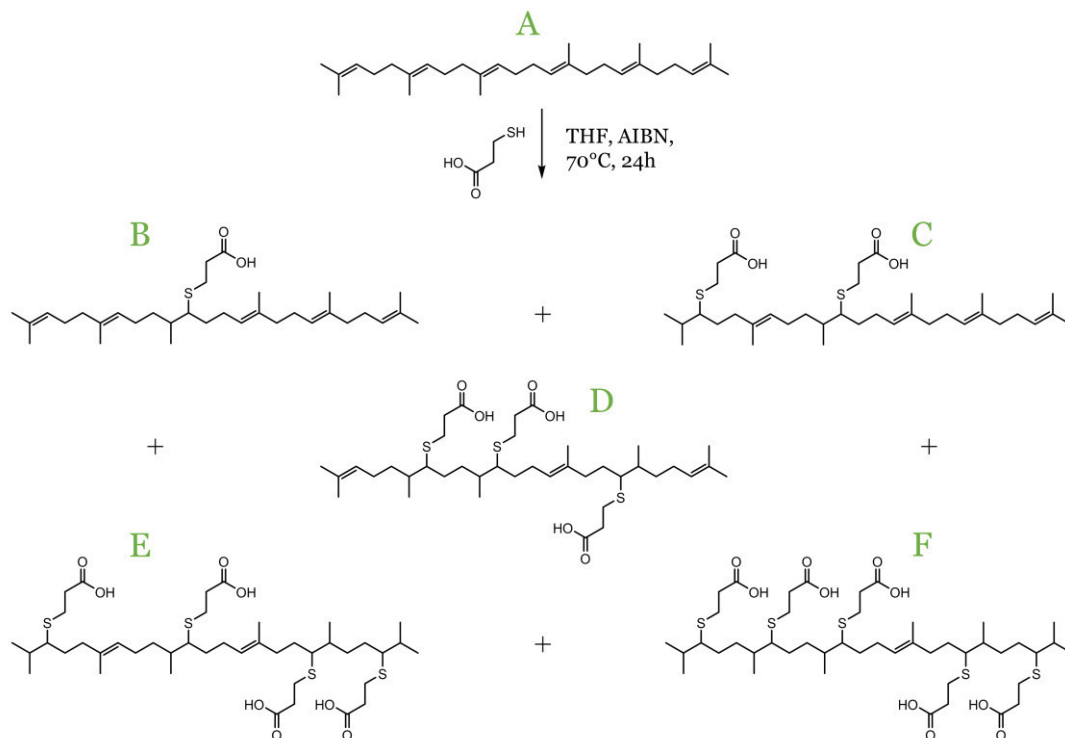


Abbildung 16: Generelles Reaktionsschema für die Modifizierung von Squalen (A) mit 3-Mercaptopropionsäure via Thiol-En-Click-Chemie. Es können je nach Reaktionsbedingungen bis zu fünf Reaktionsprodukte (B-F) entstehen, welche sich in der Anzahl an umgesetzten Doppelbindungen unterscheiden. Die Addition der Thiole erfolgt statistisch, sodass die hier gezeigten Produkte beispielhaft für den jeweiligen Modifizierungsgrad sind.

Tabelle 2: Übersicht aller Modifizierungsreaktionen an Squalen zum Einbau mehrerer Carboxylgruppen mittels Thiol-En-Click-Chemie. Gegeben sind die Verhältnisse von 3-Mercaptopropionsäure als verwendetes Thiol:C=C:AIBN, die Anzahl der durchgeführten Experimente ( $N_{\text{Exp.}}$ ), der mittlere Modifizierungsgrad ( $f_{\text{Ges}}$ ) sowie dessen Standardabweichung ( $\sigma$ ). Der Modifizierungsgrad bezieht sich dabei auf die Anzahl an modifizierten Doppelbindungen (maximal 6 für Squalen).

| Probe   | Thiol : C=C : AIBN | $N_{\text{Exp.}}$ | $f_{\text{Ges}}$ | $\sigma$    |
|---------|--------------------|-------------------|------------------|-------------|
| SQ-0.5  | 0.5 : 1 : 0.33     | 2                 | 1.07             | $\pm 0.006$ |
| SQ-1    | 1 : 1 : 0.33       | 3                 | 1.38             | $\pm 0.164$ |
| SQ-5    | 5 : 1 : 0.33       | 3                 | 1.66             | $\pm 0.682$ |
| SQ-7.5  | 7.5 : 1 : 0.33     | 3                 | 1.47             | $\pm 0.510$ |
| SQ-9    | 9 : 1 : 0.33       | 1                 | 1.81             | -           |
| SQ-12.5 | 12.5 : 1 : 0.33    | 3                 | 1.70             | $\pm 0.404$ |
| SQ-20   | 20 : 1 : 0.33      | 3                 | 2.27             | $\pm 0.754$ |
| SQ-40   | 40 : 1 : 0.33      | 1                 | 5.09             | -           |

Reaktionsbedingungen immer ein Produktgemisch verschieden funktionalisierter Squalenmoleküle. Einzig über den zugegebenen Anteil an Thiol und damit der Veränderung des Verhältnisses von Thiol:C=C:AIBN, kann der Modifizierungsgrad eingestellt werden. In Tabelle 2 sind die durchgeführten Reaktionen aufgeführt, um Squalen in verschiedenen Modifizierungsgraden zu erhalten. Gegeben ist dabei das

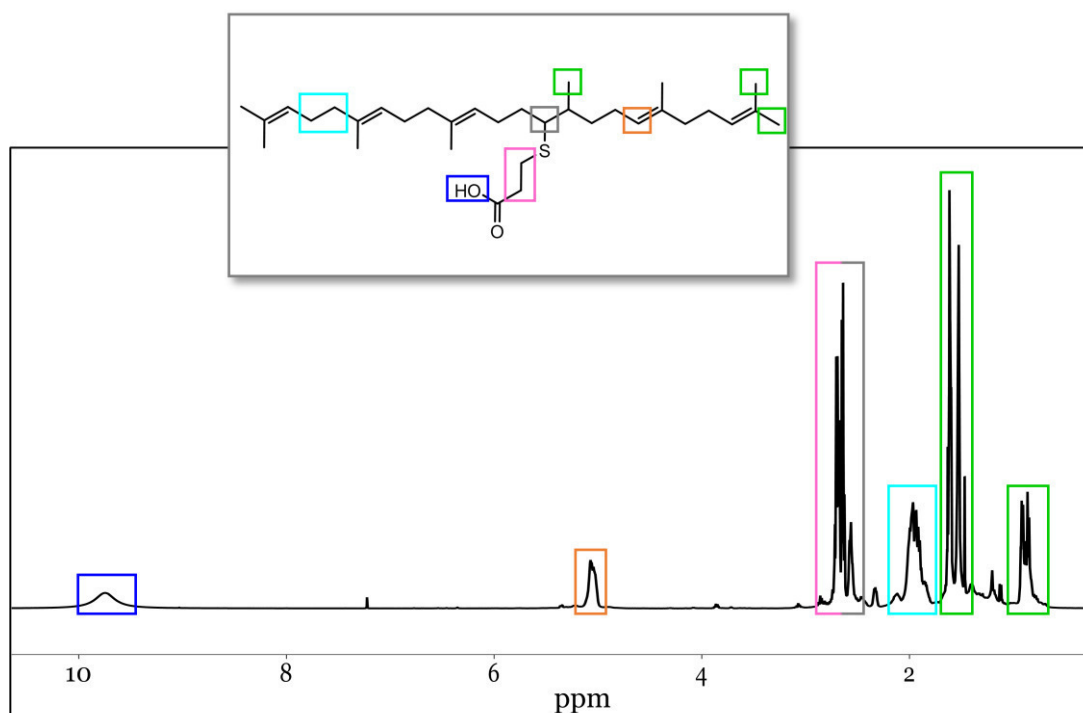


Abbildung 17:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von SQ-9. Alle auftretenden Signale konnten den jeweiligen Strukturelementen zugeordnet werden. In grün markiert sind die Methylprotonen von Squalen, in cyan die Methylenprotonen der Squalen-Hauptkette und in grau die Methinprotonen des Kohlenstoffatoms, an dem die Thiol-En-Click-Reaktion stattgefunden hat. In pink sind die Methylenprotonen des Thiol-Linkers eingrahmt, in orange sind die Methinprotonen der Doppelbindungen gekennzeichnet und in dunkelblau das Proton der eingeführten Hydroxylgruppe.

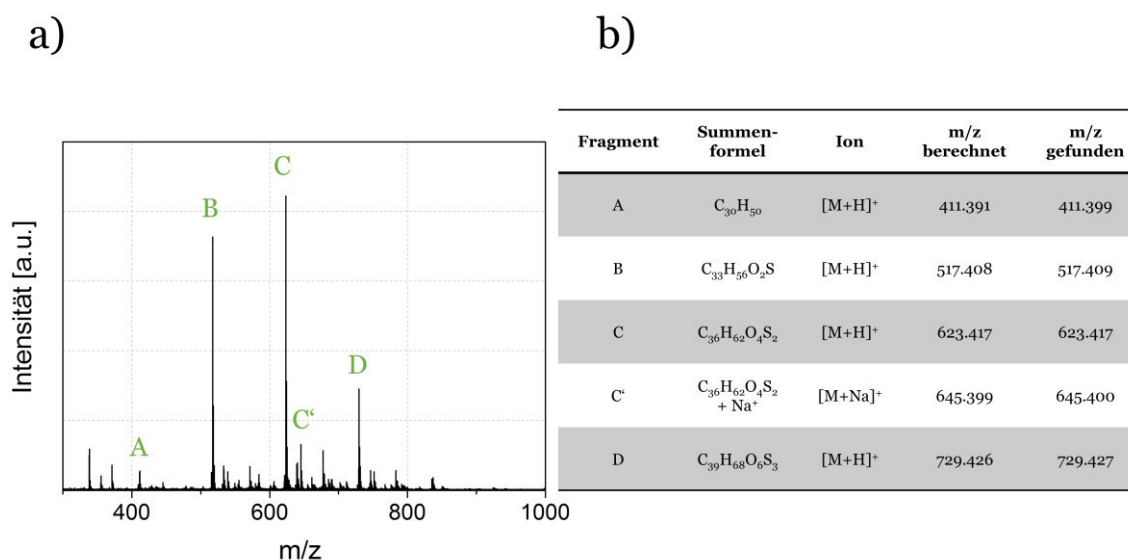


Abbildung 18: a) Exemplarisches Massenspektrum von mit 3-Mercaptopropionsäure modifiziertem Squalen (SQ-9). Die Hauptfragmente sind mit Buchstaben gekennzeichnet, welche in der nebenstehenden Tabelle (b) näher identifiziert wurden. Hierbei ist das identifizierte Fragment, die Summenformel dessen, das Ion sowie das berechnete und gefundene Masse-zu-Ladungsverhältnis ( $m/z$ ) gegeben.

eigensetzte Verhältnis von Thiol:C=C:AIBN, welches sich an den publizierten Verhältnissen orientiert<sup>127</sup>. Zusätzlich gegeben ist die Anzahl identischer Experimente ( $N_{Exp.}$ ), der mittlere Modifizierungsgrad ( $f_{Ges}$ ) und die Standardabweichung ( $\sigma$ ) des Modifizierungsgrads zwischen den einzelnen Experimenten. Ob die Reaktion erfolgreich abgelaufen ist und welcher Modifizierungsgrad erzielt werden konnte, konnte mit Hilfe von  $^1H$ -NMR-Spektroskopie nicht eindeutig geklärt werden, da keine spezifischen Signale identifiziert werden konnten (siehe Abbildung 17). Das stärkste Indiz einer erfolgreichen Modifizierung stellt das in grau markierte Proton dar. Die chemische Umgebung dieses Protons verändert sich durch die Modifizierung besonders stark, sodass eine Hochfeldverschiebung um etwa  $\delta = 3$  ppm (von  $\delta = 5.3$  ppm auf  $\delta = 2.3$  ppm) zu erwarten ist. Jedoch zeigt sich eine Überlagerung dieser Protonen mit den Methylenprotonen des Thiol-Linkers im resultierenden  $^1H$ -NMR-Spektrum. Eine quantitative Analyse durch Integration der Signale ist dementsprechend nicht möglich. Dass die Modifizierung erfolgreich stattgefunden hat, ist qualitativ jedoch gut an dem Signal bei  $\delta = 9.8$  ppm abzulesen. Dieses Signal ist mit dem Proton der Hydroxylgruppe des Thiol-Linkers in Verbindung zu bringen. Eine quantitative Analyse ist jedoch auch hier unzulässig, da diese Protonen deutlich erhöhte Relaxationszeiten aufweisen. Nichtsdestotrotz kann festgehalten werden, dass eine erfolgreiche Modifizierung mittels  $^1H$ -NMR-Analyse festgestellt werden konnte.

Da die quantitative Auswertung schwierig ist, wurde auf eine weitere Analyseverfahren zurückgegriffen: die Massenspektrometrie (ESI-TOF). In der ESI-TOF-

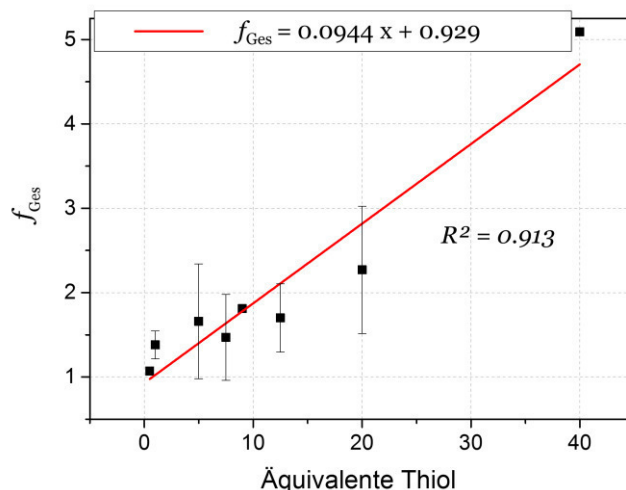


Abbildung 19: Abhängigkeit des Modifizierungsgrades  $f_{\text{Ges}}$  von den eingesetzten Äquivalenten an Thiol in der Thiol-En-Click-Reaktion zur Modifizierung von Squalen mit 3-Mercaptopropionsäure. Die mittleren Modifizierungsgrade wurden via ESI-MS bestimmt. Es ergibt sich ein annähernd linearer Zusammenhang.

Massenspektrometrie wird die Probe schonend ionisiert (Elektrospray-Ionisation) und mittels TOF (engl. *time-of-flight*, Analysator) in Abhängigkeit der Masse detektiert. In Abbildung 18a ist exemplarisch ein solches ESI-Massenspektrum von modifiziertem Squalen (SQ-9) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass ein Produktgemisch erzielt werden konnte. Es kann ein geringer Teil an unmodifiziertem Squalen (A) identifiziert werden, jedoch hauptsächlich entstanden sind ein- (B) bzw. zweifach (C) modifiziertes Squalen. Auch eine große Fraktion an dreifach (D) funktionalisiertem Squalen kann beobachtet werden. In Abbildung 18b sind die beobachteten Fragmente näher spezifiziert. So sind überwiegend die  $[M+H]^+$ -Molekülionenpeaks zu beobachten, aber auch Natriumaddukte (C'). Ausgehend davon, dass die verschiedenen Produkte eine ähnliche Ionisierbarkeit und Beschleunigung aufweisen, kann aus der Anzahl der detektierten Fragmente die Produktverteilung direkt abgelesen werden. Aus der Produktverteilung wiederum ergibt sich dann im Mittel der erzielte Modifizierungsgrad (Tabelle 2). Demzufolge ist der Modifizierungsgrad in diesem Zusammenhang die Modifizierung, die ein Squalenmolekül im Mittel aufweist. Ebenso wichtig zu erwähnen ist auch, dass der angegebene Modifizierungsgrad sich auf die Anzahl an Doppelbindungen in einem Squalenmolekül bezieht. So sind in SQ-9 beispielsweise 1.8 der Doppelbindungen mit Carboxylgruppen modifiziert. Des Weiteren ist in Abbildung 19 die Abhängigkeit des Modifizierungsgrades von den eingesetzten Anteilen an Thiol dargestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Funktionalisierung von Squalen mit 3-Mercaptopropionsäure einem annähernd linearen Zusammenhang zu folgen scheint. Jedoch ist auch unbedingt zu erwähnen, dass die angegebenen Fehlerbalken recht groß

sind. Fast alle Reaktionen wurden als Doppel- oder sogar Dreifachbestimmung durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu evaluieren. Dennoch ist die Abweichung recht groß. Betrachtet man die eingesetzten Verhältnisse genauer, so wird klar, dass immer mit einem Überschuss an Thiol gearbeitet wird. Dementsprechend kann auch bei einem vergleichsweise geringen Überschuss (SQ-5, 5:1) ein identisches Modifizierungsergebnis erzielt werden wie mit einem höheren Überschuss (SQ-12.5, 12.5:1). Beide Reaktionen weisen schließlich einen mittleren Modifizierungsgrad von etwa 1.7 auf. Es ist schwer tatsächliche Kontrolle auf den Modifizierungsgrad auszuüben. Auch konnte in keiner der dargestellten Reaktionen trotz der großen Thiolüberschüsse kompletter Umsatz erzielt werden. Was jedoch auch klar zu erkennen ist, ist die Tatsache, dass es gelungen ist, multifunktionelle Squalenlinker *via* Thiol-En-Click-Chemie zu synthetisieren. Zudem sind die in den vorangegangenen Abschnitten definierten Anforderungen erzielt worden, denn der Squalenlinker weist nach der Modifizierung sowohl mehrere Ankergruppen in Form von Carbonsäuregruppen auf und hat gleichzeitig noch mehrere, verbleibende ungesättigte Bindungsstellen, welche zur anschließenden Vernetzung genutzt werden können.

Einen weiteren, wichtigen Einfluss stellt das verwendete Lösungsmittel dar. Die Reaktion wurde in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel durchgeführt. Das Lösungsmittel wurde jedoch nicht weiter aufgereinigt, sondern in hohem Reinheitsgrad vom Hersteller bezogen. Trotz des hohen Reinheitsgrades enthält gerade Tetrahydrofuran vergleichsweise hohe Mengen an Hydroperoxiden als Kontaminanten. Insbesondere dann, wenn die verwendete Lösungsmittelflasche bereits einige Wochen geöffnet ist, ist die Konzentration an Peroxiden so hoch, dass sich sogar RAFT-Polymerisationen damit kontrolliert durchführen lassen<sup>134</sup>. Wird nun die eigentlich erwünschte Radikalbildung durch den Zerfall von AIBN gestartet, können die im Lösungsmittel enthaltenen Radikale mit den neu gebildeten Radikalen rekombinieren. Das setzt die Bildungsrate an für die gewünschte Reaktion wirksamen Radikalen demzufolge deutlich herab. Eine weitere Rekombinationsmöglichkeit besteht darin, dass zwei Thiolradikale miteinander rekombinieren. Dies erklärt auch die hohen Überschüsse an Thiol, die nötig sind, sowie die hohen Initiator Mengen.

So kann abschließend festgehalten werden, dass die Synthese des Linkers erfolgreich durchgeführt worden ist, die Einstellbarkeit des Modifizierungsgrades jedoch nur teilweise gewährleistet ist. Die Reaktion kann für zukünftige Fragestellungen sicherlich weitergehend optimiert werden, indem das Lösungsmittel zusätzlich aufgereinigt wird oder beispielsweise 1,4-Dioxan verwendet wird, was deutlich weniger Peroxide enthält. Ist es von Interesse keine Produktgemische zu erhalten, so ist diese Reaktion ungeeignet. So ist je nach Anwendung klar abzuwägen, welche Anforderungen an das Produkt gestellt werden. Vorteilhaft an der vorgestellten Reaktion ist die einfache Durchführbarkeit, die

Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Aufreinigung, die ohne chromatographische Prozeduren mit einer einfachen Extraktion durchführbar ist. Da die Zielstrukturen auf diesem Wege relativ schnell und einfach erhalten werden konnten, wurde auf eine tiefgehende und zeitaufwändige Optimierung der Reaktionsbedingungen verzichtet.

Die erfolgreich synthetisierten multifunktionellen Linker wurden dann verwendet, um sie in der ersten Hierarchieebene mit den Nanopartikeln zusammenzuführen. Im folgenden Abschnitt wird dann auf die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Materialien eingegangen.

### 5.3.2 Mechanische Eigenschaften von dünnen Titandioxidnanopartikelfilmen verlinkt über modifiziertes Squalen

Über die beschriebene Prozedur konnten erfolgreich freistehende Titandioxidnanopartikelfilme verlinkt über modifiziertes Squalen hergestellt werden. Dabei wurden zwei verschiedene Partikelgrößen stäbchenförmiger Partikel verwendet, um zusätzlich zu sehen, ob bzw. inwiefern die Partikelgröße einen Einfluss auf den resultierenden Film hat. In Abbildung 20 sind die TEM- Aufnahmen der Partikel sowie jeweils eine Lichtmikroskop-Aufnahme der freistehenden Filme gezeigt. Es wurden

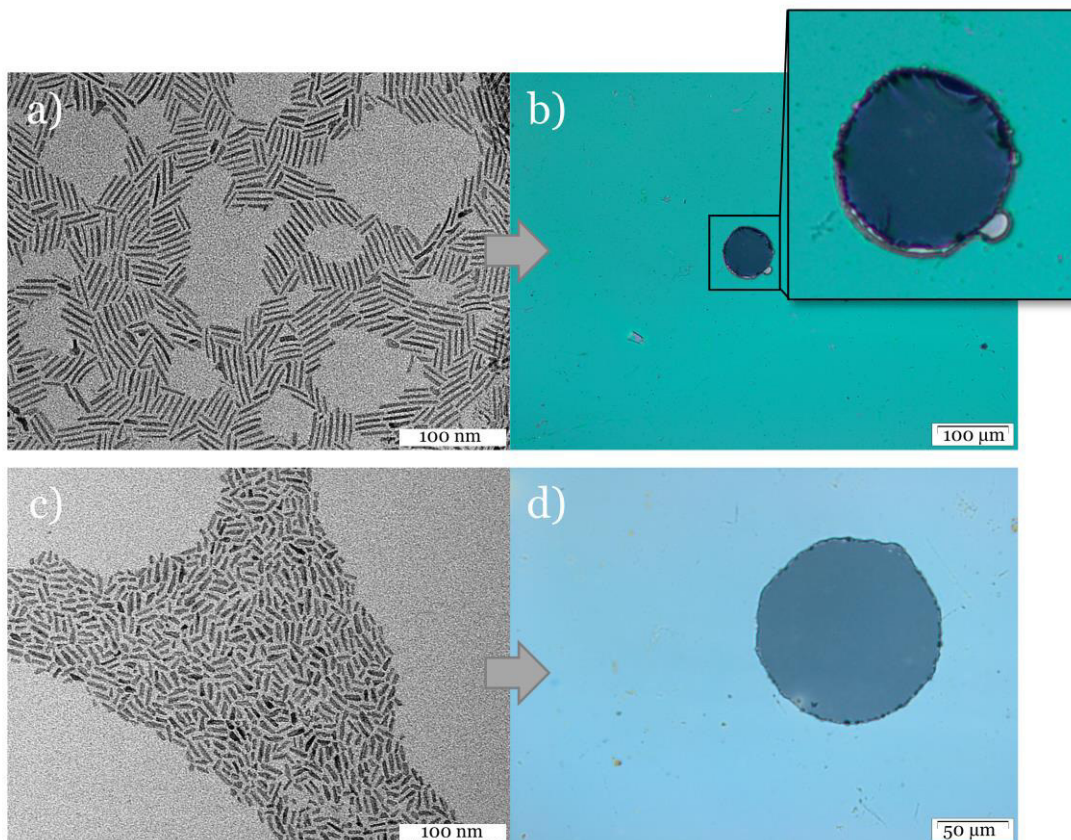


Abbildung 20: TEM-Aufnahmen der Titandioxidnanopartikel (a und c), die zur Herstellung freistehender Filme (TiS-1, b und TiS-2, d) verwendet wurden. Die freistehenden Filme wurden mit modifiziertem Squalen (SQ-5) vernetzt.



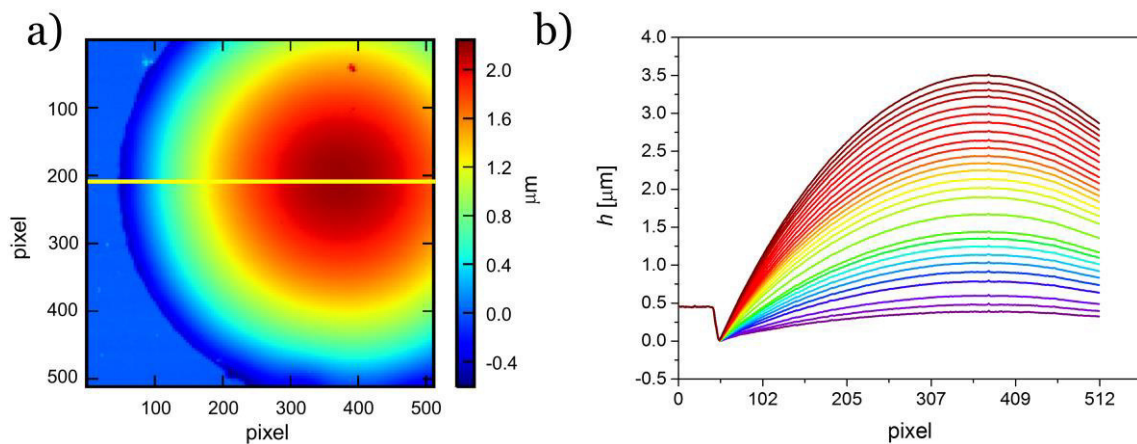


Abbildung 21: a) Vollbild des gewölbten Titandioxidnanopartikelfilms vernetzt mit modifiziertem Squalen (TiS-1) als Höhenprofilbild. In der Draufsicht ist das Aufwölben des Films nach oben deutlich durch den Farbunterschied (gelb und rot) deutlich zu erkennen. In blau zu sehen ist die Höhe des Substrates, auf das nivelliert wurde. Auf der y-Achse ist bei etwa 196 Pixeln der Bereich markiert, der das Maximum der Auslenkung kennzeichnet. Entlang dieses Maximums wurden die Höhenprofile aufgenommen, welche in (b) dargestellt sind. Das Aufwölben des Films ist mit zunehmendem Druck (lila nach rot) deutlich im Profil zu erkennen.

einerseits Partikel mit einer Länge von  $26.6 \pm 4.9$  nm und im Vergleich Partikel mit einer Länge von  $13.5 \pm 3.2$  nm verwendet. In beiden Fällen wurden freistehende Filme erhalten, wie in b und d zu erkennen ist. Die Lichtmikroskop-Aufnahmen zeigen Filme, die auf dem Lochsubstrat gespannt liegen (gezeigt ist eine Draufsicht der Filme kurz vor den Bulge-Experimenten).

Für die Bulge-Experimente wurde anschließend der freistehende Film auf dem Lochsubstrat auf den Probenhalter im AFM transferiert. Unterhalb des freistehenden Films befindet sich eine kleine Düse mit Hilfe derer ein genau einstellbarer Gasstrom auf den Film gegeben werden kann. Der Druckunterschied führt dazu, dass sich der Film aufwölbt. Zu Beginn eines jeden Experiments wurde zunächst ein Vollbild ( $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ ) des Films im gewölbten, angeströmten Zustand bei mittlerem Druck (etwa  $p = 1200$  Pa) aufgenommen. Mit Hilfe dieses Bildes konnte dann ein Höhenprofil erstellt werden, wobei auf das Substrat nivelliert wurde. Dadurch ist die Höhe der Auslenkung zugänglich. Da die Aufnahme eines Vollbildes jedoch etwa 50 Minuten in Anspruch nimmt, ist es zeitlich nicht sinnvoll für jeden angelegten Druck ein Vollbild aufzunehmen. Daher wurde das Höhenbild genutzt, um den höchsten Auslenkungspunkt festzustellen. Durch die Messung eines verkleinerten Bildausschnittes über den Punkt maximaler Auslenkung hinweg, wird die Zeitdauer einer Messung deutlich verkürzt. Über diese Messungen können direkt die Höhenprofile erstellt werden. In Abbildung 21 ist exemplarisch das Vollbild als Höhenbild sowie die daraus resultierenden Höhenprofile dargestellt. Zusätzlich dargestellt ist der Bereich der maximalen Auslenkung (Abbildung 21a bei 196 Pixeln) entlang dessen die Höhenprofile aufgenommen worden sind.

Wie bereits in der Einführung erwähnt, können solche Messungen gut mit dem Modell des sphärischen Druckbehälters beschrieben werden. Gleichung 1 beschreibt hierfür die Abhängigkeit der Spannung  $\sigma$  von dem angelegten Druck  $p$ , dem Radius  $R$  (Abbildung 14) sowie der Dicke des Films  $d$ <sup>132, 135</sup>.

$$\sigma = \frac{p R}{2 d} \quad 1$$

Der Radius  $R$  kann mittels zweier verschiedener Methoden bestimmt werden: einerseits durch Kalkulation basierend auf der Höhenmessung und andererseits durch das Fitten eines Kreises in das gemessene Höhenprofil. Kalkuliert man den Radius  $R$  aus den Höhenprofilen, so ergibt sich Gleichung 2<sup>132</sup> zu:

$$\sigma = \frac{p (a^2 + h^2)}{4 d h}. \quad 2$$

Dies stellt die erste Möglichkeit zur Ermittlung von  $R$  dar. Zweitens kann  $R$  auch durch einen kreisförmigen Fit bestimmt werden, der in die zuvor dargestellten Höhenprofile angepasst wird. Beide Methoden werden hier im Vergleich verwendet, um die Spannung zu bestimmen. Für beide Bestimmungsmethoden für  $R$  gilt, dass die Dehnung  $\varepsilon$  mittels Gleichung 3 bestimmt werden kann<sup>132</sup>:

$$\varepsilon = \frac{s}{s_0} - 1. \quad 3$$

Zur Bestimmung von der Ausgangsbogenlänge  $s_0$  kann vereinfacht  $s_0 = 2a$  angenommen werden, da der Film flach auf dem Substrat aufliegt. Die Berechnung der Bogenlänge  $s$  erfolgt für die Methode der Kalkulation basierend auf der Höhenmessung ( $s_B$ ) durch Gleichung 4 und für die Kreisfit-Methode ( $s_K$ ) mit Gleichung 5<sup>132</sup>.

$$s_B = 2R \arcsin\left(\frac{a}{R}\right) \quad 4$$

$$s_K = \arctan\left(\frac{h}{a}\right) \frac{2 (a^2 + h^2)}{h} \quad 5$$

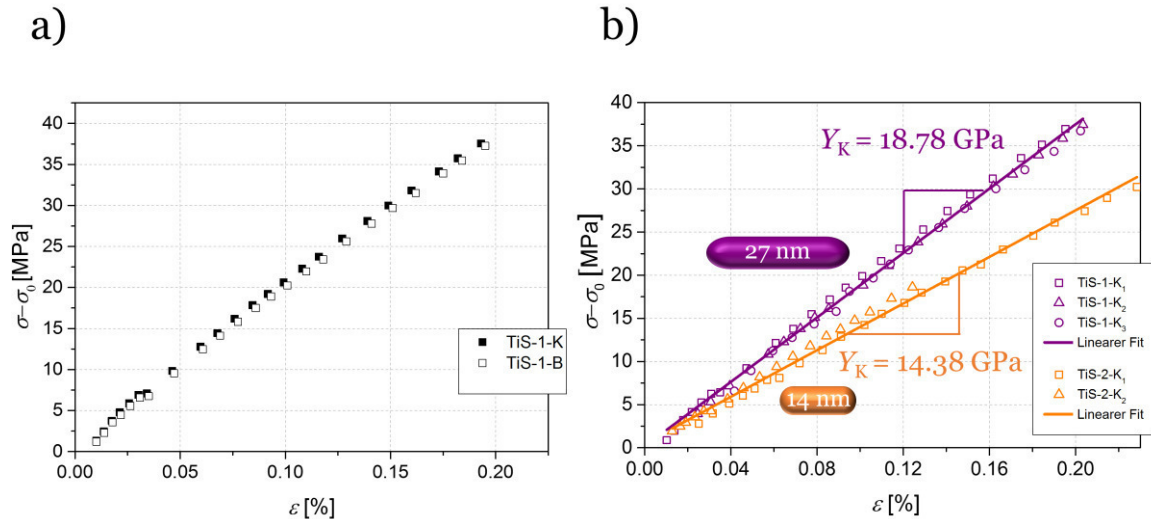


Abbildung 22: a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm von TiS-1 erhalten mittels Kalkulationsmethode (hohe Symbole, TiS-1-B) und Kreisfitmethode (gefüllte Symbole, TiS-1-K) im direkten Vergleich. b) Spannungs-Dehnungs-Diagramm von TiS-1 (lila, 27 nm Partikelgröße, Linker: SQ-5, 3 Messungen) und TiS-2 (orange, 14 nm Partikelgröße, Linker: SQ-5, 2 Messungen) erhalten mittels Kreisfitmethode. Aus der Steigung des linearen Fits kann der Biaxialmodul  $Y_K$  erhalten werden.

Schließlich kann durch die Auftragung der Spannungs-Dehnungskurven der Biaxialmodul  $Y$  aus der Steigung des erhaltenen linearen Verlaufs gemäß Gleichung 6 bestimmt werden.

$$\sigma = \varepsilon \cdot Y \quad 6$$

In Abbildung 22a ist der direkte Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramm beider Auswertemethoden dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Auswertemethoden annähernd identische Ergebnisse liefern. Da die Ergebnisse auch für alle weiteren Messungen quasi identisch waren, wurden in Abbildung 22b nur die durch die Kreisfitmethode erhaltenen Messergebnisse zur besseren Übersicht dargestellt und gefittet. Es wurden jeweils drei (TiS-1) bzw. zwei (TiS-2) identische Filme hergestellt und am AFM mittels Bulge-Experiment charakterisiert, um zusätzlich die Reproduzierbarkeit zu untersuchen. Alle Messwerte der verschiedenen Filme sind absolut vergleichbar, was die Anwendbarkeit der Methode unterstützt. Zusätzlich fällt auf, dass es einen Einfluss der Partikelgröße auf die mechanische Stabilität des Films gibt. Der Film TiS-1 (27 nm Partikelgröße) weist einen um etwa 23% höheren Wert für den Biaxialmodul auf als die vergleichbare Probe TiS-2. Beide Filme unterscheiden sich nur in der Partikelgröße. Alle anderen Parameter sind identisch. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Parameter zur Charakterisierung der erhaltenen Filme dargestellt.

Die erhaltenen Werte für den Biaxialmodul sind um etwa das Drei- bis Vierfache höher als Literaturwerte<sup>132</sup> vergleichbarer Goldnanopartikelfilme, die mit Dithiolen

Tabelle 3: Übersicht über die Charakteristika der hergestellten Titandioxidnanopartikelfilme vernetzt mit Squalen. Gegeben sind die Partikelgröße der verwendeten Titandioxidnanopartikel, der verwendete Linker, die Dicke des Films  $d$  (gemessen über AFM), der Aperturradius  $a$ , die Bogenlänge  $s_0$  ohne angelegten Druck für beide Auswertemethoden sowie die daraus berechneten Biaxialmodule  $Y$  für beide Auswertemethoden.

| Film  | Partikel       |        | $d$<br>[nm] | $a$<br>[μm] | $s_{0K}$<br>[μm] | $s_{0B}$<br>[μm] | $Y_K$<br>[GPa] | $Y_B$<br>[GPa] |
|-------|----------------|--------|-------------|-------------|------------------|------------------|----------------|----------------|
|       | -größe<br>[nm] | Linker |             |             |                  |                  |                |                |
| TiS-1 | 26.6±4.9       | SQ-5   | 26.1        | 62.9        | 125.8            | 125.8            | 18.78±0.43     | 19.20±0.83     |
| TiS-2 | 13.5±3.2       | SQ-5   | 30.9        | 54.8        | 109.6            | 109.6            | 14.38±0.75     | 14.41±0.48     |

vernetzt wurden. Auch im direkten Vergleich mit Titandioxidnanopartikelfilmen, die über verschiedene homologe Dicarbonsäuren wie 1,6-Hexandisäure bis hin zu 1,12-Dodecandicarbonsäure vernetzt wurden, weisen die hier vorgestellten Filme verbesserte mechanische Eigenschaften auf (Andreas Hensel, unveröffentlichte Ergebnisse).

Der Biaxialmodul ist eine eher wenig gebräuchliche Größe, kann jedoch über Gleichung 7 in den eher üblichen E-Modul (Elastizitätsmodul) umgerechnet werden, wobei  $\nu$  das Poissonverhältnis darstellt, die mit einem Wert von 0.33<sup>132, 136</sup> angenommen werden kann.

$$Y = \frac{E}{(1-\nu)} \quad 7$$

So ergeben sich für den E-Modul von TiS-1 Werte von  $E = 12.58 \pm 0.29$  GPa und für TiS-2  $E = 9.63 \pm 0.50$  GPa. Vergleichbare Werte haben He *et al.*<sup>136</sup> für freistehende Goldnanopartikelfilme, Eisenoxidnanopartikelfilme und Cobaltoxidnanopartikelfilme gefunden, welche ebenfalls mit Dithiolen bzw. Oleylamin verlinkt waren. Sie führten Indentationsversuche an freistehenden Filmen durch, um die mechanischen Eigenschaften zu bestimmen.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die hier vorgestellten Titandioxidnanopartikelfilme, welche durch einen maßgeschneiderten multifunktionalen Linker vernetzt worden sind, verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen im Vergleich zu Materialsystemen, die ebenfalls auf Titandioxidnanopartikeln basieren. Im Vergleich mit anderen Partikelsystemen weisen die hier vorgestellten Filme vergleichbare mechanische Eigenschaften auf.

#### 5.4 Schlussfolgerung

Es ist gelungen die benötigten maßgeschneiderten multifunktionalen Linker auf Squalen-Basis zu synthetisieren. Neben den Carbonsäuregruppen, die erfolgreich mittels Thiol-En-

Click-Chemie in das Squalenmolekül eingebaut werden konnten, sind gleichzeitig noch mehrere ungesättigte Bindungsstellen vorhanden, die zum anschließenden Vernetzen des Materials genutzt werden können. Die Kontrolle der Thiol-En-Click-Chemie stellt sich als herausfordernd dar, da immer mit einem Überschuss an Thiol-Komponente gearbeitet werden muss, über die der Modifizierungsgrad gesteuert wird. Hier könnte zukünftig eine weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen hilfreich sein, sollten die funktionellen Linker sich weiterhin als vielversprechend erweisen. In mechanischen Messungen konnten bereits deutliche Hinweise auf verbesserte mechanische Eigenschaften im Vergleich zu identischen Materialsystemen, aber ohne multifunktionalen Linker gewonnen werden. Es konnten Werte für den E-Modul von  $E = 12.58 \pm 0.29$  GPa (TiS-1) und  $E = 9.63 \pm 0.50$  GPa (TiS-2) ermittelt werden. Basierend auf diesen Ergebnissen könnte sowohl der Einsatz Nanopartikel anderer Zusammensetzung, Nanopartikel verschiedener Formen sowie verschiedene Modifizierungsgrade des Linkers zukünftig untersucht werden und von Interesse sein.

Um die zusätzlichen ungesättigten Bindungsstellen zu nutzen, könnte ebenfalls ein radikalischer Vernetzer während der Filmpräparation eingesetzt werden. Auf diese Weise könnten die weiteren Doppelbindungen zusätzlich vernetzt werden und der Effekt dann direkt mit den nicht zusätzlich radikalisch vernetzten Proben verglichen werden. Auch hierbei ist ein weiterer positiver Effekt auf die mechanischen Eigenschaften zu erwarten. Ebenfalls die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften im *bulk*-Material ist von großem Interesse. Der vorgestellte Linker soll schließlich als erste Hierarchieebene der hierarchischen Materialsysteme fungieren und muss dafür auch im größeren Maßstab gute mechanische Eigenschaften aufweisen.



## 6. Entwicklung neuer Modifizierungsstrategien von Styrol-Butadien-Copolymeren

Für den Aufbau der zweiten Hierarchieebene soll eine Polymermatrix bereitgestellt werden, die einfach mit Wasserstoffbrückenbindungsmotiven modifiziert werden kann sowie gute mechanische Eigenschaften aufweist. Die Wasserstoffbrückenbindungen sollen genutzt werden, um sowohl eine Interaktion der Polymermatrix mit den Nanopartikeln der ersten Hierarchieebene als auch mit sich selbst zu gewährleisten. Insbesondere die Verarbeitbarkeit thermoplastischer Elastomere ist interessant für deren Anwendung als Polymermatrix, weshalb sich das folgende Kapitel mit der Modifizierung von kommerziellen Styrol-Butadien Copolymeren beschäftigt. Einige Ergebnisse dieses Kapitels konnten bereits veröffentlicht werden<sup>70, 137</sup>.

### 6.1 Einführung

Wie in Kapitel 3.2.3 bereits angedeutet, gibt es verschiedene Möglichkeiten Styrol-Butadien-Copolymere zu modifizieren. Da das modifizierte Polymer als Matrixpolymer eingesetzt werden soll, das durch die eingeführten Wasserstoffbrückenbindungen sowohl attraktiv mit der ersten Hierarchieebene wechselwirken soll als auch mit sich selbst, sollte die Modifizierung des Polymers entlang der Hauptkette stattfinden. Dadurch können ausreichend Wasserstoffbrückenbindungsstellen bereitgestellt werden. Zudem kann möglicherweise die Stärke der Anbindung über den Modifizierungsgrad reguliert werden. Die Wechselwirkung zwischen den Polymerketten führt zu einer höheren Vernetzungsdichte, was eine höhere Steifigkeit des Materials zur Folge hat.

Um Styrol-Butadien-Copolymere chemisch zu modifizieren, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Prinzipiell ist es zwar möglich Polystyrol chemisch zu modifizieren<sup>138</sup>, aber die Doppelbindungen des Polybutadiens sind in ihrer Reaktivität deutlich erhöht gegenüber Polystyrol und daher synthetisch zugänglicher<sup>139</sup>. Die bereits in Kapitel 5.1.1 vorgestellte Thiol-En-Click-Chemie bietet den ersten (naheliegenden) Ansatz.

Polydiene (zu denen Polybutadien zählt) können zudem recht einfach mittels einer elektrophilen Addition oder En-Reaktion chemisch adressiert werden. Bereits in den 1980er Jahren entwickelte die Gruppe um R. Stadler<sup>65, 84-89, 92, 140-150</sup> die Triazolindion-Chemie, mit denen Diene instantan reagieren. Dabei handelt es sich um heterozyklische Verbindungen mit Stickstoffatomen in der 1,2- und 4-Position eines Triazolinrings. An den Positionen 3 und 5 im Heterozyklus sind zwei Carbonyl-Funktionalitäten vorhanden. Diese elektronenziehenden Gruppen sorgen für eine hohe elektrophile Reaktivität der Triazolindione. Die Triazolindione können am Stickstoffatom (in Position 4) weitere funktionelle Gruppen aufweisen, da dies aus dem korrespondierenden Isocyanat

hervorgeht. Dementsprechend lassen sich über die Triazolindionchemie verschiedene funktionelle Gruppen in Polybutadien einbringen. Nachteilig an der Verwendung von Triazolindionen ist, dass giftige Gase wie Phosgen oder Stickstoffdioxid eingesetzt werden müssen, um diese herzustellen. Alternativ kann ebenfalls giftiges Triphosgen für die Synthese eingesetzt werden. Erst kürzlich konnte die Gruppe um du Prez<sup>91</sup> die Herstellung von Triazolindionen deutlich vereinfachen, was eine sicherere Herstellung von Triazolindionen gewährleistet.

Neben der Triazolindionchemie, ist die elektrophile Addition an Alkene bzw. Diene eine vielversprechende Möglichkeit zur Modifizierung. In einer elektrophilen Addition tritt die elektronenreiche  $\pi$ -Bindung des Alkens in Wechselwirkung mit einem Elektrophil. Je nach Elektrophil können verschiedene Produkte wie beispielsweise Epoxide, Alkane, Alkohole oder Halogenalkane erhalten werden<sup>151, 152</sup>. Wird eine elektrophile Addition an Polybutadien durchgeführt, hat dies zur Konsequenz, dass die Modifikation entlang der Polymerkette statistisch stattfindet, da die Reaktivitäten der einzelnen Butadien-Einheiten identischer Mikrostruktur nahezu identisch sind. Peng *et al.*<sup>153</sup> haben eine einfache Möglichkeit vorgestellt, Polybutadien mittels einer elektrophilen Addition zu modifizieren. In einem ersten Schritt wird hierbei Polybutadien mit *m*-CPBA (*meta*-Chlorperbenzoesäure) in ein Epoxid überführt, welches anschließend mittels Salzsäure geöffnet wird. Der erhaltene Alkohol wurde dann mit Sulfonylisocyanaten versetzt, um Protonendonoren und -akzeptorgruppen in das Polymer einzubringen. Auf diese Weise konnte ein thermoreversibles, supramolekulares Netzwerk auf Grundlage von Wasserstoffbrückenbindungen erhalten werden. Diese Strategie bietet einen weiteren vielversprechenden Ansatz und wurde als Ausgangspunkt für die Entwicklung neuer Modifizierungsstrategien gewählt.

## 6.2 Experimenteller Teil

### 6.2.1 Material und Methoden

#### *Material*

Es wurden drei verschiedene, kommerzielle Polymere für die Modifizierungsreaktionen verwendet. In Tabelle 4 ist eine Übersicht dargestellt und im Appendix (Kapitel 11.1) sind die zugehörigen GPC-Kurven und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gezeigt.

Zunächst wurde ein Styrol-Butadien Dreiblockcopolymer von Sigma Aldrich verwendet, welches zwei Styrolendblöcke und einen Butadienmittelblock (SBS) aufweist. Die zahlenmittlere Molmasse wurde mittels GPC zu  $M_n = 120\ 000$  g/mol mit einer Dispersität von  $D = 1.3$  bestimmt. Die Kalibration erfolgte zuvor mit Polystyrolstandards



Tabelle 4: Übersicht über die verwendeten, kommerziellen Polymere. Neben der Abkürzung und dem Handelsnamen sind auch die zahlenmittlere Molmasse, die Dispersität sowie der Polybutadienanteil (in mol%) gegeben.

| Polymer | Handelsname     | $M_n^a$<br>[kg/mol] | $\mathcal{D}^a$ | mol% PB <sup>b</sup> |
|---------|-----------------|---------------------|-----------------|----------------------|
| SBS     | -               | 120                 | 1.3             | 80.5                 |
| S-S/B-S | Styroflex® 2G66 | 134                 | 1.2             | 53                   |
| S/B     | Buna® SBR 2300  | 180                 | 2.2             | 82                   |

<sup>a</sup> via GPC ermittelt, <sup>b</sup> via <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelt.

und mit THF als Laufmittel. Der Polybutadienanteil beträgt 80.5 mol% und wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmt.

Das zweite verwendete Styrol-Butadien-Copolymer ist ebenfalls ein Dreiblockcopolymer, jedoch im Unterschied zu SBS besteht der Mittelblock aus einem statistischen Styrol-Butadien Block (als Kurzbezeichnung wird daher S-S/B-S gewählt). Der Handelsname lautet Styroflex® 2G66 und es wurde uns dankenswerterweise von BASF (Deutschland) zu Forschungszwecken überlassen. Die zahlenmittlere Molmasse wurde mittels GPC zu  $M_n = 134\ 000$  g/mol mit einer Dispersität von  $\mathcal{D} = 1.2$  bestimmt. Die Kalibration erfolgte zuvor mit Polystyrolstandards und THF als Laufmittel. Der Polybutadienanteil beträgt 53 mol% und wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmt.

Bei dem dritten verwendeten Styrol-Butadien-Copolymer handelt es sich um ein lineares statistisches Styrol-Butadien-Copolymer (Buna® SBR 2300, S/B), welches uns dankenswerterweise von Arlanxeo (Deutschland) zu Forschungszwecken überlassen wurde. Die zahlenmittlere Molmasse wurde mittels GPC zu  $M_n = 180\ 000$  g/mol mit einer Dispersität von  $\mathcal{D} = 2.2$  bestimmt. Die Kalibration erfolgte zuvor mit Polystyrolstandards und THF als Laufmittel. Der Polybutadienanteil beträgt 82 mol% und wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmt.

Von Sigma Aldrich (Deutschland) wurden folgende Chemikalien bezogen: 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN, 98%), Boc- $\beta$ -Alanin (99%), 4-(Bromomethyl)-benzotrile (99%), 3-Brom-1-propanol (97%), *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA, 77%), 4,6-Diamino-2-thiopyrimidin (98%), Dicyclohexylcarbodiimid (DCC, 99%), 4-Dimethylaminopyridin (DMAP, 99%), Kupfer(I)-bromid (99.9%), 3-Mercaptopropionsäure, 2-Thiopyrimidin (98%) und Thiosalicylsäure (97%). Von Merck (Deutschland) wurden folgende Chemikalien bezogen: Benzylbromid (98%), Bromessigsäureethylester (98%), Dimethylsulfoxid (DMSO, 99.5%), Ethylbromoacetat (98%), Natriumazid (99%) und Salzsäure (HCl, 37%). Von VWR (Deutschland) wurden folgende Chemikalien bezogen: Aceton (98%), Amberlite MB-6113, Chloroform (99%), *n*-

Hexan (99%), Methanol (99.8%) und Tetrahydrofuran (THF, 99.5%). Von Acros Organics (Deutschland) wurden folgende Chemikalien bezogen: Aluminiumoxid (neutral, 50-200  $\mu\text{m}$ ), Dichlormethan (DCM, 99.9%) und 4-Pentinsäure (95%). Von TCI (Belgium) wurden folgende Chemikalien bezogen: 4-Azidobenzoesäure (97%), 3-Mercapto-1-propanol (97%) und N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA, 98%). Von Grüssing (Deutschland) wurden folgende Chemikalien bezogen: N, N-Dimethylformamid (DMF, 99.5%), 1,4-Dioxan (99%) und Natriumsulfat (99%).

### Methoden

#### $^1\text{H}$ -und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 400 MHz bzw. 500 MHz Spektrometer aufgenommen. Die Spektren der Polymerproben wurden mit einer Relaxationszeit von 3 s gemessen. Als Lösungsmittel wurde entweder  $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{THF-}d_8$  in einer Konzentration von etwa  $c = 15 \text{ g/L}$  verwendet. Die Verschiebung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ist in ppm angegeben und das jeweilige Lösungsmittel wurde als interner Standard für die Verschiebung verwendet ( $\text{CDCl}_3$ :  $\delta = 7.26 \text{ ppm}$ ,  $\text{THF-}d_8$ :  $\delta = 3.85 \text{ ppm}$  und  $\delta = 1.73 \text{ ppm}$ ). Alle Polymerproben sind auf das Polystyrolsignal im Bereich von 6.3 ppm–7.3 ppm normiert, um eine Vergleichbarkeit zu schaffen. Die Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind ebenfalls in ppm angegeben und das Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$  wurde auch hier als interner Standard für die Verschiebung verwendet ( $\text{CDCl}_3$ :  $\delta = 77.36 \text{ ppm}$ ).

#### Gelpermeationschromatographie (GPC)

GPC-Messungen wurden an einem PSS Agilent Technologies 1260 Infinity-Gerät durchgeführt, welches mit einer Vorsäule und drei analytischen Säulen (100  $\text{\AA}$ , 1000  $\text{\AA}$ , 10000  $\text{\AA}$ ) sowie einem SECurity Auto Injektor und einer isokratischen Pumpe ausgestattet ist. Vernetztes Divinylbenzol (SDV) bildet die stationäre Phase, während THF mit Toluol als internem Standard die mobile Phase darstellt. Es werden zwei Detektoren zur Analyse eingesetzt: ein Brechungsindexdetektor sowie ein UV-Vis-Detektor (260 nm). Das System wird bei einer Flussrate von 1.0 mL/min bei 30 °C betrieben. Das Injektionsvolumen beträgt 100  $\mu\text{L}$  bei einer Probenkonzentration von  $c = 1 \text{ g/L}$ . Das System wurde mit Polystyrolstandards kalibriert.

### Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR)

FTIR-Spektren wurden an einem Bruker Vertex 70 bei 30 °C mit einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> und 50 Scans pro Spektrum aufgenommen. Die Proben wurden hierfür in THF gelöst (*c* = 5 wt%) und auf eine KBr-Platte aufgebracht. Über Nacht wurde das überschüssige Lösungsmittel im Trockenschrank bei 30 °C entfernt. Eine Hintergrundmessung ohne Probe wurde vor jeder Probenmessung durchgeführt und nach der Messung von der Bruker Software OPUS automatisch subtrahiert.

### Elementaranalyse

Die Elementaranalyse wurde an einem EuroEA Elemental Analyzer ausgestattet mit einem HEKAtech HT Oxygen-Analyzer der Firma EuroVector durchgeführt. Es handelt sich um eine Verbrennungsanalyse bei 1000 °C unter Zugabe von Sauerstoff mit Helium als Trägergas, wobei Wolframtrioxid und Kupfer als Katalysatoren eingesetzt wurden.

### 6.2.2 Durchführung

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente unter Schlenk-Bedingungen durchgeführt.

#### *Thiol-En-Click-Reaktion*

Die Thiol-En-Click-Reaktion erfolgte der Literatur entsprechend<sup>127</sup>. In einem typischen Experiment wurden 0.27 g (4.15 mmol an C=C Bindungen) SBS in 25 mL trockenem THF gelöst. Anschließend wurden 0.21 mL (2.34 mmol, 0.56 eq) 3-Mercaptopropanol und 11 mg (0.067 mmol, 0.016 eq) AIBN hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 4 Stunden bei 70 °C gerührt. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte durch dreimalige Fällung in 250 mL Methanol und erneutes Lösen des Produktes in 25 mL THF. Das gereinigte Polymer wurde über Nacht bei 25 °C im Vakuum getrocknet. Es wurden 0.195 g (41% Ausbeute) eines farblosen Feststoffs (SBS-n) erhalten.

#### *Epoxidierung und Hydrolyse*

Die Epoxidierung und anschließende Ringöffnungsreaktion erfolgte der Literatur entsprechend<sup>153</sup>.

In einem typischen Experiment wurden hierbei 10.0 g (0.10 mol an C=C Bindungen) Styroflex® 2G66 in einen Dreihalskolben gegeben. Durch Zugabe von 200 mL abs. THF

wurde Styroflex® 2G66 bei Raumtemperatur gelöst. Über einen Tropftrichter wurde eine Lösung von 3.00 g (17.4 mmol, 0.18 eq im Verhältnis zu C=C Bindungen) *m*-CPBA in 50 mL abs. THF zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

Das entstandene Epoxid wurde nicht isoliert, sondern direkt einer anschließenden Ringöffnungsreaktion unterzogen. Hierfür wurde eine Lösung von 2.00 g (0.02 mol, 1.2 eq im Verhältnis zum Anteil an *m*-CPBA) HCl in 20 mL THF über den Zeitraum von einer Stunde zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Anschließend wurde das Gemisch für weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, um die Reaktion vollständig ablaufen zu lassen.

Die Aufreinigung des erhaltenen modifizierten Polymers erfolgte durch dreimalige Fällung in 1500 mL Methanol und erneutes Lösen des Produktes in 200 mL THF. Das gereinigte Polymer wurde über Nacht bei 25 °C im Vakuum getrocknet. Es wurden 10.29 g (92% Ausbeute) eines farblosen Feststoffs (S-S/B-S-OH-d) erhalten.

#### *Steglich-Veresterung*

In einem typischen Experiment wurden 5.00 g (7.07 mmol an OH-Gruppen) des S-S/B-S-OH-d, 1.40 g (14.3 mmol, 2 eq) 4-Pentinsäure sowie 9.28 mg (0.76 mmol, 0.1 eq) DMAP in einem Schlenk-Kolben in 70 mL abs. DCM gelöst. Zu diesem Gemisch wurde eine Lösung von 2.95 g (14.3 mmol, 2 eq) DCC in 10 mL abs. DCM hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der unlösliche Dicyclohexylharnstoff (Nebenprodukt) wurde abfiltriert und die Aufreinigung des Produktes erfolgte durch drei Zyklen des Fällens in 800 mL Methanol und erneutem Lösen des gefällten Polymers in 70 mL DCM. Das gereinigte Polymer wurde über Nacht bei 25 °C im Vakuum getrocknet. Es wurden 4.29 g (75% Ausbeute) eines farblosen Feststoffs (S-S/B-S-C≡C-b) erhalten.

#### *Synthese von Aziden*

Funktionale Azide können leicht aus den entsprechenden Brom-Analoga synthetisiert werden<sup>154</sup>. Exemplarisch wird hier die Synthese von Ethylazidoacetat vorgestellt. Die Daten weiterer Azidsynthesen sind im Appendix (Kapitel 11.2) aufgeführt.

1.51 g (9.04 mmol) Bromessigsäureethylester wurden in 10 mL eines Wasser-Aceton Gemisches (2/8, *v/v*) gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0.88 g (13.5 mmol, 1.5 eq) Natriumazid gegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte durch dreimalige Extraktion der wässrigen Phase mit DCM. Die vereinigten organischen Phasen wurden über

Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit erhalten (0.74 g, 5.73 mmol, 64% Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 4.26 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 1H), 3.86 (s, 1H), 1.31 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 168.39, 76.91, 61.99, 50.54, 14.26.

### *Kupfer-katalysierte Azid-Alkin Cycloaddition (CuAAC)*

Die Durchführung der Kupfer-katalysierten Azid-Alkin-Cycloadditionsreaktion (CuAAC) erfolgte der Literatur entsprechend<sup>155</sup>.

In einem typischen Experiment wurden 6.50 g (7.80 mmol an Alkingruppen) S-S/B-S-C $\equiv$ C-a und 0.90 g (5.51 mmol, 1.4 eq) 4-Azidobenzoesäure in 100 mL absolutem THF gelöst. Die Lösung wurde durch dreimaliges Einfrieren und Auftauen entgast. Anschließend wurden 60.0 mg (0.41 mmol, 0.1 eq) Kupfer(I)-bromid und 90  $\mu\text{L}$  (0.43 mmol, 0.1 eq) PMDTA zum Reaktionsgemisch hinzugegeben, welches dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde. Für die Aufreinigung wurden zunächst weitere 40 mL THF zum Reaktionsgemisch hinzugegeben und die Lösung dann über Aluminiumoxid (neutral, Korngröße: 50–200  $\mu\text{m}$ ) filtriert, um verbliebenes Kupfer aus der Lösung zu entfernen. Das Kupfer bleibt dabei als blauer Ring auf der Säule zurück, jedoch ist die Reaktionslösung nach der Filtration noch leicht bläulich. Um auch die verbliebenen Kupferionen zu entfernen, wurden ca. 2 g Amberlite MB-6113 zur Lösung hinzugegeben und erneut über Nacht gerührt. Nachdem sich die Lösung vollständig entfärbt hatte, wurde das Amberlite MB-6113 durch Filtration abgetrennt, die Reaktionslösung im Vakuum eingengt und anschließend dreimal in 1000 mL Methanol gefällt (nach jeweils erneutem Lösen in 80 mL THF). Das gereinigte Polymer wurde über Nacht bei 25 °C im Vakuum getrocknet. Es wurden 5.27 g (87% Ausbeute) eines farblosen Feststoffs (S-S/B-S-4) erhalten.

## 6.3 Ergebnisse und Diskussion

### 6.3.1 Thiol-En-Click-Chemie

Im folgenden Abschnitt werden die erzielten Ergebnisse der unterschiedlichen Modifizierungsstrategien, die angewendet wurden, vorgestellt und diskutiert. Anknüpfend an die Ergebnisse aus Kapitel 5.3.1, wurde die Thiol-En-Click-Chemie auch auf kommerzielle Styrol-Butadien-Copolymere angewendet. In Tabelle 5 sind die durchgeführten Reaktionen aufgeführt. Als Ausgangspunkt für die eingesetzten

Tabelle 5: Übersicht der Thiol-En-Click-Reaktionen an SBS unter Verwendung verschiedenen Thiole zum Einbau unterschiedlicher Funktionalitäten sowie die Anpassung verschiedener Parameter, um die optimalen Reaktionsbedingungen zu finden. Hierfür sind der Probenname, das Lösungsmittel, in dem die Reaktion durchgeführt wurde, das verwendete Thiol, die eingesetzten Verhältnisse sowie Reaktionszeit und -temperatur angegeben. Alle Reaktionen wurden bei einer Temperatur von 70 °C durchgeführt. Das Resultat gibt an, ob die jeweilige Reaktion erfolgreich war (+), Vernetzung stattgefunden hat (-) oder kein Umsatz zu beobachten war (/).

| Probe | Lösungs-<br>mittel | Thiol                       | C=C:SH:AIBN  | Zeit<br>[h] | Resultat <sup>a</sup> |
|-------|--------------------|-----------------------------|--------------|-------------|-----------------------|
| SBS-a | THF                | Thiosalicylsäure            | 8 : 1 : 0.22 | 24          | /                     |
| SBS-b | THF                | 4,6-Diamino-2-thiopyrimidin | 8 : 1 : 0.22 | 24          | /                     |
| SBS-c | THF                | 2-Thiopyrimidin             | 8 : 1 : 0.22 | 24          | /                     |
| SBS-d | THF                | 3-Mercaptopropionsäure      | 8 : 1 : 0.22 | 24          | -                     |
| SBS-e | DMSO               | 2-Thiopyrimidin             | 8 : 1 : 0.22 | 24          | /                     |
| SBS-f | THF/DMF            | 2-Thiopyrimidin             | 8 : 1 : 0.22 | 24          | +                     |
| SBS-g | CHCl <sub>3</sub>  | 3-Mercaptopropionsäure      | 2 : 1 : 0.33 | 24          | -                     |
| SBS-h | THF                | 3-Mercaptopropionsäure      | 2 : 1 : 0.33 | 24          | -                     |
| SBS-i | Dioxan             | 3-Mercaptopropionsäure      | 2 : 1 : 0.03 | 24          | -                     |
| SBS-j | THF                | 3-Mercaptopropionsäure      | 2 : 1 : 0.05 | 4           | -                     |
| SBS-k | THF                | 3-Mercaptopropionsäure      | 2 : 1 : 0.03 | 5           | -                     |
| SBS-l | THF                | 3-Mercaptopropionsäure      | 2 : 1 : 0.01 | 5           | +                     |
| SBS-n | THF                | 3-Mercaptopropanol          | 2 : 1 : 0.03 | 5           | +                     |
| SBS-o | THF                | 3-Mercaptopropanol          | 2 : 1 : 0.01 | 4           | -                     |

<sup>a</sup> Resultate: kein Umsatz (/), Vernetzung (-), erfolgreich (+)

Verhältnisse, Reaktionszeiten und -temperaturen wurde sich an Veröffentlichungen anderer Gruppen orientiert, die bereits erfolgreich Thiole in Polybutadien einbauen konnten<sup>123, 127, 156</sup>. Innerhalb der Tabelle gibt es drei verschiedene Abschnitte. In jedem Abschnitt wurde hauptsächlich ein Parameter verändert, um die optimalen Reaktionsbedingungen zu ermitteln.

