



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

TUM School of Natural Sciences

# Smart Polymers – Synthese, Charakterisierung und potenzielle Anwendungsmöglichkeiten

**Sandra Elisabeth Wenisch**

Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Natural Sciences der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades einer

## **Doktorin der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. Lukas Hintermann

Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger

2. apl. Prof. Dr. Wolfgang Eisenreich

Die Dissertation wurde am 01.09.2022 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die TUM School of Natural Sciences am 05.12.2022 angenommen.

Die Neugier steht immer an erster Stelle eines Problems, das gelöst werden will.

-Galileo Galilei

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2018 bis Januar 2022 am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie, Technische Universität München, unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger angefertigt.



## Danksagung

Mein Dank gilt zunächst meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger für die Aufnahme an seinem Lehrstuhl und die Möglichkeit an zwei sehr unterschiedlichen, aber trotzdem sehr interessanten Themen zu forschen. Danken möchte ich insbesondere für die Unterstützung während der gesamten Arbeit und die Freiheiten, die ich bei der Beantwortung der Forschungsfragen hatte.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Christian Steinbacher und der Webasto SE ohne die ich vermutlich nicht an diesem Lehrstuhl gelandet wäre. Vielen Dank, dass ich die Themenstellung kennenlernen konnte, einen Einblick in industrielle Forschung erhalten habe und für die gute und fruchtbare Zusammenarbeit bei der Bearbeitung des Themas. Danke primär an Moritz Kränzlein, Andreas Schaffer und Kerstin Halama für ihre großartige Unterstützung in die Einarbeitung in ein komplett neues Thema. Danke für die unzähligen Gespräche und Hilfestellungen. Ohne euch hätte ich das zweite Thema nicht so gut bearbeiten können.

Dr. Carsten Troll und Dr. Sergei Vagin danke ich für ihr stets offenes Ohr bei der Beantwortung sämtlicher Fragen oder Hilfe bei jedem Problem. Großer Dank gilt auch Frau Bauer für ihre unermüdliche Unterstützung bei allen organisatorischen Belangen. Danke Katia Rodewald für die Zeit, die du dir genommen hast, um gute STEM Bilder für mich aufzunehmen.

Allen jetzigen und ehemaligen Doktoranden und Masteranden des Wacker-Lehrstuhls für Makromolekulare Chemie danke ich für die wunderbare gemeinsame Zeit, auch wenn durch Corona nicht so viel möglich war. Besonders danken möchte ich hierbei der Makro-Süd für das tolle Arbeitsklima im Labor. Spezieller Dank gilt meinen Labornachbarn Paula Großmann, Theresa Ludwig, Lukas Stieglitz und Brigita Bratic. Dank euch war gute Laune im Labor garantiert.

Danke auch an meine Studenten Carla, Dominik und Cyrille, die alle einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

Vielen Dank an Raphi, Lukas, Bini, Mo, Seppi, Fabi und all die anderen für die unvergessliche gemeinsame Studien- und Promotionszeit.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, meiner Schwester und meinem Freund, die mich in allen Lebenslagen immer bedingungslos unterstützten. Ohne euch würde es diese Arbeit so nicht geben. Vielen Dank!

## Publikationsliste

S. E. Wenisch, A. Schaffer, B. Rieger\* *Macromolecular Chemistry and Physics* **2022**, 2200063, “Effect of Hofmeister Salts on the LCST of Poly(diethyl vinylphosphonate) and Poly(2-vinylpyridine-*block*-diethyl vinylphosphonate)”

### Konferenzteilnahme

S. E. Wenisch, B. Rieger\*, Makromolekulares Kolloquium Freiburg 2022, online, Posterpräsentation, “Metal ion uptake of functional poly(2-vinylpyridine-*b*-diethyl vinylphosphonate) block copolymers.”

# Inhaltsverzeichnis

Danksagung .....	V
Publikationsliste.....	VI
Inhaltsverzeichnis.....	VII
Abkürzungs- und Formelzeichenverzeichnis .....	X
<b>Teil I Herstellung und Charakterisierung von stimuli-responsiven Mikrokapseln mit reaktivem Isocyanatkern.....</b>	<b>1</b>
1 Einleitung .....	2
2 Theoretischer Hintergrund.....	6
2.1 Selbstheilende Beschichtungen.....	6
2.2 Mikrokapseln.....	9
2.2.1 Physikalische und physikalisch-chemische Methoden zur Herstellung von Mikrokapseln .....	11
2.2.2 Chemische Methoden zur Herstellung von Mikrokapseln .....	15
2.3 Verkapselung von Isocyanaten.....	21
3 Zielsetzung.....	26
4 Ergebnisse und Diskussion .....	29
4.1 Synthese von Mikroverkapselten Isocyanaten in nicht-wässrigen Systemen .....	29
4.2 Synthese von Mikroverkapselten Isocyanaten in wässrigen Systemen.....	31
4.2.1 Verwendung von Tween 80 als Emulgator .....	31
4.2.2 Verwendung von Gummi arabicum als Emulgator .....	32
4.2.3 Verwendung von Gelatine als Emulgator.....	44
4.2.4 Erhöhung der Langzeitstabilität .....	45
4.3 Einführung von licht- oder temperaturschaltbaren Verbindungen in die Hüllwand ..	49
4.3.1 Synthese und Charakterisierung eines Azobenzol-Derivats für den Einbau in die Kapselhülle.....	50
4.3.2 Synthese und Charakterisierung eines Diels-Alder Addukts für den Einbau in die Kapselhülle.....	53
5 Zusammenfassung und Ausblick.....	60
6 Experimenteller Teil.....	63
6.1 Chemikalien .....	63

6.2	Analysemethoden .....	63
6.3	Synthesevorschriften.....	66
6.4	Verkapselungsverfahren .....	71
7	Literaturverzeichnis .....	73
<b>Teil II Metallfunktionalisierte P(2VP-b-DEVP) Derivate und deren Einfluss auf das thermoresponsive Verhalten sowie ihre Verwendung in der Katalyse.....</b>		<b>82</b>
8	Theoretischer Hintergrund.....	83
8.1	Thermoresponsives Verhalten von Polymeren .....	83
8.1.1	Einflussfaktoren auf den Trübungspunkt von Polymeren.....	86
8.1.2	Einfluss von Salzen auf den Trübungspunkt von Polymeren.....	91
8.1.3	Poly(dialkylvinylphosphonat)e: Thermoresponsives Verhalten, Verwendung und Synthese.....	96
8.2	Metallfunktionalisierte Polymere und ihre Verwendung.....	102
8.2.1	Poly(vinylpyridin) Komplexe verschiedener Metalle und deren potenziellen Einsatz als elektrische Leiter.....	102
8.2.2	Katalytisch aktive Polymere und polymerstabilisierte Metall-Nanopartikel.....	104
9	Zielsetzung der Arbeit .....	109
10	Ergebnisse und Diskussion .....	111
10.1	Einfluss von Metallsalzen auf das thermoresponsive Verhalten von Poly(diethylvinylphosphonat) und Poly(2-vinylpyridin- <i>block</i> -diethylvinylphosphonat) .....	111
10.1.1	Veränderung der Trübungspunkttemperatur in Anwesenheit von <i>Hofmeister</i> -Natriumsalzen.....	112
10.1.2	Veränderung der Trübungspunkttemperatur in Anwesenheit von koordinierenden Übergangsmetallsalzen.....	116
10.2	Einfluss von koordinierenden Übergangsmetallsalzen auf die Mizellbildung von Poly(2-vinylpyridin- <i>block</i> -diethylvinylphosphonat).....	120
10.4	Stabilisierung von Metallnanopartikeln mit Poly(2-vinylpyridin) und Poly(diethylvinylphosphonat) Copolymeren sowie deren Verwendung in einer katalytischen Testreaktion .....	126
10.4.1	Poly(2-vinylpyridin- <i>block</i> -diethylvinylphosphonat) Mizellen .....	126

10.4.2	Poly(2-vinylpyridin- <i>block</i> -diethylvinylphosphonat- <i>block</i> -diallylvinylphosphonat) Nanotransporter .....	131
11	Zusammenfassung und Ausblick .....	133
12	Experimenteller Teil .....	136
12.1	Allgemeine Arbeitsweise und Chemikalien .....	136
12.2	Analytische Methoden .....	136
12.3	Synthesvorschriften .....	139
12.3.1	Copolymerisation von BAB Polymeren .....	139
12.3.2	Copolymerisation von AB Polymeren .....	139
12.3.3	Quervernetzung der Polymere mit Diallylvinylphosphonat .....	139
12.3.4	Beladung der P(2VP- <i>b</i> -DEVP)-Blockcopolymeren mit Kupfer(II)chlorid .....	140
12.3.5	Beladung der Blockcopolymeren mit Metall-Nanopartikeln .....	140
12.3.6	Reduktion von Allylalkohol .....	140
13	Literaturverzeichnis .....	141

## Abkürzungs- und Formelzeichenverzeichnis

2VP	2-Vinylpyridin
4VP	4-Vinylpyridin
Äq.	Äquivalente
ATR-IR	Abgeschwächte Totalreflexion Infrarotspektroskopie (engl.: attenuated total reflection infrared spectroscopy)
<i>b</i>	block
BD	Butan-1,4-diol
Bsp.	Beispiel
$\bar{M}_w$	Polydispersität
DAIVP	Diallylvinylphosphonat
DAVP	Dialkylvinylphosphonat
DEEP	Diethylethylphosphonat
Desm.	Desmodur
DEVP	Diethylvinylphosphonat
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylacrylamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMVP	Dimethylvinylphosphonat
DNS	Desoxyribonukleinsäure
DOSY	
DOSY	Diffusions geordnete Spektroskopie (engl.: diffusion ordered spectroscopy)
DOX	Doxorubicin
DPE	1,1-Diphenylethylen
DPVP	Di- <i>n</i> -propylvinylphosphonat
DSC	Differenzielle Wärmeflusskalorimetrie (engl.: Differential scanning calorimetry)
EA	<i>N</i> -Ethylacrylamid
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy)
EDX	
EMA	<i>N,N</i> -Ethylmethylacrylamid
engl.	englisch
ESI-MS	Elektrospray Ionisation Massenspektroskopie (engl.: electron spray ionization mass spectroscopy)
ESI-MS	Elektrosprayionisation Massenspektrometrie
et al.	und andere (lat.: et ali)
FCS	fetales Kälberserum
GPC	Gelpermeationschromatographie
gw. %	Gewichtsprozent
H <sub>12</sub> MDI	1-Isocyanato-4-[(4-isocyanatocyclohexyl)methyl]cyclohexan
HLB	Hydrophiler und lipophiler Anteil (engl.: hydrophilic-lipophilic balance)

HMDI	Hexamethylendiisocyanat
IE	Initiatoreffektivität
iPA	<i>N</i> -Isopropylacrylamid
IPDI	Isophorondiisocyanat
iPOx	2-Isoprenyl-2-oxazolin
K	empirischer Gewichtungsfaktor
lat.	lateinisch
LCST	untere kritische Lösungstemperatur (engl.: lower critical solution temperature)
m	Reaktionsordnung
MA	<i>N</i> -Methylacrylamid
MALDI-TOF	engl.: matrix-assisted laser desorption time-of-flight
MALS-GPC	Multiwinkel Lichtstreuung Gelpermeationschromatographie
MDI	Methylendi(phenylisocyanat)
MeCN	Acetonitril
MMA	Methylmethacrylat
mol%	Molprozent
NAGA	<i>N</i> -Acryloylglycinamid
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NCO	Isocyanat
NIPAm	<i>N</i> -Isopropylacrylamid
NMR	
NMR	Kernresonanzspektroskopie (engl.: Nuclear magnetic resonance)
OTBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl ether
P2VP	Poly(2-vinylpyridin)
P4VP	Poly(4-vinylpyridin)
PBS	Phosphat-gepufferte Salzlösung
PDEVP	Poly(diethylvinylphosphonat)
PDIVP	Poly(di- <i>iso</i> -propylvinylphosphonat)
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
PDMVP	Poly(dimethylvinylphosphonat)
PEO	Poly(ethylenoxid)
PEtOx	Poly(2-ethyl-2-oxazolin)
PiPa	Poly( <i>N</i> -isopropylacrylamid )
PiPOx	Poly(2-isopropyl-2-oxazolin)
PMDI	Poly(phenyl isocyanat)- <i>co</i> -Formaldehyd
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PNIPAm	Poly( <i>N</i> -isopropylacrylamid)
PNNIPAM	Poly( <i>N-n</i> -propylacrylamid)
PnPA	Poly( <i>N-n</i> -propylacrylamid)
PnPOx	Poly(2- <i>n</i> -propyl-2-oxazolin)

POEtOxMA	Oligo-2-ethyl-2-oxazolin Seitenketten und eines Methacrylat Rückgrat
ppm	parts per milion
ppm	Anteile pro Million (engl.: parts per million)
PPO	Poly(propylenoxid)
PVA	Polyvinylalkohol
REM	Rasterelektronen-Mikroskopie
REM-GTP	Seltenerdmetall-medierte Gruppentransferpolymerisation
RNS	Ribonukleinsäure
ROP	Ringöffnungspolymerisation
SKA-GTP	Silylketenacetal-medierte Gruppentransferpolymerisation
St	Styrol
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl.: scanning <i>transmission electron microscopy</i> )
$T_{CP}$	Trübungspunkttemperatur
TDI	Toluoldiisocyanat
TETA	Triethylentetramin
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TGA	Thermogravimetrische Analyse (engl.: thermogravimetric analysis)
THF	Tetrahydrofuran
TMPy	2,3,5,6-Tetramethylpyrazin
UCST	obere kritische Lösungstemperatur (engl.: upper critical solution temperature)
UV	ultraviolett
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbar (engl.: visible)
Vis	Sichtbar
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> )
z.B.	zum Beispiel

## Formelzeichen

$\mu$	Molfraktion
$c$	Konzentration
$m$	Masse
$M$	Molare Masse
$M_w$	gewichtsmittlere Molmasse
$n$	Stoffmenge
$n$	Stoffmenge
$R$	ideale Gaskonstante

$T$	Temperatur
$V$	Volumen
$\delta$	Chemische Verschiebung
$\Delta G_{\text{Mix}}$	freie Gibbs Energie
$\Delta H^\ddagger$	Enthalpie
$\Delta H_{\text{Mix}}$	Mischungsenthalpie
$\Delta S_{\text{Kom}}$	Kombinatorische Entropie
$\Delta S_{\text{Mix}}$	Mischungsentropie
$\phi$	Volumenanteil
$\chi_{12}$	<i>Flory-Huggins</i> Wechselwirkungsparameter

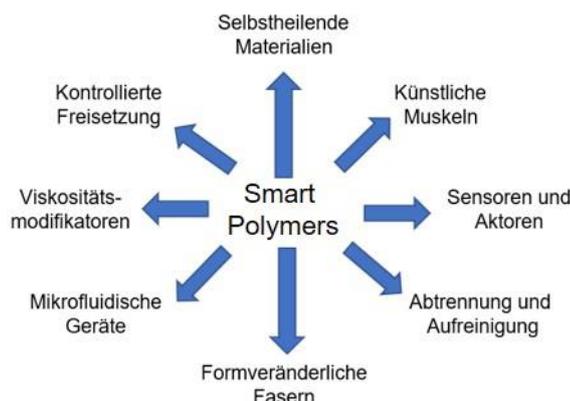
## Teil I

Herstellung und Charakterisierung von  
stimuli-responsiven Mikrokapseln mit  
reaktivem Isocyanatkern

# 1 Einleitung

In der Natur gibt es unzählige lebende Organismen, die auf externe Reize in einer bestimmten Weise reagieren. An dieser Stelle lassen sich beispielsweise die Blätter einer *Mimosa pudica*, die sich bei Berührung umgehend zusammenziehen, nennen. Dieses Verhalten kann durch den Lichteinfall weiter beeinflusst werden.<sup>[1-3]</sup> Als weitere Beispiele sind die Venusfliegenfalle, die Fliegen nach deren Berührung durch schnelles Schließen der Blätter fängt,<sup>[4-6]</sup> Sonnenblumen, die mit dem Kopf dem Verlauf der Sonne folgen,<sup>[7-8]</sup> oder Chamäleons, die sich farblich hervorragend an ihre Umgebung anpassen können,<sup>[9-11]</sup> zu nennen. Dies ist lediglich eine Auswahl aus einer Vielzahl solcher Beispiele aus der Natur. Es konnte gezeigt werden, dass das zu beobachtende makroskopische Verhalten primär durch Biopolymere, wie Proteine oder Kollagene, gesteuert wird. Seegurken sondern bei Gefahr bioaktive Peptide ab, die zu einer Interaktion der Kollagen-Nanofasern in der Dermis führen. Dadurch wird die weiche Matrix der Dermis verstärkt und deren Steifigkeit erhöht.<sup>[12-13]</sup>

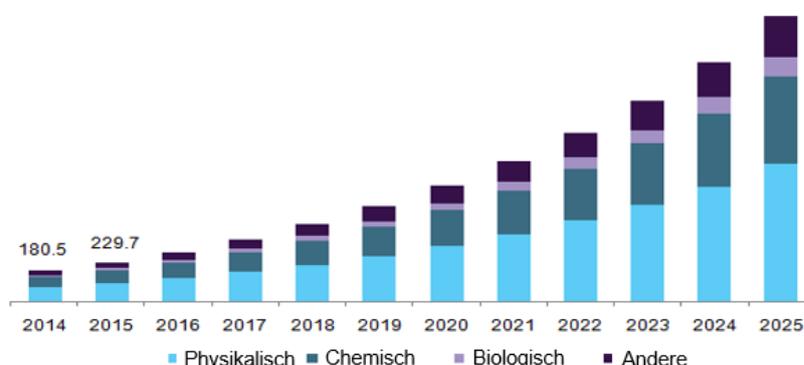
Forscher werden durch dieses natürliche Verhalten inspiriert und versuchen dieses auf synthetische Materialien zu übertragen. Sie wollen von der Natur lernen und das Verhalten nachempfinden. Hierfür bieten sich viele verschiedene Ansätze für die gleiche Beobachtung.<sup>[12]</sup> Ein besonderes Augenmerk wurde hierbei auf Polymere gelegt. Polymere, die auf äußere Einflüsse reagieren und ihre physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften nach einem externen Reiz verändern, werden als funktionale, intelligente oder responsive Polymere bezeichnet. Diese können in einer Vielzahl von wissenschaftlichen und industriellen Bereichen von Relevanz sein. Dabei spielen sie sowohl bei hochtechnischen als auch alltäglichen Produkten eine wichtige Rolle. Einige potenzielle Anwendungsfelder von intelligenten Polymeren sind in Abbildung 1.1 zusammengefasst. Hier sind exemplarisch die Einsatzmöglichkeiten in selbstheilenden Materialien, Sensoren, künstlichen Muskeln oder die steuerbare und gezielte Freisetzung von Wirkstoffen zu nennen.<sup>[14-16]</sup>



**Abbildung 1.1:** Beispiele für mögliche Anwendungsfelder von intelligenten Polymeren.

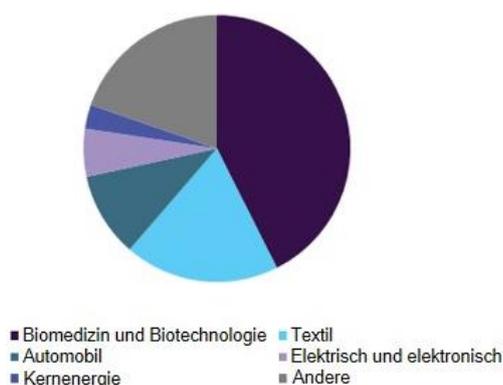
Je nach Material und Anwendung stehen für die Aktivierung der funktionalen Polymere verschiedene Reize, anhand derer sie in drei große Untergruppen eingeteilt werden, zur Verfügung. Die Gruppen beziehen sich dabei auf die Natur des Aktivierungsmechanismus. Man unterscheidet zwischen physikalischen, chemischen und biologischen Stimuli. Zu den physikalischen Reizen gehört die Änderung der Temperatur, des Drucks, des Magnetfelds, des elektrischen Potenzials, Ultraschall oder Lichteinfall einer bestimmten Wellenlänge. Außerdem sind Auslöser wie die Änderung des pH-Werts oder die Anwesenheit von Enzymen, Rezeptoren oder kleinen Molekülen denkbar. Diese werden in chemischen oder biologischen Reizen zusammengefasst.<sup>[14-16]</sup>

Der weltweite Marktwert von funktionalen Polymeren lag 2015 bei 2.79 Milliarden US-Dollar und es wird ein zweistelliges Wachstum bis 2025 erwartet (Abbildung 1.2).<sup>[17]</sup> 2019 lag der globale Verkehrswert bereits bei 4.0 Milliarden US-Dollar. Durch aktuelle Entwicklungen, die durch die globale Covid-19 Pandemie entstehen, wird erwartet, dass die Nachfrage und Entwicklung von gesteuerten Polymeren besonders im biomedizinischen und biotechnologischen Bereich stark zunehmen.<sup>[18]</sup>



**Abbildung 1.2:** Deutscher Markt an funktionalen Polymeren 2015 bis 2025 aufgeteilt nach dem Reiz, auf den das Polymer reagiert (Stand 2015).<sup>[17]</sup> Übernommen von Ref. [17].

Aktuell dominieren thermoresponsive Polymeren, die vorwiegend in Biomaterialien für biomedizinische und biotechnologische Anwendungen zum Einsatz kommen, den Markt. Weitere wichtige Einsatzgebiete, in denen funktionale Polymere zum Einsatz kommen, sind im Textil- und Automobilbereich. Ein geringerer Teil dieser Polymere wird in elektrischen oder elektronischen Anwendungen oder der Kernenergie verwendet (Abbildung 1.3). In der Textilindustrie gewinnen verschiedene intelligente Polymere, die ein Formgedächtnis aufweisen, besonders an Bedeutung. Außerdem spielen intelligente Polymere eine an Bedeutung gewinnende Rolle im Bereich der Entwicklung von Sensoren, der Herstellung von Hydrogelen und bioabbaubaren Verpackungen.<sup>[17]</sup> Weitere Entwicklungen oder Verbesserungen können in der Zukunft neue Anwendungsfelder erschließen und die Relevanz in Bereichen, in denen intelligente Polymere heute bereits verwendet werden, erhöhen. Somit ist zu erwarten, dass die Bedeutung und der Marktanteil von intelligenten Polymeren zunehmen wird.



**Abbildung 1.3:** Anteile der Anwendungsbereiche von funktionalen Polymeren weltweit.<sup>[17]</sup> Übernommen von Ref. [17].

Der Vorteil von funktionalen Polymeren liegt neben ihren vielfältigen Einsatzbereichen an ihrer meist einfachen Herstellung, ihrer hohen Ladekapazität und der geringeren Belastung von empfindlichen Arzneimittelmolekülen unter den Herstellungsbedingungen. Allerdings behindern die hohen Entwicklungs- und Herstellungskosten das Wachstum des Marktes. In Zukunft bieten intelligente Polymere allerdings ein hohes Potenzial, auch in anderen Bereichen an Wichtigkeit zu gewinnen.<sup>[17]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Systeme, die den intelligenten Polymeren zugeordnet werden können, betrachtet. Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Verkapselung von reaktiven Isocyanaten und deren Aktivierung für spätere Anwendungen in intelligenten Materialien. Diese Kapseln können beispielsweise in selbstheilenden Beschichtungen oder, wie im Rahmen dieser Arbeit beabsichtigt, in gezielt aktivierbaren Klebstoffen verwendet werden. Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem thermoresponsiven Polymer Poly(diethylvinylphosphonat) und dessen Copolymer

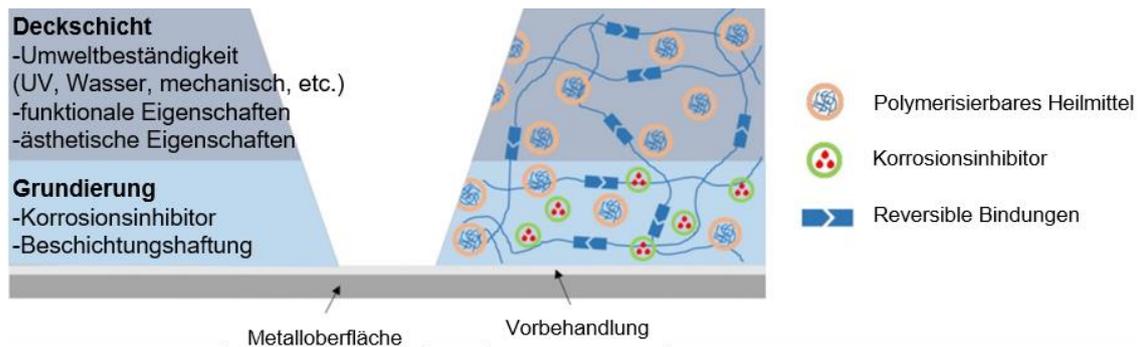
mit 2-Vinylpyridin. Zunächst wird der Einfluss von verschiedenen Metallsalzen auf die Entmischungstemperatur diskutiert und anschließend wird der Fokus auf die mögliche Verwendung des Copolymers zur Stabilisierung von Metallnanopartikeln und deren potenzielle Verwendung in der Katalyse gerichtet.

## 2 Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Selbstheilende Beschichtungen

Beschichtungen bestimmen neben den mechanischen und physikalischen auch die optischen Eigenschaften von Werkstücken. Sie sollen diese vor Umwelteinflüssen, wie Wasser, Sauerstoff oder verschiedenen Metallsalzen, schützen.<sup>[19]</sup> Bei metallischen Bauteilen können diese Umwelteinflüsse zum Beispiel zu Korrosion führen. Bei voranschreitender Korrosion kann es zu ernstzunehmenden strukturellen und umweltschädlichen Folgen kommen.<sup>[20]</sup> Diese können erhebliche Ausgaben erforderlich machen, um entstandene Schäden zu reparieren, eine voranschreitende Korrosion zu verhindern oder den Einfluss auf die Umwelt so gering wie möglich zu halten. In China kommt es durch Korrosion jährlich zu einem Schaden von etwa 3 % des Bruttoinlandsprodukts.<sup>[21]</sup> In anderen Ländern ist von einer ähnlichen Größenordnung auszugehen. Durch die Vermeidung von Korrosion können sowohl Geld als auch Ressourcen geschont werden. Um dies zu erreichen, sind Weiterentwicklungen und Verbesserungen von Beschichtungen essenziell. Ein Ansatz besteht in der Verwendung von selbstheilenden Beschichtungen. Diese sind, wie aus Abbildung 1.1 ersichtlich wird, ein Anwendungsfeld intelligenter Polymere. Durch die Kombination von „klassischen“ polymeren Beschichtungen mit reaktiven Komponenten, können Beschädigungen nach deren Entstehung bis zu einem gewissen Maß wieder verschlossen werden und die Schutzwirkung der Beschichtung besteht weiterhin.<sup>[22-23]</sup>

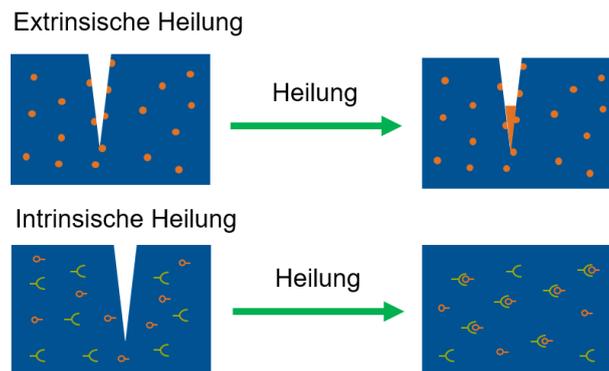
In Abbildung 2.1 ist die grundlegende Struktur einer polymeren, selbstheilenden Beschichtung auf einer Metalloberfläche schematisch dargestellt. Um eine Haftung der Polymere auf der Oberfläche zu erzeugen, ist eine Vorbehandlung notwendig.<sup>[24-25]</sup> Meist besteht die Beschichtung aus mindestens zwei Schichten. Die zuerst aufgetragene Grundierung bietet bereits einen Schutz vor Korrosion und kann Korrosionsinhibitoren enthalten. Außerdem soll sie die Haftung der Deckschicht auf dem Werkstück erhöhen. Die Deckschicht ist für das Erscheinungsbild verantwortlich und dient dem Schutz vor äußeren Einflüssen, wie UV-Strahlung, Wasser, Sauerstoff und mechanischer Beanspruchung. Weitere Schichten können aufgrund der Notwendigkeit von dickeren Beschichtungen, einer verbesserten Haftung der einzelnen Schichten aufeinander oder zur Verbesserung der Schutzwirkung, notwendig werden. Alle Schichten können polymerisierbares Material enthalten, das bei einer Zerstörung der Beschichtung den Schaden wieder beheben kann.<sup>[26]</sup>



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der grundlegenden Struktur und Funktion einer Beschichtung und selbstheilender Mechanismen.<sup>[26]</sup> Übernommen mit Genehmigung von Ref. [26]. Copyright © 1969, Elsevier.

Für mechanisch beanspruchte Beschichtungen werden oft duroplastische Epoxidharze oder Polyurethane verwendet, da sie auf vielen Oberflächen gut haften und im Allgemeinen gute mechanische und chemische Eigenschaften aufweisen. Allerdings sind diese Polymere meist spröde und Additive sind für eine Verbesserung der Eigenschaften notwendig.<sup>[27-31]</sup> Trotz der Additive, die die mechanischen Eigenschaften verbessern und die Lebensdauer verlängern sollen, unterliegen die Polymere gewissen Alterungsprozessen. Diese Alterungs- oder Zersetzungsprozesse werden durch UV-Strahlung, Wärme und mechanische Beanspruchung begünstigt und können zu Schäden im Polymer führen. Neben der Rissbildung durch Alterung können Risse oder andere Schäden ebenfalls durch nachträgliche Kristallisation der Polymerbeschichtung oder mechanische Beanspruchung entstehen. Da die verschiedenen Einflussfaktoren, die zu Schäden in der Beschichtung führen können, nicht immer verhindert werden können, entstehen zunächst mikroskopisch kleine Defekte, wie Risse, Löcher, Hohlräume, mechanische Kratzer oder Schrammen. Selbst diese mikroskopischen Defekte können einen großen Einfluss auf die Schutzwirkung haben. Deshalb ist eine frühe Detektion der Schadstellen und deren Behebung aus einer Vielzahl an Gründen sinnvoll. Allerdings ist die Erkennung von Mikrorissen eine schwierige Aufgabe und deren Reparatur ist auf klassische Weise über beispielsweise Schweißen oder Flickern nahezu unmöglich.<sup>[32]</sup> Eine Alternative bieten selbstheilende Materialien, die in den letzten Jahrzehnten sowohl in der Forschung als auch Industrie deutlich an Einfluss gewonnen haben.<sup>[19, 23, 33-34]</sup> Diese können in die zwei großen Bereiche der extrinsischen und intrinsischen Heilungsansätzen eingeteilt werden. Beim intrinsischen Ansatz werden latent funktionale Moleküle in die Polymermatrix eingebracht. Diese werden entweder durch den Schaden direkt oder durch einen externen Reiz aktiviert. Nach der Aktivierung kommt es zur Ausbildung von reversiblen supramolekularen Wechselwirkungen oder reversiblen kovalenten Bindungen. Beispiele hierfür sind die temperatur-reversible Diels-Alder Reaktion<sup>[35-37]</sup> oder die photochemische [2+2] oder [2+4] Cycloadditionen (Abbildung 2.2).<sup>[38]</sup> Da hierfür die Entwicklung oder Anpassung von (neuen) Polymeren erforderlich ist, ist dieser

Ansatz mit hohen Kosten verbunden. Der Vorteil liegt allerdings in der mehrfach möglichen Heilung, da kein Material verbraucht wird. Im Gegensatz dazu können beim extrinsischen Ansatz bereits vorhandene Polymerbeschichtungen verwendet werden. In diesem Fall werden Heilreagenzien, geschützt durch Mikrokapseln, in die Polymermatrix eingebracht. Diese Mikrokapseln werden durch Risse, Schnitte oder Kratzer zerstört, wodurch das Heilmittel austritt und der Riss verschlossen wird (Abbildung 2.2).<sup>[39]</sup>



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der extrinsischen Selbstheilung auf Basis von eingekapselten Heilungsagenzien (oben) und der intrinsischen Selbstheilung über reversiblen Bindungen (unten).

Beim extrinsischen Ansatz ist eine gleichmäßige Verteilung der Kapseln in der Polymermatrix und eine gute Interaktion zwischen Matrix und Hülle der Mikrokapseln essenziell. Der Selbstheilungsprozess wird als eine Abfolge von fünf Ereignissen verstanden. Zunächst kommt es zu einer räumlich begrenzten Umstrukturierung der Oberfläche, Schäden treten zufällig auf. Schließlich entsteht eine komplexe Schadensmorphologie. Die anschließende Oberflächenannäherung ist für eine elastische oder diffusionsbedingte Erholung entscheidend, um die Hohlräume zu füllen. Damit eine Rupturierung der Kapseln stattfinden kann, müssen starke Wechselwirkungen zwischen der Hüllwand und der Matrix bestehen. Durch den Austritt des Heilmittels kommt es zur Bildung einer Polymer-Polymer- oder Polymer-flüssig Grenzschicht. Die Benetzung spielt hierbei einen entscheidenden Einfluss für den Erfolg der Selbstheilung. Nach der Benetzung ist es erforderlich, dass das Heilmittel den gesamten Rissbereich durch Diffusion füllt. Je niedriger die Viskosität des Heilmittels ist, umso besser verteilt es sich in den feinen Kapillaren der Risse. Dabei kommt es zu einem Übergang von einem Nicht-Gleichgewichts- zu einem Gleichgewichtszustand. Im letzten Schritt kommt es zu einer statistischen Abfolge von Reaktionen mit reaktiven Gruppen und die Polymerschicht im Riss wird ausgebildet.<sup>[32]</sup>

Die Geburtsstunde solcher selbstheilenden Beschichtungen war 2001 mit der Veröffentlichung von *White et al.*. Sie berichteten über ein strukturelles Polymermaterial, das die Fähigkeit besitzt, Risse selbständig zu heilen. Hierfür wurde ein Heilmittel in Mikrokapseln und ein Katalysator ohne Kapsel getrennt voneinander in eine Polymermatrix eingebracht.

Trifft ein Riss auf eine Kapsel, wird das Heilmittel freigesetzt, kommt es in Kontakt mit einem aktiven Katalysator, beginnt die Polymerisation und der Riss wird verschlossen.<sup>[40]</sup>

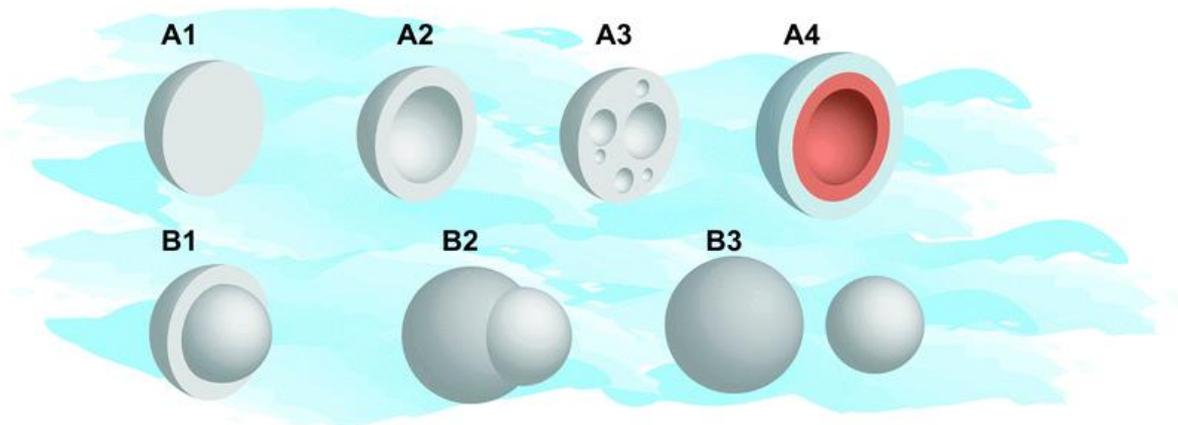
Dieser Ansatz beinhaltet verschiedene Nachteile. So ist der verwendete *Grubb's* Katalysator teuer und meist nur eingeschränkt stabil gegenüber Temperatur, funktionalen Gruppen, Wasser und Sauerstoff.<sup>[41]</sup> Diese Faktoren können zur Deaktivierung des Katalysators führen, sodass er nicht mehr für die Polymerisation zur Verfügung steht. Außerdem muss er in ausreichender Menge vorhanden sein, damit das austretende Monomer mit hoher Wahrscheinlichkeit auf ein Katalysatormolekül trifft. Somit kommen in diesem Fall zwei statistische Ereignisse zum Tragen, um einen Riss zu schließen. Zum einen muss eine Kapsel getroffen, diese geöffnet werden und der Inhalt sich gleichmäßig im Riss verteilen und zum anderen muss das Monomer auf eine entsprechende Anzahl an aktiven Katalysatormolekülen treffen. Aufgrund dieser Nachteile wird nach Systemen gesucht, die aus lediglich einer Komponente bestehen. Als vielversprechender Kandidat für die Selbstheilung von Polymermatrices wurden Isocyanate ausgemacht, da sie ohne Katalysator einerseits mit in der Matrix vorhanden funktionalen Gruppen, wie Aminen, Alkoholen oder Thiolen, reagieren können oder andererseits reagiert ein Teil mit Wasser aus der Umgebung, beispielsweise Luftfeuchtigkeit, unter der Abspaltung von Kohlenstoffdioxid zu Aminen. Diese reagieren im Anschluss mit den noch nicht reagierten Isocyanaten unter der Ausbildung von Harnstoffbindungen. Auf diese Weise ist ein Material ausreichend, um einen Riss in der Matrix zu verschließen.<sup>[42-45]</sup> Auf verkapselte Isocyanate und deren Verwendung wird zu einem späteren Zeitpunkt der Arbeit näher eingegangen. Zunächst sollen einige Verkapselungsmethoden beispielhaft näher betrachtet werden.