Der erste Abschnitt (Proben SBS-a bis SBS-d) beschäftigt sich mit der Verwendung verschiedener Thiole. Die verwendeten Thiole weisen alle Protonendonor und -akzeptorgruppen auf, welche in der Lage sind Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden. Gelänge es diese in nur einem Schritt in Polybutadien einzubauen, wäre dies eine besonders einfache Variante. Als problematisch hat sich bei den Proben SBS-a bis SBS-d die Wahl des Lösungsmittels dargestellt. Sowohl 4,6-Diamino-2-thiopyrimidin als auch 2-Thiopyrimidin haben sich als unlöslich in THF herausgestellt, sodass kein Umsatz in den Reaktionen zu beobachten war, was durch die Aufnahme von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gezeigt werden konnte. Obwohl Thiosalicylsäure in THF löslich ist, konnte auch bei dieser Probe (SBS-a) kein Umsatz festgestellt werden. Einzig die Probe SBS-d zeigte eine Veränderung in der Probenstruktur, wenn auch keine erwünschte, da die Probe unter den gegebenen Reaktionsbedingungen so stark vernetzte, dass eine weitere Charakterisierung ausgeschlossen war.

Im zweiten Schritt (mittlerer Abschnitt von Tabelle 5) wurden dann für zwei verschiedene Thiole verschiedene Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische untersucht, um deren Einfluss auf die Reaktion genauer zu verstehen. Insbesondere ist es von großer Wichtigkeit ein Lösungsmittel zu finden, in dem die Thiol-En-Click-Reaktion an Polybutadien gut abläuft, das gleichzeitig aber auch in der Lage ist, die meist sehr polaren Wasserstoffbrückenbindungsmotive zu lösen. Hierfür wurden DMSO und eine Mischung von THF und DMF für 2-Thiopyrimidin und Chloroform sowie 1,4-Dioxan und THF für 3-Mercaptopropionsäure verwendet. Die Reaktion in DMSO (SBS-e) brachte abermals kein Ergebnis, da das eingesetzte SBS nicht löslich ist in DMSO und somit die Reaktion nicht ablaufen konnte. In einer Mischung von THF und DMF (1/1, v/v) konnte erstmals die erfolgreiche Addition des Thiols an Polybutadien beobachtet werden (SBS-f). In Abbildung 23 ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, dass die Integrale des Polybutadiensignals abgenommen haben im Vergleich zum unfunctionalisierten SBS und bei  $\delta = 8.5$  ppm die Signale der 4,6-Pyrimidinprotonen hinzukommen. Das 5-ständige Proton des Pyrimidinrings wird von den Styrolprotonen überlagert und kann daher nicht separat beobachtet werden. Aus dem Verhältnis der Polybutadiensignale in SBS und SBS-f ergibt sich direkt der Umsatz von nur 2% (Gleichung 8).

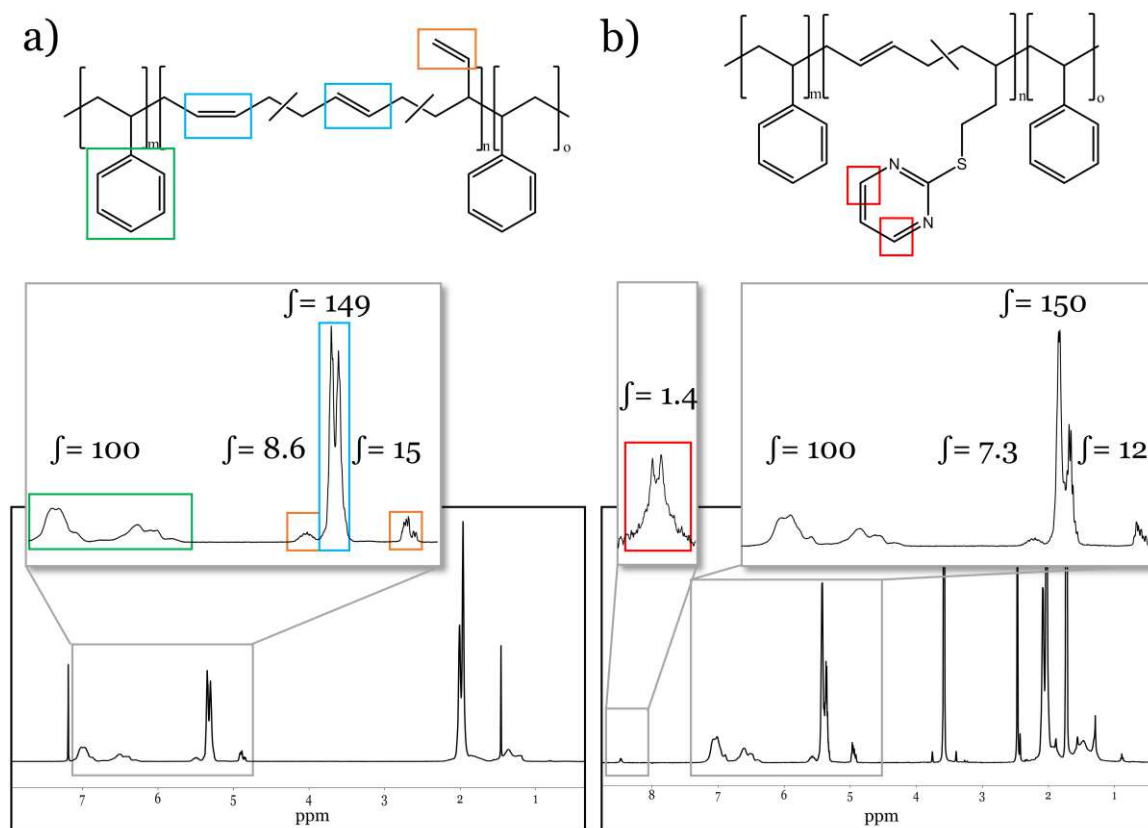


Abbildung 23: a) Struktur von SBS mit den möglichen Mikrostrukturen von Polybutadien (oben).  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von SBS (unten). Im Inlay ist ein vergrößerter Ausschnitt der aromatischen Styrolprotonen (grün) und der vinyliischen Butadienprotonen mit den jeweiligen Integralen gezeigt. In blau gekennzeichnet sind die *cis*- und *trans*-1,4-verknüpften Butadieneinheiten und in orange sind die 1,2-verknüpften Butadieneinheiten gezeigt. b) Generelle Struktur von SBS-f (oben).  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von SBS-f (unten). Im Inlay (links) ist ein vergrößerter Ausschnitt der Signale hervorgerufen durch die 4,6-Pyrimidinprotonen (rot) mit dem entsprechenden Integral, im Inlay (rechts) ist ein vergrößerter Ausschnitt der aromatischen Styrolprotonen und der vinyliischen Butadienprotonen mit den jeweiligen Integralen gezeigt. Normiert wurden die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auf die aromatischen Styrolprotonen.

$$\text{Umsatz \%} = 1 - \frac{\int \text{PB}_{\text{nachher}}}{\int \text{PB}_{\text{vorher}}} \quad 8$$

Insofern kann festgehalten werden, dass die Reaktion zwar erfolgreich abgelaufen ist, der Umsatz jedoch sehr gering ist. Auffällig ist, dass nicht alle Mikrostrukturen des Polybutadiens gleichermaßen an der Reaktion beteiligt sind. Polybutadien kann in drei verschiedenen Mikrostrukturen vorliegen: *cis*-1,4-Polybutadien, *trans*-1,4-Polybutadien und 1,2-Polybutadien<sup>157, 158</sup>. Zudem ist die unterschiedliche Verschiebung (vgl. Abbildung 23a) der einzelnen Mikrostrukturen, die im  $^1\text{H-NMR}$  beobachtet werden kann, dargestellt. Ausschließlich die Integrale der 1,2-Einheiten des Polybutadiens nehmen durch die Reaktion ab und nicht die der *cis*-1,4- und *trans*-1,4-Einheiten. Dementsprechend findet also die Thiol-En-Click-Reaktion bevorzugt an 1,2-verknüpften Polybutadieneinheiten statt, was in der Literatur ebenfalls beobachtet wird<sup>121, 127, 156, 159</sup>.



Um eine Carboxylfunktion als Wasserstoffbrückenbindungsmotiv in das SBS einzubringen, wurden weitere Versuche mit 3-Mercaptopropionsäure als Thiol in verschiedenen Lösungsmitteln wie Chloroform, THF sowie Dioxan durchgeführt (SBS-g bis SBS-i). Jedoch führte kein Versuch zum gewünschten Erfolg. Bei der Reaktion in 1,4-Dioxan wurde der Anteil an Initiator auf 10% der zuvor verwendeten Menge reduziert, um das Vernetzen des Polymers zu verhindern, jedoch gelang dies nicht. Alle Reaktionen führten zu Vernetzungen und bildeten ein mit Lösungsmittel gequollenes Gel, das nicht weiter untersucht werden konnte.

Um weiterhin das Risiko des Vernetzens zu minimieren, wurde in einer dritten Versuchsreihe (unterer Abschnitt von Tabelle 5) die Reaktionszeit drastisch von 24 Stunden auf 4-5 Stunden reduziert. Dies ist ohne weiteres möglich, da die Halbwertszeit von AIBN bei 70 °C 4.8 Stunden beträgt<sup>160</sup>. Es ist zu beobachten, dass bei einem Verhältnis von Doppelbindung zu Thiol zu Initiator ([C=C]:SH:AIBN) von 2 : 1 : 0.05 trotz der verkürzten Reaktionszeit das Vernetzen der Probe auftritt. Daher wurde in folgenden Experimenten das Verhältnis der Reaktanden weiter angepasst und der Initiatoranteil weiter reduziert, um die Wahrscheinlichkeit der Vernetzung zu reduzieren. Die Reduktion des Initiatoranteils auf 0.05 eq (SBS-j) bzw. 0.03 eq (SBS-k) konnte die Vernetzung des Polymers nicht hinreichend vermeiden. Auch diese beiden Proben zeigen eine Vernetzung des Produktes. Dementsprechend wurde der Anteil des Initiators weiter verringert. Im Falle von SBS-l mit einem Verhältnis von 2 : 1 : 0.01 ([C=C]:SH:AIBN) war keine Vernetzung zu beobachten, sodass eine weitere Charakterisierung mittels <sup>1</sup>H-NMR möglich war. Bei diesem Versuch konnte das Thiol (hier 3-Mercaptopropionsäure) erfolgreich in Polybutadien eingebaut werden. Im <sup>1</sup>H-NMR in Abbildung 24 kann dies spektroskopisch nachgewiesen werden. Interessanterweise ist hierbei zu beobachten, dass nicht nur die Signale der 1,2-Einheiten abnehmen, sondern auch die der *cis*- und *trans*-verknüpften Einheiten.

Dies kann nun zweierlei bedeuten: Einerseits besteht die Möglichkeit, dass die Reaktion auch an den *cis*- und *trans*-verknüpften Einheiten erfolgreich stattgefunden hat, andererseits kann es bedeuten, dass trotz der verkürzten Reaktionszeit und der geringen Initiatorkonzentration eine Vernetzung der Doppelbindungen stattgefunden hat. Dies bedeutet eine Absättigung der ungesättigten Doppelbindungen und damit eine reduzierte Intensität für die Doppelbindungssignale. Zur Klärung dieser Frage wurde der Modifizierungsgrad nicht nur durch die Abnahme der Polybutadiensignale bestimmt, sondern zusätzlich über die Integrale der Protonensignale, die durch die 3-Mercaptopropionsäure zusätzlich in die Probe eingeführt wurden. In Abbildung 24a ist dies graphisch dargestellt. Setzt man die Integrale der Methylenprotonen des Linkers ins

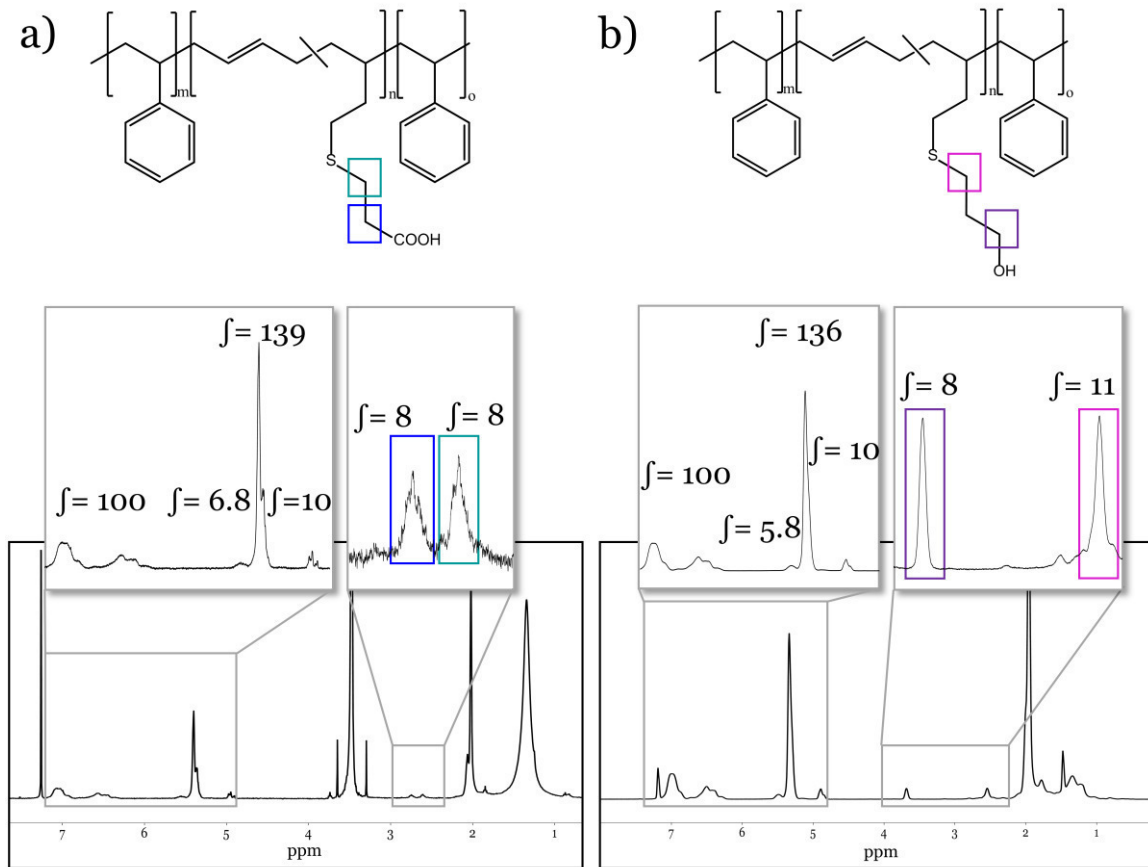


Abbildung 24: a) Generelle Struktur von SBS-l (oben). <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von SBS-l (unten). Im Inlay (links) ist ein vergrößerter Ausschnitt der aromatischen Styrolprotonen und der vinyllischen Butadienprotonen mit den jeweiligen Integralen gezeigt. Im Inlay (rechts) ist ein vergrößerter Ausschnitt der Signale hervorgerufen durch die Methylenprotonen des Linkers (blau und türkis) mit den entsprechenden Integralen dargestellt. b) Generelle Struktur von SBS-n (oben). <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von SBS-n (unten). Im Inlay (links) ist ein vergrößerter Ausschnitt der aromatischen Styrolprotonen und der vinyllischen Butadienprotonen mit den jeweiligen Integralen gezeigt. Im Inlay (rechts) ist ein vergrößerter Ausschnitt der Signale hervorgerufen durch die Methylenprotonen des Linkers (lila und pink) mit den entsprechenden Integralen dargestellt. Normiert wurden die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren auf die aromatischen Styrolprotonen.

Verhältnis mit den Styrolprotonen, die von der Reaktion unberührt sein sollten, so ergibt sich ein Gesamtfunktionalisierungsgrad (bezogen auf das gesamte Polymer) von  $f_{\text{Ges}} = 3\%$  (Gleichung 9). Berechnet man den Gesamtfunktionalisierungsgrad über die Abnahme der Integrale der Polybutadiensignale bezogen auf die Anzahl an spezifischen Protonen (N), so ergibt dieser sich zu  $f_{\text{Ges}} = 8\%$  (Gleichung 10). Daraus kann geschlossen werden, dass der Einbau von 3-Mercaptopropionsäure in SBS zwar gelungen ist, jedoch eine Vernetzung nicht vollständig vermieden werden konnte.

$$f_{\text{Ges}} = \text{mol\%}_{\text{Styrol}} \cdot \frac{\int \text{Linkerprotonen} / N_{\text{Linkerprotonen}}}{\int \text{Styrolprotonen} / N_{\text{Styrolprotonen}}} \quad 9$$

$$f_{\text{Ges}} = \text{mol\%}_{\text{Butadien}} \cdot \left( 1 - \left( \frac{\int \text{PB}_{\text{nachher}}}{\int \text{PB}_{\text{vorher}}} \right) \right) \quad 10$$

3-Mercaptopropanol konnte ebenfalls erfolgreich in das SBS Copolymer eingebaut werden, jedoch gelang dies nicht bei einem Verhältnis von 2 : 1 : 0.01 ([C=C]:SH:AIBN, SBS-o) wie für die korrespondierende Säure, sondern der Einbau gelang hier nur bei einer erhöhten Initiatorkonzentration und somit einem Verhältnis von 2 : 1 : 0.03 ([C=C]:SH:AIBN, SBS-n). In Abbildung 24b ist dies gezeigt. Auch hierbei (analog zu SBS-f) ist wieder deutlich zu sehen, dass die Polybutadiensignale des 1,2-verknüpften Polybutadiens durch die Funktionalisierung abgenommen haben. Die Berechnung des Gesamtfunktionalisierungsgrades beläuft sich (nach Gleichung 9) auf  $f_{\text{Ges}} = 2\%$ , während die Ermittlung der Funktionalisierung über die Abnahme der Polybutadieneinheiten einen Wert von  $f_{\text{Ges}} = 5\%$  ergibt. Es ist folglich auch hierbei zu einer Vernetzung der Polybutadieneinheiten gekommen.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Thiol-En-Click-Reaktion nicht besonders gut geeignet ist, um Modifizierungen an SBS vorzunehmen. Zunächst lassen sich damit überwiegend die 1,2-Polybutadieneinheiten funktionalisieren. Das schränkt den Kreis der kommerziellen Styrol-Butadien-Copolymere bereits erheblich ein. Des Weiteren zeigten nahezu alle durchgeführten Reaktionen eine mehr oder weniger ausgeprägte Vernetzung der Polybutadieneinheiten und damit schwer kontrollierbare Nebenreaktionen. Schließlich ist zu nennen, dass die Einstellung der Verhältnisse von Doppelbindungen zu eingesetztem Thiol und Initiator drastisch reduziert wurde im Vergleich zu anderen Veröffentlichungen, jedoch dennoch eine Vernetzung des Polymers nicht vollständig vermieden werden konnte. Auch konnte kein Verhältnis ermittelt werden, bei dem ein beliebiges Thiol eingebaut werden konnte. Dies bedeutet, dass eine Optimierung der Verhältnisse für jedes einzelne Thiol durchgeführt werden müsste. In einzelnen Reaktionen konnte eine erfolgreiche Modifizierung gezeigt werden, jedoch stellt dies keine Modifizierungsstrategie im Sinne einer „Toolbox“-Reaktion dar, welche sich dadurch auszeichnet, dass über dieselbe Synthese verschiedene (in diesem Fall) Thiole in das System eingeführt werden können. Auch die Prämisse einer „Click“-Reaktion ist hier nicht erfüllt, da die vorgestellten Synthesen weder besonders einfach, schnell oder robust abliefen (vgl. Kapitel 5.1.1), was per Definition eine „Click“-Reaktion auszeichnet.

Aus all den aufgeführten Gründen wurde eine alternative Modifizierungsreaktion angestrebt und die Thiol-En-Click-Reaktion für die Modifizierung von Styrol-Butadien-Copolymeren nicht weiter berücksichtigt.

## 6.3.2 Toolbox zur Modifizierung von Styrol-Butadien-Copolymeren

Da wie zuvor erläutert die Thiol-En-Click-Reaktion keine geeignete Methode darstellt, um Styrol-Butadien-Copolymere einfach, schnell und durch eine robuste Methode zu modifizieren, wurde eine weitere vielversprechende Syntheseroute in Betracht gezogen, die zuvor von Peng *et al.*<sup>153</sup> publiziert worden ist. Im ersten Schritt findet hierbei eine Epoxidierung (mit anschließender Hydrolyse des Epoxids) der Butadien-Doppelbindung statt. An den auf diese Weise eingeführten Hydroxylgruppen können dann in weiteren Schritten Modifizierungsreaktionen durchgeführt werden.

## 6.3.2.1 Epoxidierung und Hydrolyse

In Abbildung 25 ist das generelle Reaktionsschema der Epoxidierung von S-S/B-S durch *m*-CPBA mit anschließender Hydrolyse dargestellt. Für die Modifizierungsreaktionen wurde hierfür dann auf S-S/B-S anstatt des SBS zurückgegriffen, da dieses einen niedrigeren Polybutadienanteil aufweist (vgl. Tabelle 4) und somit verbesserte mechanische Eigenschaften. Zu Vergleichszwecken (siehe Kapitel 7.3.1 und Kapitel 7.3.2) wurde ebenfalls S/B funktionalisiert.

Im ersten Schritt der Reaktion wird die Doppelbindung des Polybutadiens durch die Persäure *m*-CPBA epoxidiert. Persäuren liegen so stark polarisiert vor, dass ein Sauerstoffatom mit positiver Partiaalladung vorhanden ist. Dieses kann in einer elektrophilen Addition auf das Alken übertragen werden. In einer pericyclischen Reaktion, also einer Reaktion, bei der sich die Bindungsverhältnisse durch eine konzertierte Verschiebung von Elektronen verändern, wird der sogenannte „butterfly transition state“ durchlaufen<sup>152, 161, 162</sup>. Der durchlaufene Übergangszustand erinnert in seiner Form an einen Schmetterling und hat daher seine Bezeichnung erhalten. Als Produkte werden in dieser Reaktion das epoxidierte S-S/B-S sowie *meta*-Chlorbenzoesäure erhalten. In der Literatur ist diese Reaktion auch als Prileschajew-Reaktion bekannt<sup>163</sup>. In einem zweiten Schritt wird das entstandene Epoxid unter sauren Reaktionsbedingungen (HCl) geöffnet, sodass eine Hydroxylgruppe und ein Chloratom in der Hauptkette erhalten werden.

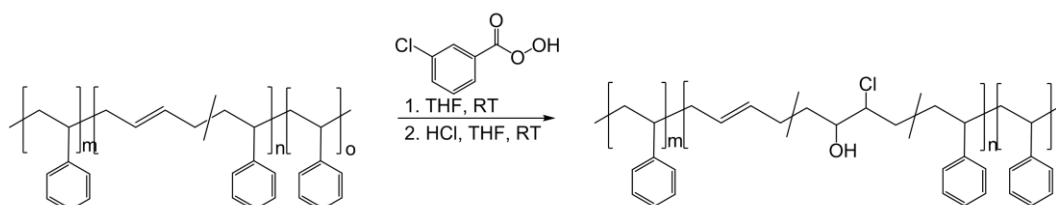


Abbildung 25: Reaktionsschema der Epoxidierung von S-S/B-S durch *m*-CPBA mit anschließender Hydrolyse.

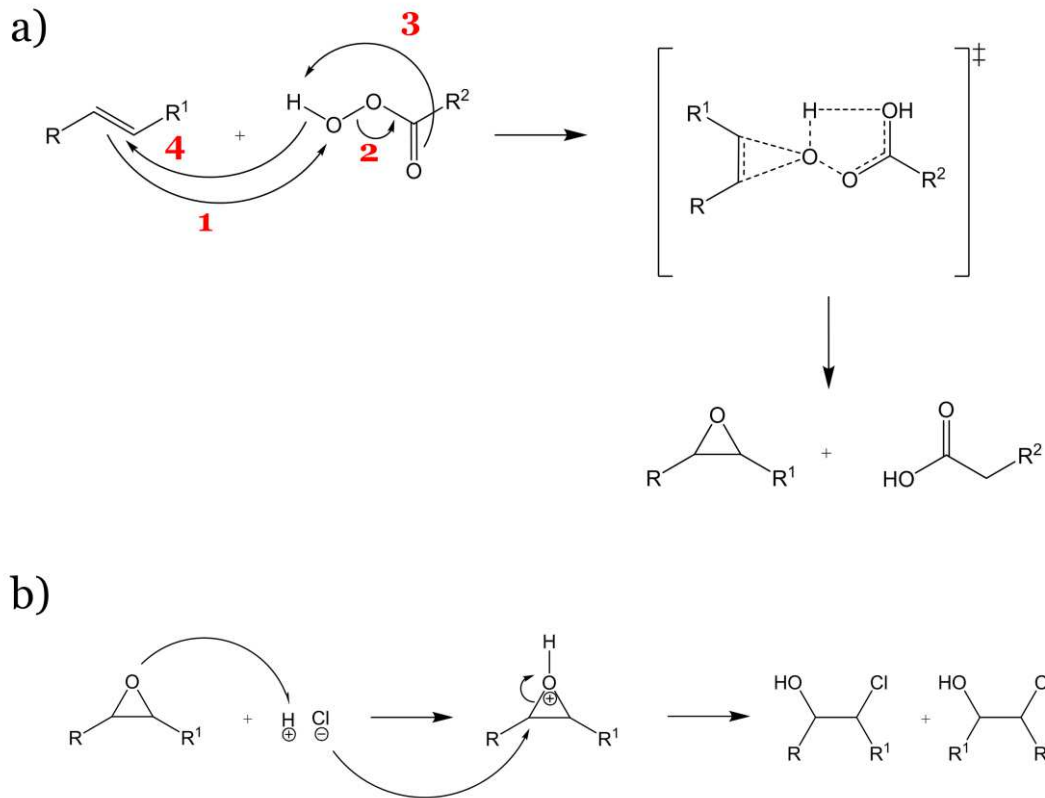


Abbildung 26: a) Mechanismus der Epoxidierung eines *trans*-Alkens durch eine Persäure. Nach dem elektrophilen Angriff der  $\pi$ -Bindung (1), kommt es (nach weiterer Verschiebung von Elektronendichte (2, 3)) zum Übertrag des Protons auf das Carbonylsauerstoffatom (4). Dabei wird der sogenannte „butterfly transition state“ durchlaufen, bevor als Produkte das Epoxid sowie eine Carbonsäure erhalten werden. b) Öffnung eines Epoxids durch Salzsäure. Es können zwei Regioisomere entstehen, sofern es sich um ein symmetrisches Epoxid handelt.

Ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffatoms wird zunächst protoniert und die Ringöffnung findet dann durch einen nukleophilen Angriff des Chloridanions auf ein Kohlenstoffatom des Epoxids statt. In Abbildung 26 ist der genaue Reaktionsmechanismus dargestellt. In Tabelle 6 sind die Polymere aufgeführt, die über diesen Mechanismus modifiziert worden sind. Die Ausbeute wird dabei über Gleichung 11 nach Peng *et al.*<sup>153</sup> bestimmt und der Umsatz über Gleichung 8. In Gleichung 11 sind  $m_i$  die jeweiligen Massen von Ein- bzw. Auswaage,  $n_i$  und  $M_i$  sind die Stoffmenge und Molare Masse der jeweiligen Komponenten  $i$  und die prozentualen molaren Anteile von PS und PB sind als Anteil $_i$  gekennzeichnet.

$$\text{Ausbeute \%} = 100 \cdot \left( \frac{m_{\text{Auswaage}}/\text{Anteil}_{\text{PB}}}{M_{\text{PB}} \left( 1 - \frac{n_{\text{m-CPBA}}}{n_{\text{PB}}} \right) + \left( \frac{n_{\text{m-CPBA}}}{n_{\text{PB}}} \cdot M_{\text{PB-OH, Cl}} \right)} + \frac{m_{\text{Auswaage}}/\text{Anteil}_{\text{PS}}}{M_{\text{PS}} \left( \frac{m_{\text{Einwaage}} \cdot \text{Anteil}_{\text{PB}}}{M_{\text{PB}}} + \frac{m_{\text{Einwaage}} \cdot \text{Anteil}_{\text{PS}}}{M_{\text{PS}}} \right)} \right) \quad 11$$

Tabelle 6: Liste aller Epoxidierungsreaktionen an S-S/B-S sowie S/B. Im Verhältnis zur Anzahl an Doppelbindungen, sind die Äquivalente an m-CPBA und HCl gegeben. Die Ausbeute ist bestimmt nach Gleichung 11, der Umsatz ist gegeben durch Gleichung 8 und der Gesamtfunktionsierungsgrad wurde über Gleichung 10 bestimmt. Zusätzlich ist die Dispersität  $\bar{D}$  gegeben, welche mittels GPC bestimmt wurde.

| Probe        | C=C<br>eq | m-CPBA<br>eq | HCl<br>eq | Ausbeute<br>[%] | Umsatz<br>[%] | $f_{\text{Ges}}^a$<br>[%] | $\bar{D}$ |
|--------------|-----------|--------------|-----------|-----------------|---------------|---------------------------|-----------|
| S-S/B-S-OH-a | 1         | 0.04         | 1.9       | 94              | 52            | 1                         | 1.2       |
| S-S/B-S-OH-b | 1         | 0.06         | 1.7       | 99              | 85            | 3                         | 1.2       |
| S-S/B-S-OH-c | 1         | 0.06         | 1.2       | 96              | 100           | 4                         | 1.3       |
| S-S/B-S-OH-d | 1         | 0.18         | 1.2       | 92              | 95            | 9                         | 1.4       |
| S-S/B-S-OH-e | 1         | 0.18         | 1.2       | 95              | 100           | 10                        | 1.5       |
| S-S/B-S-OH-f | 1         | 0.18         | 2.3       | 93              | 100           | 11                        | 1.4       |
| S-S/B-S-OH-g | 1         | 0.24         | 1.1       | 91              | 95            | 12                        | 1.3       |
| S-S/B-S-OH-h | 1         | 0.25         | 1.6       | 86              | 100           | 13                        | 1.4       |
| S-S/B-S-OH-i | 1         | 0.27         | 1.2       | 89              | 96            | 18                        | 1.5       |
| S-S/B-S-OH-k | 1         | 0.42         | 1.2       | 87              | 92            | 20                        | 1.3       |
| S/B-OH-a     | 1         | 0.15         | 1.2       | 87              | 78            | 10                        | 2.0       |
| S/B-OH-b     | 1         | 0.30         | 1.2       | 91              | 72            | 18                        | 2.0       |

<sup>a</sup> mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmt

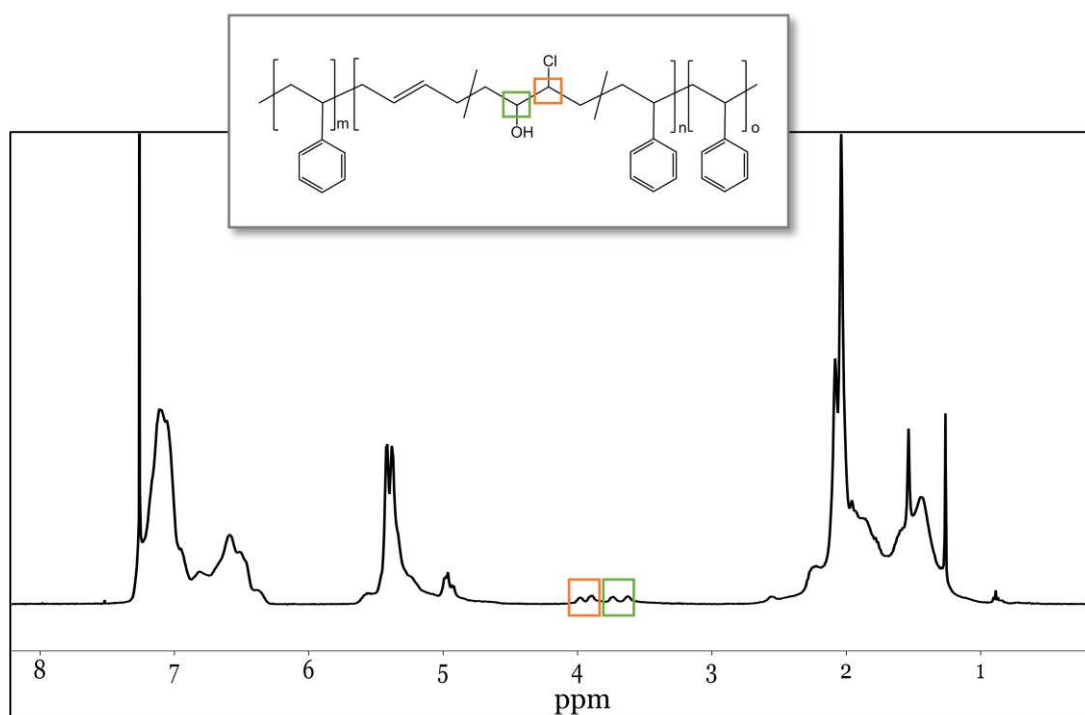


Abbildung 27: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von S-S/B-S-OH-c. In grün gekennzeichnet sind die Methinprotonen und das resultierende Signal direkt neben der Hydroxylgruppe und in orange gekennzeichnet sind die Methinprotonen und das resultierende Signal direkt neben dem eingeführten Chloratom.

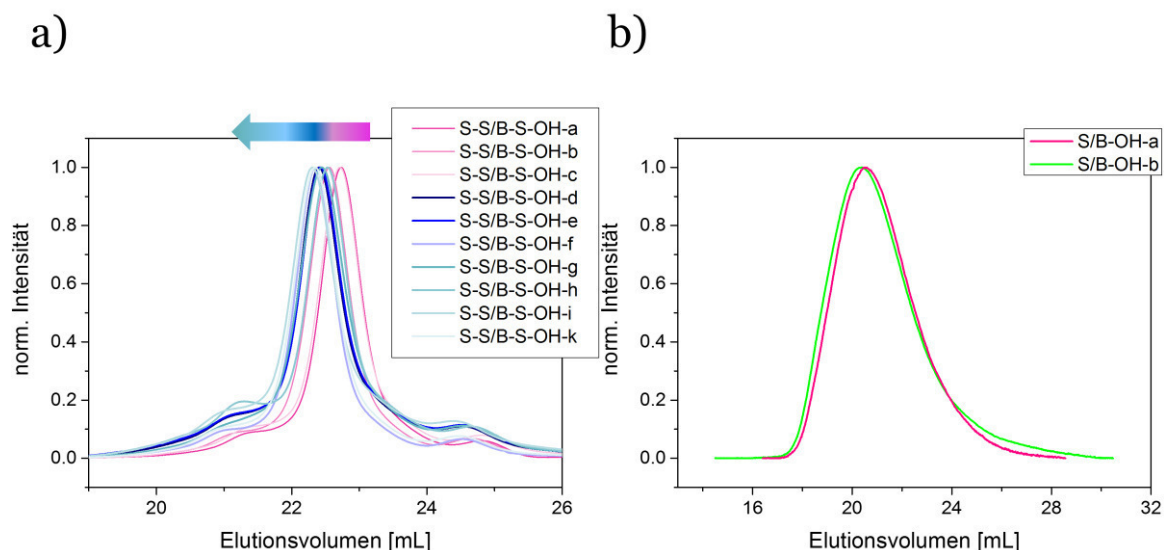


Abbildung 28: Darstellung der GPC-Elutionsprofile aller S-S/B-S-OH (a) und S/B-OH (b) Proben. Mit steigendem Funktionalisierungsgrad nimmt das Elutionsvolumen ab, was bedeutet, dass das Molekulargewicht steigt.

Um die Ausbeute sowie den Umsatz zu bestimmen und damit den Erfolg der Reaktion beurteilen zu können, ist eine Analyse mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie notwendig und sinnvoll. In Abbildung 27 ist exemplarisch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von S-S/B-S-OH-c dargestellt. Nach der Funktionalisierung sind zwei zusätzliche Signale bei  $\delta = 3.68$  ppm (grün) und  $\delta = 3.94$  ppm (orange) zu beobachten. Das Signal bei  $\delta = 3.68$  ppm (grün) wird von den Methinprotonen an dem Kohlenstoffatom hervorgerufen, an das die Hydroxylgruppe gebunden ist. Das Signal bei  $\delta = 3.94$  ppm (orange) wird von den Methinprotonen an dem Kohlenstoffatom hervorgerufen, an das das Chloratom gebunden ist. Nach Integration der Signale, kann ebenfalls hierüber der Funktionalisierungsgrad mittels Gleichung 9 bestimmt werden. Die erhaltenen Werte sind identisch mit denen aus Tabelle 6 und werden daher nicht separat aufgeführt. Durch die erzielten Werte für die Ausbeute und den Umsatz im Bereich von 85–99% sowie 52–100% ist ersichtlich, dass die Epoxidierung mit anschließender Hydrolyse erfolgreich durchgeführt werden konnte. Es konnten hohe Ausbeuten und Umsätze erzielt werden. Zudem ist die erwähnte Reaktion einfach durchführbar und recht robust gegenüber äußeren Einflüssen, sodass die hier vorgestellte Reaktion für die Modifizierung von Styrol-Butadien-Copolymeren geeignet ist. Ein weiteres Kriterium für die Beurteilung der Modifizierungsreaktion ist die Analyse mittels GPC. In Abbildung 28a sind die GPC-Kurven für alle S-S/B-S modifizierten Proben dargestellt und in Abbildung 28b die S/B modifizierten Proben. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmenden Funktionalisierungsgrad die Proben bei niedrigeren Elutionsvolumina eluieren. Dies bedeutet, erwartungsgemäß, dass je höher der Modifizierungsgrad ist und dementsprechend das Molekulargewicht ist, die Proben früher

eluierten. Da es sich bei den gemessenen Proben um Styrol-Butadien-Copolymere handelt, die Proben aber mit einer Polystyrol-Kalibrierung kalibriert worden sind, sind die Molekulargewichte, die durch die GPC-Messungen erhalten werden, eher als Richtwerte zu betrachten und haben keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit. Zusätzlich fällt eine kleine Verbreiterung der Signale auf, was dadurch zu begründen ist, dass die Modifizierung statistisch stattfindet und es somit Polymerketten gibt, die mehr bzw. weniger funktionalisiert sind als andere. Auch die ansteigende Dispersität auf Werte im Bereich von  $D = 1.2$  bis  $D = 1.5$  lassen diesen Schluss zu. Insgesamt kann jedoch festgehalten werden, dass die vorgestellte Reaktion einfach durchführbar ist, hohe Umsätze und Ausbeuten erzielt werden können und auch eine gute Kontrolle gewährleistet ist.

### 6.3.2.2 Steglich-Veresterung

In Abbildung 29 ist das generelle Reaktionsschema einer Steglich-Veresterung<sup>164</sup> an S-S/B-S-OH dargestellt. Die Steglich-Variante einer Veresterung zeichnet sich durch einen veränderten Reaktionsmechanismus im Vergleich zu einer Fischer-Veresterung aus. Bei einer Fischer-Veresterung findet die direkte Veresterung einer freien Säure mit einem Alkohol statt<sup>151</sup>. Durch die geringe Carbonylaktivität läuft diese Reaktion im Allgemeinen jedoch recht langsam ab. Die Zugabe von mineralischen Säuren (katalytische Mengen) kann die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich beschleunigen, da die Carbonsäure dadurch aktiviert wird. Dennoch lassen sich sterisch anspruchsvolle Carbonsäuren und Alkohole nur schwer auf diese Weise verestern, da mit steigendem Raumbedarf die Reaktionsgeschwindigkeit zusätzlich herabgesenkt wird<sup>165</sup>. Um sterisch anspruchsvolle Carbonsäuren und Alkohole dennoch verestern zu können, schlugen 1978 B. Neises und W. Steglich die zusätzliche Verwendung von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als Katalysator vor<sup>164, 166</sup>. Hierbei findet zunächst die Bildung von *O*-Acylisoharnstoff durch die Reaktion von DCC mit der eingesetzten Carbonsäure statt. *O*-Acylisoharnstoff zeichnet eine deutlich höhere Reaktivität (im Vergleich zur eingesetzten Carbonsäure) aus, die etwa vergleichbar ist mit dem entsprechenden Anhydrid. Aufgrund der höheren Nukleophilie von DMAP im Vergleich

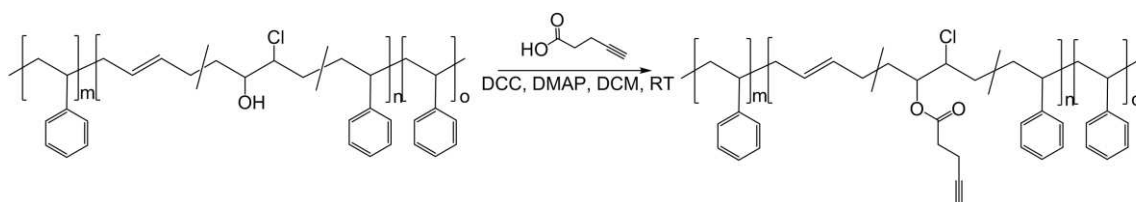


Abbildung 29: Reaktionsschema der Steglich-Veresterung von S-S/B-S-OH mit 4-Pentinsäure.



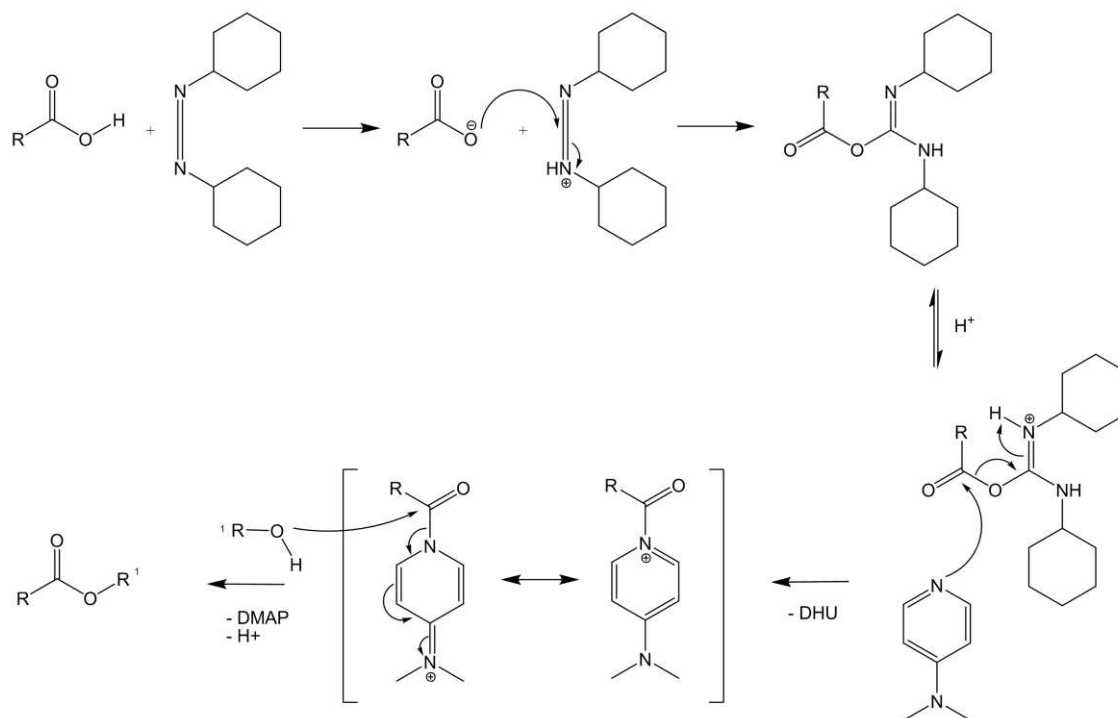


Abbildung 30: Reaktionsmechanismus einer Steglich-Veresterung. Im ersten Schritt addiert die Carbonsäure an DCC und bildet O-Acylisoharnstoff. Dieser wird dann von DMAP nucleophil angegriffen. Unter Abspaltung von Dicyclohexylurea (DHU) findet die Bildung eines Aktivesters statt, welcher im letzten Schritt vom entsprechenden Alkohol angegriffen wird und sich der gewünschte Ester bildet.

zum Alkohol, kann dieser nun leicht den O-Acylisoharnstoff angreifen und es wird ein reaktives Amid, ein sog. Aktivester, sowie der sehr stabile Dicyclohexylharnstoff gebildet. In einem letzten Schritt kann dann der Alkohol mit dem Aktivester reagieren und es bildet sich der gewünschte Ester, während DMAP wieder unverändert aus der Reaktion hervorgeht. Präparativ wird die zuvor diskutierte Reaktion häufig in Dichlormethan durchgeführt, da der als Nebenprodukt entstehende Dicyclohexylharnstoff unlöslich in Dichlormethan ist und dementsprechend nach der Reaktion einfach abfiltriert werden kann. In Abbildung 30 ist der geschilderte Reaktionsmechanismus detailliert dargestellt.

Diese Reaktion erlaubt nun die Veresterung verschiedener Carbonsäuren mit dem sekundären Alkohol entlang der Polymerhauptkette. Auf diese Weise können also (theoretisch) einfach Wasserstoffbrückenbindungs-motive in das Polymer eingebracht werden. Es zeigte sich jedoch, dass dies nicht so einfach funktioniert, wie es sich in der Theorie darstellt. Der Grund dafür ist die beschränkte Lösungsmittelauswahl. Durch die Verwendung von S-S/B-S-OH als Alkohol, können ausschließlich Lösungsmittel verwendet werden, in denen sich sowohl Polystyrol als auch Polybutadien sowie die entsprechende Carbonsäure lösen. S-S/B-S ist gut löslich in unpolaren Lösungsmitteln

wie Toluol, Cyclohexan, Chloroform, Dichlormethan und 1,4-Dioxan und im polar aprotischen Lösungsmittel Tetrahydrofuran. Die Carbonsäuren, die zur Veresterung eingesetzt werden sollen, sind sehr polare Strukturen, da sie neben der Carbonsäurefunktion weitere Protonendonoren und -akzeptorgruppen enthalten. Diese lösen sich jedoch weder in den aufgeführten unpolaren Lösungsmitteln noch in Tetrahydrofuran, sondern vorwiegend in polar protischen Lösungsmitteln, die ihrerseits sehr schlechte Lösungsmittel für Styrol-Butadien-Copolymere sind. Aus diesem Grund wurde die Steglich-Veresterung in Lösungsmittelgemischen durchgeführt (siehe Tabelle 7), was jedoch auch nicht zum Erfolg führte.

Einzig Boc- $\beta$ -Alanin konnte über diese Synthesestrategie erfolgreich in S-S/B-S eingeführt werden (S-S/B-S-Ala). Bei dieser Carbonsäure handelt es sich um  $\beta$ -Alanin, bei dem das terminale Amin durch eine Boc-Schutzgruppe geschützt ist. Durch die Boc-Schutzgruppe sind zusätzliche Protonendonoren und -akzeptorgruppen im Polymer enthalten, sodass von selbstkomplementären Wasserstoffbrückenbindungsmotiven

Tabelle 7: Liste der durchgeführten Steglich-Veresterungen unter Angabe des verwendeten Alkohols (1 eq), der Carbonsäure, des Lösungsmittels sowie die eingesetzten Äquivalente aller Reagenzien.

| Probe                  | Alkohol      | Carbonsäure <sup>a</sup> | DCC<br>eq | DMAP<br>eq | Lösungs-<br>mittel |          |
|------------------------|--------------|--------------------------|-----------|------------|--------------------|----------|
| S-S/B-S-Orot           | S-S/B-S-OH-e | Orot                     | 0.5       | 0.5        | 0.06               | THF/DMSO |
| S-S/B-S-Acet           | S-S/B-S-OH-e | Acet                     | 0.5       | 0.5        | 0.03               | DCM      |
| S-S/B-S-BSA            | S-S/B-S-OH-e | BSA                      | 8.9       | 0.9        | 0.07               | DCM/THF  |
| S-S/B-S-PPS            | S-S/B-S-OH-e | PPS                      | 1.6       | 1.6        | 0.08               | THF/DMSO |
| S-S/B-S-Ala-1          | S-S/B-S-OH-a | Ala                      | 3.2       | 3.2        | 0.17               | DCM      |
| S-S/B-S-Ala-2          | S-S/B-S-OH-b | Ala                      | 1.8       | 1.8        | 0.13               | DCM      |
| S-S/B-S-Ala-5          | S-S/B-S-OH-g | Ala                      | 1.6       | 1.6        | 0.09               | DCM      |
| S-S/B-S-Ala-8          | S-S/B-S-OH-i | Ala                      | 2.8       | 2.8        | 0.16               | DCM      |
| S-S/B-S-C $\equiv$ C-a | S-S/B-S-OH-c | PiS                      | 1.4       | 1.4        | 0.14               | DCM      |
| S-S/B-S-C $\equiv$ C-b | S-S/B-S-OH-d | PiS                      | 2.0       | 2.0        | 0.11               | DCM      |
| S-S/B-S-C $\equiv$ C-c | S-S/B-S-OH-f | PiS                      | 1.3       | 1.3        | 0.11               | DCM      |
| S-S/B-S-C $\equiv$ C-d | S-S/B-S-OH-g | PiS                      | 1.1       | 1.2        | 0.11               | DCM      |
| S-S/B-S-C $\equiv$ C-e | S-S/B-S-OH-i | PiS                      | 1.4       | 1.3        | 0.11               | DCM      |
| S-S/B-S-C $\equiv$ C-f | S-S/B-S-OH-k | PiS                      | 1.2       | 1.3        | 0.11               | DCM      |
| S/B-C $\equiv$ C-a     | S/B-OH-a     | PiS                      | 1.0       | 1.0        | 0.08               | DCM      |
| S/B-C $\equiv$ C-b     | S/B-OH-b     | PiS                      | 1.6       | 1.6        | 0.12               | DCM      |

<sup>a</sup> Orotsäure (Orot), *N*-Acetylglycin (Acet), Bernsteinsäureanhydrid (BSA), 3-Pyridinpropionsäure (PPS), Boc- $\beta$ -Alanin (Ala), 4-Pentinsäure (PiS)

gesprochen werden kann. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie „mit sich selbst“, also Motiven identischen Aufbaus, in der Lage sind Wasserstoffbrückenbindungen aufzubauen. In Tabelle 7 (oben) sind die verschiedenen Carbonsäuren aufgelistet, die in S-S/B-S eingebracht werden sollten, sowie die S-S/B-S-Ala funktionalisierten Polymere. Durch das angesprochene problematische Lösungsverhalten der meisten Carbonsäuren wurde dieser Syntheseweg erweitert. Dafür muss die Polarität der Linkermoleküle (bisher die Carbonsäuren) etwas herabgesetzt werden, um sie für folgende Reaktionen in THF oder unpolaren Lösungsmitteln lösen zu können. Dies kann gelingen, indem man statt der Carbonsäure eine weniger polare funktionelle Gruppe verwendet, um die Verbindung zur Polymerhauptkette herzustellen.

Nach all diesen Überlegungen wurde die Synthesestrategie so verändert, dass ein weiterer Zwischenschritt eingeführt wurde. Statt der sehr polaren Carbonsäuren wurde nun zunächst 4-Pentinsäure für die Steglich-Veresterung verwendet (siehe Abbildung 29). 4-Pentinsäure ist ein Linkermolekül, welches eine terminale Alkinfunktion sowie eine terminale Säurefunktion aufweist und zudem ebenfalls kommerziell erhältlich ist. Wird dann in der Steglich-Veresterung die terminale Carbonsäurefunktion der 4-Pentinsäure mit dem S-S/B-S-OH verestert, so erhält man terminale Alkingruppen statistisch verteilt (je nach Verteilung der OH-Gruppen) entlang der Hauptkette (S-S/B-S-C≡C). Diese stehen dann für weitere Reaktionen zur Verfügung wie beispielsweise 1,3-dipolare

Tabelle 8: Liste der durchgeführten Steglich-Veresterungen unter Angabe des Umsatzes, der Ausbeute (Gleichung 11), des Modifizierungsgrades  $f_{Ges}$  ( $f(OH)$  Umsatz) sowie der Dispersität  $\bar{D}$  (ermittelt durch GPC).

| Probe         | Umsatz<br>[%] | Ausbeute<br>[%] | $f_{Ges}^a$<br>[%] | $\bar{D}$ |
|---------------|---------------|-----------------|--------------------|-----------|
| S-S/B-S-Ala-1 | 100           | 82              | 1                  | 1.5       |
| S-S/B-S-Ala-2 | 100           | 79              | 2                  | 1.2       |
| S-S/B-S-Ala-5 | 100           | 68              | 5                  | 1.4       |
| S-S/B-S-Ala-8 | 100           | 66              | 8                  | 1.3       |
| S-S/B-S-C≡C-a | 94            | 83              | 4                  | 1.3       |
| S-S/B-S-C≡C-b | 84            | 75              | 9                  | 1.5       |
| S-S/B-S-C≡C-c | 87            | 73              | 10                 | 1.3       |
| S-S/B-S-C≡C-d | 99            | 71              | 12                 | 1.3       |
| S-S/B-S-C≡C-e | 85            | 70              | 14                 | 1.4       |
| S-S/B-S-C≡C-f | 66            | 63              | 15                 | 1.4       |
| S/B-C≡C-a     | 86            | 77              | 9                  | 2.2       |
| S/B-C≡C-b     | 87            | 66              | 16                 | 2.3       |

<sup>a</sup> mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmt

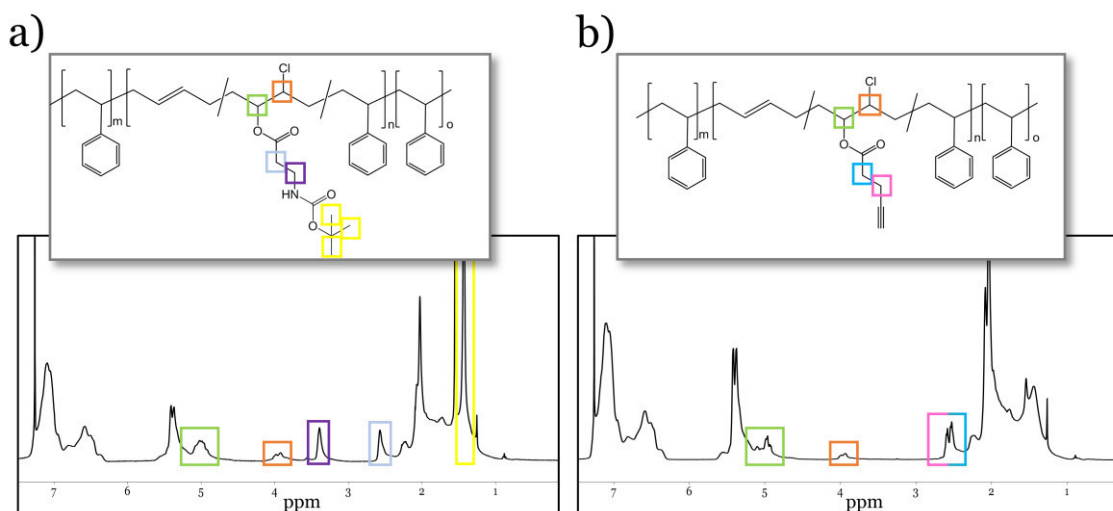


Abbildung 31: a)  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *S-S/B-S-Ala-2*. In grün gekennzeichnet sind die Methinprotonen und das resultierende Signal direkt neben der entstandenen Estergruppe und in orange gekennzeichnet sind die Methinprotonen und das resultierende Signal direkt neben dem eingeführten Chloratom. Die Signale der Linkerprotonen benachbart zur Estergruppe sind in hellblau und lila gekennzeichnet und die Signale der tert-Butylgruppe in gelb. b)  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *S-S/B-S-C $\equiv$ C-a*. In grün gekennzeichnet sind die Methinprotonen und das resultierende Signal direkt neben der entstandenen Estergruppe und in orange gekennzeichnet sind die Methinprotonen und das resultierende Signal direkt neben dem eingeführten Chloratom. Die Signale der Linkerprotonen benachbart zur Estergruppe sind in hellblau und pink gekennzeichnet.

Cycloadditionsreaktionen, bei denen organische Azide verwendet werden. Organische Azide mit Wasserstoffbrückenbindungsmotiven sind im Vergleich zu Carbonsäure-beinhaltenen Wasserstoffbrückenbindungsmotiven deutlich weniger polar, sodass die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln verbessert sein sollte. Dies wird im folgenden Kapitel detailliert erläutert. In Tabelle 7 und Tabelle 8 sind die über eine Steglich-Veresterung weitergehend modifizierten Polymere aufgeführt. Im oberen Teil der Tabelle 7 sind die verschiedenen Carbonsäuren aufgeführt, die nicht erfolgreich eingebracht werden konnten und darunter verschiedene erfolgreiche Synthesen variierender Modifizierungsgrade von *S-S/B-S-Ala* sowie *S-S/B-S-C $\equiv$ C*. Neben den eingesetzten Äquivalenten der verschiedenen Reagenzien sind das Lösungsmittel (Tabelle 7) sowie Umsatz, Ausbeute, Modifizierungsgrad und Dispersität gegeben (Tabelle 8). Auch hierbei wurden die Reaktionen mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt. In Abbildung 31 sind ein Spektrum einer *S-S/B-S-Ala* (a) sowie das einer *S-S/B-S-C $\equiv$ C* (b) Probe exemplarisch gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Signale der Protonen benachbart zur Hydroxylgruppe (zuvor bei  $\delta = 3.68$  ppm) in beiden Proben vollständig verschwunden sind und diese Protonen dann weiter tieffeldverschoben bei etwa  $\delta = 5$  ppm überlappend mit den Doppelbindungsprotonen von Polybutadien beobachtbar sind. Diese Verschiebung des Signals ist der stärkste Beweis für eine erfolgreiche Modifizierung durch die Steglich-Veresterung. Dies ist dadurch zu begründen, dass die Linkerprotonen zwar auch sehr genau identifiziert werden können, aber auch eine reine Mischung der Edukte

solch ein Spektrum hervorrufen könnte. Dadurch, dass die Signale der Methinprotonen benachbart zur Hydroxylgruppe jedoch weiter ins Tieffeld verschoben werden, muss hier eine Veränderung der chemischen Umgebung vorliegen. Dies kann hierbei nur durch die erfolgreiche Modifizierung erreicht worden sein.

Durch die jeweilige Modifizierung mit den verschiedenen Linkermolekülen sind weitere Signale zu sehen. Beide eingeführten Linkermoleküle weisen benachbart zur neu entstandenen Estergruppe zwei Methyleinheiten auf, welche für S-S/B-S-Ala-2 bei  $\delta = 2.57$  ppm (hellblau) und  $\delta = 3.40$  ppm (lila) zu beobachten sind. Für S-S/B-S-C $\equiv$ C-a sind diese bei  $\delta = 2.53$  ppm (hellblau) und  $\delta = 3.59$  ppm (pink) zu beobachten. Zusätzlich sind für S-S/B-S-Ala-2 die Methylprotonen der *tert*-Butylgruppe sehr gut bei  $\delta = 1.44$  ppm (gelb) zu identifizieren. Die Methinprotonen der terminalen Alkingruppe (von S-S/B-S-C $\equiv$ C-a) sind von den Signalen, die durch die Hauptkette im Bereich von  $\delta = 1.00$ – $2.40$  ppm erzeugt werden überlagert und können nicht genau ermittelt werden.

Insgesamt kann anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Auswertung auf eine erfolgreiche Modifizierung mittels Steglich-Veresterung im Falle der Modifizierung mit Boc- $\beta$ -Alanin sowie 4-Pentinsäure geschlossen werden.

Die Dispersitäten der aufgeführten Proben liegen erneut im Bereich von  $D = 1.2$  bis  $D = 1.5$ . Dies zeigt, dass auch nach der Modifizierung mittels Steglich-Veresterung die Proben weiterhin eine schmale Molekulargewichtsverteilung aufweisen und somit keine unerwünschten Nebenreaktionen wie beispielsweise Vernetzung auftreten. In Abbildung 32 sind die GPC-Chromatogramme für alle in Tabelle 8 aufgeführten Proben dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad die Proben bei niedrigeren Elutionsvolumina eluieren. Dies bedeutet, erwartungsgemäß, dass je höher der Modifizierungsgrad ist und dementsprechend das Molekulargewicht ist, die Proben früher eluieren.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die Steglich-Veresterung der hydroxylierten Styrol-Butadien-Copolymere mit 4-Pentinsäure und Boc- $\beta$ -Alanin erfolgreich durchgeführt werden konnte. Es konnten erneut hohe Ausbeuten und Umsätze für die gezeigten Reaktionen erreicht werden. Auch die Molekulargewichtsverteilung blieb nach der Modifizierung schmal. Die Reaktion konnte mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

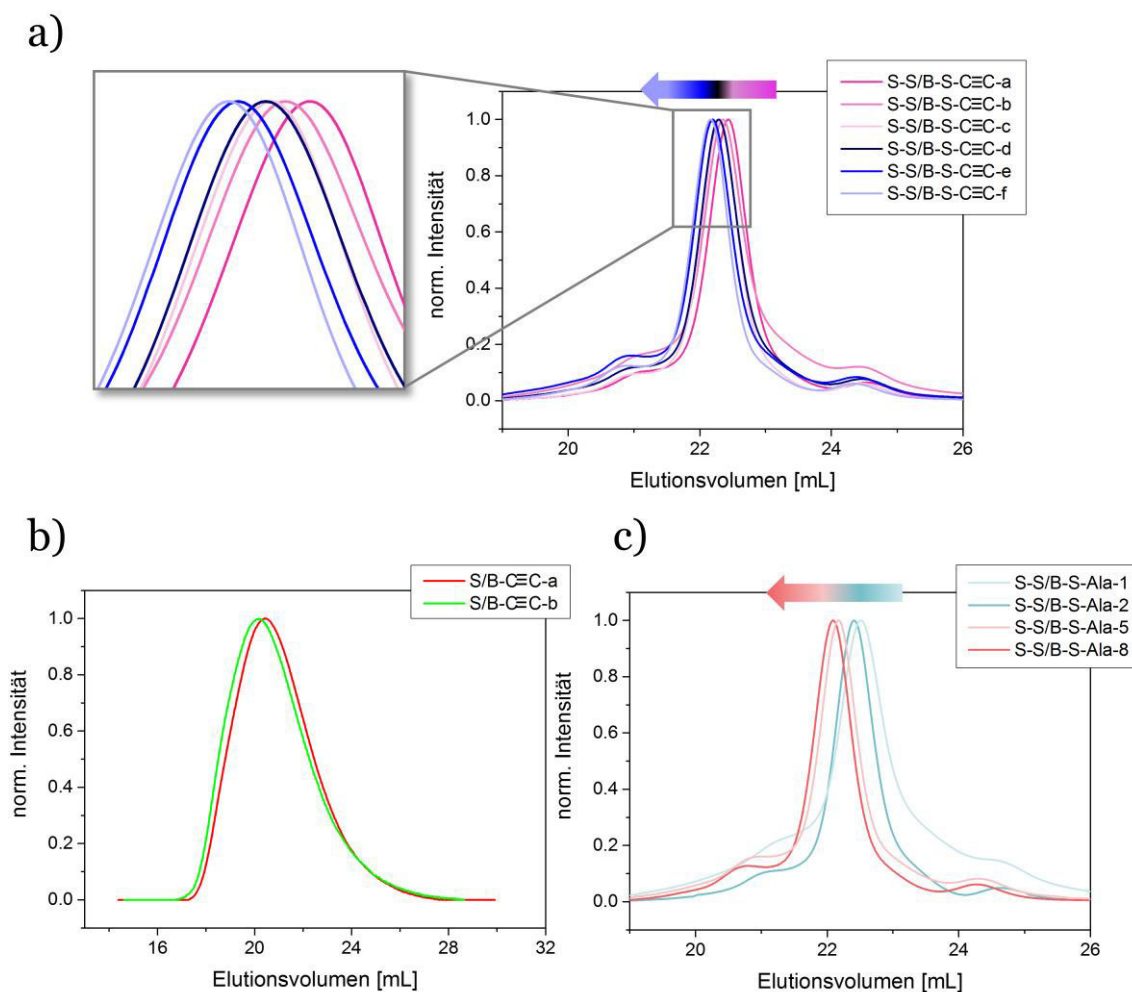


Abbildung 32: Darstellung der GPC-Elutionsprofile aller S-S/B-S-C≡C-Proben (a), S/B-OH-C≡C-Proben (b) sowie S-S/B-S-Ala-Proben (c). Als Inlay ist in a) eine Vergrößerung der Kurven gezeigt. Es ist klar zu erkennen, dass in allen dargestellten Proben das Elutionsvolumen mit steigendem Funktionalisierungsgrad abnimmt. Dies ist durch das steigende Molekulargewicht während der Funktionalisierung begründet.

### 6.3.2.3 Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition

Bei der Kupfer-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) handelt es sich um eine 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktion. In den 1960er Jahren beschäftigte sich Rolf Huisgen intensiv mit 1,3-dipolaren Cycloadditionsreaktionen und der Aufklärung des ablaufenden Reaktionsmechanismus<sup>167, 168</sup>. Von einer 1,3-dipolaren Verbindung spricht man, wenn delokalisierte Elektronen und voneinander separierte Ladungen über drei Atome innerhalb eines Moleküls vorhanden sind. Bekannte Verbindungen dieser Art sind Azide, Nitriloxide, Diazoalkane oder auch Ozon. Treten solche Verbindungen in Kontakt mit Dipolarophilen (zum Beispiel Alkene oder Alkine), so findet eine Cycloadditionsreaktion unter Ausbildung eines fünfgliedrigen Heterozyklus statt. Dabei werden zwei  $\pi$ -Elektronen des Dipolarophils und vier Elektronen der 1,3-dipolaren Verbindung konzertiert (perizyklisch) verschoben.

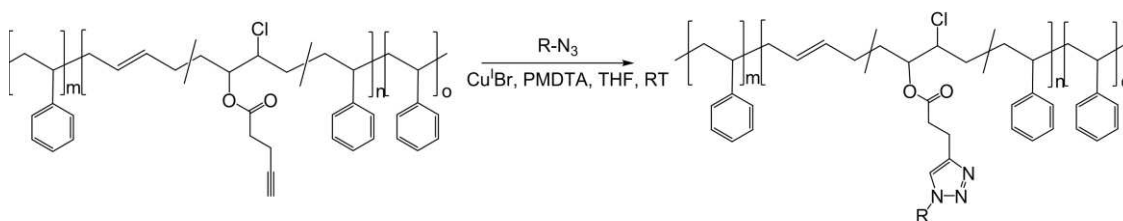


Abbildung 33: Reaktionsschema der Kupfer-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition von *S-S/B-S-C≡C* mit einem organischen Azid.

Häufig angewandt wird inzwischen die Cycloadditionsreaktion eines organischen Azids mit einem Alkin. Wird diese Reaktion nur unter Wärmezufuhr durchgeführt (Huisgen-Cycloaddition), so ist die Bildung eines Regioisomerengemisches zwischen dem 1,2,4-Triazol sowie dem 1,2,5-Triazol zu beobachten. Da es schwierig ist die nukleophilere Seite eines 1,3-Dipols vorherzusagen, kann die Reaktion sowohl durch das HOMO des Dipols als auch durch das LUMO des Dipols dominiert sein<sup>152</sup>. Um die Bildung des Regioisomerengemisches zu unterdrücken und selektiv ein das 1,2,4-Regioisomer zu erhalten, kann der Reaktion einwertiges Kupfer (häufig Cu(I)Br) oder zweiwertiges Kupfer mit einem milden Reduktionsmittel (häufig Cu(II)SO<sub>4</sub> und Natriumascorbat) in katalytischen Mengen beigelegt werden (Abbildung 33). Dies bewirkt einen veränderten

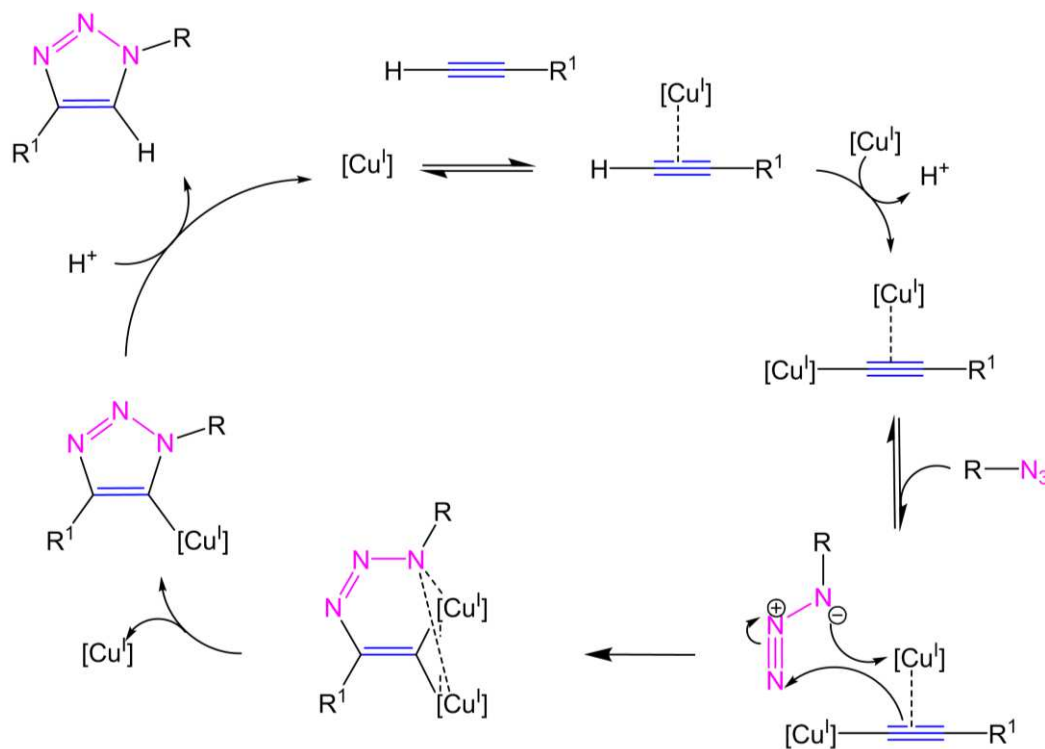


Abbildung 34: Reaktionsmechanismus nach Worrell et al.<sup>169</sup> der Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) unter der Beteiligung zweier Kupferionen.

Reaktionsmechanismus unter dem ausschließlich das 1,2,4-Triazol erhalten wird. Die Klärung des genauen Reaktionsmechanismus dauert derzeit noch an, jedoch haben Worrell *et al.*<sup>169</sup> erst 2013 einen Mechanismus vorgestellt, der zwei Kupferionen an der Reaktion beteiligt sieht, was durch deren Daten begründet ist. Zunächst koordiniert ein Kupferion an das Alkin, bevor das zweite Kupferion das Methinproton abstrahiert und selbst an die Alkinfunktion addiert. Im zweiten Schritt findet dann die Cycloadditionsreaktion mit dem Azid statt. Hierbei entsteht zunächst ein sechsringähnlicher Übergangszustand, der nach Abstraktion eines Kupferions einen Fünfring bildet. Im letzten Schritt wird auch das zweite Kupferion wieder zurückgewonnen und gegen ein Proton ausgetauscht. Die Beteiligung zweier Kupferionen liefert die sterische Begründung für die selektive Bildung des 1,2,4-Triazols (Abbildung 34).

Wie bereits angedeutet, erlaubt der zusätzliche Syntheseschritt das Einbringen verschiedener Motive in das jeweilige Polymer ohne dass die Lösungsmittelprobleme der Steglich-Veresterung auftreten. In Tabelle 9 (oben) sind sechs verschiedene Reaktionen gezeigt, bei denen ebenso viele verschiedene Motive in das Polymer eingebracht werden konnten. Dabei gelang es, vergleichsweise unpolare Verbindungen wie Benzylazid (BA) genauso in das Polymer einzubringen wie 6-Azidomethyluracil (AMU) oder 4-Azidobenzoessäure (ABS), welches sehr polare Verbindungen sind. In Abbildung 35 sind die verschiedenen Strukturformeln der synthetisierten und in S-S/B-S eingeführten Azide

Tabelle 9: Liste der durchgeführten CuAAC-Reaktionen unter Angabe des verwendeten Alkins (1 eq), des Azids, sowie die eingesetzten Äquivalente aller Reagenzien.

| Probe              | Alkin         | Azid <sup>a</sup> | CuBr | PMDTA |      |
|--------------------|---------------|-------------------|------|-------|------|
|                    |               |                   | eq   | eq    |      |
| <b>S-S/B-S-I</b>   | S-S/B-S-C≡C-c | EAA               | 1.0  | 0.3   | 0.07 |
| <b>S-S/B-S-II</b>  | S-S/B-S-C≡C-c | BA                | 1.7  | 0.1   | 0.07 |
| <b>S-S/B-S-III</b> | S-S/B-S-C≡C-b | ABN               | 2.6  | 0.3   | 0.25 |
| <b>S-S/B-S-IV</b>  | S-S/B-S-C≡C-b | AP                | 4.1  | 0.4   | 0.40 |
| <b>S-S/B-S-V</b>   | S-S/B-S-C≡C-b | AMU               | 1.4  | 0.1   | 0.10 |
| <b>S-S/B-S-4</b>   | S-S/B-S-C≡C-a | ABS               | 1.4  | 0.1   | 0.10 |
| <b>S-S/B-S-7</b>   | S-S/B-S-C≡C-d | ABS               | 1.3  | 0.1   | 0.06 |
| <b>S-S/B-S-11</b>  | S-S/B-S-C≡C-e | ABS               | 1.5  | 0.2   | 0.19 |
| <b>S-S/B-S-15</b>  | S-S/B-S-C≡C-f | ABS               | 1.0  | 0.1   | 0.05 |
| <b>S/B-8</b>       | S/B-C≡C-a     | ABS               | 2.7  | 0.1   | 0.17 |
| <b>S/B-18</b>      | S/B-C≡C-b     | ABS               | 1.9  | 0.1   | 0.12 |

<sup>a</sup> Ethyl-2-azidoacetat (EAA), Benzylazid (BA), 4-(Azidomethyl)benzonnitril (ABN), 3-Azido-1-propanol (AP), 6-Azidomethyluracil (AMU), 4-Azidobenzoessäure (ABS)



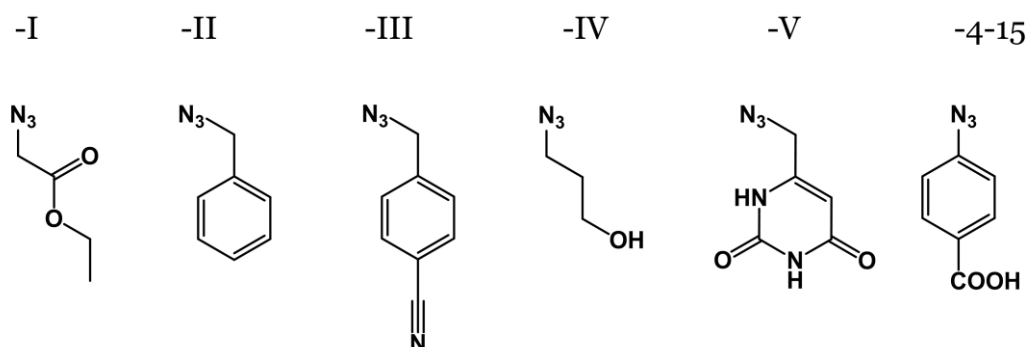


Abbildung 35: Verschiedene Azide, die erfolgreich synthetisiert und in S-S/B-S eingeführt werden konnten. -I) Ethyl-2-azidoacetat (EAA), -II) Benzylazid (BA), -III) 4-(Azidomethyl)benzotrile (ABN), -IV) 3-Azido-1-propanol (AP), -V) 6-Azidomethyluracil (AMU), -4-15) 4-Azidobenzoensäure (ABS).

dargestellt. In Tabelle 10 ist gezeigt, dass all diese Reaktionen mit hohen Ausbeuten und Umsätzen erfolgreich durchgeführt werden konnten, sodass hier von einer „Toolbox“-Reaktion gesprochen werden kann. Diese zeichnet sich dadurch aus, dass unter den immergleichen Reaktionsbedingungen verschiedenste Reaktanden miteinander zur Reaktion gebracht werden können. In diesem Fall ist es die Reaktion eines terminalen Alkins statistisch verteilt entlang einer Polymerkette mit verschiedenen organischen Aziden.

Viele Azide sind kommerziell erhältlich, jedoch sind sie auch synthetisch sehr einfach zugänglich und somit leicht selbst zu synthetisieren. Azide können leicht über ihre

Tabelle 10: Liste der durchgeführten CuAAC-Reaktionen unter Angabe des Umsatzes, der Ausbeute (Gleichung 11), des Modifizierungsgrades (Gleichung 9) sowie der Dispersität  $\bar{D}$  (ermittelt durch GPC).

| Probe       | Umsatz<br>[%] | Ausbeute<br>[%] | $f_{\text{Ges}}^a$<br>[%] | $\bar{D}$ |
|-------------|---------------|-----------------|---------------------------|-----------|
| S-S/B-S-I   | 91            | 44              | 8                         | 2.5       |
| S-S/B-S-II  | 93            | 75              | 8                         | 2.1       |
| S-S/B-S-III | 93            | 79              | 6                         | 1.5       |
| S-S/B-S-IV  | 91            | 85              | 6                         | 1.8       |
| S-S/B-S-V   | 100           | 51              | 6                         | 1.5       |
| S-S/B-S-4   | 83            | 87              | 4                         | 1.8, 1.7* |
| S-S/B-S-7   | 85            | 78              | 7                         | 1.9, 1.5* |
| S-S/B-S-11  | 75            | 85              | 11                        | 1.4       |
| S-S/B-S-15  | 72            | 81              | 15                        | 5.0, 1.5* |
| S/B-8       | 76            | 86              | 8                         | 2.8       |
| S/B-18      | 87            | 78              | 18                        | 1.7       |

\* wegen starker Säuleninteraktionen wurde bei diesen Proben dem Laufmittel (THF) 1.5 vol% Essigsäure zugesetzt (siehe Abbildung 38), <sup>a</sup> mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmt

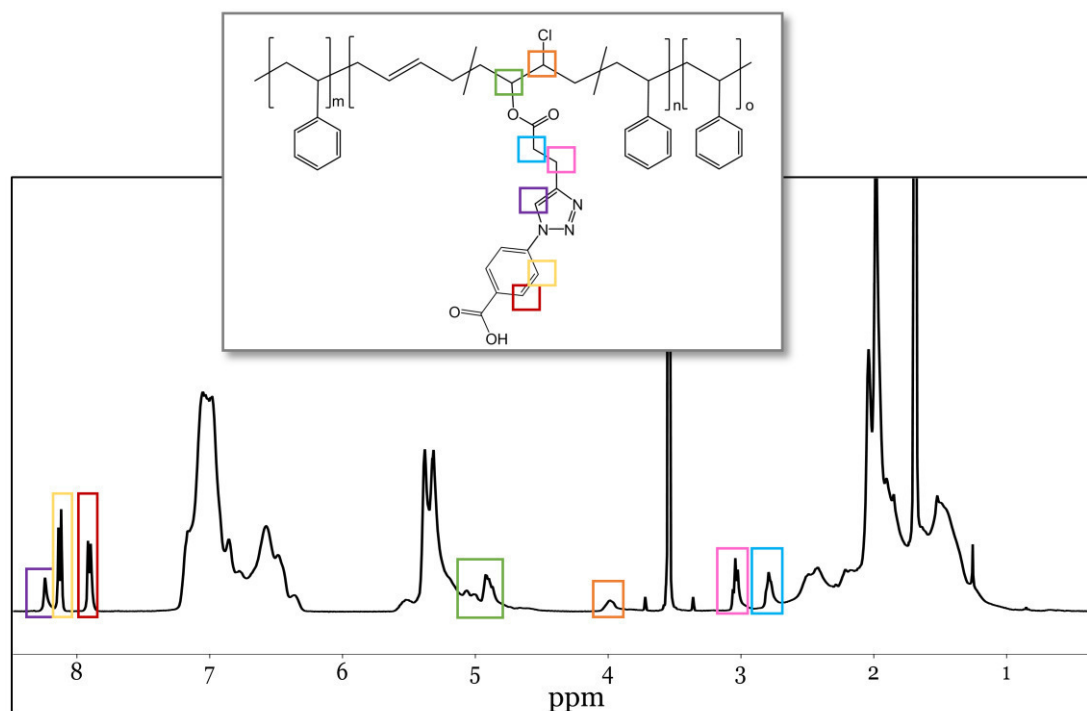


Abbildung 36: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von S-S/B-S-4. In grün gekennzeichnet sind die Methinprotonen und das resultierende Signal direkt neben der Estergruppe und in orange gekennzeichnet sind die Methinprotonen und das resultierende Signal direkt neben dem Chloratom. Die Signale der Linkerprotonen benachbart zur Estergruppe sind in hellblau und pink gekennzeichnet. Das Proton des Triazolrings ist in lila dargestellt und die aromatischen Protonen benachbart zum Triazolring in gelb und rot.

Brom- bzw. Chloranaloga durch Umsatz mit Natriumazid in einem Gemisch aus Wasser und Aceton (2/8, *v/v*) hergestellt werden. Auch die Aufreinigung der Azide, welche durch eine Extraktion mit Dichlormethan erfolgt, ist einfach und mit nur wenigen Verlusten durchzuführen. Im Appendix (Kapitel 11.2) sind die entsprechenden Synthesen dargestellt. Auch die Beurteilung, ob die entsprechende Azidierungsreaktion erfolgreich gewesen ist, lässt sich leicht spektroskopisch verfolgen. Hierbei ist die <sup>13</sup>C-Spektroskopie besonders nützlich, da Kohlenstoffatome benachbart zu Bromiden (generell Halogenen) meist deutlich weiter hochfeldverschoben sind, als ihre Azid-Analoga. Am Beispiel von Benzylbromid wird dies deutlich: Das Kohlenstoffatom zwischen Ring und Bromid weist eine Verschiebung von  $\delta = 33$  ppm auf, während es zwischen Ring und Azid eine Verschiebung von  $\delta = 55$  ppm aufweist (siehe Appendix, Kapitel 11.2). Auf diese Weise sind die verschiedenen benötigten Azide leicht zugänglich.

Zur Bestimmung des Umsatzes sowie des Modifizierungsgrades ist auch hierbei zunächst eine <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Analyse notwendig (Abbildung 36). Dabei spielt die Bildung des Triazolrings eine besonders entscheidende Rolle. Das Proton innerhalb des Triazolrings (lila) weist eine charakteristische Verschiebung bei etwa  $\delta = 8.0$  ppm (in CDCl<sub>3</sub>) bzw.  $\delta = 8.2$  ppm (in THF) auf. Ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Singulett bei dieser Verschiebung neu zu beobachten, ist es auf die Bildung des Triazolrings zurückzuführen.

Tabelle 11: Vergleich zur Bestimmung des Gesamtmodifizierungsgrades mittels Elementanalytik ( $f_{\text{Ges}}^{\text{E}}$ ) und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ( $f_{\text{Ges}}^{\text{NMR}}$ ). Zusätzlich aufgeführt ist der mittels Elementanalytik bestimmte Stickstoffanteil.

| Probe              | Stickstoffanteil<br>[%] | $f_{\text{Ges}}^{\text{E}}$<br>[%] | $f_{\text{Ges}}^{\text{NMR}}$<br>[%] |
|--------------------|-------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| <b>S-S/B-S-I</b>   | 3.11                    | 7                                  | 8                                    |
| <b>S-S/B-S-II</b>  | 3.58                    | 8                                  | 8                                    |
| <b>S-S/B-S-III</b> | 4.43                    | 7                                  | 6                                    |
| <b>S-S/B-S-IV</b>  | 3.52                    | 7                                  | 6                                    |

Auch die weiteren Protonen des verwendeten Azids (hier 4-Azidobenzoesäure) sind im resultierenden Spektrum zu identifizieren (aromatische Signale, Dupletts, bei  $\delta = 7.90$  ppm und  $\delta = 8.13$  ppm). Auffällig ist auch, dass die Protonen des in der Steglich-Veresterung verwendeten Linkermoleküls durch die Bildung des Triazolrings weiter aufgespalten werden (pink und hellblau). Die Methylenprotonen benachbart zum Triazolring sind nach dessen Bildung deutlich weiter tieffeldverschoben bei etwa  $\delta = 3.04$  ppm zu beobachten, wohingegen die Methylenprotonen benachbart zur Estergruppe weniger stark beeinflusst bleiben und weiterhin bei etwa  $\delta = 2.79$  ppm zu beobachten sind.

Die Bestimmung des Modifizierungsgrades erfolgte jedoch nicht ausschließlich über  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, sondern auch mittels Elementanalyse als Vergleich. Die im Triazolring befindlichen Stickstoffatome sind geeignet, um deren Anteil mittels Elementanalytik festzustellen und darüber auch den Gesamtmodifizierungsgrad zu ermitteln. In Tabelle 11 ist eine Gegenüberstellung der aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren berechneten und mittels Elementanalytik bestimmten Modifizierungsgraden gezeigt. Dabei fällt auf, dass die ermittelten Modifizierungsgrade beider Methoden in guter Übereinstimmung miteinander sind. Die Abweichung liegt im Bereich von etwa 1%, was insofern zufriedenstellend ist, wenn man die Schwächen beider Methoden bedenkt.

Im  $^1\text{H-NMR}$  sind die Signale sehr verbreitert zu sehen, da in Polymeren (bedingt durch die Segmentbewegung) die Mittelung des lokalen Feldes häufig etwas zu langsam erfolgt. Diese Tatsache erschwert deren exakte Integration und resultiert in einem kleinen Fehler. Zudem können veränderte Relaxationszeiten in Polymeren zu ungenauen Integralen führen. Die Elementanalytik ist hierbei deutlich exakter, aber gleichzeitig auch aufwändiger durchzuführen. Da das Element Stickstoff hierbei von Interesse ist, das sich in großen Mengen in unserer Umgebung befindet, muss hier sehr exakt gearbeitet werden, um keine Verunreinigungen in der Probe vorzufinden. Insgesamt sind die Messergebnisse in guter Übereinstimmung und die  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen hinreichend genau.

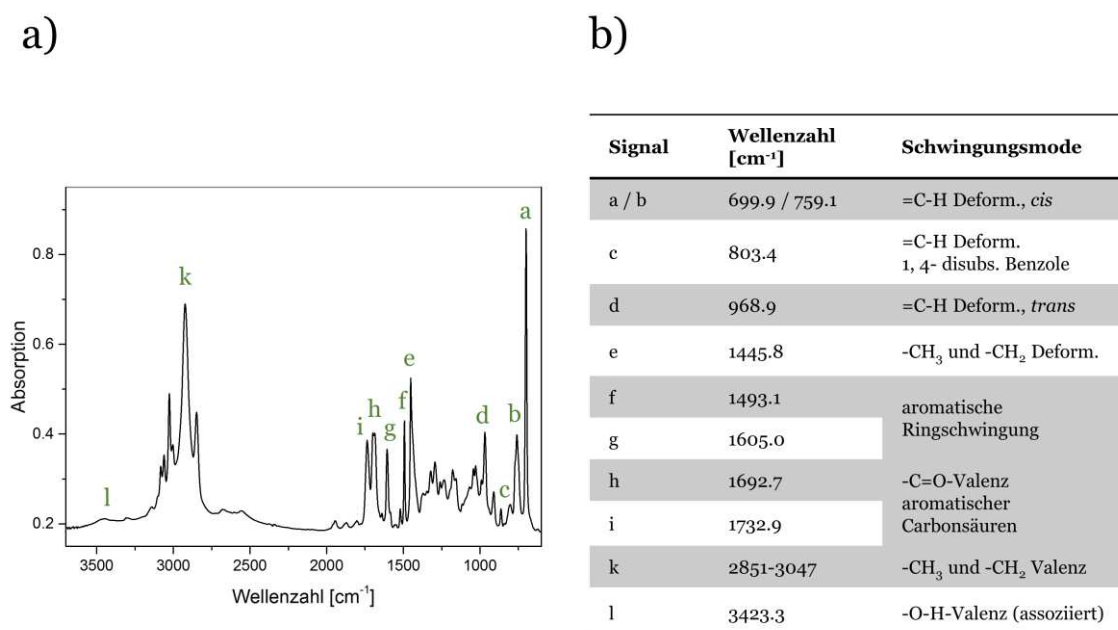


Abbildung 37: a) FTIR-Spektrum von S-S/B-S-4. Markante Signale sind markiert und in der Tabelle (b) näher spezifiziert und konkreten Schwingungsmoden zugeordnet<sup>165</sup>.

Über die CuAAC wurden nicht nur sehr verschiedene Motive in die Polymere eingebracht, sondern besonders ein Motiv näher untersucht. Durch die Reaktion von S-S/B-S-C≡C mit 4-Azidobenzoesäure wird eine freie Carbonsäure in das Polymer eingeführt, die in der Lage ist Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Die Strukturaufklärung dieser Proben erfolgte nicht nur mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, sondern wurde auch über FTIR-Spektroskopie bestätigt. In Abbildung 37a ist das FTIR-Spektrum von S-S/B-S-4 exemplarisch dargestellt. In Abbildung 37b sind die identifizierten Signale aufgelistet und den Signalen zugeordnet.

Nach der erfolgreichen Strukturaufklärung aller in Tabelle 9 aufgeführten Proben, wurden diese ebenfalls mittels GPC charakterisiert. Die Dispersitäten der mittels CuAAC modifizierten Proben in Tabelle 9 zeigen jedoch eine systematische Verbreiterung über alle gemessenen Proben, insbesondere die sehr polaren Proben. Dass es sich um eine systematische Verbreiterung der Proben handelt und nicht etwa eine Vernetzung der Proben unter den gegebenen Reaktionsbedingungen stattgefunden hat, konnte durch die vorübergehende Beimischung von Essigsäure zum Laufmittel THF gezeigt werden. Kommt es zu Wechselwirkungen eines gelösten Polymers mit der stationären Phase, so resultiert dies in verbreiterten Signalen, da durch die Wechselwirkung das Eluieren verzögert werden kann. Um solche unerwünschten Wechselwirkungen zu unterdrücken, können dem Laufmittel verschiedene Additive (zum Beispiel Salze oder Säuren) beigemischt werden. Sind die Wechselwirkungen (wie in diesem Falle) auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen, so ist eine Beimischung von Essigsäure

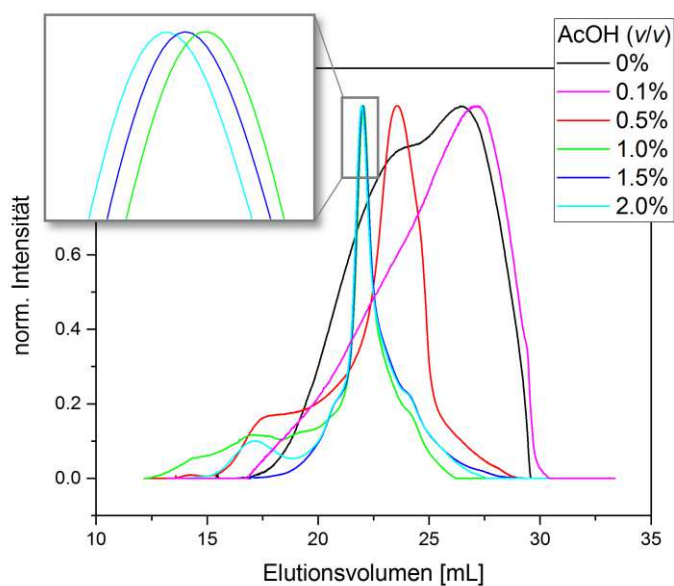


Abbildung 38: GPC-Chromatogramme von S-S/B-S-15 mit THF als mobile Phase und verschiedenen Konzentrationen Essigsäure als Additiv.

zum Laufmittel möglich<sup>170</sup>. In Abbildung 38 sind die GPC-Chromatogramme bei verschiedenen Essigsäurekonzentrationen im Laufmittel (THF) gezeigt. Es ist eine deutliche Veränderung der Chromatogramme zu sehen. Ohne Zusatz von Essigsäure treten starke Wechselwirkungen mit der stationären Phase auf, was in einem sehr verbreiterten Signal resultiert. Ab einer Konzentration von 1.0% Essigsäure in der mobilen Phase ist eine schmale Molekulargewichtsverteilung zu beobachten, die sich mit weiterer Erhöhung der Essigsäurekonzentration nicht weiter verbessert – also frei von Interaktionen ist. Die Chromatogramme mit 1.5% und 2.0% Essigsäurekonzentration im Laufmittel sind nahezu identisch in ihrer Form, wenn auch leicht verschoben. Im Bereich niedriger Elutionsvolumina sind jedoch weiter geringe Unterschiede in Form einer Schulterbildung deutlich zu erkennen. Anhand dieses Experiments kann gezeigt werden, dass die in Tabelle 10 gezeigten Dispersitäten durch die Interaktion der modifizierten Polymere mit der stationären Phase der Säule zu Stande kommen und mit einer Beimischung von 1.5% Essigsäure zum Laufmittel weitgehend unterdrückt werden können. Die Verbreiterung der Signale ist dementsprechend nicht auf eine Vernetzung des Polymers zurückzuführen, sondern auf (unterdrückbare und), durch das Einführen sehr polarer Gruppen, erwartbare Wechselwirkungen.

#### 6.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine neue Synthesestrategie für Styrol-Butadien-Copolymere entwickelt und publiziert<sup>137</sup> werden konnte. Im ersten Schritt findet dabei eine Epoxidierung mit anschließender Hydrolyse statt. In einem zweiten Schritt

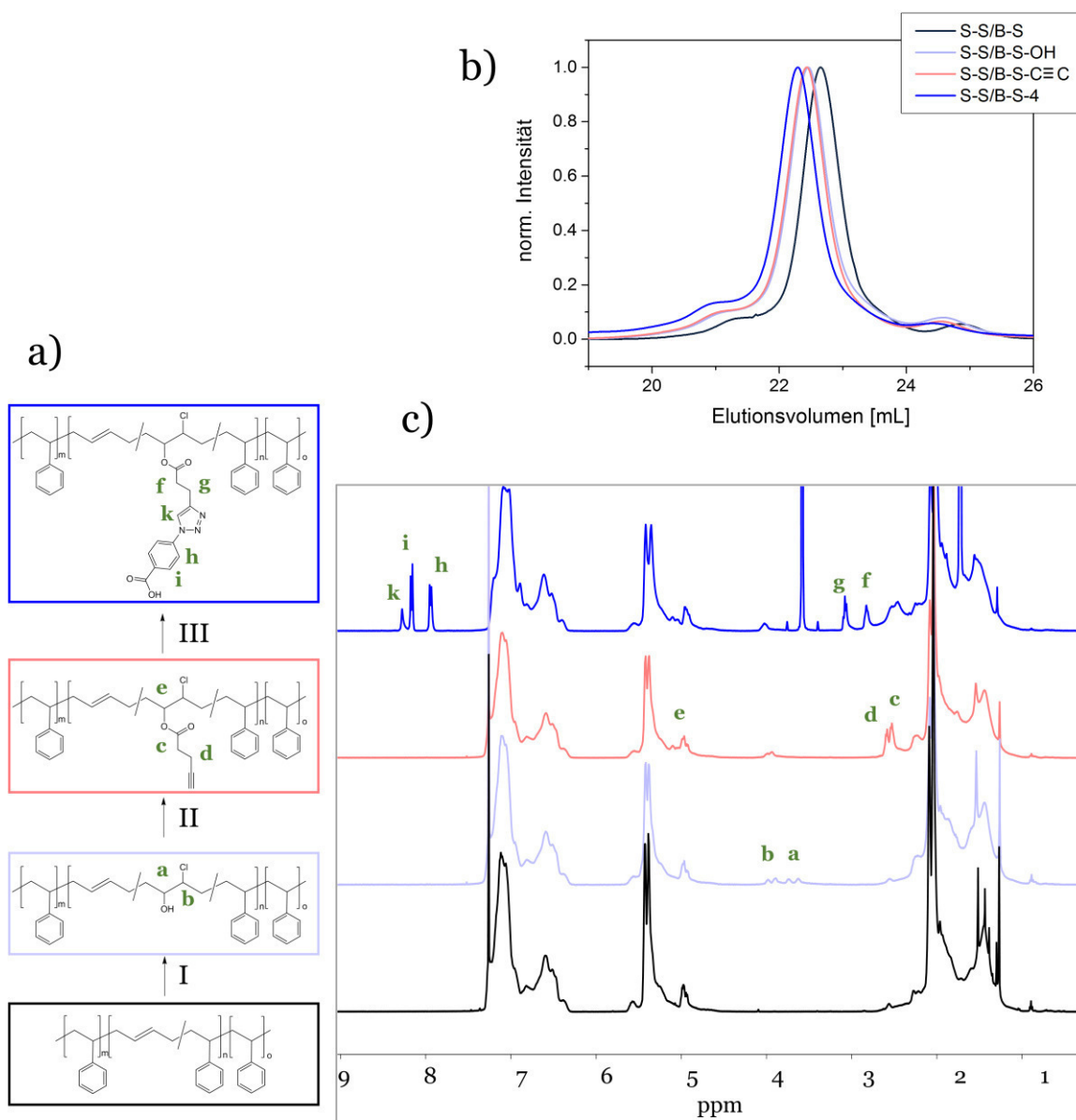


Abbildung 39: a) Schematische Darstellung der 3-Stufen Modifizierungsstrategie von unten nach oben. I) *m*-CPBA, THF, RT, o.n., II) HCl, THF, RT, o.n., III) 4-Azidobenzoesäure, Cu(I)Br, PMDTA, THF, RT, o.n. b) Elutionsprofile von S-S/B-S-4 über alle Reaktionsstufen, c) <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von S-S/B-S-4 über alle Reaktionsstufen. Mit kleinen Buchstaben (grün) sind die Verschiebungen relevanter Signale den jeweiligen Strukturelementen (in a) zugeordnet.

kann dann über eine Steglich-Veresterung ein terminales Alkin in das Polymer eingeführt werden, welches in einem letzten Schritt durch eine CuAAC mit einem scheinbar beliebigen Azid zur Reaktion gebracht werden kann. Die Synthese verschiedenster Azide konnte hierbei ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden, welche dann in S-S/B-S integriert werden konnten.

Die CuAAC-Reaktion kann dann ausgelassen werden, wenn das gewünschte Motiv als Carbonsäure vorliegt und in Lösungsmitteln wie DCM oder THF löslich ist. In diesem Falle kann das entsprechende Motiv direkt über die Steglich-Veresterung in das Polymer

integriert werden. Auch dies konnte erfolgreich anhand der S-S/B-S-Ala Proben gezeigt werden.

Ungeeignet für die Modifizierung von Styrol-Butadien-Copolymeren scheint die Thiol-En-Click-Reaktion mit AIBN als Initiator. Da in dieser Reaktion freie Thiolradikale erzeugt werden, welche dann selektiv an die 1,2-Polybutadieneinheiten addieren sollen, besteht die Gefahr der Vernetzung. Durch geschicktes Einstellen der Verhältnisse von Doppelbindung zu Radikalstarter und Thiol kann zwar ein gewisser Umsatz erreicht werden, jedoch ist Vernetzung häufig als Nebenreaktion zu beobachten. Zudem muss die Optimierung der Reaktionsbedingungen für jedes Thiol erneut erfolgen. Dementsprechend ist eine Modifizierung über diese Reaktion zwar möglich, aber deutlich schwieriger zu kontrollieren als die zuvor genannte neue dreistufige Modifizierungsstrategie.

In Abbildung 39 sind zusammenfassend das generelle Reaktionsschema der neu entwickelten 3-Stufen-Modifizierungsstrategie,  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren über alle Reaktionsstufen sowie GPC-Chromatogramme über alle Reaktionsstufen gezeigt.





## 7. Der Einsatz von Wasserstoffbrückenbindungen zur Erzeugung von supramolekularen Polymernetzwerken

Im vergangenen Kapitel wurden die verschiedenen angewendeten Methoden zur Modifizierung von Styrol-Butadien-Copolymeren vorgestellt. Dadurch konnten verschiedene Wasserstoffbrückenbindungsmotive in S-S/B-S eingeführt werden, deren Eigenschaften in diesem Kapitel näher charakterisiert werden. Es werden sowohl die mechanischen Eigenschaften als auch die morphologischen Änderungen durch die Modifizierung sowie die thermodynamischen Charakteristika der Komplexierungsvorgänge eingeführter Carbonsäuren untersucht. Dadurch, dass sich die Wasserstoffbrückenbindungen temperaturabhängig öffnen und schließen, wird dieser Prozess mit den genannten (temperaturabhängigen) Methoden detailliert beschreibbar. Da solche Polymere als Matrix für die hierarchischen Kompositmaterialien des SFB 986 Anwendung finden sollen, wird zudem die Eignung der untersuchten Polymere hierfür anhand ihrer mechanischen Eigenschaften diskutiert.

### 7.1 Einführung

Wie bereits in Kapitel 3.2.3 erläutert, gibt es verschiedene Möglichkeiten supramolekulare Netzwerke aufzubauen. Eine von ihnen stellen die Wasserstoffbrückenbindungen dar, welche aufgrund ihres relativ einfachen synthetischen Zugangs häufig Anwendung finden. Im letzten Kapitel (Kapitel 6) konnten verschiedene Wasserstoffbrückenbindungsmotive, wie eine terminale Carbonsäure, Boc- $\beta$ -Alanin oder auch ein Uracil-Derivat, erfolgreich in Styrol-Butadien-Copolymere eingebaut werden. Die Motive sind hierbei statistisch entlang der Kette verteilt. Ob bzw. inwiefern sich tatsächlich supramolekulare Netzwerke ausbilden und wie deren Beschaffenheit zu beschreiben ist, lässt sich mit einer Reihe verschiedener analytischer Methoden feststellen. Diese werden im Folgenden kurz vorgestellt.

#### 7.1.1 Polymernetzwerke und deren Beschreibung

Wenn Polymere dreidimensional miteinander verknüpft vorliegen, so spricht man von einem Polymernetzwerk. Je nach Art der Verknüpfung können solche Netzwerke in drei verschiedene Typen eingeteilt werden: permanente Netzwerke, supramolekulare Netzwerke und verschlaufte Netzwerke<sup>171, 172</sup> (Abbildung 40).

Permanente Netzwerke zeichnen sich dadurch aus, dass es sich bei den Verknüpfungen um kovalente Bindungen handelt. Eine Weiterverarbeitung dieser

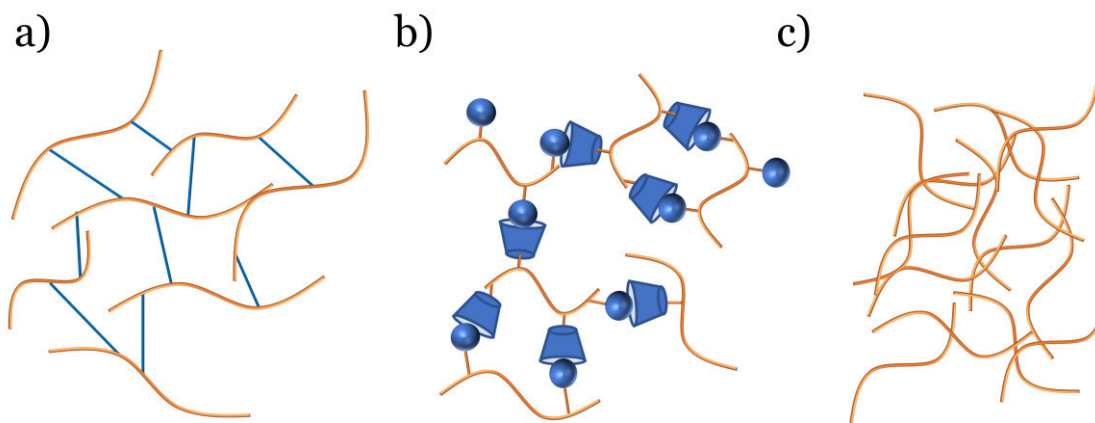


Abbildung 40: Schematische Darstellung verschiedener Arten von Polymernetzwerken. a) Permanente Netzwerke, b) Supramolekulare Netzwerke, c) Verschlaufte Netzwerke.

Materialien ist nach dem Formen des Netzwerks kaum noch möglich. Einer der bekanntesten Vertreter permanenter Polymernetzwerke ist Gummi, das Vulkanisat aus Natur- oder Synthetikgummi. Wird Kautschuk beispielsweise durch den Einsatz von Schwefel vulkanisiert, so ergeben sich je nach Vernetzungsgrad Elastomere (elastisch verformbarer Gummi, weitmaschig vernetzt) oder Duroplaste (nicht verformbar, engmaschig vernetzt)<sup>173</sup>.

Bei supramolekularen Netzwerken entstehen die Verknüpfungspunkte nicht durch kovalente Bindungen, sondern durch nicht-kovalente Bindungen. Wie in 3.2.2 erläutert, kann es sich dabei beispielsweise um Wasserstoffbrückenbindungen, Metall-Ligand-Koordinationen,  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen oder auch elektrostatische Wechselwirkungen handeln. Also eben solche, die als supramolekulare Wechselwirkungen bekannt sind. Diese Netzwerke sind daher temporär, da die genannten nicht-kovalenten Bindungen sich reversibel öffnen und schließen können. Dies führt dazu, dass Materialien auf der Basis solcher Netzwerke durchaus weiterverarbeitet werden können, was ihren großen Vorteil im Vergleich zu permanenten Netzwerken darstellt<sup>75</sup>. Nachteilig zu bewerten ist, dass supramolekulare Netzwerke in der Regel eine geringere Temperaturstabilität und höhere Zugfestigkeiten aufweisen im Vergleich zu permanenten Netzwerken.

Verschlaufte Netzwerke hingegen weisen keinerlei Knotenpunkte im eigentlichen Sinne auf, sondern Verschlaufungen von langen Polymerketten. Dies liegt bei langen Polymeren oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur  $T_g$  vor und äußert sich darin, dass der Zug- bzw. Schermodul bei einer vorgegebenen Deformation bei Überschreiten der  $T_g$  nur ca. 3-5 Größenordnungen abfällt und dann annähernd konstant bleibt (ein Plateau durchläuft) bevor er zu langen Zeiten hin weiter abfällt, während bei kurzen Polymeren der Modul oberhalb von  $T_g$  kontinuierlich stark abnimmt. Die molekulare Beweglichkeit

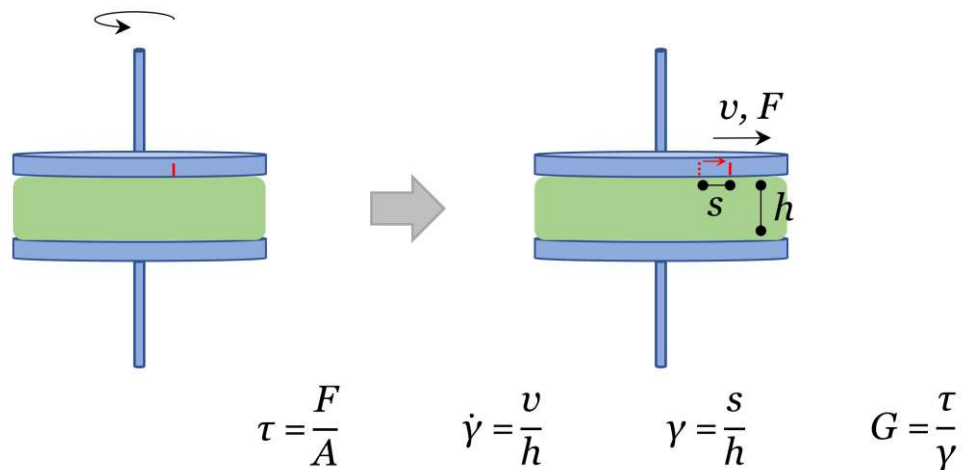


Abbildung 41: Schematischer Aufbau eines Rheometers mit Platte-Platte-Modell (links). Rechts sind der Zustand nach der angelegten Spannung durch Drehen der oberen Platte sowie die wichtigsten Kenngrößen und deren mathematische Beziehung zueinander dargestellt.

der langen Polymerketten ist dann aufgrund der gegenseitigen Behinderung der Ketten so eingeschränkt, dass ein physikalisches Netzwerk entsteht<sup>172, 174</sup>. Um die genannten Netzwerke physikalisch zu beschreiben, kann man deren Deformationsverhalten (im Festkörper) oder deren Fließverhalten (in der Schmelze) genauer untersuchen. Durch die Vernetzung wird ein Material härter und steifer im Vergleich zu einem identischen unvernetzten Material. Diesen Fakt macht man sich bei Messungen zu Nutze, in denen die Probe gegen sich selbst verschert wird – sog. Scherrheologie. In Abbildung 41 ist schematisch die Funktionsweise eines Scherrheometers gezeigt. Gezeigt ist ein Platte-Platte-Modell, wobei sich zwischen den Platten die Probe befindet. Die untere der beiden Platten ist dabei fest und unbeweglich, wohingegen die obere Platte parallel zur unteren bewegt werden kann. Dabei wirkt auf die Probe eine Kraft, die Scherkraft  $F$ . Je nachdem wieviel Scherkraft pro Fläche aufgebracht wird, ergibt sich die Schubspannung  $\tau$  und je nachdem wie schnell die Bewegung ausgeführt wird, ergibt sich die Scherrate  $\dot{\gamma}$ . Abhängig von der Auslenkung ist die sogenannte Scherdeformation  $\gamma$ . Sie ist der Quotient aus Auslenkung  $s$  und Messspaltweite  $h$  und gibt die prozentuale Deformation der Probe zwischen den Platten an. Aus dem Quotienten von Schubspannung und Scherdeformation kann dann schließlich der Schubmodul  $G$  bestimmt werden<sup>172, 175</sup>. Wenn die obere Platte sich oszillierend hin und her bewegt, so ergibt sich eine Schwingungsfrequenz. Die Schwingungsbewegung ist üblicherweise sinusförmig und wirkt nun auf die Probe. Je nach Material wird eine unterschiedliche Messantwort beobachtet. Zeigt sich eine zeitliche Verzögerung der Messantwort zwischen den Sinuskurven der Messvorgabe und des

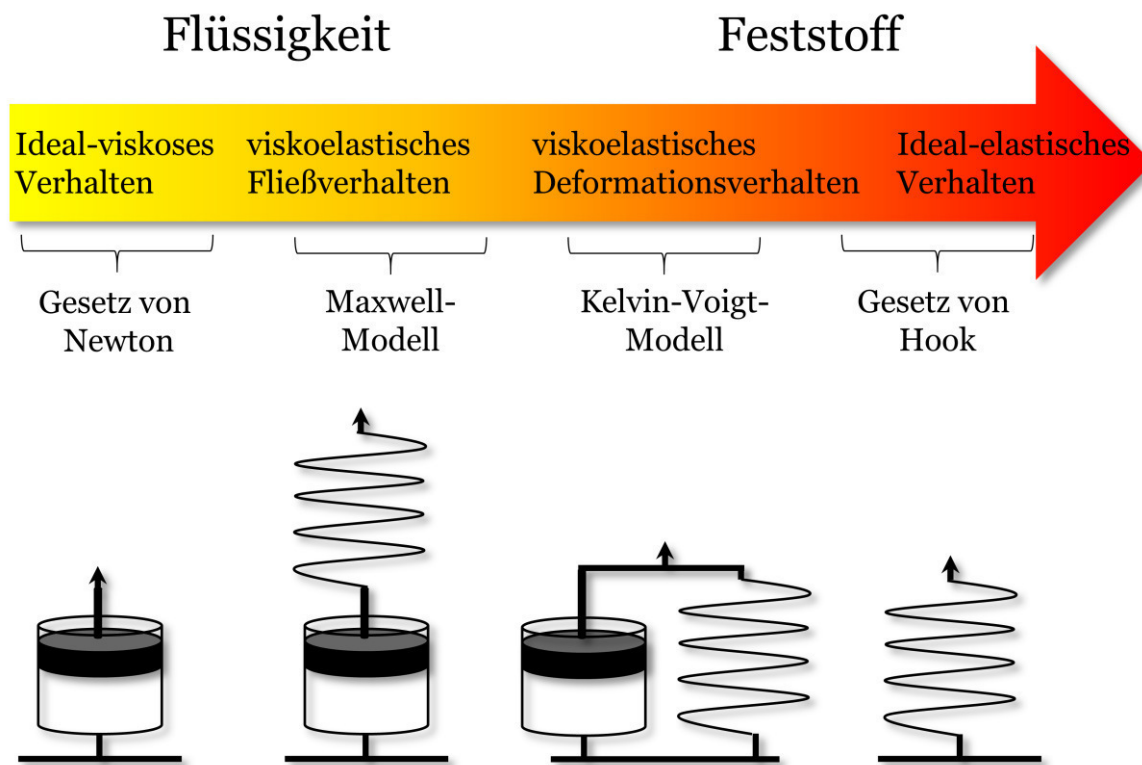


Abbildung 42: Verschiedene Arten rheologischen Verhaltens von Flüssigkeiten und Feststoffen und das jeweilige physikalische und mathematische Beschreibungsmodell.

Messergebnisses, so wird von einer Phasenverschiebung  $\delta$  gesprochen. Bei ideal-elastischem Deformationsverhalten ist keine Phasenverschiebung zu beobachten (die Phasenverschiebung beträgt  $\delta = 0^\circ$ ) während sie bei ideal-viskosem Deformationsverhalten  $\delta = 90^\circ$  beträgt. Bei viskoelastischem Verhalten liegt die Phasenverschiebung bei einem Wert von  $\delta = 0-90^\circ$  und beschreibt Materialien, die gleichzeitig viskoses und elastisches Verhalten zeigen, wie Polymerschmelzen oder polymere, thermoplastische Festkörper<sup>175</sup>.

Zur anschaulichen Beschreibung dieser Prozesse finden verschiedene Modelle Anwendung (Abbildung 42). Ideal-elastisches Verhalten kann durch eine Feder, dem Hook-Element, gut beschrieben werden. Bei Belastung zeigt die Feder spontane Verformung, die konstant bleibt, solange eine konstante Kraft wirkt. Je nach Stärke der angelegten Kraft ändert sich die Auslenkung der Feder, da die angelegte Kraft und Auslenkung proportional zueinander sind. Der Proportionalitätsfaktor entspricht hierbei der Steifigkeit der Feder (Federkonstante). Bei Entlastung der Feder kehrt diese spontan und unmittelbar in ihren Ausgangszustand zurück. Ihr Verhalten ist dementsprechend elastisch. Es ist keine zurückbleibende Verformung zu beobachten<sup>172, 175</sup>.

Ein Dämpfungszyylinder, das Newton-Element, hingegen beschreibt ideal-viskoses Verhalten anschaulich (beispielsweise ein Zylinder in einem Honigtopf). Wirkt eine

konstante Kraft auf den Dämpfungskolben, so bewegt dieser sich mit konstanter Geschwindigkeit. Je größer die angelegte Kraft hierbei ist, desto größer ist auch die Geschwindigkeit des Kolbens. Der Proportionalitätsfaktor beschreibt in diesem Modell die innere Reibung des Dämpfers, also den Fließwiderstand (Viskosität) der Dämpfungsflüssigkeit. Findet anschließend eine Entlastung des Systems statt, bleibt der Kolben in der aktuellen Position. Es ist eine dauerhafte Verformung zu beobachten. Kombinationen beider Elemente beschreiben dann viskoelastisches Verhalten<sup>172, 175</sup>.

### Maxwell-Modell

Von einem Maxwell-Körper wird gesprochen, wenn ein Hook- und ein Newton-Element in Reihe geschaltet vorliegen. Kommt es zu einer Belastung, so verformt sich die Feder unmittelbar, bevor es anschließend zu einer Bewegung des Dämpfungskolbens kommt. Findet dann Entlastung statt, verformt sich die Feder abermals unmittelbar zurück in ihren Ausgangszustand, während das Dämpfungselement weiterhin deformiert bleibt. Ein Material, das durch das Maxwell-Modell beschrieben wird, liegt also nach der Belastung weiterhin teilweise deformiert vor. Das Ausmaß der Rückstellung entspricht dem elastischen Anteil, während die Deformation dem viskosen Anteil entspricht<sup>175</sup>.

### Kelvin-Voigt-Modell

Das Kelvin-Voigt-Modell besteht aus der Parallelschaltung eines Hook- und eines Newton-Elements. In der Belastungsphase verformen sich die Feder und der Dämpfungskolben hierbei gleichzeitig und im selben Maße. Kommt es zur Entlastung des Systems, findet eine vollständige Rückkehr in den Ausgangszustand des Systems statt, da die Feder auch die Verformung des Kolbens vollständig abbauen kann. Das System weist schließlich also keine Deformation auf<sup>175</sup>.

Die quantitative Beschreibung von Viskoelastizität erfolgt über den sogenannten komplexen Schubmodul  $G^*$  bzw. den komplexen Elastizitätsmodul  $E^*$ . Der komplexe Schubmodul ist der Quotient aus Schubspannungsamplitude  $\tau_A$  und der Deformationsamplitude  $\gamma_A$  und beschreibt das gesamte viskoelastische Verhalten einer Probe.  $G^*$  hat die Form einer komplexen Zahl und kann daher wie in Gleichung 12 formuliert werden:

$$G^* = G' + i G'' . \quad 12$$

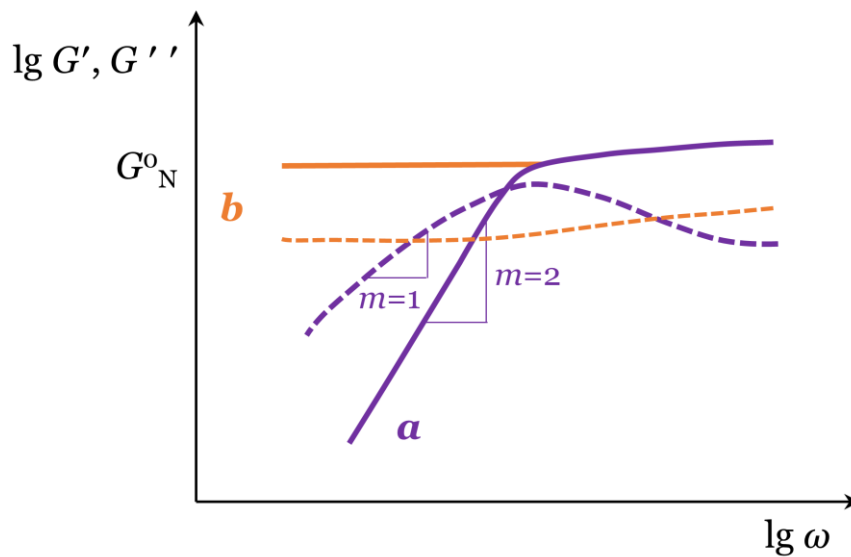


Abbildung 43: Schematische Darstellung des Speichermoduls (durchgezogene Linie) und Verlustmoduls (gestrichelte Linie) eines unvernetzten Polymers (a, lila) und eines vernetzten Polymers (b, orange) bei niedrigen Frequenzen in einem Frequenztest. Der Abfall des Speichermoduls einer unvernetzten Probe ist mit der Steigung  $m = 2$  zu beschreiben und der Abfall des Verlustmoduls mit  $m = 1$  (Maxwell-Verhalten).

Der Speichermodul  $G'$  beschreibt dabei den elastischen Realteil des komplexen Moduls, während der Verlustmodul  $G''$  den viskosen Imaginärteil beschreibt. Der Speichermodul ist dabei proportional zu dem Anteil der Deformationsenergie, der im Material gespeichert wird und nach Entlastung für die elastische Rückstellung genutzt wird. Der Verlustmodul entspricht der Energie, die durch innere Reibung in Wärme umgewandelt wird und daher nicht zur Rückstellung genutzt werden kann<sup>172, 175</sup>.

Über den Quotienten aus Verlust- und Speichermodul ( $\tan \delta$ ) lassen sich dann Rückschlüsse auf das viskoelastische Verhalten einer Probe ziehen. Je größer der Verlustfaktor  $\tan \delta$  ist, desto mehr nähert sich das Verhalten der Probe einem ideal-viskosen Verhalten an (Newton'sches Fließen) und je kleiner der Verlustfaktor ist, desto eher kann von ideal-elastischem Verhalten gesprochen werden. Da messtechnisch bedingt nur ein begrenzter Frequenzbereich zugänglich ist, die Dynamik eines Polymers aber mehrere Frequenzdekaden umfasst, macht man sich das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip zu Nutze. Dieses Prinzip basiert darauf, dass die relative Änderung der Temperatur einen vergleichbaren Einfluss auf die mechanischen Größen hat wie die Änderung der Frequenz. Demzufolge wird eine Probe bei verschiedenen Temperaturen frequenzabhängig vermessen und die erhaltenen Messkurven der Moduln werden anschließend durch Anwendung eines Verschiebungsfaktors  $a_T$  horizontal so verschoben, dass sie sich überlagern. Dadurch erhält man die sogenannte Masterkurve. Sie zeigt dann das frequenzabhängige Verhalten eines Polymers über mehrere Dekaden<sup>176</sup>.

Polymernetzwerke können also durch solche frequenzabhängigen Oszillationsversuche in ihrem dynamischen Verhalten beschrieben werden. Je höher der Vernetzungsgrad einer Probe ist, also je mehr Knotenpunkte existieren, desto steifer ist das Material. Dies resultiert in höheren Werten für den Speichermodul bei kleinen Werten für die Kreisfrequenz  $\omega$ . In Abbildung 43 sind frequenzabhängige Oszillationsversuche für ein vernetztes und unvernetztes Polymer schematisch dargestellt. Es zeigt sich, dass bei unvernetzten Polymeren der Verlustmodul größer ist als der Speichermodul (bei kleinen Werten für  $\omega$ ), also das viskose, plastische Verhalten überwiegt. Die Polymerketten können in diesem Fall aneinander vorbeigleiten, was gemeinhin als „Reptation“ oder „terminales Fließen“ bezeichnet wird. Bei vernetzten Polymeren ist dies nicht der Fall. Dort liegt der Speichermodul oberhalb des Verlustmoduls (bei kleinen und großen Werten für  $\omega$ ), was überwiegend elastisches Verhalten andeutet<sup>172, 175</sup>. Zudem ist ein Bereich zu sehen, in dem der Speicher- und der Verlustmodul sowohl im vernetzten als auch im unvernetzten Polymer (ausreichende Kettenlänge vorausgesetzt) beinahe konstante Werte aufweisen. In diesem Bereich sind die Polymerketten nicht in der Lage aneinander vorbei zu gleiten, sondern werden durch die Verschlaufungen (engl. *entanglement*) bei einem unvernetzten Polymer oder durch die Knotenpunkte bei einem vernetzten Polymer daran gehindert. Dies ist das sogenannte *rubbery plateau*  $G_N^0$ . Über die Lage dieses Bereichs kann auf den Vernetzungsgrad bzw. Verschlaufungsgrad geschlossen werden, denn mittels Gleichung 13<sup>177, 178</sup> kann das Molekulargewicht berechnet werden, das zwischen zwei Knotenpunkten zu finden ist. Dieses sogenannte Entanglement-Molekulargewicht  $M_e$  gibt dementsprechend an, wieviele weitere Monomereinheiten sich durchschnittlich zwischen zwei Verschlaufungs- bzw. Vernetzungspunkten befinden. Das Entanglement-Molekulargewicht kann über die Dichte  $\rho$ , die ideale Gaskonstante  $R$  und die Temperatur  $T$  in den Plateaumodul umgerechnet werden.

$$G_N^0 = \frac{4 \rho R T}{5 M_e} \quad 13$$

Ausschließlich verschlaufte Netzwerke weisen zwar auch einen Bereich konstanter Speicher- und Verlustmodulwerte (Plateau) auf, aber bei geringen Kreisfrequenzen fallen beide Werte ab und der viskose Anteil überwiegt. Die Probe zeigt terminales Fließen. Die Kettendynamik kann bei verschlaufenen Netzwerken (das Molekulargewicht der Polymerketten ist oberhalb des kritischen Molekulargewichts, welches in der Regel dem Zwei- bis Dreifachen von  $M_e$  entspricht) mit dem Reptationsmodell hinreichend beschrieben werden. Liegen die Polymerketten in einem verschlaufenen Netzwerk vor, so werden die Ketten bei angelegter, langsam oszillierender Kraft versuchen sich aneinander vorbei zu bewegen. Dies kann man sich so vorstellen, als dass sich jede Kette innerhalb

einer „Röhre“ befindet, in der sie sich bewegen kann ohne mit den anderen Ketten zu interagieren. Die Berechnung des Speichermoduls auf Grundlage dieser Vorstellung führt zu der Beobachtung, dass die Steigung des Speichermoduls im Bereich kleiner Frequenzen einen Wert von  $m = 2$  aufweist und im Bereich großer Frequenzen einen Wert von  $m = 0.5$ . Dazwischen ist das Plateau zu beobachten. Mit Hilfe dieser Kenngrößen kann ein verschlauftes Netzwerk gut beschrieben werden<sup>172</sup>.

Permanente Netzwerke zeigen keinen Bereich terminalen Fließens, da durch die Vernetzung eine Relaxation ausgeschlossen ist. Über den gesamten Messbereich liegt der Speichermodul oberhalb des Verlustmoduls.

Supramolekulare Netzwerke lassen sich mit Hilfe solcher Untersuchungen nicht zwangsläufig von permanenten Netzwerken unterscheiden. Wird eine Kraft viel länger angelegt als die Lebensdauer des supramolekularen Knotenpunkts ist, so wird dieser sich öffnen, die Probe der Kraft durch Relaxation ausweichen (Neuknüpfung der Vernetzung an anderer Stelle) und dadurch ein terminales Fließen aufweisen. Wird hingegen eine Kraft über einen kürzeren Zeitraum als die Lebensdauer angelegt, so verhält sich das Netzwerk wie ein permanentes Netzwerk<sup>171</sup>. Da aber Wasserstoffbrückenbindungen temperaturabhängiges Verhalten zeigen, kann man sich diese Eigenschaft zu Nutze machen, indem man die reversible, temperaturabhängige Änderung des mechanisch-dynamischen Verhaltens des Netzwerks untersucht (sog. dynamisch-mechanische thermische Analyse - DMTA).