## 2.2 Mikrokapseln

Für die extrinsische Selbstheilung, die die erste Generation von selbstheilenden Materialien darstellt, werden wie bereits angesprochen Mikrokapseln benötigt, die das Monomer, bis es zur Verschließung von Schäden benötigt wird, vor Umwelteinflüssen schützen. Mikrokapseln werden außerdem in der Textil-, Lebensmittel- und Pharmaindustrie und -forschung verwendet. Sie sollen beispielsweise Medikamente, Nährstoffzusätze oder Duftstoffe vor äußeren Einflüssen schützen und die gezielte Freisetzung ermöglichen.<sup>[46-49]</sup>

Als Mikrokapseln werden allgemein befüllte, sphärische Partikel, die aus einer Schale und einem Kern bestehen, bezeichnet. Ihre Größe bewegt sich meist im Mikrometer oder Nanometer Bereich. In der vorliegenden Arbeit wird der Unterschied der Größenordnung nicht berücksichtigt und alles unabhängig vom Durchmesser als Kapseln oder Mikrokapseln bezeichnet. Im Gegensatz zu Mikrokapseln handelt es sich bei Mikrokugeln um leere Partikel.

Diese beiden Begriffe werden oft synonym verwendet.<sup>[50]</sup> Mikrokapselformen werden durch einige Parameter wie Größe, Größenverteilung, internen Morphologie, äußere Struktur der Mikrokapselformen, Oberflächenladung, Menge, Art und Verteilung der aktiven Komponente charakterisiert (Abbildung 2.3).<sup>[51]</sup> Diese Eigenschaften haben einen entscheidenden Einfluss auf die Anwendbarkeit und den Freisetzungsmechanismus.

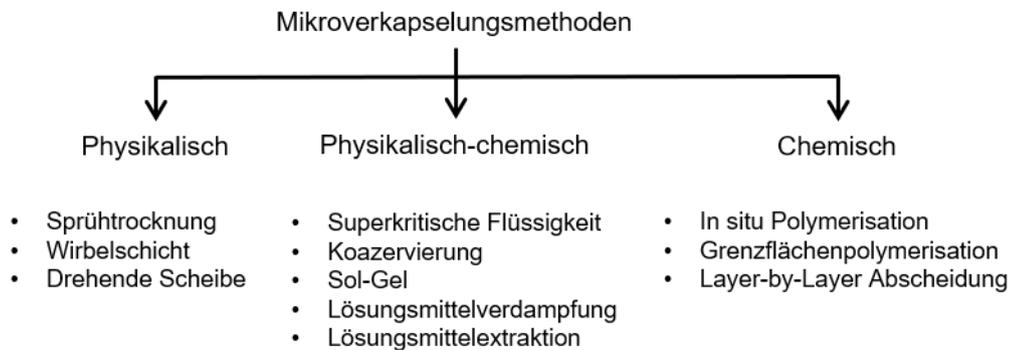


**Abbildung 2.3:** (A) Mikrokapselformen: (1) Mikrokugel (monolithisch/Matrix), (2) Kern-Schale, (3) Multikern-Schale und (4) Kern-Multischale. (B) Morphologie eines Zweiphasen-Tropfensystems als Funktion der Ausbreitungskoeffizienten; (1) verschlungener Kern (Kern-Hülle-Partikel), (2) teilweise verschlungener Kern (Eichel-Partikel) und (3) Tröpfchentrennung.<sup>[51]</sup> Übernommen mit Genehmigung von Ref. [51]. Copyright © 2013, Royal Society of Chemistry.

Die Eigenschaften der Mikrokapselformen werden maßgeblich durch die Hülle vorgegeben. Die Hüllen können aus anorganischem oder organischem Material bestehen. Polymere gehören dabei zu den meistverwendeten Materialien für Hüllen von Mikrokapselformen. Bei der Auswahl von Hüllwandmaterialien muss darauf geachtet werden, dass es kompatibel mit dem Kernmaterial ist und nicht mit diesem reagiert. Außerdem sollte es die geforderten Materialeigenschaften wie Flexibilität, chemische und mechanische Stabilität, optische Eigenschaften, Durchlässigkeit, Sprödigkeit und Festigkeit aufweisen. Die Hülle muss über einen längeren Zeitraum stabil sein und falls erforderlich kompatibel mit der umgebenden Matrix sein.<sup>[50]</sup> Für die Anwendung in selbstheilenden Materialien ist eine gute Interaktion mit der Matrix erforderlich, da die Kapselformen bei der Entstehung eines Risses sonst intakt bleiben und der Schaden nicht behoben werden kann. Der Kern der Mikrokapselformen kann ein Tropfen, ein Feststoff oder eine Dispersion sein. Die Eigenschaften des Kernmaterials können entsprechend den Anforderungen angepasst werden.<sup>[51]</sup>

Zur Synthese von Mikrokapselformen steht eine Vielzahl an physikalischen und chemischen Methoden zur Verfügung (Abbildung 2.4). Nicht jede Methode kann für jede Verkapselung verwendet werden, viel mehr hat jede Methode spezifische Anforderungen und die Auswahl einer geeigneten Methode hängt sowohl vom Kern- als auch vom Hüllwandmaterial ab. Im

Folgenden soll eine Auswahl an verschiedenen Methoden zur Herstellung von Mikrokapselfn kurz vorgestellt und die jeweils wesentlichen Punkte aufgezeigt werden.



**Abbildung 2.4:** Gängige Methoden zur Mikroverkapselung (Auswahl).

### 2.2.1 Physikalische und physikalisch-chemische Methoden zur Herstellung von Mikrokapselfn

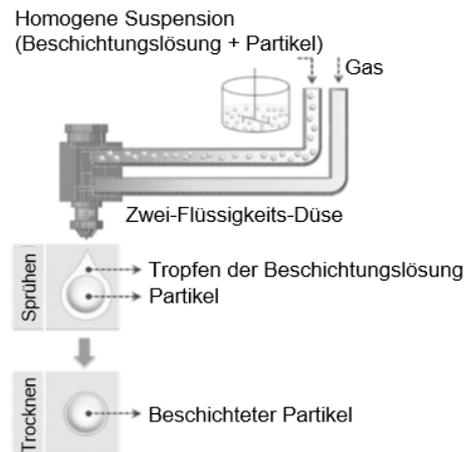
Zunächst wird an dieser Stelle auf verschiedene physikalische und physikalisch-chemische Methoden zur Verkapselung eingegangen. Durch die vielfältigen Eigenschaften der als Hüllwand verwendeten Materialien lassen sich auch Mikrokapselfn auf verschiedene Weisen herstellen. Diese weisen anschließend ebenfalls unterschiedliche Eigenschaften in den Kapselfn auf. Als Methoden stehen beispielsweise das Sprühtrocknen, das Sol-Gel Verfahren und Lösungsmittelverdampfung und -extraktion zur Verfügung.

#### Sprühtrocknung

Mikrokapselfn, die über Sprühtrocknung hergestellt werden, finden vorwiegend in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie und der zugehörigen Forschung Anwendung. Dieses Verfahren ermöglicht wichtige Produkte vor Umwelteinflüssen, wie Oxidation, zu schützen und die Eigenschaften von Lebensmitteln und Medikamenten über einen längeren Zeitraum zu erhalten.<sup>[52-55]</sup> Hierzu zählen der Geschmack, die Wirkweise, der Geruch, und der Erhalt von Vitaminen und Nährstoffen.<sup>[56-59]</sup>

Durch das Sprühtrocknen lassen sich sphärische Partikel mit enger Größenverteilung in einem Bereich von 10–500 µm herstellen. Dabei können die Morphologie und Zusammensetzung sowie der Durchmesser durch die Wahl der Bedingungen eingestellt werden.<sup>[60-61]</sup> Beim Sprühtrocknen wird ein flüssiger Feed, der eine Suspension, Dispersion oder Paste sein kann, genutzt. Durch einen heißen Gasstrom werden die Tröpfchen der Suspension atomisiert und in ein festes Pulver überführt.<sup>[60]</sup> Als Gas wird meist Luft oder seltener Stickstoff verwendet. Um die definierten Partikel zu erhalten, werden verschiedene

Arten von Atomisierern oder Sprühnadeln verwendet. Sie ermöglichen die Flüssigkeit in einen Nebel mit definierten Tropfengröße zu verwandeln. Diese Partikel können im selben Schritt mit verschiedenen Beschichtungen überzogen werden. Hierfür kommen beispielsweise Zellulose, Gelatine, Albumin Proteine oder Mischungen daraus infrage.<sup>[53, 62-70]</sup> Beim nassen Beschichten werden die Partikel von wässrigen Lösungen umhüllt und das Beschichtungsmaterial setzt sich auf der Oberfläche ab. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird der Partikel von einer schützenden Schicht umgeben (Abbildung 2.5).<sup>[71]</sup>



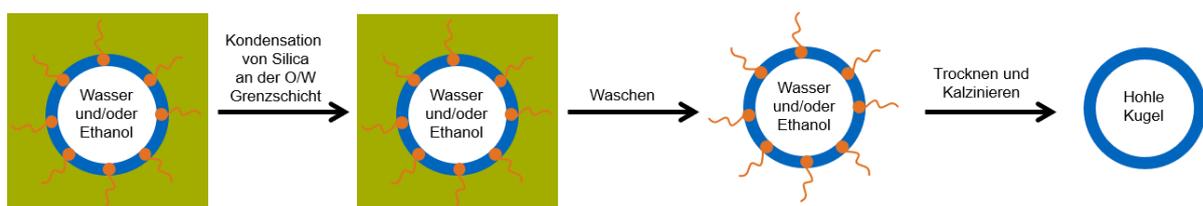
**Abbildung 2.5:** Funktionsprinzip eines Sprühtrockners und anschließende Beschichtung der Partikel.<sup>[71]</sup> Übernommen mit Genehmigung von Ref. [71]. Copyright © 2017, Published by Elsevier B.V. on behalf of Chinese Society of Particuology and Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences.

Die Verwendung von Sprühtrocknern in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie ist weit verbreitet, da sie leicht zu verwenden sind, geringen Platz benötigen, kontinuierlich betrieben werden können, Wasser als Lösungsmittel verwendet werden kann und sie günstig in der Anwendung sind. Außerdem lassen sich viele polymere Materialien als Hüllwand verwenden und eröffnet so die Anwendung in einem weiten Spektrum. Diesen Vorteilen steht beispielsweise die eingeschränkte Nutzbarkeit gegenüber, wenn das zu verkapselnde Material besonders thermolabil ist. Dies spielt nur selten eine Rolle, da sich das Material nur kurze Zeit in der heißen Luft befindet. In einigen Fällen kann die Entfernung des Lösungsmittels ebenfalls zu Problemen führen. Für kleinere Ansätze eignet sich die Verkapselung mittels Sprühtrocknung nur eingeschränkt, da die Ausbeute erheblich sinkt.<sup>[61]</sup>

## Sol-Gel-Verfahren

Eine alternative Methode zur Verkapselung von organischen Substanzen, die keine hohen Temperaturen aushalten, steht mit der Sol-Gel-Technik zur Verfügung. Dabei entstehen anorganische Gläser oder keramische Materialien unter sehr milden Bedingungen.<sup>[72-74]</sup> Die Verwendung von klassischem Glas oder keramischem Material ist oftmals wegen der hohen Temperatur, die bei der Synthese erforderlich ist, nicht für die Verkapselung von organischen Stoffen geeignet.<sup>[75-76]</sup> Beim klassischen Sol-Gel Verfahren wird das zu verkapselnde Material in Wasser mit ionischen oder nicht-ionischen oberflächenaktiven Substanzen dispergiert. Anschließend wird durch starkes Rühren eine homogene Emulsion erzeugt. Diese Emulsion wird mit einer vorbereiteten Alkoxid-Lösung versetzt. Die Tröpfchen der Emulsion agieren als Mikroreaktoren und ermöglichen die Hydrolyse und Kondensation des Alkoxids. Dadurch wird eine Suspension mit kolloidalen Partikeln erhalten.<sup>[72-73, 77-78]</sup>

Durch die milden Bedingungen beim Sol-Gel Verfahren lassen sich neben Hüllen aus einem Material hybride Hüllen aus verschiedenen anorganischen oder organischen und anorganischen Bestandteilen herstellen.<sup>[77, 79-80]</sup> So kann das klassische Sol-Gel Verfahren beispielsweise mit der Grenzflächenpolymerisation in Öl-in-Wasser Emulsionen kombiniert werden, um Partikel mit einer kontrollierten Morphologie und Größe herzustellen. *Yang et al.* konnten über dieses Verfahren sowohl monomeres Methylmethacrylat als auch den Katalysator Triethylboran mit einer Silica-Gel-Hülle verkapseln. Dabei diente die selbstorganisierte Anordnung von Oberflächen funktionalisierten Polystyrolpartikeln als Katalysator für die Hydrolyse und Kondensation von Tetraethylorthosilicat zur Ausbildung der Hülle (Abbildung 2.6).<sup>[81]</sup>

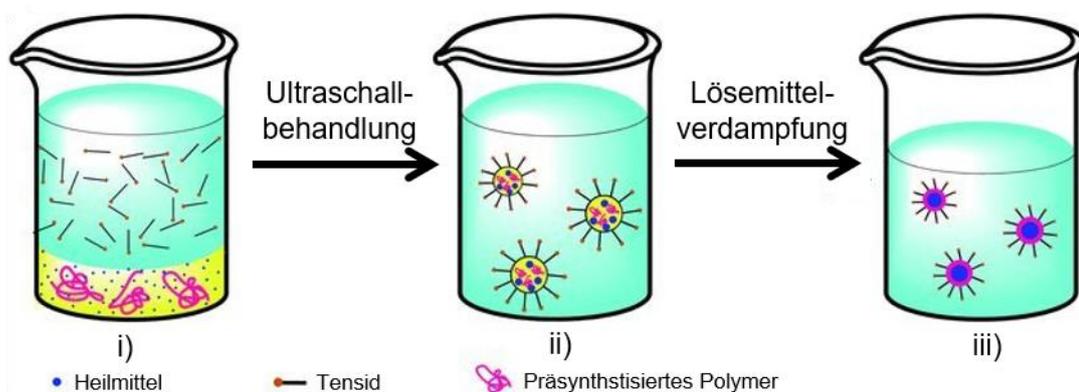


**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung des Sol-Gel-Prozesses zur Mikroverkapselung.<sup>[82]</sup> Übernommen mit Genehmigung von Ref. [82]. Copyright © 2015, Ashraf, Khan, Ahmad and Sarfraz.

Auf diese Weise lassen sich mit Polymeren als Matrix für anorganische Kapseln verschiedene organische Moleküle schützen und beispielsweise in selbstheilenden Zementen einsetzen.<sup>[74, 81]</sup> Allerdings beschränkt sich die Anwendung auf Moleküle, die gut in Wasser oder Ethanol löslich sind, da Sol-Gel-Prozesse fast ausschließlich in diesen Lösungsmitteln ablaufen. Ein weiterer Nachteil dieser Methode besteht in dem geringen Anteil an Kernmaterial in den fertigen Kapseln.<sup>[74, 83]</sup>

## Lösungsmittelverdampfung und Lösungsmittlextraktion

Bei der Mikroverkapselung durch Lösungsmittelverdampfung wird zunächst das Polymer, das die Hüllwand ausbilden soll, zusammen mit der zu verkapselnden Substanz in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst oder dispergiert. Dieses sollte einen geringen Dampfdruck besitzen und mit Wasser nicht mischbar sein. Infrage kommen beispielsweise Dichlormethan oder Chloroform. Die erhaltene Lösung wird nun mit Wasser gemischt, das eine geeignete oberflächenaktive Substanz enthält, und eine Emulsion wird erzeugt. Anschließend verdampft das organische Lösungsmittel und das Polymer bildet wegen interner Phasenseparation die harte Hüllwand der Kapseln aus (Abbildung 2.7).<sup>[84-86]</sup>



**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung zur Herstellung von Mikrokapselformen durch Lösungsmittelverdampfung nach der Herstellung einer Miniemulsion unter der Verwendung von bereits synthetisiertem Polymer. i) Herstellung zweier nicht mischbarer Lösungen. Gelbe Phase; enthält das Heilmittel und das Polymer. Die blaue wässrige Phase enthält eine oberflächenaktive Substanz. ii) Durch die Verwendung von Ultraschall wird eine Miniemulsion erzeugt. Polymer, Heilmittel und Lösungsmittel bilden den Kern der Tröpfchen, die durch die oberflächenaktive Substanz stabilisiert werden. iii) Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels (gelb) werden Kapseln durch die interne Phasenseparation zwischen Polymer und Heilmittel gebildet.<sup>[84]</sup> Übernommen mit Genehmigung von Ref. [84]. Copyright © 2012, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Bei einem ähnlichen Verfahren, der Verkapselung über Lösungsmittlextraktion, wird die heilmittelhaltende Polymerlösung oder -suspension in ein drittes Lösungsmittel gegeben. Die Mikrokapselformen, die das Heilmittel enthalten, entstehen durch die Verfestigung und das Ausfällen der polymeren Hülle durch die Extraktion des Lösungsmittels mit einer dritten Flüssigkeit. Das Lösungsmittel, das zur Extraktion verwendet wird, darf das Heilmittel nicht lösen, darf nicht mischbar mit dem Ersten sein und führt zur Fällung des Polymers.<sup>[85]</sup>

Diese Verkapselungsmethode führt zu relativ porösen Strukturen. Außerdem können auf diese Weise vorwiegend hydrophobe Moleküle verkapselt werden, die keine bis sehr geringe Löslichkeit in Wasser besitzen. Durch eine gezielte Anpassung der Bedingungen lassen sich auch wasserlösliche Substanzen verkapseln. Auf der anderen Seite ist dies eine einfache und schnelle Methode besonders hydrophobe Materialien zu verkapseln und es stehen eine

Vielzahl an Polymeren als Hüllwand zur Verfügung. Auf diese Weise lassen sich die Eigenschaften der Kapseln gezielt für die Anwendung einstellen. Kapseln sind in einem großen Größenbereich möglich. Die Größenverteilung kann entweder sehr eng oder weit sein. Dies hängt stark von den Bedingungen ab. Außerdem kann die Beladung mit Medikamenten in einem Bereich von 10–90 % gesteuert werden.<sup>[87]</sup> Dieses Verfahren ist besonders in der Pharmaindustrie verbreitet.<sup>[85]</sup>

## **2.2.2 Chemische Methoden zur Herstellung von Mikro kapseln**

Abgesehen von physikalischen und physikalisch-chemischen Methoden zur Verkapselung stehen ebenfalls diverse chemische Methoden zur Verfügung. Für Verkapselungen auf chemische Weise werden zum Großteil Polymere als Hüllwandmaterial verwendet. Die Methode hängt wiederum stark von der beabsichtigten Struktur der Hülle und dem Material sowie vom Kern ab. Auf einige Möglichkeiten, Mikro kapseln auf chemische Weise herzustellen, soll im Folgenden näher eingegangen werden.

### **Layer-by-Layer Verfahren**

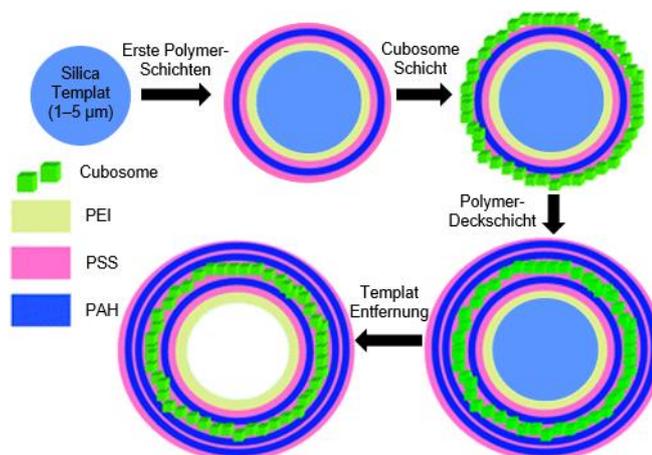
Besonders in biomedizinischen Bereichen und der Lebensmitteltechnologie wird das Layer-by-Layer (LBL) Verfahren neben der komplexen Koazervation<sup>[88]</sup> und anderen Verkapselungsmethoden häufig verwendet.

Bei der Verkapselung über das LBL Verfahren wird ein Templat benötigt, das nach der Synthese der Hülle entfernt werden kann. Durch die Wahl eines geeigneten Templats kann sowohl die Größe in einem weiten Bereich als auch die Morphologie angepasst werden. Mögliche Template sind Öltröpfen, Liposome, Vesikel oder Nanopartikel. Beim klassischen LBL Verfahren werden elektrostatische Wechselwirkungen genutzt, um Schichten aus unterschiedlich geladenen Polyelektrolyten aufzubauen. Neuere Ansätze verwenden neben diesem Ansatz auch andere Interaktionen, die zwischen Polymeren auftreten können. An dieser Stelle sind beispielsweise Wasserstoffbrückenwechselwirkungen, chemische Bindungen, Wirt-Gast- oder Säure-Base-Interaktionen zu nennen. Die Vielzahl an möglichen Interaktionen hat die für die Synthese von Mikro kapseln über die LBL Methoden zur Verfügung stehenden Polymere erheblich erhöht. Damit lassen sich optische, mechanische und physikalisch-chemische Eigenschaften für die Anwendung anpassen.<sup>[46, 89-90]</sup>

Bei der Synthese werden immer abwechselnd die komplementären Polymere oder Polyelektrolyte zu der Lösung, die das Templat oder das zu verkapselnde Material enthält, gegeben. Um Kreuzkontaminationen der Schichten zu verhindern, wird nach der Abscheidung der gerade synthetisierten Schicht mit deionisiertem Wasser gewaschen, bevor

das nächste Substrat zugegeben wird.<sup>[91]</sup> Während der Synthese ist die exakte Einstellung der Ionenstärke, Substratkonzentration und des pH-Werts von entscheidender Bedeutung für die Dicke, Rauigkeit, Elastizität und Porosität der Hüllen. Durch eine Veränderung der oben genannten Parameter lassen sich die resultierenden Eigenschaften auf der anderen Seite leicht verändern.<sup>[92-93]</sup>

Durch den schichtweisen Aufbau aus komplementären Polymeren, können auch mehr als zwei Substanzen zur Ausbildung der Hülle verwendet werden. Neben verschiedenen Polymerschichten lassen sich beim LBL Verfahren andere Substanzen in die Hülle einbauen. *Drummond et al.* hat beispielsweise kubische mesophasige Lipid-Nanopartikel zwischen verschiedene Polyelektrolytschichten eingebaut.<sup>[94]</sup>



**Abbildung 2.8:** Schematische Darstellung des LBL-Verfahrens zur Beschichtung von Silica Nanotemplaten mit verschiedenen Polyelektrolyten und der Einbau von Cubosomen zwischen diese Schichten. Abkürzungen: kubische mesophasige Lipid-Nanopartikel (Cubosome™), Poly(ethylenimin) (10 kDa.), Poly(allylaminhydrochlorid) (70 kDa.), Poly(styrolsulfonat) (70 kDa.).<sup>[94]</sup> Übernommen mit Genehmigung von Ref. [94]. Copyright © 2011, The Royal Society of Chemistry.

Außerdem hat die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die LBL-Verkapselung. Bei hohen Temperaturen kommt es zu Veränderungen der Morphologie und der mechanischen Eigenschaften. Durch die höheren Temperaturen wird die Hülle weicher und es kann zu Umformungen der Moleküle innerhalb der Hülle kommen. Die Veränderungen können von intakten Kapseln bis zur kompletten Zerstörung reichen. Eine Umlagerung der Moleküle in der Hülle kann zu einer Verkleinerung oder Vergrößerung der Kapseln führen. Meist führt eine Temperaturerhöhung allerdings zu einer Verkleinerung der Kapseln, die mit einer zunehmenden Dichte der Hülle verbunden ist. Durch die dichtere Packung der Moleküle in der Hülle sind die Kapseln weniger durchlässig.<sup>[95-96]</sup> Die Temperatur kann auch ein wichtiger Faktor bei der Freisetzung von Kernmaterial spielen. Werden beispielsweise temperaturresponsive Polymere für den Aufbau der Hülle verwendet, kann sich dieses Verhalten verändern. Kommt es in diesem Fall zu einer Überschreitung der kritischen Temperatur

werden die Moleküle des Kerns durch den Kollaps der Hülle bei einer zuvor bestimmten Temperatur freigesetzt. Bei der Verwendung von Poly(2-*n*-propyloxazolin)/ Tanninsäure, die über Wasserstoffbrückenbindungen die Hülle aufbauen, kommt es beispielsweise oberhalb des Trübungspunkts von 37 °C zur Ausbildung von Poren. Es konnte gezeigt werden, dass die Größe der Poren durch den hydrodynamischen Radius des Kernmaterials und die Inkubationszeit variiert werden konnte. Dies ermöglicht nach weiterer Forschung unter Umständen den Einsatz als Wirkstofflieferant im menschlichen Körper, da die kritische Temperatur nahe an der physiologischen Temperatur des Menschen liegt.<sup>[97]</sup>

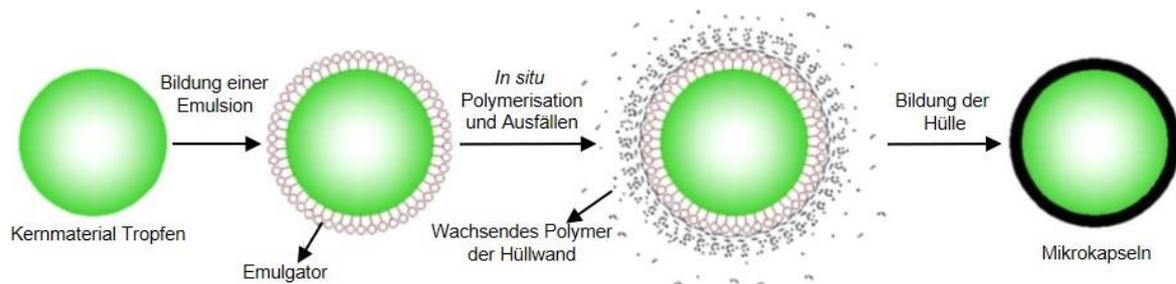
Der Vorteil dieser Methode liegt an den vielfältigen Möglichkeiten die Eigenschaften durch die Wahl der Polymere und Syntheseparameter zu verändern. So können die Größe und die Morphologie der resultierenden Kapseln durch das verwendete Templat gesteuert werden. Trotzdem besitzt diese Methode einige Nachteile und Herausforderungen, die in den nächsten Jahren angegangen werden müssen, um an Relevanz zu gewinnen. Allen voran sind die lange Synthesezeit und die Verschwendung von Ressourcen zu nennen. Außerdem ist die Anpassung der Prozessparameter komplex sowie zeitaufwendig und für jedes System individuell.<sup>[98]</sup>

### ***In situ* Polymerisation**

Die *in situ* Polymerisation zur Verkapselung von Materialien ist seit den 1990er Jahren für industrielle Anwendungen die am häufigsten verwendete Verkapselungsmethode. Sie bringt einige Vorteile, wie eine kontrollierbare Größe der Kapseln, Hüllwanddicke, geringe Kosten und einfache Handhabung. Ein wesentlicher Nachteil ist die lange Reaktionszeit im Vergleich zu anderen Verkapselungsmethoden. Für die *in situ* Polymerisation muss zunächst eine Öl-in-Wasser- (o/w) oder Wasser-in-Öl- (w/o) Emulsion durch starkes Rühren oder mittels Ultraschalles erzeugt werden. Die beiden verwendeten Lösungsmittel dürfen nicht miteinander mischbar sein. Die dispergierte Phase bildet nach der Verkapselung den Kern. Monomere und Initiatoren sind entweder in der kontinuierlichen oder dispergierten Phase gelöst. Da das entstehende Polymer meist unlöslich in der Emulsion ist, findet die Polymerisation meist an der Grenzschicht zwischen der öligen und wässrigen Phase statt. Alternativ scheidet sich das Polymer nach der Zugabe eines Präzipitationsmittels oder der Änderung des pH-Werts an der Grenzfläche ab.<sup>[83, 99-100]</sup>

*Arshady und George* unterscheiden verschiedene Arten der *in situ* Polymerisation je nach Löslichkeit des Monomers. In die erste Gruppe fallen Polymerisationen, bei denen das Monomer nicht in der kontinuierlichen Phase löslich ist. Die Monomertröpfchen werden suspendiert und die Kapseln entstehen durch eine anschließend stattfindende Suspensionspolymerisation. Zur zweiten Gruppe gehören Polymerisationen, bei denen das

Monomer in der kontinuierlichen Phase gut löslich ist. Allerdings weist das entstehende Polymer nur eine sehr geringe Löslichkeit in der kontinuierlichen Phase auf. Dies führt zum Auftreten einer Dispersionspolymerisation und Mikrokapseln mit einer engen Größenverteilung.<sup>[100]</sup>



**Abbildung 2.9:** Schematische Darstellung zur Bildung von Mikrokapseln über *in situ* Polymerisation.<sup>[83]</sup> Übernommen mit Genehmigung von Ref. [83]. Copyright © 2015 Elsevier Ltd.

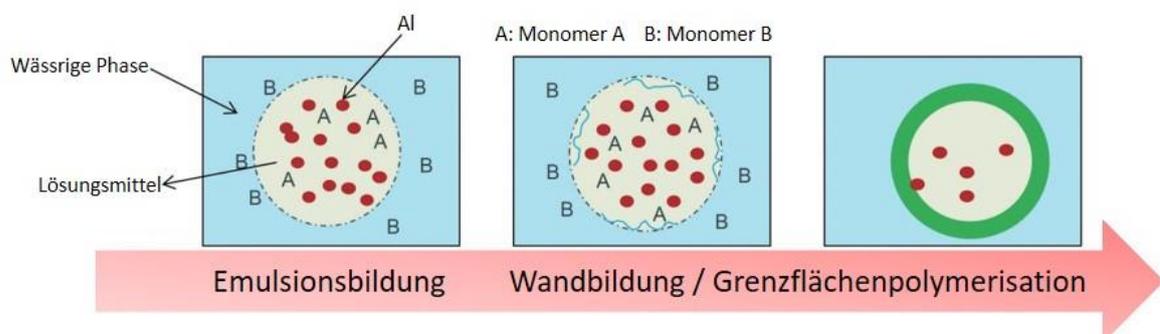
Die meisten *in situ* Polymerisationen zur Herstellung von Kapseln für die Verwendung in selbstheilenden Materialien werden in o/w Emulsionen hergestellt. Die ersten selbstheilenden Kapseln wurden über *in situ* Polymerisation hergestellt. Dabei wurde Dicyclopentadien mit einer Poly(harnstoff-formaldehyd) (PUF) Hülle umgeben. Nach dem Trocknen der Kapseln werden sphärische, frei fließende Kugeln erhalten. Sie weisen je nach Rührgeschwindigkeit (200–2000 rpm) einen Durchmesser von 10–1000  $\mu\text{m}$  auf. Dabei variiert die Hüllwanddicke mit dem Durchmesser in einem Bereich von 160–220 nm.<sup>[101]</sup> Aufbauend auf dieser ersten Arbeit wurden verschiedene andere Materialien mit PUF Hüllen verkapselt. Beispielsweise konnten Epoxymonomer, latente Härter,<sup>[102]</sup> Leinsamenöl<sup>[103]</sup> und reaktive Komponenten für die Azid-Alkin „Click“-Reaktion verkapselt werden.<sup>[104]</sup> Trotz der häufigen Verwendung von PUF als Hüllwand weist dieses Polymer einige Nachteile auf, die den Einsatz in Mikrokapseln negativ beeinflussen. Dieses Polymer ist nur wenig beständig gegenüber äußeren Einflüssen (UV-Licht) und weist eine hohe Durchlässigkeit beziehungsweise Sprödigkeit auf. Außerdem ist es lediglich bis etwa 200 °C thermisch stabil und es kommt zur Freisetzung von Formaldehyd. Dies gilt besonders bei hohen Temperaturen. Um diese Nachteile zu umgehen, haben *Yuan et al.* Harnstoff durch Melamin ersetzt. Mit diesem Poly(melamin-formaldehyd) (PMF) Polymer konnten verschiedene Substanzen, wie das niedermolekulare Epoxidharzmonomer 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure-bis-(glycidylester) oder der Epoxidharzhärter Polythiol, erfolgreich verkapselt werden.<sup>[105]</sup> Der Einsatz in selbstheilenden Epoxidharzen zeigte gute Ergebnisse. Diese konnten auch nach einer längeren Zeit bei Temperaturen von 250 °C erzielt werden. Hier lag die Selbstheilungseffizienz bei 72–86 %. Bis zu einer Temperatur von 200 °C ist die Effizienz der Selbstheilung auf einem konstant hohen Niveau. Dabei gibt es keinen Unterschied, ob die Aushärtung oder die Lagerung bei hohen Temperaturen stattfindet.<sup>[106]</sup> PMF Mikrokapseln

wurden nicht nur in Epoxidharzen erfolgreich eingesetzt. Sie zeigten auch gute Ergebnisse beim Einsatz in selbstheilenden thermoplastischen Polymeren, wie Poly(styrol) und Poly(methylmethacrylat).<sup>[107]</sup>

Der Nachteil von PMF als Hüllwandmaterial sind die vergleichsweise hohen Kosten im Vergleich zu PUF. Deswegen versuchten *Liu et al.* ein Material mit vergleichbaren Eigenschaften zu PMF durch die Kombination der Monomere von PMF und PUF zu erhalten. Das erhaltene Poly(melamin-harnstoff-formaldehyd) (PMUF) profitiert neben dem geringeren Kostenaufwand auch von den vereinfachten Synthesebedingungen im Vergleich zu PUF. Es konnte gezeigt werden, dass sich PMUF für die Verkapselung von 5-Ethyliden-2-norbornen und 5-Ethyliden-2-norbornen mit 10 gw.% eines Norboren-basierten Vernetzers eignet. Diese Kapseln eignen sich zusammen mit geringen Katalysatormengen für die Selbstheilung. Die erhaltenen Kapseln zeigen bessere Eigenschaften im Hinblick auf Lagerstabilität, Dicke der Hülle und Effizienz bei der Selbstheilung im Vergleich mit PUF Hüllen.<sup>[108]</sup>

### Grenzflächenpolymerisation

Die Grenzflächenpolymerisation ist der zuvor diskutierten *in situ* Polymerisation sehr ähnlich. Auch in diesem Fall ist eine kontinuierliche und dispergierte Phase vorhanden, die durch eine oberflächenaktive Substanz stabilisiert wird. Allerdings liegen die für die Synthese der Hüllwand erforderlichen Monomere getrennt in den beiden Phasen vor. Im Regelfall wird das Kernmaterial in der kontinuierlichen Phase dispergiert. Dabei enthält eine der Phasen bereits ein Monomer für die spätere Synthese des Hüllwandpolymers. Anschließend wird das zweite Monomer, das in der anderen Phase löslich ist, zugegeben. Als Monomere dienen meist Moleküle mit hochreaktiven funktionalen Gruppen wie Isocyanaten, Aminen, Aldehyden oder Säurechloriden. Durch den entsprechenden Reaktionspartner kommt es an der Grenzseite sofort nach der Zugabe des zweiten Monomers zu einer schnellen Reaktion.<sup>[109-115]</sup>



**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung der Grenzflächenpolymerisation bei der Verkapselung von Lösungsmittel.<sup>[116]</sup> Übernommen von Ref. [116]

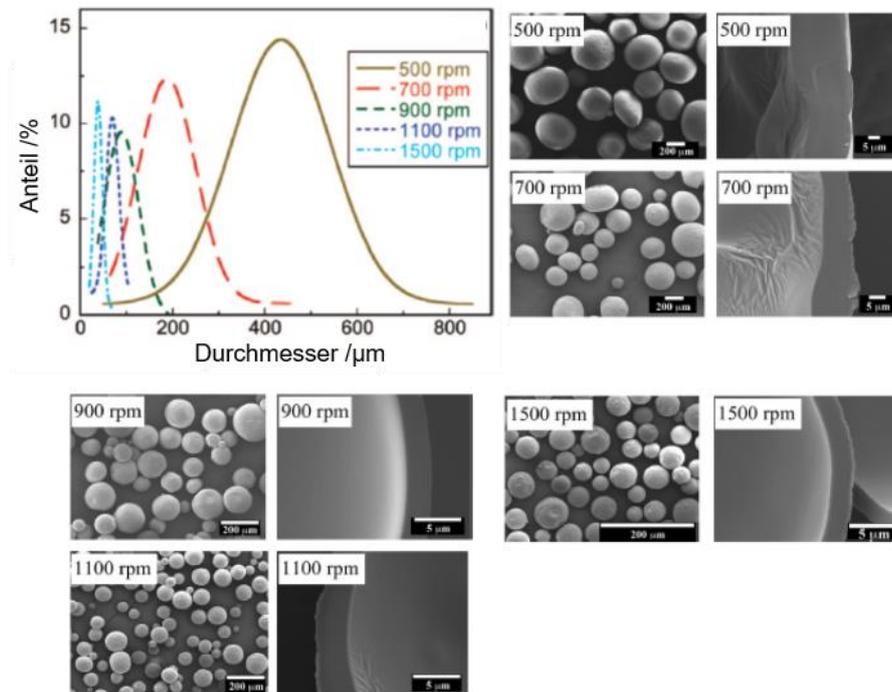
Der Vorteil dieser Verkapselungstechnik liegt allen voran in der schnellen und effektiven Reaktion, die zur Verkapselung führt. Außerdem sind diese Reaktionen unter milden Bedingungen durchführbar. Durch die schnelle Reaktion an der Grenzfläche liegen meist noch einige Oligomere oder kurze Polymere vor. Wenn sich diese im Kern der Kapseln befinden und nicht zur Bildung der Hülle beitragen, weil sie beispielsweise im Kernmaterial löslich sind, führen sie zu einer niedrigeren Beladung der Kapseln. Nicht reagiertes Monomer im Kern kann durch Reaktionen oder Kontaminationen des Kernmaterials und damit zu einer Deaktivierung des Materials führen. Somit kann leicht die Effektivität der Selbstheilung verringert werden.<sup>[109-115]</sup>

Für diese Methode wird vorwiegend das zu verkapselnde Material, das in einem Großteil der Fälle nach der Aktivierung für selbstheilende Anwendungen eingesetzt wird mit einem reaktiven Isocyanat gemischt. Als mögliche Reaktionspartner stehen mit Wasser mischbare Polyole und Polyamine zur Verfügung. Auf diese Weise kann 2-Octylcyanoacrylat mit einem Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) -basiertem Polyurethan (PUR) Präpolymer und Butan-1,4-diol (BD) verkapselt werden. 2-Octylcyanoacrylat findet als Klebstoff in medizinischen Anwendungen Verwendung.<sup>[117]</sup> Nach dem gleichen Prinzip ist es möglich beispielsweise Insektizide,<sup>[112]</sup> Octadecan, das als Phasenwechselmaterial für thermisch anpassbare Anwendungen verwendet werden kann,<sup>[111]</sup> oder Diammoniumhydrogenphosphat, das zusammen mit der Polyurethanhülle gute Eigenschaften als Flammenschutzmittel aufweist, zu verkapseln.<sup>[118]</sup> Bei der Verkapselung von Pyriproxyfen, das als Insektizid eingesetzt wird, können Kapseln mit einer Polyurethanhülle erhalten werden, die in Wasser suspendiert werden können und platzen, sobald das Wasser entfernt wird. Beim eigenständigen Platzen der Kapseln spielt die Wanddicke und das verwendete Isocyanat eine wichtige Rolle.<sup>[119]</sup>