### 7.1.2 Charakterisierung temperaturabhängiger Phänomene von Polymeren im Bulk

In der DMTA können Übergänge, welche mit einer Änderung der mechanischen Eigenschaften des Polymers einhergehen, temperaturabhängig beobachtet werden. Dabei wird bei einer festgelegten Frequenz und Scherdeformation das Polymer über einen weiten Temperaturbereich betrachtet. In Abbildung 44 sind schematisch die verschiedenen beobachtbaren Übergänge dargestellt. Die genauen Temperaturen der Übergänge können über den  $\tan \delta$  identifiziert werden, da dieser an den Übergängen ein intensives Maximum zeigt<sup>130, 153, 179</sup>. Diese Methode wird daher auch häufig gewählt, um Glasübergangstemperaturen zu bestimmen. Neben der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ,  $\alpha$ -Übergang) und der Schmelzübergangstemperatur ( $T_m$ ) können weitere Übergänge wie  $T_\gamma$  oder  $T_\beta$  bei Temperaturen (unterhalb der Glasübergangstemperatur) beobachtet werden.  $T_\gamma$  ist auf lokale translatorische Bewegungen zurückzuführen, während  $T_\beta$  auf Streck- und Biegebewegungen der Bindungen sowie Seitengruppeneffekten beruht und häufig mit der Zähigkeit eines Polymers korreliert<sup>130</sup>. Oberhalb der Glasübergangstemperatur und innerhalb des Plateaubereiches zeigen einige amorphe Polymere einen weiteren Übergang



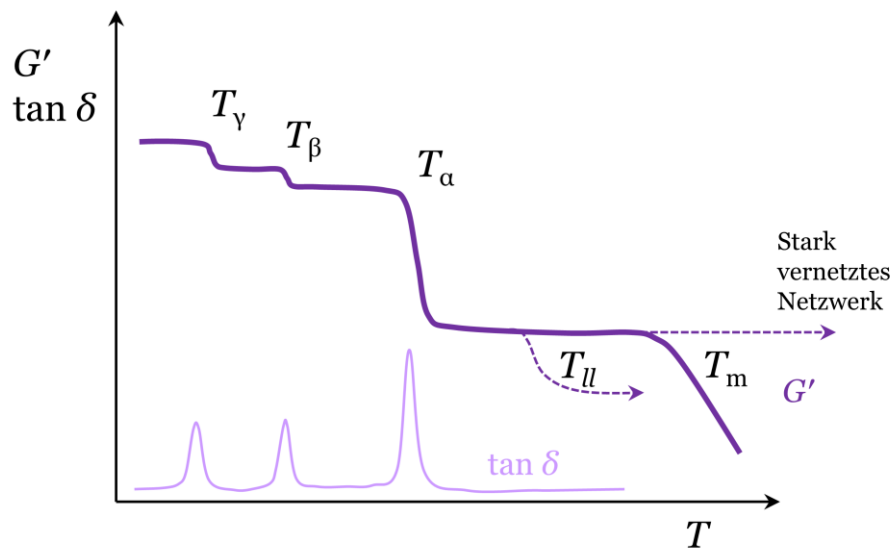


Abbildung 44: Schematische Darstellung der DMTA-Messergebnisse eines langkettigen Polymers. Aufgetragen sind der Speichermodul (lila) und der korrespondierende Wert für  $\tan \delta$  (blau) über einen weiten Temperaturbereich. Bei niedrigen Temperaturen weist der Speichermodul den höchsten Wert auf.  $T_\gamma$  markiert den Übergang von lokalen Bewegungen zu Streck- und Biegebewegungen der Bindungen und  $T_\beta$  ist dann den Übergang zu dem Bereich, in dem Seitenkettenrelaxationen beobachtbar sind. Der Übergang in einen gummiartigen bis zähflüssigen Zustand, der zuvor als glasartig beschrieben werden kann, wird mit  $T_\alpha$  beschrieben. Anschließend ist der Plateaumodul zu erkennen. Fällt dieser zu hohen Temperaturen ein weiteres Mal stufenartig ab, zeigt die Probe einen Schmelzübergang ( $T_m$ ), bleibt der Modul bis zur Zersetzungstemperatur konstant, so ist ein engmaschiges Netzwerk vorhanden (beispielsweise ein Duroplast). Amorphe Polymere können innerhalb des Plateaumoduls einen weiteren Übergang zeigen ( $T_{II}$ ), der als Quasi-Schmelzübergang bezeichnet wird.

– den sogenannten flüssig-flüssig Übergang (engl. *liquid-liquid*, II). Bershtein *et al.*<sup>180</sup> schlugen vor einen solchen Übergang als Quasi- Schmelzübergang zu betrachten, bei dem sich stabile Assoziate voneinander lösen. Solche Übergänge lassen sich auch mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) identifizieren, wenngleich die DSC eine etwas weniger sensitive Methode im Vergleich zur DMTA darstellt<sup>130</sup>. Daher lassen sich hierbei auch im Besonderen  $T_\gamma$  und  $T_\beta$  selten beobachten. Für die Identifikation der Glasübergangstemperatur ist diese Methode jedoch hervorragend geeignet. Sie beruht auf der Messung der Wärmetönung der stattfindenden Prozesse innerhalb der Probe. Zwei Probenbehälter (einer enthält Probenmaterial, der andere ist leer) werden einem identischen Temperaturprogramm ausgesetzt. Infolge von Phasenänderungen und der Wärmekapazität der Probe kommt es zu Wärmeunterschieden zwischen beiden Behältern, aus denen dann ein endothermes oder exothermes Messsignal hervorgeht. Je nach Art des Signals kann so zwischen einem Glasübergang, einem Schmelzübergang oder einem Kristallisationsprozess unterschieden werden<sup>181</sup>.

## 7.2 Experimenteller Teil

### 7.2.1 Material und Methoden

#### Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

DSC-Messungen wurden an einem DSC 204 F1 Phönix-Gerät der Firma Netzsch durchgeführt. Hierfür wurden etwa 5 mg Polymerprobe in einen 40  $\mu$ L Aluminiumtiegel eingewogen. Dieser wurde anschließend mit einem Tiegeldeckel verschlossen, in den zuvor ein Loch gestanzt worden war, um Gasaustausch zu gewährleisten. Die Messungen wurden mit einer Heizrate von 10 K/min in einem Temperaturbereich von  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  oder  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Es wurde eine Basislinienmessung mit einem leeren Tiegel durchgeführt, welche anschließend von der Probenmessung subtrahiert wurde, um gerätebedingte Basisliniendrifts zu eliminieren. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mittels der Protheus Analysis Software Version 6.1.0 von Netzsch.

#### Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)

FTIR-Spektren wurden an einem Bruker Vertex 70 in einem Bereich von  $30$ – $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  und 50 Scans pro Spektrum aufgenommen. Die Proben wurden hierfür in THF gelöst ( $c = 5\text{ wt}\%$ ) und auf eine KBr-Platte aufgebracht. Über Nacht wurde das überschüssige Lösungsmittel im Vakuumtrockenschrank bei  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  evaporiert. Vor der Aufnahme der Spektren wurde die Probe auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt und für 15 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, um einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Eine Hintergrundmessung ohne Probe wurde vor jeder Probenmessung durchgeführt und nach der Messung von der Bruker Software OPUS automatisch subtrahiert.

#### Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Die dynamisch-mechanische Analyse wurde an einem Anton Paar MCR 502 Rheometer der Firma Anton Paar durchgeführt. Es wurde eine Platte-Platte-Geometrie mit einem Durchmesser von  $d = 8\text{ mm}$  für alle Messungen verwendet.

Die unmodifizierten Polymere wurden mittels Heizpressen (siehe Heizpresse) vorbereitet.

Die Probenvorbereitung der modifizierten Proben erfolgte durch kontrolliertes Lösungsmittelentfernen *via* Solvent-Casting. Dafür wurden etwa 100 mg Polymerprobe in

eine Gewindeflasche mit flachem Boden eingewogen und in 2 mL THF gelöst. Anschließend verdunstete das Lösungsmittel langsam über 3 Tage bei geöffneter Gewindeflasche. Um Lösungsmittelrückstände weiterhin zu entfernen wurde die Gewindeflasche über weitere 3 Tage im Vakuumtrockenschrank bei 30 °C gelagert. Die Probe wurde erhalten, nachdem die Gewindeflasche vorsichtig zerschlagen und die Probe mit einem Locheisen ( $d = 8$  mm) ausgestanzt wurde.

Amplitudentests (engl. *strain sweep*) wurden zunächst durchgeführt, um den linear-viskoelastischen Bereich zu ermitteln. Hierfür wurde die Probe bei einer gewählten Temperatur und Winkelgeschwindigkeit ( $\omega = 1$  rad/s oder  $\omega = 10$  rad/s) einer variierenden Scherdeformation im Bereich von  $\gamma = 0.01\%$  bis  $\gamma = 10\%$  ausgesetzt.

Frequenztests (engl. *frequency sweep*) wurden bei konstanter Scherdeformation ( $\gamma = 0.15\%$  oder  $\gamma = 5\%$ ) und der gewählten Temperatur durchgeführt. Die Frequenz der Oszillation wird dabei über die Messung absteigend von  $\omega = 100$  rad/s bis  $\omega = 0.01$  rad/s variiert.

Temperaturtests (engl. *temperature sweep*) wurden bei konstanter Winkelgeschwindigkeit von  $\omega = 1$  rad/s und einer Scherdeformation von  $\gamma = 0.15\%$  ( $\gamma = 0.1\%$  für S/B-Proben) in einem Temperaturbereich von 120 °C bis 20 °C durchgeführt.

### Heizpressen

Die Probenpräparation mittels Heizpressen erfolgte an einer hydraulischen Laborpresse PW 10 H der Firma Paul Otto Weber. Diese ist zusätzlich mit dem Heiz-/Kühl-Plattensystem HKP 500, 160 · 160 mm, für das Erzeugen von Temperaturen von maximal 500 °C ausgestattet. Für die Probenpräparation wurden etwa 90 mg der Polymerprobe in einem Presswerkzeug aus Messing mit einem Durchmesser von  $d = 6$  mm vorverdichtet. Die vorverdichteten Proben wurden anschließend mittels Heizpressen in Scheiben mit einem Durchmesser von  $d = 8$  mm und einer Dicke von  $d = 1$  mm bei einer Temperatur von 120 °C gepresst. Anfangs wurden die Proben für 3 Minuten aufgeschmolzen, ohne dass Druck angelegt worden ist. Anschließend wurde Vakuum angelegt und eine Kraft von 50 kN für weitere 3 Minuten angelegt. Nach dem Abkühlen wurde die Probe dann vorsichtig aus der Matrize herausgedrückt.

### Röntgenkleinwinkelstreuung (engl. *Small-Angle X-Ray Scattering, SAXS*)

SAXS-Messungen wurden an dünnen Probenfilmen mit einer Dicke von etwa  $d = 150$  µm durchgeführt. Diese wurden zuvor durch kontrolliertes Verdunsten des Lösungsmittels aus Lösung hergestellt. Für die Messungen wurde eine Incoatec

Röntgenquelle  $1\mu\text{S}$  mit Quazar Montel Optik und einer Wellenlänge von  $0.154\text{ nm}$  (Cu- $K_\alpha$ -Strahlung) verwendet. Die Spotgröße im Fokus an der Probe betrug  $700\ \mu\text{m}$ . Der Abstand zwischen Probe und Detektor betrug  $1.6\text{ m}$ . Als Detektor wurde ein Rayonix SX165 CCD-Detektor verwendet. Messungen bei verschiedenen Temperaturen wurden so durchgeführt, dass von  $30\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $90\text{ }^\circ\text{C}$  in  $10\text{ }^\circ\text{C}$ -Intervallen geheizt wurde und die Probe bei der jeweiligen Temperatur zunächst für  $t = 300\text{ s}$  konstant gehalten wurde, um einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Die Messzeit pro Probe betrug  $t = 600\text{ s}$ . Die Messungen bei Raumtemperatur erfolgte über einen Zeitraum von  $t = 1800\text{ s}$ . Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit Hilfe der Software Scatter<sup>182, 183</sup>.

### 7.3 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Abschnitt werden die verschiedenen (temperaturabhängigen) Methoden diskutiert, mit Hilfe derer die in Kapitel 6 synthetisierten Netzwerke untersucht wurden. Dabei werden die S-S/B-S-Copolymere, die mit Boc- $\beta$ -Alanin modifiziert wurden sowie die S-S/B-S-Copolymere, die mit einem Benzoesäurederivat modifiziert worden sind hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften wie beispielsweise den Einfluss auf die Glasübergangstemperatur und ihre mechanischen Eigenschaften hin untersucht. Zudem zeigte sich auch, dass morphologische Änderungen mittels SAXS beobachtet werden konnten. Ziel dieses Kapitels ist es also die hergestellten Materialien im Hinblick auf ihr temperaturabhängiges Verhalten, ihre mechanischen Eigenschaften sowie ihre Struktur zu charakterisieren.

#### 7.3.1 Einstellbarkeit der Glasübergangstemperatur

Die Modifizierung der verschiedenen Styrol-Butadien-Copolymere mit Wasserstoffbrückenbindungen hat einen signifikanten Einfluss auf die Glasübergangstemperatur. Um dies zu verifizieren, wurde S-S/B-S-Ala in vier verschiedenen Modifizierungsgraden (1%, 2%, 5% und 8%) synthetisiert und mittels DSC-Messungen der Einfluss auf die Glasübergangstemperatur untersucht. In Abbildung 45a sind die entsprechenden Messungen aufgetragen. Die Glasübergangstemperatur von S-S/B-S liegt bei  $-44\text{ }^\circ\text{C}$ , während bei S-S/B-Ala-8 eine  $T_g$  von  $31\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet werden kann. Das bedeutet einen Anstieg der  $T_g$  um  $75\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Glasübergangstemperaturen der weiteren Proben liegen dazwischen bei  $-28\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $-21\text{ }^\circ\text{C}$  und  $9\text{ }^\circ\text{C}$ . Trägt man die Glasübergangstemperaturen gegen den Modifizierungsgrad auf, so ist eine lineare Abhängigkeit zu beobachten (Abbildung 45b). Die lineare Abhängigkeit zeigt, dass durch die Modifizierung der Styrol-Butadien-Copolymere die Glasübergangstemperatur des resultierenden Materials einstellbar wird. Über die Geradengleichung des linearen Fits

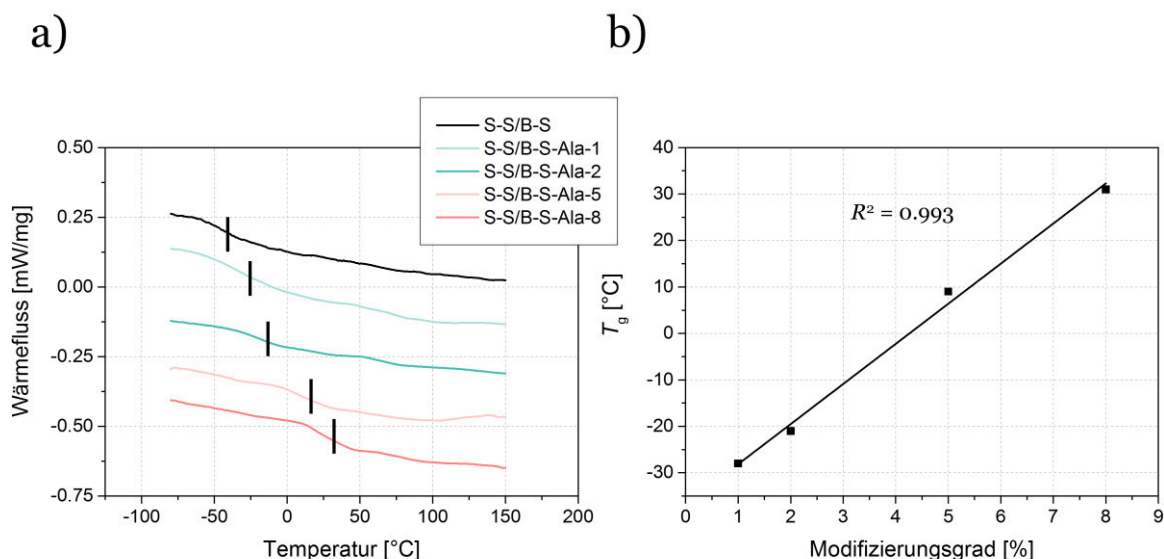


Abbildung 45: a) DSC-Messungen von S-S/B-S und S-S/B-S-Ala-1 bis -8 sind gezeigt. Die Kurven wurden für eine bessere Übersicht vertikal verschoben. Die vertikalen schwarzen Balken markieren die Glasübergangstemperatur. b) Lineare Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Modifizierungsgrad. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  ist für den linearen Fit gegeben.

(Gleichung 14) kann man demzufolge den Modifizierungsgrad berechnen, der benötigt wird, sollte eine Glasübergangstemperatur für eine spezifische Anwendung vorgegeben sein.

$$T_g \text{ [}^\circ\text{C]} = 8.6 \cdot f_{\text{Ges}} - 36.8 \quad 14$$

Auch die mit einem Benzoesäurederivat modifizierten Polymere zeigen eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur zu höheren Temperaturen mit steigendem Modifizierungsgrad (Abbildung 46a). Zusätzlich zeigen alle auf diese Weise modifizierten Proben einen endothermen Übergang bei Temperaturen im Bereich von 60 °C bis 150 °C. Trägt man auch hier die Glasübergangstemperatur gegen den Modifizierungsgrad auf, so ergibt sich ebenfalls ein linearer Zusammenhang (Abbildung 46b, Gleichung 15). Das Gleiche gilt auch für den Onset, das Maximum und die Fläche des endothermen Übergangs.

$$T_g \text{ [}^\circ\text{C]} = 1.2 \cdot f_{\text{Ges}} - 0.01 \quad 15$$

Bei dem endothermen Übergang handelt es sich nicht um einen tatsächlichen Schmelzübergang. Das Ursprungspolymer S-S/B-S weist diesen zusätzlichen endothermen Übergang nicht auf. Andere Forschungsgruppen jedoch beobachteten ähnliche Schmelzübergänge auch für andere Polymere wie Polyvinylalkohol, die Assoziat

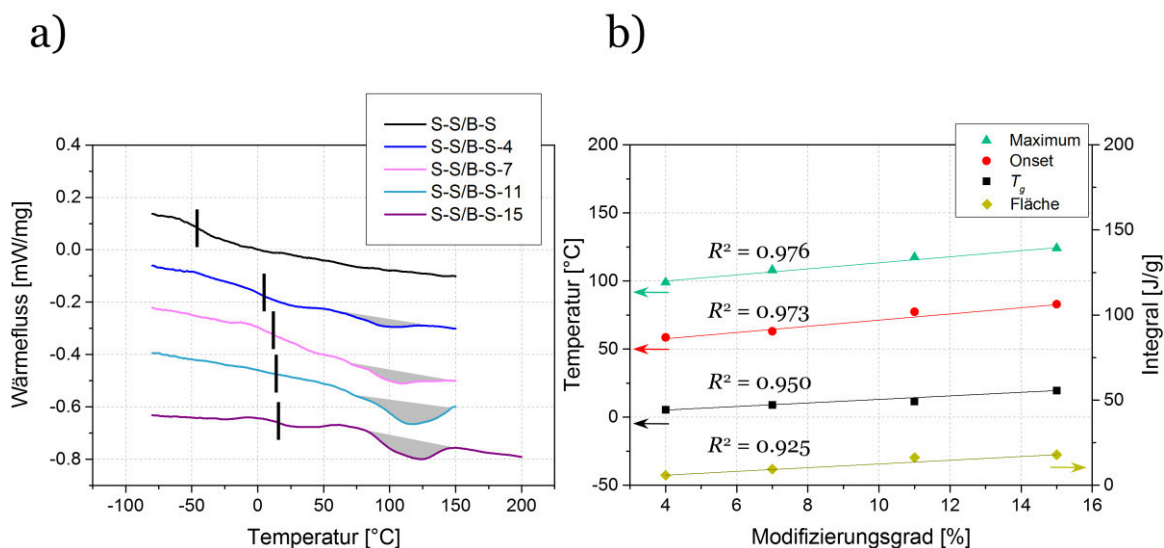


Abbildung 46: a) DSC-Messungen von S-S/B-S und S-S/B-S-4 bis -15 sind gezeigt. Die Kurven wurden für eine bessere Übersicht vertikal verschoben. Die vertikalen schwarzen Balken markieren die Glasübergangstemperatur und der zusätzliche endotherme Peak ist grau schraffiert. b) Lineare Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur, des Peak-Onsets, des Peak-Maximums sowie der Peakfläche vom Modifizierungsgrad. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  ist für die linearen Fits gegeben.

ausbilden können. Bershtein *et al.*<sup>99</sup> schlugen vor, einen solchen Übergang auf das Ausbilden (beim Abkühlen) bzw. das Lösen von Assoziaten (beim Aufheizen) zurückzuführen. Ein solcher Übergang wird dann als Quasi-Schmelzübergang bezeichnet. Auch bei den hier gezeigten Motiven handelt es sich mutmaßlich um einen solchen Quasi-Schmelzübergang. Beim Aufheizen der Probe ist das Lösen der gebildeten Benzoesäure-Assoziante zu beobachten, während sie sich beim Abkühlen wieder ausbilden. Vergleichbare zu denen hier vorgestellten Systemen wurden von der Gruppe um R. Stadler<sup>85</sup> veröffentlicht und diskutiert. Auch hierbei wurden Benzoesäurederivate statistisch verteilt entlang der Hauptkette in Polybutadien eingebracht und deren Komplexierungsverhalten charakterisiert. Auch dort zeigte sich in DSC-Messungen ein zusätzlicher endothermer Übergang, der mit steigendem Modifizierungsgrad an Intensität gewinnt. Das *random*-Copolymer S/B und dessen funktionalisierte Analoga weisen ebenfalls sowohl eine temperaturabhängige Glasübergangstemperatur als auch einen endothermen Übergang auf (Abbildung 47). In Tabelle 12 sind die DSC-Ergebnisse aller unfunktionalisierten und funktionalisierten Polymere zusammengefasst.

Die Verschiebung der Glasübergangstemperatur zu höheren Temperaturen in allen vorgestellten Systemen ergibt sich durch die Modifizierung. Dies wird schnell ersichtlich, hält man sich vor Augen, dass durch die Reaktion Polybutadieneinheiten durch Polyvinylesterenheiten ersetzt wurden. Polyvinylester weisen je nach konkreter Struktur Glasübergangstemperaturen von 32 °C (Polyvinylacetat)<sup>184</sup> bis 71 °C (Poly[1-(benzoyloxy)ethylen])<sup>184</sup> auf. Dies liegt weit oberhalb der Glasübergangstemperatur von

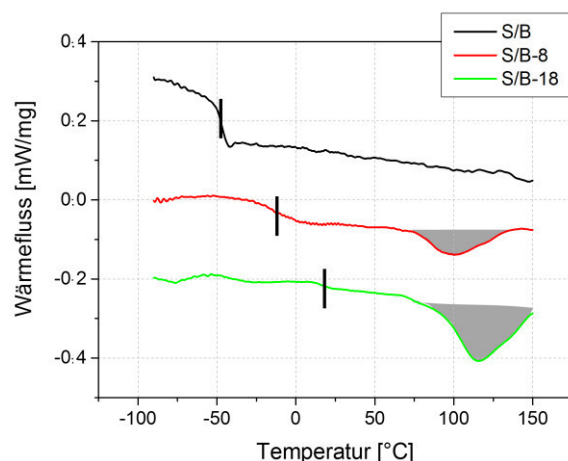


Abbildung 47: DSC-Messungen von S/B, S/B-8 und S/B-18. Die Kurven wurden für eine bessere Übersicht vertikal verschoben. Die vertikalen schwarzen Balken markieren die Glasübergangstemperatur und der zusätzliche endotherme Peak ist grau schraffiert.

Polybutadien, das je nach Mikrostruktur Glasübergangstemperaturen von -58 °C (cis) bis -102 °C (trans) aufweist<sup>184</sup>.

In allen vorgestellten Systemen kann die Glasübergangstemperatur durch den Modifizierungsgrad in einem gewissen Bereich eingestellt werden. Die Verwendung

Tabelle 12: Übersicht der DSC-Ergebnisse aller unfunktionalisierten und funktionalisierten Polymere. Der Mittelpunkt der Glasübergangstemperatur ist für alle Proben gegeben. Für alle Proben, die einen endothermen Übergang aufweisen, ist zusätzlich der Peak-Onset, das Peak-Maximum sowie die Peak-Fläche gegeben.

| Probe         | $T_g$<br>[ °C] | Onset (Peak)<br>[ °C] | Maximum (Peak)<br>[ °C] | Fläche (Peak)<br>[J/g] |
|---------------|----------------|-----------------------|-------------------------|------------------------|
| S/B           | -48            | -                     | -                       | -                      |
| S/B-8         | -10            | 73                    | 99                      | 15.5                   |
| S/B-18        | 16             | 89                    | 117                     | 28.6                   |
| S-S/B-S       | -44            | -                     | -                       | -                      |
| S-S/B-S-Ala-1 | -28            | -                     | -                       | -                      |
| S-S/B-S-Ala-2 | -21            | -                     | -                       | -                      |
| S-S/B-S-Ala-5 | 9              | -                     | -                       | -                      |
| S-S/B-S-Ala-8 | 31             | -                     | -                       | -                      |
| S-S/B-S-4     | 5              | 59                    | 99                      | 5.8                    |
| S-S/B-S-7     | 9              | 63                    | 108                     | 9.4                    |
| S-S/B-S-11    | 12             | 77                    | 118                     | 16.2                   |
| S-S/B-S-15    | 20             | 83                    | 124                     | 17.9                   |

verschiedener Motive wirkt sich jedoch unterschiedlich auf die  $T_g$  des Mittelblocks in S-S/B-S aus (vgl. Abbildung 45 und Abbildung 46). Zusätzlich ist in diesen Proben ein endothermer Übergang zu beobachten, der auf sich öffnende und schließende Komplexe der Wasserstoffbrückenbindungen und damit einhergehende Dissipation von Energie hindeutet. Um dies näher zu untersuchen, wurden weitere Charakterisierungsmethoden eingesetzt, die in den nächsten Kapiteln diskutiert werden. Die Einstellbarkeit der Glasübergangstemperatur in Verbindung mit dem Öffnen und Schließen reversibler Verknüpfungen erlaubt eine Vielzahl von potenziellen Anwendungen. Dies könnte beispielsweise ein selbsteilendes Material sein, das unterhalb der  $T_g$  verwendet wird, aber sobald es auf Temperaturen oberhalb der  $T_g$  erwärmt wird, und die Polymerketten mehr Mobilität aufweisen, können entsprechende Gruppen im Polymer neue Knotenpunkte in den Netzwerken aufbauen<sup>99</sup>.

### 7.3.2 Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften: Dynamisch-mechanische Analyse

Die beobachteten endothermen Übergänge (Kapitel 7.3.1) deuten auf das Öffnen und Schließen von Wasserstoffbrückenbindungen hin. Um dieses Phänomen näher zu untersuchen, wurden die Materialien mittels DMA näher charakterisiert. Zunächst wurden dafür Masterkurven der unfunktionalisierten S/B und S-S/B-S Polymere erstellt. Eine etablierte und zunächst verfolgte Probenpräparation ist das Heizpressen der

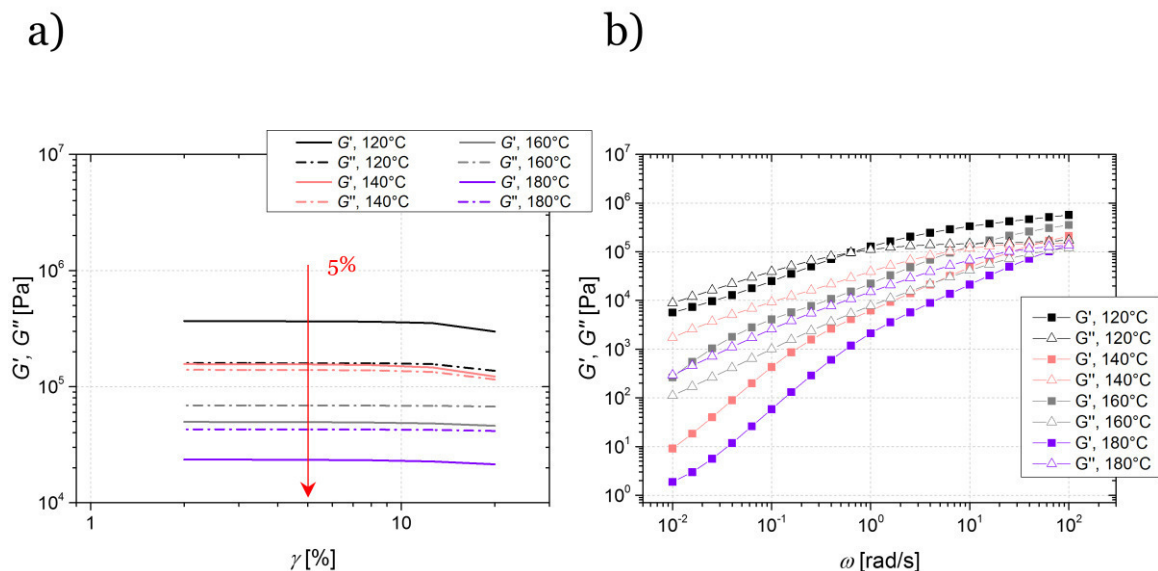


Abbildung 48: a) Amplitudentest von S-S/B-S mit Deformationsraten im Bereich von 2-20% bei verschiedenen Temperaturen. In schwarz sind Speicher- (durchgezogene Linie) und Verlustmodul (gestrichelte Linie) bei 120 °C gezeigt, in rot bei 140 °C, in grau bei 160 °C und in lila bei 180 °C. b) Frequenztests von S-S/B-S im Bereich von  $\omega = 0.01$  bis 100 rad/s bei verschiedenen Temperaturen und einer Scherdeformation von  $\gamma = 5\%$ . Die gefüllten Symbole repräsentieren den Speichermodul, die hohlen Symbole den Verlustmodul. Die Farben sind identisch mit denen in a).



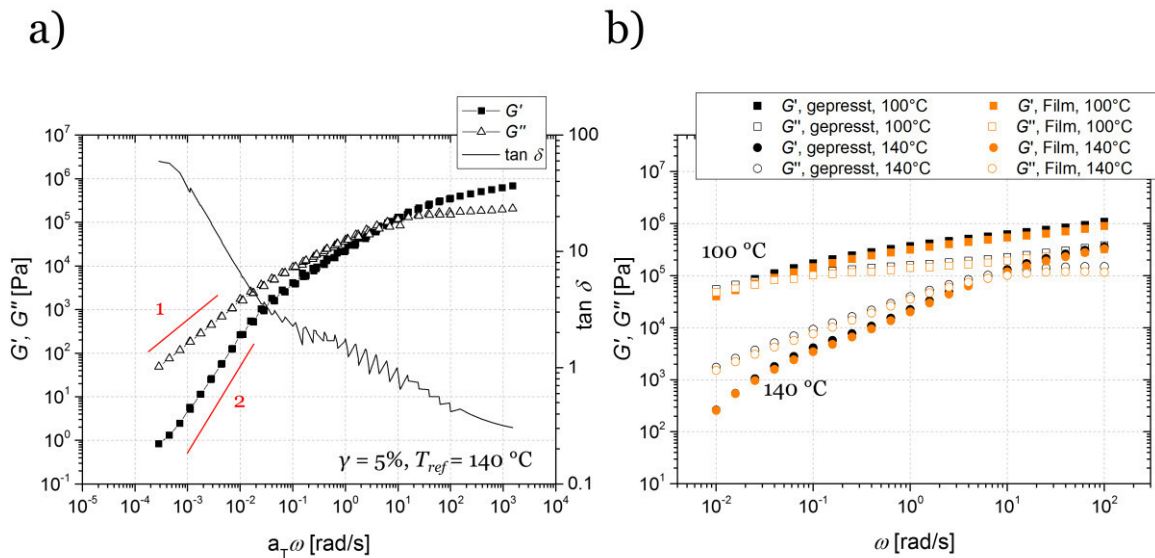


Abbildung 49: a) Masterkurve von S-S/B-S. Als Referenztemperatur wurde  $T_{ref} = 140 \text{ °C}$  gewählt und die Messungen wurden bei einer Scherdeformation von  $\gamma = 5\%$  gemessen. Die gefüllten Symbole repräsentieren den Speichermodul, die hohlen Symbole den Verlustmodul und die durchgezogene Linie den Verlustmodul. Die roten Linien markieren jeweils die Steigung 1 und 2, welche die Polymerschmelze bei niedrigen Kreisfrequenzen aufweist (Maxwell-Verhalten). b) Überlagerung von Frequenzmessungen von S-S/B-S bei  $100 \text{ °C}$  (Vierecke) sowie  $140 \text{ °C}$  (Kreise). Die schwarzen Symbole zeigen die Messergebnisse einer Probe, die durch Heizpressen hergestellt wurde. Die Symbole in orange hingegen zeigen die Messergebnisse einer Probe, die aus Lösung hergestellt wurde. Die gefüllten Symbole repräsentieren den Speichermodul, die hohlen Symbole den Verlustmodul.

Proben. Dabei wird das Polymer unter hohem Druck und bei Temperaturen oberhalb der  $T_g$  von Polystyrol ( $T_g = 100 \text{ °C}$ )<sup>185</sup> verpresst. Die verpressten Proben werden dann rheologisch bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Bevor Frequenztests durchgeführt werden können, muss zunächst der linear-viskoelastische Bereich ermittelt werden. Nur innerhalb dieses Bereichs ist die Antwort der Probe auf eine sinusförmige Verscherung eine sinusförmige Spannung (die Spannung verhält sich linear zur Auslenkung, daher ist der Modul scherunabhängig) und Frequenztests sind nur dann aussagekräftig, wenn die Messungen im linear-viskoelastischen Bereich der jeweiligen Probe durchgeführt wurden. Üblicherweise ist die Linearität nur für sehr kleine Deformationsraten gegeben. In Abbildung 48a ist ein Amplitudentest von S-S/B-S gezeigt, mit Hilfe dessen der linear-viskoelastische Bereich bestimmt werden kann. Es ist deutlich zu erkennen, dass das S-S/B-S über einem weiten Bereich lineares Verhalten zeigt. Erst ab etwa  $\gamma = 10\%$  Deformation ist ein Abfall der Messkurven zu erkennen (rote und schwarze Kurve). Um die Frequenztests innerhalb des linear-viskoelastischen Bereichs durchzuführen, wurde eine Scherdeformationsrate von  $\gamma = 5\%$  gewählt. In Abbildung 48b sind Frequenztests von S-S/B-S bei den entsprechenden Temperaturen ( $120\text{--}180 \text{ °C}$ ) gezeigt. Durch die Gültigkeit des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips können nun die Frequenztests gegeneinander verschoben werden, sodass das frequenzabhängige Verhalten von S-S/B-S über mehrere Dekaden der Frequenz dargestellt werden kann. Die

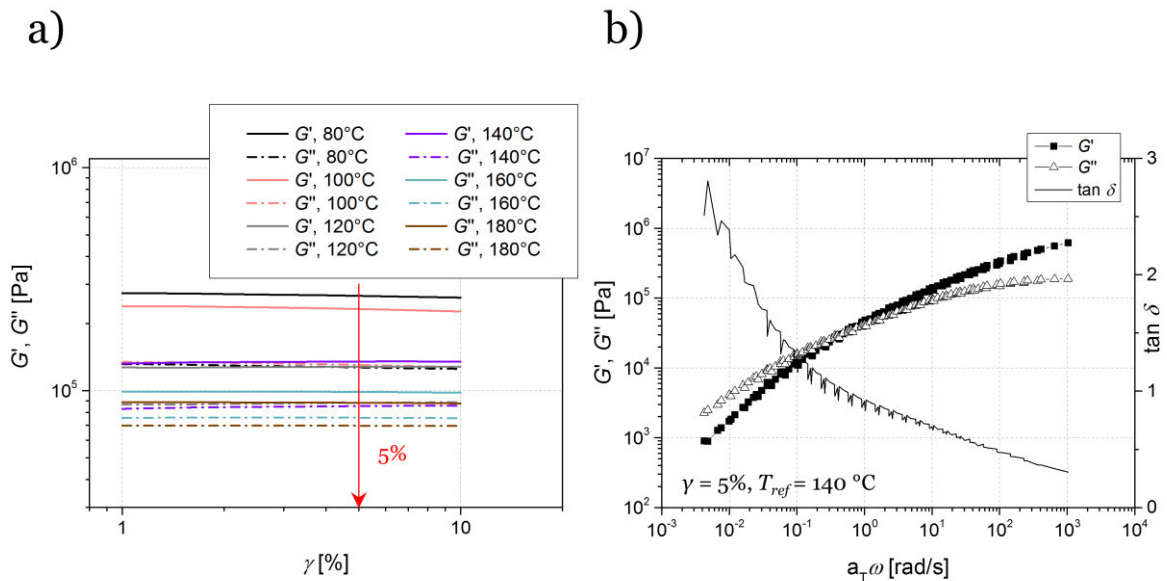


Abbildung 50: a) Amplitudentest von S/B mit Deformationsraten im Bereich von 1-10% bei verschiedenen Temperaturen. In schwarz sind Speicher- (durchgezogene Linie) und Verlustmodul (gestrichelte Linie) bei 80 °C gezeigt, in rot bei 100 °C, in grau bei 120 °C, in lila bei 140 °C, in grün bei 160 °C, in braun bei 180 °C. b) Masterkurve von S/B. Als Referenztemperatur wurde  $T_{ref} = 140$  °C gewählt und die Messungen wurden bei einer Deformationsrate von  $\gamma = 5\%$  gemessen. Die gefüllten Symbole repräsentieren den Speichermodul, die hohlen Symbole den Verlustmodul.

so erhaltene Kurve heißt Masterkurve und ist in Abbildung 49a für S-S/B-S gezeigt. Ein Abfall von Speicher- und Verlustmodul hin zu niedrigen Kreisfrequenzen ist deutlich zu identifizieren. Im Bereich von  $\omega = 1000$  rad/s bis  $\omega = 10$  rad/s liegt  $G'$  oberhalb von  $G''$ , was überwiegend elastisches Verhalten der Probe andeutet. Bei  $\omega = 10$  rad/s schneiden sich die Kurven und es folgt ein weiterer Bereich von  $\omega = 10$  rad/s bis etwa  $\omega = 10^{-3}$  rad/s, in dem viskoses Verhalten der Probe zu beobachten ist. Die Steigung von  $G'$  im Bereich niedriger Frequenzen beträgt 2 und von  $G''$  1, sodass hier Maxwell-Verhalten vorliegt. Im Bereich hoher Frequenzen schließt sich der Plateaumodul an, der hier allerdings nur anfänglich zu beobachten ist. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die langen Polymerketten von S-S/B-S ein verschlauftes Netzwerk bilden (Bereich hoher  $\omega$ -Werte), im Bereich niedriger Frequenzen jedoch Reptation der Polymerketten stattfindet.

Die Probenpräparation mittels Heizpressen ist zwar etabliert und konnte auch erfolgreich genutzt werden, um die gezeigte Masterkurve zu erstellen. Jedoch wird bei dieser Art der Vorbereitung mit Temperaturen oberhalb der  $T_g$  von Polystyrol und damit recht hohen Temperaturen gearbeitet. Wie bereits in den DSC-Kurven zu erkennen war, gibt es einen endothermen Übergang bei etwa 60 °C beginnend. Damit diese Proben thermisch unbehandelt bleiben und somit die temperaturabhängigen Phänomene direkt beobachtet werden können (und damit zusätzliche Phänomene wie thermische Vernetzung oder gar Zersetzung ausgeschlossen werden können), wurde die Probenpräparation aus Lösung durchgeführt. Dafür wurden etwa 100 mg der

Polymerprobe in ein Schraubgläschen mit flachem Boden gegeben, gelöst, das Lösungsmittel entfernt und der Probenkörper anschließend durch Zerschlagen des Gläschens und Ausstanzen erhalten. Diese Proben waren im Vergleich zu den durch Heizpressen hergestellten Proben (Dicke = 1 mm) nur etwa 0.5 mm dick. Dass diese Probenpräparation anschließend identische Messergebnisse liefert, ist im direkten Vergleich zweier Proben von unmodifiziertem S-S/B-S in Abbildung 49b gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Messpunkte sowohl bei einem Frequenztest bei 100 °C als auch bei 140 °C nur sehr geringe Abweichungen voneinander zeigen. Da die Probenpräparation aus Lösung identische Messergebnisse liefert, wurde diese aus den oben genannten Gründen präferiert durchgeführt.

Auf die gerade beschriebene Weise wurde auch eine Masterkurve für das S/B Polymer erstellt. In Abbildung 50a sind die Amplitudentests bei Temperaturen im Bereich von 80 °C bis 180 °C dargestellt. Auch hier ist ein großer Bereich linearen Verhaltens zu beobachten. Für eine gute Vergleichbarkeit wurde auch hier eine Deformationsrate von  $\gamma = 5\%$  gewählt, um die anschließenden Frequenztests durchzuführen. In Abbildung 50b ist die aus den Frequenztests (Appendix, Kapitel 11.3) durch Verschiebung generierte Masterkurve abgebildet. Erneut ist hier im Bereich hoher Frequenzen der Übergang in den Plateaumodul zu erkennen. Im Bereich von  $\omega = 1000 \text{ rad/s}$  bis  $\omega = 0.5 \text{ rad/s}$  liegt  $G'$  oberhalb von  $G''$ , was elastisches Verhalten bedeutet. Bei  $\omega = 0.5 \text{ rad/s}$  schneiden sich die Kurven und es folgt ein weiterer Bereich von  $\omega = 0.5 \text{ rad/s}$  bis etwa  $\omega = 10^{-3} \text{ rad/s}$ , in dem viskoses Verhalten der Probe zu beobachten ist. Maxwell-Verhalten (Steigung ( $G'$ ) = 2 bzw. Steigung ( $G''$ ) = 1) ist hier trotz der hohen Temperaturen von 180 °C nicht zu beobachten. Dies ist mit der hohen Dispersität von  $D > 2$  dieses Polymers zu begründen. Polydisperse Polymere weisen deutlich breitere Relaxationsspektren auf als monodisperse Polymere<sup>178</sup>. Auch das S/B-Polymer hat also einen Übergang von überwiegend elastischem Verhalten (Bereich hoher Kreisfrequenzen) zu überwiegend viskosem Verhalten (Bereich niedriger Kreisfrequenzen). Auch der Plateaubereich deutet sich für hohe  $\omega$  an.

Um den Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungsmotive auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde auch eine Masterkurve von S-S/B-S-7 (Benzoessäurederivate statistisch entlang der Hauptkette, Modifikationsgrad: 7%) erstellt. In Abbildung 51a sind hierfür die entsprechenden Amplitudentests und in Abbildung 51b die resultierende Masterkurve gezeigt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden dieselben Parameter wie bei der Erstellung der Masterkurve von S-S/B-S ( $\gamma = 5\%$ ,  $T_{\text{ref}} = 140 \text{ °C}$ ) gewählt. Im Gegensatz zu S-S/B-S zeigt S-S/B-S-7 überwiegend elastisches Verhalten über den gesamten Frequenzbereich hinweg, was bedeutet, dass sich  $G'$  stets oberhalb von  $G''$  befindet. Überwiegend viskoses Verhalten wird nicht mehr beobachtet. Dies deutet auf ein vorhandenes Netzwerk hin, welches das terminale Fließen der Probe bis hin zu sehr kleinen Frequenzen unterbindet, wie bereits in Abschnitt 7.1.1 diskutiert. Wie jedoch

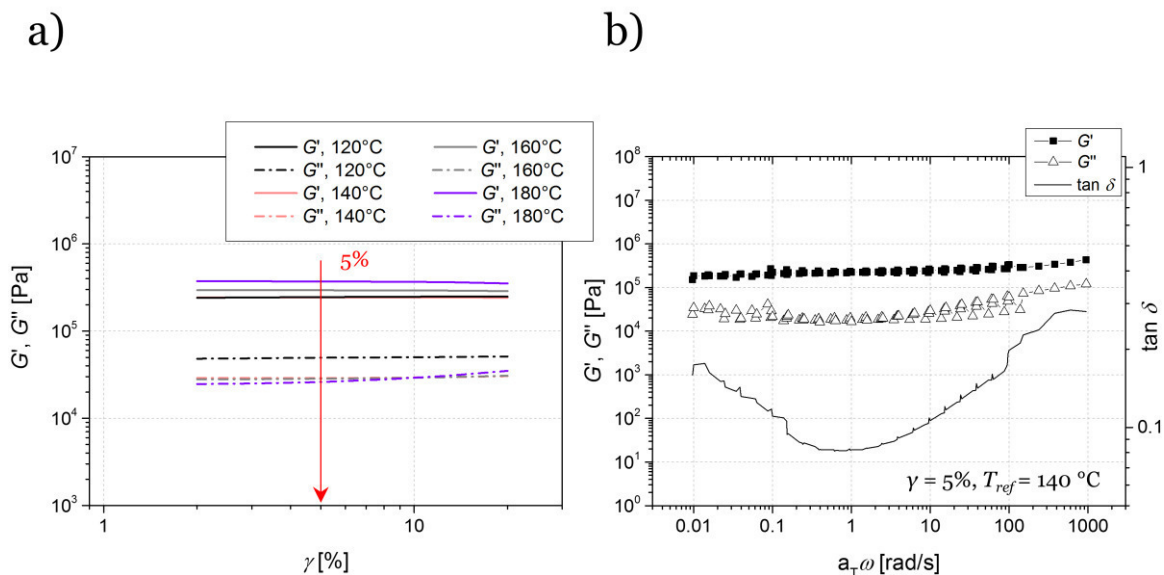


Abbildung 51: a) Amplitudentest von S-S/B-S-7 mit Deformationsraten im Bereich von 2-20% bei verschiedenen Temperaturen. In schwarz sind Speicher- (durchgezogene Linie) und Verlustmodul (gestrichelte Linie) bei 120 °C gezeigt, in rot bei 140 °C, in grau bei 160 °C und in lila bei 180 °C. b) Masterkurve von S-S/B-S-7. Als Referenztemperatur wurde  $T_{ref} = 140$  °C gewählt und die Messungen wurden bei einer Deformationsrate von  $\gamma = 5\%$  gemessen. Die gefüllten Symbole repräsentieren den Speichermodul, die hohlen Symbole den Verlustmodul.

ebenfalls bereits erläutert, kann mit Hilfe von Frequenztests nicht zwischen permanenten und supramolekularen Netzwerken unterschieden werden. Sollte es während der Messung zu einem weiteren Vernetzungsmechanismus kommen (beispielsweise thermische, kovalente Vernetzung), der nicht auf den Wasserstoffbrückenbindungsmotiven beruht, könnte dies nicht unterschieden werden. Das Auftreten von thermischer Vernetzung ist zumindest möglich für die gezeigten Strukturen, auch wenn S-S/B-S selbst bei 180 °C keine thermische Vernetzung aufweist. Durch die verschiedenen Modifikationsreaktionen wurden Sauerstoffatome in das Polymer eingebracht, was in molekularer Form für thermische Vernetzungsverfahren eingesetzt werden kann<sup>186</sup>. Mit Hilfe der erstellten Masterkurven kann dementsprechend festgehalten werden, dass ein Polymernetzwerk vorliegt, jedoch ist nicht gesichert, ob es sich um ein permanentes Netzwerk oder ein supramolekulares Netzwerk handelt.

Um thermische Vernetzung auszuschließen, wurden Frequenztests bei deutlich reduzierten Temperaturen von unter 100 °C durchgeführt. Es wurden zwei repräsentative Temperaturen oberhalb der  $T_g$  des Copolymer-Blocks (was ein elastomeres Verhalten erlaubt) gewählt, bei denen das Netzwerk offen vorliegt bzw. geschlossen vorliegt, sollte es sich um ein supramolekulares Netzwerk handeln. Aus den DSC-Messungen ist bekannt, dass das Öffnen des supramolekularen Netzwerks (abhängig vom Modifizierungsgrad) etwa bei 60 °C beginnt. Daher wurde als repräsentative Temperatur für das geschlossene Netzwerk 40 °C gewählt, während bei 90 °C das Netzwerk bei allen Proben geöffnet

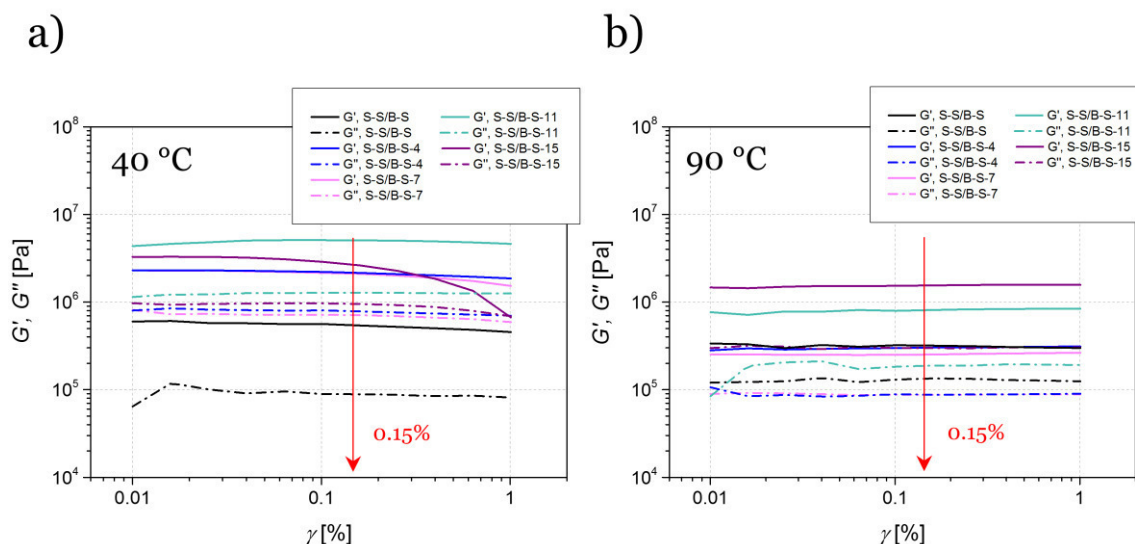


Abbildung 52: Amplitudentests von S-S/B-S (schwarz), S-S/B-S-4 (4% Modifikationsgrad, blau), S-S/B-S-7 (7%, rosa), S-S/B-S-11 (11%, grün) und S-S/B-S-15 (15%, lila). Die durchgezogenen Linien repräsentieren  $G'$  und die gestrichelten Linien repräsentieren  $G''$ . In a) sind die Messergebnisse bei 40 °C und in b) die Ergebnisse der Messungen bei 90 °C dargestellt. Alle Messungen wurden bei einer Kreisfrequenz von  $\omega = 1$  rad/s durchgeführt.

vorliegen sollte. Auch hier wurden zunächst Amplitudentests durchgeführt, um den linear-viskoelastischen Bereich zu bestimmen. Die Ergebnisse der Amplitudentests sind in Abbildung 52a und b dargestellt. Die limitierende Scherdeformation kann zu  $\gamma = 0,15\%$  bestimmt werden. Bei dieser Scherdeformation zeigen alle Proben linear-viskoelastisches Verhalten. Oberhalb dessen ist ein Abfall des Speichermoduls bei S-S/B-S-15 (Abbildung 52a) zu beobachten. Aufgrund dessen wurden die Frequenztests bei dieser limitierenden Scherdeformation durchgeführt. In Abbildung 53 sind die Ergebnisse dieser Frequenztests gezeigt. Die erste Spalte zeigt die Messergebnisse bei 40 °C, die zweite die Frequenztests bei 90 °C.

Der nahezu horizontale Verlauf von S-S/B-S ist damit zu erklären, dass die Messungen oberhalb der  $T_g$  von S-S/B-S ( $T_g = -44$  °C) und damit im Plateaubereich durchgeführt worden sind (vgl. Masterkurve, Abbildung 49a). In diesem Bereich ist ein nahezu horizontaler Verlauf erwartungsgemäß. Bei 90 °C ist ein Absinken der Messkurve von S-S/B-S hin zu niedrigen Frequenzen zu beobachten, was den Übergang zum terminalen Fließen andeutet. Über den gesamten Frequenzbereich hinweg, sowohl bei 40 °C als auch bei 90 °C, ist  $G'$  jedoch oberhalb von  $G''$ . Das elastische Verhalten dominiert dementsprechend, sogar bei niedrigen Frequenzen. Bei 40 °C zeigen die Werte für  $G'$  und  $G''$  einen geringen Anstieg mit zunehmender Frequenz für alle Proben. Deutlich zu erkennen ist auch, dass bei dieser Temperatur die Werte von  $G'$  und  $G''$  der modifizierten Proben deutlich oberhalb derer von S-S/B-S liegen. Dies bestätigt erneut das Vorhandensein eines Netzwerkes, das durch zusätzliche Vernetzungspunkte (neben

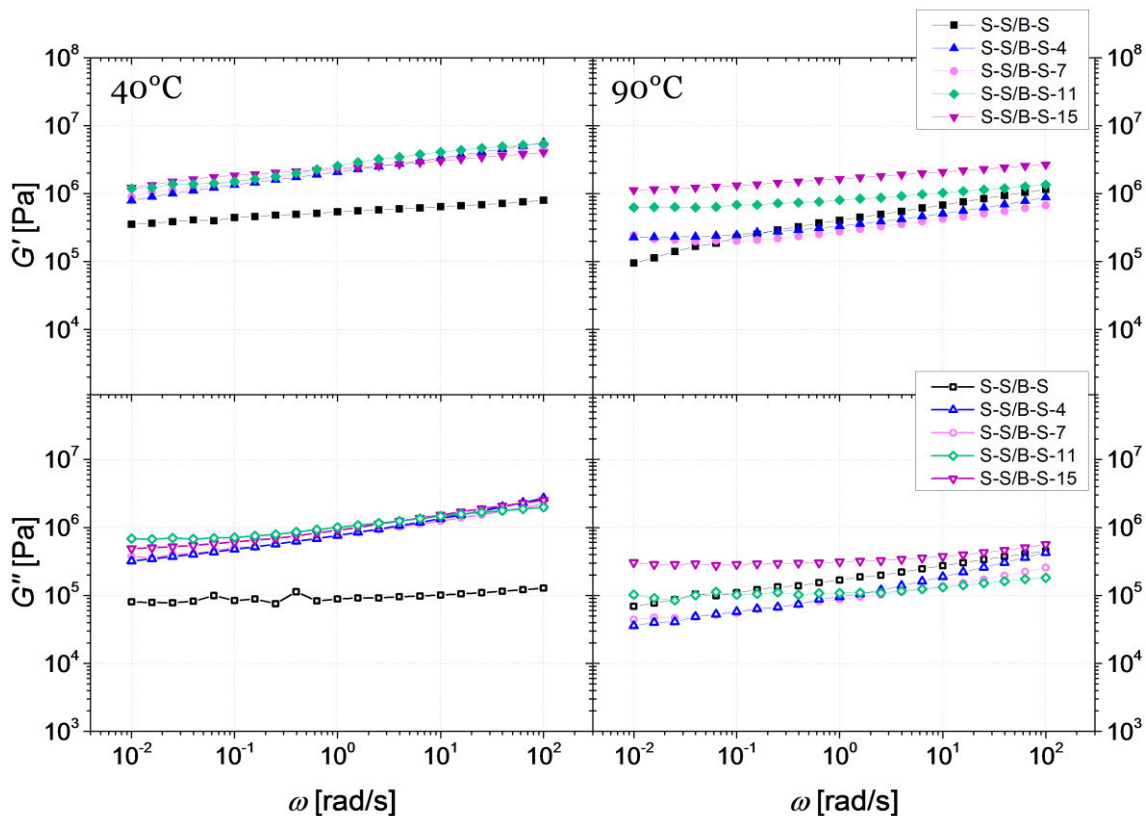


Abbildung 53: Frequenztests von S-S/B-S (schwarze Vierecke), S-S/B-S-4 (4% Modifikationsgrad, blaue Dreiecke), S-S/B-S-7 (7%, rosa Kreise), S-S/B-S-11 (11%, grüne Rauten) und S-S/B-S-15 (15%, lila Dreiecke). Die gefüllten Symbole repräsentieren  $G'$  (obere Zeile) und die hohlen Symbole repräsentieren  $G''$  (untere Zeile). Die linke Spalte zeigt die Messergebnisse bei 40 °C und die rechte Spalte die Ergebnisse der Messungen bei 90 °C. Alle Messungen wurden bei einer Scherdeformation von 0.15% durchgeführt.

den Verschlaufungen, die durch die ausreichend hohe Molmasse der Polymerketten bedingt sind) an Steifigkeit gewinnt und damit erhöhte Werte für  $G'$  und  $G''$  aufweist. Bei 90 °C hingegen sind  $G'$  und  $G''$  der geringer modifizierten Proben (4% und 7%) vergleichbar mit denen von S-S/B-S. Die stärker modifizierten Proben (11% und 15%) weisen jedoch noch ein teilweise intaktes Netzwerk auf, was an den erhöhten Werten des Speichermoduls zu erkennen ist. Das führt zu der Schlussfolgerung, dass es sich bei den beobachteten Netzwerken tatsächlich um supramolekulare Netzwerke handelt. Bei 40 °C liegen die Netzwerke geschlossen vor und weisen höhere Werte für  $G'$  und  $G''$  auf. Bei 90 °C hingegen ist das Netzwerk abhängig vom Modifizierungsgrad geöffnet oder teilweise geöffnet. Diese Erkenntnisse sind im Einklang mit denen der DSC-Messungen. Auch dort konnte das Öffnen der Wasserstoffbrückenkomplexe abhängig vom Modifizierungsgrad beobachtet werden.

Ebenfalls die Berechnung des Entanglement-Molekulargewichts ( $M_e$ , Gleichung 13) unterstützt diese Interpretation. Hierbei handelt es sich in diesem Falle um das Molekulargewicht, das sich zwischen zwei Vernetzungsstellen befindet, da supramolekulare Netzwerke vorliegen. Zur Berechnung dessen ist die Ermittlung des

Plateaumoduls ( $G^o_N$ ) entscheidend, denn  $M_e$  und  $G^o_N$  verhalten sich antiproportional zueinander. Zur Bestimmung von  $G^o_N$  eignen sich verschiedene Methoden<sup>178</sup>. Für polydisperse Polymere mit hohen Molekulargewichten kann  $G^o_N$  unter anderem über die *MIN-Methode* bestimmt werden. Für polydisperse Polymere steigt die Steigung von  $G'$  innerhalb des Plateaubereichs abhängig von der Dispersität leicht an, während die negative Steigung von  $G''$  im Bereich hoher Frequenzen abnimmt. Dies kann dazu führen, dass  $G''$  weder ein Minimum im Bereich hoher Frequenzen noch ein Maximum im Bereich niedriger Frequenzen aufweist. Bei schmal verteilten Polymersystemen ist genau dies jedoch der Fall und dabei kann der Plateaumodul am Minimum von  $G''$  abgelesen werden (Gleichung 16).

$$G^o_N = G'(\omega)_{G'' \rightarrow \text{Minimum}} \quad 16$$

Ist die Dispersität des Systems so groß, dass  $G''$  kein Minimum im Bereich hoher Frequenzen aufweist, kann der Plateaumodul über den Verlustfaktor  $\tan \delta = G''/G'$  bestimmt werden<sup>178</sup>. Wu<sup>187</sup> veränderte die *MIN-Methode* für monodisperse Polymere dahingehend, dass  $G^o_N$  für polydisperse Polymere am Minimum des  $\tan \delta$  abgelesen wird (Gleichung 17).

$$G^o_N = G'(\omega)_{\tan \delta \rightarrow \text{Minimum}} \quad 17$$

Das  $M_e$  von S-S/B-S (reale Verschlaufungen) ergibt sich dann unter Anwendung dieses Moduls nach Gleichung 13 zu  $M_e = 4000$  g/mol. Zwischen zwei Verknüpfungspunkten im verschlauften Netzwerk ist dementsprechend im Mittel ein Kettenabschnitt mit einem Molekulargewicht von 4000 g/mol zu beobachten. Dies ist insofern ein erwartbarer und sinnvoller Wert, als dass reines Polystyrol einen Wert von  $M_e = 17\,000$  g/mol<sup>188</sup>, reines Polybutadien einen Wert von  $M_e = 2200$  g/mol<sup>188</sup> (je nach Mikrostruktur bis zu  $M_e = 2400$  g/mol für *cis*-1,4-Polybutadien) aufweist und es sich bei S-S/B-S um ein butadienreiches Styrol-Butadien-Copolymer handelt.

Die mit Wasserstoffbrückenbindungsmotiven modifizierten Proben (S-S/B-S-4 bis -15) liegen bei 40 °C als intaktes Netzwerk vor und weisen untereinander vergleichbare Werte für  $G'$  (vgl. Abbildung 53) auf. Dies führt zu der Bestimmung von  $M_e = 1200$  g/mol im intakten Netzwerk (Faktor 3–4 geringer als unmodifiziertes S-S/B-S). Das zuvor nur durch Verschlaufung gebildete Netzwerk liegt nach der Modifizierung als deutlich engmaschigeres Netzwerk mit zusätzlichen reversiblen, dynamischen Verknüpfungspunkten vor. Bei 90 °C weisen die stärker modifizierten Proben noch ein

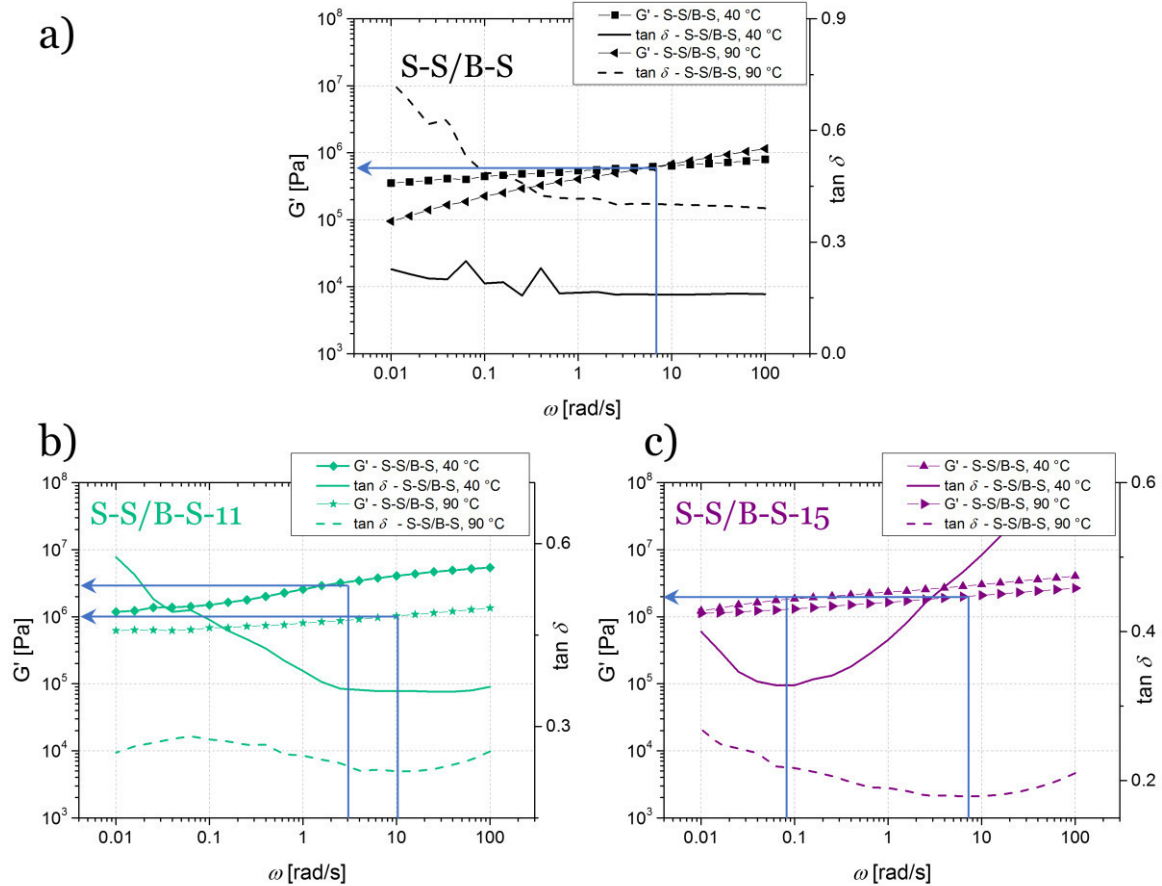


Abbildung 54: Bestimmung des Plateaumoduls  $G^0_N$  über die MIN-Methode bei 40 °C und bei 90 °C von S-S/B-S (a), S-S/B-S-11 (b) sowie S-S/B-S-15 (c).