Auf die gleiche Weise kann Parfümöl mit TDI und verschiedenen langen Kettenverlängerern verkapselt werden. Hierfür können Poly(ethylenglycol) (PEG,  $M_w$  400, 600, 1000, 2000 kDa), Ethylenglycol, Butan-1,4-diol (BD), Hexan-1,6-diol und Ethylendiamin verwendet werden. Bei der anschließenden Analyse zeigte sich, dass mit einem sinkenden Molekulargewicht des Kettenverlängerers, porösere und durchlässigere Kapseln erhalten werden. Dies kann auf einen Anstieg von hydrophoben Segmenten in der Hülle zurückgeführt werden. Des Weiteren wird die Hülle mit sinkendem Molekulargewicht dünner. Durch die Wahl des Polyols oderamins lässt sich die Freisetzungsrates über das Verhältnis von weichen zu harten Segmenten steuern. Isocyanate werden in der Regel als harte Segmente und Kettenverlängerer als weiche Segmente bezeichnet, da sie eine höhere Flexibilität und Drehbarkeit der Bindungen aufweisen.<sup>[120]</sup>

## 2.3 Verkapselung von Isocyanaten

Polyurethane werden schon seit einigen Jahrzehnten als widerstandsfähige Beschichtungen oder Klebstoffe eingesetzt. Polyurethane sind aus Polyalkoholen und reaktiven Isocyanaten aufgebaut. Isocyanate weisen eine hohe Toxizität und erbgutschädigende Wirkung auf, weshalb die Exposition mit diesen Verbindungen so weit wie möglich reduziert werden muss. Eine Möglichkeit besteht in der Verkapselung von Isocyanaten. Diese Kapseln können neben der Vermeidung des direkten Umgangs mit Isocyanaten in selbstheilenden Beschichtungen verwendet werden. Die Verkapselung von Isocyanaten erfolgt in einem Großteil der Fälle über Grenzflächenpolymerisation. Bei ersten Versuchen Isocyanate zu verkapseln, wurden die weniger reaktiven geblockten Isocyanate verwendet. Die Kapseln bestanden aus Polystyrol mit hydroxyl- oder aminfunktionalisierten polymeren Nanokapseln und wurden über Emulsionspolymerisation erhalten. Die geblockten Isocyanate lassen sich durch Temperaturerhöhung in ihre aktive Form umwandeln.<sup>[121]</sup> Allerdings ist die Verwendung von geblockten Isocyanaten im industriellen Maßstab durch den zusätzlichen Schritt zur Aktivierung der Isocyanate limitiert. Ein wichtiger Schritt bei der Verkapselung von Isocyanaten gelang *Yang et al.* 2008. Sie berichteten über die erste erfolgreiche Verkapselung von flüssigem Isophorondiisocyanat (IPDI) für die Verwendung in selbstheilenden Beschichtungen. Für die Verkapselung wird ein Präpolymer auf Toluoldiisocyanat- (TDI)-Basis mit IPDI gemischt.<sup>[122]</sup> Da aromatische Isocyanate deutlich reaktiver sind als Aliphatische, reagiert das Präpolymer schneller und bildet einen Bestandteil der Hülle. Das Isocyanatgemisch wird unter starkem Rühren in Wasser, das ein Schutzkolloid (z. B. Gummi arabicum) enthält, zu einer homogenen Emulsion verführt. Das Dispergiermittel verhindert die Reaktion des Isocyanats mit Wasser für eine gewisse Zeit. Durch die Zugabe eines Polyols, wie Butan-1,4-diol (BD), das schneller mit Isocyanaten reagiert als Wasser, wird die Hülle ausgebildet. Das Isocyanat stellt im Polyurethan den „harten“, unbeweglichen Teil dar. Das Polyol wird im Allgemeinen als Kettenverlängerer bezeichnet und bildet den „weichen“ Teil des Polyurethans. *Yang et al.* konnten auf diese Weise glatte Mikrokapseln herstellen, deren Größe stark von der Rührgeschwindigkeit abhängt.<sup>[122]</sup> Durch die Veränderung der Rührgeschwindigkeit in einem Bereich von 500–1500 rpm konnten *Sottos et al.* den mittleren Durchmesser der Kapseln in einem Bereich von 40–400 µm einstellen (Abbildung 2.11). Bei dieser Betrachtung ist außerdem aufgefallen, dass ein konstantes Verhältnis zwischen dem Durchmesser der Kapseln und der Dicke der Hüllwand besteht. Dieses beträgt etwa 0.05.<sup>[122]</sup> Abgesehen von BD können auch andere Polyole, wie Glycerin verwendet werden. Polyole mit mehr als zwei Hydroxylgruppen erlauben den Aufbau von komplexen 3-dimensionalen Netzwerken.<sup>[123]</sup>

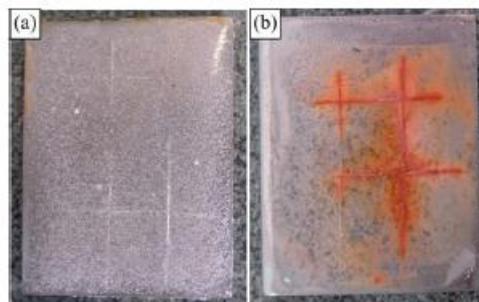


**Abbildung 2.11:** oben rechts: Abhängigkeit der Durchmesser der Kapseln in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit. Morphologie der Kapseln und der Hüllwand in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit.<sup>[122]</sup> Übernommen mit Genehmigung von Ref. [122]. Copyright © 2008, American Chemical Society.

Neben den bereits diskutierten Parametern werden die Morphologie und der Durchmesser der Kapseln maßgeblich durch die verwendete oberflächenaktive Substanz beeinflusst. Beim Vergleich verschiedener Konzentrationen der Dispergiertmittel Gummi arabicum, Tween 20, Tween 80, Span 20, *N,N,N*-Trimethyl-1-hexadecanaminiumbromid, Natriumlaurylsulfat, Natriumdodecylbenzylsulfonat/Poly(vinylpolypyrrolidon) und Polyvinylalkohol wurden Natriumdodecylbenzylsulfonat/Poly(vinylpolypyrrolidon) und Polyvinylalkohol als die vielversprechendsten Kandidaten ausgemacht. Sie eignen sich besonders zur Stabilisierung der niedrigviskosen Ölphase des verwendeten IPDI. Neben der Stabilisierung der Tröpfchen spielt das Dispergiertmittel bei der Steuerung der Reaktionsgeschwindigkeit der Grenzflächenpolymerisation eine wichtige Rolle.<sup>[44]</sup>

Abgesehen von IPDI kann ebenfalls das aliphatische Hexamethylendiisocyanat (HDI) verkapselt werden. Hierfür wird HDI mit kommerziell erhältlichem Methylendi(phenylisocyanat)- (MDI)-Präpolymer gemischt und mit BD umgesetzt. Der Anteil des Kernmaterials erhöht sich mit abnehmender Synthesetemperatur von 18 % bei 60 °C auf bis zu 65 % bei 30 °C. Neben der Temperatur zeigt die Rührgeschwindigkeit einen Einfluss auf den Kernanteil. Dieser sinkt mit steigender Rührerdrehzahl in einem Bereich von etwa 50–60 %. Gleichzeitig nimmt die Ausbeute ab. Ein weiterer Faktor, der einen Einfluss auf den Durchmesser der Kapseln nimmt, ist die Konzentration der oberflächenaktiven Substanz. Mit

steigender Konzentration von Gummi arabicum nimmt der Durchmesser deutlich ab. Diese Kapseln können in Epoxidharzbeschichtungen eingebracht und ihre selbstheilende Wirkung getestet werden. Hierfür werden zwei Stahlplättchen mit Epoxidharz (einmal mit und ohne Kapseln) beschichtet, die Beschichtung gezielt zerkratzt und in eine Natriumchloridlösung getaucht. Nach 48 h sind deutliche Unterschiede bei der Rostbildung zu beobachten (Abbildung 2.12). Bei der Kontrollprobe sind deutliche Rostspuren zu beobachten, während das andere Stahlplättchen keine Rostbildung aufweist. Dies deutet auf eine effektive Reparatur der Kratzer durch das verkapselte Isocyanat hin.<sup>[124]</sup> Bei der Verwendung von verkapseltem IPDI in 76 µm großen Kapseln führt eine Einbettung in Epoxidharz bei einem Kapselgehalt von 15 gw.% nicht zur Beeinflussung der Zugfestigkeit des Epoxidharzes. Allerdings zeigt das System eine Selbstheilungseffizienz von etwa 96 %.<sup>[44]</sup> Durch die Verwendung von größeren Kapseln mit einem höheren Anteil an Kernmaterial, kann die selbstheilende Wirkung von Beschichtungen weiter gesteigert werden. *Kang et al.* konnten diesen Zusammenhang bei verkapseltem IPDI mit zunehmendem Durchmesser gesteuert durch die Rührerdrehzahl nachweisen. Für die Synthese dieser Kapseln wird Polyvinylalkohol als Emulgator verwendet, das zu Beginn der Reaktion mit Polymethylen polyphenyl polyisocyanat reagiert. Eine zweite Schicht wird durch die Zugabe von Diethylentriamin erzeugt. Auf diese Weise werden stabile und resistente Kapseln erhalten.<sup>[125-126]</sup>



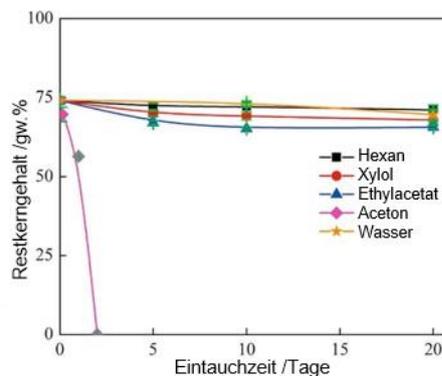
**Abbildung 2.12:** Korrosionstest von Stahlplättchen, die mit einem (a) Epoxidharz mit 10 gw.% der hergestellten HDI gefüllten Mikrokapseln gemischt wurden; (b) Kontroll-Epoxidharzbeschichtung. Die Stahlplättchen wurden für 48 h in 10 %ige Natriumchlorid-Lösung getaucht.<sup>[124]</sup> Übernommen mit Genehmigung von Ref. [124]. Copyright © 2011, Royal Society of Chemistry

Polyurethankapseln, die mit multifunktionalem vorpolymerisiertem IPDI gefüllt sind, zeigen im Vergleich zu solchen mit monomerem IPDI eine bessere und schnellere Selbstheilung der Beschichtung. Die beobachteten Unterschiede und die bessere Wirkung von multifunktionalem vorpolymerisiertem IPDI wird auf das höhere Molekulargewicht zurückgeführt. Mit diesen Kapseln kann bereits bei einem Gewichtsanteil von 10 % eine Selbstheilungseffizienz von 95 % erreicht werden.<sup>[45]</sup>

Nach den ersten erfolgreichen Verkapselungsversuchen, die vorwiegend mit den weniger reaktiven aliphatischen Isocyanaten stattgefunden haben, wurde der Fokus in den letzten Jahren vermehrt auf die aromatischen Isocyanate gelenkt. Besondere Aufmerksamkeit hat hierbei MDI erhalten, da es besonders für industrielle Anwendung von großem Interesse ist. Kommerzielles polymeres MDI konnte in einer Öl-in-Wasser-Emulsion erfolgreich verkapselt werden. Zur Verkapselung wird das MDI mit dem etwas reaktiveren TDI gemischt, das nach der Zugabe von verschiedenen Kettenverlängerern mit diesen zur Hülle reagiert hat. Ethylendiamin, Polyethylenimin (PEI), Triethoxy(octyl)silan (n-OTES) und 3-(2-Aminoethylamino)propyltrimethoxysilan(aminosilan) werden als aktive oder „latent“ aktive Wasserstoffquellen verwendet. Es stellte sich heraus, dass eine Kombination aus PEI und n-OTES einen guten Kompromiss zwischen Verkapselungseffektivität und Lebensdauer bietet.<sup>[127]</sup> Durch die Verwendung verschiedener Emulgatoren (Gummi arabicum und Tween 40) kann ebenfalls polymeres MDI erfolgreich verkapselt werden. Die Kapseln, die mit Tween 40 hergestellt werden, sind kleiner, zeigen eine homogenere sphärischere Form und glatterer Oberfläche. Neben den Emulgatoren wird der Einfluss der Temperatur und der Rührerdrehzahl auf die resultierenden Kapseln untersucht. Dabei stellt sich heraus, dass die Rührgeschwindigkeit einen größeren Einfluss auf den Durchmesser hat als die Temperatur. Diese Kapseln werden in ein Urea-Formaldehyd Harz eingebracht und durch die Ausbildung von Urethanbindungen bei der Verklebung von Sperrholz eine 15 % höhere Zugscherfestigkeit und ein 30 % höheres Bruchmodul als ohne die Kapseln erzielt.<sup>[128]</sup>

Ein Nachteil dieser Kapseln liegt in ihrer beschränkten Lagerstabilität. Der Kernanteil sinkt innerhalb eines Monats von 60 auf 45 %.<sup>[124]</sup> Durch die Modifikation der Hüllwand mit hydrophoben Hexamethyldisilazan und verschiedenen fluorierten Substanzen werden sphärische Kapseln mit unterschiedlichen Durchmessern mit einem hohen Kernanteil von bis zu 85 % erhalten. Bei nicht modifizierten Kapseln fällt der Kernanteil des IPDI innerhalb eines Tages von 49 auf 19 %. Bei den modifizierten Kapseln kann der Kernanteil deutlich länger auf einem hohen Niveau gehalten werden.<sup>[129]</sup> Um die Stabilität von verschiedenen Hüllenmaterialien zu untersuchen wird IPDI mit Polyurethan (PU), Poly(harnstoff-formaldehyd) (PUF) und zweilagiges Polyurethan/Poly(harnstoff-formaldehyd) (PU/PUF) verkapselt und verglichen. Dabei zeigt sich, dass gute mechanische Stabilitäten erhalten werden können.<sup>[43]</sup> Bei der Verkapselung von 4,4'-Methylen-bis-(cyclohexylisocyanat) (HDMI) mit einer zweilagigen Hülle auf Polyharnstoff und Poly(harnstoff-formaldehyd) Harz (PUF) -Basis zeigt in Wasser und verschiedenen organischen Lösungsmitteln nach 20 Tagen einen hohen Restkernanteil (Abbildung 2.13). Intelligenten Beschichtungen mit diesen Kapseln (10 gw.% Mikrokapself) zeigen eine hervorragende selbstheilende

Korrosionsschutzwirkung in Natriumchloridlösung. Der Reibungskoeffizient der geheilten Beschichtung sinkt um 80 % im Vergleich zur Kontrollprobe.<sup>[42]</sup>



**Abbildung 2.13:** Beständigkeit der Mikrokapseln gegenüber organischen Lösungsmitteln für unterschiedliche Zeiträume.<sup>[42]</sup> Übernommen mit Genehmigung von Ref. [42]. Copyright © 2018, Elsevier B.V..

Verkapselte Isocyanate werden außer in selbstheilenden Beschichtungen auch in aktivierbaren Klebstoffen eingesetzt. Durch die Grenzflächenpolymerisation von Polymethylen polyphenyl polyisocyanat können Kapseln mit einer glatten und dichten Hülle hergestellt werden. Sie wiesen einen Isocyanat-Gehalt (NCO-Gehalt) von 25 % bei einem Kernanteil von 77 % auf. In 180 Tagen kommt es lediglich zu einem Abfall des NCO-Gehalts um 6 % und eine Abnahme des Kernanteils um 17.3 %. Bei der Verwendung des verkapselten Polymethylen polyphenyl polyisocyanats als Quervernetzer bei der Herstellung von Sperrholz zeigt dieses eine höhere Zugscherfestigkeit als dies nach der chinesischen Norm (GB/T 9846-2015) vorgeschrieben ist.<sup>[130]</sup> Abgesehen von der Verkapselung mit Polyurethanen oder Polyharnstoffen über Grenzflächenpolymerisation lässt sich IPDI auch im thermoresponsiven Poly( $\epsilon$ -caprolacton) in einer Öl-in-Öl-in-Wasser Emulsion über das Lösungsmittelverdampfungsverfahren darstellen. Hierbei werden Kernanteile von bis zu 60 % erzielt. Die Kapseln können durch Temperaturerhöhung oder die Ausübung von Druck aktiviert werden und zeigten gute Resultate bei der Verwendung als Quervernetzer für die Anwendung in Klebstoffen.<sup>[131]</sup>

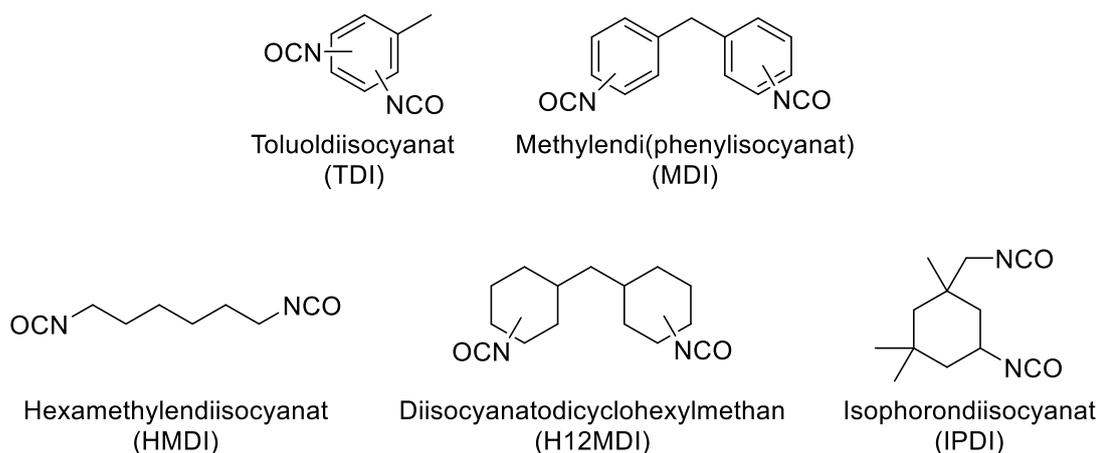
### 3 Zielsetzung

Isocyanate spielen in unserem täglichen Leben eine wichtige Rolle. Sie reagieren zusammen mit Polyolen zu Polyurethanen, die uns häufig in Form von Schäumen, Lacken oder Klebstoffen begegnen. Isocyanate zeigen eine krebserzeugende Wirkung oder mindestens hohe Toxizität. Deshalb soll der Einsatz durch die Verwendung alternativer Kunststoffe reduziert oder mindestens die Exposition vermindert werden. Allerdings können nicht bei allen Anwendungen Polyurethane durch andere Kunststoffe substituiert werden. Aus diesem Grund wird nach einer Möglichkeit gesucht, die Verwendung von Isocyanaten zu ermöglichen, diese aber sicherer zu gestalten. In den letzten Jahren haben sich einige Forschungsarbeiten auf die Verkapselung von Isocyanaten konzentriert.<sup>[42, 45, 122, 124, 132]</sup> Hier konnten vorwiegend im Bereich der selbstheilenden Kunststoffe oder Beschichtungen beachtliche Erfolge verzeichnet werden. Wird der Lack beschädigt, werden die in den Lack eingebetteten mit Diisocyanaten gefüllten Kapseln ebenfalls zerstört und das austretende Isocyanat bildet eine schützende Polyurethan-/ Polyharnstoffschicht, die beispielsweise die Korrosion eines Bauteils verhindert.<sup>[43, 110]</sup> Die Reaktion wird durch die in der Umgebung befindliche Feuchtigkeit ermöglicht. Durch die Verkapselung und die nach der Freisetzung schnell ablaufende Reaktion wird eine Exposition minimiert.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollen im Rahmen dieser Arbeit verkapselte Isocyanate für die Anwendung in aktivierbaren Klebstoffen entwickelt werden. Die hergestellten Kapseln sollen lagerstabil sein und reaktives Diisocyanat enthalten, das durch einen externen Reiz, wie Druck, Temperatur oder Licht, freigesetzt werden kann. Für die geplante Anwendung müssen die Kapseln Temperaturen im Bereich von  $-30\text{ °C}$  bis  $90\text{ °C}$ , eine Luftfeuchtigkeit von bis zu 85 %, UV-Licht durch Sonneneinstrahlung und dem Druck, der durch Lagerung entstehen kann, standhalten können. Der bislang auf aliphatische Isocyanate begrenzte Umfang an Möglichkeiten soll auf reaktivere aromatische Isocyanate erweitert werden. Diese reagieren nach der Aktivierung schneller und das Fügen der Bauteile wird dadurch erheblich verkürzt. Hierfür müssen passende Prozessparameter gefunden werden. Viele Faktoren haben einen Einfluss auf die Größe, Größenverteilung, Stabilität oder Oberflächenbeschaffenheit von Isocyanatkapseln. Größe und Größenverteilung werden maßgeblich durch die Geometrie des Rührers und des Gefäßes, sowie die Rührgeschwindigkeit beeinflusst. Da die meisten Isocyanatkapseln über Grenzflächenpolymerisation hergestellt werden, spielt die Wahl des Emulgators und dessen Konzentration bei der Bildung und der Stabilisierung der Isocyanattröpfchen in der Emulsion eine wichtige Rolle. Somit hat der verwendete Emulgator ebenfalls Einfluss auf die Größe und die Größenverteilung.<sup>[130, 132]</sup> Neben diesen Faktoren darf die Bedeutung des gewählten

Isocyanats, Polyols und Polyamins nicht vernachlässigt werden. Diese bestimmen wiederum die Stabilität und die Oberflächenbeschaffenheit der Kapseln. Aufbauend auf den bekannten Ergebnissen sollen aktivierbare Kapseln mit aromatischem Isocyanat hergestellt, die verschiedenen Einflussgrößen beurteilt und die resultierenden Kapseln untersucht werden.

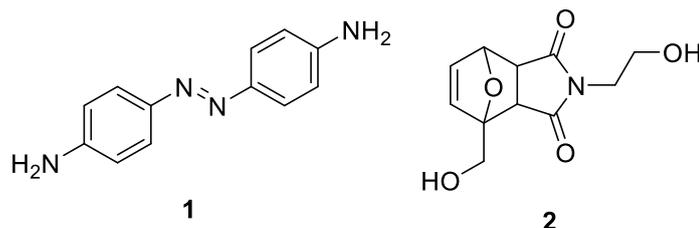
Im Rahmen dieser Arbeit werden hierfür zwei Rührer und vier Emulgatoren betrachtet und deren Einfluss auf die resultierenden Kapseln untersucht. Abbildung 3.1 zeigt die Isocyanate Toluoldiisocyanat (TDI), Methylen-di(phenylisocyanat) (MDI), Hexamethyldiisocyanat (HMDI), Diisocyanatodicyclohexylmethan (H12MDI) und Isophorondiisocyanat (IPDI), die für die Synthese zur Verfügung stehen. Durch gezieltes Mischen der Isocyanate sollen flüssige, funktionale Kerne der Kapseln erzeugt werden. Gelingt dies nicht allein auf der Basis der hier dargestellten Isocyanate, soll überprüft werden, ob dies beispielsweise durch die Addition eines Lösungsmittels möglich ist. Dieses soll den Kern verflüssigen, aber den Isocyanat-Gehalt nicht gravierend senken, da die Kapseln ähnliche Eigenschaften, wie lösemittelfreie Kapseln aufweisen sollen.



**Abbildung 3.1:** Strukturformeln einiger gängiger Diisocyanate.

Um eine stabile Hülle zu erhalten, werden verschiedene Polyole und Polyamine untersucht. Neben der erhaltenen Funktionalität soll in diesem Zusammenhang ebenfalls der Einfluss der verwendeten Polyole und Polyamine auf die Langzeitstabilität untersucht werden. Zusätzlich hierzu soll überprüft werden, ob die Einführung einer zweiten Hülle aus beispielsweise Harnstoff-Formaldehyd-Harz eine entscheidende Verbesserung hinsichtlich der Langzeitstabilität bewirkt. Gleichzeitig dürfen die Aktivierbarkeit und der Isocyanatanteil nicht gravierend beeinträchtigt und nachhaltig geschwächt werden.

Neben der Aktivierung durch Druck können Isocyanatkapseln auch durch Temperatur oder Licht aktiviert werden. Hierfür sollen im Rahmen dieser Arbeit ein funktionelles Diels-Alder Addukt und ein funktionelles Azobenzol-Derivat (Abbildung 3.2) hergestellt werden.



**Abbildung 3.2:** Struktur des Azobenzol-Derivats (1) und des Diels-Alder Addukts (2).

Durch den gezielten Einbau dieser Verbindungen soll eine funktionelle Hüllwand entstehen, die bei einem entsprechenden Reiz das Isocyanat freisetzt. Wird **1** verwendet, sollen durch die auftretende Konformationsänderung bei der Einstrahlung von Licht mit entsprechender Wellenlänge Kanäle gebildet werden, durch die das Isocyanat im Inneren die Kapsel verlassen kann. Analog sollen die Kanäle bei der Verwendung von **2** bei Temperaturerhöhung durch die stattfindende *retro*-Diels-Alder Reaktion gebildet werden. An dieser Stelle soll untersucht werden, ob ein gezielter Einbau der oben gezeigten Verbindungen in die Hülle und eine Aktivierung auf die geplante Weise möglich ist. Die Konzentration, mit der die funktionellen Moleküle in die Hülle eingebaut werden müssen, um den gewünschten Effekt zu erzielen, soll gefunden werden.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Synthese von Mikroverkapselten Isocyanaten in nicht-wässrigen Systemen

Verkapselte Isocyanate gewinnen sowohl in der Industrie als auch in der Forschung an Bedeutung, da die schädliche Exposition mit diesen Verbindungen verhindert oder zumindest minimiert werden soll. In der bisherigen Forschung wird vorwiegend die Verwendung der weniger reaktiven aliphatischen Isocyanate, wie Isophorondiisocyanat (IPDI) oder Hexamethylendiisocyanat (HMDI), diskutiert. In einem Patent der Fraunhofer Gesellschaft wird hingegen auch die Möglichkeit zur Verkapselung der reaktiveren aromatischen Isocyanate beschrieben.<sup>[133]</sup>

Auf der Grundlage dieses Patents wurden einige Versuche zur Verkapselung von aromatischen Isocyanaten im Labormaßstab vorgenommen. Die untersuchten Bedingungen sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Zur Herstellung wird wie in 6.4 Verkapselungsverfahren beschrieben vorgegangen. Hierbei wird das Polysorbat Tween 80 als Emulgator in Butan-1,4-diol gelöst. Anschließend wird eine Lösung aus dem monomeren Isomerengemisch des Methylendi(phenylisocyanat) (MDI; Desmodur 2460M) und dem multifunktionalen polymeren Diphenylmethandiisocyanat (PMDI) zugegeben. PMDI weist eine höhere Reaktivität auf als MDI, wodurch es größtenteils mit Butan-1,4-diol zur Hülle reagiert. Hierdurch werden zunächst die Polymerketten verlängert und weiche Segmente aus dem Diol in das Polymer eingebaut. Durch die anschließende Zugabe von Triethylentetramin (TETA) reagieren alle an der Oberfläche verbleibenden Isocyanate mit dem reaktiveren Amin. Durch die vier Aminogruppen kommt es außerdem zu einer Quervernetzung der Hülle.

**Tabelle 4.1:** Reaktionsbedingungen zur Verkapselung von MDI in Butan-1,4-diol.

Ansatz	Tween 80 [mL]	Desmodur 2460M [mL]	TETA [mL]	PMDI [mL]
1 <sup>a</sup>	0.1	2.0	0.9	0.1
2 <sup>a</sup>	0.1	2.0	1.0	0.2
3 <sup>a</sup>	0.2	2.0	1.5	0.1
4 <sup>a</sup>	0.3	2.0	1.5	0.1
5 <sup>b</sup>	0.1	2.0	0.5	0.2
6 <sup>b</sup>	0.2	2.0	0.5	0.2

Reaktionsbedingungen: 20 mL Butan-1,4-diol, 40 °C, <sup>a</sup> Rührer 2, 700 rpm; <sup>b</sup> Rührer 1, 1200 rpm

Unter diesen Bedingungen konnten lediglich Flocken und keine Kugeln isoliert werden. Mit Beginn der Zugabe kam es unverzüglich zu einer Eintrübung der Lösung und in keinem der Fälle konnte eine Emulsionsbildung beobachtet werden. Hierfür wurden kleine Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und unverzüglich lichtmikroskopisch untersucht. Dies lässt darauf schließen, dass die Urethanbildung deutlich schneller abgelaufen ist, als die

Tröpfchenbildung. Sowohl der Wechsel des Rührers als auch die Änderung der Drehzahl (700 rpm auf 1200 rpm) hat zu keiner entscheidenden Verbesserung der Resultate geführt. Durch die Verwendung eines modifizierten Kreuzbalkenrührers (Rührer 1, Abbildung 6.1) konnte ein homogeneres Scherkräftefeld erzeugt werden, wodurch die Bildung der Emulsion verbessert werden kann. Da die Kräfte sowohl von der Geometrie als auch von der Geschwindigkeit abhängen, wurden in diesen Versuchen unterschiedliche Geschwindigkeiten für den jeweiligen Rührer gewählt. Wie bereits erwähnt, konnte im Rahmen dieser Arbeit kein Erfolg durch die Variation der Geometrie und Rührerdrehzahl erzielt werden. Die Bildung einer Emulsion hängt zusätzlich maßgeblich vom verwendeten Emulgator ab. Angesichts dessen wurde der Anteil an Tween 80 in diesem Zusammenhang variiert. Durch die höhere Konzentration sollte das zugetropfte Isocyanat vor einer direkten Reaktion mit dem Alkohol geschützt und die Bildung einer Emulsion ermöglicht werden. Durch Variation der Parameter konnte keine Bildung einer Emulsion erzielt werden. Zusätzlich wurde die Menge des verwendeten Isocyanats und dessen Zusammensetzung verändert. Durch einen höheren Anteil an PMDI wird die Bildung einer stabileren Hülle erwartet. Allerdings hat dies aufgrund der höheren Reaktivität zu einer schnelleren Eintrübung des Reaktionsgemisches geführt. Nach der Isolierung des erhaltenen Feststoffes konnte kein Isocyanat nachgewiesen werden.

Für die gescheiterte Synthese der mikroverkapselten Isocyanate kann der Unterschied der Viskosität von Butan-1,4-diol und dem Isocyanatgemisch angeführt werden. Liegen diese zu weit auseinander, so ist die Bildung einer Emulsion nicht möglich. Möglicherweise war die Auswahl des Rührers nicht optimal und eine andere Rührergeometrie wäre für die höhere Viskosität von Butan-1,4-diol, verglichen mit Wasser, besser geeignet. Allerdings sind die Möglichkeiten in diesem Zusammenhang so vielfältig, dass dies den Rahmen dieser Arbeit übersteigt. Eine andere mögliche Ursache kann die zu schnelle Reaktion der Isocyanate mit dem Alkohol sein. Diese Reaktion kann möglicherweise durch die Verwendung einer größeren Menge an Emulgator oder eines anderen geeigneten Emulgators, der besser für die Verwendung in Butan-1,4-diol geeignet ist, verlangsamt werden. Eine weitere Erhöhung der Emulgatorkonzentration über die bereits getestete, ist allerdings kritisch zu sehen, da bei zu hohen Konzentrationen die Emulsionsbildung nicht mehr möglich ist. Zusätzliche Probleme stellten die Angaben in dem Patent dar. Summiert man beispielsweise die angegebenen Anteile auf, so werden deutlich über 100 % erzielt, auch wenn jeweils die untere Grenze des angegebenen Bereichs verwendet wurde. Zudem fehlt eine Angabe, um welche Art von Anteilen es sich handelt. Unter Umständen waren die gewählten Bedingungen nicht so eingestellt, dass eine erfolgreiche Synthese der verkapselten Isocyanate möglich war. In dem Patent wird die Verkapselung in einer Ansatzgröße durchgeführt, die die

Möglichkeiten in einem Labor übersteigen. Möglicherweise konnten bei der Veränderung der Ansatzgröße die Bedingungen, die dem Patent zugrunde liegen nicht nachgestellt werden.

## 4.2 Synthese von Mikroverkapselten Isocyanaten in wässrigen Systemen

Da es keine weitere Quelle gibt, die die Verkapselung von Isocyanaten in wasserfreier Umgebung beschreibt, wird im Folgenden auf die Variante in Wasser zurückgegriffen. Zur Bildung einer stabilen Emulsion, wie es im vorliegenden Fall zur Verkapselung von Isocyanaten über Grenzflächenpolymerisation notwendig ist, sind Emulgatoren notwendig, für die „hydrophilic-lipophilic Balance (HLB)“ Werte angegeben werden können. Sie beschreiben den Anteil von hydrophilen und lipophilen Anteilen von nichtionischen Tensiden. Für stabile Emulsionen von Öl in Wasser werden Werte von 8.0–16.0 benötigt. Der genau benötigte Wert hängt maßgeblich von den verwendeten wässrigen und ölartigen Verbindungen ab.<sup>[134-135]</sup>

### 4.2.1 Verwendung von Tween 80 als Emulgator

Zunächst wurden einige Experimente mit dem Emulgator Tween 80 in Wasser durchgeführt (Tabelle 4.2). Hierbei wurde Tween 80 in Wasser gelöst und das Isocyanat unter konstantem Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. Nach der Bildung der Emulsion wurde zunächst das Diol Butan-1,4-diol und anschließend das Polyamin TETA zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde der entstandene Feststoff gewaschen, filtriert und getrocknet.

**Tabelle 4.2:** Reaktionsbedingungen zur Verkapselung von Isocyanaten in Wasser mit Tween 80 als Emulgator.

Ansatz	Desmodur 2460M [mL]	Desmodur 2727 E XP [mL]
1	2.0	–
2	1.0	–
3	0.7	0.5

Reaktionsbedingungen: 1.0 mL Tween 80 in 20 mL Wasser, 5.0 mL Butan-1,4-diol, 0.2 mL TETA, Rührer 2, 700 rpm, Raumtemperatur.

Tween 80 liegt mit einem HLB-Wert von 15.0 im oberen Bereich der möglichen Tenside, um Öl in Wasser Emulsionen zu stabilisieren. Tween 80 lässt sich zudem nicht gut in Wasser lösen, weshalb höhere Konzentrationen nicht möglich waren. Bei den hier betrachteten Fällen konnte eine erfolgreiche Bildung einer Emulsion mittel Lichtmikroskopie nachgewiesen werden. Allerdings handelte es sich bei dieser um eine instabile Emulsion, da die Tröpfchen zu größeren Tropfen agglomerieren. Dies spricht dafür, dass der verwendete Emulgator die Tröpfchen nicht ausreichend stabilisieren kann. Durch die Anpassung der Konzentration oder die Wahl eines anderen Emulgators könnte die Agglomeration vermieden

werden. Trotz der instabilen Emulsion wurde Butan-1,4-diol und TETA zugegeben. In Lösung schienen die Kapseln zunächst stabil zu sein. Allerdings verklebten die isolierten Kapseln nach dem Abfiltrieren, wodurch die weitere Verwendung nicht möglich war.

#### 4.2.2 Verwendung von Gummi arabicum als Emulgator

Als Alternative zu dem bereits diskutierten Tween 80 wird im Folgenden die Verwendung von Gummi arabicum diskutiert. Dieses findet im Zusammenhang mit der Verkapselung von Isocyanaten in wässrigen Systemen vielfach Erwähnung.<sup>[45, 129, 136]</sup> Gummi arabicum besitzt einen deutlich niedrigeren HLB-Wert von 8.0 und ist damit im unteren Bereich der Emulgatoren, die die Bildung von Öl in Wasser Emulsionen ermöglichen, zu finden.

#### Nur Desmodur 2460M in Kapseln mit Butan-1,4-diol und TETA

Zunächst wurde nach einer geeigneten Konzentration von Gummi arabicum gesucht. Hierfür wurde Desmodur 2460M als Isocyanat verwendet und Butan-1,4-diol und TETA als Reaktionspartner gewählt und lediglich die Konzentration an Gummi arabicum verändert (Tabelle 4.3). Alle Verkapselungen erfolgten nach dem in Abschnitt 6.4 Verkapselungsverfahren beschriebenen Vorgehen.

**Tabelle 4.3:** Variation der Menge an Gummi arabicum als Emulgator bei der Verkapselung von Desmodur 2460M in wässriger Umgebung.

Ansatz	Gummi arabicum [g]	Wasser [mL]	Desmodur 2460M [mL]
1	0.5	20	1.0
2	1.0	20	1.0
3	1.5	20	1.0
4	2.0	20	2.0

Reaktionsbedingungen: 4.0 mL Butan-1,4-diol, 1.0 mL TETA, Rührer 2, 700 rpm, Raumtemperatur.

Bei Ansatz 1 konnte ein Teil des Isocyanats erfolgreich in Kapseln eingeschlossen werden. Ein anderer Teil lag nach der Herstellung als loses Polymer vor und schied sich sowohl an dem Rührer als auch an der Glaswand ab. Daraus wird geschlossen, dass zu wenig grenzflächenaktive Substanz vorhanden war, um die zugegebene Menge an Isocyanat in Tröpfchen zu stabilisieren. Bei den Ansätzen 2–4 konnten erfolgreich Kapseln isoliert werden, wobei das beste Ergebnis hinsichtlich Größe und Größenverteilung für Ansatz 2 erzielt werden konnte. Für Ansatz 4 wurde dasselbe Verhältnis von Emulgator zu Desmodur 2460M wie in Ansatz 2 verwendet, allerdings wurde der Maßstab verdoppelt. Dies führte zu deutlich mehr Tröpfchen in gleichem Volumen, wodurch die Emulsion schlechter stabilisiert werden konnte und daraus eine breitere Größenverteilung resultierte. Dies könnte durch die Verwendung eines größeren Gefäßes und einer größeren Menge Lösungsmittel vermieden

werden. Mit einer Konzentration von etwa 50 mg/mL Gummi arabicum in Wasser konnten die besten Ergebnisse erzielt werden. Sowohl bei geringeren als auch bei höheren Konzentrationen kann keine homogene Größenverteilung erreicht werden. Ist zu wenig Emulgator vorhanden, so kann keine Emulsion gebildet werden. Liegt eine höhere Konzentration vor, werden Tröpfchen gebildet, diese agglomerieren jedoch schnell, woraus eine breitere Größenverteilung resultiert. Bei zu hohen Konzentrationen können wiederum keine Tröpfchen gebildet werden.