$M_e = 2360$  g/mol (S-S/B-S-11) bzw.  $M_e = 1200$  g/mol (S-S/B-S-15) auf (vgl. Abbildung 54). Das Netzwerk von S-S/B-S-11 liegt demzufolge teilweise geöffnet vor, während das Netzwerk von S-S/B-S-15 sogar bei 90 °C noch vollständig intakt ist. Die niedrig modifizierten Proben S-S/B-S-4 und S-S/B-S-7 weisen bei 90 °C etwas niedrigere Werte für den Plateaumodul auf als das unmodifizierte S-S/B-S. Dies bedeutet im Umkehrschluss höhere Werte für das Entanglement-Molekulargewicht und somit ein weniger verschlauftes Netzwerk. Zunächst scheint dies widersprüchlich zu sein. Betrachtet man jedoch das System etwas genauer, so wird klar, warum das Entanglement-Molekulargewicht steigt: Wie bereits erwähnt ist das Entanglement-Molekulargewicht für jedes Homopolymer spezifisch (s.o. für Polystyrol und Polybutadien), da es mit der Packungslänge eines Polymers, also mit dessen Flexibilität, zusammenhängt. Nach der Modifizierungsreaktion liegen entsprechend dem Modifizierungsgrad anstatt Polybutadieneinheiten teilweise Polyvinylesterenheiten vor. Polyvinylacetat beispielsweise hat eine gewisse strukturelle Ähnlichkeit zu der neuen Struktureinheit. Vergleicht man das Entanglement-Molekulargewicht von Polyvinylacetat ( $M_e = 6800$  g/mol)<sup>188</sup> mit dem von Polybutadien, so stellt man fest, dass dies aufgrund der größeren Packungslänge (geringeren Flexibilität) höher ist. Schließlich resultiert dies in



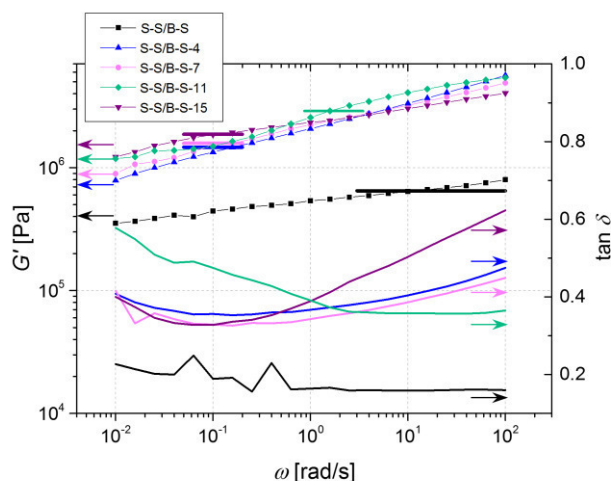


Abbildung 55: Frequenztests bei 40 °C von S-S/B-S (schwarze Vierecke), S-S/B-S-4 (4% Modifikationsgrad, blaue Dreiecke), S-S/B-S-7 (7%, rosa Kreise), S-S/B-S-11 (11%, grüne Rauten) und S-S/B-S-15 (15%, lila Dreiecke). Die gefüllten Symbole repräsentieren  $G'$ , die durchgezogenen Linien den dazugehörigen  $\tan \delta$ . Mit horizontalen Linien sind die bestimmten  $G^0_N$  Werte grafisch markiert.

höheren Werten für  $M_e$  der modifizierten Einheiten im Vergleich zum unfunctionalisierten S-S/B-S (also niedrigeren Werten für  $G^0_N$ ). In Abbildung 53 ist zusätzlich zu erkennen, dass die mechanischen Eigenschaften der modifizierten Polymere bei 40 °C ( $G'$  und  $G''$ ) sehr ähnlich sind. Mit steigendem Modifizierungsgrad nimmt auch  $G'$  leicht zu. Dies lässt sich anhand von Leiblers Modell<sup>189</sup> der *sticky reptation* schlüssig erklären, welches den Einfluss von Stickern (reversible Vernetzungspunkte) auf die Lage und Dynamik von  $G^0_N$  von Polymernetzwerken beschreibt. Das Modell zeigt, dass eingeführte Sticker die Reptation von Polymerketten deutlich verlangsamen und somit die Kettenbewegung durch die Konzentration und Lebensdauer der Verknüpfungspunkte kontrolliert ist. Erhöhte Werte des Plateaumoduls bei geschlossenem Netzwerk resultieren daraus. Liegen die Verknüpfungspunkte alle geöffnet vor (beispielsweise bei hohen Temperaturen), so ist der Plateaumodul von modifiziertem und unmodifiziertem Polymer nahezu identisch (so wie es auch hier zu beobachten ist). Aus der Differenz von Plateaumodul in geöffnetem und geschlossenem Zustand kann, nach Anwendung von Leibler's Modell, die Fraktion an geschlossenen Stickern berechnet werden. In Abbildung 55 ist ein vergrößerter Ausschnitt der Speichermoduln sowie der korrespondierenden  $\tan \delta$ -Funktionen gezeigt und in Tabelle 13 sind die Ergebnisse der Berechnung dargestellt. Die Kalkulation selbst ist im Appendix (Kapitel 11.4) näher vorgestellt. Im Ergebnis zeigt sich, dass die Fraktion an geschlossenen Stickern mit zunehmendem Modifizierungsgrad von 60% (S-S/B-S-4) auf 24% (S-S/B-S-15) abnimmt, auch wenn die absolute Anzahl an geschlossenen Stickern von 41 (S-S/B-S-4) auf 63 (S-S/B-S-15)

Tabelle 13: Berechnung der Fraktion an geschlossenen Wasserstoffbrückenbindungen ( $p$ ) im intakten Netzwerk (40 °C). Aufgeführt sind hierfür der Modifizierungsgrad, die Anzahl an Stickern pro Kette ( $S$ ), die durchschnittliche Anzahl an Monomeren zwischen den Vernetzungspunkten ( $N_s$ ) sowie der Speichermodul  $G'$ .

| Probe             | Modifizierungsgrad [%] | $S$  | $N_s$ | $G'$ [Pa]         | $p$  |
|-------------------|------------------------|------|-------|-------------------|------|
| <b>S-S/B-S</b>    | -                      | -    | 1728  | $6.40 \cdot 10^5$ | -    |
| <b>S-S/B-S-4</b>  | 4                      | 69.1 | 24.6  | $1.46 \cdot 10^6$ | 0.60 |
| <b>S-S/B-S-7</b>  | 7                      | 121  | 14.2  | $1.57 \cdot 10^6$ | 0.39 |
| <b>S-S/B-S-11</b> | 11                     | 190  | 9.04  | $2.89 \cdot 10^6$ | 0.61 |
| <b>S-S/B-S-15</b> | 15                     | 259  | 6.64  | $1.86 \cdot 10^6$ | 0.24 |

zunimmt, was den höheren Modul bei höherem Modifizierungsgrad zur Folge hat. Einzig S-S/B-S-11 liefert andere Ergebnisse (60% geschlossene Sticker bei 116 Stickern), was durch den überraschend hohen gemessenen Plateaumodul zu erklären ist. In Abbildung 55 ist deutlich zu sehen, dass der  $\tan \delta$  bei dieser Probe sein Minimum erst bei etwa  $\omega = 2.5$  rad/s erreicht, während das bei allen anderen modifizierten Proben bereits bei etwa  $\omega = 0.08$  rad/s der Fall ist. Dementsprechend ist der abgelesene Netzwerkmodulwert deutlich größer und die daraus berechnete Fraktion an geschlossenen Wasserstoffbrückenbindungen ebenfalls.

Nicht nur Frequenztests, sondern auch temperaturabhängige Messungen wurden durchgeführt, um das Öffnen und Schließen der Wasserstoffbrückenbindungsmotive zu beobachten. In Abbildung 56 sind DMTA-Messungen (dynamisch-mechanische thermische Analyse) im Bereich von 120 °C bis 20 °C für S-S/B-S sowie die mit Carboxylgruppe modifizierten Proben dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass in allen modifizierten Proben bei Kühlung von 100 °C auf 20 °C sowohl der Speicher- als auch der Verlustmodul deutlich stärker ansteigt als dies bei dem unmodifizierten S-S/B-S zu beobachten ist. Die modifizierten Proben zeigen dementsprechend eine Zunahme an Steifigkeit, die sich zudem mit steigendem Modifizierungsgrad erhöht. Auch hier ist der Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen deutlich zu beobachten. Bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (ca. 20 °C–60 °C) liegen die Wasserstoffbrückenbindungen, wie bereits ausführlich in früheren Abschnitten diskutiert, geschlossen vor, was eine hohe Steifigkeit des Materials wegen der Ausbildung des supramolekularen Netzwerks zur Folge hat. Bei erhöhten Temperaturen (höher als 60 °C) ist dann ein Abfall des Speicher- und Verlustmoduls zu beobachten. Auch hier ist der Abfall bei den modifizierten Proben stärker ausgeprägt als bei S-S/B-S. Öffnen sich die Wasserstoffbrückenbindungen, so liegt das supramolekulare Netzwerk geöffnet vor und die Werte für  $G'$  und  $G''$  sind kleiner. Mit dieser Methode kann direkt das Öffnen und Schließen der Wasserstoffbrückenbindungen sowie deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Sie stellt eine zentrale Analyseverfahren für solche Systeme dar.

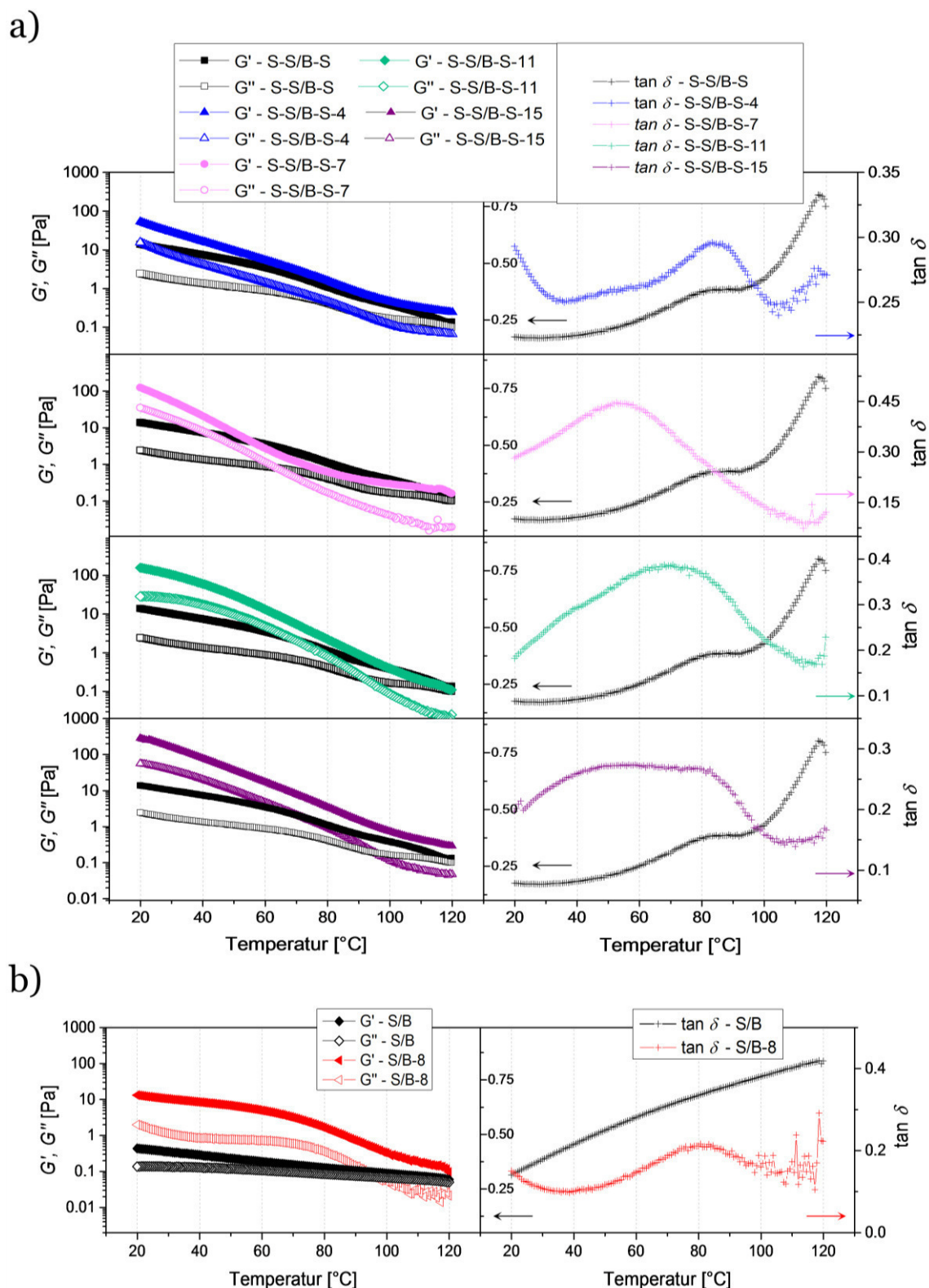


Abbildung 56: Dynamisch-mechanisch thermische Analyse im Bereich von 120–20 °C. a) Die linke Spalte zeigt  $G'$  und  $G''$  der modifizierten S-S/B-S-Copolymere im Vergleich mit denen des unfunktionalisierten S-S/B-S. Schwarze Vierecke zeigen die Messergebnisse von S-S/B-S, blaue Dreiecke markieren die von S-S/B-S-4 (oben), rosa Kreise zeigen die von S-S/B-S-7 (2. von oben), grüne Rauten zeigen die von S-S/B-S-11 (2. von unten) und lila Dreiecke markieren die von S-S/B-S-15 (unten). Die gefüllten Symbole repräsentieren  $G'$ , während die ungefüllten Symbole  $G''$  zeigen. In der rechten Spalte sind die  $\tan \delta$ -Funktionen aufgetragen. Die Farben entsprechen denen links. Alle Messungen wurden bei  $\omega = 1 \text{ rad/s}$  und  $\gamma = 0.15\%$  aufgenommen. b) Die linke Grafik zeigt  $G'$  und  $G''$  von S/B-8 (rote Dreiecke) im Vergleich mit dem unfunktionalisierten S/B (schwarze Vierecke). In der rechten Grafik ist  $\tan \delta$  dargestellt. Die Farben entsprechen denen links. Die Messungen wurden bei  $\omega = 1 \text{ rad/s}$  und  $\gamma = 0.1\%$  aufgenommen.

In der zweiten Spalte von Abbildung 56 sind die korrespondierenden  $\tan \delta$ -Funktionen dargestellt. Wie bereits in Abschnitt 7.1.2 erläutert, wird ein thermischer Übergang im Polymer durch ein Maximum in der  $\tan \delta$ -Funktion angezeigt. Dabei kann es sich um den Glasübergang handeln, oder auch weitere thermische Übergänge, die beispielsweise durch Seitenkettenrelaxation oder Kettenbewegung hervorgerufen werden.

Die dargestellten Messungen wurden oberhalb der  $T_g$  des Polymers durchgeführt (vgl. Tabelle 12). Dennoch ist bei jeder mit Wasserstoffbrückenbindungsmotiven modifizierten Probe ein deutliches Maximum in der  $\tan \delta$ -Funktion zu beobachten. Die  $\tan \delta$ -Funktion von S-S/B-S im Vergleich zeigt nicht diese intensiven Maxima. Nur ein geringes Maximum bei etwa 80 °C, welches der  $\alpha$ -Relaxation vom Polystyrol entspricht, kann beobachtet werden. Das zusätzliche Maximum bei den modifizierten Proben innerhalb des Plateaubereichs deutet einen zusätzlichen thermischen Übergang an. Dieser kann (erneut) mit dem Öffnen (beim Aufheizen) bzw. Schließen (beim Abkühlen) der Wasserstoffbrücken in Verbindung gebracht werden. Bershtein *et al.*<sup>180</sup> machten ähnliche Beobachtungen bei semikristallinen Polymeren. Das „Quasi-Schmelzen“ dieser stabilen Assoziate beim Aufheizen bzw. Ausbilden dieser Bereiche beim Abkühlen hatte ebenfalls einen weiteren thermischen Übergang (II-Übergang) im Plateaubereich zur Folge. Selbiges kann auch hier beobachtet werden. Nur handelt es sich nicht um semikristalline Bereiche die einen „Quasi-Schmelzübergang“ hervorrufen, sondern das Öffnen bzw. Schließen der Wasserstoffbrückenbindungen.

Da der  $\alpha$ -Übergang der Polystyrolendblöcke von S-S/B-S ebenfalls genau in diesem Bereich auftritt (was zuvor in DSC-Messungen nicht beobachtet werden konnte und damit die eigentlich untersuchten Vorgänge in Zusammenhang mit der Wasserstoffbrückenbindungen überlagert), wurde ein rein statistisches Styrol-Butadien-Copolymer (Buna® SBR 2300, Arlanxeo) auf identische Art und Weise modifiziert. Dieses weist keine Polystyrolendblöcke auf. In Abbildung 56b sind die DMTA-Messungen der entsprechenden modifizierten (S/B-8) und unmodifizierten (S/B) Probe gezeigt. Tatsächlich ist bei S/B kein  $\alpha$ -Übergang des Polystyrols zu beobachten, sondern ein linearer Verlauf von  $\tan \delta$ . Die  $\tan \delta$ -Funktion von S/B-8 hingegen weist erneut ein deutliches Maximum auf, was den II-Übergang kennzeichnet. Auch die Verläufe von Speicher- und Verlustmodul beider Proben unterscheiden sich deutlich. Während  $G'$  und  $G''$  von S/B nur einen sehr geringen und linearen Anstieg hin zu niedrigen Temperaturen zeigen, so weisen  $G'$  und  $G''$  von S/B-8 erneut einen deutlich temperaturabhängigen Verlauf auf. Im Bereich niedriger Temperaturen sind auch hier höhere Werte von  $G'$  und  $G''$  zu beobachten. Bei höheren Temperaturen (ab etwa 80°C) ist dann ebenfalls ein deutlicher Abfall von  $G'$  und  $G''$  zu sehen. Mit diesem rein statistischen Styrol-Butadien-Copolymer konnte also gezeigt werden, dass die beobachteten Maxima im  $\tan \delta$  nicht im

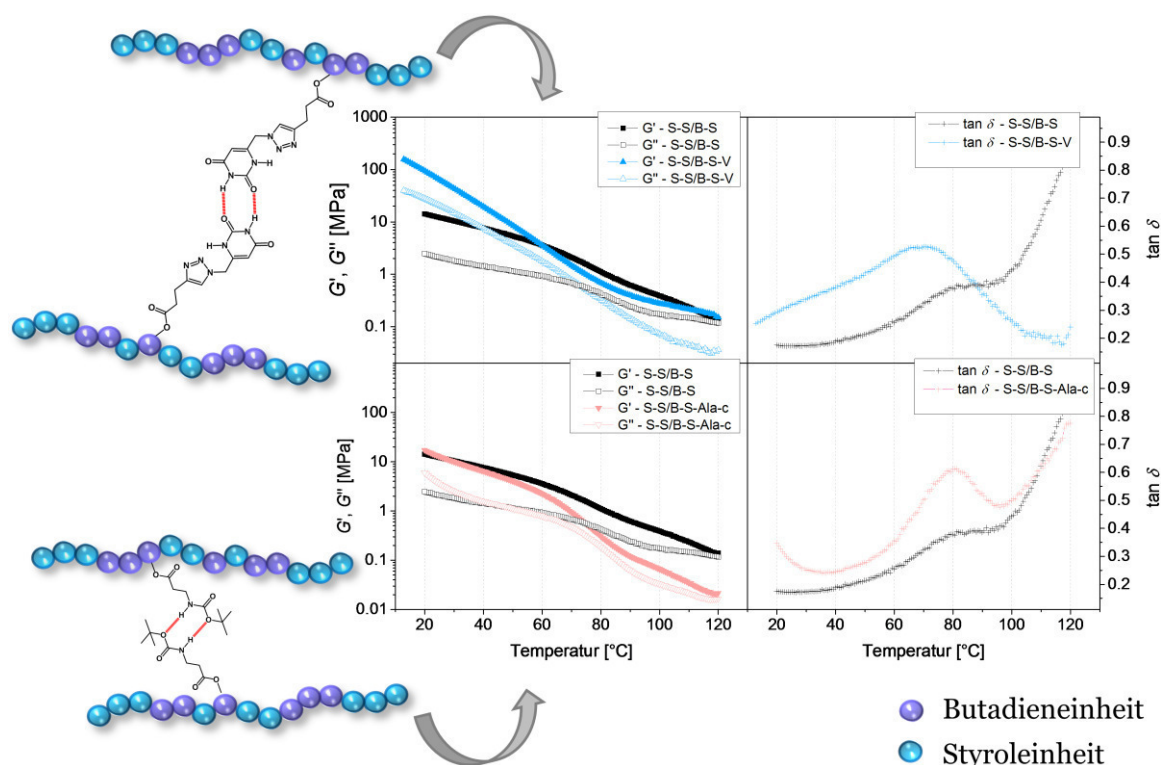


Abbildung 57: Links sind supramolekulare Netzwerke schematisch dargestellt, die S-S/B-S-V (oben) und S-S/B-S-Ala-5 (unten) ausbilden können. Rechts sind DMTA-Messungen dieser Proben im Bereich von 120–20 °C gezeigt. Die linke Spalte zeigt  $G'$  und  $G''$  der modifizierten S-S/B-S-Copolymere im Vergleich mit denen des unfunktionalisierten S-S/B-S. Schwarze Vierecke zeigen die Messergebnisse von S-S/B-S, blaue Dreiecke markieren die von S-S/B-S-V (oben), rosa Vierecke zeigen die von S-S/B-S-Ala-5 (unten). Die gefüllten Symbole repräsentieren den Speichermodul, während die ungefüllten Symbole den Verlustmodul zeigen. In der rechten Spalte sind die korrespondierenden  $\tan \delta$ -Funktionen aufgetragen. Die Farben entsprechen denen der ersten Spalte. Alle Messungen wurden bei einer Frequenz von 1 rad/s und einer Scherdeformation von 0.1% aufgenommen.

Zusammenhang mit den Styrolendblöcken stehen, sondern auf das Öffnen und Schließen der Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen sind.

Zusätzlich zu den mit Benzoesäurederivaten modifizierten Proben wurde mittels DMTA auch ein mit einem Uracilderivat modifiziertes S-S/B-S (S-S/B-S-V, siehe Tabelle 10) und ein mit Boc- $\beta$ -Alanin modifiziertes S-S/B-S (S-S/B-S-Ala-5, siehe Tabelle 8) untersucht. Auch diese Motive sind in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. In Abbildung 57 sind mögliche Komplexe der Motive dargestellt sowie die DMTA-Messungen dieser Proben. Auch hierbei sind dieselben Effekte zu beobachten. Sind die Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Komplexe ausgebildet (niedrige Temperaturen), so sind die Werte für  $G'$  und  $G''$  im Vergleich zum unfunktionalisierten Polymer signifikant höher. Das Netzwerk ist intakt und hat durch die Wasserstoffbrückenbindungen an Steifigkeit gewonnen. Liegen die Wasserstoffbrückenbindungen geöffnet vor (hohe Temperaturen), so sind  $G'$  und  $G''$  niedriger. Erneut lassen sich auch hier jeweils zusätzliche Maxima in der  $\tan \delta$ -Funktion beobachten, was erneut einen thermischen II-Übergang innerhalb des Plateaubereiches kennzeichnet.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass sowohl in DSC-Messungen als auch in DM(T)A-Messungen das Öffnen und Schließen des supramolekularen Netzwerks sowie dessen Stabilität und Dynamik beobachtet werden kann. Dabei wurden sowohl Carbonsäurekomplexe in verschiedenen Modifizierungsgraden untersucht als auch weitere komplexere Motive. Beide Methoden liefern wichtige Hinweise auf das Vorhandensein eines supramolekularen Netzwerks. Es konnte durch DSC-Messungen gezeigt werden, dass ein endothermer Übergang stattfindet, der reversibel ist und somit direkt das Öffnen des Netzwerks sichtbar macht. Mittels DMA konnte weiterhin belegt werden, dass es sich um tatsächlich supramolekulare Netzwerke handelt, deren Dynamik sich temperaturabhängig zeigt und in DMTA-Messungen konnte schließlich der II-Übergang im Plateaubereich beobachtet werden. Der II-Übergang kennzeichnet abermals das Vorhandensein intakter Komplexe, welche durch Erhöhen der Temperatur geöffnet werden können.

### 7.3.3 Thermodynamische Betrachtung der Komplexierungsvorgänge *via* FTIR-Spektroskopie

In den vergangenen Abschnitten wurde detailliert diskutiert, dass die modifizierten S-S/B-S Polymere in der Lage sind supramolekulare Netzwerke auszubilden. Dies konnte anhand von DSC und DM(T)A-Messungen eindeutig gezeigt werden. Die sich formenden Wasserstoffbrückenbindungskomplexe bestehen aus zwei (oder mehr) Carbonsäuregruppen, die miteinander wechselwirken. Mittels IR-Spektroskopie können Carbonylschwingungen, wie sie in Carbonsäuregruppen vorkommen, besonders gut beobachtet werden. In FTIR-Spektren kann jedoch nicht nur die C=O-Streckschwingung (Carbonylschwingung) besonders gut identifiziert werden, sondern vielmehr kann auch zwischen einem Carbonyl, welches in einem gebundenen Zustand vorliegt, und einem freien Carbonyl unterschieden werden. Dies konnte bereits die Gruppe um Reimund Stadler zeigen<sup>89, 92</sup>. Da die Absorbanz ( $A$ ) eines Signals im FTIR-Spektrum über das *Lambert-Beer-Gesetz*<sup>184, 190, 191</sup> (Gleichung 18) in direktem linearen Zusammenhang mit der Konzentration ( $c$ ) steht, kann mittels FTIR-Spektroskopie über das jeweilige Signalintegral eine Aussage über die Konzentration der Spezies gemacht werden (Gleichung 18). In Gleichung 18 ist  $\varepsilon$  der molare Absorptionskoeffizient und  $l$  bezeichnet die Schichtdicke der Probe.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad 18$$

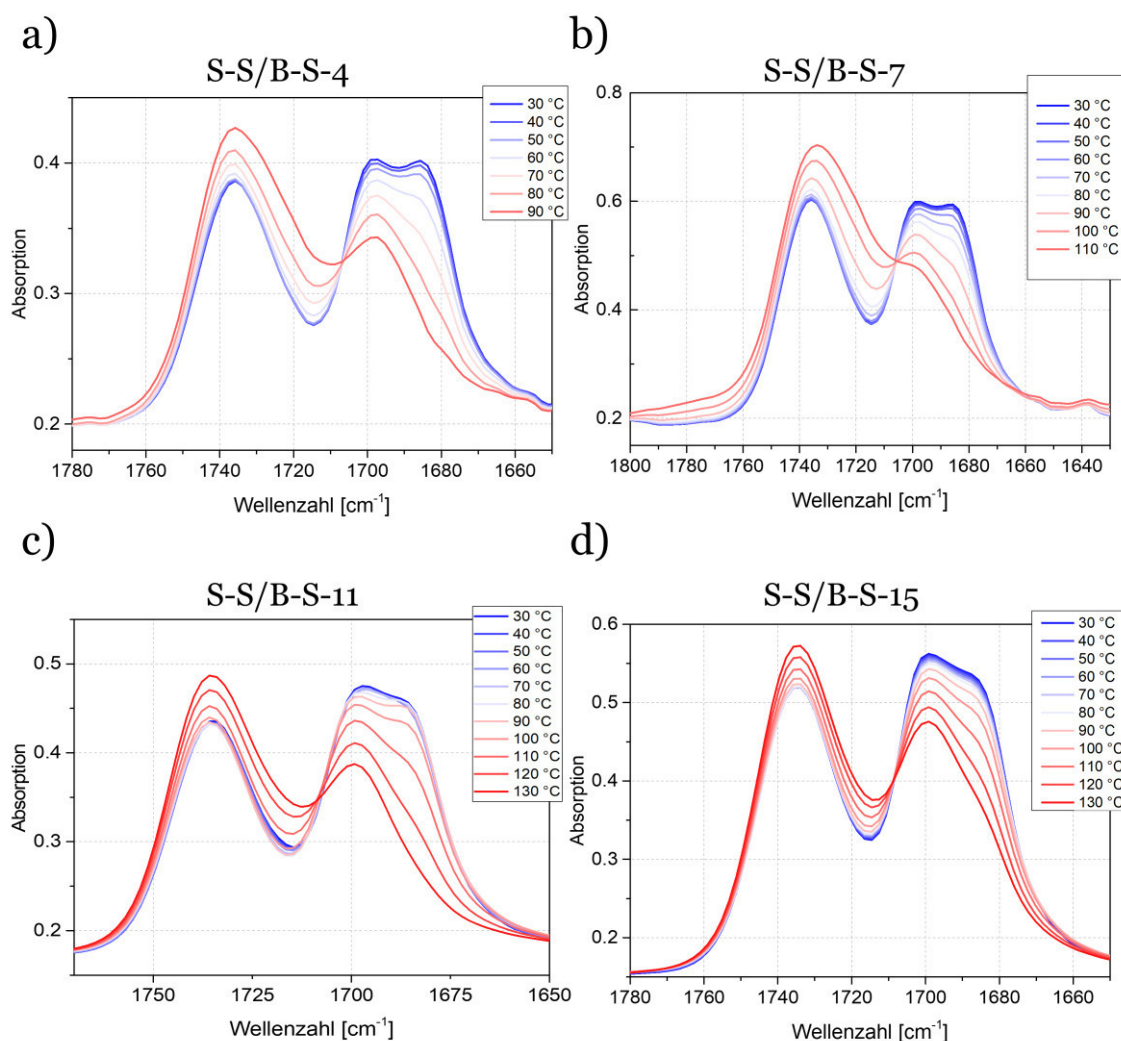


Abbildung 58: Temperaturabhängige FTIR-Spektren von S-S/B-S-4 (a), S-S/B-S-7 (b), S-S/B-S-11 (c) und S-S/B-S-15 (d). Gezeigt ist jeweils der Bereich, in dem die Carbonyl-Streckschwingung ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ – $1800 \text{ cm}^{-1}$ ) zu beobachten ist.

Werden solche Messungen dann temperaturabhängig durchgeführt, kann hierbei das Öffnen und Schließen der Wasserstoffbrückenbindungskomplexe (sofern diese Carbonyle enthalten) beobachtet werden.

In Abbildung 58 sind die temperaturabhängigen FTIR-Spektren für S-S/B-S-4 (a), S-S/B-S-7 (b), S-S/B-S-11 (c) und S-S/B-S-15 (d) gezeigt. In allen Spektren sind drei sich teilweise überlappende Carbonylbanden zu identifizieren: bei  $1738 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1700 \text{ cm}^{-1}$  und  $1685 \text{ cm}^{-1}$ . Das Signal bei  $1738 \text{ cm}^{-1}$  kann der freien Spezies zugeordnet werden. Liegen die Carboxylgruppen also dissoziiert vor, so ist eine  $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingung bei  $1738 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Die Banden bei  $1700 \text{ cm}^{-1}$  und  $1685 \text{ cm}^{-1}$  können der gebundenen Spezies zugeordnet werden. Sind die Carboxylgruppen also komplexiert, so ist die Absorption der  $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingung bei  $1700 \text{ cm}^{-1}$  (Dimere) sowie  $1685 \text{ cm}^{-1}$  (weitere Überstrukturen wie Trimere) zu beobachten. Ebenfalls gemeinsam haben alle vier gezeigten Spektren einen isosbestischen Punkt bei  $1708 \text{ cm}^{-1}$ . Ein isosbestischer Punkt kennzeichnet eine

Wellenlänge, bei der sich in einem System, in dem eine Reaktion oder ein Prozess stattfindet, die Absorbanz nicht ändert und unabhängig von (beispielsweise) der Temperatur ist<sup>192</sup>. Dies hat zur Folge, dass sich alle Spektren in diesem einen Punkt schneiden. Ein isosbestischer Punkt ist nur zu beobachten, wenn sich das System im Gleichgewicht befindet<sup>92</sup>. Die Existenz dieses isosbestischen Punktes in jedem der gezeigten Spektren erlaubt demzufolge den Rückschluss, dass sich das System in einem definierten Gleichgewicht zwischen den Zuständen der freien und gebundenen Spezies befindet. Allgemein kann also für den dimeren Komplex (C=O<sub>b</sub>, Gleichung 19) mit der Gleichgewichtskonstanten  $K$  (Gleichung 20) formuliert werden.



$$K = \frac{[\text{C=O}]_b}{[\text{C=O}]_f} \quad 20$$

Definiert man dieses Gleichgewicht auf diese Art und Weise, betrachtet man also eine Carboxylgruppe, die einerseits gebunden oder auch im Komplex vorliegen kann. Diese Betrachtungsweise impliziert, dass die einzelnen Carboxylgruppen als solche betrachtet werden müssen, und nicht der Komplex als Einheit angesehen wird. Diese Interpretation ist insofern schlüssig, seit Luckhaus *et al.*<sup>193</sup> konstatiert haben, dass Carboxylgruppen in einem Dimer eher als Monomere vorliegen. Zuvor wurden solche Dimere als nahezu gleichberechtigte Achtring- Modelle betrachtet. Vor allem die Bindungslängen innerhalb des gebildeten Komplexes weisen darauf hin, dass es sich eher um „Monomere im Dimer“ handelt. Die C=O-Bindungslänge in einem Essigsäuremonomer ist beispielsweise berechnet und experimentell bestimmt zu  $1.211 \pm 0.004 \text{ \AA}^{193-195}$ , während im Dimer Bindungslängen von  $1.230 \pm 0.003 \text{ \AA}^{193-195}$  gefunden werden konnten. Die Bindungslänge im Dimer ist demzufolge etwas länger, aber noch sehr ähnlich zu der ursprünglichen. Die Bindungslängen zwischen den zwei Carboxylgruppen in einer O-H...O Wasserstoffbrückenbindung liegt mit einem Wert von  $2.698 \pm 0.031 \text{ \AA}^{193-195}$  jedoch in einer anderen Größenordnung.

Betrachtet man nun die in Abbildung 58 gezeigten Spektren, so stellt man fest, dass der generelle temperaturabhängige Trend für alle Proben identisch ist. Heizt man die Proben auf, so nimmt das Signal der komplexierten Spezies deutlich ab. Das Signal für die gebundene Spezies nimmt gleichzeitig zu. Deutlich verschieden zwischen den Proben ist jedoch der Temperaturbereich, in dem sich das Gleichgewicht merklich verschiebt. Während sich bei der niedrig modifizierten Probe S-S/B-S-4 dieses Gleichgewicht zwischen den Spezies nur in einem Temperaturbereich von  $30 \text{ °C} - 90 \text{ °C}$  einstellt, so ist



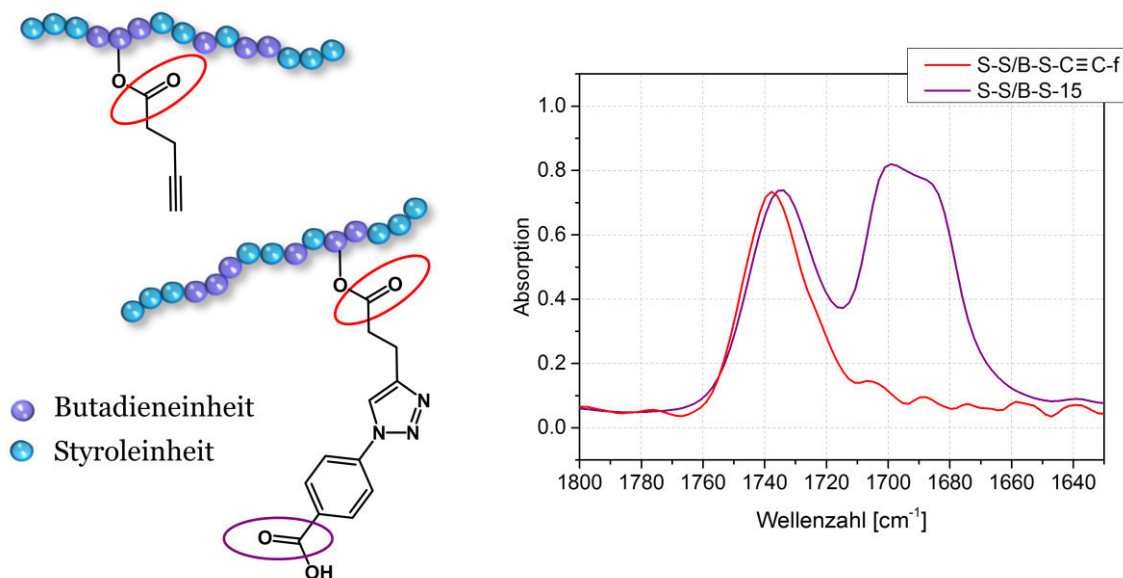


Abbildung 59: FTIR-Spektren der C=O Streckschwingung im Bereich von  $1630\text{ cm}^{-1}$  bis  $1800\text{ cm}^{-1}$  von S-S/B-S-C≡C-f (rot) und S-S/B-S-15 (lila), rechts. Auf der linken Seite der Abbildung sind die korrespondierenden Strukturen schematisch dargestellt. S-S/B-S-C≡C-f (oben) weist ausschließlich die Estergruppe direkt neben der Polymerhauptkette auf, während bei S-S/B-S-15 zwei Carbonylgruppen zu der resultierenden Bande im FTIR-Spektrum bei  $1738\text{ cm}^{-1}$  beitragen.

dieser für die am stärksten modifizierte Probe S-S/B-S-4 mit  $30\text{ °C}$ – $130\text{ °C}$  um  $40\text{ °C}$  erweitert. Auch die Intensitäten bzw. Integrale der Banden sind deutlich verschieden zwischen den gezeigten vier Proben. Bevor man die Integrale der Signale jedoch quantitativ auswerten kann, muss zunächst eine Schwierigkeit berücksichtigt werden. Durch die Modifizierung selbst, befindet sich im Linkermolekül direkt neben der Polymerhauptkette eine weitere Estergruppe, die im gleichen Wellenzahlenbereich absorbiert wie das Signal der freien Spezies bei  $1738\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 59). Das in Abbildung 58a-d beobachtete Signal bei  $1738\text{ cm}^{-1}$  setzt sich also aus dem Signal der Estergruppe sowie dem Signal der freien Spezies zusammen. Um eine quantitative Auswertung der Spektren durchzuführen, muss also zunächst das Signal hervorgerufen durch die Estergruppe neben der Hauptkette vom Gesamtsignal abgezogen werden. Dies kann erfolgen, indem ein IR-Spektrum der Vorstufe angefertigt wird. Nach der Steglich-Veresterung befindet sich im Linkermolekül ausschließlich die Estergruppe neben der Hauptkette, die eine entsprechende C=O-Streckschwingung im IR-Spektrum hervorrufen kann (exemplarisch in Abbildung 59). Integriert man diese Bande und subtrahiert es vom Gesamtsignal bei  $1738\text{ cm}^{-1}$ , so erhält man das Integral des Signals, das nur von der freien Spezies hervorgerufen wird. Dafür werden alle Spektren auf das gleiche, unveränderliche Polystyrolsignal (Phenylringschwingung) bei  $700\text{ cm}^{-1}$  normiert.

In Abbildung 60 sind die normierten Integrale für jedes Signal nach Subtraktion der Esterbande bei der jeweiligen Temperatur dargestellt. Bei allen Proben ist deutlich zu

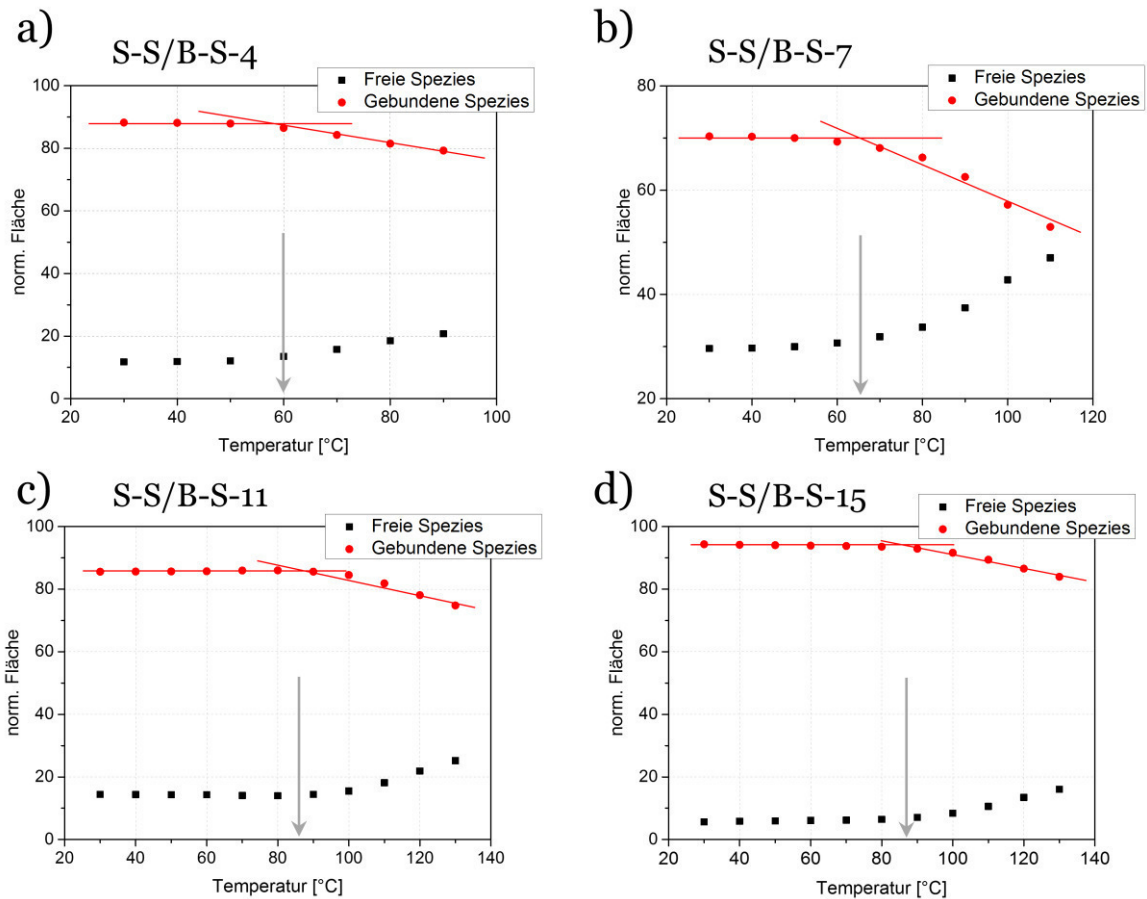


Abbildung 60: Normierte Flächen der gebundenen Spezies (rote Kreise) und der freien Spezies (schwarze Vierecke) in Abhängigkeit der Temperatur für S-S/B-S-4 (a), S-S/B-S-7 (b), S-S/B-S-11 (c) sowie S-S/B-S-15 (d). Exemplarisch wurden die temperaturunabhängigen Bereiche sowie der Abfall der Fläche der gebundenen Spezies linear gefittet und der Schnittpunkt beider Geraden bestimmt. Der graue Pfeil deutet den x-Wert des Schnittpunktes und damit die Temperatur, bei der sich die Wasserstoffbrückenbindungen öffnen, an.

erkennen, dass mit zunehmender Temperatur die Integrale für die gebundene Spezies  $A_b$  abnehmen und für die freie Spezies  $A_f$  zunehmen. Dies bedeutet direkt, dass die Konzentration an gebundener Spezies mit zunehmender Temperatur geringer wird (Lambert-Beer-Gesetz, Gleichung 18). Ebenfalls deutlich zu erkennen ist, dass mit steigendem Modifizierungsgrad auch die Komplexstabilität steigt. Je höher der Modifizierungsgrad ist, desto größer ist die Stabilität gegenüber der Temperatur und die Wasserstoffbrückenbindungen fangen erst bei höheren Temperaturen an sich zu öffnen. Quantifizierbar wird dies, wenn man in erster Näherung zwei lineare Fits anlegt: Ein Fit beschreibt den Bereich, in dem kaum eine Änderung mit der Temperatur zu beobachten ist und ein zweiter Fit den Bereich, in dem das Integral der Bande der gebundenen C=O-Spezies abfällt. In Abbildung 60 ist dies durch die durchgezogenen Linien dargestellt. Nach Ermittlung des Schnittpunktes beider Geraden erhält man dann die Temperatur, bei der das Öffnen beginnt (Onset, grauer Pfeil). Diese Beobachtung ist in gutem Einklang mit den Erkenntnissen der DSC-Messungen, wo ebenfalls eine Zunahme der

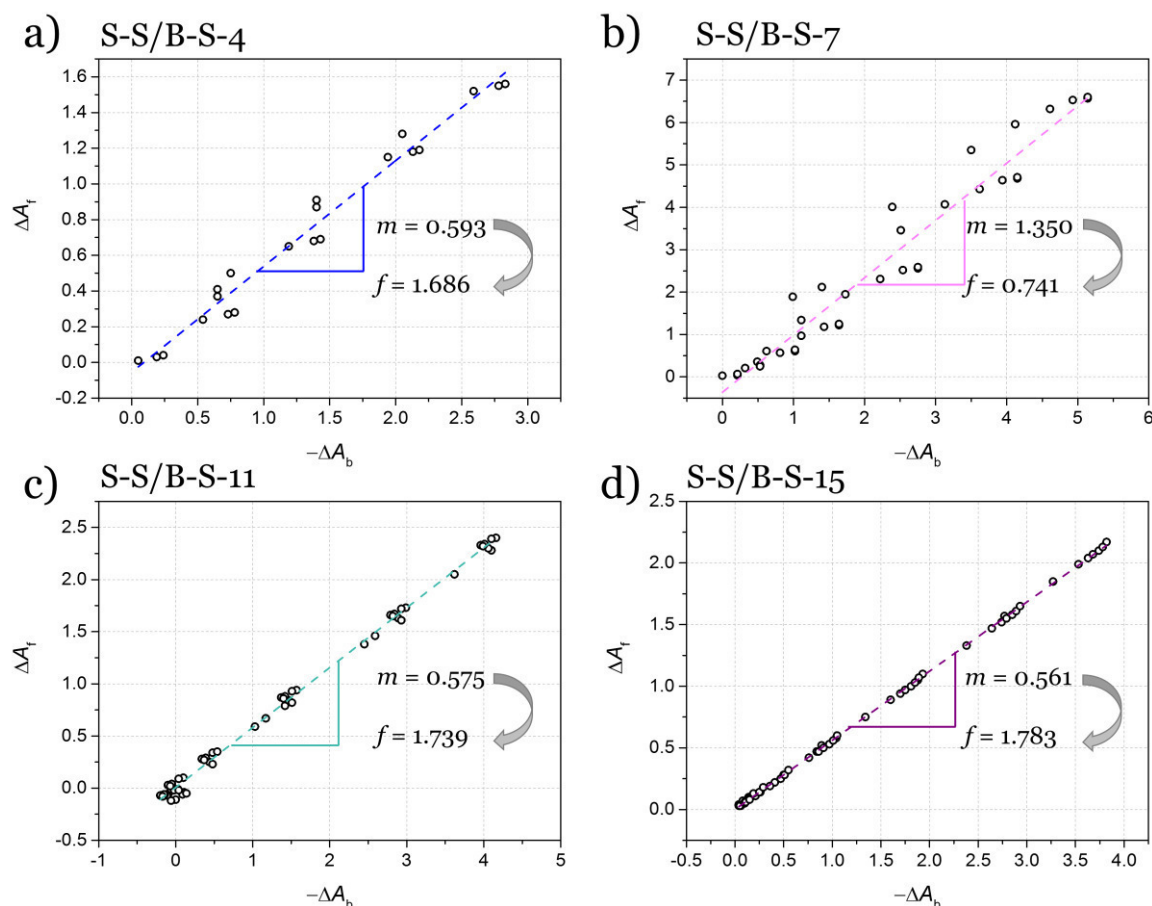


Abbildung 61: Dargestellt ist hier der Anstieg der Integralfläche der freien Spezies  $\Delta A_f$  als eine Funktion der abnehmenden Integralfläche der gebundenen Spezies  $\Delta A_b$  für S-S/B-S-4 (a), S-S/B-S-7 (b), S-S/B-S-11 (c) sowie S-S/B-S-15 (d). Ein linearer Zusammenhang ist in allen Proben zu beobachten. Aus der Steigung  $m$  kann das Verhältnis der molaren Extinktionskoeffizienten  $f$  beider Spezies bestimmt werden und ist für jede Darstellung gegeben.

Komplexöffnungstemperatur mit steigendem Modifizierungsgrad zu beobachten war. In den bereits gezeigten und diskutierten DSC-Messungen (Abschnitt 7.3.1) war das Öffnen und Schließen der Wasserstoffbrückenbindungen als endothermer Übergang zu beobachten. Sowohl der Onset als auch der Peakmittelpunkt dieses endothermen Signals verschiebt sich mit steigendem Modifizierungsgrad zu höheren Temperaturen. Auch die ermittelten Temperaturen beider Methoden sind vergleichbar. Dass das Öffnen der Wasserstoffbrückenbindungen vom Modifizierungsgrad abhängig ist, deutet auf eine gegenseitige Verstärkung der Wasserstoffbrückenbindungen hin.

Trägt man nun die Änderung der Fläche der freien Spezies gegen die Änderung der Fläche der gebundenen Spezies für jede Temperaturdifferenz auf, so erhält man eine lineare Abhängigkeit (Abbildung 61). Die Steigung dieses linearen Zusammenhangs gibt dann gemäß Gleichung 21 das Verhältnis beider molaren Extinktionskoeffizienten an.

$$\frac{-\Delta A_b}{\Delta A_f} = \frac{\Delta c_b \cdot l \cdot \varepsilon_b}{\Delta c_f \cdot l \cdot \varepsilon_f} = \frac{\varepsilon_b \cdot c_b}{\varepsilon_f \cdot c_f} = f \quad 21$$

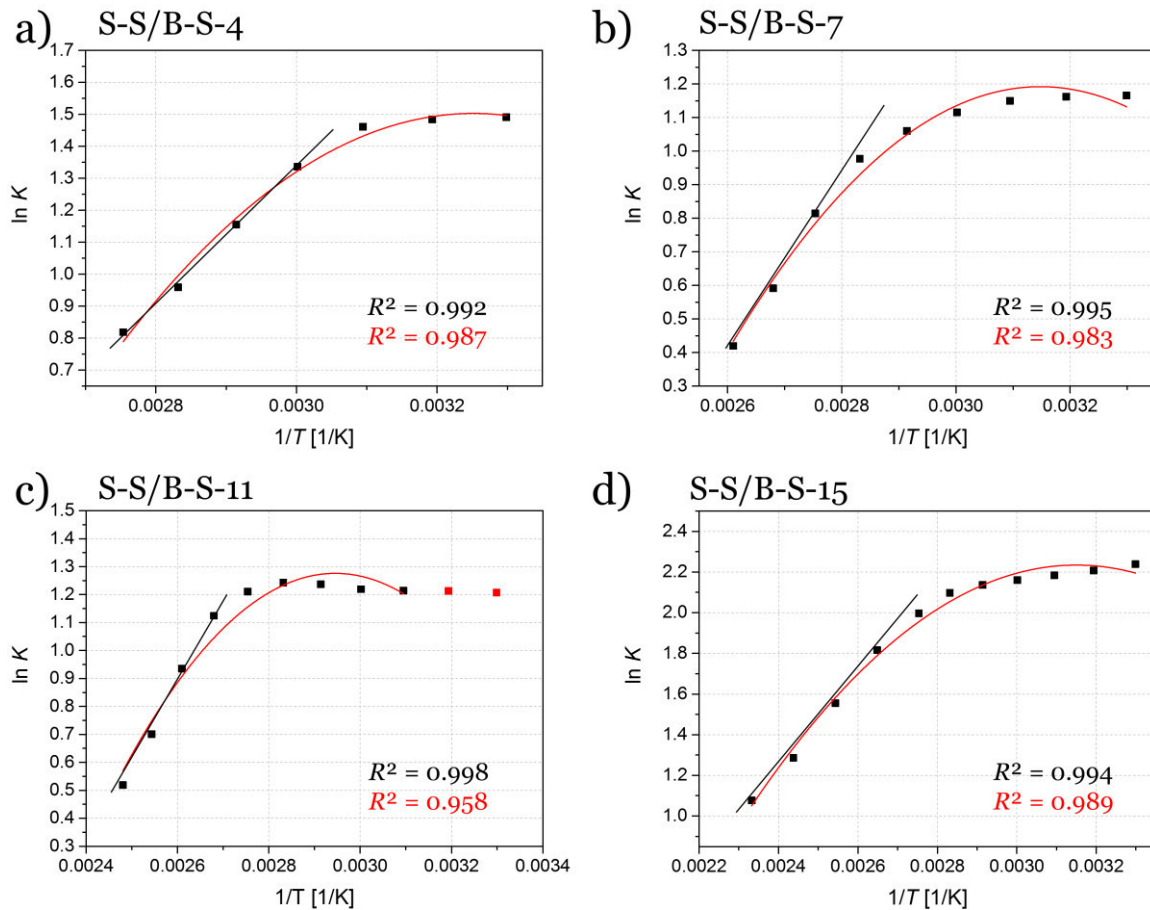


Abbildung 62: Van't Hoff-Plots werden erhalten durch die Auftragung von  $\ln K$  gegen  $1/T$  und sind gezeigt für S-S/B-S-4 (a), S-S/B-S-7 (b), S-S/B-S-11 (c) sowie S-S/B-S-15 (d). Die durchgezogene schwarze Linie deutet den jeweiligen Bereich an, in dem eine lineare Abhängigkeit zu beobachten ist. Die rote Linie zeigt einen Fit mittels Taylor-Gleichung zweiter Ordnung. Die Regressionskoeffizienten sind in den entsprechenden Farben gegeben. In rot sind die Punkte gekennzeichnet, die für diese Fits nicht berücksichtigt wurden.

Über dieses Verhältnis der molaren Extinktionskoeffizienten werden dann die Molfraktionen ( $x_i$ ) beider Spezies über Gleichung 22 zugänglich.

$$x_b = \frac{A_b}{A_f \cdot f} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{A_b}{A_f \cdot f}\right)} \quad 22$$

Die Kenntnis der Molfraktionen führt schließlich zur Gleichgewichtskonstante  $K$ , welche daraus berechnet werden kann (Gleichung 20). Auf diese Art und Weise kann also nun die Gleichgewichtskonstante  $K$  für jede Temperatur bestimmt werden. In Tabelle 14 sind die bestimmten Werte der Integrale, Molfraktionen sowie  $\ln K$  für jede Temperatur aufgeführt. Wird  $\ln K$  in Abhängigkeit von  $1/T$  aufgetragen, ist dies der sogenannte *van't Hoff-Plot* (Abbildung 62). Mit Hilfe dieser Auftragung sind thermodynamische Größen wie die Enthalpie  $\Delta H$  und die Entropie  $\Delta S$  der Komplexbildung zugänglich. Typischerweise weist ein *van't Hoff-Plot* lineares Verhalten auf. Aus der Steigung dieses

Tabelle 14: Temperaturabhängigkeit der integrierten und normierten Peakflächen ( $A_f$  und  $A_b$ ), Molfraktion für die freie ( $x_f$ ) und gebundene Spezies ( $x_b$ ) sowie  $\ln K$ . Dargestellt sind diese Werte für S-S/B-S-4 bis-15.

| <b>S-S/B-S-4</b>  |         |           |           |       |       |         |
|-------------------|---------|-----------|-----------|-------|-------|---------|
| $T$ [°C]          | $A$ [%] | $A_f$ [%] | $A_b$ [%] | $x_f$ | $x_b$ | $\ln K$ |
| 30                | 100.00  | 11.78     | 88.22     | 0.18  | 0.82  | 1.49    |
| 40                | 99.80   | 11.85     | 88.15     | 0.18  | 0.82  | 1.48    |
| 50                | 99.02   | 12.09     | 87.91     | 0.19  | 0.81  | 1.46    |
| 60                | 97.55   | 13.48     | 86.52     | 0.21  | 0.79  | 1.34    |
| 70                | 96.37   | 15.73     | 84.27     | 0.24  | 0.76  | 1.16    |
| 80                | 95.14   | 18.51     | 81.49     | 0.28  | 0.72  | 0.96    |
| 90                | 93.77   | 20.72     | 79.28     | 0.31  | 0.69  | 0.82    |
| <b>S-S/B-S-7</b>  |         |           |           |       |       |         |
| $T$ [°C]          | $A$ [%] | $A_f$ [%] | $A_b$ [%] | $x_f$ | $x_b$ | $\ln K$ |
| 30                | 100.00  | 29.65     | 70.35     | 0.24  | 0.76  | 1.17    |
| 40                | 100.09  | 29.71     | 70.29     | 0.24  | 0.76  | 1.16    |
| 50                | 99.59   | 29.98     | 70.02     | 0.24  | 0.76  | 1.15    |
| 60                | 99.26   | 30.70     | 69.30     | 0.25  | 0.75  | 1.12    |
| 70                | 98.88   | 31.89     | 68.11     | 0.26  | 0.74  | 1.06    |
| 80                | 98.85   | 33.71     | 66.29     | 0.27  | 0.73  | 0.98    |
| 90                | 99.53   | 37.44     | 62.56     | 0.31  | 0.69  | 0.81    |
| 100               | 101.65  | 42.80     | 57.20     | 0.36  | 0.64  | 0.59    |
| 110               | 104.29  | 47.04     | 52.96     | 0.40  | 0.60  | 0.42    |
| <b>S-S/B-S-11</b> |         |           |           |       |       |         |
| $T$ [°C]          | $A$ [%] | $A_f$ [%] | $A_b$ [%] | $x_f$ | $x_b$ | $\ln K$ |
| 30                | 100.00  | 14.44     | 85.56     | 0.23  | 0.77  | 1.21    |
| 40                | 99.41   | 14.36     | 85.64     | 0.23  | 0.77  | 1.21    |
| 50                | 99.25   | 14.35     | 85.65     | 0.23  | 0.77  | 1.21    |
| 60                | 99.41   | 14.29     | 85.71     | 0.23  | 0.78  | 1.22    |
| 70                | 99.57   | 14.07     | 85.93     | 0.23  | 0.78  | 1.24    |
| 80                | 99.76   | 14.00     | 86.00     | 0.22  | 0.78  | 1.24    |
| 90                | 99.76   | 14.39     | 85.61     | 0.23  | 0.77  | 1.21    |
| 100               | 99.02   | 15.49     | 84.51     | 0.25  | 0.76  | 1.12    |
| 110               | 97.29   | 18.16     | 81.84     | 0.28  | 0.72  | 0.93    |
| 120               | 94.81   | 21.91     | 78.09     | 0.33  | 0.67  | 0.70    |
| 130               | 92.84   | 25.21     | 74.79     | 0.38  | 0.63  | 0.52    |

Tabelle 14: Fortsetzung.

| <b>S-S/B-S-15</b> |              |                          |                          |                      |                      |             |
|-------------------|--------------|--------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|-------------|
| <b>T [°C]</b>     | <b>A [%]</b> | <b>A<sub>f</sub> [%]</b> | <b>A<sub>b</sub> [%]</b> | <b>x<sub>f</sub></b> | <b>x<sub>b</sub></b> | <b>ln K</b> |
| <b>30</b>         | 100.00       | 5.64                     | 94.36                    | 0.10                 | 0.90                 | 2.24        |
| <b>40</b>         | 100.00       | 5.81                     | 94.19                    | 0.10                 | 0.90                 | 2.21        |
| <b>50</b>         | 99.96        | 5.94                     | 94.06                    | 0.10                 | 0.90                 | 2.18        |
| <b>60</b>         | 99.83        | 6.08                     | 93.92                    | 0.10                 | 0.90                 | 2.16        |
| <b>70</b>         | 99.74        | 6.21                     | 93.79                    | 0.11                 | 0.89                 | 2.14        |
| <b>80</b>         | 99.53        | 6.44                     | 93.56                    | 0.11                 | 0.89                 | 2.10        |
| <b>90</b>         | 99.02        | 7.08                     | 92.92                    | 0.12                 | 0.88                 | 2.00        |
| <b>100</b>        | 98.08        | 8.37                     | 91.63                    | 0.14                 | 0.86                 | 1.82        |
| <b>110</b>        | 96.50        | 10.58                    | 89.42                    | 0.17                 | 0.83                 | 1.56        |
| <b>120</b>        | 94.53        | 13.43                    | 86.57                    | 0.22                 | 0.78                 | 1.29        |
| <b>130</b>        | 92.95        | 16.05                    | 83.95                    | 0.25                 | 0.75                 | 1.08        |

linearen Zusammenhangs kann dann  $\Delta H$  aus der Steigung und aus dem y-Achsenabschnitt  $\Delta S$  bestimmt werden<sup>92</sup>. In den hier gezeigten Proben ist dies jedoch nur teilweise der Fall (Abbildung 62). In allen gezeigten Darstellungen ist ein linearer Steigungsbereich für hohe Temperaturen zu beobachten. Liegen die Komplexe also geöffnet vor, so ist ein linearer *van't Hoff*-Plot zu beobachten. Die dargestellten linearen Anpassungen (schwarze Linie) repräsentieren den Verlauf im Bereich hoher Temperaturen sehr gut und die *van't Hoff* Gleichung<sup>191</sup> (Gleichung 23) kann angewendet werden, um die Enthalpie  $\Delta H$  und (unter Berücksichtigung der Gibbs Energie) die Entropie  $\Delta S$  der Komplexbildung zu bestimmen (Gleichung 24).

$$\frac{d \ln K}{d (1/T)} = \frac{-\Delta H}{R} \quad 23$$

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad 24$$

In Tabelle 15 sind die Ergebnisse für die Bestimmung der Enthalpie und Entropie über die *van't Hoff*-Beziehung für alle dargestellten Messungen im linearen Bereich aufgeführt. Auch hierbei zeigt sich, dass die Enthalpie und Entropie der Komplexbildung abhängig vom Modifizierungsgrad sind. Die berechneten Werte stimmen gut mit denen in der Literatur für vergleichbare Motive angegebenen überein (Tabelle 15, unten). So wurden Urazolmotive in Squalen und Polybutadien untersucht<sup>92</sup>, die sehr vergleichbare

Tabelle 15: Enthalpie ( $\Delta H$ ) und Entropie ( $\Delta S$ ), bestimmt über die van't Hoff-Gleichung, der Komplexbildung für die Benzoesäure-modifizierte Proben S-S/B-S-(4-15) im Vergleich mit Literaturwerten ähnlicher Motive.

| Probe/Motiv                                    | $\Delta H$ [kJ/mol] | $\Delta S$ [J/(mol K)] |
|--|---------------------|------------------------|
| <b>S-S/B-S-4</b>                               | -16.2               | -37.7                  |
| <b>S-S/B-S-7</b>                               | -21.3               | -52.1                  |
| <b>S-S/B-S-11</b>                              | -25.6               | -59.3                  |
| <b>S-S/B-S-15</b>                              | -28.8               | -62.4                  |
| <b>Urazol</b> <sup>92</sup>                    | -28.6               | -52.0                  |
| <b>2-Pyridon</b> <sup>196</sup>                | -36.8               | -50.2                  |
| <b>PVP/EVA-Blend</b> <sup>64</sup>             | -21.3               | -27.4                  |
| <b>Benzoessäure</b> <sup>197</sup> (in Lösung) | -42.3               | -71.1                  |

Enthalpie- und Entropiewerte für die Komplexbildung aufweisen. Aber auch etwas andere Motive wie beispielsweise 2-Pyridon, Blends (PVP/EVA) oder Messungen in Lösung (Benzoessäure) ergeben Werte innerhalb der gleichen Größenordnung. Die in Abbildung 62 gezeigten *van't Hoff*-Plots weisen jedoch über den linearen Bereich hinaus einen deutlich abgeflachten Verlauf im Bereich niedriger Temperaturen auf. Die Gesamtheit der Daten ist dementsprechend nicht durch einen linearen Fit anpassbar. Nicht-lineares Verhalten im *van't Hoff*-Plot wurde auch bereits von anderen Gruppen beobachtet und diskutiert<sup>64, 198-200</sup>. Überwiegend in chromatografischen Fragestellungen wurde dies ebenfalls beobachtet, und Galaon et al.<sup>199</sup> stellten eine Weiterentwicklung der *van't Hoff*-Gleichung für nicht-lineare Zusammenhänge vor (Gleichung 25). Diese Weiterentwicklung erfolgt durch Taylorreihenentwicklung, wobei  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  Fitparameter und  $\Phi$  das Volumenverhältnis (aus stationärer und mobiler Phase – zu berücksichtigen im Bereich chromatografischer Fragestellungen) darstellen.

$$\ln K = \alpha_0 + \frac{\alpha_1}{T} + \frac{\alpha_2}{T^2} + \ln \phi \quad 25$$

Die auf diese Weise erhaltenen Fits repräsentieren die Daten insgesamt deutlich besser als ein linearer Fit und sind in Abbildung 62 in roten Linien dargestellt. Die Anpassung der Daten durch Gleichung 25 erlaubt ebenso (mittels Gleichung 26 und 27) die Bestimmung von Enthalpie und Entropie der Komplexbildung.

$$\Delta H = -R \left( \alpha_1 + 2 \frac{\alpha_2}{T} \right) \quad 26$$

Tabelle 16: Enthalpie ( $\Delta H$ ) und Entropie ( $\Delta S$ ) der Komplexbildung für die Benzoesäure-modifizierten Proben S-S/B-S-(4-15) abhängig von der Temperatur.

| S-S/B-S-4  |                        |                           | S-S/B-S-7  |                        |                           |
|------------|------------------------|---------------------------|------------|------------------------|---------------------------|
| T<br>[°C]  | $\Delta H$<br>[kJ/mol] | $\Delta S$<br>[J/(mol K)] | T<br>[°C]  | $\Delta H$<br>[kJ/mol] | $\Delta S$<br>[J/(mol K)] |
| 30         | 1.9                    | 19.4                      | 30         | 6.5                    | 6.1                       |
| 40         | -3.1                   | 3.1                       | 40         | 1.9                    | -8.8                      |
| 50         | -7.8                   | -11.8                     | 50         | -2.4                   | -22.4                     |
| 60         | -12.2                  | -25.3                     | 60         | -6.4                   | -34.7                     |
| 70         | -16.4                  | -37.6                     | 70         | -10.2                  | -46.0                     |
| 80         | -20.3                  | -48.9                     | 80         | -13.8                  | -56.3                     |
| 90         | -24.1                  | -59.3                     | 90         | -17.2                  | -65.8                     |
|            |                        |                           | 100        | -20.4                  | -74.5                     |
|            |                        |                           | 110        | -23.5                  | -82.6                     |
| S-S/B-S-11 |                        |                           | S-S/B-S-15 |                        |                           |
| 30         | 18.8                   | 69.9                      | 30         | 4.4                    | 32.7                      |
| 40         | 13.1                   | 51.4                      | 40         | 1.3                    | 22.6                      |
| 50         | 7.8                    | 34.6                      | 50         | -1.6                   | 13.5                      |
| 60         | 2.7                    | 19.2                      | 60         | -4.4                   | 5.1                       |
| 70         | -2.0                   | 5.2                       | 70         | -6.9                   | -2.5                      |
| 80         | -6.5                   | -7.7                      | 80         | -9.4                   | -9.5                      |
| 90         | -10.7                  | -19.5                     | 90         | -11.7                  | -15.9                     |
| 100        | -14.7                  | -30.3                     | 100        | -13.8                  | -21.8                     |
| 110        | -18.5                  | -40.4                     | 110        | -15.9                  | -27.2                     |
| 120        | -22.1                  | -49.6                     | 120        | -17.9                  | -32.2                     |
| 130        | -25.5                  | -48.2                     | 130        | -19.7                  | -36.9                     |

$$\Delta S = R \left( \alpha_0 - \frac{\alpha_2}{T^2} \right) \quad 27$$

Durch die nicht-lineare Anpassung der Daten werden temperaturabhängige Werte für die Enthalpie und Entropie der Komplexbildung erhalten. In Tabelle 16 sind die entsprechend erhaltenen Werte für S-S/B-S-(4-15) aufgeführt. Es kann festgehalten werden, dass die mittels *van't Hoff*-Gleichung bestimmten Werte für die Enthalpie und Entropie der Komplexbildung im Bereich von hohen Temperaturen in guter Übereinstimmung mit den Werten der *erweiterten van't Hoff*-Gleichung sind. Im Gegensatz zum *van't Hoff*-Plot repräsentieren diese Fits jedoch nicht nur den Bereich hoher Temperaturen gut, sondern die Gesamtheit der erhaltenen Daten. Als Begründung für einen temperaturabhängigen



*van't Hoff*-Plot ist die strukturelle Veränderung und damit verbunden eine Änderung der Wärmekapazität während des Öffnens der Wasserstoffbrückenbindungen zu nennen, was der ursprüngliche *van't Hoff*-Plot vernachlässigt. Ähnliches wurde (wie bereits angedeutet) auch von anderen Forschungsgruppen beobachtet<sup>64, 198-200</sup>.