Bei der Optimierung der Emulgatorkonzentration wurde Rührer 2 verwendet (Abbildung 6.1). Hierbei stellte sich heraus, dass mit diesem Rührer keine schmale Größenverteilung realisiert werden kann. Die anschließende Betrachtung der auftretenden Scherkräfte, welche maßgeblich für die Tröpfchenbildung verantwortlich sind, fielen gravierende Unterschiede innerhalb der Flüssigkeit auf, wodurch die breitere Größenverteilung erklärt werden kann. Daraufhin wurde nach einem alternativen Rührer gesucht, der ein homogeneres Scherkräftefeld hervorruft. Als vielversprechendster Kandidat wurde ein modifizierter Kreuzbalken-Rührer mit geneigten Balken ermittelt (Abbildung 6.1). Nach dem Wechsel des verwendeten Rührers musste mit der gefundenen Konzentration an Gummi arabicum die optimale Rührerdrehzahl ermittelt werden (Tabelle 4.4).

**Tabelle 4.4:** Abhängigkeit des Kugeldurchmessers von der Rührgeschwindigkeit mit Rührer 1.

Rührerdrehzahl [rpm]	Durchmesser [ $\mu\text{m}$ ]
800	420/950
1000	420/715
1200	420/630
1300	440

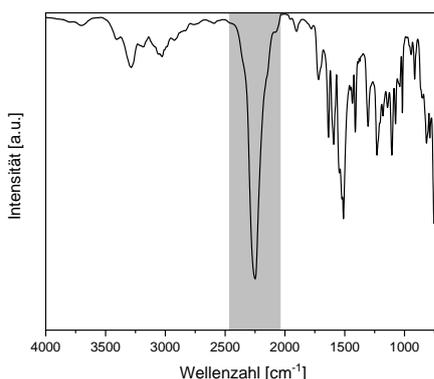
Reaktionsbedingungen: 1.0 mL Desmodur 2460M, 4.0 mL Butan-1,4-diol, 0.8 mL TETA, Raumtemperatur.

Mit diesen Ergebnissen zeigte sich, dass bei geringen Drehzahlen eine bimodale Größenverteilung erhalten wird. Bei hohen Rührerdrehgeschwindigkeiten war eine einheitliche schmale Größenverteilung zu beobachten. Es wird deutlich, dass die größeren Kugeln verschwinden und sich bei hohen Geschwindigkeiten lediglich die kleineren Kugeln finden. Dies spricht für eine inhomogene Durchmischung bei langsamen Geschwindigkeiten. Durch die schnellere Rotation wird eine bessere Durchmischung erzielt und die zunächst größeren Tropfen auf eine einheitliche Größe gebracht. Eine schmale Größenverteilung wird für die Anwendung in einem Polyolfilm benötigt. Dadurch soll zum einen eine gleichmäßige Verteilung des Isocyanats ermöglicht und zum anderen eine einheitliche Einbettung der Kugeln erzielt werden. Hier muss beispielsweise untersucht werden, ob eine vollständige oder eine partielle Einbettung geeigneter ist, um ein optimales Haftergebnis zu erzielen. Bei den größeren Kugeln wurde ein geringerer NCO-Gehalt gemessen, welcher mit

abnehmendem Durchmesser zunimmt. Dies lässt sich auf das optimierte Verhältnis von Volumen zu Oberfläche erklären. Ab einem bestimmten noch kleineren Durchmesser ist eine Umkehr dieser Entwicklung des Isocyanat-Gehalts zu erwarten. Hohe Drehzahlen führen zu optimalen Eigenschaften, wie engerer Größenverteilung und hohem NCO-Gehalt.

Als Alternative wurde ebenfalls die Emulsionsbildung durch Ultraschall getestet. Hierbei wurde ein Ultraschallhorn verwendet, die geringste Leistung eingestellt und nach der Zugabe von Desmodur 2460M oder IPDI das Gerät für 1 sec eingeschaltet. In keinem der Fälle konnten nach diesem ersten Intervall Tröpfchen isoliert werden. Durch den Ultraschall bildete sich sofort eine trübe Suspension. Dies lässt auf einen zu hohen Energieeintrag schließen und führte zur direkten Polymerisation des gesamten Isocyanats.

Nach der zuvor beschriebenen erfolgreichen Synthese der Isocyanatkapseln unter den in Tabelle 4.4 beschriebenen Bedingungen mit Rührer 1 und Desmodur 2460M und deren Isolierung durch Filtration wurde zunächst überprüft, ob reaktives Isocyanat in den Kapseln vorliegt. Dies wurde zum einen über IR-Spektroskopie und zum anderen über die Titration des NCO-Gehalts nachgewiesen. Das in Abbildung 4.1 gezeigte IR-Spektrum zeigt deutlich die starke Bande bei  $2255\text{ cm}^{-1}$ , die der  $\text{-N=C=O}$  Streckschwingung des Kerns zugeordnet werden kann. Die Bande bei  $1512\text{ cm}^{-1}$  kann der N-H Biegeschwingung des Urethans zugeordnet werden. Zusätzlich können die Banden bei  $1412$  und  $1308\text{ cm}^{-1}$  der C-H Biegeschwingung der Polyurethanschale zugeordnet werden. Die Schwingung bei  $1595\text{ cm}^{-1}$  kann der Carbonylgruppe zugeordnet werden. Alle aufgetretenen Banden sprechen für die Urethanbindungen der Hülle und das Isocyanat aus dem Inneren der Kapsel.



**Abbildung 4.1:** IR-Spektrum der zerdrückten Kapseln mit der markierten Bande der NCO-Streckschwingung bei  $2255\text{ cm}^{-1}$ .

Als zusätzliche Bestätigung, dass noch unreaktiertes Isocyanats in den Kapseln vorliegt, wurde der Isocyanat- (NCO-) Gehalt nach EN ISO 14896:2009 bestimmt.<sup>[137]</sup> Hierfür wurde das zu bestimmende Isocyanat in Toluol gelöst oder suspendiert und nach der Zugabe von  $0.9\text{ M}$  *tert*-Butylamin Lösung in Toluol für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der

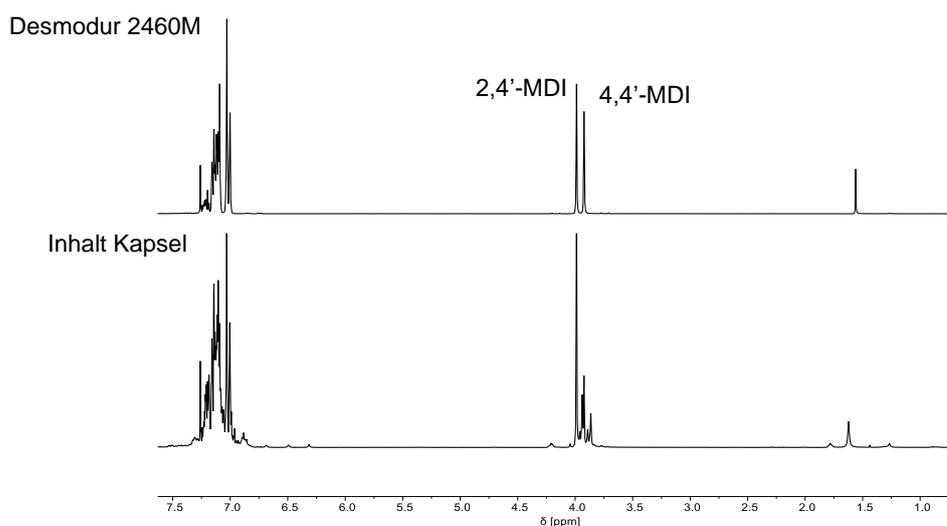
Reaktion wird mit Ethanol verdünnt und mit 1.0 M Salzsäure bis zum Äquivalenzpunkt titriert. Mit einem zuvor gemessenen Blindwert lässt sich der NCO-Gehalt berechnen. Der NCO-Gehalt des Edukts Desmodur 2460M liegt bei 33 %. Der Isocyanat-Gehalt nach der Verkapselung von Desmodur 2460M nach dem oben beschriebenen Vorgehen konnte mit etwa 25–27 % bestimmt werden. Dieser Wert liegt für die geplante Anwendung in einem aktivierbarem Polyolfilm in einem guten Bereich. Der Isocyanat-Gehalt sinkt wie erwartet bei der Verkapselung etwas, allerdings nur in einem zu erwartenden Rahmen, da ein Teil der Isocyanatgruppen reagiert, um die Hülle der Kapsel zu bilden. Mit dem so ermittelten Isocyanat-Gehalt kann die Masse des Isocyanats in der Kapsel nach Gleichung (1) bestimmt werden.

$$m_{MDI} = M_{MDI} \cdot 0.5 \cdot n_{NCO} = M_{MDI} \cdot \frac{(V_{blind} - V) \cdot c_{HCl}}{2000} \quad (1)$$

$$Kernanteil = \frac{m_{MDI}}{m_{Kapsel}} \quad (2)$$

Wird diese Masse in Gleichung (2) eingesetzt und durch die Masse der gemessenen Kapseln geteilt, kann der Kernanteil der Kapseln bestimmt werden. Unter diesen Bedingungen liegt der Anteil des Kerns bei 89 %. Dies bedeutet, dass 11 % des eingesetzten Isocyanats mit dem verwendeten Alkohol oder Amin zur Hülle reagiert hat. Dies spricht für eine dünne Hülle und einen hohen Anteil an unreaktiertem Isocyanat, welches später im Polyolfilm für die Anwendung als Klebstoff zur Verfügung steht. Der so bestimmte NCO-Gehalt dieser Kapseln sinkt allerdings innerhalb eines Monats deutlich auf unter 10 % ab.

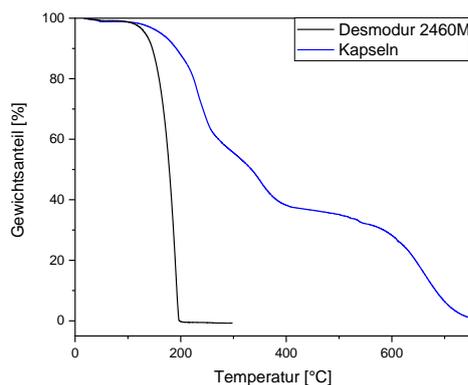
Das verwendete Desmodur 2460M besteht aus maximal 0.8 % 2,2'-MDI, 55 ± 5 % 2,4'-MDI und mindestens 39 % 4,4'-MDI. Mithilfe des <sup>1</sup>H-NMR Spektrums in Abbildung 4.2 wird überprüft, ob die vorliegenden Isomere eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen.



**Abbildung 4.2:** <sup>1</sup>H-NMR Spektren von Desmodur 2460M (oben) und des Kapselinhalts (unten).

Im oberen Teil von Abbildung 4.2 ist das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum des Edukts Desmodur 2460M gezeigt. Hierbei können die Signale bei etwa  $\delta = 4.00$  ppm der Methylenbrücke der Isomere des MDI zugeordnet werden. Wobei das Signal bei  $\delta = 3.92$  ppm dem 4,4'-Isomer und das Singulett bei  $\delta = 3.99$  ppm dem 2,4'-Isomer zugeordnet werden kann. Das 2,2'-Isomer konnte aufgrund der geringen Konzentration nicht nachgewiesen werden. Dies liegt vermutlich an der sehr geringen Konzentration dieses Isomers. Im unteren Teil von Abbildung 4.2 ist das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum des Inhalts der zerstörten Kapseln in Chloroform abgebildet. Dort wird deutlich, dass das Signal des 2,4'-Isomers unverändert aus der Verkapselung hervorgeht. Während das Signal des anderen Isomers verschwindet. Da nach der Reaktion in diesem Bereich deutlich mehr Signale zu beobachten sind, wird davon ausgegangen, dass das 4,4'-Isomer mit dem Polyol und -amin reagiert und die Hülle ausgebildet hat. Die zu beobachtenden Signale können kurzen in Chloroform löslichen Oligomeren zugeordnet werden. Dies spricht für die höhere Reaktivität des 4,4'-Isomers. Somit besteht der oben bestimmte Kernanteil von 89 % vorwiegend aus 2,4'-MDI und kurzen Oligomeren des 2,4'-Isomers. Aus diesem NMR Spektrum und einer GC Messung kann geschlossen werden, dass der Kapselinhalt vorwiegend aus monomerem MDI besteht. Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum legt hierbei nahe, dass es sich dabei hauptsächlich um das 2,4'-Isomer handelt.

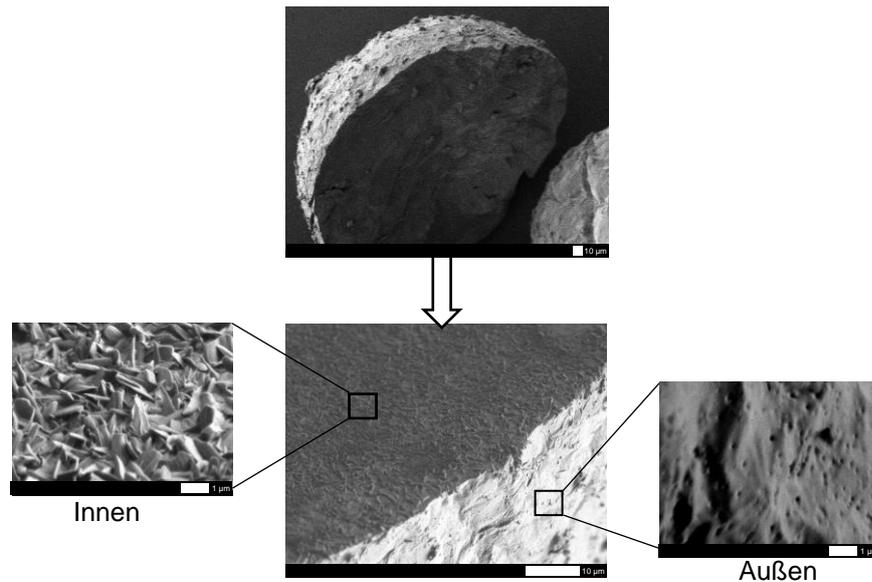
Im Gegensatz zu Desmodur 2460M zeigen vollständige Kapseln einen Massenverlust bei höheren Temperaturen. Die gemessenen TGA Kurven von Desmodur 2460M und der Kapseln werden in Abbildung 4.3 dargestellt.



**Abbildung 4.3:** TGA Kurve des eingesetzten Isocyanats Desmodur 2460M (schwarz) und Kapseln aus Desmodur 2460M, Butan-1,4-diol und TETA (blau).

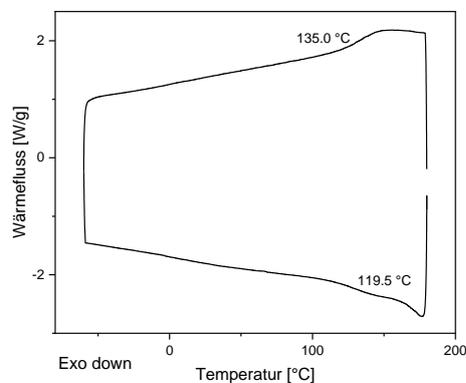
Bei den in Abbildung 4.3 gezeigten TGA Kurven handelt es sich zum einen um Desmodur 2460M und zum anderen um intakte Kapseln aus Desmodur 2460M (1.0 mL) mit Butan-1,4-diol (4.0 mL) und TETA (1.5 mL). Der Beginn der Massenabnahme wird um etwa 22 °C von 165 °C auf 187 °C verschoben. Sowohl die Ergebnisse der TGA Messungen als auch der hohe Monomeranteil aus dem  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum zeigen eine vollständige Verkapselung. Durch die polymere Hülle, die eine höhere Zersetzungstemperatur aufweist, wird der leichter flüchtige Kapselinhalt vor dem Verdampfen geschützt, bis die Hülle bei höheren Temperaturen ihre schützende Wirkung verliert und der Massenverlust einsetzt. Bei der TGA Kurve der Kapseln ist im Vergleich zu Desmodur 2460M eine mehrstufige Zersetzung zu beobachten. Die erste Stufe ist auf das austretende monomere Isocyanat zurückzuführen, während die Stufen bei höheren Temperaturen Rückschlüsse auf die Zersetzung der Hülle gibt.

Bei der Betrachtung der REM Bilder (Abbildung 4.4) einer aufgeschnittenen Kapsel ist die Struktur des Kapselinhalts und der Hülle deutlich erkennbar. Die Hülle ist glatt mit kleinen Poren oder Erhebungen. Das Innere der Kapsel weist eine kristalline Struktur auf, die an eingedrehte Locken erinnert. Die einheitliche äußere Struktur bestätigt nochmals das Ergebnis der TGA Messung, das Vorliegen einer einheitlichen schützenden Hülle. In den aufgenommenen Bildern kann die Dicke der Hülle nicht bestimmt werden, da keine klare Abgrenzung der beiden Bereiche sichtbar ist. Deshalb kann der bestimmte Kernanteil nicht über eine alternative Methode bestimmt und verifiziert werden. Dies bestätigt die Annahme, dass das Innere größtenteils aus monomerem 2,4'-MDI besteht, dass wegen der Einengung in die Kapsel kristallisiert und die beobachtete gleichmäßige Struktur aufweist.



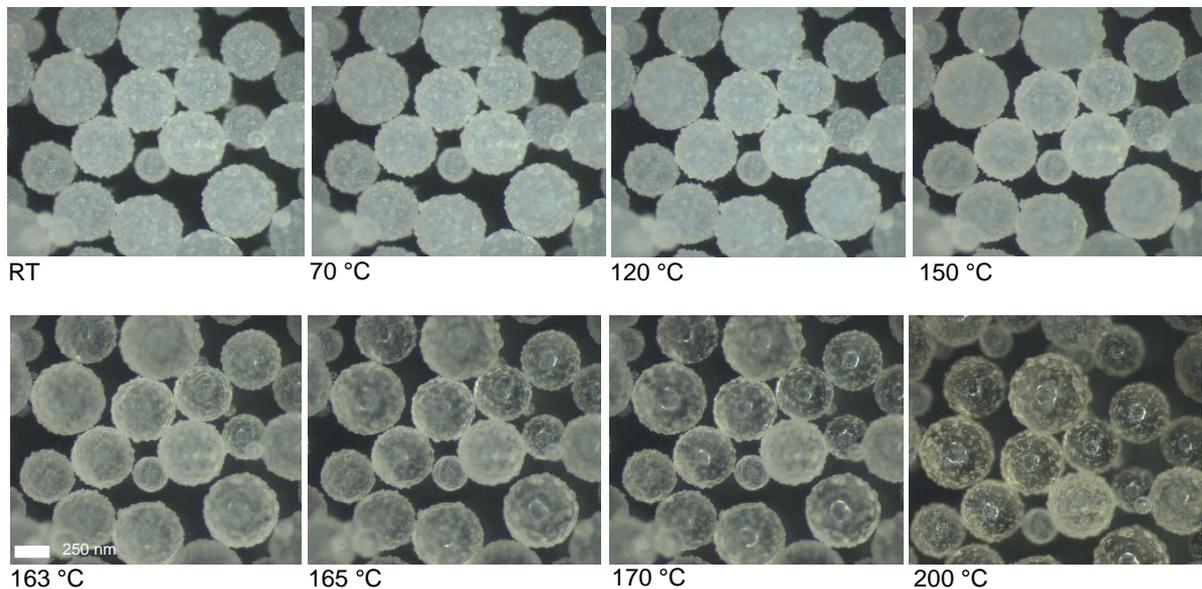
**Abbildung 4.4:** REM Bilder der zerstörten Kapsel bei verschiedenen Vergrößerungen.

Um dennoch eine Anwendung in dem bereits erwähnten Polyolfilm zu finden, wird das Verhalten der Kapseln bei höheren Temperaturen untersucht. Sollte es sich wie oben diskutiert bei Raumtemperatur um kristallisiertes Monomer handeln, so ist zu erwarten, dass das Innere der Kapseln bei höheren Temperaturen durch Schmelzen verflüssigt werden kann. Hierfür wurden zunächst differenzielle Wärmeflusskalorimetrie (DSC) Messungen in einem Temperaturbereich von  $-60\text{ °C}$  bis  $170\text{ °C}$  durchgeführt (Abbildung 4.5). Bei keiner der aufgenommenen Messungen konnte ein Schmelzen des Kerns beobachtet werden. Auch durch eine Verlangsamung der Heizrate (1 oder 5 K/min) konnte kein Schmelzvorgang gemessen werden. An dieser Stelle liegt die Vermutung nahe, dass die Wärmeübertragung durch die polymere Hülle so verlangsamt wird, dass die Wärmeaufnahme im Grundsignal der Messung untergeht.



**Abbildung 4.5:** DSC Kurve eines verkapselten Isocyanats aus Desmodur 2460M, Butan-1,4-diol und TETA.

Anschließend sollen Lichtmikroskopische Bilder bei unterschiedlichen Temperaturen einen Einblick in die Kapseln bieten (Abbildung 4.6).



**Abbildung 4.6:** Lichtmikroskopische Bilder von Kapseln bei verschiedenen Temperaturen (RT bis 200 °C).

Bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und etwa 150 °C lässt sich keine Aussage über die Struktur des Kerns treffen, da er von einer farblosen, undurchsichtigen Hülle umgeben ist. Wie aus der DSC Kurve (Abbildung 4.5) zu erwarten ist, tritt bei etwa 135 °C ein Phasenübergang auf, der dazu führt, dass die Hülle bei höheren Temperaturen transparent wird und der flüssige Kern zu beobachten ist. Die Temperatur hängt von der exakten Zusammensetzung der Hülle ab, sie bewegt sich aber immer in einem Bereich von etwa 130 °C bis 150 °C. So kann im vorliegenden Fall ab einer Temperatur von 150 °C der flüssige Kern anhand der auftretenden Luftblase beobachtet werden. Bei Stabilitätstests werden die Kapseln bei unterschiedlichen Temperaturen zerstört. Die gemessene Kraft und die Form des Isocyanats weisen auf einen Schmelzbereich von 100–120°C hin. Aufgrund dieser Ergebnisse ist eine Anwendung im Polyolfilm denkbar, wenn die Aktivierung bei Temperaturen von etwa 120 °C unter Druck stattfindet. Die erhöhte Temperatur beschleunigt ebenfalls die Vernetzung des Klebstoffes.

Eine Wiederholung von  $^1\text{H-NMR}$  Messungen und die Bestimmung des NCO-Gehalts nach zwei Monaten legen nahe, dass das zunächst monomer vorliegende MDI mit der Zeit reagiert und kein funktioneller Kern mehr vorliegt. So sinkt der Isocyanat-Gehalt von etwa 25 % direkt nach der Verkapselung auf 5–10 % nach 2 Monaten. Eine weitere Anwendung dieser Kapseln ist nicht möglich.

### **Verflüssigung des Isocyanatkerns bei Raumtemperatur**

Aufbauend auf diese Ergebnisse sollen zunächst darauf eingegangen werden, Kapseln darzustellen, die bei Raumtemperatur einen flüssigen Kern aufweisen, da dies die Verarbeitung erleichtern würde. Ein flüssiger Kern, der sich bei der Zerstörung der Kapsel durch Ausfließen des Inhalts gleichmäßig in der Umgebung des Polyolfilms ausbreitet, ist dabei erstrebenswert. Als eine Möglichkeit wird die Zugabe von geringen Mengen an Lösungsmittel zu Desmodur 2460M gesehen. Hierdurch soll die Kristallisation des Isocyanats verhindert werden, wobei der Isocyanat-Gehalt durch die geringe Menge an Lösungsmittel nur wenig verringert werden soll. Das gewählte Lösungsmittel muss verschiedene Kriterien erfüllen, um erfolgreich Anwendung zu finden. Zum einen wird die Verwendung von Lösungsmitteln in industriellen Anwendungen kritisch gesehen und muss möglichst minimiert werden. Zum andern darf das gewählte Lösungsmittel nicht mit Wasser mischbar sein, da sonst die Bildung einer Emulsion erschwert werden kann. Außerdem kann so Wasser in die Kapsel eingeschleppt werden. Es kann dort mit dem Isocyanat des Kerns reagieren, welches nach der Aktivierung nicht mehr zur Vernetzung zur Verfügung steht. Als mögliche Lösungsmittel werden Ethylacetat, Diethylether oder Pentan in Betracht gezogen (Tabelle 4.5), da halogenierte Lösungsmittel vermieden werden sollen. Zusätzlich sind die hier genannten organischen Verbindungen leicht flüchtig, verdampfen deshalb schnell nach der Aktivierung und es ist keine Langzeitexposition von Kunden zu erwarten. Bei der Verwendung von Pentan und Diethylether treten auch bei sehr geringen Konzentrationen bereits Probleme bei der Bildung der Emulsion auf. Es scheint, dass durch die Verdünnung die Viskosität der Ölphase so weit verringert wird, dass die auftretenden Tropfen durch die Scherkräfte zerstört und keine Kapseln isoliert werden können. Ähnliches ist bei der Verwendung von Hexan zu erwarten. Schwerere Homologe, die eine höhere Viskosität aufweisen, bringen andere Nachteile mit sich und werden an dieser Stelle nicht in Betracht gezogen. Bei der Verwendung von Ethylacetat können Kugeln mit Lösungsmittelkonzentrationen zwischen 9 und 44 % isoliert werden. Allerdings sinkt der Isocyanat-Gehalt hierbei nach 4 Monaten auf einen Bereich von 1 bis 7 % (Tabelle 4.5).

**Tabelle 4.5:** Anteil der verwendeten Lösungsmittel und der bestimmte Isocyanat-Gehalt der erhaltenen Kapseln.

Lösungsmittel	Lösungsmittelmenge [mL]	NC-Gehalt [%]
Diethylether	0.1	–
	0.4	–
Pentan	0.1	–
	0.4	–
Ethylacetat	0.1	7
	0.2	4
	0.4	2
	0.8	1

Reaktionsbedingungen: 4.0 mL Butan-1,4-diol, 0.6 mL TETA, 1.0 mL Desmodur 2460M, Rührer 2, 800 rpm, Raumtemperatur.

<sup>a</sup> Bestimmt nach 4 Monaten.

Selbst bei einem hohen Anteil von 80 % Ethylacetat in der Ölphase konnte kein flüssiger Kern erzielt werden. Aus diesem Grund wurde ein weiterer Ansatz gewählt, um eine Verflüssigung des Kerns zu erzielen. Hierfür soll zu dem reaktiven Isocyanat MDI ein anderes Isocyanat gegeben werden, das die Kristallisation des Kerns verhindern soll. Hierfür werden verschiedene Isocyanate (Desmodur 2460M, Desmodur E XP 2727, IPDI, TDI oder H<sub>12</sub>MDI) in verschiedenen Verhältnissen gemischt (Tabelle 4.6) und mit Butan-1,4-diol und TETA zur Reaktion gebracht.

**Tabelle 4.6:** Verhältnis der Zusammensetzung von verschiedenen Isocyanaten zur Verflüssigung des Kerns.

Ansatz	Isocyanate	Verhältnis	Ansatz	Isocyanate	Verhältnis
1 <sup>b</sup>	Desm. 2460M:IPDI	1.0:5.0	8 <sup>b</sup>	TDI:IPDI	1.0:5.0
2 <sup>a</sup>		1.0:0.15	9 <sup>b</sup>	TDI: H <sub>12</sub> MDI	1.0:5.0
3 <sup>b</sup>	Desm. 2460M:H <sub>12</sub> MDI	1.0:5.0	10 <sup>b</sup>	Desm. EXP 2727:IPDI	0.15:1.0
4 <sup>a</sup>		1.0:0.15	11 <sup>b</sup>		0.2:1.0
5 <sup>a</sup>		1.0:0.1	12 <sup>b</sup>	Desm. EXP 2727:H <sub>12</sub> MDI	0.15:1.0
6 <sup>b</sup>	Desm. 2460M:TDI	1.0:5.0	13 <sup>b</sup>		0.2:1.0
7 <sup>a</sup>		1.0:0.1	14 <sup>b</sup>	Desm. E XP 2727: TDI	0.15:1.0

Reaktionsbedingungen: a) Rührer 2, 700 rpm, Raumtemperatur, 4.0 mL Butan-1,4-diol, 0.6 mL TETA, 1.0 mL Desmodur 2460M; b) Rührer 2, 800 rpm, Raumtemperatur, 4.0 mL Butan-1,4-diol, 0.6 mL TETA, 0.6 mL Desmodur 2460M.

Mit diesen Ansätzen wurde untersucht, ob ein flüssiger Kern aus einem der weniger reaktiven Isocyanate gebildet werden kann. Hierfür eine geringe Menge wenig eines reaktiveren aromatischen Isocyanats zu einem aliphatischen Isocyanat gegeben (Ansätze 1, 3, 6, 8 und 9). Hierbei spielten die bereits gewonnenen Erkenntnisse wonach die Hülle etwa 10 bis 15 % der Kapsel ausmacht eine entscheidende Rolle. Auf der anderen Seite wurden Ansätze gewählt (Ansätze 2, 4, 5, 7, 10, 11, 12, 13 und 14), bei denen das zweite Isocyanat in geringen Mengen vorliegt und das reaktivere Isocyanat die Hülle aufbaut. Durch das zweite Isocyanat, das in geringer Konzentration vorliegt, soll eine Kristallisation vermieden werden. Das zweite Isocyanat soll die erforderliche Ordnung für die Kristallisation des MDI stören und

somit diesen Vorgang verhindern. Bei den Ansätzen 10-14 konnten unter der Verwendung von Desmodur E XP 2727 in keinem der durchgeführten Versuche Kugeln isoliert werden. In allen betrachteten Fällen agglomerierte das entstandene Polymer. Für die Ansätze 8 und 9 konnten zunächst Kugeln in der Reaktionslösung lichtmikroskopisch beobachtet werden, allerdings verklebten die Kugeln beim Trocknen. Dies lässt sich auf eine unvollständige Reaktion der Hülle und die Reaktion des austretenden Isocyanats mit der Luftfeuchtigkeit zurückführen. Um dies zu verhindern, könnte eine längere Reaktionszeit zur Anwendung kommen. Alternativ müssten verschiedene andere Vernetzer für die Hülle getestet werden. Bei den Ansätzen 1-7 konnten Kapseln isoliert werden, allerdings wurde in keinem Fall ein flüssiger Kern bei Raumtemperatur beobachtet. Durch die Mischung von Isocyanaten, insbesondere mit aliphatischen Isocyanaten, nimmt die Reaktivität bei der Aktivierung deutlich ab. Da sich auch je nach Zusammensetzung der Isocyanat-Gehalt verringert, werden Versuche in diese Richtung nach den vorliegenden Ergebnissen nicht weiterverfolgt.

Da die beiden Ansätze zur Verflüssigung des isocyanathaltigen Kerns durch die Addition von Lösungsmitteln oder anderer Isocyanate zur Verhinderung der Kristallisation nicht zum Erfolg geführt haben, wurden die beiden Methoden kombiniert und Kapseln, die sowohl Ethylacetat als auch IPDI enthalten hergestellt (Tabelle 4.7).

**Tabelle 4.7:** Mengen der verwendeten Isocyanate und Ethylacetat sowie der resultierende NCO Gehalt der Kapseln.

Ansatz	Desmodur 2460M [mL]	IPDI [mL]	Ethylacetat [mL]	NCO-Gehalt [%]
1	0.2	1.0	0.2	25
2	0.2	1.0	0.25	24
3	0.2	1.0	0.3	24
4	0.2	1.0	0.5	20

Reaktionsbedingungen: 4.0 mL Butan-1,4-diol, 0.6 mL TETA, Rührer 1, 1200 rpm, Raumtemperatur. <sup>a</sup> Bestimmt nach 2 Wochen.

Die Zusammensetzung der Ölphase wurde aufgrund der bisherigen Ergebnisse zusammengestellt. Hierbei sollte ein Anteil von 15 % des reaktiveren aromatischem Isocyanats bei der Verkapselung vorwiegend die Hülle ausbilden und der Rest, der aus dem weniger reaktives IPDI und Ethylacetat besteht, den flüssigen Kern darstellen. In all diesen Fällen konnte ein flüssiger Kern isoliert werden. Die Titrations des NCO-Gehalts und IR-Spektren bestätigten, dass der flüssige Inhalt der Kapsel aus reaktivem Isocyanat besteht. Das Ausgangsmaterial zur Verkapselung hat je nach exakter Zusammensetzung einen NCO-Gehalt von 27–30 %. Nach der Reaktion konnten NCO-Gehalte von 20–26 % bestimmt werden. Die Abnahme war durch die Reaktion zur Hülle zu erwarten. Auch die sinkende Tendenz des Isocyanat-Gehalts mit steigendem Anteil an Ethylacetat steht in gutem Einklang

mit den Erwartungen. Da in allen Fällen ein flüssiger Kern erhalten wurde, wurden weitere Versuche mit der Ölphase aus Ansatz 1 gemacht.

Um die Langzeitstabilität und auch die Dichtigkeit der Kapseln beurteilen zu können, wurde der Isocyanat-Gehalt zu verschiedenen Zeiten gemessen (Tabelle 4.8).

**Tabelle 4.8:** Entwicklung des Isocyanat-Gehalts über einen Zeitraum von 11 Monaten von Verkapseltem Isocyanat und dem verwendeten Edukt vor der Verkapselung.

NCO-Gehalt [%]	
Edukt	30
Nach 2 Wochen	26
Nach 5 Monaten	23
Nach 11 Monaten	2

Reaktionsbedingungen: 0.3 mL Desmodur 2460M, 1.0 mL IPDI, 0.25 mL Ethylacetat, 5.0 mL Butan-1,4-diol, 0.7 mL TETA, Rührer 1, 1200 rpm, Raumtemperatur.

Hierbei zeigte sich die wie erwartete Abnahme des Isocyanat-Gehalts bei der Verkapselung. In den folgenden 5 Monaten nimmt der NCO-Gehalt allerdings nur noch in sehr geringem Maß ab, was für die Dichtigkeit der Kapseln spricht. Allerdings sinkt der NCO-Gehalt in den darauffolgenden 6 Monaten deutlich ab, sodass eine Anwendung nach dieser Zeit nicht mehr möglich ist. Das gemessene  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der gealterten zerstörten Kapseln bestätigt die aufgetretenen Veränderungen und es lässt sich kein monomer vorliegendes Isocyanat identifizieren. Die so synthetisierten Kapseln stellen somit einen vielversprechenden Kandidaten für die Anwendung in einem Polyolfilm in einem Zeitfenster von 5 Monaten dar. Eine ausführliche Analyse der Stabilität in einem Polyolfilm ist für eine abschließende Beurteilung erforderlich.

Analog zu Ansatz 1 wurde ein Versuch unter gleichen Bedingungen durchgeführt, allerdings wurde das ursprünglich verwendete IPDI durch  $\text{H}_{12}\text{MDI}$  ersetzt. In diesem Fall konnten ebenfalls Kapseln mit flüssigem Kern isoliert werden. Der Nachteil der Verwendung von  $\text{H}_{12}\text{MDI}$  gegenüber IPDI bei sonst vergleichbaren Ergebnissen liegt im geringeren Isocyanat-Gehalt von  $\text{H}_{12}\text{MDI}$ . Aus diesem Grund wurden die folgenden Versuche bevorzugt mit IPDI gemacht.

Die Verwendung von Ethylacetat muss an dieser Stelle nochmals kritisch betrachtet werden. Es ist nicht mit Wasser mischbar und es bleibt bei zwei getrennten Phasen, allerdings kann die organische Phase bei Ethylacetat 0.5–4 % Wasser enthalten, was zu Problemen bei der Langzeitstabilität führen kann. Aus diesem Grund wurde nach den ersten erfolgreichen und vielversprechenden Ergebnissen in der Anwendung nach einem alternativen Lösungsmittel gesucht. Als vielversprechender Kandidat stellte sich Butylacetat heraus. Es ist deutlich schlechter mit Wasser mischbar, hat aber sehr große Ähnlichkeit mit dem bis zu diesem

Zeitpunkt verwendete Ethylacetat. Die Ergebnisse hinsichtlich des NCO-Gehaltes und dessen Entwicklung über die Zeit bei der Verwendung von Butylacetat unterscheiden sich nicht von den mit Ethylacetat erzielten Ergebnissen.

### 4.2.3 Verwendung von Gelatine als Emulgator

Als alternativer Emulgator wurde zusätzlich handelsübliche Gelatine ohne Zusatzstoffe getestet. Abhängig von dem Ursprung der Gelatine ändert sich der HLB-Wert. Aus diesem Grund kann für die hier verwendete Gelatine kein exakter Wert angegeben werden, er liegt aber im Bereich von etwa 10.0. Zur Verkapselung wurde die Gelatine bei 40 °C in Wasser temperiert und so Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen (0.4 bis 20 mg/mL) an Gelatine hergestellt. Nachdem die Gelatine erfolgreich in Wasser gelöst war, wurde das Isocyanatgemisch aus 1.0 mL IPDI, 0.3 mL Desmodur 2460M und 0.2 mL Ethylacetat zugegeben (Tabelle 4.9). Dieses Gemisch wurde gewählt, da es sich bei vorangegangenen Versuchen mit Gummi arabicum als vielversprechend herausgestellt hat.

**Tabelle 4.9:** Reaktionsparameter zur Untersuchung der Kapselbildung mit Galantine als Emulgator.

Ansatz	Konzentration Gelatine [mg/mL]	Temperatur <sup>a</sup> [°C]	Rührgeschwindigkeit <sup>b</sup> [rpm]
1	0.4	rt	800
2	0.6	rt	800
3	1.0	rt	800
4	2.0	rt	800
5	3.0	rt	800
6	4.0	rt	800
7	1.0	rt	1200
8	2.0	rt	1200
9	3.0	rt	1200
10	0.4	40	800
11	2.0	40	800
12	10	40	800
13	20	40	800

Reaktionsbedingungen: <sup>a</sup>Temperatur bei der Verkapselung, <sup>b</sup>Rührer 1, 25 mL Wasser; 1.0 mL IPDI, 0.3 mL Desmodur 2460M und 0.2 mL Ethylacetat; 5.0 mL Butan-1,4-diol; 0.6 mL TETA.