Auch die physikalische Bedeutung der erhaltenen Werte für die Enthalpie und Entropie der Komplexbildung ist erwartungsgemäß. Die Änderung der Enthalpie ist negativ, was bedeutet, dass die Bildung von diesem Komplex enthalpisch favorisiert wird. Anders ausgedrückt kostet es das System Energie solche Komplexe aufzubrechen. Dementsprechend stabilisiert die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen das System zusätzlich. Auch die Entropie der Komplexbildung nimmt negative Werte an. Dies zeigt wiederum, dass die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Verlust an „Unordnung“ führt, was sehr intuitiv ist. Das System gewinnt an Ordnung mit Ausbildung der Komplexe und verliert an Ordnung mit deren Öffnung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Benzoesäure-Motive Komplexe bilden, die sich bei niedrigen Temperaturen formen und mit zunehmender Temperatur öffnen. Dies ist in gutem Einklang mit den Erkenntnissen aus den DSC- und DMA-Messungen. Durch quantitative Analyse mittels FTIR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Gleichgewichtskonstante  $K$ , die Entropie  $\Delta S$  und die Enthalpie  $\Delta H$  eine Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Struktur des Komplexes steht.

Nicht nur die Benzoesäure-Motive zeigten in der IR-Spektroskopie temperaturabhängig ein Öffnen und Schließen, sondern auch das Boc- $\beta$ -Alanin-Motiv, welches ebenfalls zwei Carbonylbanden (der freien und gebundenen Spezies) aufweist, die gut mittels IR-Spektroskopie zu identifizieren ist. In Abbildung 63 sind sowohl das Motiv als auch die temperaturabhängigen FTIR-Spektren dargestellt. Aufgrund der flächenmäßig sehr kleinen Signale der gebundenen Spezies, die hier nur als Schulter zu beobachten ist, wurde auf eine thermodynamische Auswertung verzichtet. Diese wäre aufgrund dessen recht fehlerbehaftet und so eine Aussage über konkrete Werte nicht sinnvoll. Auch die Aufspaltung des Signals der freien Spezies erschwert die Integration der Signale deutlich. Bei  $1738\text{ cm}^{-1}$  ist weiterhin das Signal der C=O-Carbonylschwingung des Carbonyls direkt benachbart zur Hauptkette zu beobachten. Die Bande der freien Spezies des Amid-Carbonyls aus der Seitengruppe ist bei etwa  $1720\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Die gebundene Spezies dessen ist bei einer Wellenzahl von etwa  $1690\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Dadurch, dass die Banden stark überlagern, ist eine quantitative Analyse unmöglich. Zudem ist kein

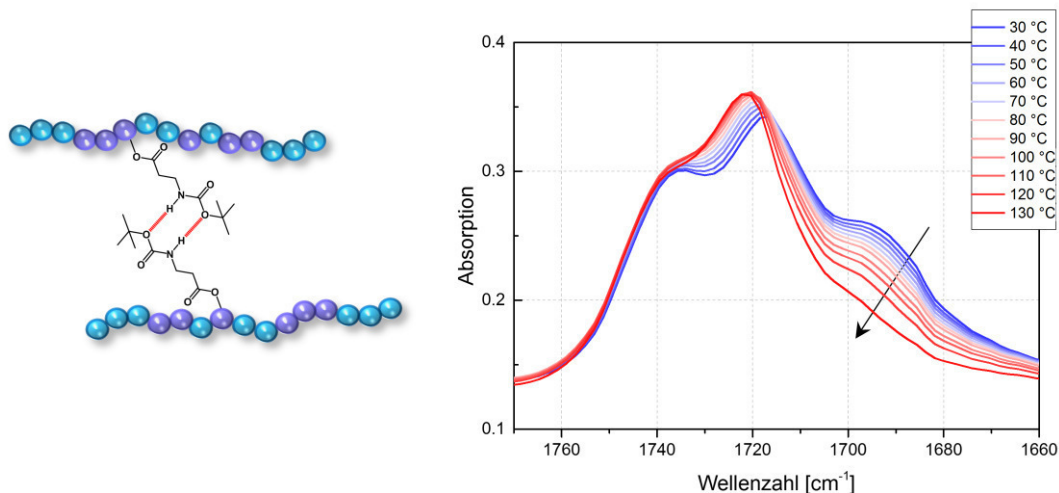


Abbildung 63: FTIR-Spektren der C=O-Streckschwingung im Bereich von  $1660\text{ cm}^{-1}$  bis  $1780\text{ cm}^{-1}$  von S-S/B-S-Ala-5. Auf der linken Seite der Abbildung ist die korrespondierende Struktur eines geschlossenen Wasserstoffbrückenbindungskomplexes schematisch dargestellt.

isobestischer Punkt als solcher zu identifizieren. Es ist eher ein Bereich auszumachen, in dem sich die Kurven überlagern, jedoch kein spezifischer Punkt. Dementsprechend kann nicht sichergestellt werden, dass sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet. Auch unter dieser Voraussetzung ist eine quantitative Analyse unzulässig.

Der Trend, der zu beobachten ist, ist jedoch identisch mit den bereits beschriebenen Prozessen. Liegen die Wasserstoffbrückenbindungen geschlossen vor, so ist eine Bande für die gebundene Spezies zu beobachten. Wird die Temperatur erhöht, so öffnen sich die Wasserstoffbrückenbindungen und das Signal der gebundenen Spezies verschwindet (angedeutet durch den schwarzen Pfeil).

#### 7.3.4 Morphologische Untersuchungen: Einfluss der Temperatur und des Modifizierungsgrades

In den vergangenen Abschnitten wurde intensiv der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Wasserstoffbrückenbindungsmodiven in Polymeren beleuchtet. Der Grund hierfür liegt in der Veränderung der inneren Struktur. In diesem Kapitel soll dementsprechend also die Morphologie der modifizierten Proben mit den unmodifizierten verglichen werden und der Einfluss von Temperaturänderungen diskutiert werden. Die Fragen, die hier zunächst zu stellen sind, lauten: Gibt es einen Einfluss auf die Struktur durch die Modifizierung? Und im Falle dessen, zeigen sich erneut temperaturabhängige Phänomene?

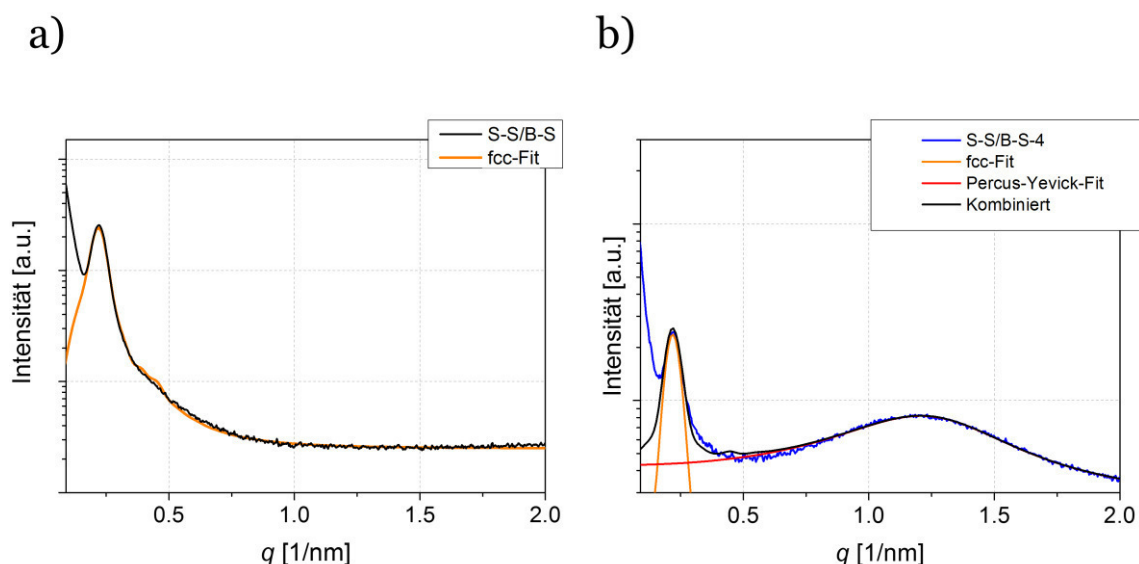


Abbildung 64: a) Streukurve von S-S/B-S (schwarz) und fcc-Fit (orange). b) Streukurve von S-S/B-S-4 (blau), fcc-Fit (orange), Percus-Yevick-Fit (rot) und dem resultierenden Fit in schwarz.

Bekannt aus der Literatur<sup>201, 202</sup> ist, dass S-S/B-S als Dreiblockcopolymer bei ausreichend langen Blöcken mikrophasenseparieren kann. Dies bedeutet eine Entmischung der Styrol- und Butadienphase, die aufgrund der chemischen Verknüpfung der Ketten nur auf der Längenskala im Nanometerbereich geschehen kann. Die Mikrophasenseparation in Blockcopolymeren geht mit dem Auftreten mehrerer Glasübergangspunkte in den jeweiligen separierten Phasen einher. So zeigt ein mikrophasensepariertes AB-Zweiblockcopolymer zwei  $T_g$ s. In den in Abschnitt 7.3.1 gezeigten DSC-Kurven konnte für S-S/B-S zwar kein separater Glasübergang für eine potenzielle reine Polystyrolphase beobachtet werden (Abbildung 46), aber in DMTA-Messungen war der  $\alpha$ -Übergang von Polystyrol messbar (Abbildung 56). Dadurch, dass die DMTA eine deutlich empfindlichere Methode ist im Vergleich zur DSC, ist diese Beobachtung gut erklärbar. Das Vorhandensein des separaten  $\alpha$ -Übergangs von Polystyrol in DMTA-Messungen deutet, neben der Literatur, auf ein Vorliegen einer Mikrophasenseparation in S-S/B-S hin. In S-S/B-S könnte der statistische S/B-Mittelblock das Matrix-Polymer bilden, in dem die Polystyrolendblöcke als Kugeln entmischen.

In Abbildung 64a ist die Streukurve von S-S/B-S dargestellt. Ein intensiver Hauptreflex bei  $q = 0,22 \text{ nm}^{-1}$  ( $q$ -Wellenvektor) und ein weiterer Reflex höherer Ordnung als Schulter des Hauptreflexes sind zu beobachten. Das Vorhandensein des Reflexes höherer Ordnung deutet eine recht langreichweitige Ordnung an. Die erhaltenen Daten können mittels eines fcc-(Fm $\bar{3}$ m)-Modells beschrieben werden (Abbildung 64a). Durch das entsprechende Fitten der Daten erhält man einen Durchmesser von 20-30 nm für die Polystyrolkugeln und einen Kugelabstand (Kugelmitte zu Kugelmitte) von 32 nm.

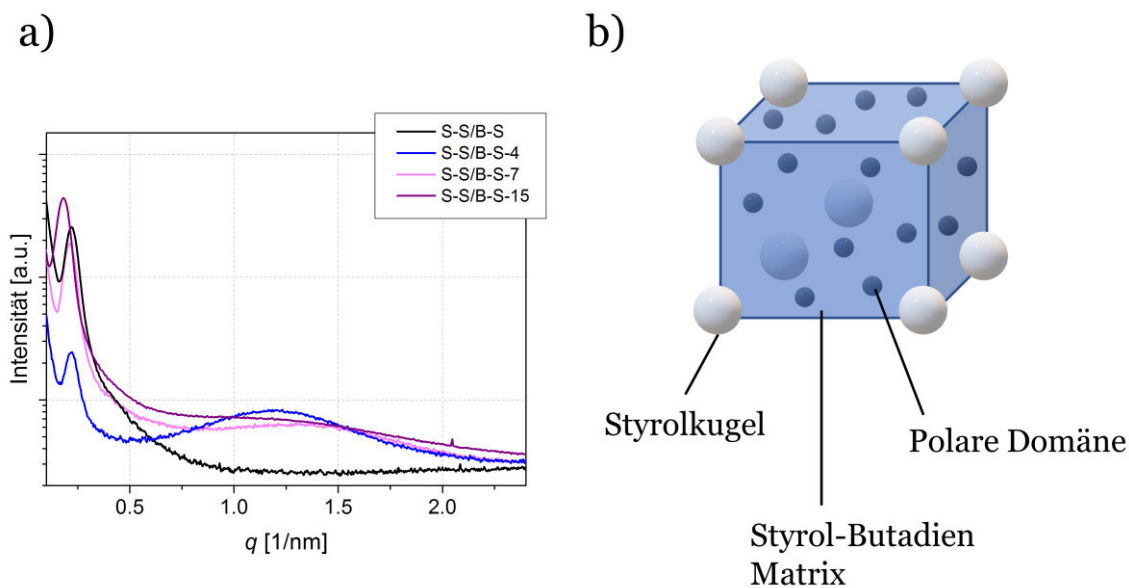


Abbildung 65: a) Streukurven von S-S/B-S (schwarz) und den modifizierten Proben S-S/B-S-4 (blau), S-S/B-S-7 (rosa) und S-S/B-S-15 (lila). b) Schematische Darstellung der Struktur von modifizierten S-S/B-S Proben. In blau dargestellt ist die Styrol-Butadien-Matrix, als weiße Kugeln sind die Polystyrolkugeln abgebildet und als dunkelblaue eingebettete Kugeln sind die kleinen polaren Domänen abgebildet.

Diese Werte sind in gleicher Größenordnung wie Literaturwerte vergleichbarer Polymersysteme<sup>201</sup>. In TEM-Aufnahmen wurde hierbei eine Polystyrol-domäne zu 39 nm bestimmt. Die mit Benzoessäurederivaten modifizierten S-S/B-S Proben weisen neben dem Strukturpeak der Polystyrolkugeln einen weiteren Reflex bei höheren  $q$ -Werten von etwa  $q = 1,22 \text{ nm}^{-1}$  auf (Abbildung 64b und Abbildung 65a). Ein Reflex bei solch höheren  $q$ -Werten deutet auf zusätzliche mikrophasenseparierte, sehr kleine Strukturen hin. Bei diesen kleinen Strukturen handelt es sich mutmaßlich um polare Domänen innerhalb der unpolaren Styrol-Butadien-Matrix (Abbildung 65b). Ursächlich hierfür ist die Modifizierung selbst. Die eingeführten Wasserstoffbrückenbindungs-motive sind sehr polar, da sie eine Vielzahl an Heteroatomen in ihrer Struktur aufweisen. Diese sehr polaren Linkergruppen liegen als geschlossene Komplexe in der unpolaren Styrol-Butadien-Matrix vor. Auffällig ist, dass mit steigendem Modifizierungsgrad die Intensität dieses Peaks, hervorgerufen durch die polaren Domänen, abnimmt. Dies scheint zunächst ein Widerspruch zu sein, denn mit zunehmender Anzahl an polaren Domänen würde man auch einen intensiveren Reflex erwarten. Um dies näher zu betrachten, wurden auch diese Reflexe gefittet. Nimmt man als einfachstes Modell eine kugelförmige Struktur der polaren Domänen an, so lassen diese sich gut mit dem Percus-Yevick-Modell<sup>203</sup> beschreiben. In Abbildung 64b wird exemplarisch an S-S/B-S-4 der Fitvorgang dargestellt. Der Hauptreflex bei  $q = 0,22 \text{ nm}^{-1}$  wird mittels fcc-Fit angepasst (orange), während der zweite Reflex bei  $q = 1,22 \text{ nm}^{-1}$  mittels Percus-Yevick-Fit beschrieben wird

Tabelle 17: Ergebnisse der Percus-Yevick-Fits von S-S/B-S-4, S-S/B-S-7 und S-S/B-S-15, die durch SAXS-Messungen bei Raumtemperatur erhalten wurden.

| Probe      | Abstand Domänen         | Radius der polaren Domäne |
|------------|-------------------------|---------------------------|
|            | (Mitte - Mitte)<br>[nm] | [nm]                      |
| S-S/B-S-4  | 4.6                     | 1.6                       |
| S-S/B-S-7  | 3.6                     | 1.7                       |
| S-S/B-S-15 | 3.2                     | 2.1                       |

(rot). Die Kombination beider Fits ist in schwarz dargestellt.

In Abbildung 65a sind die Streukurven der mit Benzoesäurederivaten modifizierten S-S/B-S-Proben dargestellt und in Tabelle 17 die Ergebnisse der Fits zusammengefasst. Mit zunehmendem Modifizierungsgrad sinkt der Kugelabstand der polaren Domänen von 4.6 nm für S-S/B-S-4 auf 3.2 nm für S-S/B-S-15, während der Radius der polaren Domäne nur in geringem Maße zunimmt. Der gemessene Domänenradius von S-S/B-S-4 beträgt 1.7 nm und steigt für S-S/B-S-15 auf 2.1 nm an. Wenn nun der Kugelabstand der polaren Domänen für S-S/B-S-15 3.2 nm beträgt, die Domänen aber selbst einen Radius von 2.1 nm aufweisen, kann dies nur bedeuten, dass die Domänen zu überlappen beginnen. Dies ist zugleich auch die Erklärung für die sinkende Intensität des zweiten Reflexmaximums mit zunehmendem Modifizierungsgrad, denn sich überlappende Domänenbereiche bedeuten einen Verlust an regelmäßiger Struktur. Zusammengefasst kann man sagen, dass bei geringen Modifizierungsgraden die polaren Domänen abgegrenzt voneinander vorliegen und eine eher regelmäßige Struktur aufweisen. Mit steigendem Modifizierungsgrad überlappen diese Domänen und die Regelmäßigkeit der Struktur geht damit verloren (die Kugeln gehen in ein Kontinuum, die Matrix, über), was sich durch abnehmende Intensität des zweiten Reflexmaximums bemerkbar macht.

Die Größe der polaren Domäne kann nicht nur durch die Beschreibung mittels Percus-Yevick-Modell ermittelt werden, sondern kann ebenfalls durch eine theoretische Berechnung erfolgen. Die eingebrachten Linkergruppen sind aufgrund der überwiegenden sp<sup>2</sup>-Hybridisierung der enthaltenden Atome starre Strukturen, die kaum Rotationsmöglichkeiten aufweisen. Daher kann die Länge eines solchen Linkers durch Addition der Bindungslängen und beteiligten Atome recht gut abgeschätzt werden. Hierfür wurde die Software *Jmol* verwendet. In Abbildung 66 sind die mit diesem Programm gezeichneten und berechneten Strukturen sowie deren bestimmte Länge dargestellt. Es zeigt sich, dass der berechnete Radius einer solchen polaren Domäne etwa 1.52 nm beträgt, was der Länge einer gesamten Linker-Seitenkette entspricht. Hinzu kommt noch die Hälfte des Abstandes, der zwei Carboxylgruppen in einem Dimer voneinander trennt. Dieser beträgt etwa 0.27 nm<sup>193</sup>, was zu einer Gesamtdomänengröße

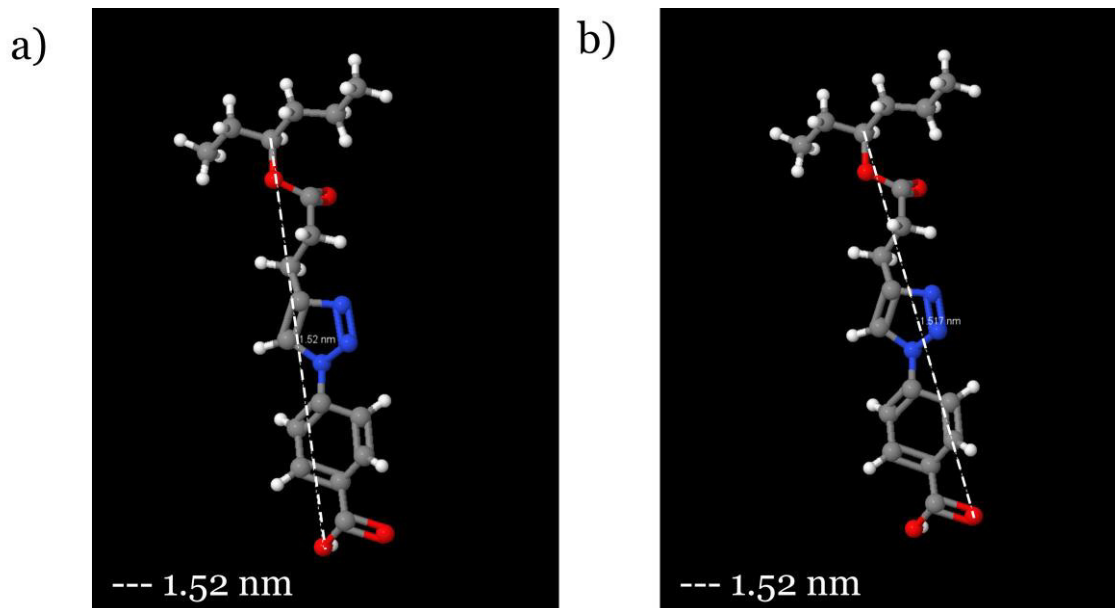


Abbildung 66: Berechnete Linkerlänge eines mit Benzoesäurederivaten modifizierten S-S/B-S. Ausgehend von der angedeuteten Polymerhauptkette wurde die Linkerlänge zum Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe (a) sowie der Carboxygruppe (b) mittels Jmol ("Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D." <http://www.jmol.org/>) bestimmt.

von  $r = 1.66$  nm führt. Dieser berechnete Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit den mittels SAXS ermittelten Werte von S-S/B-S-4 (1.7 nm) bis S-S/B-S-15 (2.1 nm).

Neben den Messungen bei Umgebungstemperatur wurden auch temperaturabhängige SAXS-Messungen durchgeführt. Darüber soll der Einfluss der supramolekularen Verknüpfungspunkte auf die Morphologie geklärt werden. In Abbildung 67 sind die temperaturabhängigen Messungen für S-S/B-S-4 und S-S/B-S-15 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmender Temperatur (Aufheizkurven) die Reflexe an Intensität verlieren. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bereits von Hilger *et al.*<sup>144</sup> und weiteren Gruppen<sup>98, 204, 205</sup> gemacht und diskutiert. Die Abnahme an Intensität des ersten PS-Reflexes ist bei S-S/B-S-4 deutlich zu erkennen. Bei S-S/B-S-15 hingegen ist diese Struktur stabil. In beiden Proben ist jedoch die Abnahme des zweiten Reflexmaximums deutlich zu erkennen. Bei S-S/B-S-15 verschwindet es sogar vollständig bei 90 °C. Durch die Abkühlung der Probe auf 30 °C ist das erneute Ausbilden des zweiten Reflexmaximums in beiden Proben zu beobachten. Der Hauptpeak bei  $q = 0.22$  nm<sup>-1</sup> ist bei S-S/B-S-15 weiterhin unverändert, bei S-S/B-S-4 gewinnt dieser jedoch deutlich an Intensität. Das zuvor durchgeführte Erwärmen der Probe und das langsame Abkühlen hat offensichtlich dazu geführt, dass bei S-S/B-S-4 eine bessere Phasenseparation von Styrol und der Styrol-Butadien-Matrix beobachtet werden kann und dadurch eine regelmäßigere Struktur vorliegt. In Tabelle 18 sind die durch Fitten erhaltenen temperaturabhängigen Werte für die Domänengröße sowie der Abstand zwischen ihnen exemplarisch für S-S/B-S-4 aufgeführt. Auf das Fitten des zweiten

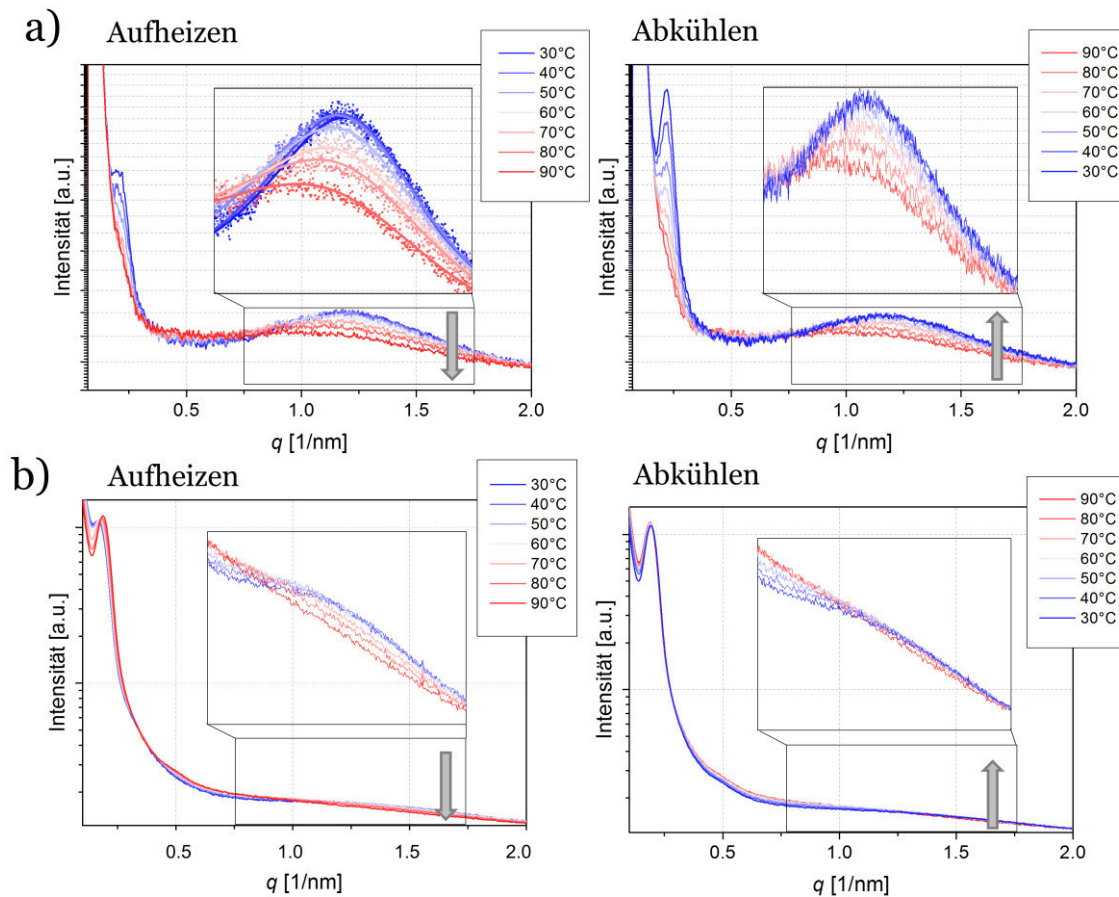


Abbildung 67: a) Streukurven von S-S/B-S-4 beim Aufheizen von 30–90 °C (links) und beim erneuten Abkühlen auf 30 °C (rechts). Als Inlay ist jeweils ein vergrößerter Ausschnitt des zweiten Reflexmaximums gezeigt. Links sind exemplarisch die Messpunkte mit dem jeweiligen Percus-Yevick-Fit als Inlay dargestellt. b) Streukurven von S-S/B-S-15 beim Aufheizen von 30–90 °C (links) und beim erneuten Abkühlen auf 30 °C (rechts). Als Inlay ist jeweils ein vergrößerter Ausschnitt des zweiten Reflexmaximums gezeigt.

Reflexmaximums von S-S/B-S-15 wurde deshalb verzichtet, weil dies nur sehr schwach ausgeprägt ist und die Anpassung mit einem großen Fehler behaftet wäre. Der Trend ist jedoch vergleichbar: Einerseits sorgt die erhöhte Temperatur dafür, dass die Mikrophasenseparation der Polystyrolendblöcke von der Styrol-Butadien-Matrix aufgehoben wird. Die durch die Temperatur erhöhte Mobilität des Systems erschwert die Separation der Phasen bis zu deren Aufhebung. Die Polystyrolkugeln liegen nicht länger als separierte Kugeln vor. Andererseits sorgt die erhöhte Temperatur auch dafür, dass die supramolekularen Verknüpfungspunkte in Form von Wasserstoffbrückenbindungen sich öffnen. Dies wurde bereits ausführlich und unter Verwendung verschiedenster Methoden gezeigt und diskutiert. Die geschlossenen Wasserstoffbrückenbindungen erleichtern die Bildung der polaren Domänen und deren Mikrophasenseparation, die bei geöffneten Wasserstoffbrückenbindungen deutlich weniger beobachtet werden kann. Das Öffnen der Bindung ist gut durch die Verschiebung des zweiten Reflexmaximums hin zu kleineren  $q$ -Werten und damit größeren Strukturen zu beobachten. Die Wasserstoffbrückenbindungen werden länger und damit wird deren Abstand (also die

Tabelle 18: Ergebnisse der Percus-Yevick-Fits von S-S/B-S-4 die durch temperaturabhängige SAXS-Messungen im Bereich von 30 °C–90 °C erhalten wurden.

| Probe     | Temperatur | Abstand                            | Radius der             |
|-----------|------------|------------------------------------|------------------------|
|           | [°C]       | Domänen<br>(Mitte - Mitte)<br>[nm] | polaren Domäne<br>[nm] |
| S-S/B-S-4 | 30         | 4.48                               | 1.43                   |
|           | 40         | 4.50                               | 1.45                   |
|           | 50         | 4.48                               | 1.46                   |
|           | 60         | 4.44                               | 1.47                   |
|           | 70         | 4.32                               | 1.49                   |
|           | 80         | 4.24                               | 1.52                   |
|           | 90         | 4.22                               | 1.53                   |

Domänengröße) größer. Die größeren Domänen (aufgrund der schwächer werdenden Wasserstoffbrückenbindung) haben zur Folge, dass die Abstände der Domänen sich mit zunehmender Temperatur verringern. Auch dies konnte durch die SAXS-Messungen gezeigt werden (Tabelle 18). Bei Erwärmen der modifizierten Proben kommt es also zu zwei Effekten: zum einen vermischen sich die Polystyrolkugeln mit der Matrix und zum anderen öffnen sich die Wasserstoffbrückenbindungen, was eine größere und schlechter phasenseparierte polare Domäne zur Folge hat.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit Hilfe von SAXS-Messungen einerseits die Mikrophasenseparation von Polystyrol und der Styrol-Butadien Matrix unter der Ausbildung von Polystyrolkugeln beobachtet werden konnte. Andererseits kommt es zusätzlich zur Abgrenzung von kleinen polaren Domänen innerhalb der unpolaren Styrol-Butadien-Matrix, die ebenfalls mittels SAXS beobachtbar ist. Zusätzlich lassen sich auch hier temperaturabhängige Phänomene beobachten. Je niedriger die Temperatur ist, desto besser ausgeprägt ist die Mikrophasenseparation und desto ausgeprägter liegen die Strukturen vor. Auch der Modifizierungsgrad spielt hier eine entscheidende Rolle. Je größer der Modifizierungsgrad, desto weniger abgegrenzt liegen die polaren Domänen vor, sondern überlappen miteinander, sodass die Struktur insgesamt eine weniger langreichweitige Ordnung aufweist.

#### 7.4 Schlussfolgerung

In diesem Kapitel wurde ausführlich der Einfluss der Modifizierung von S-S/B-S mit Wasserstoffbrückenbindungsmotiven auf die Materialeigenschaften untersucht. Mittels DSC-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Glasübergangstemperatur sich durch die



Modifizierung ändert und diese Änderung linear mit dem Modifizierungsgrad zunimmt. Dementsprechend kann die Glasübergangstemperatur des resultierenden Materials eingestellt werden. Zusätzlich ist das Öffnen der Wasserstoffbrückenbindungen direkt als endothermer Übergang zu beobachten.

In rheologischen Untersuchungen konnte ferner gezeigt werden, dass es sich tatsächlich um ein supramolekulares Netzwerk handelt. Die Ausbildung des supramolekularen Netzwerks hat erhöhte Werte für Speicher- und Verlustmodul zur Folge, die bei geöffneten Verknüpfungsstellen wieder auf deren Ausgangswerte zurückfällt. Durch die verringerte Flexibilität der modifizierten Polymerketten und damit verminderte Verschlaufungstendenz liegen  $G'$  und  $G''$  bei geöffnetem Netzwerk sogar minimal unterhalb des Ausgangswertes. Mit Hilfe von temperaturabhängigen Messungen konnte auch hierbei direkt das Öffnen und Schließen der Wasserstoffbrückenbindungen als zusätzlicher II-Übergang im Plateaubereich beobachtet werden. Identische Übergänge lassen sich auch für komplexere Modifizierungen als Carbonsäuren beobachten.

Mittels FTIR-Spektroskopie lassen sich die eben beschriebenen Ergebnisse untermauern. Liegt der dimere Carboxylgruppenkomplex geschlossen vor, so ist dies spektroskopisch im IR in Form von zwei Banden bei  $1685\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1700\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Liegt der Komplex bei höheren Temperaturen geöffnet vor, verschwindet die Bande für die gebundene Spezies und die Bande der freien Spezies bei  $1738\text{ cm}^{-1}$  gewinnt an Intensität. Mittels IR-Spektroskopie wurde der Komplexierungsvorgang der Carbonsäuregruppen zusätzlich thermodynamisch betrachtet. Liegt das System im Gleichgewicht vor, so ist ein isosbestischer Punkt zu beobachten, in dem sich alle Kurven schneiden. Die quantitative Analyse ergab einen nicht-linearen Zusammenhang von  $\ln K$  mit der reziproken Temperatur, der dann durch Taylorreihenentwicklung über einen weiten Temperaturbereich gefittet werden konnte. Es zeigte sich, dass bedingt durch strukturelle Veränderung unter Temperatureinfluss sowohl die Gleichgewichtskonstante  $K$ , die Entropie  $\Delta S$  als auch die Enthalpie  $\Delta H$  abhängig von der Temperatur sind.

Schließlich konnte mittels SAXS-Messungen die Morphologie der Materialien untersucht werden. Es zeigte sich, dass eine Mikrophasenseparation zwischen den Polystyrolendblöcken und der Styrol-Butadien-Matrix auftritt. Die Polystyrolendblöcke bilden Kugeln von etwa 20-30 nm Durchmesser innerhalb des Matrixpolymers aus. Hinzu kommt die Beobachtung, dass die eingeführten Wasserstoffbrückenbindungsmotive ebenfalls kleine, wohlgeordnete Bereiche hoher Polarität innerhalb der unpolaren Matrix ausbilden. Diese polaren Domänen haben eine Größe im Bereich von etwa 2 nm. Mit zunehmendem Modifizierungsgrad geht die Struktur jedoch verloren, da die polaren Domänen schlechter entmischen können. In temperaturabhängigen Messungen konnte hier ebenfalls gezeigt werden, dass die Wasserstoffbrückenbindungen sich mit

zunehmender Temperatur öffnen, diese Domänen daher größer werden und die Abstände zwischen ihnen kleiner.

Insgesamt konnte mithilfe verschiedenster Methoden erfolgreich das Öffnen und Schließen der Wasserstoffbrückenbindungen und somit die Ausbildung eines supramolekularen Netzwerks beobachtet werden.

Grundsätzlich sind hiermit Materialien geschaffen worden, die als zweite Hierarchieebene der in Kapitel 4 vorgestellten Materialsysteme ein vielversprechendes Potenzial besitzen, da sie einen reversiblen Vernetzungsmechanismus aufweisen und zusätzlich über Carbonsäuregruppen verfügen, die in der Lage sein sollten an die Partikelagglomerate der ersten Hierarchieebene zu binden. Eine Schwierigkeit stellt hierbei jedoch die Temperaturstabilität dar, die für die vorgestellten Materialien nicht mehr als 130 °C–150 °C beträgt. Im Laufe dieser Arbeit stellte sich heraus, dass die benötigten Materialien bestenfalls mehr als 200 °C standhalten sollten, damit der derzeit entwickelte Herstellungsprozess beibehalten werden kann. Dieser beinhaltet, dass die Herstellung der ersten Hierarchieebene durch Ligandenaustausch an den Nanopartikeln und anschließendem heißen Verpressen erfolgt. Werden diese Partikelagglomerate in die Polymermatrix eingebettet, so wäre eine anschließende Nachvernetzung der ersten Hierarchieebene wünschenswert, um eine gute Prozessierbarkeit zu erhalten.

Derzeit ist der konkrete Herstellungsprozess dieser Materialien noch nicht etabliert, sodass diese Fragestellungen zukünftig beantwortet werden müssen. Die vorliegenden Materialien eignen sich aufgrund ihrer supramolekularen, temperaturabhängigen Eigenschaften sowie der einfachen Zugänglichkeit und Vielfalt der Motive sicherlich, um als zweite Hierarchieebene zu fungieren – solange der Herstellungsprozess darauf abgestimmt ist. Ein zweiter Ansatz besteht darin, die Partikel der ersten Hierarchieebene mit Hilfe der Wirbelschicht-Granulation<sup>206-208</sup> (Teilprojekt A3) mit der Polymermatrix zu benetzen. Auch dieser Ansatz wird gegenwärtig verfolgt.

Solange dies nicht konkret festgelegt worden ist, ist auch die Beurteilung der Eignung als zweite Hierarchieebene schwierig, obgleich die hergestellten Materialien gute mechanische und vor allem temperaturabhängige Eigenschaften aufweisen, die sie zu interessanten Materialien machen.

## 8. Zweifach vernetzte supramolekulare Polymernetzwerke auf der Basis unterschiedlicher nicht-kovalenter Wechselwirkungen

In den vergangenen Kapiteln wurden bereits die Grundlagen zum Aufbau supramolekularer Netzwerke diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Entwicklung einer neuen Modifizierungsstrategie supramolekulare Polymernetzwerke aufgebaut werden konnten, die temperaturabhängiges Verhalten aufweisen. Bei erhöhten Temperaturen liegen die Netzwerke geöffnet und bei niedrigen Temperaturen geschlossen vor. Beeinflusst ist dies zusätzlich durch den Modifizierungsgrad. Im folgenden Kapitel wird ein supramolekulares Polymernetzwerk vorgestellt, das nicht wie zuvor beschrieben nur aus Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut ist, sondern zusätzlich Metall-Ligand-Interaktionen aufweist. Es handelt sich demzufolge um ein supramolekulares Netzwerk auf der Basis zweier unterschiedlicher nicht-kovalenter Wechselwirkungen.

### 8.1 Einführung

Supramolekulare Polymernetzwerke auf der Basis von nicht-kovalenten Wechselwirkungen wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen<sup>77, 84, 145, 209</sup>,  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen<sup>210, 211</sup>, Metall-Ligand-Interaktionen<sup>113, 212-214</sup> oder auch elektrostatische Wechselwirkungen<sup>215, 216</sup> sind seit bereits seit einiger Zeit im Fokus der Wissenschaft und sind auch bereits im Rahmen der vorliegenden Arbeit intensiv diskutiert worden. Neben der Möglichkeit ein supramolekulares Polymernetzwerk aus nur einer der genannten nicht-kovalenten Interaktionen aufzubauen, können zwei oder mehrere der genannten Interaktionen Anwendung finden, um solche Netzwerke aufzubauen. Auf diese Art ist es möglich multiresponsive Materialien zu generieren, die nicht nur einem Stimulus sensitiv gegenüber sind, sondern (im Falle zweier nicht-kovalenter Interaktionen) auf zwei Stimuli reagieren. Weck *et al.*<sup>217</sup> konnten ein solches supramolekulares Netzwerk bestehend aus Wasserstoffbrückenbindungen und Metall-Ligand-Interaktionen bereits 2011 vorstellen. Dabei ist es ihnen gelungen beide nicht-kovalenten Wechselwirkungen selektiv zu öffnen und zu schließen, während die jeweils andere Verknüpfungsart unbeeinflusst blieb. So ist es gelungen ein zweifach vernetztes supramolekulares Netzwerk aufzubauen, welches durch Temperatureinfluss selektiv die Wasserstoffbrückenbindungen anspricht, während die Metall-Ligand-Verknüpfungsstellen bestehen bleiben und ein intaktes Netzwerk erhalten bleibt. Die Metall-Ligand-Verknüpfungsstellen konnten durch das Verdrängen der Liganden selektiv geöffnet werden und das erhaltene Netzwerk wies dann nur noch intakte Wasserstoffbrückenbindungen auf.

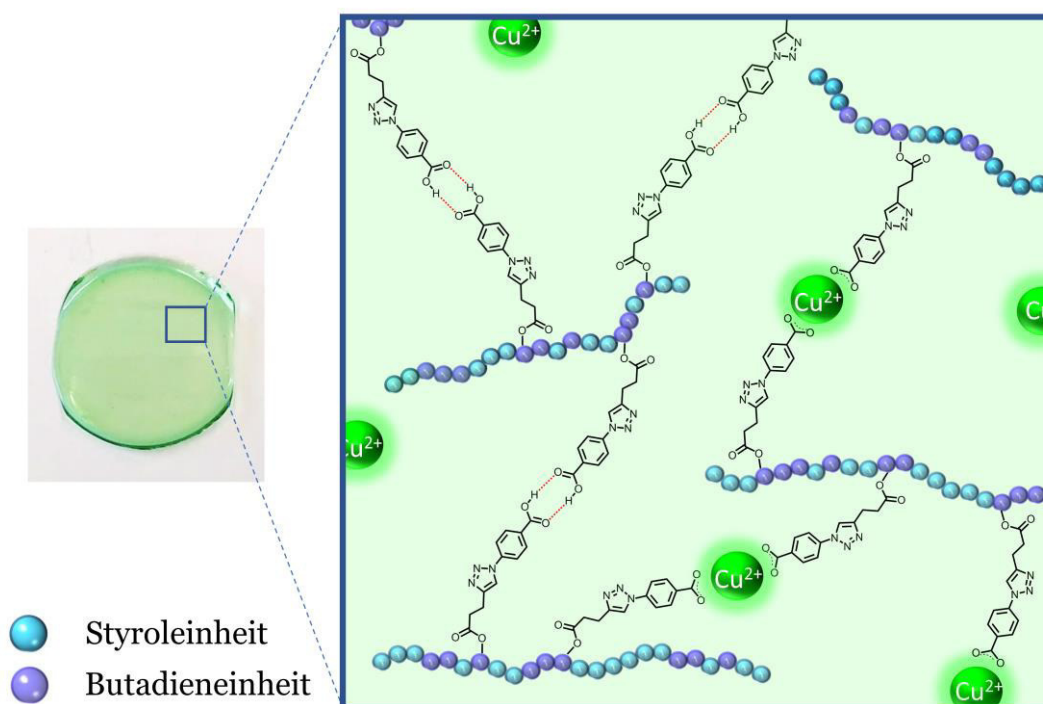


Abbildung 68: Links: Fotografie eines erhaltenen Netzwerkes nach Zugabe von Kupferbromid zur Polymerlösung und Eintrocknen zum Erhalt eines Films. Rechts: Schematische Darstellung des zweifach vernetzten supramolekularen Netzwerks auf der Basis von Wasserstoffbrückenbindungen (rot gestrichelt) sowie Metall-Ligand-Interaktionen (Kupferion, grün).

Denkbar ist auch ein Aufbau durch die Verwendung von kovalenten gepaart mit nicht-kovalenten Knotenpunkten. Netzwerke dieser Art konnten ebenfalls von verschiedenen Gruppen erhalten werden<sup>218-220</sup>. Zheng *et al.*<sup>218</sup> konstruierten ein zweifaches Netzwerk auf der Grundlage von Nitrilkautschuk, welches zunächst durch ein Peroxid permanent vernetzt wurde, aber zugleich Wasserstoffbrückenbindungs-motive in den Seitenketten enthielt. Hierbei reagiert das System jedoch erneut nur auf einen Stimulus: die Temperatur. Das Netzwerk bleibt als solches erhalten, wenn die Wasserstoffbrückenbindungen geöffnet vorliegen.

In diesem Kapitel sollen nun supramolekulare Polymernetzwerke auf der Basis zweier verschiedener nicht-kovalenter Wechselwirkungen vorgestellt werden. Zum einen soll dabei ebenfalls eine Metall-Ligand-Interaktion verwendet werden und zum anderen Wasserstoffbrückenbindungen. Im Gegensatz zu dem von Weck *et al.*<sup>217</sup> vorgestellten System, werden die Verknüpfungsstellen jedoch an der gleichen Seitenkettenfunktionalität aufgebaut. Die durch die Synthese eingeführte Carboxylfunktion ist zugleich in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden und als Ligand in einer Metall-Ligand-Interaktion zu wechselwirken. Die zwei nicht-kovalenten Wechselwirkungen stehen also in dem hier vorgestellten System in

Konkurrenz zueinander, können jedoch weiterhin separat voneinander angesprochen werden. In Abbildung 68 ist schematisch ein solches Netzwerk dargestellt.

Die Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten eines solchen Systems sind vielfältig. Werden solche Polymernetzwerke als mögliche Kandidaten zur Trennung von Gasgemischen angesehen, so könnte bei selektiv geöffneten Wasserstoffbrückenbindungen freies Volumen geschaffen werden, was den Gasdurchfluss erhöhen kann. Dies stellt eine potenzielle Anwendung solcher Systeme dar und wurde im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht. In den folgenden Abschnitten wird dies daher eingehend diskutiert. Auch die mechanischen Eigenschaften dieses zweifach vernetzten supramolekularen Netzwerkes werden hierbei untersucht. In Form von Zug-Dehnungs-Versuchen soll der Einfluss der verschiedenen Vernetzungsmöglichkeiten auf die mechanische Stabilität des Materials geklärt werden. Schließlich werden auch die durch die Metallkationen (hier Kupfer) eingeführten Eigenschaften näher spezifiziert. Dabei gilt es vorrangig zu klären: Inwiefern findet eine Komplexierung von Metallkationen statt? Welche Oxidationsstufe weisen die Ionen auf? Und weist das Netzwerk nach Einführung der Metallkationen womöglich katalytische Eigenschaften auf? Auch diese Fragen werden im folgenden Abschnitt geklärt werden.

### 8.1.1 Mechanische Eigenschaften: Zug-Dehnungs-Versuche an Polymeren

Findet eine mechanische Beanspruchung von Material in Form von Zug-Dehnungs-Versuchen statt, so ändern die Materialien ihre Gestalt. Dabei werden genormte Prüfkörper solange bei einer konstanten Geschwindigkeit in longitudinaler Richtung verstreckt, bis diese brechen bzw. reißen. Je nach verstrecktem Material, lassen sich über solche Experimente eine Vielzahl von charakteristischen Beobachtungen machen<sup>221</sup>. In Abbildung 69 sind typische Spannungs-( $\sigma$ )-Dehnungs-( $\epsilon$ )-kurven für verschiedene Polymertypen schematisch dargestellt.

Spröde Werkstoffe (rot) zeigen einen nahezu linearen Verlauf mit recht hohen Zugfestigkeiten ( $\sigma_m$ ). Typische Werkstoffe, die solches Verhalten aufweisen sind Polystyrol und Duroplaste (engmaschige Netzwerke)<sup>222</sup>.

Duktile Werkstoffe mit oberer Streckgrenze zeigen einen Verlauf wie die grüne Linie ihn andeutet. Die obere Streckgrenze ist definiert als das Maximum, das durchlaufen wird und beschreibt den Bereich, bevor der Prüfling eine Einschnürung (Halsbildung) erfährt. Kommt es zur Halsbildung bei einem Prüfling, ist häufig nach der Spannungsweichmachung zusätzlich ein Plateaubereich (orange) zu beobachten, der auch als kaltes Fließen bekannt ist. Dabei erniedrigt sich die nominelle Zugspannung oder bleibt konstant. Dieses Plateau ist infolge einer Fließzonenbildung zu beobachten. Der

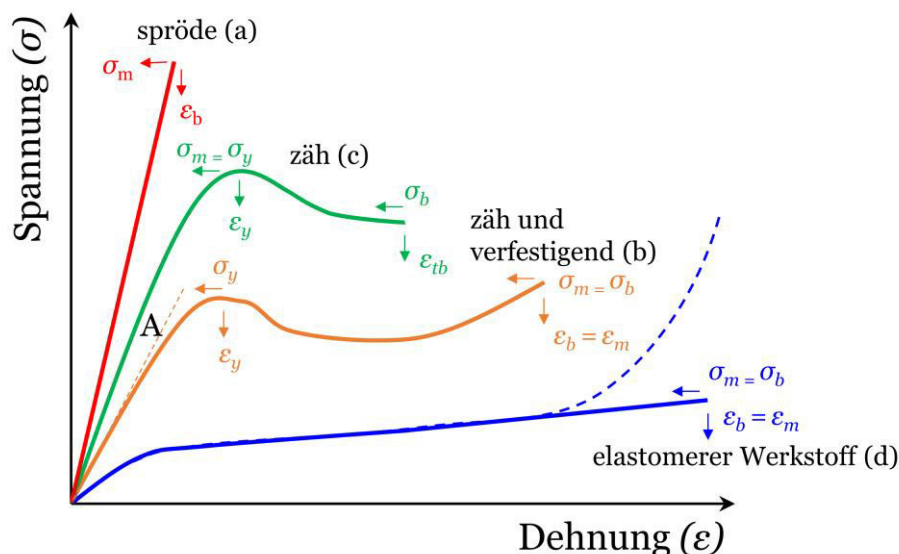


Abbildung 69: Schematische Darstellung typischer Kurvenverläufe verschiedener Polymertypen im Zugversuch. Spröde Werkstoffe (rot) zeigen einen nahezu linearen Verlauf, zähe Werkstoffe mit Streckpunkt zeigen einen Verlauf wie die grüne Linie ihn andeutet, Werkstoffe, die zäh sind, einen Streckpunkt und eine Verfestigung aufweisen verlaufen wie die orange Linie und elastomere Werkstoffe zeigen einen Verlauf nach blau. Die charakteristischen Kurventypen werden als Kurve (a-d) bezeichnet. Charakteristische Kenngrößen (Zugfestigkeit -  $\sigma_m$ , Streckspannung -  $\sigma_y$ , Bruchspannung -  $\sigma_b$ , Bruchdehnung -  $\varepsilon_b$ , Streckdehnung -  $\varepsilon_y$ , Dehnung -  $\varepsilon_m$ , nominelle Bruchdehnung -  $\varepsilon_{tb}$ ) sind für jeden Kurventyp angegeben.

Prüfling wird verstreckt, es kommt zur Halsbildung und dieser Hals wird zunehmend länger, der Querschnitt bleibt jedoch unverändert. Dies bedeutet, dass Polymer aus dem unverstreckten Teil des Prüflings herausgezogen wird - also fließt. Dieser Fluss ruft eine innere Reibung im Material hervor, was sich in einer Temperaturerhöhung am Hals von bis zu 50 °C bemerkbar macht. Dabei sinkt die Viskosität des Materials und der Fluss wird erhöht (Spannungsweichmachung). Auch hierbei ist die obere Streckgrenze im Maximum der Spannung definiert. Die untere Streckgrenze bezeichnet dann das durchlaufene Minimum der Spannung nach der Halsbildung. Kommt es zu einem erneuten Anstieg der Spannung, ist von Verhärtung die Rede. Dabei kommt es zur vollständigen Orientierung der Ketten, weshalb die Zugbelastung nicht länger durch die zwischenmolekularen Kräfte aufgenommen wird, sondern durch die Hauptvalenzbindungen. Das Versagen des Prüflings wird dann in der Bruchgrenze sichtbar. Typische Vertreter mit solch einem Verhalten sind thermoplastische Elastomere<sup>221, 222</sup>.

Elastomere Werkstoffe zeigen einen Verlauf gemäß der blauen Kurve. Dabei handelt es sich um Werkstoffe mit geringen Festigkeiten und hohen Bruchdehnungen von bis zu 1000%<sup>222</sup>. Auch hierbei ist bei machen Elastomeren ein deutlicher Anstieg der Spannung zu beobachten (blaue gestrichelte Linie). Dies ist als spannungsinduzierte Kristallisation (beispielsweise von Naturkautschuk) bekannt. Die Polymerketten bilden kristalline

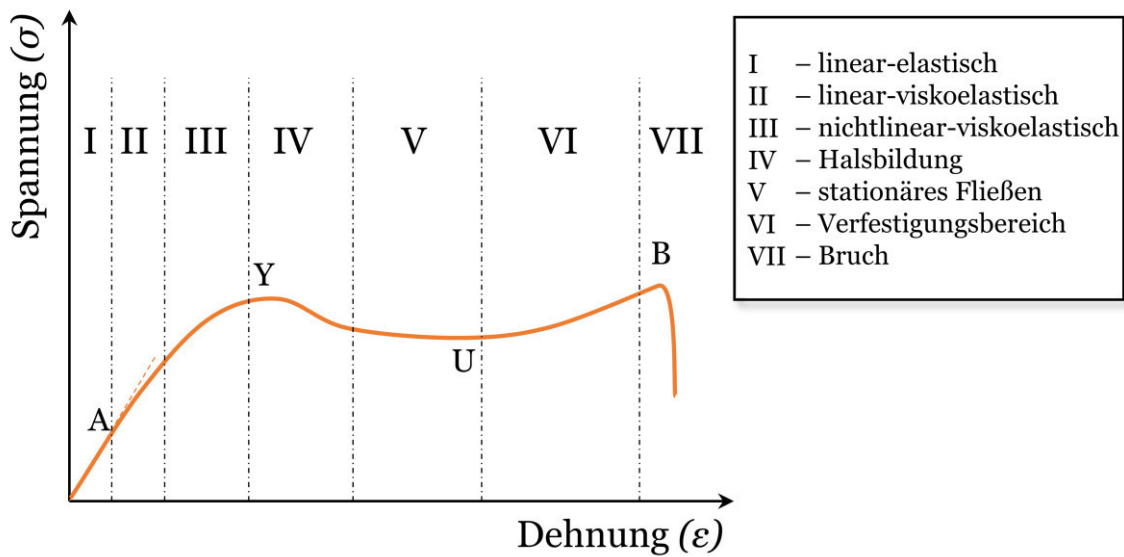


Abbildung 70: Deformationsphasen eines thermoplastischen Elastomers im Zugversuch (nach<sup>222</sup>). A zeigt dabei die Anfangsasympote, Y die obere Streckgrenze, U die untere Streckgrenze und B den finalen Bruch.

Bereiche, welche sich erst durch die Verstreckung bilden können<sup>223</sup>. Eine weitere Besonderheit von Elastomeren unter Dehnung ist deren Entropieelastizität. Bei Elastomeren beobachtet man hohe reversible Dehnungen, bevor es zum Bruch kommt. Zwei Bedingungen müssen dafür erfüllt sein: die Polymere müssen schwach vernetzt sein und aus flexiblen Netzketten (oberhalb von  $T_g$ ) bestehen. Die Vernetzungspunkte verhindern dabei das irreversible Abgleiten der Kettensegmente, was dazu führt, dass sich die Polymerketten unter Dehnung ausrichten (was die Entropie herabsenkt), jedoch bei Entlastung in ihren Ausgangszustand zurückkehren (Entropiemaximierung)<sup>221, 222</sup>.

In Abbildung 70 sind die verschiedenen Bereiche der Deformationsphasen eines thermoplastischen Elastomers noch einmal grafisch dargestellt. Es zeigt sich, dass anfangs ein linear-elastischer Bereich durchlaufen wird, der mittels des Hook'schen Gesetzes beschrieben werden kann. Eine in diesem Bereich an der Anfangssteigung angelegte Asymptote (A) beschreibt den Elastizitätsmodul  $E$  des Materials nach Gleichung 28. Dies ist für alle Materialien zulässig, die einen solchen linear-elastischen Bereich aufweisen unabhängig ihres weiteren Zug-Dehnungs-Verhaltens<sup>224</sup>.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

28

### 8.1.2 Membranen zur Gasseparation

Neben den mechanischen Eigenschaften eines polymeren Materials und den damit verbundenen Anwendungsbereichen, kann auch deren Eigenschaft Gase zu lösen und zu transportieren eine sehr Wichtige und Nützliche sein. Das Trennen von Gasgemischen ist nach wie vor eine große Herausforderung und gleichzeitig Gegenstand aktueller Forschung. Dabei werden poröse oder dichte Membranen eingesetzt, um die Gasgemische aufzutrennen. Dies gelingt, da verschiedene Gase eine semipermeable Membran in verschiedenen Geschwindigkeiten passieren können<sup>225</sup>. In Abbildung 71 ist die prinzipielle Funktionsweise dargestellt. Der Stofftransport durch eine Membran kann prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen, welche als Lösungs-Diffusions-Membranen und poröse Membranen bekannt sind. Der Stofftransport über poröse Membranen beschreibt den Transport durch Poren größer als 1 nm<sup>226</sup>. Im einfachsten Fall sind dabei die Poren so groß, dass das zu trennende Gas passieren kann, während das Retentat zu groß ist, um die Membran zu passieren. Der Stofftransport über das Lösungs-Diffusions-Modell überwiegt beim Einsatz dichter Membranen. Dabei wird das zu transportierende Gas in der Membran gelöst, durch die Membran transportiert und anschließend als Permeat (Gasmoleküle, die die Membran passiert haben) von der Membran desorbiert. Dabei ist ein Druck- und Konzentrationsgefälle vorhanden, das mit dem Druck ( $p_1$ ) und der Konzentration ( $c_1$ ) an der Vorderseite der Membran und dem Druck ( $p_2$ ) und der Konzentration ( $c_2$ ) an der Rückseite der Membran beschrieben werden kann. Im Gleichgewichtszustand kann für die Permeabilität ( $P$ ) mit einer mittleren Diffusion ( $D$ ) Gleichung 29 formuliert werden<sup>225, 227</sup>.