In den Ansätzen 1–6 wurde die Konzentration der Gelatine variiert, alle anderen Parameter blieben unverändert. Nach der Verkapselung wurde das erhaltene Produkt lichtmikroskopisch untersucht. Für die Ansätze 4 und 5 konnten in keinem Fall Kugeln unter dem Lichtmikroskop beobachtet werden. Für die Ansätze 1, 2, 3 und 6 war dies hingegen bei einigen Wiederholungen der Versuche unter gleichen Bedingungen möglich. Nach dem Abfiltrieren kam es wie bereits zuvor mit Gummi arabicum zum Austritt des Isocyanats beim Trocknen und durch die damit verbundene Reaktion mit Wasser zur Verklumpung des Produkts. Ähnlich stellen sich die Ergebnisse der Ansätze 7–9 dar. In diesen Fällen wurde,

verglichen mit den ersten Versuchen, die Rührerdrehzahl auf 1200 rpm erhöht. Hier konnten in allen betrachteten Fällen nach der Synthese Kugeln im Lichtmikroskop beobachtet werden. Allerdings wurde beim Waschen mit Wasser eine Gasentwicklung beobachtet, die auf die Reaktion der Isocyanate zurückzuführen ist, da mit der Zeit die zunächst vorhandenen Kugeln verschwanden. Dies spricht dafür, dass die Isocyanattröpfchen in der Emulsion durch die Galantine so gut stabilisiert werden, dass die Reaktion mit dem Diol oder dem Polyamin verhindert oder zumindest deutlich eingeschränkt wurde. Wird nun die Gelatine von den Tröpfchen gewaschen, reagiert das ungeschützte Isocyanat mit dem umgebenden Wasser. Ansätze 10–13 wurden bei 40 °C durchgeführt, um die Gelatine besser in Wasser zu lösen und den Einfluss auf die Verkapselung der Isocyanate zu untersuchen. Bei den Versuchen 12 und 13 konnten keine Kugeln isoliert werden. Dies lässt sich vermutlich auf die deutlich gestiegene Viskosität bei hohen Gelatinekonzentrationen zurückführen. Liegt die Viskositäten der beiden Flüssigkeiten, die eine Emulsion bilden sollen, zu weit auseinander, ist keine Bildung von stabilen Emulsionen möglich. Bei den deutlich niedrigeren Konzentrationen von 0.4 und 2.0 mg/mL konnten genauso wie bei den Ansätzen 1 und 4 erfolgreich Kugeln isoliert werden. Bei der späteren Betrachtung konnte allerdings kein reaktives Isocyanat in der Kugel nachgewiesen werden. Dies spricht dafür, dass das Isocyanat während der Verkapselung nicht ausreichend gegen das Wasser geschützt wurden und abreagiert ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Verwendung von Gelatine als Emulgator in dieser Form nicht vielversprechend ist. Möglicherweise ist die Verwendung einer bestimmten Gelatine mit definierter Zusammensetzung besser geeignet als die in diesen Versuchen verwendete handelsübliche Variante. Daher wird dieser Emulgator nur vereinzelt zur Verkapselung verwendet.

#### **4.2.4 Erhöhung der Langzeitstabilität**

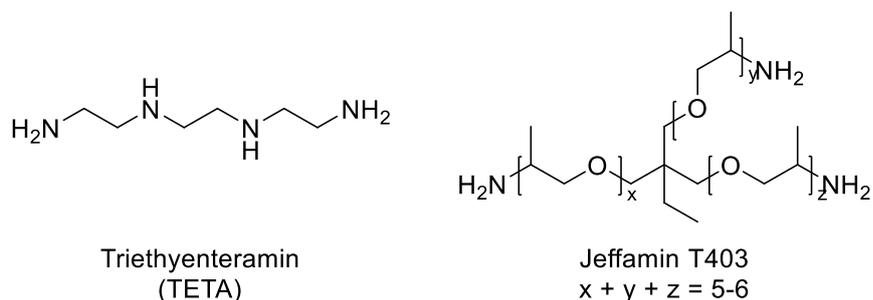
Die mit Isocyanaten gefüllten Kapseln benötigen für die Anwendung eine ausreichende Langzeitstabilität. Diese soll ermöglichen, dass bei Lagerung unter Normalbedingungen der Isocyanat-Gehalt und die Funktionalität erhalten bleibt. Diese Langzeitstabilität konnte in den bisherigen Ansätzen nur eingeschränkt erzielt werden. Aus diesem Grund soll im Folgenden diskutiert werden, wie die Stabilität und Dichtigkeit erhöht werden kann. Hierfür soll eine stabilere und besser vernetzte Hülle für die Kapseln gefunden werden.

Für eine bessere Vernetzung der Hülle wurde das bisher verwendete Butan-1,4-diol durch ein Triol ersetzt. Das gewählte Polyol sollte gut mit Wasser mischbar sein und die Viskosität der wässrigen Phase nicht gravierend beeinflussen, da sonst keine homogene Emulsion gebildet werden kann. Weisen die Polyole zu lange Ketten auf, so nimmt die Mischbarkeit

mit Wasser deutlich ab und somit fallen diese als potenzielle Kandidaten aus. Außerdem steigt die Viskosität deutlich mit der Anzahl der OH-Gruppen an. Somit werden zwei kürzere Triole als mögliche Kandidaten getestet. Die Synthese erfolgt nach dem in Abschnitt 6.4 Verkapselungsverfahren beschriebenen Vorgehen. Die Vorschrift von Butan-1,4-diol wurde für (±)-1,2,4-Butantriol adaptiert. Bei der Verwendung von 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan wurde eine wässrige Lösung mit einer Konzentration von 1.0 g/mL hergestellt und diese zur Emulsion gegeben. Als Isocyanat wurden sowohl reines Desmodur 2460M als auch die bereits diskutierte Isocyanatmischung aus Desmodur 2460M, IPDI und Ethylacetat verwendet. Da unter diesen Bedingungen bei verschiedenen Mengen an Triol (3.0–4.0 mL; 2.0–4.5 g) nicht zwingend eine Quervernetzung mit einem Polyamin notwendig ist, wird dieses für erste Versuche nicht verwendet. Unter geeigneten Bedingungen konnten Kapseln in Lösung hergestellt und diese auch lichtmikroskopisch nachgewiesen werden. Allerdings verkleben die einzelnen Kugeln beim Trocknen des isolierten Feststoffs. Dies kann auf die Eigenschaften des dargestellten Polyurethans zurückgeführt werden. Dieses ist sehr flexibel und klebrig, was beim Trocknen zum Verkleben der einzelnen Kapseln führt. Anders als Polyurethane sind Polyharnstoffe deutlich härter und weniger flexibel. Aus diesem Grund ist bei der Verkapselung von Isocyanaten die Zugabe von Polyaminen unerlässlich, um die Eigenschaften der Hülle einzustellen. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden bei den weiteren Verkapselungen der Isocyanate Triole und TETA verwendet. Es wurden Kapseln mit Lösungen einer Konzentration von 1.0 g/mL an 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan mit einer Menge zwischen 2.5 und 4.0 g und 0.5–1.0 mL TETA hergestellt. Als Isocyanat diente sowohl Desmodur 2460M wie auch eine der zuvor beschriebenen Mischungen aus Desmodur 2460M, IPDI und Ethylacetat (ca. 0.3 mL, 1.0 mL und 0.3 mL). Die Emulsionen für die Verkapselung wurden sowohl mit Gummi arabicum (44.0 mg/mL) als auch mit Gelatine (0.4, 1.0 und 4.0 g/mL) durchgeführt. In allen betrachteten Fällen konnten Kugeln in Lösung lichtmikroskopisch nachgewiesen werden. Diese verklebten allerdings beim Trocknen und konnten nicht weiterverwendet werden. Eine mögliche Ursache könnte die zusätzliche Vernetzung durch das Polyol sein, wodurch sich bei der späteren Zugabe des Amins kein oder zu wenig freies Isocyanat an der Oberfläche befindet. Als Ergebnis werden wiederum Kapseln gebildet, die hauptsächlich aus dem weichen, klebrigen Polyurethan bestehen und daher beim Trocknen agglomerieren oder verkleben.

Da die Hüllen aus Polyurethan zu klebrig sind, wurde ebenfalls eine Verkapselung mit einem der beiden Polyamine in Abbildung 4.7 getestet, ohne ein Polyol zu verwenden. Die Synthese und Isolierung von Kugeln war möglich, allerdings waren diese aufgrund der Sprödigkeit von Polyharnstoffen zu stabil und es war zu viel Kraft zur Zerstörung/Aktivierung notwendig.

Somit ist für eine erfolgreiche Verkapselung, Isolierung und anschließende Aktivierung die Verwendung eines Polyols und Polyamins im richtigen Verhältnis notwendig.



**Abbildung 4.7:** Struktur der verwendeten Polyamine TETA und Jeffamin T403.

Bei der Betrachtung der beiden Strukturen (Abbildung 4.7) fällt auf, dass TETA vier Aminogruppen aufweist, wobei es sich um zwei primäre und zwei sekundäre Aminogruppen handelt. Primäre Amine weisen eine höhere Reaktivität auf, aber auch sekundäre Amine reagieren schnell mit Isocyanaten. Bei dieser Struktur haben die Amine nur einen kleinen Abstand voneinander und es kommt zu einer sehr engen Verknüpfung der Hülle, wenn alle Amine mit Isocyanaten reagieren. Allerdings besteht die Gefahr, dass nicht alle Amine reagieren und es so zu keinem weit verzweigten dreidimensionalen Netzwerk kommt und so mit der Zeit Wasser aus der Luft durch die schützende Hülle dringen kann. Vergleicht man diese Struktur nun mit Jeffamin T403 weist dieses drei reaktivere primäre Aminogruppen auf, die durch Polyetherketten verknüpft sind. Das resultierende dreidimensionale Netzwerk ist hierbei loser und führt möglicherweise zu einer besseren Vernetzung aufgrund der höheren Reaktivität aller Aminogruppen führen.

Allerdings neigten die Kugeln, die mit Butan-1,4-diol und Jeffamin T403 hergestellt wurden, deutlich mehr dazu nach der Filtration zu agglomerieren und zu verkleben. Dies spricht dafür, dass die Oberfläche einen höheren Anteil an Urethanbindungen aufweist, was am deutlich größeren Abstand der Aminogruppen bei Jeffamin T403 liegen könnte. Aus den durchgeführten Versuchen kann geschlossen werden, dass sich Jeffamin T403 nicht eignet, um eine bessere Abdichtung der Hülle zu erreichen. Eine passende Verbindung sollte somit mehrere Aminogruppen besitzen, die nach Möglichkeit endständig sind und eine kurze Kette zwischen den einzelnen Aminogruppen aufweisen.

Zusätzlich zu den beiden bereits diskutierten Ansätzen, bei denen multifunktionale Amine oder Alkohole Verwendung fanden, um die Hülle undurchlässiger zu machen, wurde ein weiterer Ansatz verfolgt. In diesem Fall wurden die verschiedenen bereits diskutierten Kapseln verwendet und eine weitere zweite Hülle auf der Basis eines Harnstoff-Formaldehyd-Harzes aufgebracht. Mit dieser Methode konnte bei anderen Isocyanat-

Kapseln eine gute Langzeitstabilität erzielt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese zweite Hülle nach der erfolgreichen Kapselherstellung auf Grundlage der bisher diskutierten Vorschriften mit verschiedenen Zusammensetzungen der Hülle durchgeführt. Es wurden vorwiegend Kapseln weiterverwendet, die mit Gummi arabicum und verschiedenen Kombinationen aus Butan-1,4-diol und TETA für die Hülle hergestellt wurden. Bei Reaktionszeiten von 1.5 h konnten in allen betrachteten Fällen erfolgreich Kapseln nach der Umsetzung mit dem Harz isoliert werden. Wurde die Reaktionszeit allerdings auf 2 h oder mehr verlängert, so wurde deutlich mehr Harz gebildet. Es kam zu einer Eintrübung der Reaktionssuspension, aus der die Kapseln nicht mehr erfolgreich isoliert werden konnten. Die isolierten Kapseln zeigten alle nach wie vor einen flüssigen Kern und nur eine geringe Steigerung des Durchmessers. Der Isocyanat-Gehalt konnte auf die in Tabelle 4.10 angegebenen Werte bestimmt werden.

**Tabelle 4.10:** NCO-Gehalt der verwendeten Isocyanatmischung vor der Verkapselung, nach dem 1. und dem 2. Schritt der Verkapselung.

	NCO-Gehalt [%]
Edukt	30
1. Hülle	26
2. Hülle	22

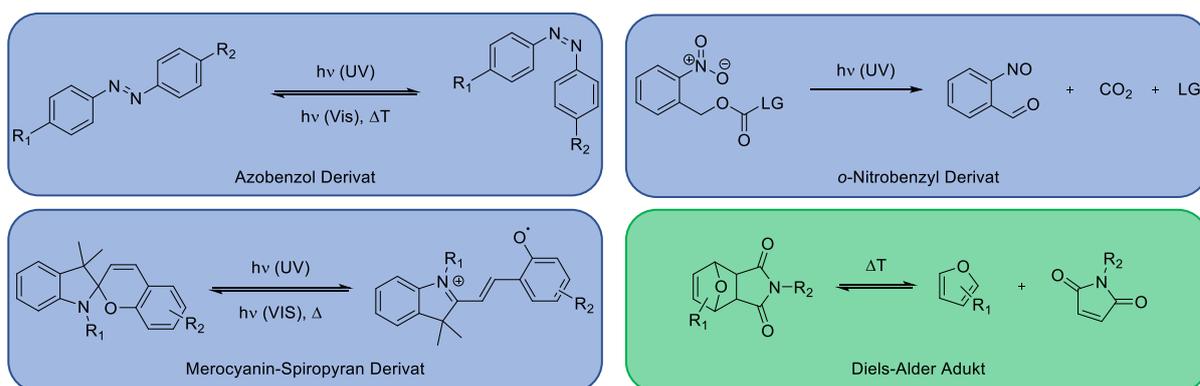
Reaktionsbedingungen: 0.3 mL Desmodur 2460M, 1.0 mL IPDI, 0.25 mL Ethylacetat, 5.0 mL Butan-1,4-diol, 0.7 mL TETA, Rührer 1, 1200 rpm, Raumtemperatur.

Nach 6 Monaten konnte der Isocyanat-Gehalt dieser Kapseln mit 18 % bestimmt werden. Diese vielversprechenden Ergebnisse wurden durch das aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR Spektrum und die Existenz eines flüssigen Kerns untermauert. Eine ausführliche Analyse über die Langzeitstabilität dieser Kapseln steht aufgrund der limitierten Zeit für diese Arbeit noch aus.

Neben der Verwendung von Butan-1,4-diol wurde auch das zuvor diskutierte 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan zur Verkapselung verwendet, da in diesen Fällen ebenfalls vielversprechende Kapseln in Lösung hergestellt wurden. Nach der Einführung der zweiten Hülle aus Harnstoff-Formaldehyd-Harz konnten die Kugeln erfolgreich isoliert werden. Sie zeigten vergleichbare Eigenschaften zu den zuvor diskutierten Kapseln mit Butan-1,4-diol. Auch in diesen Fällen konnte ein hoher NCO-Gehalt nach 4 Monaten von 22 % bestimmt werden. Zukünftig muss der Einfluss der unterschiedlichen Vernetzung der ersten Hülle in weiteren Langzeitstudien untersucht werden.

### 4.3 Einführung von licht- oder temperaturschaltbaren Verbindungen in die Hüllwand

Abgesehen von der bereits diskutierten Aktivierung über Druck, sollte in dieser Arbeit die Anwendung alternativer Reize untersucht werden. Die Idee ist es, kleine Moleküle über eine Reaktion mit den hüllwandbildenden Isocyanaten in die Schale einzubauen und durch einen späteren Reiz Kanäle in der Schale zu generieren. Durch diese Kanäle könnte dann das Isocyanat kontrolliert freigesetzt werden, welches dann gezielt für eine weitere Reaktion zur Verfügung steht. Denkbare Reaktionen an dieser Stelle sind Isomerisierungen oder Reaktionen, wie sie beispielsweise bei *retro*-Diels-Alder Reaktionen oder *o*-Nitrobenzyl-Derivaten der Fall sind. Als Isomerisierungen könnte die *E/Z*-Isomerisierung von Azobenzol-Derivaten oder die Ringöffnungs-/Ringschluss-Reaktion von Merocyanin-Spiropyran-Derivaten zum Einsatz kommen (Schema 4.1).<sup>[138]</sup>

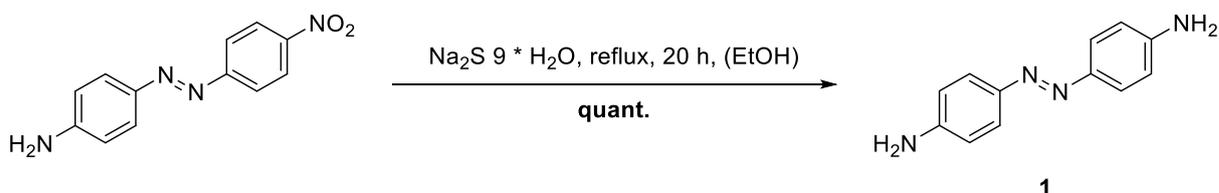


**Schema 4.1:** Strukturvorschläge, um eine temperatur- oder lichtbedingte Aktivierung der Kapseln zu erreichen. Blau: Aktivierung durch Licht; Grün: Aktivierung durch Temperaturerhöhung.<sup>[138]</sup>

Für die Integration in die Polyurethane werden funktionelle Gruppen benötigt, die mit Isocyanaten reagieren. Solche Gruppen können in *o*-Nitrobenzyl-Derivate nicht eingebaut werden. Ähnliches gilt für Merocyanin-Spiropyran-Verbindungen, wobei in diesem Fall eine Einführung von funktionellen Gruppen möglich wäre. Allerdings könnte das entstandene Radikal ein Problem darstellen und die entstandene Pore durch eine radikalische Verknüpfungsreaktion direkt wieder verschlossen werden. Vielversprechender sind Azobenzol-Derivate. Hier kann eine Konformationsänderung erzielt werden und auch den Einbau von Aminen oder Alkoholen ist leicht möglich. Die *retro*-Diels-Alder Reaktion stellt eine weitere aussichtsreiche Reaktion dar. Über die beiden angegebenen Reste lassen sich beispielsweise Alkohole einführen, die mit den Isocyanaten reagieren, wodurch das Molekül in die Hülle eingebaut werden kann. Bei der *retro*-Diels-Alder Reaktion kommt es zu einem Bindungsbruch und es entstehen zwei verschiedene an das Polymer gebundene Enden, die erst bei Temperaturreduktion und räumlicher Nähe wieder miteinander reagieren können.

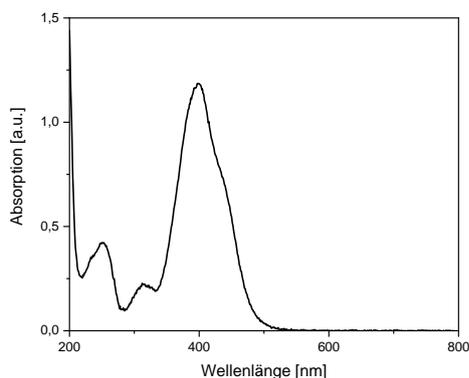
### 4.3.1 Synthese und Charakterisierung eines Azobenzol-Derivats für den Einbau in die Kapselhülle

Ausgehend von diesen Überlegungen wurde das literaturbekannte Azobenzol-Derivat 4,4'-(diazene-1,2-diyl)dianilin über eine einstufige Synthese in quantitativer Ausbeute dargestellt (Schema 4.2).<sup>[139]</sup>



**Schema 4.2:** Synthese von 4,4'-(diazene-1,2-diyl)dianilin (**1**) über eine einstufige Synthese aus Orange 3.<sup>[139]</sup>

**1** wird durch die Reduktion der Nitrogruppe von Orange 3 mit Natriumsulfid und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung erhalten. Die erfolgreiche Synthese wird durch das aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR Spektrum bestätigt. Das UV/Vis-Spektrum von **1** in Acetonitril bei einer Konzentration von 0.01 mg/mL ist in Abbildung 4.8 dargestellt.



**Abbildung 4.8:** UV/Vis-Spektrum von **1** in einem Wellenlängenbereich von 200–800 nm in Acetonitril (0.01 mg/mL).

Wie Abbildung 4.8 entnommen werden kann, liegt das Absorptionsmaximum bei 400 nm und somit gerade noch im sichtbaren Bereich an der Grenze zum ultravioletten Licht. Diese intensive Absorptionsbande ist typisch für Azobenzol-Derivate und kann dem symmetrieerlaubten  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergang zugeordnet werden. Durch die Anregung dieses Übergangs wird die Isomerisierung des *E*-Isomers zum entsprechenden *Z*-Isomer ermöglicht. Die *Z*  $\rightarrow$  *E* Isomerisierung verläuft in der Regel deutlich schneller und meist durch thermische Anregung. Durch die Einführung von sterisch anspruchsvollen Gruppen kann die Lebenszeit des *Z*-Isomers von einigen Millisekunden auf Stunden oder Tage verlängert werden.<sup>[140]</sup> Das aufgenommene UV/Vis-Spektrum stellt einen vielversprechenden Ausgangspunkt für den Einbau dieser Verbindung in die Hülle dar.

**1** sollte in bestimmten Konzentrationen dem Butan-1,4-diol beigemischt werden und diese Lösung im Anschluss zu den bereits oben erfolgreich getesteten Isocyanaten oder deren Mischungen nach deren Emulsifikation in Wasser zugegeben werden. Durch die schnellere Reaktion von Isocyanaten mit Aminen verglichen mit Alkoholen, kann davon ausgegangen werden, dass zunächst das funktionalisierte Azobenzol reagiert und anschließend der Alkohol. Durch die Verwendung von zwei unterschiedlich reaktiven Isocyanaten kann, wie oben diskutiert, die Hüllwand gezielt aufgebaut werden und ein Einbau des Azobenzol-Derivats über die Bildung von Harnstoffbindungen ist möglich. Wie bei den zuvor diskutierten Kapseln wird nach einigen Minuten ein Polyamin zur Vernetzung und besseren Aushärtung der Hülle zugegeben. Nach dem Abfiltrieren zeigte sich deutlich, dass der Einbau erfolgreich war, da die Kugeln nun eine gelbliche statt weißer Farbe aufwiesen. Diese Versuche wurden lediglich mit Desmodur 2460M durchgeführt. Aus diesen Experimenten konnte nicht zweifelsfrei geschlossen werden, ob der Einbau von **1** nur in der Hülle erfolgte, da die aromatischen Signale in einem <sup>1</sup>H-NMR Spektrum nicht eindeutig **1** oder dem verwendeten MDI zugeordnet werden können. Somit ist eine Aussage, ob **1** ebenfalls im Kern vorliegt schwierig. Allerdings konnte bewiesen werden, dass der Ansatz zum Einbau von **1** über die angewendete Methode funktioniert. Aufbauend auf diesen und bereits diskutierten Ergebnissen, wurde für weitere Experimente mit **1** auf die Isocyanatmischung aus Desmodur 2460M, IPDI und Ethylacetat, die sich zuvor als vielversprechender Kandidat herausgestellt hatte, zurückgegriffen. Einige der getesteten Bedingungen sind in Tabelle 4.11 zusammengestellt.

**Tabelle 4.11:** Reaktionsbedingungen zum Einbau von **1** in die Kapselhülle.

Ansatz	Desmodur 2460M [mL]	IPDI [mL]	Ethylacetat [mL]	Butan-1,4- diol [mL]	TETA [mL]
1 <sup>a</sup>	0.2	1.0	0.3	4.5	0.5
2 <sup>b</sup>	0.2	1.0	0.3	4.5	0.5
3 <sup>a</sup>	0.2	1.0	0.2	4.0	0.6
4 <sup>b</sup>	0.2	1.0	0.2	4.0	0.6
5 <sup>a</sup>	0.3	1.0	0.2	5.0	0.7
6 <sup>b</sup>	0.3	1.0	0.2	5.0	0.7

Reaktionsbedingungen: 1.0 g Gummi arabicum in 20 mL Wasser; 0.8 mg **1** in Butan-1,4-diol <sup>a</sup> Rührer 1, 1250 rpm; <sup>b</sup> Rührer 2, 850 rpm.

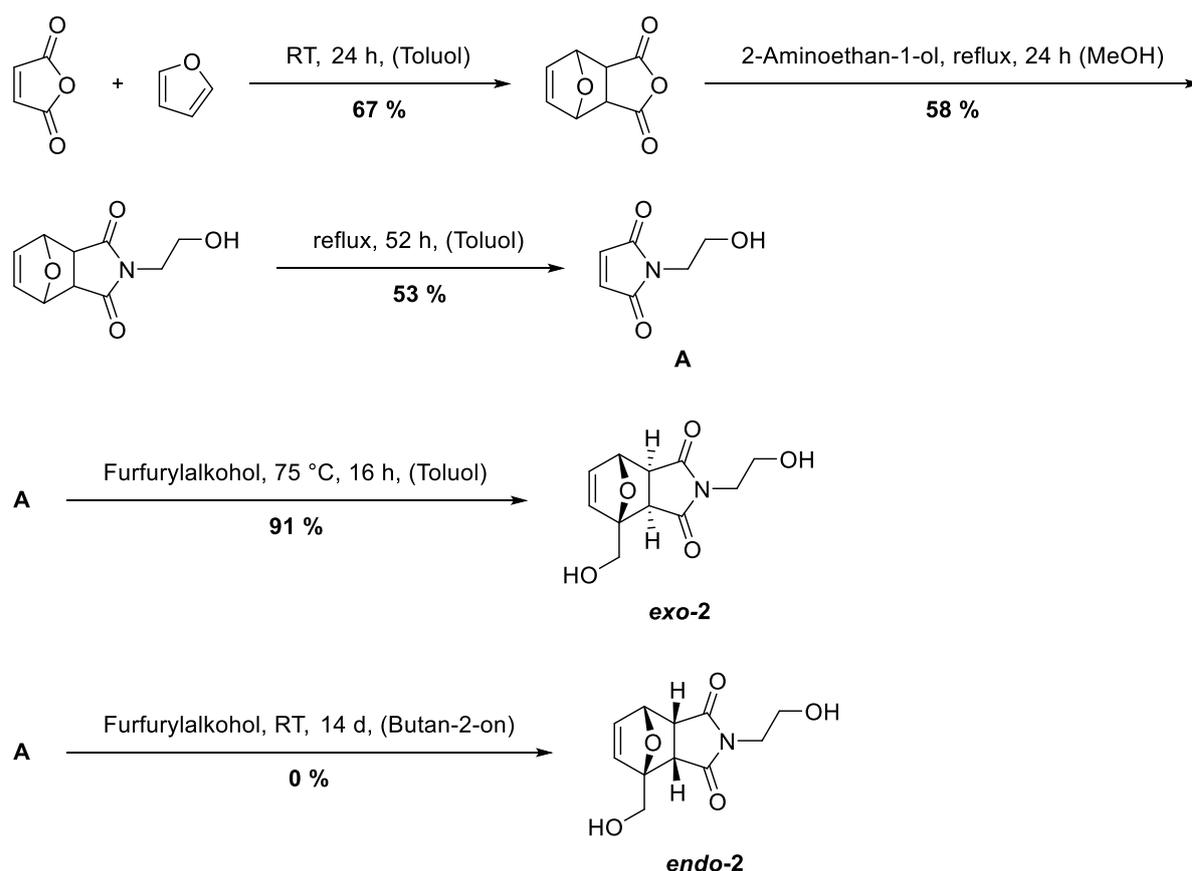
Unter den Reaktionsbedingungen von Ansatz 1 und 2, die sich lediglich in der Wahl des verwendeten Rührers unterscheiden, konnten zunächst Kugeln isoliert werden. Allerdings verklebten diese beim Trocknen nach dem Waschen und Filtrieren. Dies spricht für eine unvollständige Verkapselung und die Möglichkeit, dass Isocyanat austritt und es zu einer Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit kommt. Aus diesem Grund wurde für die folgenden Ansätze

(2, 4) die Menge an zugegebenem TETA erhöht. Auf diese Weise sollte eine stärkere Vernetzung der Kapseln erfolgen. Allerdings konnten bei diesen Versuchen, wie auch schon bei früheren Ansätzen, zwar Kugeln in Lösung synthetisiert werden, diese verklebten aber beim Trocknen aufgrund von austretendem Isocyanat. Bei den beiden Ansätzen 5 und 6 wurde sowohl der Anteil an reaktiverem MDI als auch TETA nochmals erhöht. Durch die Erhöhung der MDI Konzentration, das vorwiegend zur Hülle reagiert, sollte von diesem Isocyanat ausreichend vorhanden sein, um eine stabile Hülle zu erhalten. Allerdings konnte nicht die erhoffte Verbesserung erzielt werden und es kam ebenfalls zu einer Verklumpung bei der Trocknung.

Ausgehend von diesen ersten Ergebnissen muss im weiteren Verlauf nach geeigneten Bedingungen für den gezielten Einbau von **1** in die Kapselhülle gesucht werden. Eine Optimierung des Isocyanatgemisches ist notwendig. Außerdem muss gezeigt werden, dass ein Einbau des Azobenzol-Derivats lediglich in die Hülle und nicht in den Kern erfolgt.

### 4.3.2 Synthese und Charakterisierung eines Diels-Alder Addukts für den Einbau in die Kapselhülle

Neben der Aktivierung der Kapsel über Licht wird die Öffnung der Kapseln durch Temperatur im Folgenden betrachtet. Hierfür wurde das Diels-Alder Addukt **2** über eine vierstufige Synthese in einer Gesamtausbeute von 19 % dargestellt (Schema 4.3).<sup>[141-142]</sup>

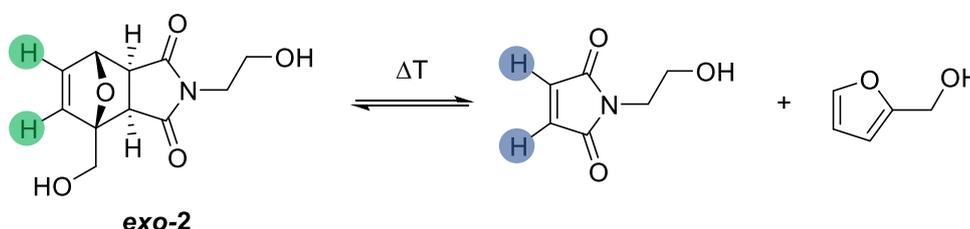


**Schema 4.3:** Vierstufige Synthese von **2** ausgehend von Maleinsäureanhydrid über Diels-Alder, *retro*-Diels-Alder und eine Substitutionsreaktion.<sup>[141, 143]</sup>

Für die Synthese des funktionalisierten Diels-Alder Addukts **2** wird Maleinsäureanhydrid zunächst über eine Diels-Alder Reaktion mit Furan geschützt und anschließend mit 2-Aminoethan-1-ol umgesetzt. Ohne die Einführung der Schutzgruppe kommt es zu ungewollten Nebenreaktionen mit der aktivierten Doppelbindung des Maleinsäureanhydrids.<sup>[144]</sup> Die resultierende *N*-alkylierte Verbindung wird über eine *retro*-Diels-Alder Reaktion entschützt und in einer weiteren Reaktion mit Furfurylalkohol umgesetzt. Je nach Reaktionsbedingungen kann bevorzugt das *endo*- oder *exo* Produkt erhalten werden. Bei hohen Temperaturen wird bevorzugt das *exo* Produkt in guter Ausbeute gebildet. Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum bestätigt die erfolgreiche Synthese von **exo-2** in einem Verhältnis von *exo:endo* = 95:5. Wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, wird

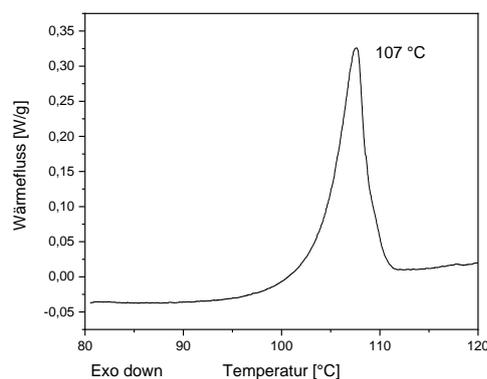
bevorzugt das *endo* Produkt gebildet. Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum zeigte nach diesen Bedingungen bei der Synthese ein Verhältnis von *endo:exo* = 55:45. Bei der säulenchromatographischen Aufreinigung konnte keine Verbesserung des Diastereomerenverhältnisses erreicht werden. Eine erneute Aufreinigung war wegen der großen Verluste bei der Säulenchromatographie nicht möglich. Wegen der im Folgenden diskutierten Ergebnisse mit dem *exo*-Produkt wurde das *endo* Produkt nicht erneut synthetisiert und tiefergehend charakterisiert.

Im Folgenden soll zunächst die *retro*-Diels-Alder Reaktion (Schema 4.4) von **exo-2** näher betrachtet werden, da diese bei der Aktivierung eine entscheidende Rolle spielt. Dabei soll geklärt werden, ob es sich bei dieser Verbindung um einen geeigneten Kandidaten handelt, der in die Kapselhülle eingebaut werden soll.



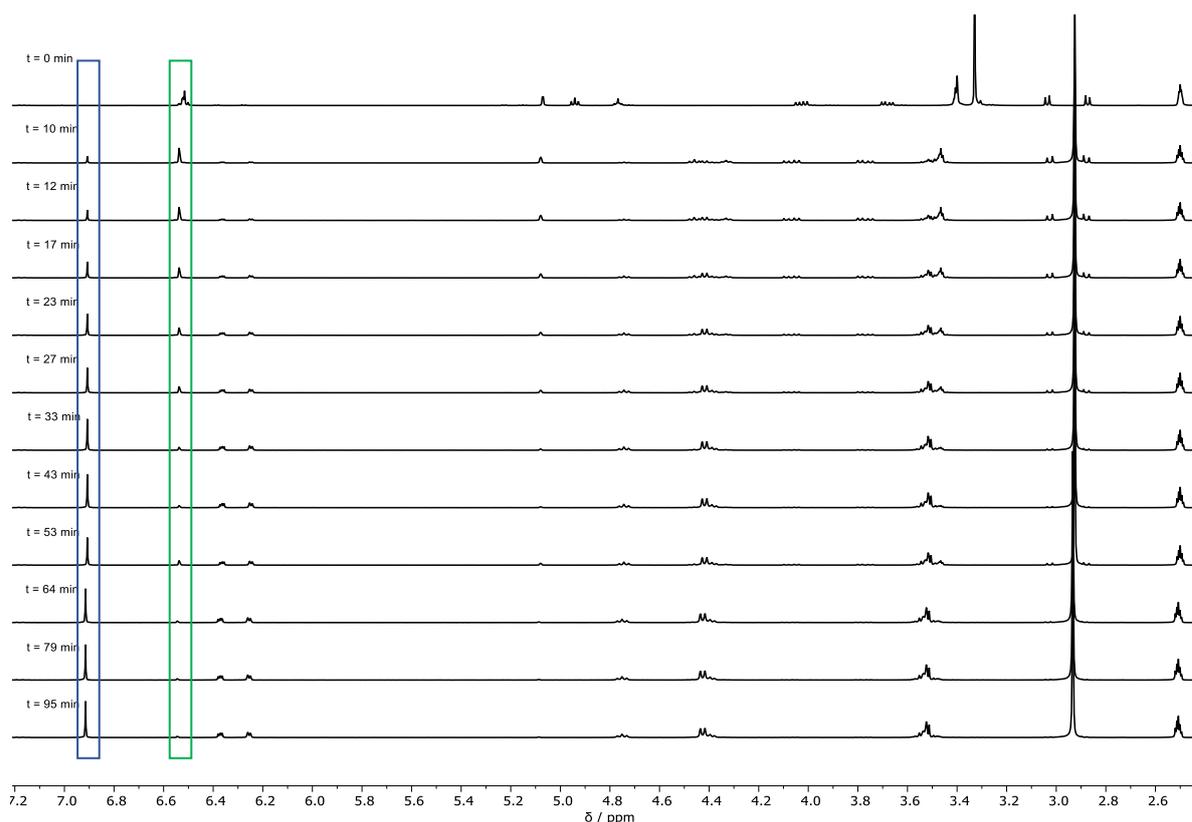
**Schema 4.4:** Temperaturabhängige *retro*-Diels-Alder Reaktion von **exo-2**.

*Retro*-Diels-Alder Reaktionen finden bei höheren Temperaturen als die entsprechende Diels-Alder Reaktion statt. Da in diesem Fall **exo-2** bei 75 °C synthetisiert wurde, ist zu erwarten, dass die Rückreaktion bei deutlich höheren Temperaturen stattfindet. Um die exakte Temperatur zu bestimmen, wird eine DSC Messung durchgeführt (Abbildung 4.9).

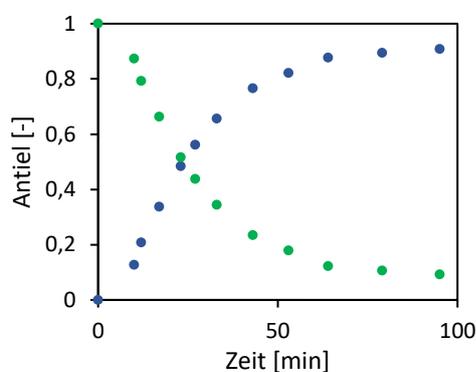


**Abbildung 4.9:** DSC Kurve von **exo-2** zur Bestimmung der Temperatur bei der die *retro*-Diels-Alder Reaktion stattfindet.

Das endotherme Maximum des Wärmeflusses liegt bei 107 °C. Auf Grund dieses Ergebnisses werden HT-NMR Messungen bei 110 °C durchgeführt, um die Kinetik dieser Reaktion besser zu verstehen (Abbildung 4.10, Abbildung 4.11).