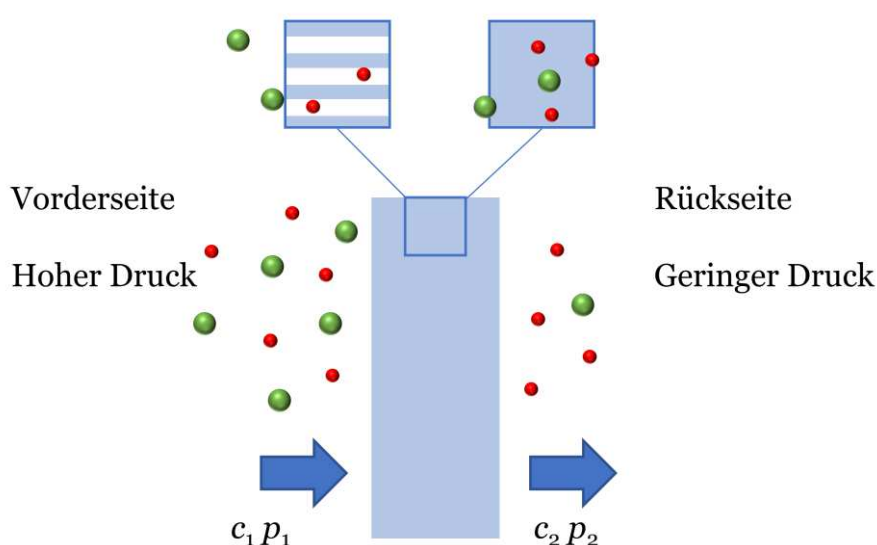


Abbildung 71: Gasseparation zweier Gase (rot und grün) über eine Membran (Mitte). Die eingesetzte Membran kann dabei porös (oben links) oder dicht (oben rechts) sein.



$$P = \frac{c_2 - c_1}{p_2 - p_1} \cdot D \quad 29$$

Wenn sowohl der Druck als auch die Konzentration an der Vorderseite der Membran deutlich größer sind, als an der Rückseite, so können der geringe Druck und die geringe Konzentration an der Rückseite vernachlässigt werden und es ergibt sich Gleichung 30<sup>225</sup>.

$$P = \frac{c_2}{p_2} \cdot D \quad 30$$

Die Löslichkeit ( $S$ ) eines Gases ist definiert als der Quotient aus Konzentration und Gasdruck. So ergibt sich für die Permeabilität Gleichung 31<sup>225</sup>.

$$P = S \cdot D \quad 31$$

Zur quantitativen Beschreibung einer Membran wird der Begriff Selektivität ( $\alpha$ ) verwendet, der angibt wie gut ein Zweistoff-Gasgemisch mit dieser Membran voneinander getrennt werden kann. Die Selektivität ist dabei der Quotient der Permeabilitäten beider Gase (Gleichung 32)<sup>225</sup>.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad 32$$

## 8.2 Experimenteller Teil

### 8.2.1 Material und Methoden

#### *Material*

Styroflex® 2G66 wurde uns von BASF (Deutschland) dankenswerterweise überlassen. Cu(I)Br (99.9%), Natrium-L(+)-ascorbat (98%) und Prop-2-in-1-ol (99%) wurden von Sigma Aldrich (Deutschland) bezogen. Chloroform (99%), Methanol (99.8%) und THF (99.5%) wurden von VWR (Deutschland) bezogen. Von TCI (Belgien) wurde 4-Azidobenzoesäure (97%) bezogen.

Membranen wurden zusätzlich aus den Proben S-S/B-S-4 sowie S-S/B-S-7 hergestellt (siehe Kapitel 5).

## *Methoden*

### UV-Vis-Spektroskopie

UV-Vis-Spektren wurden mit einem Varian Cary 50 Spektralphotometer aufgenommen. Dabei handelt es sich um ein Einstrahlspektrometer, das mit einer Xenon-Lichtquelle sowie einem Czerny-Turner Monochromator ausgestattet ist. Die Messungen wurden in einem Spektralbereich von  $\lambda = 300\text{--}900$  nm und mit einer Scanrate von 600 nm/min durchgeführt. Für alle Messungen wurden Quarzküvetten verwendet. Vor jeder Probenmessung fand eine Basislinienmessung des reinen Lösungsmittels (THF) statt, die automatisch von der Probenmessung subtrahiert wurde.

### Membranherstellung

Die Herstellung der Membranen, die sowohl für die Gaspermeationsmessungen als auch für die Zugversuche genutzt wurden, erfolgte durch Lösen von etwa 1 g entsprechenden Polymers in wenig THF (etwa 10-20 mL). Die Polymerlösung wurde anschließend in eine runde Teflonschale mit einem Durchmesser von  $d = 8$  cm gegeben und mit einem Uhrglas abgedeckt. Auf diese Weise konnte das Lösungsmittel langsam verdampfen und es konnten dichte Membranen ohne Blasenbildung mit einer Dicke von  $d = 135\text{--}190$   $\mu\text{m}$  erhalten werden.

### Herstellung der Prüfkörper für Zugversuche

Die Prüfkörper für die Zugversuche wurden über eine Schneidpresse ZCP020 der Firma Zwick Roell (Ulm, Deutschland) in die entsprechende Form gestanzt. Dabei wurden die erhaltenen Membranen in Prüfkörper entsprechend der DIN EN ISO 527-2 Typ 5B Norm geschnitten.

### Zugversuche

Zugversuche wurden an der Universalprüfmaschine Z020 der Firma Zwick Roell (Ulm, Deutschland) durchgeführt. Sie ist ausgestattet mit einer 500 N Kraftmessdose, einem Längenwegaufnehmer und wurde bei Raumtemperatur betrieben. Die Prüfung wurde entsprechend der Prüfnorm DIN EN ISO 527-1 durchgeführt. Es wurde eine Vorkraft von  $F = 0.1$  N festgelegt und die Prüfgeschwindigkeit betrug 50 mm/min. Die Einspannlänge war gemäß Prüfkörper (DIN EN ISO 527-2 Typ 5B) 20 mm. Alle Proben wurden vor ihrer Prüfung bei 30 °C über Nacht im Vakuum getrocknet.

## Gaspermeationsmessungen

Die hergestellten Membranen wurden Gaspermeationsmessungen mittels der „time-lag“ Methode unterzogen. Dies stellt eine Standardmethode zur Bestimmung der Permeabilität und Diffusionskoeffizienten eines Gases dar. Dabei steigt der Druck anfangs nicht linear mit der Zeit an, erreicht aber einen Gleichgewichtszustand. Extrapoliert man aus diesem Gleichgewichtszustand den x-Achsenabschnitt, erhält man den sogenannten time-lag. Daraus kann im Anschluss die Diffusion bestimmt werden. Diese Untersuchungen wurden am Helmholtz-Zentrum Geesthacht durchgeführt, die eine eigens für diesen Zweck selbstgebaute und automatisierte Anlage zur Verfügung haben. Dabei wurden folgende Gase auf ihre Permeabilität getestet: N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>. Die Messungen wurden in einem Bereich von 30 °C–90 °C durchgeführt.

### 8.2.2 Durchführung

#### Katalytische Aktivität

In einem typischen Experiment wurden 0.069 g (0.42 mmol, 1 eq) 4-Azidobenzoesäure, 25 mg S-S/B-S-7 (als Katalysator) und 0.028 g (0.13 mmol, 0.3 eq) Natriumascorbat in 4 mL abs. THF vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde durch zweimaliges Einfrieren und Auftauen entgast. Anschließend wurden 0.024 g (0.43 mmol, 1 eq) Prop-2-in-1-ol zum Reaktionsgemisch hinzugegeben und dieses für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Katalysator durch Filtration abgetrennt und das Reaktionsgemisch mittels Säulenchromatografie über Kieselgel aufgereinigt. Als Laufmittel wurde dabei ein Gemisch aus MeOH und CHCl<sub>3</sub> (2:8, v/v → 1:1, v/v, Gradientenelution) verwendet. Es konnten 13.7 mg (0.063 mmol, 15% Ausbeute) des Produktes erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8.78 (s, 1H), 8.12 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.04 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 4.62 (s, 2H), 1.23 (s, 1H).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 149.41, 139.38, 130.96, 121.05, 119.51, 54.88.

## 8.3 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Abschnitten sollen nun die zweifach vernetzten supramolekularen Polymernetzwerke im Fokus stehen. Hierfür wird zunächst gezeigt, an welchen Struktureinheiten und in welchem Maße die Metallionen an den modifizierten S-S/B-S-Copolymeren komplexiert werden. Des Weiteren wird der Einfluss der zusätzlichen Metall-Ligand-Bindungen auf die mechanischen Eigenschaften diskutiert. Schließlich

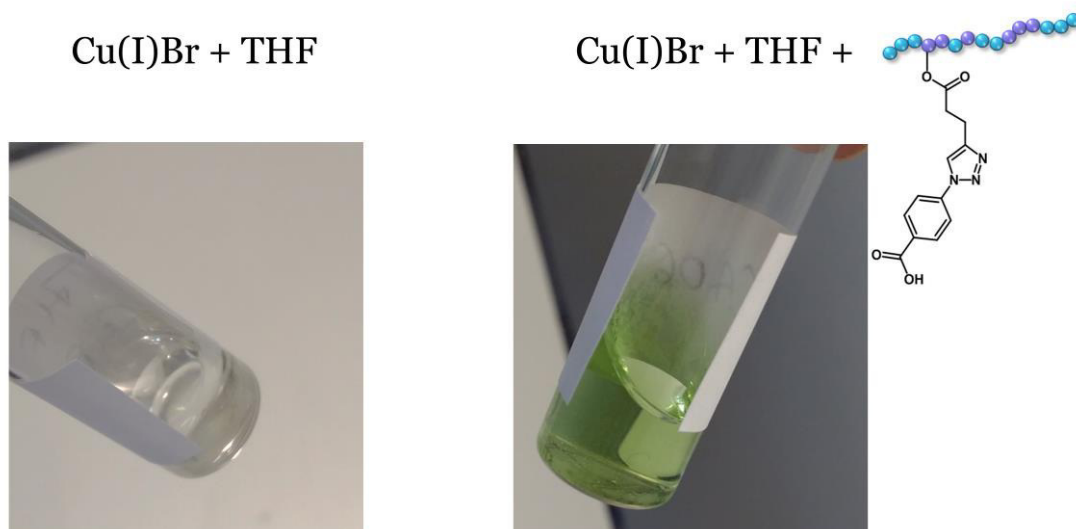


Abbildung 72: Fotografische Aufnahmen von Kupfer(I)bromid in THF (links) und Kupfer(I)bromid in THF und Anwesenheit von S-S/B-S-7 als Ligand (rechts); jeweils ca. 0.1 eq Kupferbromid bezogen auf den Liganden.

werden zwei mögliche Anwendungsgebiete solcher Netzwerke in Form von Festphasenkatalysatoren und als Gasseparationsmembran vorgestellt.

### 8.3.1 Komplexierung von Kupfer-Ionen in Lösung

Carbonsäuren sind nicht nur in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen aufzubauen, sondern stellen auch gute Liganden in Metall-Ligand-Interaktionen dar. Von vielen Metallionen ist bekannt, dass sie Salze mit Essigsäure bilden – Acetate. Prominente Beispiele stellen Natriumacetat oder Kaliumacetat mit einwertigen Metallionen dar, aber auch zweiwertige Metallionen bilden Salze mit Essigsäure. Beispiele hierfür sind Calcium- oder Bleiacetat. Auch Kupfer ist bekannt dafür Salze mit Essigsäure zu bilden. Dies kann sowohl als einwertiges<sup>228</sup> oder zweiwertiges<sup>229</sup> Kupferion erfolgen. Auch die in Kapitel 5 und 6 vorgestellten und mit Carbonsäuren modifizierten Styrol-Butadien-Copolymere sind in der Lage Kupferionen zu komplexieren. Die Zugabe eines entsprechend modifizierten Polymers zu Kupfer(I)bromid in THF, induziert eine rasche Blau- bzw. Grünfärbung der Lösung. Eine Zugabe von Kupferbromid in eine Lösung aus unmodifiziertem Polymer in THF ergibt wiederum keine Färbung. Kupfer(I)bromid ist in einem organischen Lösungsmittel wie THF unlöslich und sinkt nach dessen Zugabe als festes Salz auf den Boden des Gefäßes. Ist ein entsprechender Ligand zugegen, so kann das Kupferion komplexiert werden und in Lösung gehen. In Abbildung 72 ist dies mit fotografischen Aufnahmen gezeigt. Identische Ergebnisse liefern ebenfalls Lösungsexperimente mit Kupfer(II)bromid. Des Weiteren gilt es zu klären an welcher

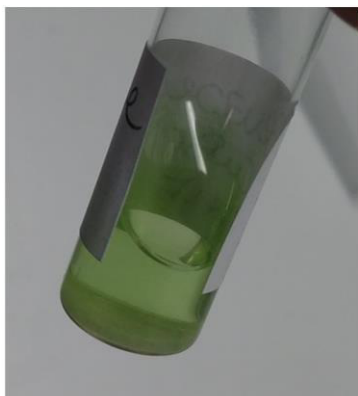


Abbildung 73: Fotografische Aufnahmen von Kupfer(I)bromid in THF mit Benzoesäure als Ligand (links) und mit S-S/B-S-II als Ligand (rechts).

Struktureinheit genau die Komplexbildung der Kupferionen stattfindet. Prinzipiell gibt es in den modifizierten Polymeren zwei Strukturstellen, an denen eine Komplexbildung von Kupferionen möglich ist. Einerseits kann eine Komplexbildung an den Stickstoffatomen des Triazolrings stattfinden. McCarney *et al.*<sup>230</sup> konnten einen 1,4-Di(2-pyridyl)-1,2,3-triazol-Liganden vorstellen, bei dem ein Stickstoffatom des Triazolrings zur Komplexbildung beiträgt. Auch hierbei wurde ein Komplex mit einem Kupferkation gebildet. Andererseits eignet sich die Carboxylgruppe ebenfalls exzellent als Ligand. Wie bereits beschrieben sind Acetate weithin bekannt als Liganden für Metallkationen. Auch um dies zu verifizieren konnten einfache Komplexbildungsexperimente durchgeführt werden. In Abbildung 73 ist links eine Mischung von Kupfer(I)bromid und Benzoesäure als Ligand in THF gezeigt. Es ist deutlich die charakteristische Grünfärbung der Lösung zu erkennen, die die Bildung des Komplexes anzeigt. Rechts hingegen ist eine Mischung von Kupferbromid und S-S/B-S-II (keine freie Carbonsäure an der Seitenkette) in THF gezeigt. Die Grünfärbung der Lösung bleibt hierbei aus. Durch diese zwei einfachen Experimente konnte gezeigt werden, dass die Kupferkationen an der freien Carbonsäure des eingeführten Seitengruppenlinkers komplexiert sein müssen und nicht etwa durch die Stickstoffatome im Triazolring stabilisiert sind. Demzufolge kann nun festgehalten werden, dass allein die Stickstoffatome im Triazolring nicht in der Lage sind Kupferkationen so stark zu komplexieren, dass diese stabilisiert im Nichtlösungsmittel vorliegen (gezeigt an S-S/B-S-II). Hingegen reicht eine einfache Carbonsäure (gezeigt an Benzoesäure) durchaus aus einen solchen Komplex auszubilden.

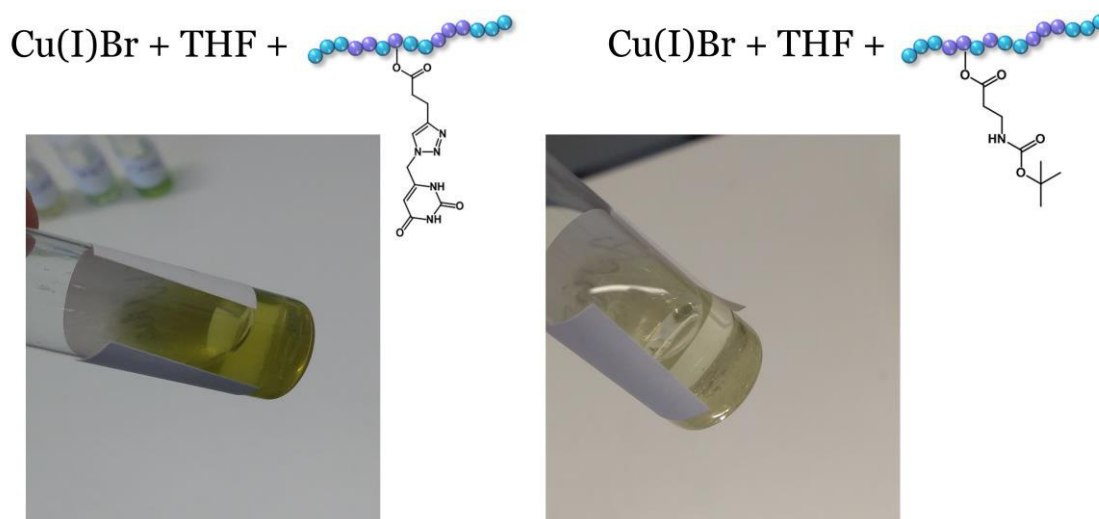


Abbildung 74: Fotografische Aufnahmen von Kupfer(I)bromid in THF mit S-S/B-S-V als Ligand (links) und mit S-S/B-S-Ala-5 als Ligand (rechts).

Aber nicht nur die Polymere, die eine Carboxylgruppe enthalten, sind in der Lage Kupferionen zu komplexieren, sondern auch die Polymere, die Boc- $\beta$ -Alanin bzw. ein Uracilderivat in der Seitenkette haben, sind dazu in der Lage. In Abbildung 74 sind die entsprechenden fotografischen Aufnahmen gezeigt, die belegen, dass diese Motive geeignete Liganden darstellen, um Kupferkomplexe zu bilden. Die Färbung ist im Falle von S-S/B-S-Ala-5 zwar deutlich schwächer, aber ebenfalls zu beobachten. Eine Erklärung hierfür könnte die sterisch sehr anspruchsvolle Boc-Schutzgruppe sein, die verhindert, dass das Metallkation dicht genug an die Amidfunktion koordinieren kann. So ist die Anzahl an komplexierter Spezies augenscheinlich deutlich reduziert. Dass diese modifizierten Polymere dennoch auch in der Lage sind Kupferionen zu komplexieren ist insofern schlüssig, als dass die genannten Motive Amidfunktionen enthalten statt einer Carboxylgruppe. Amide weisen eine große chemische Ähnlichkeit zu den Carbonsäuren auf. Sie gehen identische Reaktionen ein bzw. sind ebenfalls in der Lage Salze mit Metallkationen auszubilden.

Auch in der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie kann ein signifikanter Effekt beobachtet werden, geht es darum zu beurteilen, ob Kupferkomplexe vorliegen oder nicht. In Abbildung 75 sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von S-S/B-S-7 (pink) und S-S/B-S-7 mit komplexiertem Kupfer (schwarz) überlagert. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Intensität der Signale, die dem Linker in der Seitenkette zugeordnet werden können (vgl. Kapitel 6.3.2.3), in Anwesenheit von Kupfer und damit einem gebildeten Komplex deutlich schwächer und verbreitert ist. Bei einer Verschiebung von  $\delta = 2.87$  ppm und  $\delta = 3.17$  ppm sind die Signale der Methylenprotonen (zwischen Esterfunktion und Triazolring) zu beobachten. Liegt kein Kupferion als Komplexbildner vor (pink), so ist ein

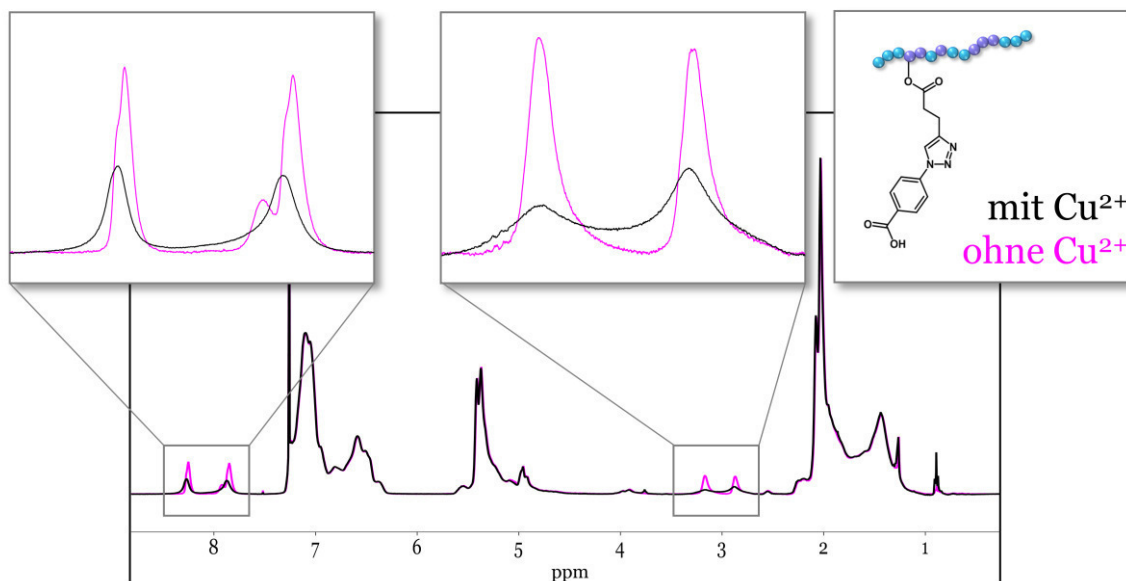


Abbildung 75: Überlagerung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von S-S/B-S-7 (pink) und S-S/B-S-7 mit komplexiertem Kupfer (schwarz).

relativ schmales Signal für jede Methyleinheit beobachtbar. Ist der Linker jedoch komplexiert (schwarz), so sind die Signale deutlich weniger intensiv und verbreitert. Identische Phänomene sind auch für die aromatischen Protonen im Seitenkettenlinker ( $\delta = 7.87$  ppm und  $\delta = 8.27$  ppm) zu beobachten. Hierbei kommt noch hinzu, dass ohne die Anwesenheit von Kupferionen sogar das Proton im Triazolring deutlicher abgegrenzt von den anderen Protonen vorliegt und separat beobachtet werden kann, wohingegen es in Anwesenheit von Kupfer nur schwer zu identifizieren ist. Auch in der Arbeit von McCarney *et al.*<sup>230</sup> wurde Identisches berichtet. Zu einem präparierten 1,4-Di(2-pyridyl)-1,2,3-triazol-Liganden wurde eine kupferhaltige Lösung titriert und dies <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei zeigte sich ein identischer Effekt in verbreiterten Signalen, die zusätzlich eine Tieffeldverschiebung bei Anwesenheit von Kupferionen aufweisen. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmendem Kupfergehalt. Erklärbar ist dies durch die eingeschränkte Rotationsfreiheit des Linkers im gebundenen (komplexierten) Zustand. Auch in Abbildung 75 ist eine Tieffeldverschiebung im komplexierten Zustand zu beobachten. Besonders stark ist dieser Effekt bei den aromatischen Protonen ausgeprägt, was wiederum für eine Komplexierung in deren räumlicher Nähe und damit der Carboxylgruppe spricht. Insgesamt konnte mit den <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Messungen gezeigt werden, dass tatsächlich eine Komplexierung stattfindet, die sich konkret auf die Protonen des Seitenkettenlinkers auswirkt. Die Protonen der Hauptkette bleiben unbeeinflusst. Auch die geringere Mobilität des Systems wirkt sich auf die Spektren insofern aus, als dass eine Verbreiterung und Tieffeldverschiebung der Signale im komplexierten Zustand zu beobachten ist.

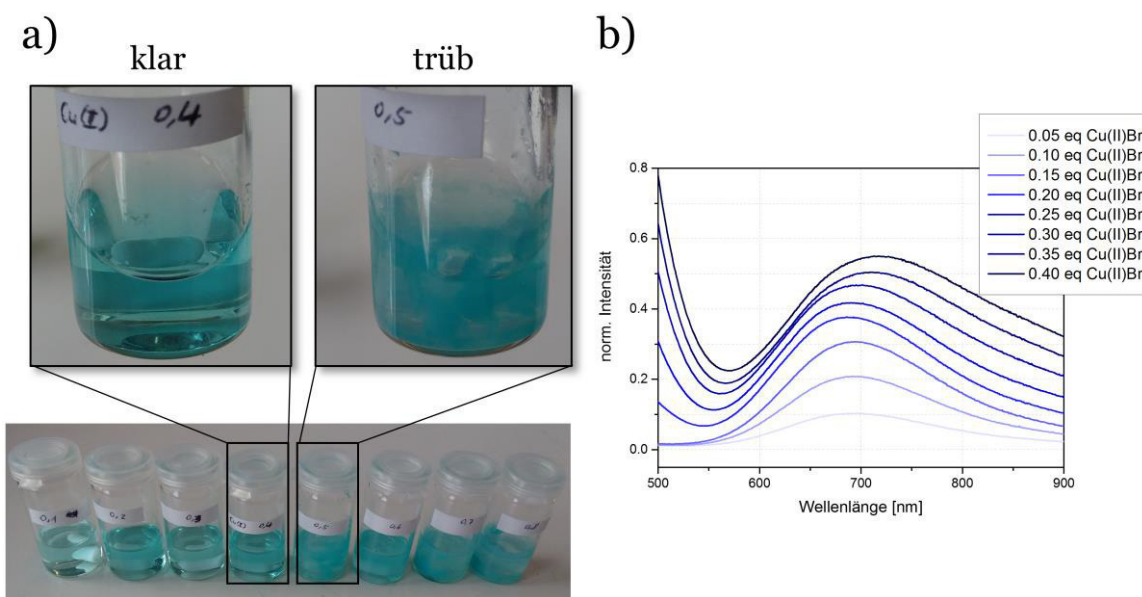


Abbildung 76: a) Fotografische Aufnahme einer Reihe von S/B-8 in THF mit verschiedenen Äquivalenten (0.1 bis 0.8) an Kupfer(II)bromid. b) UV-Vis-Spektren einer Reihe von S/B-8 in THF mit verschiedenen Äquivalenten (0.05 bis 0.4) an Kupfer(II)bromid bezogen auf die Anzahl an Carbonsäureeinheiten.

Nach den verschiedenen bisher dargelegten Experimenten ist klar, dass die Kupferionen komplexiert werden können und dass dies an der Carboxylfunktion der modifizierten Polymere geschieht. Unklar ist noch in welchem Maße dies geschieht. Wie viel des eingesetzten Kupferbromids geht tatsächlich in das organische Lösungsmittel über und formt einen Kupferkomplex? Um dies quantitativ zu bewerten, wurden UV-Vis-Experimente durchgeführt. Hierbei wurde Kupfer(II)bromid eingesetzt, da begründet anzunehmen ist, dass das Kupfer im Netzwerk als zweiwertiges Kupfer vorliegt (Beweis in folgt in Kapitel 8.3.2). In Abbildung 76b ist eine Reihe von UV-Vis-Spektren gezeigt, bei denen unterschiedliche Verhältnisse von Ligand und Metallkation vorliegen. Hierfür mussten zunächst Verhältnisse von Ligand und Metallkation gefunden werden, die eine sinnvolle Analyse mittels UV-Vis-Spektroskopie erlauben. In Abbildung 76a ist eine Reihe fotografischer Aufnahmen gezeigt, die verschiedene Äquivalente von Kupfer(II)bromid zu funktionellen Gruppen im modifizierten Polymer zeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass ab etwa 0.5 Äquivalenten an Kupfer(II)bromid eine Trübung der Polymerlösung einsetzt, was für eine Absättigung an komplexierter Spezies spricht. Daraus kann geschlossen werden, dass jeweils zwei Carboxylgruppen an der Bindung eines Komplexes beteiligt sein müssen, da etwa ein 2:1 Verhältnis vorliegt. Für die UV-Vis-Experimente wurde dann die höchste Konzentration an Kupferbromid in der Polymerlösung als Stammlösung verwendet und dazu Polymerlösung pipettiert. Es zeigt sich (Abbildung 76), dass mit abnehmender Konzentration an Kupferionen und damit einem sinkenden Verhältnis von Kupferionen zu Ligand auch die Intensität des entsprechenden Signals in der UV-Vis-Spektroskopie abnimmt. Da diese Abnahme linear ist, kann die hier gezeigte Messreihe



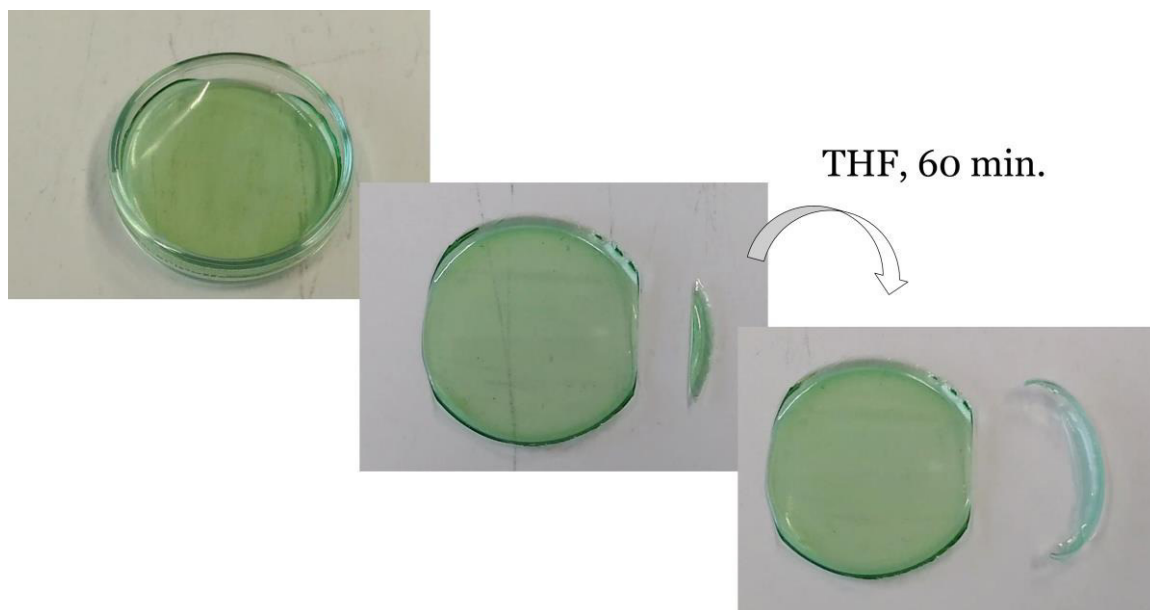


Abbildung 77: Über Wasserstoffbrückenbindungen sowie Metallion-Polymer-Interaktion zweifach vernetztes S-S/B-S-7 (links). Das erhaltene Netzwerk ist unlöslich in THF (rechts).

als Kalibrationsreihe genutzt werden. Auf diese Weise kann die Konzentration bzw. die Äquivalente an Kupferionen im Material bestimmt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass über verschiedene Methoden gezeigt werden konnte, dass die modifizierten Polymere als Liganden in Metallkomplexen insbesondere von Kupferionen geeignet sind. Sowohl in einfachen Lösungsversuchen als auch mittels  $^1\text{H-NMR}$ - und UV-Vis-Spektroskopie konnten Polymer-Metallion-Komplexe in Lösung beobachtet werden.

### 8.3.2 Eignung als Festphasenkatalysator

Die beobachteten Polymer-Metallion-Komplexe liegen jedoch nicht nur in Lösung vor, sondern können auch in der Festphase beobachtet werden. Hierfür wird die entsprechende Lösung (bestehend aus Polymer-Metallion-Komplex in THF) kontrolliert abgedampft, um das Lösungsmittel zu entfernen. Auf diese Weise wird ein fester Film erhalten, der durch die Komplexe grün gefärbt ist. Durch die intakten zusätzlichen Polymer-Metallion-Komplexe ist auch das Verhalten in der Festphase verändert. Während Filme von S-S/B-S-7 (ohne Kupferkomplex) anschließend problemlos in organischen Lösungsmitteln wie THF löslich sind, so ist dies bei S-S/B-S-7 mit Kupferkomplex nicht mehr möglich. Die zusätzlich zu den Wasserstoffbrückenbindungen entstandenen Polymer-Metallion-Verknüpfungsstellen sorgen dafür, dass ein solch festes Netzwerk entsteht, dass nur ein Quellen, aber kein Lösen des Films zu beobachten ist. In Abbildung 77 ist dies durch fotografische Aufnahmen gezeigt. Links ist der einfach präparierte, zweifach vernetzte grüne Film zu sehen aus dem dann ein kleines Stück herausgeschnitten

Tabelle 19: Übersicht über drei durchgeführten Reaktionen zur Ermittlung der katalytischen Aktivität von kupferhaltigem S-S/B-S-7. Gegeben sind die eingesetzten Mengen an Azid (4-Azidobenzoesäure), Alkin (Prop-2-in-1-ol), kupferhaltiges S-S/B-S-7 und Natriumascorbat. Zusätzlich ist der Umsatz nach säulenchromatografischer Aufreinigung gegeben.

| Nr. | Azid<br>[g] | Alkin<br>[g] | S-S/B-S-7+Cu <sup>2+</sup><br>[g] | Natriumascorbat<br>[g] | Umsatz<br>[%] |
|-----|-------------|--------------|-----------------------------------|------------------------|---------------|
| 1   | 0.069       | 0.024        | -                                 | -                      | -             |
| 2   | 0.070       | 0.024        | 0.024                             | -                      | -             |
| 3   | 0.069       | 0.024        | 0.025                             | 0.028                  | 15            |

wurde (Mitte). Wird dieser Abschnitt mit THF versetzt, so ist ein Quellen zu beobachten (rechts). Das Volumen der Probe vergrößert sich stark. Das Gewicht der Probe hat sich durch das Quellen in THF um 220% des vorherigen Gewichts erhöht, was einer Aufnahme von etwa 70 mg THF entspricht. Nach dem Entfernen der Kupferionen durch Rühren des Netzwerks in THF mit Amberlite MB-6113 (Ionenaustauscher), ist ein Lösen des Polymers wieder zu beobachten. Erst kürzlich haben Wang *et al.*<sup>115</sup> ein vergleichbares System mit ähnlichen Eigenschaften vorgestellt. Dabei wurde Poly(benzimidazolyl)pyridin mit maßgeschneiderten Liganden statistisch entlang der Hauptkette modifiziert und ebenfalls Kupfer(II)ionen als Metallkation und Komplexbildner verwendet. Ein identisches Lösungsverhalten konnte auch hier beobachtet werden.

Diese Tatsache kann für die Anwendung als Festphasenkatalysator ausgenutzt werden. Festphasenkatalysatoren werden eingesetzt, um Reaktionen in der Gas- oder Flüssigphase zu katalysieren. Das bietet den großen Vorteil, dass der Festphasenkatalysator nach der Reaktion einfach durch Filtration entfernt werden kann. Auch polymerbasierte Festphasenkatalysatoren sind bereits beispielsweise für die Peptidsynthese beschrieben. Häufig werden dabei katalytisch aktive Stoffe auf einem Polymerpartikel immobilisiert, um sich dem Vorteil der heterogenen Katalyse zu bedienen<sup>231</sup>. Auch die hier vorgestellten zweifach vernetzten Polymernetzwerke sind in der Lage Reaktionen zu katalysieren. Wie bereits hinlänglich beschrieben, wird für die kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition einwertiges Kupfer als Katalysator benötigt, um die Reaktion bei geringen Temperaturen und regioselektiv ablaufen lassen zu können. Um die katalytische Aktivität des Polymernetzwerks zu überprüfen, wurden drei CuAAC-Reaktionen durchgeführt. In der ersten (Blindprobe) werden nur ein Alkin (Prop-2-in-1-ol) und ein organisches Azid (4-Azidobenzoesäure) in THF zur Reaktion gebracht. In der zweiten Probe sind zusätzlich 24 mg des zweifach vernetzten S-S/B-S-7 enthalten und in der dritten Probe 25 mg des zweifach vernetzten S-S/B-S-7 sowie 28 mg Natriumascorbat. In Tabelle 19 ist dies noch einmal zusammengefasst. Es zeigt sich, dass nur die Probe Umsatz zeigt, in der sowohl das kupferhaltige Polymernetzwerk als auch Natriumascorbat zugegen waren. Sowohl bei der Blindprobe ohne Katalysator als auch bei der Probe ohne

Natriumascorbat konnte kein Umsatz festgestellt werden. Daraus können zwei Schlüsse gezogen werden: Zum einen ist es durchaus möglich solche Netzwerke als Festphasenkatalysatoren zu benutzen und zum anderen ist damit indirekt bewiesen, dass es sich um zweiwertiges Kupfer im Netzwerk handelt, obwohl einwertiges Kupfer hinzugegeben wurde. Natriumascorbat ist ein mildes Reduktionsmittel, das häufig in CuAAC-Reaktionen eingesetzt wird, in denen Kupfersulfat als Katalysator eingesetzt wird<sup>232</sup>. Dabei wird das zweiwertige Kupfer zunächst durch das Natriumascorbat zu einwertigem Kupfer reduziert, welches dann katalytisch wirken kann. Genau dies ist auch hier zu beobachten. Nur in Gegenwart von Natriumascorbat läuft die Reaktion ab, was bedeutet, dass im Netzwerk zweiwertiges Kupfer vorhanden ist. Ein weiterer Beleg dessen ist die Tatsache, dass die Komplexbildung auch bei Zugabe von Kupfer(II)bromid in gleicher Weise zu beobachten ist (siehe Kapitel 8.3.1).

Es zeigte sich jedoch in weiteren Reaktionen, dass der Kupfergehalt im Netzwerk nach mehreren Reaktionen abnimmt und damit auch die katalytische Aktivität. Um dies zu verhindern, könnte das Netzwerk zusätzlich (zum Beispiel unter Einsatz von Schwefel) vernetzt werden, um das Herauslösen der Kupferionen zu verhindern. Andererseits könnte dies ebenfalls eine verminderte katalytische Aktivität zur Folge haben, da dann das Netzwerk enger vernetzt ist und die Kupferionen schwerer zugänglich sind. Auch die Reduktion mittels Natriumascorbat könnte dann schwieriger sein. Insgesamt könnte es sich jedoch lohnen dies in weiteren Arbeiten näher zu untersuchen, um auf diese Weise Festphasenkatalysatoren zu synthetisieren.

### 8.3.3 Mechanische Eigenschaften: Zug-Dehnungs-Experimente

In den letzten zwei Abschnitten konnte gezeigt werden, dass ein zweifach vernetztes kupferhaltiges Polymernetzwerk generiert werden konnte. Zudem konnte gezeigt werden, dass sich das auf das Lösungsverhalten, die optische Erscheinung sowie die katalytische Aktivität des Materials auswirkt. In diesem Kapitel soll nun der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Hierfür wurden Filme (wie in Abbildung 78 gezeigt) hergestellt, aus denen dann Prüfkörper mit Hilfe einer Schneidpresse herausgeschnitten wurden. Es wurden Prüfkörper entsprechend der DIN EN ISO 527-2 Typ 5B-Norm hergestellt, um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten. In Abbildung 78 sind die Messergebnisse der Zugversuche dargestellt und in Tabelle 20 die Ergebnisse zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die Modifizierung einen signifikanten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Materialien hat. Das unmodifizierte S-S/B-S zeigt den typischen Kurvenverlauf eines elastomeren Werkstoffs (Kurventyp d). Deutlich zu erkennen ist dabei die sogenannte spannungsinduzierte Kristallisation (engl. *strain-induced crystallization*). Durch das Verstrecken der Polymerketten kommt es dazu, dass

Tabelle 20: Ergebnisse der Zugversuche von S-S/B-S, S-S/B-S-4, S-S/B-S-7 sowie den kupferhaltigen Proben von S-S/B-S-4 und S-S/B-S-7. Gegeben sind der Kurventyp und abhängig davon die charakteristischen Kenngrößen (vgl. Abbildung 69) in Form der Zugfestigkeit -  $\sigma_m$ , Streckspannung -  $\sigma_y$ , Bruchspannung -  $\sigma_b$ , Bruchdehnung -  $\epsilon_b$ , Streckdehnung -  $\epsilon_y$ , sowie der nominellen Bruchdehnung -  $\epsilon_{tb}$ .

| Material                   | Kurve | $\sigma_y$<br>[MPa] | $\sigma_m$<br>[MPa] | $\sigma_b$<br>[MPa] | $\epsilon_b$<br>[%] | $\epsilon_{tb}$<br>[%] | $\epsilon_y$<br>[%] | E<br>[MPa] |
|----------------------------|-------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------|
| S-S/B-S                    | d     | -                   | 22.6                | 19.0                | 560                 | -                      | -                   | 44.3       |
| S-S/B-S-4                  | (a) c | 24.8                | 24.5                | 22.3                | (99)                | 86                     | 9.0                 | 398        |
| S-S/B-S-4+Cu <sup>2+</sup> | d     | -                   | 24.5                | 23.6                | 110                 | -                      | -                   | 208        |
| S-S/B-S-7                  | (a) c | 36.3                | 35.5                | 25.3                | (6)                 | 13                     | 7.1                 | 472        |
| S-S/B-S-7+Cu <sup>2+</sup> | c     | 47.3                | 47.3                | 35.1                | -                   | 11                     | 7.7                 | 250        |

die anfänglich verknäult vorliegenden Polymerketten sich mit zunehmender Verstreckung ausrichten können. Dies geschieht so lange bis kristalline Bereiche bestehend aus dicht gepackten ausgerichteten Polymerketten vorliegen, die zu einem drastischen Anstieg der Spannung führen. Das Ausrichten führt dazu, dass die angelegte Spannung nicht länger von zwischenmolekularen Kräften aufgenommen wird, sondern von den kovalenten Bindungen<sup>223</sup>. Zunächst liegen also vergleichsweise geringe Werte der Spannung im Bereich von 5 MPa vor, welche dann bis hin zu über 20 MPa bei einer Dehnung von über 500% zunehmen. Tatsächlich ist Styroflex® 2G66 also ein Werkstoff, der durch diese spannungsinduzierte Kristallisation sowohl hohe Dehnungen als auch hohe Spannungswerte aufweist. Die mit Wasserstoffbrückenbindungen modifizierten Proben S-S/B-S-4 und S-S/B-S-7 (Abbildung 78c und e) weisen starke Veränderungen im Vergleich mit S-S/B-S auf, aber auch untereinander. Die gering modifizierte S-S/B-S-4-Probe erreicht auch schon bei geringen Dehnungen von wenigen Prozent hohe Spannungswerte von etwa 24 MPa. Danach erreicht die Spannung ein Plateau, bevor der Bruch bei Spannungswerten von etwa 24 MPa und einer Dehnung von etwa 86% erfolgt. Die höher modifizierte S-S/B-S-7 Probe zeigt bei geringen Dehnungen einen starken Anstieg der Spannung bis über 35 MPa, bevor es zum Bruch bei geringer Dehnung kommt. Dieses Material ist demzufolge deutlich spröder. Eine Betrachtung der zweifach modifizierten Netzwerke zeigt bei der höher modifizierten Probe (S-S/B-S-7+Cu<sup>2+</sup>) einen zusätzlichen deutlichen Anstieg der Spannung auf über 45 MPa bei geringen Dehnungen, aber auch hier erfolgt der Bruch bei geringen Dehnungen von etwa 8%. Die niedriger modifizierte Probe (S-S/B-S-4+Cu<sup>2+</sup>) zeigt diesen Effekt nicht so deutlich. Hierbei ist der Anstieg der Spannung auch zunächst bei geringen Dehnungen recht hoch (etwa 18 MPa), nimmt dann linear langsam zu, bevor es zum Versagen bei Dehnungen um 110% kommt. Im Vergleich mit der nicht-kupferhaltigen Probe, konnte demzufolge eine Steigerung der Dehnbarkeit von 86% (S-S/B-S-4) auf 110% (S-S/B-S-4+Cu<sup>2+</sup>) durch die Zugabe von

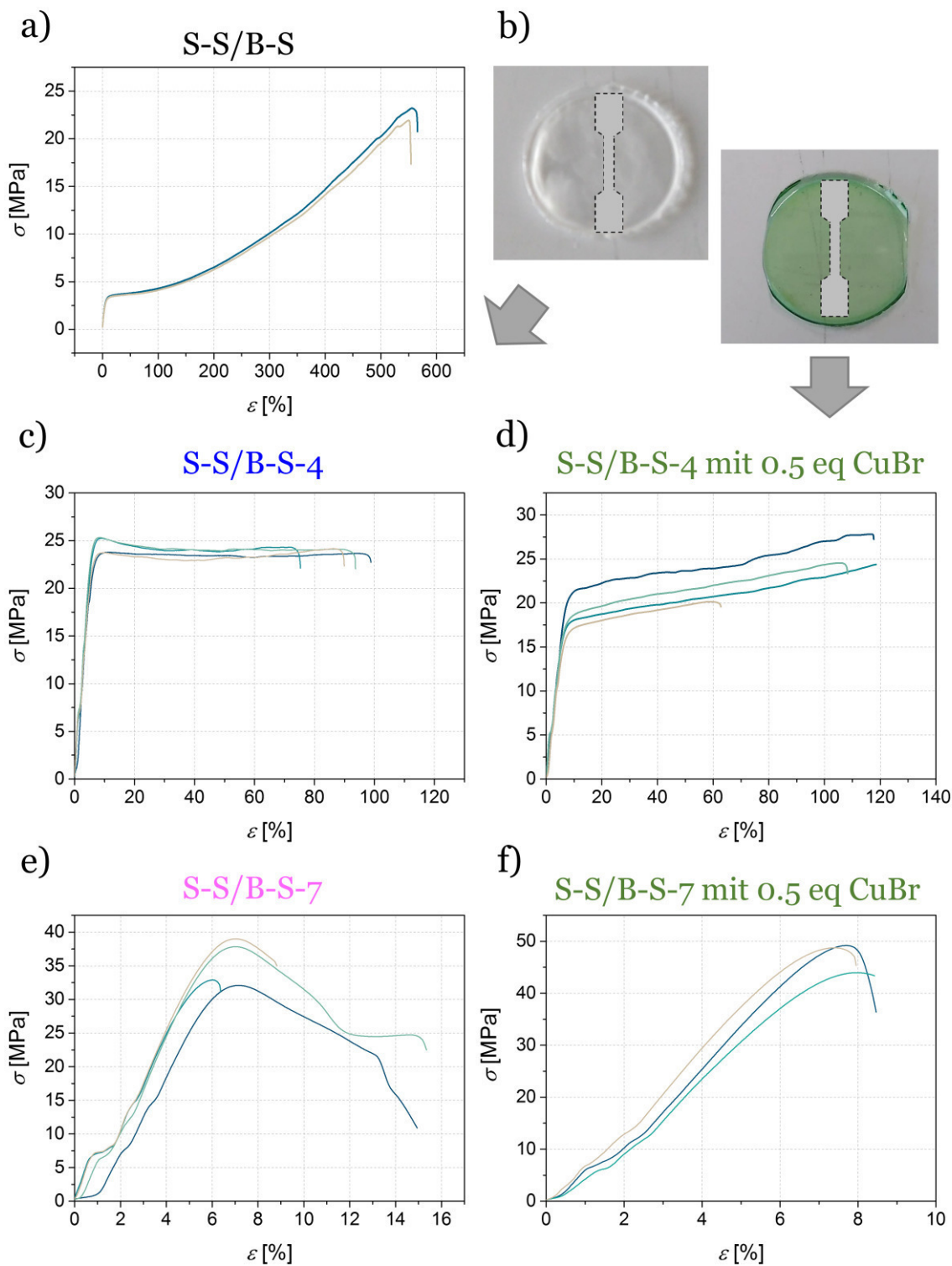


Abbildung 78: Messergebnisse der Zugversuche von S-S/B-S (a), S-S/B-S-4 (c), S-S/B-S-7 (e) sowie den kupferhaltigen Proben von S-S/B-S-4 (d) und S-S/B-S-7 (f). b) Fotografische Aufnahmen exemplarischer Proben.

Kupfer erreicht werden. Diese Beobachtung konnten auch Wang *et al.*<sup>115</sup> beschreiben. Bei der geringer modifizierten Probe ist also überwiegend ein Einfluss auf die Dehnung zu beobachten, gibt man Kupferionen hinzu und bei der höher modifizierten Probe eher ein Einfluss auf die Spannung, die durch die Zugabe erhöht wird. Der Effekt auf den

Elastizitätsmodul (E-Modul) ist jedoch vergleichbar. Der E-Modul ist bei S-S/B-S mit 44 MPa in dem Bereich, der für Polymere und insbesondere Kautschuke bekannt ist<sup>221, 233</sup>. Durch die Modifizierung wird ein Netzwerk aufgebaut, welches dazu führt, dass die Polymerketten sich nicht länger ausrichten können und auch der Effekt der spannungsinduzierten Kristallisation ausbleibt. Dadurch sind die erreichten E-Moduln für S-S/B-S-4 mit 398 MPa und für S-S/B-S-7 mit 472 MPa um etwa den Faktor 10 erhöht worden. Die Zugabe von Kupferionen und damit die Erzeugung eines zweifachen Netzwerks führt dann wieder dazu, dass die E-Moduln für S-S/B-S-4+Cu<sup>2+</sup> auf 208 MPa und für S-S/B-S-7+Cu<sup>2+</sup> auf 250 MPa reduziert werden. Dies bedeutet, dass die Anfangssteigung der zweifach vernetzten Netzwerke deutlich geringer ist als die, der einfach vernetzten Netzwerke. Die einfach vernetzten Netzwerke sind demzufolge steifer und setzen der elastischen Verformung einen größeren Widerstand entgegen als die zweifach vernetzten Netzwerke.

Mit diesen Untersuchungen konnte also gezeigt werden, dass durch die Modifizierung mit Wasserstoffbrückenbindungen sowie Metall-Ligand-Koordinationsstellen die mechanischen Eigenschaften der Materialien signifikant beeinflusst werden konnten. In weiteren Experimenten dieser Art, wäre es sicher interessant die hier genannten Einflüsse auf die Spannung und die Dehnung genauer zu analysieren. Das Testen weiterer Modifizierungsgrade genauso wie verschiedene Kupferkonzentrationen im Material wären es wert untersucht zu werden, denn dadurch könnte eine Toolbox geschaffen werden, die es einem erlaubt diese mechanischen Eigenschaften des Materials einstellbar zu machen.

#### 8.3.4 Eignung zur Trennung von Gasgemischen

Der Prozess der Gasseparation ist industriell von großem Interesse. Um Gasgemische voneinander zu trennen, können polymerbasierte Membranen eingesetzt werden. So werden beispielsweise Stickstoff und Sauerstoff großindustriell über Polymermembranen getrennt, was in der Synthese von Ammoniak von großer Wichtigkeit ist<sup>224</sup>. Für viele andere Prozesse ist es ebenso wichtig Gase voneinander zu trennen und sie auf diese Weise zurück zu gewinnen. Hauptsächlich werden hierbei Poly(dimethylsiloxan), Ethylenoxid/Propylenoxid – Amid und Copolymere im Bereich der gummiartigen Polymere eingesetzt. Als glasartige Polymere kommen unter anderem Cellulose, Polycarbonate, Polyimide und Polysulfone zum Einsatz<sup>234</sup>. Ob bzw. inwiefern die in diesem Projekt modifizierten S-S/B-S-Polymere auch geeignet sein können Gasgemische voneinander zu trennen, wird im Folgenden erörtert. Für drei verschiedene Gaspaare konnte ein signifikanter Einfluss auf die Selektivität durch die Modifizierung festgestellt werden. In Abbildung 79a ist die Selektivität des Gaspaars CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, in

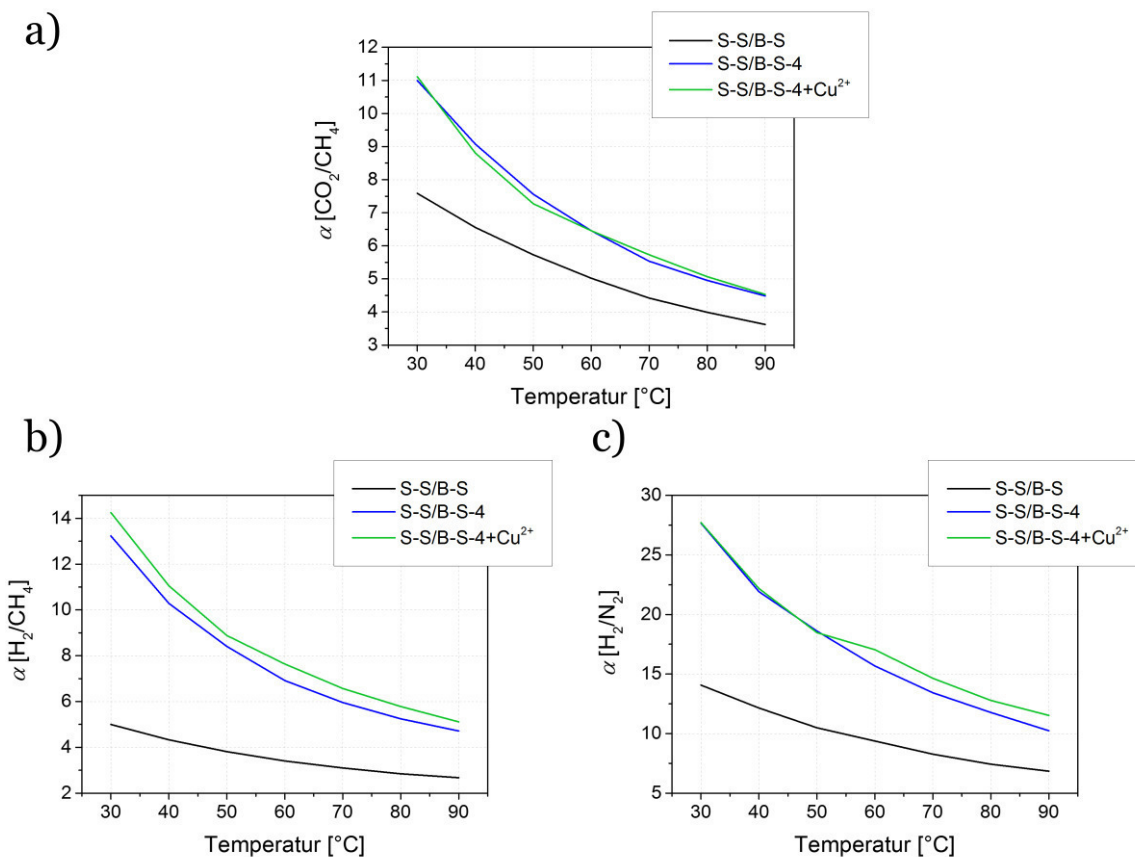


Abbildung 79: CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Selektivität (a), H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Selektivität (b) und H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Selektivität (c) als Funktion der Temperatur für S-S/B-S (schwarz), S-S/B-S-4 (blau) und S-S/B-S-4+Cu<sup>2+</sup> (grün).

Abbildung 79b die des Gaspaars H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> und in Abbildung 79c die des Gaspaars H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> dargestellt. Für alle drei Gaspaare ist deutlich zu erkennen, dass durch die Modifizierung eine erhöhte Selektivität erreicht werden konnte. Zusätzlich ist der generelle Trend zu beobachten, dass mit zunehmender Temperatur die Selektivitäten abnehmen. Dieser Trend ist insofern nicht allzu überraschend, da das System mit zunehmender Temperatur an Mobilität gewinnt und somit Diffusion und Löslichkeit für alle Gase zunehmen. Dass die Selektivitäten durch die Modifizierung steigen, kann nach dem Lösungs-Diffusionsmodell über verschiedene Mechanismen erklärt werden. Einerseits kann eine höhere Diffusionsrate eines Gasmoleküls durch die Membran dafür verantwortlich sein, dass die Trennung der Gase erfolgt, andererseits kann die Löslichkeit eine entscheidende Rolle spielen. In den hier vorgestellten Materialien ist es im Falle des Gaspaars H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> die Diffusion, die sich positiv auf die Trennung auswirkt, und im Falle des Gaspaars CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ein komplexes Zusammenspiel aus Löslichkeit und Diffusion. Im Appendix (Kapitel 11.5) sind die entsprechenden Grafiken dargestellt, die die Diffusion und Löslichkeit in Abhängigkeit der Temperatur zeigen. Die Diffusivität von Gasmolekülen in Polymeren hängt stark vom freien Volumen ab<sup>235</sup>. Durch die

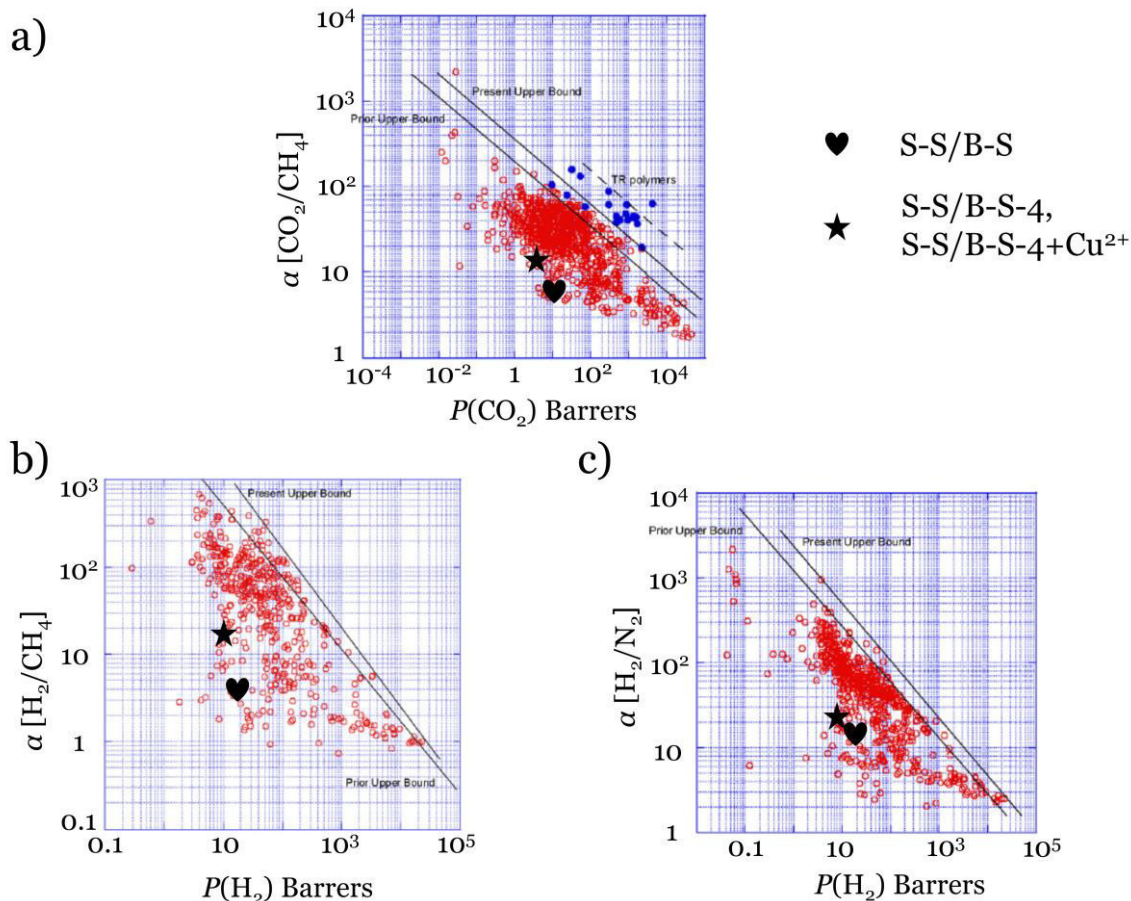


Abbildung 80: Robeson plots für CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (a), H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (b) und H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (c) mit der jeweiligen oberen Grenze sowie den vorgestellten Materialsystemen (S-S/B-S, Herz und S-S/B-S-4 sowie S-S/B-S-4-Cu<sup>2+</sup>, Stern). Reprinted from *Journal of Membrane Science*, 320 /1-2, Robeson, Lloyd M., *The upper bound revisited*, Pages No. 390-400, Copyright (2008), with permission from Elsevier.

Modifizierung der S-S/B-S-Copolymere wurde das verfügbare freie Volumen erhöht, denn die Seitengruppen, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, sind relativ steif und verhindern das dichte Zusammenlagern der Polymerketten. Dieses zusätzliche freie Volumen kann dazu führen, dass Gasmoleküle leichter durch das Material diffundieren können und somit deren Diffusionsrate insgesamt erhöht ist. Gerade kleine Moleküle wie Wasserstoff können dieses zusätzliche freie Volumen nutzen, um die Membran zu passieren, während größere Gasmoleküle wie Methan oder Stickstoff davon offenbar weniger beeinflusst sind<sup>236</sup>. Dies erklärt die erhöhte Selektivität beider Gaspaare. Im Falle des Gaspaars CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> scheint ein zusätzlicher Effekt eine Rolle zu spielen. Bei diesem Gaspaar sind sowohl die Löslichkeit als auch die Diffusion von der Modifizierung beeinflusst. Kohlenstoffdioxid verfügt über freie Elektronenpaare, welche prinzipiell in der Lage sind ebenfalls mit den Carboxylgruppen im Polymer wechselwirken zu können. Dies kann dazu führen, dass die Löslichkeit gesteigert wird und somit sowohl die Diffusion als auch die Löslichkeit sich positiv auf die Selektivität auswirken können. Die Zugabe von Kupfersalz in das modifizierte Polymer hat keinen signifikanten Einfluss auf die



Trennleistung. Die erhaltenen Werte für die Selektivität der gegebenen Gaspaare sind vergleichbar mit denen des einfach modifizierten Materials. Dies ist insofern nicht unbedingt erwartbar gewesen, als dass das freie Volumen durch das Einbringen von Kupferionen weiter zunehmen sollte. Der Vergleich von S-S/B-S-4 zu S-S/B-S-4-Cu<sup>2+</sup> besteht darin, dass pro vorhandenem Wasserstoffbrückenbindungskomplex der Radius eines Kupferions hinzukommt. Da aber das Kupferion (Größe eines Kupferatoms ist etwa  $r = 0.14 \text{ nm}^{237}$ ) deutlich kleiner ist als das zuvor bereits eingebrachte freie Volumen ( $r = 1.6 \text{ nm}$ , siehe Kapitel 7.3.4), ist dessen Beitrag doch relativ gering, sodass es sich in der Selektivität kaum auswirkt.

Um schließlich die Trennleistung einer Membran tatsächlich zu beurteilen, werden sog. *Robeson plots* angefertigt. Typischerweise geben diese einen Überblick über bis dahin publizierte, leistungsfähige Materialien, welche in der Lage sind ein bestimmtes Gaspaar voneinander zu trennen. Über Gleichung 33 kann die sog. *upper bound* (obere Grenze) bestimmt werden, die die Beschränkung der Trennleistung angibt. Sie ergibt sich aus der Permeabilität des schnellen Gases ( $P_i$ ), der Selektivität ( $\alpha$ ) sowie dem Faktor  $k^{238}$ .

$$P_i = k \cdot \alpha \quad 33$$

Diese obere Grenze gibt die größtmögliche Trennleistung bei hoher Permeabilität an und ist über die vergangenen Jahrzehnte immer weiter zu höheren Trennleistungen und Permeabilitäten verschoben worden. Die entwickelten Materialien zur Trennung von Gasgemischen sind demzufolge leistungsfähiger geworden. In Abbildung 80 sind die *Robeson plots* der hier untersuchten Gasgemische mit den hier vorgestellten Gaspaaren gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die hier vorgestellten Materialsysteme zwar mit vielen anderen Materialien vergleichbar sind, es aber derzeit bereits deutlich bessere Systeme hinsichtlich der Permeabilität und Selektivität gibt.

#### 8.4 Schlussfolgerung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es erfolgreich gelungen ist zweifach vernetzte supramolekulare Polymernetzwerke zu erzeugen. Hierfür wurden Kupferionen zusätzlich in das intakte Netzwerk, welches Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet, eingebracht. Es konnte mittels einfacher Lösungsexperimente gezeigt werden, dass die eingebrachten Kupferionen ebenfalls an den Carboxylgruppen des Seitenkettenlinkers koordinieren und somit eine Konkurrenzsituation geschaffen wird zwischen den Wasserstoffbrückenbindungen und den Metall-Ligand-Interaktionen. In der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie konnte ferner gezeigt werden, dass die Koordination der Kupferionen am Seitenkettenlinker stattfindet, da hierbei eine deutliche Verbreiterung der Signale der

Protonen des Linkers zu beobachten ist. Die so erhaltenen Netzwerke sind demzufolge sowohl über Wasserstoffbrückenbindungen als auch über Metall-Ligand-Koordinationsstellen verknüpft. Dies hat signifikante Auswirkungen auf die Eigenschaften des Materials. Durch die eingebrachten Kupferionen, ist eine Anwendung als Festphasenkatalysator denkbar. In einer CuAAC-Reaktion konnte dargelegt werden, dass dies prinzipiell möglich ist, die Kupferionen jedoch nach einiger Zeit auf dem Netzwerk herausgelöst werden. Dies könnte möglicherweise umgangen werden, indem das Netzwerk zusätzlich (beispielsweise mit Schwefel) vernetzt wird. Dabei könnte das Herauslösen der Kupferionen durch kleinere Netzwerkmaschen verhindert werden.

In Zugversuchen konnte ebenfalls ein Einfluss auf die Materialeigenschaften festgestellt werden. Dabei hat sich die Zugabe von Kupferionen im Falle niedriger Modifizierungsgrade positiv auf die Dehnung ausgewirkt, wohingegen im Falle eines etwas größeren Modifizierungsgrades eine höhere Spannung festgestellt werden konnte. Dies könnte genutzt werden, um die Eigenschaften eines Materials nachträglich zu modifizieren und somit maßgeschneiderte Eigenschaften kreieren zu können.

Auch auf die Trennleistung von drei verschiedenen Gaspaaren konnte sich die Modifizierung positiv auswirken. In Gaspermeationsmessungen zeigte sich eine signifikante Verbesserung der Selektivität für die Gaspaare  $H_2/N_2$ ,  $H_2/CH_4$  und  $CO_2/CH_4$ . Hierbei war jedoch der Unterschied des einfach und zweifach verknüpften Netzwerks so gering, dass dies keinen erheblichen Einfluss darstellt. Dennoch konnte gezeigt werden, dass die synthetisierten Polymernetzwerke zur Trennung dieser Gaspaare geeignet sind, auch wenn sie im Vergleich mit anderen Materialien keine signifikante Verbesserung darstellen. Dennoch kann sicherlich der Mechanismus auf andere (intrinsisch bessere) Materialien übertragen werden und somit deren Trenneigenschaften zusätzlich gesteigert werden.

Auch die Eignung als zweite Hierarchieebene eines hierarchischen Materials ist grundsätzlich denkbar für solche zweifach verknüpften Polymernetzwerke. Da die zweite Art der Verknüpfung das Material zusätzlich steifer und fester macht, ist eine solche Anwendung sicherlich auch denkbar. Gerade im Hinblick auf das Designen hierarchischer Materialien könnte sich die zusätzliche Wechselwirkung positiv auf die Gesamteigenschaften des Materials auswirken. Dennoch muss weiterhin festgehalten werden, dass eine Beurteilung hinsichtlich deren Eignung im Rahmen der geplanten Arbeiten im SFB 986 erst dann tatsächlich erfolgen kann, wenn der Herstellungsprozess solcher Materialien konkretisiert wird. Solange der Prozess Temperaturen von über  $200\text{ °C}$  verlangt, sind solche Materialien nicht unbedingt geeignet. Könnte die Prozesstemperatur jedoch auf niedrigere Temperaturen herabgesetzt werden, so ist deren Eignung denkbar.

---

## 9. Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit können ein weiterer Schritt für die Entwicklung maßgeschneiderter multiskaliger Materialien sein. Im ersten Abschnitt (Kapitel 5) konnten hochfunktionelle, maßgeschneiderte, niedermolekulare Linkermoleküle präsentiert werden. Diese konnten anschließend genutzt werden, um anorganische Nanopartikel miteinander zu vernetzen (1. Hierarchieebene) und so freistehende Filme zu erzeugen. Für zukünftige Arbeiten ist der Schritt hin zu Bulk-Materialien zwingend. Da ein Ziel des SFB 986 darin besteht Materialien herzustellen, die als Handycover oder Zahnersatz einsetzbar sind, sollte in einem nächsten Schritt die Vernetzung von Nanopartikeln mit einem hochfunktionalen Linker in größeren Maßstäben als bisher erfolgen, um deren Materialeigenschaften genauer charakterisieren zu können.

Anschließend sollen diese Partikelagglomerate genutzt werden, um eine zweite Hierarchieebene aufzubauen. Dies erfolgt durch das Einbetten dieser Partikelsysteme in eine Polymermatrix. In Kapitel 7 und 8 konnten potenzielle Polymersysteme vorgestellt werden, die sich als ein solches Matrixpolymer eignen können, wenn es unter den gewählten Prozessbedingungen stabil ist. Da diese derzeit noch nicht konkret sind, ist die Beurteilung nicht abschließend möglich. Jedoch besonders interessant für die Anwendung als Matrixpolymer kann die Verwendung von supramolekularen Polymernetzwerken auf der Basis von Wasserstoffbrückenbindungsmotiven sein. In Kapitel 7 konnte über verschiedene Methoden gezeigt werden, dass die Wasserstoffbrückenbindungen sich temperaturabhängig ab etwa 60 °C öffnen und darunter schließen. Diese Funktion ist auch unter dem Begriff der Selbstheilung (engl. *self-healing*) bekannt, so ist das Material in der Lage Risse oder Kratzer zu heilen. Vorstellbar wäre ein Handycover, das aus einem solchen hierarchischen Materialsystem besteht und als Matrixpolymer ein temperaturabhängiges Polymernetzwerk eingesetzt wird. Hierbei wäre der Prozess der Selbstheilung möglicherweise nutzbar. Konkret könnte dies bedeuten, dass das abgenutzte Handycover womöglich unter Einsatz eines einfachen Haushaltsföhns die Zahl oder Tiefe seiner Kratzer deutlich reduzieren könnte. Denkt man jedoch an Zahnersatz wäre ein solcher Effekt sicherlich nicht wünschenswert, denn das Füllmaterial sollte temperaturstabil sein. Andernfalls könnte das Trinken eines heißen Tees oder das Essen einer heißen Suppe ungünstige Begleiterscheinungen haben. Für diese Anwendung ist der Einsatz von Wasserstoffbrückenbindungsmotiven mit höherer Komplexstabilität (Kapitel 3.2.3.1) sinnvoll. Über diese nicht-kovalenten Wechselwirkungen könnten auf diese Weise deutlich höhere Festigkeiten erzielt werden.

Dies ist nicht nur in Bezug auf die Belange des SFB 986 interessant, sondern bietet auch im Bereich der Grundlagenforschung noch interessante Ansatzpunkte. Das relativ einfache Carbonsäure-Motiv bietet, wie gesehen, hervorragende Möglichkeiten einer genauen Charakterisierung, die bei komplexeren Motiven auch herausfordernder ist. Dennoch ist es sicherlich von Interesse, die hier vorgestellten Systeme mit komplexeren Motiven auszustatten und sich den Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften im Vergleich anzusehen.

Im Bereich der zweifach verknüpften supramolekularen Netzwerke ist sicherlich das Einbringen anderer Metallkationen für zukünftige Anwendungen im Fokus. Da sie ihre intrinsischen Eigenschaften wie antibakterielle Eigenschaften bei Silber oder Leitfähigkeit bei Kupfer oder Gold mitbringen, könnten so relativ einfach Polymere mit vielen verschiedenen Eigenschaften geschaffen werden. Hierfür müsste zunächst ein spezifisches Linkermolekül designt werden, das in der Lage ist verschiedene Metallkationen fest zu binden. Nach Einbindung dessen in das Polymer (beispielsweise über die in Kapitel 6 vorgestellte Route), entstünde eine Toolbox für metallosupramolekulare Polymernetzwerke.

---

**10. Literatur**

1. U. G. Wegst, H. Bai, E. Saiz, A. P. Tomsia and R. O. Ritchie, *Nat. Mat.*, 2015, **14**, 23-36.
2. G. M. Luz and J. F. Mano, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 2009, **367**, 1587-1605.
3. N. Vogel, M. Retsch, C. A. Fustin, A. Del Campo and U. Jonas, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 6265-6311.
4. IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
5. T. Still, R. Sainidou, M. Retsch, U. Jonas, P. Spahn, G. P. Hellmann and G. Fytas, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 3194-3199.
6. L. Isa, E. Amstad, K. Schwenke, E. Del Gado, P. Ilg, M. Kröger and E. Reimhult, *Soft Matter*, 2011, **7**, 7663.
7. D. Klinger and K. Landfester, *Macromol. Rapid Commun.*, 2011, **32**, 1979-1985.
8. D. Klinger and K. Landfester, *Polymer*, 2012, **53**, 5209-5231.
9. Z. Nie, M. S. Wei Li, S. Xu and E. Kumacheva, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9408-9412.
10. A. Walther and A. H. E. Müller, *Soft Matter*, 2008, **4**, 663.
11. A. Dreyer, A. Feld, A. Kornowski, E. D. Yilmaz, H. Noei, A. Meyer, T. Krekeler, C. Jiao, A. Stierle, V. Abetz, H. Weller and G. A. Schneider, *Nat. Mat.*, 2016, **155**, 522-528.
12. P. Hummel, A. Lerch, S. Goller, M. Karg and M. Retsch, *Polymers*, 2017, **9**, 659.
13. P. Pieranski, *Phys. Rev. Lett.*, 1980, **45**, 569-572.
14. V. Tohver, J. E. Smay, A. Braem, P. V. Braun and J. A. Lewis, *PNAS*, 2001, **98**, 8950-8954.
15. B. Vincent, J. Edwards, S. Emmett and A. Jones, *Colloids Surf., A*, 1986, **18**, 261-281.
16. P. A. Kralchevsky and K. Nagayama, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2000, **85**, 145-192.
17. H.C.Hamaker, *Physica A*, 1937, **4**, 1058-1072.
18. K.-U. Fulda and B. Tieke, *Adv. Mater.*, 1994, **6**, 288-290.
19. S. Behr, U. Vainio, M. Muller, A. Schreyer and G. A. Schneider, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 9984.
20. Z. Tang and N. A. Kotov, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 951-962.
21. S. Liu and Z. Tang, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 24-35.
22. S. Y. Zhang, M. D. Regulacio and M. Y. Han, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 2301-2323.
23. B. Yi and H. Shen, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 9234-9237.
24. G. von Freymann, V. Kitaev, B. V. Lotsch and G. A. Ozin, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2528-2554.
25. H. Xu and W. A. Goedel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 4694-4696.
26. C. M. Doherty, R. A. Caruso, B. M. Smarsly and C. J. Drummond, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 2895-2903.
27. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2495-2496.
28. R. C. Helgeson, J. M. Timko and D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 3023-3025.
29. J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, 1978, **50**, 871-892.
30. J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 2378-2379.
31. F. Huang and E. V. Anslyn, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 6999-7000.
32. K. Ariga, J. P. Hill, M. V. Lee, A. Vinu, R. Charvet and S. Acharya, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2008, **9**, 014109.
33. S. H. Gellman, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 1231-1232.

34. E. Weber, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, ed. I. John Wiley & Sons, 2000, vol. 16, pp. 768-811.
35. A. Shen, *Mol. Biosyst.*, 2010, **6**, 1431-1443.
36. S. Tamke and J. Paradies, *Nachr. Chem.*, 2013, **61**, 899-904.
37. A. M. Sweetman, S. P. Jarvis, H. Sang, I. Lekkas, P. Rahe, Y. Wang, J. Wang, N. R. Champness, L. Kantorovich and P. Moriarty, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 3931.
38. J. M. Pollino and M. Weck, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 193-207.
39. S. Grimme, *Angew. Chem.*, 2008, **120**, 3478-3483.
40. J. J. Novoa, in *Intermolecular Interactions in Crystals: Fundamentals of Crystal Engineering*, ed. J. J. Novoa, Royal Society of Chemistry, Croydon, 2018, pp. 97-99.
41. F. Biedermann and H. J. Schneider, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 5216-5300.
42. R. F. Flewelling and W. L. Hubbell, *Biophys. J.*, 1986, **49**, 531-540.
43. A. L. Lomize, I. D. Pogozheva, M. A. Lomize and H. I. Mosberg, *BMC Struct. Biol.*, 2007, **7**, 44.
44. J.-x. Zhao, F. Liu and D.-h. Xie, *Colloid Polym. Sci.*, 2015, **293**, 3633-3639.
45. J. L. England and G. Haran, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2011, **62**, 257-277.
46. C. N. Pace, H. Fu, K. L. Fryar, J. Landua, S. R. Trevino, B. A. Shirley, M. M. Hendricks, S. Iimura, K. Gajiwala, J. M. Scholtz and G. R. Grimsley, *J. Mol. Biol.*, 2011, **408**, 514-528.
47. M. Gao and J. Skolnick, *PLOS Comput. Biol.*, 2013, **9**, e1003302.
48. X. Li, X. Wang and M. Snyder, *IUBMB life*, 2013, **65**, 2-8.
49. D. C. Tuncaboylu, M. Sahin, A. Argun, W. Oppermann and O. Okay, *Macromolecules*, 2012, **45**, 1991-2000.
50. T. Mizuno, C. Hasegawa, Y. Tanabe, K. Hamajima, T. Muto, Y. Nishi, M. Oda, Y. Kobayashi and T. Tanaka, *Chemistry*, 2009, **15**, 1491-1498.
51. R. Baron, P. Setny and J. A. McCammon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 12091-12097.
52. P. Setny, R. Baron, P. Michael Kekenos-Huskey, J. A. McCammon and J. Dzubiella, *PNAS*, 2013, **110**, 1197-1202.
53. G. Bellapadrona and M. Elbaum, *Nano Lett.*, 2016, **16**, 6231-6235.
54. L. Graña-Suárez, W. Verboom, R. J. M. Egberink, S. Sarkar, V. Mahalingam and J. Huskens, *Eur. J. Org. Chem.*, 2016, **2016**, 5511-5518.
55. L. Brunsveld, J. B. Folmer, E. W. Meijer and R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 4071-4097.
56. G. F. Swiegers and T. J. Malefetse, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 3483-3538.
57. H. L. Anderson and J. K. M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1990, **29**, 1400-1403.
58. F. H. Beijer, Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, 1998.
59. W. L. Jorgensen and J. Pranata, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 2008-2010.
60. J. Pranata, S. G. Wierschke and W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 2810-2819.
61. A. J. Wilson, *Soft Matter*, 2007, **3**, 409.
62. J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.*, 1980, **9**, 91-124.
63. B. A. Blight, C. A. Hunter, D. A. Leigh, H. McNab and P. I. T. Thomson, *Nat. Chem.*, 2011, **3**, 244-248.
64. E. J. Moskala, S. E. Howe, P. C. Painter and M. M. Coleman, *Macromolecules*, 1984, **17**, 1671-1678.
65. J. B. Reimund Stadler, *Makromol. Chem.*, 1986, **187**, 1681 - 1690.
66. K. Ai, Y. Liu and L. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9496-9497.
67. J. T. Han, J. I. Jang, S. Choi, S. H. Seo, S. Y. Jeong, H. J. Jeong and G.-W. Lee, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2014, **1700**, 91-95.
68. A. Diez-Martinez, E. K. Kim and R. Krishnamurthy, *J. Org. Chem.*, 2015, **80**, 7066-7075.
69. M. Staropoli, A. Raba, C. H. Hövelmann, M. Krutyeva, J. Allgaier, M.-S. Appavou, U. Keiderling, F. J. Stadler, W. Pyckhout-Hintzen, A. Wischnewski and D. Richter, *Macromolecules*, 2016, **49**, 5692-5703.

70. E. Wittenberg, A. Meyer, S. Eggers and V. Abetz, *Soft Matter*, 2018, **4**, 2701-2711.
71. R. Mülhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 1054-1063.
72. M. Schulz-Senft, M. Lipfert and A. Staubitz, *Chem. unserer Zeit*, 2014, **48**, 200-214.
73. T. Graham, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 1861, **151**, 183-224.
74. W. Binder and R. Zirbs, *Hydrogen Bonded Polymers*, Springer-Verlag, Heidelberg, 2007.
75. F. Herbst, D. Dohler, P. Michael and W. H. Binder, *Macromol. Rapid Commun.*, 2013, **34**, 203-220.
76. C. Fouquey, J.-M. Lehn and A.-M. Levelut, *Adv. Mater.*, 1990, **2**, 254-257.
77. R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe and E. W. Meijer, *Science*, 1997, **278**, 1601-1604.
78. W. P. J. Appel, M. M. L. Nieuwenhuizen, M. Lutz, B. F. M. d. Waal, A. R. A. Palmansa and E. W. Meijer, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 3735-3745.
79. B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, R. M. Versteegen, J. A. J. v. d. Rijt and E. W. Meijer, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 874-878.
80. T. Yan, K. Schroter, F. Herbst, W. H. Binder and T. Thurn-Albrecht, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 32356.
81. T. Yan, K. Schröter, F. Herbst, W. H. Binder and T. Thurn-Albrecht, *Macromolecules*, 2014, **47**, 2122-2130.
82. F. Herbst, K. Schröter, I. Gunkel, S. Gröger, T. Thurn-Albrecht, J. Ballbach and W. H. Binder, *Macromolecules*, 2010, **43**, 10006-10016.
83. S. Chen, D. Döhler and W. H. Binder, *Polymer*, 2016, **107**, 466-473.
84. C. Hilger and R. Stadler, *Polymer*, 1991, **32**, 3244-3249.
85. C. Hilger and R. Stadler, *Makromol. Chem.*, 1990, **191**, 1347-1361.
86. C. Hilger, R. Stadler and L. d. L. Freitas, *Polymer*, 1990, **31**, 818-823.
87. R. Stadler and L. d. L. Freitas, *Colloid Polym. Sci.*, 1988, **266**, 1102-1109.
88. R. Stadler and J. Burgert, *Makromol. Chem.*, 1986, **187**, 1681-1690.
89. R. Stadler and L. d. L. Freitas, *Polym. Bull.*, 1986, **15**, 173-179.
90. K. De Bruycker, S. Billiet, H. A. Houck, S. Chattopadhyay, J. M. Winne and F. E. Du Prez, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 3919-3974.
91. S. Billiet, K. De Bruycker, F. Driessen, H. Goossens, V. Van Speybroeck, J. M. Winne and F. E. Du Prez, *Nat. Chem.*, 2014, **6**, 815-821.
92. L. d. L. Freitas, C. Auschra, V. Abetz and R. Stadler, *Colloid Polym. Sci.*, 1991, **259**, 566-575.
93. S. Griessl, M. Lackinger, M. Edelwirth, M. Hietschold and W. M. Heckl, *Single Mol.*, 2002, **3**, 25-31.
94. J. A. Theobald, N. S. Oxtoby, M. A. Phillips, N. R. Champness and P. H. Beton, *Nature*, 2003, **424**, 1029-1031.
95. S. Jiang, A. Göpfert and V. Abetz, *Macromolecules*, 2003, **36**, 6171-6177.
96. X. Zhang, C. Zhao, N. Xiang and W. Li, *Macromol. Chem. Phys.*, 2016, **217**, 2139-2144.
97. M. Kimura, K. Fukumoto, J. Watanabe and K. Ishihara, *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.*, 2004, **15**, 631-644.
98. C.-C. Cheng, J.-H. Wang, W.-T. Chuang, Z.-S. Liao, J.-J. Huang, S.-Y. Huang, W.-L. Fan and D.-J. Lee, *Polym. Chem.*, 2017, **8**, 3294-3299.
99. P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulie-Ziakovic and L. Leibler, *Nature*, 2008, **451**, 977-980.
100. J. Cao, C. Lu, J. Zhuang, M. Liu, X. Zhang, Y. Yu and Q. Tao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 8795-8800.
101. J. W. Grate, S. J. Patrash and S. N. Kaganove, *Anal. Chem.*, 1999, **71**, 1033-1040.
102. M. Ma, L. Guo, D. G. Anderson and R. Langer, *Science*, 2013, **339**, 186-189.
103. D. d. Groot, B. F. M. d. Waal, J. N. H. Reek, A. P. H. J. Schenning, P. C. J. Kamer, E. W. Meijer and P. W. N. M. v. Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8453-8458.

104. L. Du, Z.-Y. Xu, C.-J. Fan, G. Xiang, K.-K. Yang and Y.-Z. Wang, *Macromolecules*, 2018, **51**, 705-715.
105. E. Borre, J.-F. Stumbe, S. Bellemin-Laponnaz and M. Mauro, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 8344-8347.
106. M. Burnworth, L. Tang, J. R. Kumpfer, A. J. Duncan, F. L. Beyer, G. L. Fiore, S. J. Rowan and C. Weder, *Nature*, 2011, **472**, 334-337.
107. Y. Shi, M. Wang, C. Ma, Y. Wang, X. Li and G. Yu, *Nano Lett.*, 2015, **15**, 6276-6281.
108. L. Kan, X. Ouyang, S. Gao, R. Li, N. Ma, S.-h. Han, H. Wei and L.-h. Liu, *Chin. J. Polym. Sci.*, 2017, **35**, 649-658.
109. A. Bey, O. Dreyer and V. Abetz, *PCCP*, 2017, **19**, 15924-15932.
110. S. Schmatloch and U. S. Schubert, *Macromol. Symp.*, 2003, **199**, 483-498.
111. L. Yang, X. Tan, Z. Wang and X. Zhang, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 7196-7239.
112. A. Winter and U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 5311-5357.
113. R. Dobrawa and F. Würthner, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2005, **43**, 4981-4995.
114. R. D. Harris, J. T. Auletta, S. A. M. Motlagh, M. J. Lawless, N. M. Perri, S. Saxena, L. M. Weiland, D. H. Waldeck, W. W. Clark and T. Y. Meyer, *ACS Macro Lett.*, 2013, **2**, 1095-1099.
115. C. Wang, L. Yang and G. Chang, *Macromol. Rapid Commun.*, 2018, **39**, 1700573.
116. H. Schlicke, J. H. Schroder, M. Trebbin, A. Petrov, M. Ijeh, H. Weller and T. Vossmeier, *Nanotechnology*, 2011, **22**, 305303.
117. H. C. Kolb, M. G. Finn and K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 2004-2021.
118. C. A. Bell, Z. Jia, S. Perrier and M. J. Monteiro, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2011, **49**, 4539-4548.
119. E. Haldon, M. C. Nicasio and P. J. Perez, *Org. Biomol. Chem.*, 2015, **13**, 9528-9550.
120. G. B. Butler and A. G. Williams, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1979, **17**, 1117-1128.
121. C. E. Hoyle and C. N. Bowman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 1540-1573.
122. J. Sun and H. Schlaad, *Macromolecules*, 2010, **43**, 4445-4448.
123. N. t. Brummelhuis, C. Diehl and H. Schlaad, *Macromolecules*, 2008, **41**, 9946-9947.
124. Luis M. Campos, Denis Damiron, Craig J. Hawker, E. Drockenmuller, Kato L. Killops, Ryosuke Sakai, Benjamin W. Messmore, Jos M. J. Paulusse and and, *Macromolecules*, 2008, **41**, 7063-7070.
125. J. Justynska and H. Schlaad, *Macromol. Rapid Commun.*, 2004, **25**, 1478-1481.
126. Z. Hordyjewicz-Baran, L. You, B. Smarsly, R. Sigel and H. Schlaad, *Macromolecules*, 2007, **40**, 3901-3903.
127. J. Justynska, Z. Hordyjewicz and H. Schlaad, *Polymer*, 2005, **46**, 12057-12064.
128. R. F. Gibson, *Compos. Sci. Technol.*, 2014, **105**, 51-65.
129. C. A. Schuh, *Mater. Today*, 2006, **9**, 32-40.
130. K. P. Menard, *Dynamic mechanical analysis - a practical introduction*, CRC Press LLC, Florida, 1999.
131. C. Yan, I. Arfaoui, N. Goubet and M.-P. Pileni, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 2315-2321.
132. H. Schlicke, E. W. Leib, A. Petrov, J. H. Schröder and T. Vossmeier, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 4386-4395.
133. T. R. Gordon, M. Cargnello, T. Paik, F. Mangolini, R. T. Weber, P. Fornasiero and C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 6751-6761.
134. S. Eggers and V. Abetz, *Macromol. Rapid Commun.*, 2018, **39**, e1700683.
135. J. J. Vlassak and W. D. Nix, *J. Mater. Res.*, 2011, **7**, 3242-3249.
136. J. He, P. Kanjanaboos, N. L. Frazer, A. Weis, X. M. Lin and H. M. Jaeger, *Small*, 2010, **6**, 1449-1456.
137. E. Wittenberg and V. Abetz, *Polymer*, 2017, **121**, 304-311.
138. A. J. Hagen, M. J. Farrall and J. M. J. Fréchet, *Polym. Bull.*, 1981, **5**, 111-116.
139. R. T. Sikorski and G. Mirkiewicz, *Eur. Polym. J.*, 1988, **24**, 157-160.



140. V. Abetz, A. Dardin, R. Stadler, J. Hellmann, E. T. Samulski and H.-W. Spiess, *Colloid Polym. Sci.*, 1996, **274**, 723-731.
141. M. M. Jacobi, V. Abetz, R. Stadler, L. d. L. Freitas and W. Gronski, *Colloid Polym. Sci.*, 1995, **273**, 544-558.
142. U. Seidel, J. Hellman, D. Schollmeyer, C. Hilger and R. Stadler, *Supramol. Sci.*, 1995, **2**, 45-50.
143. J. Hellmann, C. Hilger and R. Stadler, *Polym. Adv. Technol.*, 1994, **5**, 763-774.
144. C. Hilger and R. Stadler, *Macromolecules*, 1992, **25**, 6670-6680.
145. C. Hilger and R. Stadler, *Makromol. Chem.*, 1991, **192**, 805-817.
146. V. Abetz, C. Hilger and R. Stadler, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1991, **52**, 131-140.
147. R. Stadler, *Macromolecules*, 1988, **21**, 121-126.
148. R. Stadler and L. d. L. Freitas, *Colloid Polym. Sci.*, 1986, **264**, 773-778.
149. R. Stadler, V. Abetz and M. M. Jacobi, *Polym. Bull.*, 1985, **14**, 317-323.
150. R. Stadler, M. M. Jacobi and W. Gronski, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1983, **4**, 129-135.
151. P. Y. Bruice, *Organic Chemistry*, Pearson, Santa Barbara, 2004.
152. J. Clayden, N. Greeves and S. Warren, *Organische Chemie*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2013.
153. C.-C. Peng and V. Abetz, *Macromolecules*, 2005, **38**, 5575-5580.
154. M. T. Berry, D. Castrejon and J. E. Hein, *Org. Lett.*, 2014, **16**, 3676-3679.
155. J.-F. Lutz, H. G. Börner and K. Weichenhan, *Macromol. Rapid Commun.*, 2005, **26**, 514-518.
156. L. Lotti, S. Coiai, F. Ciardelli, M. Galimberti and E. Passaglia, *Macromol. Chem. Phys.*, 2009, **210**, 1471-1483.
157. G. M. M. Sadeghi, M. Barikani, J. Morshedian and F. A. Taromi, *Iran. Polym. J.*, 2003, **12**, 515-521.
158. J. Lacoste, F. Delor, J. F. Pilichowski, R. P. Singh, A. V. Prasad and S. Sivaram, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, **59**, 953-959.
159. E. Passaglia and F. Donati, *Polymer*, 2007, **48**, 35-42.
160. G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc., 2004.
161. C. Kim, T. G. Traylor and C. L. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 9513-9516.
162. D. A. Singleton, S. R. Merrigan, J. Liu and K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3385-3386.
163. N. Prileschajew, *Chem. Ber.*, 1909, **42**, 4811-4815.
164. B. Neises and W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1978, **17**, 522-523.
165. H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler and G. Zeppenfeld, *Organikum*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001.
166. B. Neises and W. Steglich, *Org. Synth.*, 1985, **63**, 183.
167. R. Huisgen, *J. Org. Chem.*, 1968, **33**, 2291-2297.
168. R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1963, **2**, 633-696.
169. B. T. Worrell, J. A. Malik and V. V. Fokin, *Science*, 2013, **340**, 457-460.
170. C. F. Poole, *The Essence of Chromatography*, Elsevier, Amsterdam, 2003.
171. C. J. Kloxin and C. N. Bowman, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 7161-7173.
172. J. W. Goodwin and R. W. Hughes, *Rheology for Chemists*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008.
173. A. Y. Coran, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **87**, 24-30.
174. R. P. Wool, *Macromolecules*, 1993, **26**, 1564-1569.
175. T. G. Mezger, *Das Rheologie Handbuch*, Vincentz Network GmbH & Co KG, 2007.
176. M. Langela, Dissertation, University of Halle-Wittenberg, 2001.
177. Y. Lv, Y. Lin, F. Cheg, F. Li, Y. Shangguan and Q. Zheng, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 44800-44811.
178. C. Liu, J. He, E. v. Ruymbeke, R. Keunings and C. Bailly, *Polymer*, 2006, **47**, 4461-4479.

179. K. Xu, F. Zhang, X. Zhang, Q. Hu, H. Wu and S. Guo, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 8545-8556.
180. V. A. Bershtein, V. M. Egorov, L. M. Egorova and V. A. Ryzhov, *Thermochim. Acta*, 1994, **238**, 41-73.
181. P. Dobрева, Dissertation, University of Hannover, 2005.
182. S. Foerster, A. Timmann, M. Konrad, C. Schellbach, A. Meyer, S. S. Funari, P. Mulvaney and R. Knott, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 1347-1360.
183. S. Foerster, L. Apostol and W. Bras, *J. Appl. Crystallogr.*, 2010, **43**, 639-646.
184. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press LLC, Boca Raton, 2004.
185. J. Rieger, *J. Therm. Anal.*, 1996, **46**, 965-972.
186. Q. Song, S. Cao, R. H. Pritchard, B. Ghalei, S. A. Al-Muhtaseb, E. M. Terentjev, A. K. Cheetham and E. Sivaniah, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 4813.
187. S. Wu, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1989, **27**, 723-741.
188. L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten and A. Zirkel, *Macromolecules*, 1994, **27**, 4639-4647.
189. Ludwik Leibler, Michael Rubinstein and R. H. Colby, *Macromolecules*, 1991, **24**, 4701-4707.
190. T. G. Mayerhofer, H. Mutschke and J. Popp, *Chem. Phys. Chem*, 2016, **17**, 1948-1955.
191. P. Atkins and J. d. Paula, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 2014.
192. H. L. Schlafer and O. Kling, *Angew. Chem.*, 1956, **68**, 667-670.
193. C. Emmeluth, M. A. Suhm and D. Luckhaus, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 2242-2255.
194. B. P. van Eijck, J. Opheusden, M. M. M. van Schaik and E. van Zoeren, *J. Mol. Spectrosc.*, 1981, **86**, 465-479.
195. J. L. Derissen, *J. Mol. Struct.*, 1970, **7**, 67-80.
196. N. Kulevsky and W. Reineke, *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 3339-3340.
197. V. A. Zhukova, L. I. Tarasova and M. I. Sheikh-Zade, *Khimiya*, 1978, **14**, 396-398.
198. J. M. Cunliffe, D. P. Dreyer, R. N. Hayes, R. P. Clement and J. X. Shen, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2011, **54**, 179-185.
199. T. Galaon and V. David, *J. Sep. Sci.*, 2011, **34**, 1423-1428.
200. H.-X. Guo, S. Wu and J. Sun, *Molecules*, 2013, **19**, 9-21.
201. K. Knoll and N. Nießner, *Macromol. Symp.*, 1998, **132**, 231-243.
202. R. Lach, R. Adhikari, R. Weidisch, T. A. Huy, G. H. Michler, W. Grellmann and K. Knoll, *J. Mater. Sci*, 2004, **39**, 1283-1295.
203. J. K. Percus and G. J. Yevick, *Phys. Rev.*, 1958, **110**, 1-13.
204. A. Noro, M. Hayashi and Y. Matsushita, *Soft Matter*, 2012, **8**, 6416.
205. M. E. Seitz, W. R. Burghardt, K. T. Faber and K. R. Shull, *Macromolecules*, 2007, **40**, 1218-1226.
206. E. Eichner, V. Salikov, P. Bassen, S. Heinrich and G. A. Schneider, *Powder Technol.*, 2017, **316**, 426-433.
207. M. F. H. Wolff, V. Salikov, S. Antonyuk, S. Heinrich and G. A. Schneider, *Compos. Sci. Technol.*, 2014, **90**, 154-159.
208. P. Georgopoulos, E. Eichner, V. Filiz, U. A. Handge, G. A. Schneider, S. Heinrich and V. Abetz, *Compos. Sci. Technol.*, 2017, **146**, 73-82.
209. T. Mes, M. M. E. Koenigs, V. F. Scalfani, T. S. Bailey, E. W. Meijer and A. R. A. Palmans, *ACS Macro Lett.*, 2012, **1**, 105-109.
210. S. Burattini, B. W. Greenland, W. Hayes, M. E. Mackay, S. J. Rowan and H. M. Colquhoun, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 6-8.
211. S. Burattini, B. W. G. Greenland, D. H. M. Merino, W. W. Weng, J. Seppala, H. M. Colquhoun, W. Hayes, M. E. Mackay, I. W. Hamley and S. J. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 12051-12058.
212. S. C. Grindy, R. Learsch, D. Mozhdehi, J. Cheng, D. G. Barrett, Z. Guan, P. B. Messersmith and N. Holten-Andersen, *Nat. Mat.*, 2015, **14**, 1210-1217.

- 
213. Y. Kobayashi, Y. Takashima, A. Hashidzume, H. Yamaguchi and A. Harada, *Sci. Rep.*, 2013, **3**, 1-4.
  214. H. Hofmeier and U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, **33**, 373-399.
  215. G. V. Oshovsky, D. N. Reinhoudt and W. Verboom, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 7441-7448.
  216. A. Duarte, M. Slutsky, G. Hanrahan, C. M. Mello and G. C. Bazan, *Chemistry*, 2012, **18**, 756-759.
  217. K. P. Nair, V. Breedveld and M. Weck, *Macromolecules*, 2011, **44**, 3346-3357.
  218. Y. Shangguan, J. Yang and Q. Zheng, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 15978-15985.
  219. T. Indei and F. Tanaka, *J. Rheol.*, 2004, **48**, 641-661.
  220. J. Schadebrodt, S. Ludwig, V. Abetz and R. Stadler, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 1999, **52**, 555-564.
  221. H.-G. Elias, *Makromoleküle: Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, WILEY-VCH, Weinheim, 2001.
  222. W. Grellmann and S. Seidler, *Kunststoffprüfung*, Carl Hanser Verlag, München, 2011.
  223. K. Brüning, K. Schneider, S. V. Roth and G. Heinrich, *Macromolecules*, 2012, **45**, 7914-7919.
  224. W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik*, WILEY-VCH, Weinheim, 2013.
  225. Y. Yampolskii, I. Pinnau and B. Freeman, *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 2006.
  226. I. Bettermann, D. Katarzynski and C. Staudt, [www.analytik-news.de](http://www.analytik-news.de), 2010.
  227. M. M. Rahman, Dissertation, University of Hamburg, 2014.
  228. R. D. Mounts, T. Ogura and Q. Fernando, *Inorg. Chem.*, 1974, **13**, 802-805.
  229. J. N. v. Niekerk and F. R. L. Schoening, *Nature*, 1953, **171**, 36-37.
  230. E. P. McCarney, C. S. Hawes, S. Blasco and T. Gunnlaugsson, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 10209-10221.
  231. B. Basu and S. Paul, *Journal of Catalysts*, 2013, **2013**, 1-20.
  232. V. Bevilacqua, M. King, M. Chaumontet, M. Nothisen, S. Gabillet, D. Buisson, C. Puente, A. Wagner and F. Taran, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 5872-5876.
  233. I. V. Okulov, J. Weissmuller and J. Markmann, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 20.
  234. P. Bernardo, E. Drioli and G. Golemme, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**, 4638-4663.
  235. J. Sharma, K. Tewari and R. K. Arya, *Prog. Org. Coat.*, 2017, **111**, 83-92.
  236. N. Mehio, S. Dai and D. E. Jiang, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 1150-1154.
  237. J. C. Slater, *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**, 3199-3204.
  238. L. M. Robeson, *J. Membr.*, 2008, **320**, 390-400.



## 11. Appendix

### 11.1 Charakterisierung der kommerziellen Styrol-Butadien-Copolymere

Die drei verwendeten kommerziellen Styrol-Butadien-Copolymere wurden mittels GPC und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zusätzlich charakterisiert. Die entsprechenden GPC-Chromatogramme sowie  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind in Abbildung 81 bis Abbildung 84 dargestellt.

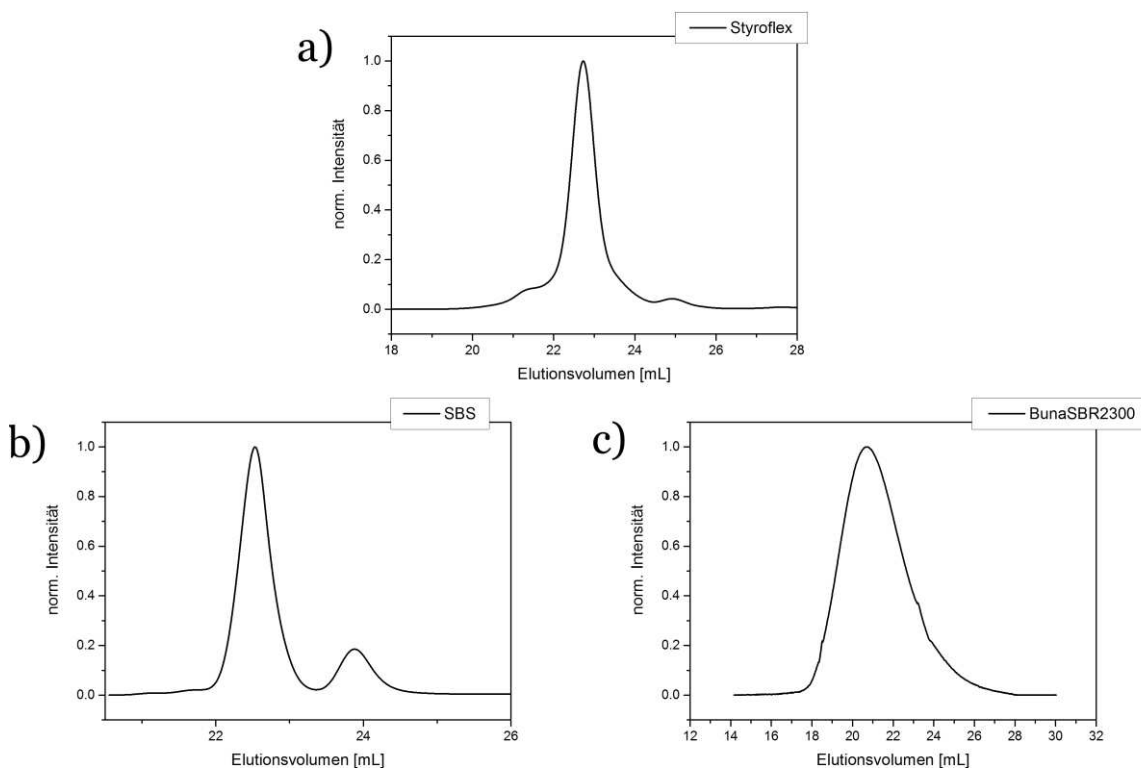


Abbildung 81: GPC-Kurven von S-S/B-S (Styroflex® 2G66, a), SBS (b) und S/B (Buna® SBR 2300, c).

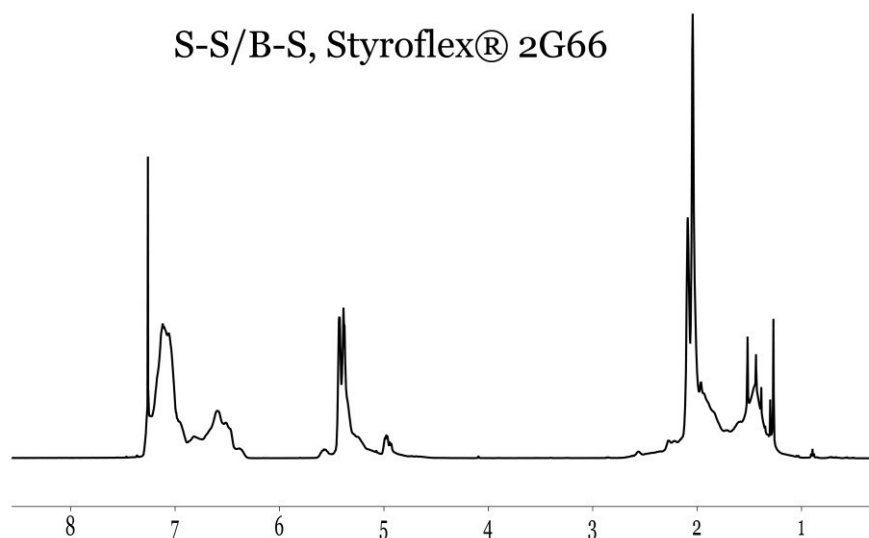


Abbildung 82:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von S-S/B-S (Styroflex® 2G66).

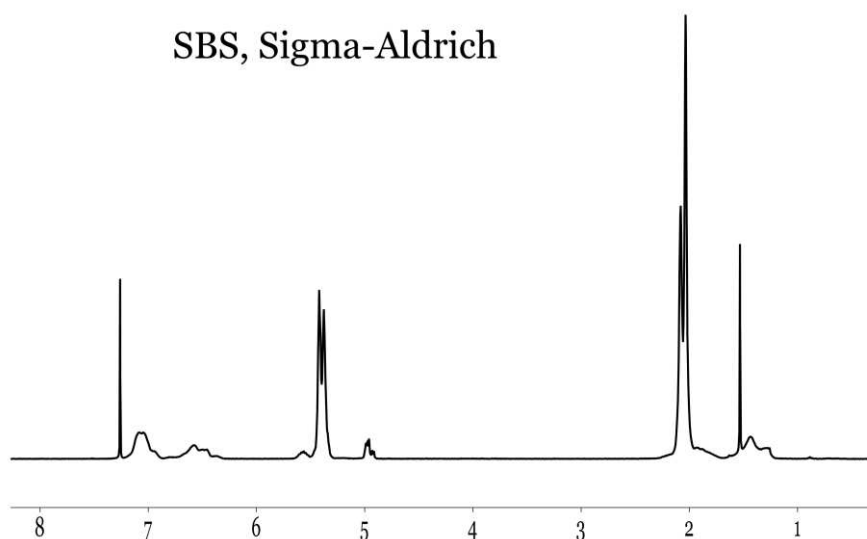


Abbildung 83:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von SBS.

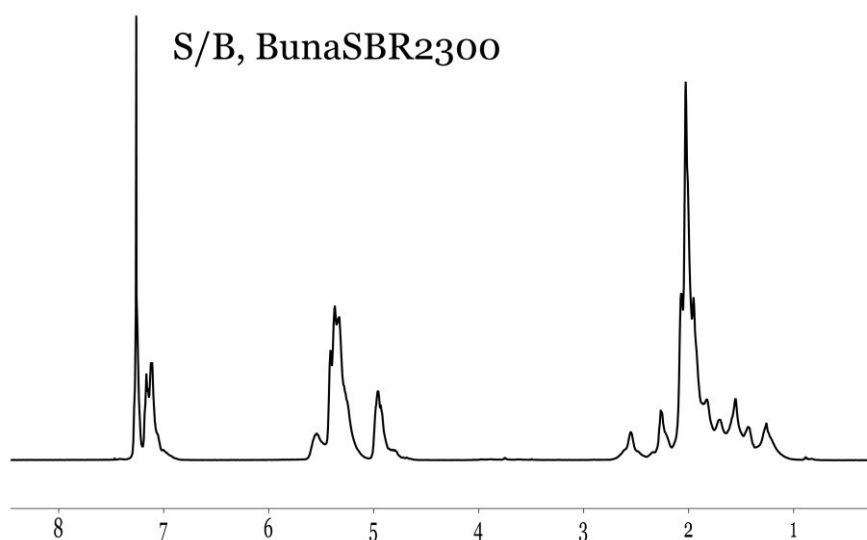
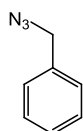


Abbildung 84:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von S/B (Buna® SBR 2300).

## 11.2 Synthese organischer Azide

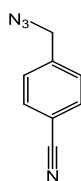


0.201 g (1.18 mmol) Benzylbromid wurden in 10 mL eines Wasser-Aceton-Gemisches (2/8,  $v/v$ ) gelöst. Zu dieser Lösung wurden 117 mg (1.80 mmol, 1.5 eq) Natriumazid gegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht

gerührt. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte durch dreimalige Extraktion der wässrigen Phase mit DCM. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit erhalten (61.4 mg, 0.46 mmol, 39% Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.45 – 7.28 (m, 5H), 4.35 (s, 2H).

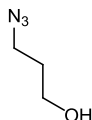
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 135.51, 128.97, 128.45, 128.35, 54.96.



1.002 g (5.11 mmol) 4-(Bromomethyl)benzonitril wurden in 10 mL eines Wasser-Aceton-Gemisches (2/8, *v/v*) gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0.332 g (5.11 mmol, 1 eq) Natriumazid gegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte durch dreimalige Extraktion der wässrigen Phase mit DCM. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit erhalten (0.687 g, 4.34 mmol, 85% Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.67 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 7.43 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 4.45 (s, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 140.87, 132.72, 128.59, 118.52, 112.26, 54.13.

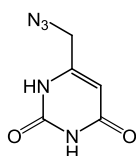


0.9937 g (7.15 mmol) 3-Brom-1-propanol wurden in 10 mL eines Wasser-Aceton-Gemisches (2/8, *v/v*) gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0.9670 mg (14.9 mmol, 2.1 eq) Natriumazid gegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Aufreinigung des Produktes erfolgte durch dreimalige Extraktion der wässrigen Phase mit DCM. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum

entfernt. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit erhalten (0.47 g, 4.67 mmol, 65% Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 3.76 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H), 3.47 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 1.84 (p,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 1.58 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 60.11, 48.65, 31.59.



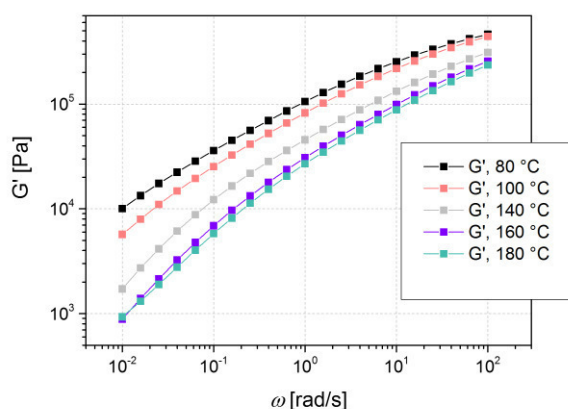
1.01 g (6.29 mmol) 6-Chlormethyluracil wurden in 70 mL eines Wasser-Aceton-Gemisches (2/8,  $v/v$ ) gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0.52 g (3.13 mmol, 0.5 eq) Kaliumiodid sowie 1.24 g (19.1 mmol, 3.0 eq) Natriumazid gegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Produkt fiel als gelblicher Niederschlag aus dem Reaktionsgemisch aus, wurde abfiltriert und restliches Produkt in der Kälte aus dem Filtrat auskristallisiert. Das Produkt wurde als gelblicher Feststoff erhalten (0.82 g, 4.91 mmol, 78 % Ausbeute).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 11.07 (s, 2H), 5.53 (s, 1H), 4.22 (s, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 163.86, 151.34, 150.36, 98.73, 49.34.

### 11.3 Frequenztests von unmodifiziertem S/B-Copolymer

a)



b)

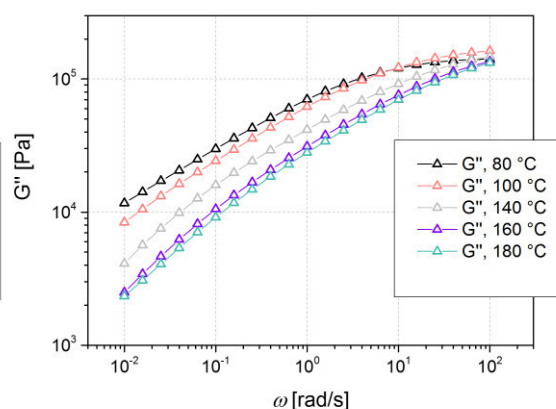


Abbildung 85: Frequenztests des unmodifizierten S/B-Polymers. In a) ist  $G'$  und in b)  $G''$  als Funktion der Kreisfrequenz dargestellt. Die verschiedenen Messtemperaturen sind farblich gekennzeichnet: 80 °C (schwarz), 100 °C (rot), 140 °C (grau), 160 °C (lila) und 180 °C (grün).



## 11.4 Kalkulation des Anteils an geschlossenen Wasserstoffbrückenbindungen

Zur Berechnung des Anteils an geschlossenen Komplexen haben Leibler *et al.*<sup>189</sup> ein Modell entwickelt, das durch die Bestimmung des Plateaumoduls anwendbar ist. Die Bestimmung des Plateaumoduls folgt Gleichung 34.

$$G_1 \cong c R T \left[ \frac{p}{N_s} + \frac{1}{N_e} \right]. \quad 34$$

In Gleichung 34 ist  $c$  die Anzahlkonzentration an Monomeren,  $R$  die ideale Gaskonstante,  $T$  die Temperatur ( $T = 313$  K),  $p$  der Anteil an geschlossenen Wasserstoffbrückenbindungen,  $N_e$  ist die Anzahl an Monomeren in einer verschlauften Kette und  $N_s$  die durchschnittliche Anzahl an Monomeren zwischen den Vernetzungspunkten. Der Plateaumodul der freien und damit unmodifizierten Spezies (S-S/B-S) kann über Gleichung 35 beschrieben werden.

$$G_2 \cong c R T \left[ \frac{1}{N_e} \right] \quad 35$$

Da der Plateaumodul der freien Spezies  $G_2$  unabhängig ist vom Modifizierungsgrad, ist er für alle Proben gültig. Der Vergleich des berechneten Werts  $G_2^{\text{calc}} = 6.49 \cdot 10^5$  Pa und des gemessenen Wertes  $G_2^{\text{found}} = 6.40 \cdot 10^5$  Pa sind in guter Übereinstimmung miteinander. Die Subtraktion von Gleichung 34 und Gleichung 35 liefert einen Ausdruck für die Anzahl an geschlossenen Wasserstoffbrückenbindungen (Gleichung 36).

$$p \cong \frac{N_s (G_1 - G_2)}{c R T} \quad 36$$

In Gleichung 37 ist die Berechnung von  $c$  gezeigt. Dabei wurde die Dichte ( $\rho$ ) von Stryoflex®2G66 verwendet sowie das Molekulargewicht einer theoretischen Monomereinheit, welches die verschiedenen Anteile von Styrol und Butadien im Polymer berücksichtigt.

$$c = \frac{\rho}{M} = \frac{998 \text{ kg} \cdot \text{mol}}{0.0775 \text{ kg} \cdot \text{m}^3} = 12877 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \quad 37$$

$N_e$  kann über Gleichung 38 berechnet werden, wobei  $M_e$  das Entanglementmolekulargewicht ist.

$$N_e = \frac{M_e}{M} = \frac{4000 \text{ g} \cdot \text{mol}}{77.5 \text{ g} \cdot \text{mol}} = 52 \quad 38$$

$N_s$  hängt vom individuellen Modifizierungsgrad ab und kann gemäß Gleichung 39 bestimmt werden.  $N$  ist dabei die Gesamtanzahl an Monomereinheiten in einer Kette ( $N = 1728$ ) und  $S$  ist die Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungsmotiven in einer Kette.

$$N_s = \frac{N}{(S+1)} \quad 39$$

## 11.5 Trennung von Gasmischen: Diffusion und Löslichkeit

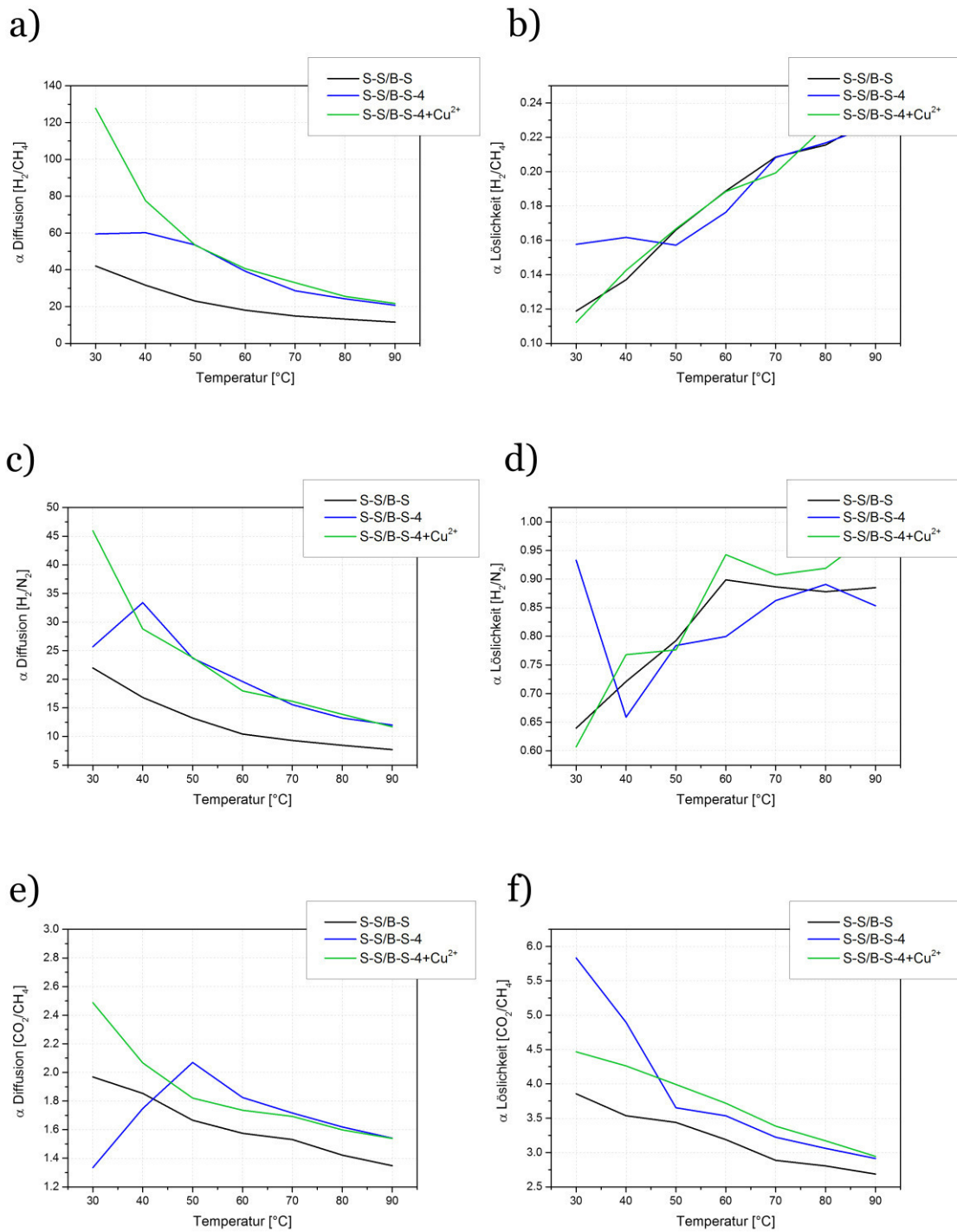





































Abbildung 86: Diffusionsselektivität als Funktion der Temperatur für die Gaspaare H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (a), H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (c) und CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (e). Löslichkeitsselektivität als Funktion der Temperatur für die Gaspaare H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (b), H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (d) und CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (f).

## 11.6 Gefahrstoffliste

In Tabelle 21 sind die verwendeten Chemikalien sowie deren Gefahrensymbole, H-Sätze und P-Sätze aufgelistet.

Tabelle 21: Liste aller verwendeten Chemikalien, deren Gefahrensymbole, H-Sätze und P-Sätze.

| Substanz                          | Piktogramm  | H-Sätze                         | P-Sätze   |
|-----------------------------------|---|---------------------------------|---|
| Aceton                            |    | 225-319-<br>336-EUH066          | 210-240-305+351+338-<br>403+233   |
| 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) |    | 242-<br>302+332-412             | 210-220-234-261-280-<br>370+378   |
| Aluminiumoxid                     | -   | -                               | -   |
| Amberlite-MB-6113                 | -   | -                               | -   |
| 4-Azidobenzoessäure               |    | 228-315-319                     | 210-240-264-280-<br>302+352+332+313+362+364-<br>-305+351+338+337+313            |
| Benzylbromid                      |    | 319-335-315                     | 302+352-305+351+338   |
| Boc-β-Alanin                      | -   | -                               | -   |
| Bromessigsäureethylester          |  | 226-<br>300+310+330             | 210-280-<br>301+330+331+310-<br>302+352+310-<br>304+340+310-370+378             |
| 4-(Bromomethyl)-benzonitril       |  | 314-334                         | 261-280-305+351+338-310   |
| 3-Brom-1-propanol                 |  | 302-318                         | 280-305+351+338   |
| meta-Chlorperbenzoessäure         |  | 242-315-<br>317-319-335         | 220-261-280-<br>305+351+338-410-411+235<br>261-264-271-280-<br>302+352-304+340- |
| 4,6-Diamino-2-thiopyrimidin       |  | 315-319-335                     | 305+351+338-312-321-<br>332+313-337+313-362-<br>403+233-405-501                 |
| Dichlormethan                     |  | 315-319-<br>335-336-<br>351-371 | 260-280-305+351+338   |
| Dicyclohexylcarbodiimid           |  | 302-311-<br>318-317             | 280-305+352-<br>305+351+338-309+310   |

| Substanz  | Piktogramm   | H-Sätze                              | P-Sätze   |
|---|--|--------------------------------------|---|
| 4-Dimethylaminopyridin                              |   | 301-310-<br>315-319-335              | 280-301+310+330-<br>302+352+310-<br>304+340+312-<br>305+351+338-337+313 |
| Dimethylformamid                                    | <br><br>  | 226-<br>312+332-<br>319-360d         | 201-210-261-280-<br>308+313-370+378                                     |
| Dimethylsulfoxid                                    | -  | -                                    | -   |
| 1,4-Dioxan  | <br><br>  | 225-319-<br>335-351                  | 210-280-305+351+338-<br>370+378-403+235                                 |
| <i>n</i> -Hexan                                     | <br><br><br> | 225-304-<br>361f-373-<br>315-336-411 | 214-240-273-301+310-<br>331-302+352-403+235                             |
| Kupfer(I)bromid                                     |   | 315-319-335                          | 261-305+351+338   |
| Methanol  | <br><br>  | 225-301-<br>311-331-370              | 210-233-280-302+352-<br>304+340-308+310-<br>403+235                     |
| 3-Mercapto-1-propanol                               |   | 301-311                              | 280-301+310+312   |
| 3-Mercaptopropionsäure                              | <br>   | 301-314                              | 280-301+330+331-<br>305+351+338-308+310                                 |
| Natriumazid   | <br><br>  | 300-310-<br>373-410-<br>EUH032       | 273-280-301+310+330-<br>302+352-310-391-501                             |
| Natrium-L(+)-ascorbat                               | -  | -                                    | -   |
| Natriumsulfat                                       | -  | -                                    | -   |
| N,N,N',N'',N''-<br>Pentamethyldiethylentri-<br>amin | <br>   | 302-311-314                          | 260-280-301+312+330-<br>303+361+353-<br>304+340+310-<br>305+351+338     |
| 4-Pentinsäure                                       |   | 314                                  | 280-305+351+338-310   |

| Substanz                               | Piktogramm   | H-Sätze                                      | P-Sätze   |
|--|--|--|---|
| Polyvinylalkohol                       | -  | -  | -   |
| 2-Propanol                             |    | 225-319-336                                  | 210-305+351+338-<br>370+378-403+235                         |
| Prop-2-in-1-ol                         |  <br>  | 226-301-<br>311-314-<br>331-411              | 261-273-280-301+310-<br>305+351+338-310                     |
| Salzsäure (37%)                        |    | 290-314-335                                  | 260-280-303+361+353-<br>304+340+310-<br>305+351+338         |
| Silikagel                              | -  | -  | -   |
| Squalen                                |   | 304  | 301+310-331   |
| Tetrahydrofuran                        |  <br>   | 225-302-<br>319-335-351                      | 210-280-301+312+330-<br>305+351+338-370+378-<br>403+235     |
| Tetrahydrofuran- <i>d</i> <sub>8</sub> |  <br>   | 225-315-<br>319-351                          | 210-280-305+351+338   |
| 2-Thiopyrimidin                        | -  | -  | -   |
| Thiosalicylsäure                       |   | 315-319-335                                  | 302+352-304+340-<br>305+351+338                             |
| Toluol                                 |  <br>   | 225-304-<br>315-336-<br>361d-373             | 210-260-280-301+310-<br>370+378-403+235                     |
| Trichlormethan                         |    | 302-331-<br>315-319-<br>351-361d-<br>336-372 | 261-281-305+351+338-311                                     |
| Trichlormethan- <i>d</i>               |    | 302-315-<br>319-331-<br>351-361d-<br>372     | 260-280-301+312+330-<br>304+340+312-<br>305+351+338-403+233 |

---

## 11.7 Beiträge der Autoren zu den Publikationen

### I) E. Wittenberg, A. Meyer, S. Eggers, V. Abetz

Soft Matter **14** (2018), 2701 – 2711.

„Hydrogen bonding and thermoplastic elastomers – a nice couple with temperature-adjustable mechanical properties“

Elisabeth Wittenberg (E.W.) konzipierte das Projekt, war für die Durchführung der Experimente zuständig und schrieb die Erstversion des Manuskripts. Andreas Meyer (A.M.) führte die SAXS-Experimente sowie deren Auswertung mittels Scatter durch. Auch bei der Interpretation dieser Daten unterstützte A.M. E.W. Steffen Eggers (S.E.) unterstützte E.W. ebenfalls bei der Interpretation der Daten sowie der Berechnung nach dem *sticky reptation* Modell und korrigierte die erste Version des Manuskripts. Volker Abetz (V.A.) unterstützte E.W. bei der Interpretation der Daten und korrigierte bzw. veränderte das Manuskript in die Version, die zur Veröffentlichung eingereicht wurde.

### II) E. Wittenberg, V. Abetz

Polymer **121** (2017), 304 – 311.

„New post modification route for styrene butadiene copolymers leading to supramolecular hydrogen bonded networks - Synthesis and thermodynamic analysis of complexation“

Elisabeth Wittenberg (E.W.) konzipierte das Projekt, war für die Durchführung der Experimente zuständig und schrieb die Erstversion des Manuskripts. Volker Abetz (V.A.) unterstützte E.W. bei der Interpretation der Daten und korrigierte bzw. veränderte das Manuskript in die Version, die zur Veröffentlichung eingereicht wurde.

## **12. Eidesstattliche Versicherung**

*Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.*

Hamburg, den \_\_\_\_\_