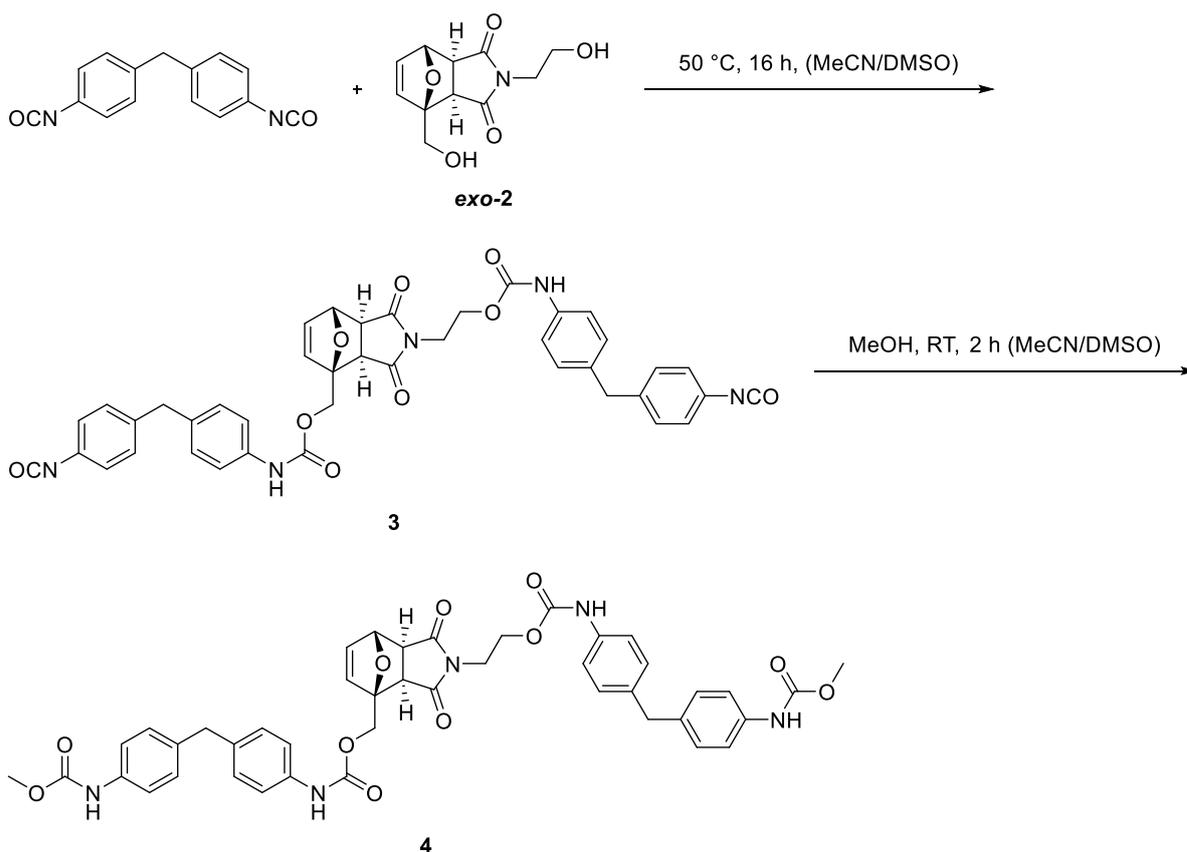
**Abbildung 4.10:** Kinetische Untersuchung der *retro*-Diels-Alder Reaktion von **exo-2** bei 110 °C mittels  $^1\text{H}$ -NMR Spektren. Markiert sind die Protonensignale, die in Schema 4.4 farblich markiert sind.



**Abbildung 4.11:** Zeitlicher Verlauf der Anteile des Diels-Alder Addukts (grün) und der Produkte der *retro*-Diels-Alder Reaktion (blau) bei 110 °C aus den aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR Spektren (Abbildung 4.10).

Die erzielten Resultate hinsichtlich Temperatur und Kinetik der *retro*-Diels-Alder Reaktion sind vielversprechend für die Anwendung von **exo-2** als schaltbares Molekül, das durch den Einbau in die Hüllwand die Aktivierung der mit Isocyanaten gefüllten Kapseln ermöglicht. Ein Nachteil ist, dass nur ein maximaler Umsatz von 90 % in etwa 90 Minuten erzielt werden konnte. Durch die Einführung von sterisch anspruchsvollen Gruppen könnten möglicherweise eine schnellere und vollständige Reaktion erreicht werden.

Um einen Einbau von **exo-2** in die Hüllwand zu ermöglichen, wird zunächst ein Präpolymer synthetisiert (Schema 4.5). Wird das bereits diskutierte Herstellungsverfahren zum Einbau von **1** verwendet und **exo-2** gleichzeitig mit dem Polyol appliziert, tritt eine Konkurrenzreaktion auf, die keinen gezielten Einbau in die Hülle ermöglicht. Leichter steuern lässt sich der Anteil durch die Synthese eines reaktiven Präpolymers, das in einer Mischung mit anderen Isocyanaten die Hülle aufbaut, während das weniger reaktive Isocyanat den Kern bildet.

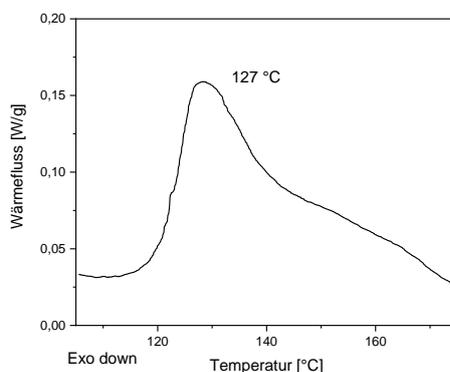


**Schema 4.5:** Synthese des Isocyanat terminierten Präpolymers **3** aus 4,4'-MDI und **exo-2** und des mit Methanol deaktivierten Isocyanats **4**.

Für die Synthese wurde das 4,4'-Isomer des MDIs verwendet, da nur ein Isomer gebildet werden kann und dies die Auswertung der Ergebnisse erleichtert. Abbildung 4.2 zeigt, dass das 4,4'-Isomer reaktiver ist als das 2,4'-Isomer. Somit wäre eine Beimischung des Präpolymers zu Desmodur 2460M denkbar und ein Einbau des Diels-Alder Addukts in die Hüllwand möglich. Die Kombination mit anderen weniger reaktiven Isocyanaten sollte ebenfalls kein Problem darstellen.

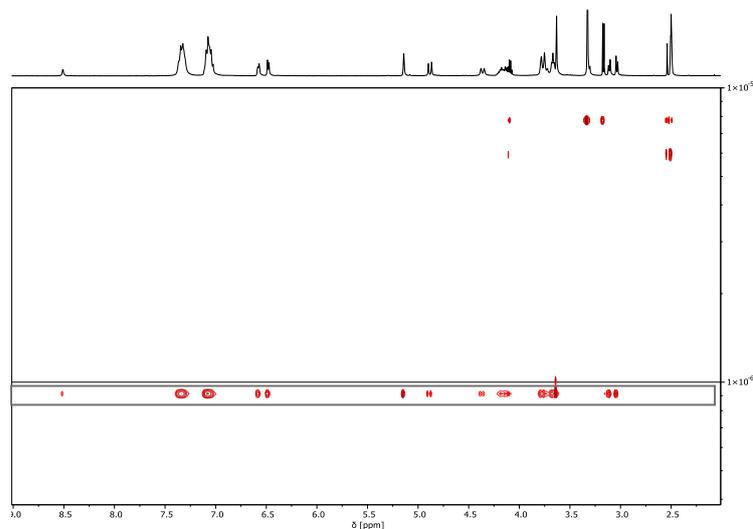
Nach der Bestimmung der Reaktionstemperatur der *retro*-Diels-Alder Reaktion mittels DSC (Abbildung 4.12) auf 127 °C wurde auch in diesem Falle ein HT-NMR angefertigt, um die Kinetik dieser Reaktion zu untersuchen. Für die Charakterisierung des Präpolymers wurde **4**

verwendet, da die Handhabung deutlich leichter ist und die Eigenschaften hinsichtlich der Temperatur der *retro*-Diels-Alder Reaktion vergleichbar sind. Das Ergebnis zeigte, dass bereits bei der ersten Messung nach etwa 5 Minuten bei 130 °C ein vollständiger Umsatz vorlag. Somit ist, wie erwartet, durch die Einführung der sterisch anspruchsvollen Substituenten an den Alkoholen eine deutlich schnellere Reaktion zu den Edukten möglich.



**Abbildung 4.12:** DSC Kurve von **4** zur Bestimmung der Temperatur bei der die *retro*-Diels-Alder Reaktionen stattfindet.

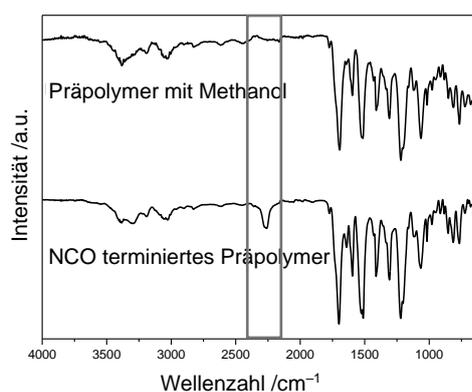
Um eine kovalente Verknüpfung des Isocyanats mit **exo-2** nachzuweisen, wurde ein DOSY-NMR Spektrum aufgenommen (Abbildung 4.13). Wenn eine Reaktion zu dem funktionalisierten Präpolymer stattgefunden hat, wird erwartet, dass lediglich ein Diffusionskoeffizient im DOSY-NMR Spektrum zu sehen ist. Liegen die Signale, die den einzelnen Komponenten über das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum zugeordnet werden können, hingegen bei verschiedenen Diffusionskoeffizienten, hat keine Reaktion stattgefunden.



**Abbildung 4.13:** DOSY-NMR Spektrum von **4** (300 K, 400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>).

In dem aufgenommenen DOSY-NMR Spektrum (Abbildung 4.13) können die Signale bei  $\delta = 7,08$  und  $7,33$  ppm den aromatischen Protonen des verwendeten 4,4'-MDI zugeordnet

werden. Nachdem sich diese Signale bei dem gleichen Diffusionskoeffizienten befinden, wie die Signale, die dem Diels-Alder Addukt zugeordnet werden können, kann die kovalente Verbindung dieser beiden Komponenten gezeigt werden. Die Signale bei anderen Diffusionskoeffizienten können dem verwendeten Lösungsmittel Dimethylsulfoxid, Wasser und Resten an Methanol zugeordnet werden. Somit bestätigt werden konnte, dass das Diels-Alder Addukt in das Präpolymer eingebaut wurde. Mit IR-Spektroskopie kann überprüft werden, ob die Isocyanatgruppe von **3** bei den gewählten Reaktionsbedingungen erhalten bleibt. Zum Vergleich werden IR-Spektren von **3** und **4** aufgenommen (Abbildung 4.14). Der Fingerprintbereich der beiden Spektren weist kaum Unterschiede auf, was die Ähnlichkeit der beiden Verbindungen bestätigt. Der größte Unterschied liegt im Bereich von  $2250\text{ cm}^{-1}$ . Hier weist das isocyanatterminierte Präpolymer die für Isocyanate charakteristische asymmetrische Valenzschwingung auf. Während das IR-Spektrum von **4** diese nicht aufweist.



**Abbildung 4.14:** IR-Spektrum des mit Methanol terminierten Isocyanats (**4**, oben) und des Isocyanat terminierten Präpolymers (**3**, unten).

Um **3** in die Hülle einzubauen, muss das Produkt gelöst werden. Zunächst wurde erfolglos versucht **3** in einem der bereits verwendeten Isocyanate zu lösen. Da dies nicht möglich war, wurde nach einem geeigneten Lösungsmittel gesucht, in dem **3** löslich und das nicht mit Wasser mischbar ist. Außerdem sollte das gewählte Lösungsmittel nur einen geringen Gehalt an Wasser in sich aufnehmen können, da die Reste des Lösungsmittels in der Kapsel mit den Isocyanaten reagieren und so die Funktionalität der Kapseln verloren geht. Es wurden die Lösungsmittel Butylacetat, Ethylacetat, Dichlormethan, Chlorbenzol, Acetonitril, 1,3-Dichlorbenzol und Dimethylformamid mit entweder Lithiumchlorid oder Lithiumbromid getestet. In keinem der Fälle konnte **3** in dem jeweils verwendeten Lösungsmittel bei Raumtemperatur oder  $40\text{ °C}$  gelöst werden. Somit war ein Einbau dieser Verbindung auf diesem Weg in die Hülle nicht möglich.

Um mögliche Interaktionen der Benzol-Ringe zu verhindern und die Größe des Moleküls zu verkleinern, wurde statt MDI TDI verwendet. Ziel war es, die Löslichkeit zu verbessern und

so einen Einbau in die Kapsel zu ermöglichen. Allerdings deckten sich die für TDI erzielten Ergebnisse mit den bereits für MDI diskutierten Daten. Eine kovalente Verbindung zwischen **2** und dem Isocyanat konnte gebildet werden, da allerdings auch diese Verbindung in keinem der oben genannten Lösungsmittel löslich war, wurde auf eine Untersuchung hinsichtlich der Temperatur und Kinetik der *retro*-Diels-Alder Reaktion verzichtet.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnten aromatische Isocyanate (Desmodur 2460M) erfolgreich über Grenzflächenpolymerisation mit Butan-1,4-diol und TETA in wässriger Lösung mit Gummi arabicum als Emulgator verkapselt werden. Bei der Verkapselung reagierte vorwiegend das 4,4'-MDI und ein bei Raumtemperatur fester Kern entstand, der überwiegend aus dem 2,4'-Isomer besteht. Dieser lässt sich aber durch eine Temperaturerhöhung auf etwa 100 °C verflüssigen. Die Kugeln weisen nach der Synthese einen Isocyanat-Gehalt von etwa 25–27 % auf. Damit konnte der Kernanteil auf etwa 85–89 % bestimmt werden. All dies würde für die geplante Anwendung in einem Polyolfilm sprechen. Allerdings waren die so erhaltenen Kugeln nicht lange stabil und verloren über einige Wochen an Isocyanat-Gehalt und agglomerierten mit der Zeit. Um den Nachteil des festen Kerns bei Raumtemperatur zu überwinden, wurden verschiedene aliphatische und aromatische Isocyanate in verschiedenen Konzentrationen miteinander vermischt. In keinem der Fälle konnte bei Raumtemperatur ein flüssiger Kern erhalten werden. Gleiches gilt für die Addition von Lösungsmitteln zu Desmodur 2460M. Hierbei stellte sich nur Ethylacetat als möglicher Kandidat heraus, wobei auch Verhältnisse von MDI:Ethylacetat von 2:1 nicht zu einem Erfolg führten. Bei der Verwendung von Pentan und Diethylether konnten wegen der Verringerung der Viskositäten keine Emulsionen erzeugt werden. Als erfolgversprechender stellte sich hingegen ein Isocyanatgemisch aus etwa 15 % Desmodur 2460M, 70 % IPDI und 15 % Ethylacetat heraus. Nach der Verkapselung lag das Isocyanat in flüssiger Form vor und die Kapseln wiesen mit 25–27 % einen hohen Isocyanat-Gehalt auf, der auch nach 5 Monaten nur geringfügig auf 23 % sank. Dies spricht für eine erfolgreiche und dichte Verkapselung des Isocyanats. Nach 11 Monaten lag der Isocyanat-Gehalt allerdings nur noch bei 2 % und auch das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum zeigte deutliche Veränderungen des Kerns. Dies spricht für eine zeitlich begrenzte Stabilität unter Normalbedingungen. In Zukunft muss der Einfluss auf die Haltbarkeit nach der Einbettung in das Polyol tiefergehend untersucht werden.

Zur Erhöhung der Stabilität der Hülle und zur Verbesserung der Aufrechterhaltung der Funktionalität des Kerns wurde die Verwendung von (±)-1,2,4-Butantriol, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan, TETA und Jeffamin T403 untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass eine Kombination aus Amin und Alkohol erforderlich ist, da Polyurethane zu weich und klebrig sind, während Polyharnstoffe zu hart und spröde sind, um eine Hülle aus nur einem der Polymere zu verwenden. Aufbauend darauf wurden die verschiedenen multifunktionalen Alkohole und Amine kombiniert. Zuerst wurden die Triole verwendet und so konnten lediglich klebrige Kugeln isoliert werden, die beim Trocknen stark verklebten. Möglicherweise war bei der Zugabe des Amins bereits ein Großteil der Isocyanate an der Oberfläche abreagiert, sodass der Anteil an Polyharnstoff zu gering war. Deshalb wurde für die Untersuchung des

Einflusses von Jeffamin T403 auf das Diol Butan-1,4-diol zurückgegriffen. Auch in diesen Fällen agglomerierten die Kapseln stark beim Trocknen. Als mögliche Ursache kann das offenmaschigere dreidimensionale Netzwerk der Hülle genannt werden.

Da die Modifizierung der Hülle keine brauchbaren Kapseln geliefert hat, wurde versucht, die bereits synthetisierten Kapseln durch die Einbringung in eine zweite Hülle auf Basis eines Harnstoff-Formaldehyd-Harzes zu stabilisieren. Durch die zweite Hülle war es nun möglich, Kapseln mit 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan und TETA zu isolieren. Außerdem konnten Kapseln mit Butan-1,4-diol und TETA synthetisiert werden. Als Isocyanat diente Desmodur 2460M und das Isocyanatgemisch aus Desmodur 2460M, IPDI und Ethylacetat. Die Kapselsynthese erfolgte in wässriger Gummi arabicum Lösung, die nach der Synthese durch eine wässrige PVA-Lösung zur Harnstoff-Formaldehyd-Harz Synthese ersetzt wurde. Durch die Einführung der zweiten Hülle sank der Isocyanat-Gehalt auf etwa 22 %. Nach 4 beziehungsweise 6 Monaten je nach verwendetem Polyol sank dieser nur geringfügig. Weitere Daten stehen aufgrund der limitierten Zeit aus und müssen noch erhoben werden. Allerdings sind diese ersten Ergebnisse vergleichbar mit den oben genannten Daten für Kapseln ohne zweite Hülle.

Abgesehen von Gummi arabicum wurden ebenfalls die Emulgatoren Tween 80 und Gelatine in wässrigen Systemen untersucht. Tween 80 ist nicht in ausreichendem Maß in Wasser löslich. Folglich ist für weitere Untersuchungen auf ein anderes besser in Wasser lösliches Polysorbat auszuweichen. Auch Gelatine zeigte einige Nachteile gegenüber der Verwendung von Gummi arabicum. So löste sich Gelatine auch bei geringen Konzentrationen erst bei 40 °C in Wasser. Die nach der Umsetzung mit dem Polyol und Polyamin erhaltenen Kugeln in der wässrigen Suspension verklebten beim Trocknen durch austretendes Isocyanat, das mit der Luftfeuchtigkeit reagierte. Durch die Erhöhung der Rührgeschwindigkeit konnten nach der Reaktion Kapseln im Lichtmikroskop beobachtet werden. Diese lösten sich allerdings beim Waschen mit Wasser auf. Um eine erfolgreiche Verkapselung mit Gelatine zu erzielen, müssen weitere Tests hinsichtlich Konzentration, Einfluss der Temperatur und auch des Ursprungs der Gelatine (Tier, Nachbehandlung) gemacht werden. Ein weiterer Ansatzpunkt kann die Veränderung des Isocyanatgemisches sein.

Neben der Darstellung von mit Isocyanaten gefüllten Kapseln in Wasser wurde versucht, die Synthese in wasserfreier Umgebung in Butan-1,4-diol mit Tween 80 als Emulgator zu etablieren. Keine der untersuchten Bedingungen zeigte die Bildung einer Emulsion, die für die erfolgreiche Verkapselung notwendig ist. Wird dieser Ansatz in Zukunft nochmals verfolgt, so sollte zunächst mit weniger reaktiven Isocyanaten gearbeitet werden. Dies ermöglicht ein besseres Verständnis für das System, die unterschiedlichen Viskositäten und geeignete

Emulgatoren, die die Tröpfchen in Butan-1,4-diol besser stabilisieren. Aufbauend darauf, kann bei Erfolg zu den reaktiveren aromatischen Isocyanaten zurückgekehrt werden.

Die bisher beschriebenen Kapseln können alle per Druck aktiviert werden. In Zukunft sollte versucht werden, die Kraft zu bestimmen, die benötigt wird, um die unfunktionalisierten Kapseln zu zerdrücken. Dies sollte zum einen bei der freien Kapsel aber auch eingebettet im Polyolfilm verglichen werden. Weiterhin sollte in diesem Zusammenhang untersucht werden, welchen Einfluss eine Temperaturerhöhung auf die benötigte Kraft hat. Diese Ergebnisse können wertvolle Hinweise auf die Anwendbarkeit der Kapseln geben.

Neben den Kapseln, die durch Druck aktivierbar sind, sollten Kapseln hergestellt werden, die das enthaltene Isocyanat nach der Einwirkung von Licht oder Temperatur freigeben. Die Aktivierung durch Licht sollte über den Einbau des Azobenzol-Derivats **1** in die Hüllwand erreicht werden. **1** konnte in quantitativer Ausbeute dargestellt werden und zeigt ein Absorptionsmaxima bei etwa 400 nm. **1** konnte ebenfalls erfolgreich in die Kapseln aus Desmodur 2460M eingebaut werden. Allerdings konnte nicht nachgewiesen werden, ob das Schaltermolekül in der Hülle oder im Kern eingebaut wurde. Bei der Verwendung des flüssigen Isocyanatgemisches aus Desmodur 2460M, IPDI und Ethylacetat in verschiedenen Zusammensetzungen konnten keine Kapseln dargestellt werden. In diesem Zusammenhang sollte das Isocyanatgemisch speziell für die Verwendung des Azobenzol-Derivats optimiert werden. Für die Aktivierung über Temperatur wurde das Diels-Alder Addukt **2** erfolgreich synthetisiert. Es konnte gezeigt werden, dass die *retro*-Diels-Alder Reaktion bei 107 °C mit einem maximalen Umsatz von 90 % in 90 min stattfindet. Um dieses Molekül in die Hülle einzubauen, wurden Präpolymere mit verschiedenen Isocyanaten synthetisiert. Die erfolgreiche Verknüpfung konnte über DOSY-NMR Spektren nachgewiesen werden. Durch die Einführung von sterisch anspruchsvollen Resten wurde die Temperatur der *retro*-Diels-Alder Reaktion auf 127 °C erhöht. Zusätzlich lief die Reaktion innerhalb von 3 min vollständig ab. Da die Verbindung in vielen organischen Lösungsmitteln schlecht löslich ist, war der Einbau in die Kapselhülle nicht möglich. Somit ist für die Aktivierung mit Temperatur über eine gezielte Reaktion ein anderer Mechanismus beziehungsweise ein anderes Molekül zu suchen. Das hier verwendete Diels-Alder Addukt weist ein vergleichsweise einfaches Muster auf, sodass die Suche einer anderen Reaktion der Suche nach einem anderen Molekül zu bevorzugen ist.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Chemikalien

Sowohl luft- als auch feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen werden unter Standard-Schlenk-Bedingungen mit Argon als Inertgas hergestellt. Jeffamin T403, Desmodur 2460M und Desmodur E XP 2727 sind entweder von *Huntsman* oder der *covestro* als Muster zur Verfügung gestellt worden. Es wird Gelatine ohne weitere Zusatzstoffe von *Back Falily* verwendet. Alle weiteren Chemikalien werden von *Sigma-Aldrich*, *ABCR* oder *TCI Chemicals* bezogen und, wenn nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Trockene Lösungsmittel werden aus einer *MBraun* MB-SPS-800 Lösungsmittelreinigungsanlage oder durch Trocknung über Calciumhydrid und Lagerung über aktiviertem 3.0 Å Molsieb erhalten. Deuterierte Lösungsmittel werden von *Sigma-Aldrich* oder *deutero* bezogen und über aktiviertem 3.0 Å Molsieb getrocknet.

### 6.2 Analysemethoden

#### Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

$^1\text{H}$ -NMR Spektren von kleinen Molekülen werden auf einem *Bruker Avance II* 300 MHz NMR Spektrometer oder einem *Bruker Ascend* 400 MHz NMR Spektrometer aufgenommen. An einem *Bruker Ascend* 400 MHz NMR Spektrometer werden sowohl  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren bei 100 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) als auch DOSY-NMR Spektren der Trimere aufgenommen. Die DOSY-NMR Spektren werden unter der Verwendung der Bayesian Methode der *MestreNova* NMR-Software transformiert. HT-NMR Spektren werden bei der angegebenen Temperatur an einem *Bruker Avance II* 300 MHz NMR Spektrometer aufgenommen. Alle Spektren werden auf das Restprotonensignal des verwendeten Lösungsmittels referenziert (Chloroform- $d$   $\delta = 7.26$  ppm, DMSO- $d_6$   $\delta = 2.50$  ppm). Signalmultiplizitäten werden mit den folgenden Abkürzungen angegeben: s – Singulett, d – Dublett, t – Triplett, m – Multipllett.

#### Bestimmung Isocyanat-Gehalt (NCO-Gehalt)

Zur Bestimmung des NCO-Gehalts nach DIN EN ISO 14896<sup>[137]</sup> wird ein Titrator TL7000 mit einer N 6480 Eth Elektrode und einem 20 mL Wechselaufsatz der Firma *SI Analytics* verwendet. Die Probe wird während der Titration durch einen Rührer TM 235 der Firma *SI Analytics* durchmischt. Zur Analyse werden etwa 1.1 g der Probe in 25 mL Toluol suspendiert und 20 mL 0.9 M Dibutylamin Lösung zugegeben. Nach 10 min wird mit 50 mL Ethanol verdünnt und die Titration mit 1.0 M Salzsäure begonnen. Die Bestimmung des NCO-Gehalts erfolgt mit einem zuvor bestimmten Blindwert.

### **Thermogravimetrische Analyse TGA**

Für die thermogravimetrische Analyse wird eine *TGA Q5000* der Firma *TA Instruments* verwendet. Die Messungen erfolgen unter Stickstoff als Inertgas oder synthetischer Luft mit einer Heizrate von 10 K/min in einem Temperaturfenster von Raumtemperatur bis maximal 1000 °C in Platintiegeln. Für jede Messung werden 1–2 mg Probe eingewogen. Der gemessene Massenverlust in Abhängigkeit von der Temperatur kann mit der Software *TA Universal Analysis* ausgewertet werden.

### **Differenzielle Wärmeflusskalorimetrie DSC**

Für die differenzielle Wärmeflusskalorimetrie wird eine *DSC Q2000* der Firma *TA Instruments* mit einem LNCS als Kühleinheit verwendet. Die Messungen werden entweder in hermetisch oder nicht-hermetisch verschlossenen  $T_{zero}$  Tiegeln von *TA Instruments* durchgeführt. Das Temperaturprogramm besteht aus drei Heiz- und Abkühlperioden mit einer jeweiligen Heizrate von 1, 5 oder 10 K/min in einem Temperaturbereich von –20 °C bis 145 °C. Für jede Messung werden 5–10 mg Probe abgewogen. Die Auswertung erfolgt mit der *TA Universal Analysis* Software im exo down Modus.

### **Elektrospray Ionisation Massenspektrometer ESI-MS**

ESI-MS Spektren werden an einem *Varain 500-MS* Spektrometer im positiv ionisierenden Modus (70 eV) aufgenommen. Die Proben werden hierfür entweder in Acetonitril oder Methanol gelöst.

### **Abgeschwächte Totalreflexion Infrarotspektroskopie ATR-IR**

ATR-IR Spektren werden an einem *Bruker Vertex 70v* ATR-IR Spektrometer bei Raumtemperatur gemessen und in reziproker Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

### **Lichtmikroskopie**

Aufnahmen mit dem Lichtmikroskop werden entweder an einem *MZ8* Lichtmikroskop der Firma *Leica* bei einer Vergrößerung von 0.63x, 1.00x, 2.00x, 4.00x oder 5.00x oder an einem *Panthera TEC* Lichtmikroskop mit Plan Achromat BD Objektiven der Firma *Motic* bei Vergrößerungen von 50x, 100x, 200x und 500x mithilfe der Software *QCapture* oder *MicroCamLab II* von *Bresser* aufgenommen. Mikroskopiebilder bei höheren Temperaturen werden an einem *MZ8* Lichtmikroskop der Firma *Leica* mit einem *Mikroskop Hot-Stage System HS82* der Firma *Mettler Toledo* aufgenommen.

### UV/Vis Spektroskopie

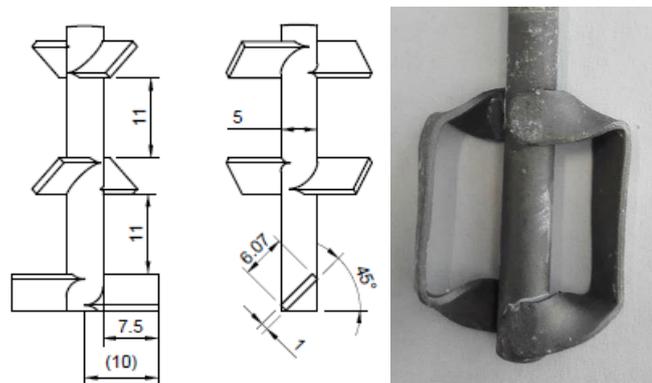
UV/Vis Spektren werden an einem *Cary 50 UV/Vis* Spektrometer der Firma *Varian* in einem Bereich von 800 bis 200 nm aufgenommen.

### Rasterelektronen-Mikroskopie REM

REM-Bilder werden mit einem field emission *scanning electron microscope JSM 7500F* der Firma *Joel* durchgeführt.

### Rührer

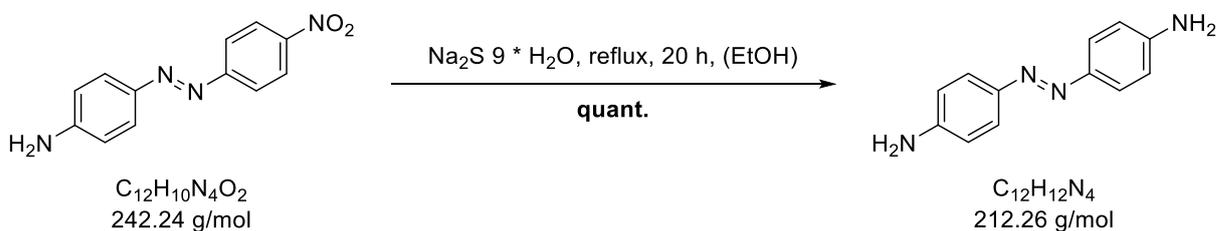
Zur Synthese der Mikrokapselfn wird entweder ein *Eurostar power-control-visc* oder ein *Eurostar power-digi-visc* von der Firma *IKA Labortechnik* mit einem der in *Abbildung 6.1* gezeigten Rührwerkzeuge verwendet.



**Abbildung 6.1:** Ausgewählte technische Zeichnungen des Rührers 1 (links) und Bild von Rührer 2 (rechts).

### 6.3 Synthesevorschriften

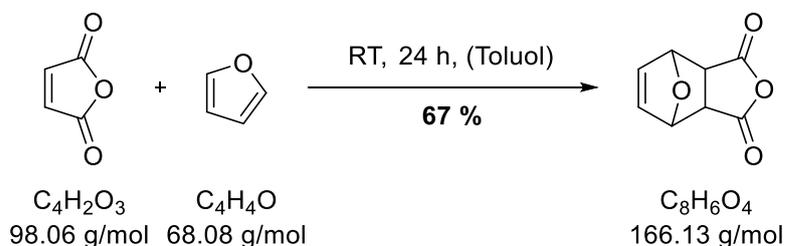
#### 4,4'-(diazene-1,2-diyl)dianilin<sup>[139]</sup>



Eine Lösung aus 4.72 g (90 %, 16.7 mmol, 1.00 Äq.) Orange 3 und 8.42 g (33.4 mmol, 2.00 Äq.) Natriumsulfid Nonahydrat in 300 mL Ethanol wird für 20 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der braune ölige Rückstand in einer Mischung aus 150 mL Wasser und 15 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung resuspendiert und mit 5 × 100 mL Ethylacetat extrahiert. Das Extrakt wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wird ein rotbrauner Feststoff (3.72 g, 16.7 mmol, quant.) erhalten.

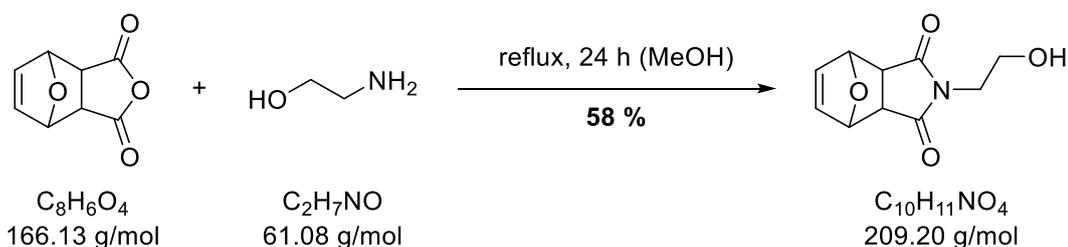
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ (ppm) = 5.73 (s, 4H, NH<sub>2</sub>), 6.65 (d, <sup>3</sup>J = 8.7, 4H, CHCNH<sub>2</sub>), 7.51 (d, <sup>3</sup>J = 8.7, 4H, NNCCH).

#### 4,10-Dioxatricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-dion<sup>[141]</sup>



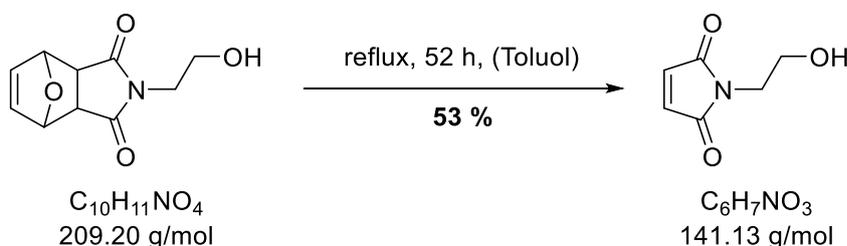
11.0 g (112 mmol, 1.00 Äq.) Maleinsäureanhydrid werden in 110 mL Toluol gelöst und 8.21 mL (7.71 g, 113 mmol, 1.01 Äq.) Furan zugegeben. Die Lösung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene feine, weiße Pulver wird im Vakuum abfiltriert, mit 3 × 10 mL Toluol gewaschen und getrocknet. Es wird ein weißes, pulvriges Produkt (12.5 g, 75.2 mmol, 67 %) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K): δ (ppm) = 3.31 (s, 2H, CHCHO), 5.35 (t, <sup>4</sup>J = 0.9, 2H, OCH). 6.58 (t, <sup>4</sup>J = 0.9, 2H, CHCH).

**4-(2-Hydroxy-ethyl)-10-oxa-4-aza-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-dion<sup>[141]</sup>**

12.2 g (72.4 mmol, 1.00 Äq.) 4,10-Dioxatricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-dion werden in 23 mL Methanol suspendiert und auf 0 °C gekühlt. 4.60 mL (4.42 g, 72.4 mmol, 1.00 Äq.) 2-Aminoethan-1-ol werden in 2.5 mL Methanol gelöst und tropfenweise über 30 min zu der Suspension gegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird die Lösung für weitere 30 min bei 0 °C, dann für 30 min bei Raumtemperatur und anschließend für 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen fällt aus einer gelblichen Lösung ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen (3 × 5 mL) und getrocknet wird. Es wird ein weißer leicht gelblicher Feststoff (8.74 g, 41.8 mmol, 58 %) erhalten.

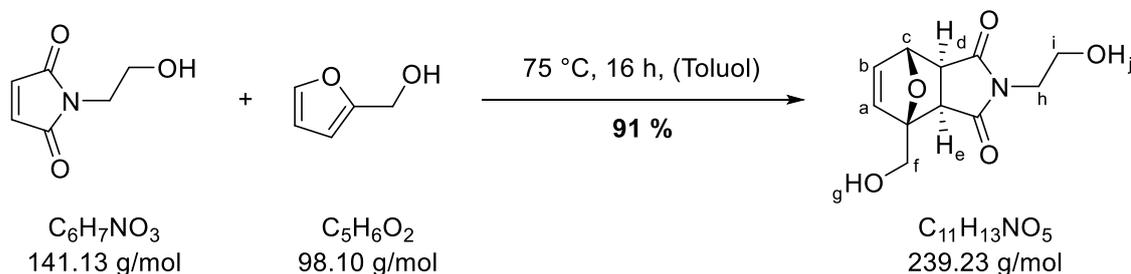
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  (ppm) = 2.92 (s, 2H, CHCHO), 3.37–3.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.71–4.85 (m, 1H, OH), 5.15 (t, <sup>4</sup>J = 0.9, 2H, OCH), 6.55 (t, <sup>4</sup>J = 0.9, 2H, CHCH).

**N-(2-Hydroxyethyl)-maleimid<sup>[141]</sup>**

8.73 g (41.8 mmol, 1.00 Äq.) 4-(2-Hydroxy-ethyl)-10-oxa-4-aza-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-en-3,5-dion werden in 50 mL Toluol gelöst und für 52 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird der orangebraune Feststoff abfiltriert, mit Toluol gewaschen (3 × 10 mL) und getrocknet. Es wird ein oranger Feststoff (3.13 g, 22.2 mmol) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  (ppm) = 3.41–3.52 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.72–4.84 (m, 1H, OH), 7.01 (s, 2H, CH).

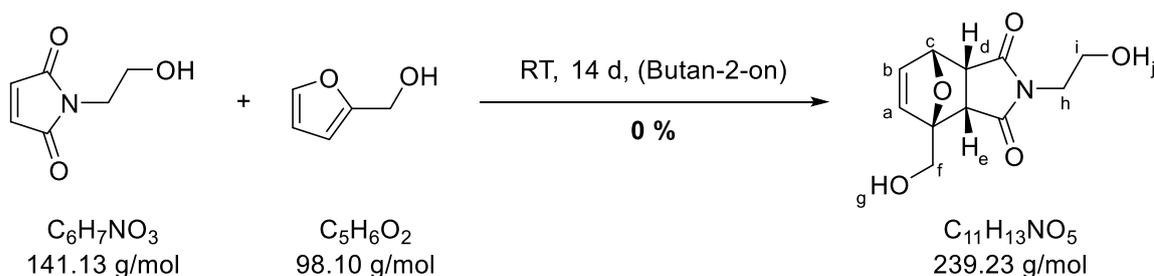
**(3aR,4S,7R,7aS)-2-(2-hydroxyethyl)-4-(hydroxymethyl)-3a,4,7,7a-tetrahydro-1H-4,7-epoxyisoindol-1,3(2H)-dion<sup>[143]</sup>**



2.60 g (18.4 mmol, 1.00 Äq.) *N*-(2-Hydroxyethyl)-maleimid werden in 30 mL Toluol gelöst und tropfenweise mit 1.60 mL (1.81 g, 18.4 mmol, 1.00 Äq.) Furfurylalkohol versetzt. Die resultierende Lösung wird für 16 h bei 75 °C gerührt. Anschließend wird der leicht gelbliche Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether (3 × 10 mL) gewaschen und getrocknet. Es wird ein leicht gelblicher Feststoff (4.00 g, 16.7 mmol) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K): δ (ppm) = 2.87 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.4 Hz, 1H, H<sub>e</sub>), 3.04 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.4 Hz, 1H, H<sub>d</sub>), 3.38–3.42 (m, 4H, H<sub>n</sub>, H<sub>i</sub>), 3.68 (dd, <sup>3</sup>*J* = 5.5 Hz, <sup>2</sup>*J* = 12.5 Hz, 1H, H<sub>f</sub>), 4.03 (dd, <sup>3</sup>*J* = 6.1 Hz, <sup>2</sup>*J* = 12.5 Hz, 1H, H<sub>f</sub>), 4.71–4.83 (m, 1H, H<sub>j</sub>), 4.94 (t, <sup>4</sup>*J* = 5.7 Hz, H<sub>g</sub>), 5.07 (d, <sup>4</sup>*J* = 1.5 Hz, H<sub>c</sub>), 6.46–6.55 (m, 2H, H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>).

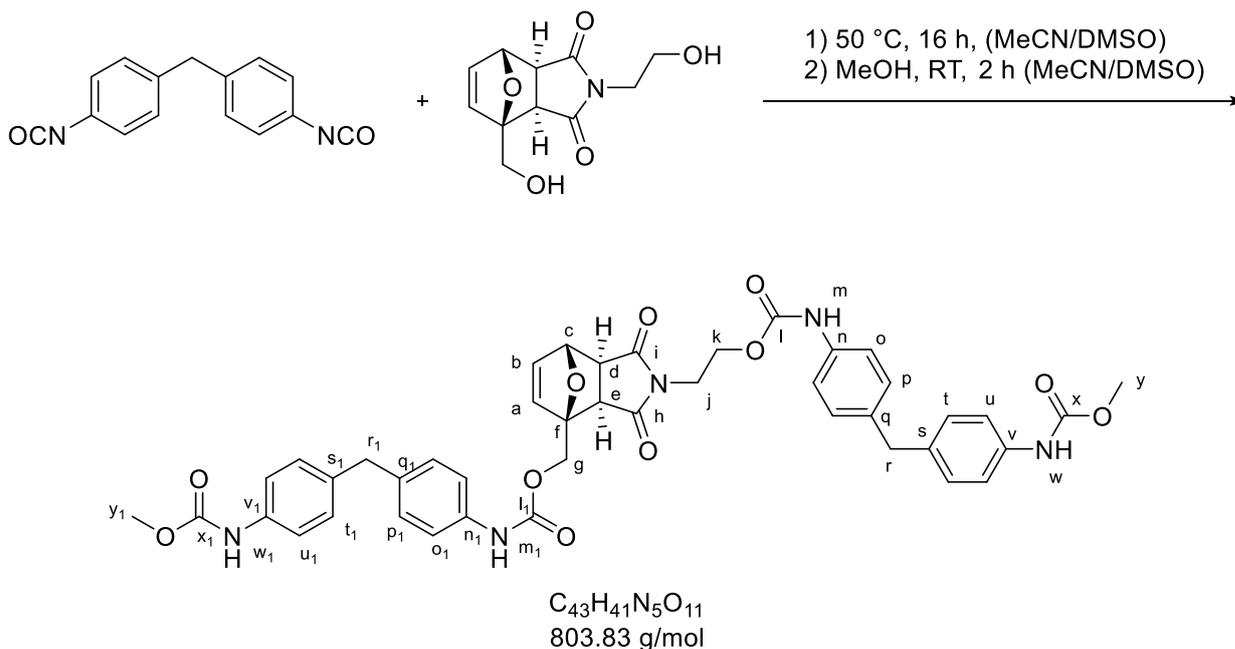
**(3aS,4S,7R,7aR)-2-(2-hydroxyethyl)-4-(hydroxymethyl)-3a,4,7,7a-tetrahydro-1H-4,7-epoxyisoindol-1,3(2H)-dion<sup>[143]</sup>**



500 mg (3.54 mmol, 1.00 Äq.) *N*-(2-Hydroxyethyl)-maleimid werden in 7.0 mL Butan-2-on gelöst, mit 0.31 mL (348 mg, 3.54 mmol, 1.00 Äq.) Furfurylalkohol versetzt und für 14 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das gelbliche zähe Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (5 % Methanol in Dichlormethan). Es konnten (5 mg, 0.02 mmol) öliges, leicht gelbliches Produkt mit einem exo:endo Verhältnis von 41:59 isoliert werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  (ppm) = 3.23–3.33 (m, 5H, H<sub>e</sub>, H<sub>h</sub> und H<sub>i</sub>), 3.62 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, <sup>3</sup>*J* = 5.5 Hz, 1H, H<sub>d</sub>), 3.90 (dd, <sup>3</sup>*J* = 5.9 Hz, <sup>2</sup>*J* = 12.7 Hz, H<sub>f</sub>), 4.00 (dd, <sup>3</sup>*J* = 5.9 Hz, <sup>2</sup>*J* = 12.7 Hz, H<sub>f</sub>), 4.73 (t, <sup>3</sup>*J* = 5.7 Hz, 1H, H<sub>j</sub>), 5.16 (t, <sup>3</sup>*J* = 5.8 Hz, 1H, H<sub>g</sub>), 5.23 (dd, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, <sup>3</sup>*J* = 5.8 Hz, 1H, H<sub>c</sub>), 6.28 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.7 Hz, 1H, H<sub>b</sub>), 6.39 (dd, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, <sup>3</sup>*J* = 5.7 Hz, 1H, H<sub>a</sub>).

### Methylen-di(phenylisocyanat) terminiertes Präpolymer



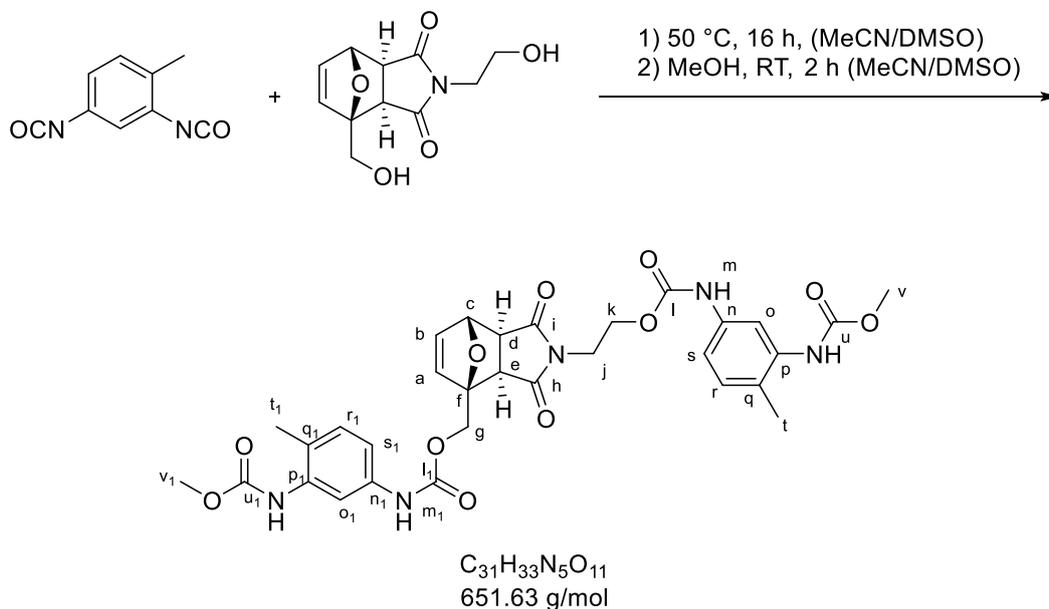
574 mg (2.40 mmol, 1.00 Äq.) (3a*R*,4*S*,7*R*,7a*S*)-2-(2-hydroxyethyl)-4-(hydroxymethyl)-3a,4,7,7a-tetrahydro-1*H*-4,7-epoxyisoindol-1,3(2*H*)-dion und 1.2 g (4.80 mmol, 2.00 Äq.) 4,4'-Methylen-di(phenylisocyanat) werden in einem Gemisch aus 18 mL Acetonitril und 2.0 mL Dimethylsulfoxid gelöst und für 16 h bei 50 °C gerührt. Anschließend werden zum Abreagieren der Isocyanatgruppen 20 mL Methanol zugegeben. Der ausgefallene weiße Niederschlag wird mit Methanol gewaschen (3 × 10 mL) und getrocknet.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  (ppm) = 3.04 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, 1H, H<sub>e</sub>), 3.11 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, 1H, H<sub>d</sub>), 3.63 (s, 6H, H<sub>y</sub>, H<sub>y1</sub>), 3.67 (t, <sup>3</sup>*J* = 5.7 Hz, 2H, H<sub>j</sub>), 3.75 (s, 2H, H<sub>r</sub> oder H<sub>r1</sub>), 3.78 (s, 2H, H<sub>r</sub> oder H<sub>r1</sub>), 4.11–4.14 (m, 2H, H<sub>k</sub>), 4.36 (d, <sup>2</sup>*J* = 12.8 Hz, 1H, H<sub>f</sub>), 4.88 (d, <sup>2</sup>*J* = 12.8 Hz, 1H, H<sub>f</sub>), 5.14 (s, 1H, H<sub>c</sub>), 6.48 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.7 Hz, 1H, H<sub>a</sub>), 6.58 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.7 Hz, 1H, H<sub>b</sub>), 6.98–7.19 (m, 8H, H<sub>p</sub>, H<sub>t</sub>, H<sub>p1</sub>, H<sub>t1</sub>), 7.24–7.47 (m, 8H, H<sub>o</sub>, H<sub>u</sub>, H<sub>o1</sub>, H<sub>u1</sub>), 8.51 (s, 1H, NH), 9.47 (s, 1H, NH), 9.64 (s, 1H, NH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  (ppm) = 37.4 (C<sub>j</sub>), 39.9 (C<sub>r</sub>, C<sub>r1</sub>), 47.9 (C<sub>e</sub>), 49.4 (C<sub>d</sub>), 51.2 (C<sub>y</sub>, C<sub>y1</sub>), 60.0 (C<sub>k</sub>), 61.4 (C<sub>g</sub>), 80.2 (C<sub>c</sub>), 89.1 (C<sub>f</sub>), 118.2 (C<sub>o</sub>, C<sub>u</sub>, C<sub>o1</sub>, C<sub>u1</sub>), 128.6

(C<sub>p</sub>, C<sub>t</sub>, C<sub>p1</sub>, C<sub>t1</sub>), 129.1 (C<sub>q</sub>, C<sub>s</sub>, C<sub>q1</sub>, C<sub>s1</sub>), 135.2 (C<sub>v</sub>, C<sub>1</sub>), 136.9 (C<sub>a</sub>), 137.0 (C<sub>b</sub>), 137.4 (C<sub>n</sub>, C<sub>n1</sub>), 153.1 (C<sub>l1</sub>), 153.5 (C<sub>x</sub>, C<sub>x1</sub>), 153.8 (C<sub>l</sub>), 174.6 (C<sub>h</sub>), 176.0 (C<sub>i</sub>).

### Toluol-2,4-diisocyanat terminiertes Präpolymer



200 mg (0.84 mmol, 1.00 Äq.) (3a*R*,4*S*,7*R*,7a*S*)-2-(2-hydroxyethyl)-4-(hydroxymethyl)-3a,4,7,7a-tetrahydro-1*H*-4,7-epoxyisoindol-1,3(2*H*)-dion werden in einer Mischung aus 4 mL Acetonitril und 0.3 mL Dimethylsulfoxid gelöst. Anschließend werden tropfenweise 0.24 mL (2.91 mg, 1.67 mmol, 2.00 Äq.) 1,4-Toluoldiisocyanat zugegeben. Die Lösung wird für 16 h bei 50 °C gerührt. Anschließend werden zum Quenchen der Isocyanatgruppen 20 mL Methanol zugegeben und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wird ein gelblicher Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K): δ (ppm) = 2.11 (s, 6H, H<sub>t</sub>, H<sub>t1</sub>), 3.0d (d, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 1H, H<sub>e</sub>), 3.14 (d, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 1H, H<sub>d</sub>), 3.66 (s, 6H, H<sub>v</sub>, H<sub>v1</sub>), 3.68 (t, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 2H, H<sub>j</sub>), 4.16 (t, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 2H, H<sub>k</sub>), 4.36 (d, <sup>2</sup>J = 13.2 Hz, 1H, H<sub>g</sub>), 4.90 (d, <sup>2</sup>J = 13.2 Hz, 1H, H<sub>g'</sub>), 5.17 (s, 1H, H<sub>c</sub>), 6.47–6.54 (m, 1H, H<sub>a</sub>), 6.47–6.54 (m, 1H, H<sub>b</sub>), 7.00–7.09 (m, 2H, H<sub>r</sub>, H<sub>r1</sub>), 7.09–7.20 (m, 2H, H<sub>s</sub>, H<sub>s1</sub>), 7.42–7.59 (m, 2H, H<sub>o</sub>, H<sub>o1</sub>), 8.71–8.85 (m, 3H, NH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K): δ (ppm) = 17.1 (C<sub>t</sub>, C<sub>t1</sub>), 37.7 (C<sub>j</sub>), 48.3 (C<sub>e</sub>), 49.8 (C<sub>d</sub>), 51.6 (C<sub>v</sub>, C<sub>v1</sub>), 60.4 (C<sub>k</sub>), 61.6 (C<sub>g</sub>), 80.5 (C<sub>c</sub>), 89.3 (C<sub>f</sub>), 115.1 (C<sub>o</sub>, C<sub>s</sub>, C<sub>o1</sub>, C<sub>s1</sub>), 126.2 (C<sub>q</sub>, C<sub>q1</sub>), 130.2 (C<sub>r</sub>, C<sub>r1</sub>), 136.4 (C<sub>n</sub>, C<sub>p</sub>, C<sub>n1</sub>, C<sub>p1</sub>), 137.0 (C<sub>b</sub>), 137.3 (C<sub>a</sub>), 153.1 (C<sub>l</sub>, C<sub>l1</sub>), 154.7 (C<sub>u</sub>, C<sub>u1</sub>), 174.6 (C<sub>i</sub>), 176.0 (C<sub>h</sub>).

## 6.4 Verkapselungsverfahren

### Herstellung der verkapselten Isocyanate in Butan-1,4-diol<sup>[133]</sup>

Zu 20 mL Butan-1,4-diol wird Tween 80 gegeben und auf 40 °C temperiert. Anschließend wird eine Mischung aus Desmodur 2460M und dem vorpolymerisiertem PMDI tropfenweise bei konstanter Rührgeschwindigkeit zugegeben. Nach etwa 5 min wird TETA tropfenweise zugegeben. Die Suspension wird für 1 h weiter bei 40 °C gerührt, anschließend für weitere 2 h bei Raumtemperatur. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser (2 × 10 mL) und Isopropanol (2 × 10 mL) gewaschen und bei Raumtemperatur für 48 h getrocknet.

### Herstellung der verkapselten Isocyanate mit Butan-1,4-diol in Wasser

Gummi arabicum wird in Wasser gelöst und für mindestens 3 h gerührt. Anschließend wird bei einer gewählten Rührerdrehzahl das Isocyanat oder Isocyanat-Gemisch tropfenweise zugegeben. Abhängig von der Drehzahl wird nach 0.5–3 min Butan-1,4-diol bei einer beginnenden Eintrübung der Emulsion zugegeben. Nach weiteren 5–7 min wird das Polyamin zugegeben. Die resultierende Suspension wird für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Lösung dekantiert und der Rückstand mit Wasser (3 × 10 mL) gewaschen wird. Anschließend wird das Produkt abfiltriert und für 48 h bei Raumtemperatur getrocknet oder für die Synthese einer zweiten Hülle weiter umgesetzt.

### Herstellung der verkapselten Isocyanate mit 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan in Wasser

Gummi arabicum wird in 22 mL Wasser gelöst und für mindestens 3 h gerührt. Anschließend wird bei einer gewählten Rührerdrehzahl das Isocyanat oder Isocyanat-Gemisch tropfenweise zugegeben. Abhängig von der Drehzahl wird nach 0.5–3 min bei beginnender Eintrübung der Emulsion eine Lösung aus 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan in Wasser mit einer Konzentration von 1.0 g/mL gegeben. Nach weiteren 5–7 min wird das Polyamin zugegeben. Die resultierende Suspension wird für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Lösung dekantiert und der Rückstand mit Wasser (3 × 10 mL) gewaschen wird. Anschließend wird das Produkt abfiltriert und für 48 h bei Raumtemperatur getrocknet oder für die Synthese einer zweiten Hülle weiter umgesetzt.

**Herstellung der verkapselten Isocyanate mit Butan-1,4-diol und dem Azobenzol-Derivat in Wasser**

Gummi arabicum wird in Wasser gelöst und für mindestens 3 h gerührt. Anschließend wird bei einer gewählten Rührerdrehzahl das Isocyanat oder Isocyanat-Gemisch zugegeben. Abhängig von der Drehzahl wird nach 0.5–3 min 5.0 mL bei einer beginnenden Eintrübung der Lösung eine Lösung von 2.0 mg 4,4'-(diazene-1,2-diyl)dianilin in 20 mL Butan-1,4-diol zugegeben. Nach weiteren 5–7 min wird das Polyamin zugegeben. Die resultierende Suspension wird für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Lösung dekantiert und der Rückstand mit Wasser (3 × 10 mL) gewaschen wird. Anschließend wird das Produkt abfiltriert und für 48 h bei Raumtemperatur getrocknet.

**Synthese der zweiten Hülle aus Harnstoff-Formaldehyd-Harz**

Die gewaschenen Kugeln werden in einer Lösung aus 50 mg Mowiol 8-88 in 25 mL Wasser resuspendiert, mit 500 mg Harnstoff versetzt, mit 1.0 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 1–2 gebracht und auf 60 °C temperiert. Nach 30 min werden 1.2 mL einer wässrigen Formaldehyd-Lösung tropfenweise zugegeben. Die Suspension wird für 1.5 h bei 60 °C gerührt, dekantiert und mit Wasser gewaschen (3 × 10 mL). Anschließend wird das Produkt abfiltriert und für 48 h bei Raumtemperatur getrocknet.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] A. G. Volkov, J. C. Foster, T. A. Ashby, R. K. Walker, J. A. Johnson, V. S. Markin, *Plant, Cell & Environ.* **2010**, 33, 163-173.
- [2] S. Reed-Guy, C. Gehris, M. Shi, D. T. Blumstein, *PeerJ* **2017**, 5, e3598-e3598.
- [3] P. B. Applewhite, F. T. Gardner, *Nature* **1971**, 233, 279-280.
- [4] A. G. Volkov, T. Adesina, E. Jovanov, *Plant Signal. Behav.* **2007**, 2, 139-145.
- [5] A. Pavlovic, V. Demko, J. Hudák, *Ann. Bot.* **2010**, 105, 37-44.
- [6] R. Sachse, A. Westermeier, M. Mylo, J. Nadasdi, M. Bischoff, T. Speck, S. Poppinga, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2020**, 117, 16035-16042.
- [7] U. Kutschera, W. R. Briggs, *Ann. Bot.* **2016**, 117, 1-8.
- [8] U. Kutschera, W. R. Briggs, *Ann. Bot.* **2015**, 117, 1-8.
- [9] R. A. Ligon, K. J. McGraw, *Biol. Lett.* **2013**, 9, 20130892-20130892.
- [10] S. D. Green, R. C. Duarte, E. Kellett, N. Alagaratnam, M. Stevens, *Commun. Biol.* **2019**, 2, 230.
- [11] J. Teyssier, S. V. Saenko, D. van der Marel, M. C. Milinkovitch, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6368.
- [12] J. R. Capadona, K. Shanmuganathan, D. J. Tyler, S. J. Rowan, C. Weder, *Science* **2008**, 319, 1370-1374.
- [13] R. Birenheide, M. Tamori, T. Motokawa, M. Ohtani, E. Iwakoshi, Y. Muneoka, T. Fujita, H. Minakata, K. Nomoto, *Biol. Bull.* **1998**, 194, 253-259.
- [14] L. Jingcheng, V. S. Reddy, W. A. D. M. Jayathilaka, A. Chinnappan, S. Ramakrishna, R. Ghosh, *Polymers* **2021**, 13, 1427.
- [15] R. Brighenti, Y. Li, F. J. Vernerey, *Front. Mater.* **2020**, 7.
- [16] D. Mukherji, C. M. Marques, K. Kremer, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2020**, 11, 271-299.
- [17] Smart Polymers Market Analysis By Stimulus Type (Physical, Chemical, Biological), By Application (Biomedical & Biotechnology, Automotive, Textile, Electrical & Electronics, Textile, Nuclear Energy) And Segment Forecasts, 2018 - 2025, 18. März **2022**.

- [18] Smart Polymers Market by Type (Shape Memory Polymers, Electroactive Polymers, Self-Healing Polymers, and Others), Stimulus (Physical Stimuli Responsive, Chemical Stimuli Responsive, and Biological Stimuli Responsive), and Application (Biomedical & Biotechnology, Textile, Electrical & Electronics, Automotive, Nuclear Energy, and others): Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2020-2027, 18. März **2020**.
- [19] M. Samadzadeh, S. H. Boura, M. Peikari, S. M. Kasiriha, A. Ashrafi, *Prog. Org. Coat.* **2010**, *68*, 159-164.
- [20] X. Li, D. Zhang, Z. Liu, Z. Li, C. Du, C. Dong, *Nature* **2015**, *527*, 441-442.
- [21] B. Hou, X. Li, X. Ma, C. Du, D. Zhang, M. Zheng, W. Xu, D. Lu, F. Ma, *NPJ Mater. Degrad.* **2017**, *1*, 4.
- [22] A. Kumar, L. D. Stephenson, J. N. Murray, *Prog. Org. Coat.* **2006**, *55*, 244-253.
- [23] S. Wang, M. W. Urban, *Nat. Rev. Mater.* **2020**, *5*, 562-583.
- [24] M. Doerre, L. Hibbitts, G. Patrick, N. K. Akafuah, *Coatings* **2018**, *8*, 405.
- [25] V. Huynh, N. K. Ngo, T. D. Golden, *Int. J. Biomater.* **2019**, *2019*, 3806504.
- [26] F. Zhang, P. Ju, M. Pan, D. Zhang, Y. Huang, G. Li, X. Li, *Corros. Sci.* **2018**, *144*, 74-88.
- [27] D. K. Chattopadhyay, K. V. S. N. Raju, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 352-418.
- [28] A. Noreen, K. M. Zia, M. Zuber, S. Tabasum, M. J. Saif, *Korean J. Chem. Eng.* **2016**, *33*, 388-400.
- [29] J. H. Li, R. Y. Hong, M. Y. Li, H. Z. Li, Y. Zheng, J. Ding, *Prog. Org. Coat.* **2009**, *64*, 504-509.
- [30] C. Verma, L. O. Olasunkanmi, E. D. Akpan, M. A. Quraishi, O. Dagdag, M. El Gouri, E.-S. M. Sherif, E. E. Ebenso, *React. Funct. Polym.* **2020**, *156*, 104741.
- [31] F.-L. Jin, X. Li, S.-J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *29*, 1-11.
- [32] H. Wei, Y. Wang, J. Guo, N. Z. Shen, D. Jiang, X. Zhang, X. Yan, J. Zhu, Q. Wang, L. Shao, H. Lin, S. Wei, Z. Guo, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 469-480.
- [33] J. A. Syrett, C. R. Becer, D. M. Haddleton, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 978-987.
- [34] S. H. Cho, S. R. White, P. V. Braun, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 645-649.
- [35] Y.-L. Liu, C.-Y. Hsieh, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 905-913.

- [36] A. M. Peterson, R. E. Jensen, G. R. Palmese, *Compos. Sci. Technol.* **2011**, *71*, 586-592.
- [37] J. Zhang, Y. Niu, C. Huang, L. Xiao, Z. Chen, K. Yang, Y. Wang, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1390-1393.
- [38] C.-M. Chung, Y.-S. Roh, S.-Y. Cho, J.-G. Kim, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3982-3984.
- [39] S. Utrera-Barrios, R. Verdejo, M. A. López-Manchado, M. Hernández Santana, *Mater. Horiz.* **2020**, *7*, 2882-2902.
- [40] S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan, *Nature* **2001**, *409*, 794-797.
- [41] G. O. Wilson, M. M. Caruso, N. T. Reimer, S. R. White, N. R. Sottos, J. S. Moore, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3288-3297.
- [42] D. Sun, Y. B. Chong, K. Chen, J. Yang, *Chem. Eng. J.* **2018**, *346*, 289-297.
- [43] B. Di Credico, M. Levi, S. Turri, *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 2467-2476.
- [44] Y. Sun, S. Wang, X. Dong, Y. Liang, W. Lu, Z. He, G. Qi, *High Perform. Polym.* **2020**, 0954008319897745.
- [45] M. Haghayegh, S. M. Mirabedini, H. Yeganeh, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 50874-50886.
- [46] W. Tong, X. Song, C. Gao, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6103-6124.
- [47] R. Arshady, *J. Microencapsul.* **1993**, *10*, 413-435.
- [48] Z. Xiao, W. Liu, G. Zhu, R. Zhou, Y. Niu, *J. Sci. Food Agric.* **2014**, *94*, 1482-1494.
- [49] J. A. B. Valle, R. d. C. S. C. Valle, A. C. K. Bierhalz, F. M. Bezerra, A. L. Hernandez, M. J. Lis Arias, *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, *138*, 50482.
- [50] M. G. Bah, H. M. Bilal, J. Wang, *Soft Matter* **2020**, *16*, 570-590.
- [51] M. Andersson Trojer, L. Nordstierna, M. Nordin, M. Nydén, K. Holmberg, *PCCP* **2013**, *15*, 17727-17741.
- [52] A. L. R. Rattes, W. P. Oliveira, *Powder Technol.* **2007**, *171*, 7-14.
- [53] A. Gharsallaoui, G. Roudaut, O. Chambin, A. Voilley, R. Saurel, *Int. Food Res. J.* **2007**, *40*, 1107-1121.
- [54] Y. Yeo, N. Baek, K. Park, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* **2001**, *6*, 213-230.
- [55] A. Sosnik, K. P. Seremeta, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2015**, *223*, 40-54.

- [56] P. M. M. Schrooyen, R. v. d. Meer, C. G. D. Kruif, *Proc. Nutr. Soc.* **2001**, *60*, 475-479.
- [57] B. N. Estevinho, I. Carlan, A. Blaga, F. Rocha, *Powder Technol.* **2016**, *289*, 71-78.
- [58] A. Soottitantawat, H. Yoshii, T. Furuta, M. Ohkawara, P. Linko, *J. Food Sci.* **2003**, *68*, 2256-2262.
- [59] A. Sultana, A. Miyamoto, Q. Lan Hy, Y. Tanaka, Y. Fushimi, H. Yoshii, *J. Food Eng.* **2017**, *199*, 36-41.
- [60] A. Stunda-Zujeva, Z. Irbe, L. Berzina-Cimdina, *Ceram. Int.* **2017**, *43*, 11543-11551.
- [61] S. A. Mahdavi, S. M. Jafari, M. Ghorbani, E. Assadpoor, *Drying Technol.* **2014**, *32*, 509-518.
- [62] W. Kolanowski, G. Laufenberg, B. Kunz, *Int. J. Food Sci. Nutr.* **2004**, *55*, 333-343.
- [63] S. Zhang, J. Chen, X. Yin, X. Wang, B. Qiu, L. Zhu, Q. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*.
- [64] Y. D. Kim, C. V. Morr, *J. Agric. Food. Chem.* **1996**, *44*, 1314-1320.
- [65] H. He, Y. Hong, Z. Gu, G. Liu, L. Cheng, Z. Li, *Carbohydr. Polym.* **2016**, *147*, 243-250.
- [66] B. Shu, W. Yu, Y. Zhao, X. Liu, *J. Food Eng.* **2006**, *76*, 664-669.
- [67] M. L. Bruschi, M. L. C. Cardoso, M. B. Lucchesi, M. P. D. Gremião, *Int. J. Pharm.* **2003**, *264*, 45-55.
- [68] F. Pavanetto, I. Genta, P. Giunchedi, B. Conti, U. Conte, *J. Microencapsul.* **1994**, *11*, 445-454.
- [69] D. J. Burgess, S. Ponsart, *J. Microencapsul.* **1998**, *15*, 569-579.
- [70] E. K. Bae, S. J. Lee, *J. Microencapsul.* **2008**, *25*, 549-560.
- [71] N. Hampel, E. Roydeva, A. Bück, E. Tsotsas, *Particuology* **2018**, *38*, 80-93.
- [72] H. Wang, F. Wang, Q. Liao, X. Li, *Ceram. Int.* **2015**, *41*, 4959-4965.
- [73] H. Zhang, X. Wang, D. Wu, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *343*, 246-255.
- [74] R. Ciriminna, M. Sciortino, G. Alonzo, A. d. Schrijver, M. Pagliaro, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 765-789.
- [75] A. Mujahid, P. A. Lieberzeit, F. L. Dickert, *Materials* **2010**, *3*, 2196-2217.

- [76] R. Gupta, N. K. Chaudhury, *Biosens. Bioelectron.* **2007**, *22*, 2387-2399.
- [77] H.-Y. Lee, J. Kim, C.-H. Hwang, H.-E. Kim, S.-H. Jeong, *Macromol. Mater. Eng.* **2018**, *303*, 1800213.
- [78] L. R. Allain, K. Sorasaene, Z. Xue, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 3076-3080.
- [79] A. Zarour, R. Abu-Reziq, *Materialia* **2020**, *9*, 100526.
- [80] M. Li, J. Liu, J. Shi, *Solar Energy* **2018**, *167*, 158-164.
- [81] Z. Yang, J. Hollar, X. He, X. Shi, *Cem. Concr. Compos.* **2011**, *33*, 506-512.
- [82] M. A. Ashraf, A. M. Khan, M. Sarfraz, M. Ahmad, *Front. Chem.* **2015**, *3*.
- [83] D. Y. Zhu, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *49-50*, 175-220.
- [84] Y. Zhao, J. Fickert, K. Landfester, D. Crespy, *Small* **2012**, *8*, 2954-2958.
- [85] M. Li, O. Rouaud, D. Poncelet, *Int. J. Pharm.* **2008**, *363*, 26-39.
- [86] M. J. Shin, Y. J. Shin, S. W. Hwang, J. S. Shin, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129*, 1036-1044.
- [87] T. R. Tice, R. M. Gilley, *J. Controll. Release* **1985**, *2*, 343-352.
- [88] Y. P. Timilsena, T. O. Akanbi, N. Khalid, B. Adhikari, C. J. Barrow, *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *121*, 1276-1286.
- [89] E. Guzmán, A. Mateos-Maroto, M. Ruano, F. Ortega, R. G. Rubio, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2017**, *249*, 290-307.
- [90] G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232-1237.
- [91] M.-L. De Temmerman, J. Demeester, F. De Vos, S. C. De Smedt, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 1283-1289.
- [92] H. Ai, S. A. Jones, Y. M. Lvov, *Cell Biochemistry and Biophysics* **2003**, *39*, 23.
- [93] A. L. Becker, A. N. Zelikin, A. P. R. Johnston, F. Caruso, *Langmuir* **2009**, *25*, 14079-14085.
- [94] C. D. Driever, X. Mulet, A. P. R. Johnston, L. J. Waddington, H. Thissen, F. Caruso, C. J. Drummond, *Soft Matter* **2011**, *7*, 4257-4266.
- [95] W. C. Mak, K. Y. Cheung, D. Trau, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5475-5484.
- [96] S. Ye, C. Wang, X. Liu, Z. Tong, *J. Controll. Release* **2005**, *106*, 319-328.

- [97] G. Paramasivam, M. Vergaelen, M.-R. Ganesh, R. Hoogenboom, A. Sundaramurthy, *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5*, 8967-8974.
- [98] T. Liu, Y. Wang, W. Zhong, B. Li, K. Mequanint, G. Luo, M. Xing, *Advanced Healthcare Materials* **2019**, *8*, 1800939.
- [99] R. Wang, H. Hu, X. He, W. Liu, H. Li, Q. Guo, L. Yuan, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *121*, 2202-2212.
- [100] R. Arshady, M. H. George, *Polym. Eng. Sci.* **1993**, *33*, 865-876.
- [101] E. N. Brown, M. R. Kessler, N. R. Sottos, S. R. White, *J. Microencapsul* **2003**, *20*, 719-730.
- [102] T. Yin, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, G. C. Yang, *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 201-212.
- [103] C. Suryanarayana, K. C. Rao, D. Kumar, *Prog. Org. Coat.* **2008**, *63*, 72-78.
- [104] M. Gragert, M. Schunack, W. H. Binder, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 419-425.
- [105] Y. C. Yuan, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *Polymer* **2008**, *49*, 2531-2541.
- [106] Y. C. Yuan, X. J. Ye, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, G. C. Yang, J. Q. Zhao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 4487-4495.
- [107] H. Wang, Y. Yuan, M. Rong, M. Zhang, *Colloid. Polym. Sci.* **2009**, *287*, 1089-1097.
- [108] X. Liu, X. Sheng, J. K. Lee, M. R. Kessler, *Macromol. Mater. Eng.* **2009**, *294*, 389-395.
- [109] A. C. M. Silva, A. D. Moghadam, P. Singh, P. K. Rohatgi, *Journal of Coatings Technology and Research* **2017**.
- [110] R. H. Patel, P. M. Kapatel, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2019**, *24*, 1-9.
- [111] J.-S. Cho, A. Kwon, C.-G. Cho, *Colloid. Polym. Sci.* **2002**, *280*, 260-266.
- [112] K. Hirech, S. Payan, G. Carnelle, L. Brujes, J. Legrand, *Powder Technol.* **2003**, *130*, 324-330.
- [113] C. Perignon, G. Ongmayeb, R. Neufeld, Y. Frere, D. Poncelet, *J. Microencapsul.* **2015**, *32*, 1-15.
- [114] F. Zhang, J.-b. Fan, S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 21840-21856.

- [115] O. Pascu, R. Garcia-Valls, M. Giamberini, *Polym. Int.* **2008**, *57*, 995-1006.
- [116] Dow: Using Encapsulation Technology to Address the Agrochemical Formulation Trend, <https://news.agropages.com/News/NewsDetail---28137.htm>, 26.04. **2022**.
- [117] A. B. W. Brochu, W. J. Chyan, W. M. Reichert, *J. Biomed. Mater. Res. - B Appl. Biomater.* **2012**, *100*, 1764-1772.
- [118] D. Saihi, I. Vroman, S. Giraud, S. Bourbigot, *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 1118-1125.
- [119] N. Tsuda, T. Ohtsubo, M. Fuji, *Adv. Powder Technol.* **2012**, *23*, 724-730.
- [120] K. Hong, S. Park, *React. Funct. Polym.* **1999**, *42*, 193-200.
- [121] H. Yang, S. K. Mendon, J. W. Rawlins, *Express Polymer Letters* **2008**, *2*, 349-356.
- [122] J. Yang, M. W. Keller, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9650-9655.
- [123] D. Sondari, A. A. Septevani, A. Randy, E. Triwulandari, *International Journal of Engineering and Technology* **2010**, *2*.
- [124] M. Huang, J. Yang, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11123-11130.
- [125] Z. He, S. Jiang, Q. Li, J. Wang, Y. Zhao, M. Kang, *Compos. Sci. Technol.* **2017**, *138*, 15-23.
- [126] Z. He, S. Jiang, N. An, X. Li, Q. Li, J. Wang, Y. Zhao, M. Kang, *J. Mater. Sci.* **2019**, *54*, 8262-8275.
- [127] M. V. Loureiro, M. Attaei, S. Rocha, M. Vale, J. C. Bordado, R. Simões, I. Pinho, A. C. Marques, *J. Mater. Sci.* **2020**, *55*, 4607-4623.
- [128] M. A. R. Lubis, B.-D. Park, S.-M. Lee, *Int. J. Adhes. Adhes.* **2020**, *100*, 102599.
- [129] L.-T. T. Nguyen, X. K. D. Hillewaere, R. F. A. Teixeira, O. van den Berg, F. E. Du Prez, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 1159-1170.
- [130] Y. Ma, P. Lu, W. Chen, Y. Zhang, J. Gu, *Adv. Powder Technol.* **2019**, *30*, 1995-2002.
- [131] M. V. Loureiro, M. Vale, R. Galhano, S. Matos, J. C. Bordado, I. Pinho, A. C. Marques, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2*, 4425-4438.
- [132] Y. Song, K.-F. Chen, J.-J. Wang, Y. Liu, T. Qi, G. L. Li, *Chin. J. Polym. Sci.* **2020**, *38*, 45-52.

- 
- [133] A. Zillessen, A. Ritter, A. Sengespeick, L. Karsch, E. Jelen, WO2013EP51545 20130128, **2013**.
- [134] J. Boyd, C. Parkinson, P. Sherman, *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, *41*, 359-370.
- [135] K. Shinoda, H. Saito, *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *30*, 258-263.
- [136] M. Haghayegh, S. M. Mirabedini, H. Yeganeh, *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 3056-3068.
- [137] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., *Kunststoffe - Polyurethanrohstoffe - Bestimmung des Isocyanatanteils*, **2009**, Beuth Verlag GmbH, Berlin (EN ISO 14896:2009).
- [138] V. Marturano, P. Cerruti, G. M., B. Tylkowski, V. Ambrogi, *Polymers* **2017**, *9*, 8.
- [139] K. Dąbrowa, P. Niedbała, J. Jurczak, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15748-15751.
- [140] D. Phapale, A. Kushwaha, D. Das, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 5768-5776.
- [141] Y. Heo, H. A. Sodano, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 5261-5268.
- [142] Z. Wang, H. Yang, B. D. Fairbanks, H. Liang, J. Ke, C. Zhu, *Prog. Org. Coat.* **2019**, *131*, 131-136.
- [143] R. Stevenson, G. De Bo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16768-16771.
- [144] P. Schmidt, S. Eschig, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2019**, *121*, 1800320.

## Teil II

Metallfunktionalisierte  
P(2VP-b-DEVP) Derivate und deren  
Einfluss auf das thermoresponsive  
Verhalten sowie ihre Verwendung in  
der Katalyse

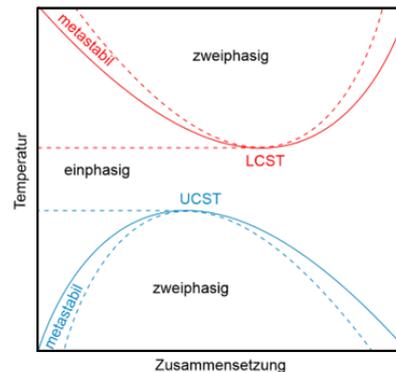
## 8 Theoretischer Hintergrund

### 8.1 Thermoresponsives Verhalten von Polymeren

1922 postulierten *Staudinger et al.*, dass Polymere aus sich wiederholenden kleinen Bausteinen, den Monomeren, bestehen.<sup>[1-2]</sup> Nach der Akzeptanz dieser These wurden schnell große Fortschritte im Bereich der Polymerforschung erzielt.<sup>[1-3]</sup> Das seit dieser Zeit gesammelte Wissen ermöglicht die Darstellung einer Vielzahl an Polymeren, die dank ihrer vielfältigen Eigenschaften und den damit verbundenen Anwendungsmöglichkeiten besonders den hohen Lebensstandard in den Industriestaaten ermöglichen. Neben nicht-funktionalen Polymeren wurden auch Polymere entwickelt, die auf äußere Reize reagieren. Solche Reize können unter anderem die Veränderung des pH-Werts,<sup>[4-5]</sup> der Temperatur,<sup>[5-7]</sup> mechanischen Kraft,<sup>[8]</sup> des elektrischen/magnetischen Felds,<sup>[9-11]</sup> Lichts<sup>[12]</sup> oder die Anwesenheit von kleinen Molekülen oder Biomolekülen sein.<sup>[13]</sup> Dies führt unter geeigneten Umständen zur Änderung der physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften dieser Polymere. Sie werden als intelligente oder funktionale Polymere bezeichnet und haben bereits in vielen Bereichen mögliche Anwendungen gefunden. Thermoresponsive Polymere, die für die vorliegende Arbeit besonders interessant sind, finden unter anderem Anwendung bei der Freisetzung von Wirkstoffen,<sup>[14]</sup> als Membranen,<sup>[15]</sup> Sensoren, Biosensoren,<sup>[16]</sup> in der Chromatografie,<sup>[17]</sup> Wassergewinnung/-aufreinigung<sup>[18-20]</sup> oder der Abtrennung von Kontaminationen.<sup>[21-23]</sup>

Thermoresponsive Polymere weisen entweder eine obere oder untere kritische Lösungstemperatur (engl. upper/lower critical solution temperature; UCST/LCST) auf. Oberhalb beziehungsweise unterhalb dieser Temperatur liegen sie einphasig in Lösung vor. Eine Temperaturveränderung hin zur jeweils kritischen Temperatur führt zu einer scharfen, reversiblen Entmischung der Lösung (Abbildung 8.1). Hierbei wechselt das Polymer von seinem hydrophilen Zustand zu einem kollabierten hydrophoben Zustand. Im Phasendiagramm (Abbildung 8.1) wird die Phasengrenze mit der Binodalen dargestellt. Der Bereich zwischen Binodale und Spinodale kennzeichnet einen metastabilen Bereich. Die beiden Linien treffen sich exakt in einem Punkt, der kritischen Temperatur. An dieser Stelle entspricht die Entmischungstemperatur der kritischen Lösungstemperatur und stellt das jeweilige Extremum der Binodalen und Spinodalen dar. Anders als die kritische Lösungstemperatur ist der Phasenübergang bei anderen Zusammensetzungen konzentrationsabhängig und kann beispielsweise kalorimetrisch oder optisch bestimmt werden. Für eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse muss auf gleiche Messbedingungen und Auswertemethoden geachtet werden.<sup>[24]</sup> Da bereits kleine Veränderungen einen großen Einfluss auf die gemessenen Werte haben können. Wird die

Entmischungstemperatur über Turbidimetrie im UV/Vis-Spektrometer vorgenommen, wird diese als Trübungspunkttemperatur ( $T_{CP}$ ) bezeichnet. Dieser Punkt wird im Phasendiagramm auch als Trübungspunkt angegeben.<sup>[24]</sup>



**Abbildung 8.1:** Repräsentatives Phasendiagramm eines thermoresponsiven Polymers, das eine LCST (rot) und/oder beziehungsweise eine UCST (blau) aufweist. Die durchgezogene Linie repräsentiert die jeweilige Binodale; die gestrichelte Linie repräsentiert die Spinodale.

Thermoresponsive Polymere besitzen sowohl hydrophile als auch hydrophobe Anteile. Meist weisen sie hydrophile Seitenketten, wie Amide, Ether oder Phosphonate, neben einem hydrophoben Polymerrückgrat auf. Grundsätzlich kann jedes Polymer im passenden Lösungsmittel eine kritische Entmischungstemperatur aufweisen. Dies kann zum einen in einem klassischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und zum anderen in ionischen Flüssigkeiten sein. Da Polymere mit einer LCST im Vergleich zu kleinen Molekülen ein umgekehrtes Lösungsverhalten aufweisen, spielen sie in den letzten Jahren eine an Beachtung gewinnende Rolle in der Polymerforschung. Diese Polymere sind überwiegend wasserlöslich und nichtionisch.<sup>[25]</sup> Molekulardynamische Simulationen und thermodynamische Betrachtungen von thermoresponsiven Polymeren in Wasser zeigen, dass das Polymer unterhalb des Trübungspunkts von Wassermolekülen umgeben ist. Diese bilden Wasserstoffbrückenbindungen mit den polaren Gruppen des Polymers aus. Auf diese Weise wird eine geordnete Hydrathülle um den hydrophoben Anteil des Polymers gebildet. Durch diesen Kontakt wird die Anzahl an makroskopischen Konfigurationen erhöht und führt zu einem positiven Beitrag der Mischungsentropie  $\Delta S_{\text{Mix}}$ . Mit der *Flory-Huggins* Theorie<sup>[26-27]</sup> kann dieser Beitrag als kombinatorische Entropie  $\Delta S_{\text{Kom}}$  wie folgt beschrieben werden:

$$\Delta S_{\text{Kom}} = -R (n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2)$$

Mit  $R$  der idealen Gaskonstante,  $n$  der Stoffmenge,  $\Phi$  der Volumenanteil und 1/2 Lösungsmittel/Polymer.

Die Mischungsenthalpie  $\Delta H_{\text{Mix}}$ , um  $\Phi_2$  Polymer in  $n_1$  Lösungsmittel zu lösen, wird gegeben durch:

$$\Delta H_{\text{Mix}} = RT\chi_{12} n_1 \Phi_2$$

Wobei  $T$  die Temperatur und  $\chi_{12}$  der *Flory-Huggins* Wechselwirkungsparameter ist.

Somit kann die freie *Gibbs* Energie nach der *Flory-Huggins* Theorie wie folgt formuliert werden:

$$\Delta G_{\text{Mix}} = RT (n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2 + n_1 \Phi_2 \chi_{12})$$

Das Vorzeichen von  $\Delta G_{\text{Mix}}$  bestimmt demnach, ob ein Polymer unter bestimmten Bedingungen löslich ist oder nicht (Tabelle 8.1). Ist sowohl die  $\Delta S_{\text{Mix}}$  als auch die  $\Delta H_{\text{Mix}}$  temperaturunabhängig, kann die Löslichkeit von Polymeren in die vier Gruppen löslich, unlöslich, Polymer mit UCST und LCST eingeteilt werden (Tabelle 8.1). Polymere sind bei einer bestimmten Temperatur im jeweils betrachteten Lösungsmittel löslich, wenn die Mischung eine negative  $\Delta H_{\text{Mix}}$  und eine positive  $\Delta S_{\text{Mix}}$  aufweist. Andersherum ist ein Polymer bei positiver  $\Delta H_{\text{Mix}}$  und negativer  $\Delta S_{\text{Mix}}$  unlöslich. Weisen Polymere für beide Werte entweder einen positiven oder negativen Wert auf, so ist die Temperatur entscheidend für das Lösungsverhalten. Ist sowohl  $\Delta S_{\text{Mix}}$  als auch  $\Delta H_{\text{Mix}}$  negativ, liegt ein Polymer mit LCST vor. Da sich bei der kritischen Temperatur das Vorzeichen von  $\Delta G_{\text{Mix}}$  verändert, sind Polymere bei  $T > T_{\text{CP}}$  unlöslich und bei  $T < T_{\text{CP}}$  löslich. Ein gegenläufiges Verhalten ist bei Polymeren mit UCST, die jeweils positive Beiträge von  $\Delta H_{\text{Mix}}$  und  $\Delta S_{\text{Mix}}$  aufweisen, zu beobachten (Tabelle 8.1).<sup>[26-28]</sup>

**Tabelle 8.1:** Thermodynamische Beiträge und Löslichkeit von Polymerlösungen.<sup>[28]</sup>

$\Delta H_{\text{Mix}}$	$\Delta S_{\text{Mix}}$	$\Delta G_{\text{Mix}}$	Löslichkeit	
+	+	- wenn ( $T > T_{\text{CP}}$ )	löslich	UCST
		+ wenn ( $T < T_{\text{CP}}$ )	unlöslich	
-	+	+	unlöslich	unlöslich
-	-	+ wenn ( $T > T_{\text{CP}}$ )	unlöslich	LCST
		- wenn ( $T < T_{\text{CP}}$ )	löslich	
-	+	-	löslich	löslich

Die klassische *Flory-Huggins* Theorie kann das reale Verhalten von Polymerlösungen allerdings nur unzulänglich beschreiben, da sie die Volumenänderung bei der Mischung vernachlässigt und ein konstantes Volumen des gelösten Polymers und des Lösungsmittels angenommen wird. Außerdem wird im Entropieterm die Natur des Lösungsmittels vernachlässigt. Unter diesen Umständen kann  $\Delta S_{\text{Mix}}$  keinen negativen Wert annehmen und ein LCST-Verhalten wäre nicht zu erklären. Um asynchrone

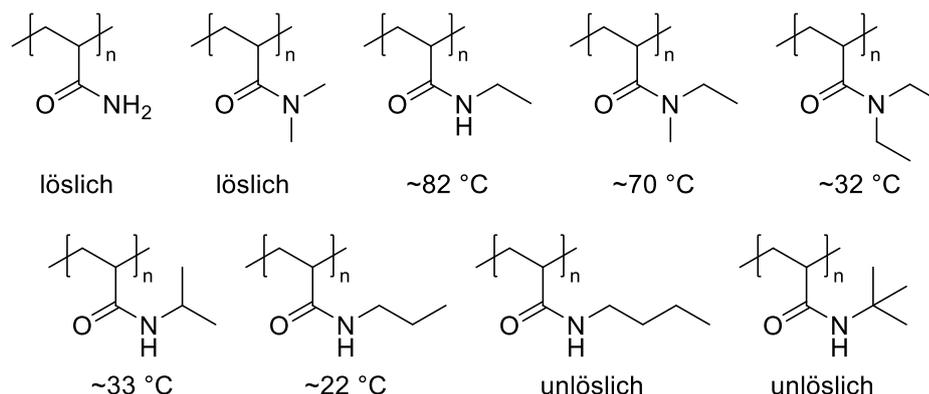
Expansion von Polymer und Lösungsmittel zu erklären, ist die *Flory-Huggins* Theorie durch die Einführung des Effekts der unabhängigen Volumenänderung erweitert worden.<sup>[29-30]</sup> Weiterhin nimmt die *Flory-Huggins* Theorie an, dass zwischen Polymerketten und Lösungsmittelmolekülen lediglich isotrope Wechselwirkungen bestehen, womit  $T\chi_{12}$  immer einen positiven und konstanten Wert für jedes Polymer-Lösungsmittelpaar liefern würde. In der Realität existieren anisotrope Wechselwirkungen, wie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, elektrostatische Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen, womit  $\chi_{12}$  temperaturabhängig wird und ebenfalls negativ werden kann.<sup>[31-32]</sup> Mit diesen Anpassungen kann die *Flory-Huggins* Theorie gute Vorhersagen über das Verhalten von Polymeren machen. Allerdings ist es nach wie vor schwierig, exakte Vorhersagen über das Verhalten von neuen Polymerlösungen zu machen und experimentelle Daten sind unerlässlich.<sup>[28]</sup>

### 8.1.1 Einflussfaktoren auf den Trübungspunkt von Polymeren

Um ein Polymer in Wasser zu lösen, müssen vorhandene Polymer-Polymer Wechselwirkungen zugunsten von Polymer-Wasser Wechselwirkungen gebrochen werden. Hierbei spielen hydrophobe, ionische und Wasserstoffbrückenwechselwirkungen, die sowohl einen Einfluss auf  $\Delta S_{\text{Mix}}$  als auch  $\Delta H_{\text{Mix}}$  haben, eine entscheidende Rolle. Der Phasenübergang von Polymeren mit einer LCST ist hauptsächlich entropiegetrieben. Demzufolge spielt die Änderung der Anzahl an Konfigurationen eine wichtige Rolle beim Phasenübergang.

#### Größe und Hydrophilie von Seitenketten

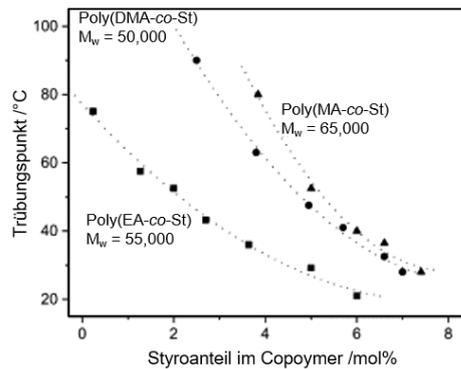
Das thermoresponsive Verhalten von Polymeren kann auf vielfältige Weise verändert werden. Eine Möglichkeit besteht darin, den Anteil an hydrophoben Seitenketten zu verändern. Je größer die hydrophoben Einheiten sind, umso tiefer liegt die Entmischungstemperatur. Mit steigender Größe des Alkylrests von *N*-substituierten Poly(acrylamid)en, kann der Übergang von löslichen zu unlöslichen Polymeren beobachtet werden. Polymere, die zwischen diesen Extrema liegen, zeichnen sich durch eine LCST in Wasser aus, die mit steigender Größe des Substituenten sinkt. Ein Vertreter dieser Reihe ist besonders hervorzuheben, denn Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAm) ist das bekannteste und meistuntersuchte thermoresponsive Polymer.<sup>[33-34]</sup> Der Vergleich der Trübungspunkte von Poly(*N*-*n*-propylacrylamid) (PNNIPAM) und PNIPAm zeigt, dass PNNIPAM eine niedrigere  $T_{\text{CP}}$  aufweist als PNIPAm. Dies spiegelt den Zusammenhang zwischen Größe und Hydrophilie der Substituenten am Stickstoffatom wider (Abbildung 8.2).<sup>[35-37]</sup>



**Abbildung 8.2:** Löslichkeitsverhalten und Kennzeichnung von vorhandenen Trübungspunkten in Wasser von einer Auswahl an *N*-substituierten Poly(acrylamid)en.<sup>[33, 35-37]</sup>

### Copolymerisation von hydrophilen und hydrophoben Monomeren

Eine weitere Möglichkeit, das thermoresponsive Verhalten von Polymeren zu beeinflussen, bietet die Copolymerisation mit hydrophilen und hydrophoben Monomeren. Durch die Copolymerisation von wasserlöslichen Polymeren mit der richtigen Menge an hydrophoben Monomeren ist es möglich, ein Polymer mit einer LCST zu erhalten und diese durch die Veränderung des Verhältnisses der beiden Blöcke zueinander anzupassen.<sup>[38]</sup> Dieser Ansatz kann beispielsweise durch die Copolymerisation verschiedener *N*-Vinylalkylamide mit unterschiedlicher Hydrophilie umgesetzt werden. Hierbei werden verschiedene Copolymere mit thermoresponsiven Verhalten synthetisiert.<sup>[39]</sup> Gleiches kann bei der Copolymerisation von *N,N*-Dimethylacrylamid mit *N*-Phenylacrylamid,<sup>[40]</sup> verschiedenen *N*-Alkylacrylamiden,<sup>[41]</sup> Alkyl- oder Alkoxyethylacrylaten<sup>[42]</sup> erreicht werden. Außerdem kann durch die Copolymerisation von Styrol (St)<sup>[43]</sup> oder Phenylacrylamid<sup>[44]</sup> mit *N*-Methyl- (MA), *N*-Ethyl- (EA) oder *N,N*-Dimethylacrylamid (DMA) ein gradueller Übergang von einem komplett löslichen zu einem wasserunlöslichen Polymer mit steigendem Styrolanteil synthetisiert werden. Zwischen diesen Extrema zeigen die Copolymere ein vom Styrolanteil abhängiges thermoresponsives Verhalten zwischen etwa 20 und 90 °C (Abbildung 8.3).<sup>[43]</sup>



**Abbildung 8.3:** Trübungspunkt von wässrigen Polymerlösungen von 1.0 gw.% Copolymer aus *N*-substituierten Acrylamiden und Styrol als Funktion des Styrolanteils.<sup>[43]</sup> Übernommen mit Genehmigung von Ref. [43]. Copyright © 2003, Elsevier Science Ltd..

### Funktionalisierung des thermoresponsiven Polymers

Durch die Copolymerisation von thermoresponsiven Polymeren wie PNIPAm<sup>[45-47]</sup> oder Poly(2-oxazolin)en mit anderen Monomeren kann die LCST ebenfalls kontrolliert verändert werden.<sup>[48]</sup> Eine Alternative zur Copolymerisation mit entsprechenden hydrophilen oder hydrophoben Gruppen, stellt die Modifikation des Polymers nach der Synthese dar.<sup>[49]</sup> Das thermoresponsive Verhalten von Poly(2-isopropyl-2-oxazolin) (PiPOx) kann durch die Funktionalisierung mit aliphatischen Säuren verändert werden. Die  $T_{CP}$  dieser statistischen Copolymere nimmt mit steigender Kettenlänge und zunehmendem Anteil an Funktionalisierung ab.<sup>[50]</sup> Werden die Seitenketten hingegen vollständig mit aliphatischen Säuren verschiedener Länge modifiziert, so besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der  $T_{CP}$  und dem Anteil der aliphatischen Säurereste.<sup>[51]</sup> Dieser lineare Zusammenhang gilt ebenfalls für andere Polymere. Bei der Copolymerisation von einer Reihe mono- und di-*N*-substituierten Acrylamiden hängt die Veränderung der  $T_{CP}$  von der Molfraktion  $\mu$  der verwendeten Monomere A und B ab.<sup>[35, 52]</sup>

$$T_{CP} = \frac{\mu_A T_A + K \mu_B T_B}{\mu_A + K \mu_B}$$

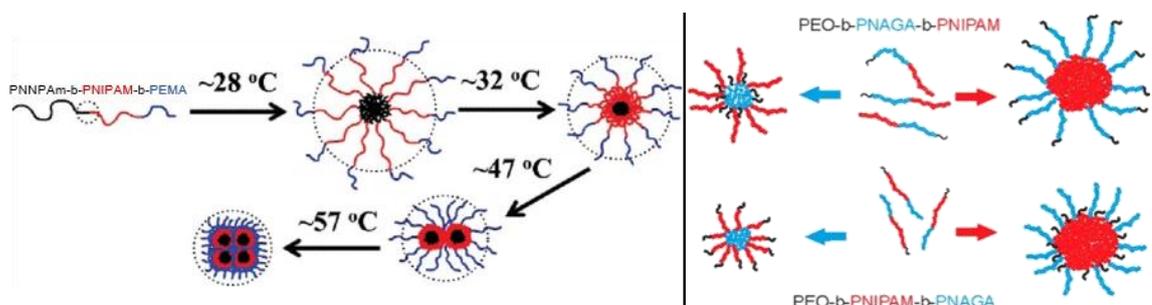
Mit  $T_A$  und  $T_B$  die  $T_{CP}$  der Homopolymere,  $K$  empirischer Gewichtungsfaktor.

Somit liegt der Trübungspunkt von statistischen Copolymeren zwischen dem der entsprechenden Homopolymere. Durch die Synthese von statistischen Copolymeren oder Gradientencopolymeren mit verschiedenen 2-Alkyl-2-oxazolinen kann der Trübungspunkt über eine lineare Abhängigkeit der Kettenlänge und des Anteils in einem weiten Temperaturbereich eingestellt werden.<sup>[48, 53]</sup> Copolymere mit Hydroxypropylacrylat<sup>[54]</sup> oder Methacrylat stellen weitere Beispiele dar.<sup>[55]</sup> Allerdings können bei diesen Polymeren inter- und intramolekulare Wechselwirkungen auftreten, wodurch sie nicht der einfachen Logik,

die sich aus dem hydrophilen-hydrophoben Gleichgewicht ergibt, folgen und der lineare Zusammenhang nicht mehr gilt.

### Mizellbildung von Blockcopolymeren

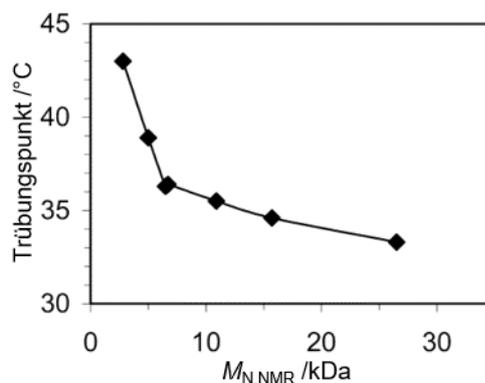
Im Gegensatz zu statistischen Copolymeren tendieren Blockcopolymeren in Wasser dazu, Mizellen zu bilden. Bei Polymeren mit zwei hydrophilen Blöcken kann die Mizellbildung nach dem Phasenübergang von einem der Blöcke stattfinden. In diesem Fall wird das thermoresponsive Verhalten nicht nur durch die thermodynamischen Eigenschaften, sondern auch durch die Interaktion mit dem jeweils anderen Block/den jeweils anderen Blöcken bestimmt. Weisen zwei oder mehr Blöcke eine LCST auf, kann durch die nacheinander ablaufende Veränderung des amphiphilen Charakters, eine temperaturabhängige Selbstorganisation beobachtet werden. Blockcopolymeren aus *N*-Alkyl substituierten Acrylamiden wie *N*-*n*-Propyl- (NNPAm), *N*-Isopropyl- (NIPAm) und *N,N*-Ethylmethylacrylamid (EMA) weisen ein solches Verhalten auf (Abbildung 8.4, links).<sup>[37, 52, 56]</sup> Ein etwas anderes Verhalten zeigen Polymere, die durch die Polymerisation von Poly(ethylenoxid) (PEO), *N*-Acryloylglycinamid (NAGA) und NIPAm erhalten werden. Das Polymer liegt bei mittleren Temperaturen gelöst vor und bildet sowohl bei Temperaturerhöhung als auch -erniedrigung Mizellen. Grund dafür ist, dass ein Block eine LCST und ein anderer eine UCST besitzt. Abhängig von der Struktur des Polymers werden hierbei verschiedene mizellare Strukturen gebildet (Abbildung 8.4, rechts).<sup>[57]</sup>



**Abbildung 8.4:** links: Schematische Darstellung der Phasenübergänge des Triblockcopolymeren PNNPAm-*b*-PNIPAM-*b*-PEMA beim Erwärmen in Wasser.<sup>[56]</sup> rechts: Schematische Darstellung des temperaturabhängigen Phasenübergangs und der Einfluss der Struktur des Blockcopolymeren PEO-*b*-PNAGA-*b*-PNIPAm auf die gebildeten Mizellen in Wasser.<sup>[57]</sup> links: Abgedruckt mit Genehmigung von Ref. [56]. Copyright © 2009, American Chemical Society. rechts: Übernommen mit Genehmigung von Ref. [57]. Copyright © 2016, American Chemical Society.

### Konzentration und Polymerisationsgrad

Die  $T_{CP}$  wird nicht nur durch die Struktur des Polymers beeinflusst, sie ist außerdem von der Konzentration und dem Polymerisationsgrad abhängig. Bei gleicher Konzentration der Polymerlösung nimmt die Anzahl an Molekülen mit steigendem Molekulargewicht ab. Dies führt zu einer geringeren Entropie  $\Delta S_{Kom}$  und verschiebt damit die  $T_{CP}$  zu geringeren Temperaturen. Bei weiter steigendem Molekulargewicht ist die Entropie klein und hat keinen signifikanten Einfluss auf den Trübungspunkt (Abbildung 8.5).<sup>[58-60]</sup> Dieser Effekt ist polymerabhängig, so ist z.B. der Einfluss des Molekulargewichts auf den Trübungspunkt bei PNIPAm sehr gering. Poly(*N,N*-diethylacrylamid) weist im Bereich von  $9.6 \times 10^3$ – $1.3 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  eine Veränderung der  $T_{CP}$  von etwa 36–29 °C auf. Ab einem Molekulargewicht von  $2.0 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  bleibt die  $T_{CP}$  annähernd konstant.<sup>[61]</sup>

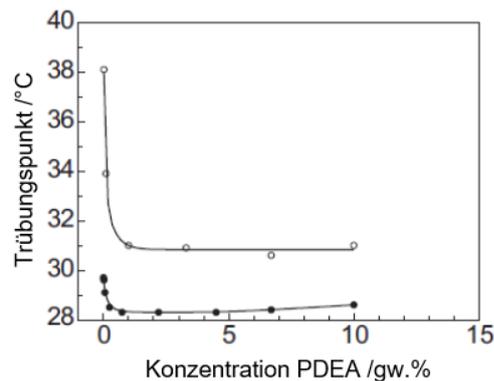


**Abbildung 8.5:** Einfluss des Molekulargewichts auf die LCST von PNIPAm.<sup>[59]</sup> Übernommen mit Genehmigung von Ref. [59]. Copyright © 2005, American Chemical Society.

Wird ein thermoresponsives Polymer mit unterschiedlichen Molekulargewichten gemischt, werden die thermodynamischen Beiträge zu den hydrophoben Eigenschaften gemittelt und der Trübungspunkt dieser Lösung liegt zwischen denen der beiden einzelnen Komponenten. Auf diese Weise kann das Mischen von gleichen Polymeren mit unterschiedlichem Molekulargewicht genutzt werden, um den Trübungspunkt präzise einzustellen.<sup>[62]</sup> Als Beispiele für dieses Verhalten können Elastin basierte Polymere,<sup>[63]</sup> PNIPAm, Poly(*N*-vinylpiperidon) und Poly(*N*-vinylcaprolactam)<sup>[64]</sup> genannt werden.

Allerdings gelten diese Beobachtungen nur, wenn die Konzentration konstant ist. Die  $T_{CP}$  nimmt bei geringen Konzentrationen allgemein stark ab. Hier hat eine geringe Änderung einen großen Einfluss auf die bestimmte Temperatur. Es schließt sich ein Konzentrationsbereich an, in dem der Trübungspunkt annähernd konzentrationsunabhängig ist. Bei sehr hohen Konzentrationen kommt es wiederum zu einem leichten Anstieg des Trübungspunkts. Der Einfluss der Polymerkonzentration von Poly(*N,N*-diethylacrylamid) bei zwei Molekulargewichten auf die  $T_{CP}$  im Bereich von

0.0001–10 gw.% veranschaulicht das beschriebene Verhalten in Abbildung 8.6.<sup>[61]</sup> Neben den großen Schwankungen der Entmischungstemperatur bei geringen Konzentrationsunterschieden bei niedrigen Konzentrationen, ist ein weiterer Nachteil, dass bei geringen Konzentrationen der Phasenübergang weniger scharf ist.<sup>[54, 65-67]</sup> Bei anderen Polymeren ist das gleiche Verhalten zu beobachten. Die empfohlenen Konzentrationen liegen allerdings meist im gleichen Bereich.<sup>[60, 66, 68]</sup>



**Abbildung 8.6:** Abhängigkeit des Trübungspunkts von der Konzentration der Polymerlösung bei zwei Molekulargewichten (leicht/schwer). leere Kreise:  $19.2 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; gefüllte Kreise:  $36.4 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .<sup>[61]</sup> Übernommen mit Genehmigung von Ref. [61]. Copyright © 2001, NRC Canada.

### 8.1.2 Einfluss von Salzen auf den Trübungspunkt von Polymeren

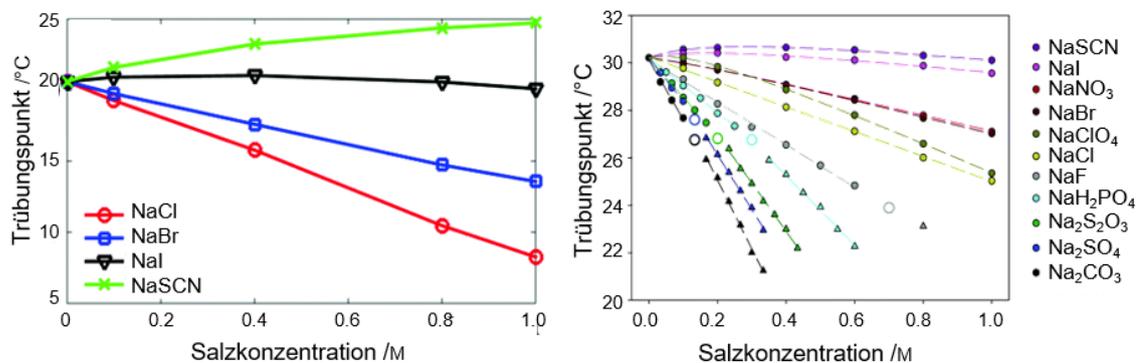
Neben den bereits angesprochenen Faktoren haben Salze oder genauer verschiedene Ionen einen Einfluss auf den Trübungspunkt von Polymeren. Dies soll im folgenden Abschnitt näher betrachtet werden. 1888 fand *Hofmeister* heraus, dass verschiedene Salze einen Einfluss auf die Löslichkeit von Proteinen und deren Tertiär- und Quartärstruktur haben. Selbst Ionen gleicher Ladung weisen unterschiedliche Wirkung auf Eiweiß-Proteine auf.<sup>[69]</sup> Bei der Betrachtung des Einflusses verschiedener Ionen auf die Stabilität von Proteinlösungen wird ein wiederkehrender Trend beobachtet. Dieser wird als *Hofmeister-Reihe* bezeichnet.<sup>[70-71]</sup> Sie ist sowohl für Anionen als auch Kationen bekannt, wobei sie für Anionen stärker ausgeprägt ist.<sup>[72]</sup> Diese Beobachtungen werden den größeren Radien, der höheren Polarisierbarkeit und der unterschiedlichen Hydratisierung im Vergleich zu Kationen zugeschrieben.<sup>[73-75]</sup> Die typische Reihenfolge für den Einfluss von verschiedenen Anionen auf die Stabilität von Proteinlösungen wird wie folgt formuliert:  $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{F}^- > \text{AcO}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$ .<sup>[76-80]</sup> Sowie die der Kationen:  $\text{Li}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ \approx \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ .<sup>[75, 81-82]</sup> Salze der *Hofmeister-Reihe* haben nicht nur einen Einfluss auf die Stabilität von Proteinlösungen, sondern beeinflussen auch das thermoresponsive Verhalten von Polymeren.<sup>[82-85]</sup> Der Einfluss der Salze der *Hofmeister-Reihe* auf thermoresponsive Polymere wird über die Veränderung der Entmischungstemperatur bestimmt. Eine

Bewertung erfolgt in der Regel hinsichtlich des Salzes/Ions und der Konzentration. Als zentraler Mechanismus für die Beobachtungen wird die Fähigkeit von Ionen gesehen, die Struktur von Umgebungswasser zu „bilden“ oder zu „zerstören“. Ionen auf der rechten Seite der Reihe (wie  $\text{SCN}^-$ ) werden als chaotrope Ionen bezeichnet und erhöhen die Stabilität von Polymeren in Lösung und führen zu einer höheren  $T_{\text{CP}}$ . Der beobachtete Effekt wird als Einsalzen bezeichnet. Ionen auf der anderen Seite der Reihe (wie  $\text{CO}_3^{2-}$ ) führen zu einer Destabilisierung der Polymere in Lösung, die  $T_{\text{CP}}$  wird erniedrigt. Diese Ionen werden als kosmotrope Ionen bezeichnet und haben eine aussalzende Wirkung.  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  liegen am jeweiligen Übergang zwischen diesen beiden Effekten.

Polymer-Salz Lösungen bestehen aus einer komplexen Mischung aus Wassermolekülen, Polymerketten und Ionen. Aufgrund dieser Komplexität können die auftretenden Veränderungen des Trübungspunkts nicht nur über den Einfluss der Ionen auf das Umgebungswasser erklärt werden. Vielmehr muss eine Vielzahl von Interaktionen betrachtet werden. Hierzu zählen Wechselwirkungen zwischen Ion-Wasser (Ionenhydratisierung), Ion-Polymer (oberflächenbezogene Interaktionen), Ion-Ion (Ionenpaarung), Polymer-Wasser (Polymerhydratisierung), Polymer-Polymer (inter- und intramolekulare Wechselwirkungen) oder Wasser-Wasser (Wasserstoffbrückenbindungen). Jede dieser Wechselwirkungen kann seinen Teil zu der Veränderung der  $T_{\text{CP}}$  beitragen. Hierbei ist es schwierig, die Veränderung einem bestimmten Parameter zuzuordnen. In den letzten Jahren wurden verschiedene Ansätze in Betracht gezogen, um die gemachten Beobachtungen zu erklären und Vorhersagen treffen zu können. An dieser Stelle sind besonders der Tripel Mechanismus von *Cremer et al.*,<sup>[58, 86-89]</sup> das Modell zur Aufteilung der gelösten Stoffe,<sup>[90-91]</sup> das Oberflächenpotential,<sup>[75]</sup> thermodynamische Beschreibungen der spezifischen Effekte von Ionen<sup>[92]</sup> und das Gesetz der Übereinstimmung der Wasseraffinitäten (engl.: law of matching water affinities) zu nennen.<sup>[93]</sup> Keiner der vorgebrachten Erklärungsansätze und keines der aufgestellten Modelle ist in der Lage die gesamte Komplexität, die bei der Interaktion von Polymeren in wässrigen Salzlösungen auftritt, vollumfänglich zu erklären. Jeder dieser Ansätze kann jedoch einen Beitrag zum besseren Verständnis des thermoresponsiven Verhaltens von Polymeren leisten.

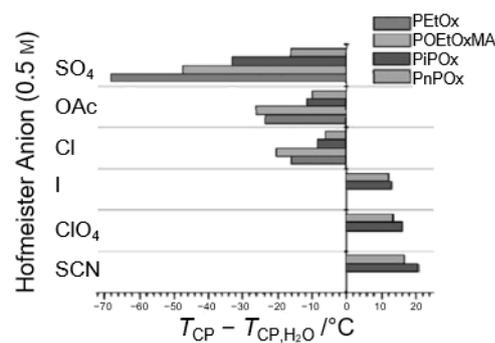
In Abbildung 8.7 wird der Einfluss verschiedener Natriumsalze auf die Phasenseparation von Poly(propylenoxid) (PPO) (Abbildung 8.7; links) und PNIPAm (Abbildung 8.7; rechts) dargestellt.<sup>[86, 94]</sup> Hierbei wird deutlich, dass eine 1.0 M Natriumchlorid Lösung zu einer Abnahme der Phasenseparationstemperatur von etwa 5 °C im Fall von PNIPAm und eine stärkere Abnahme von etwa 12 °C bei PPO führt. Die Struktur und die

Oberflächeneigenschaften der Polymere spielen somit eine entscheidende Rolle bei der Beeinflussung der  $T_{CP}$  durch Salzlösungen.



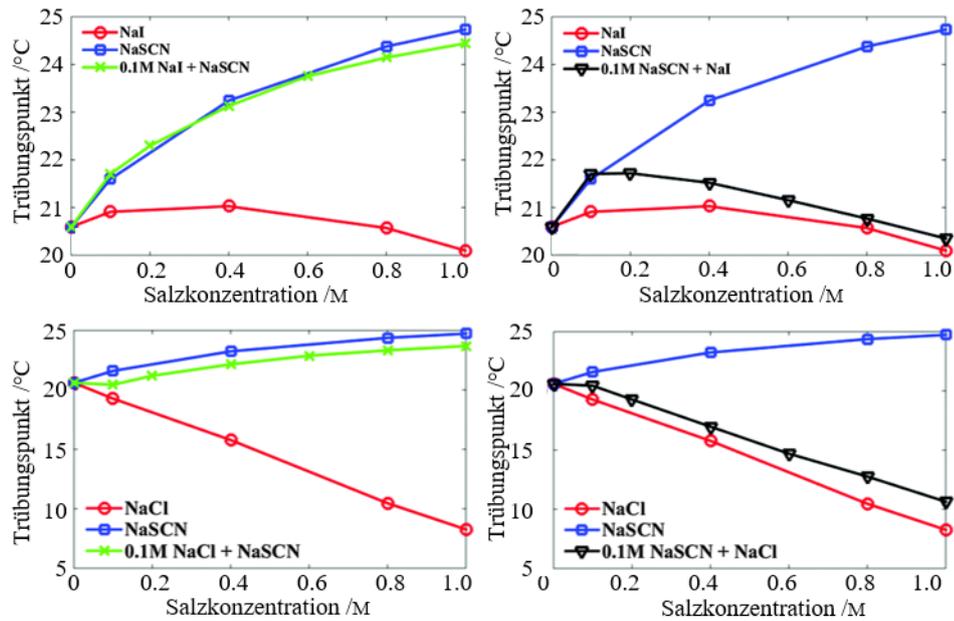
**Abbildung 8.7:** Einfluss verschiedener Natriumsalze auf die temperaturbedingte Phasenseparation von links: Poly(propylenoxid) (PPO) und rechts: PNIPAm.<sup>[86, 94]</sup> links: Übernommen mit Genehmigung von Ref. [94]. Copyright © 2015, Royal Society of Chemistry. rechts: Übernommen mit Genehmigung von Ref. [86]. Copyright © 2005, American Chemical Society.

Dieser Einfluss von verschiedenen Polymeren bei der Verwendung des gleichen Salzes wird ebenfalls beim Vergleich verschiedener Poly(2-oxazolin)e deutlich. Diese weisen kleinere strukturelle Unterschiede auf, als die zuvor verglichenen Polymere PPO und PNIPAm. Trotzdem spielt besonders die Hydrophilie der Seitenketten eine entscheidende Rolle. So kann der Trübungspunkt des hydrophilsten Polymers, Poly(2-ethyl-2-oxazolin) (PEtOx), über einen großen Temperaturbereich verändert werden. Für die weniger hydrophilen Polymere Poly(2-*n*-propyl-2-oxazolin) (PnPOx) und PiPOx ist der Temperaturbereich, in dem der Trübungspunkt variiert werden kann, deutlich kleiner (Abbildung 8.8).<sup>[79]</sup> Bei der Untersuchung verschiedener Poly(ethylenglycolethermethacrylat)e und Poly(ethylenglycolmethylethermethacrylat)e hängt die  $T_{CP}$  deutlich von der Anzahl der Ethylenglycol Einheiten ab. Je höher der Anteil, umso höher ist die gemessene  $T_{CP}$ . Weiterhin konnten *Cameron et al.* zeigen, dass der Anteil an Poly(ethylenglycol) einen entscheidenden Einfluss auf den Trübungspunkt der Polymere in Anwesenheit von *Lewis* sauren Natrium- und Lithiumionen hat.<sup>[80]</sup>



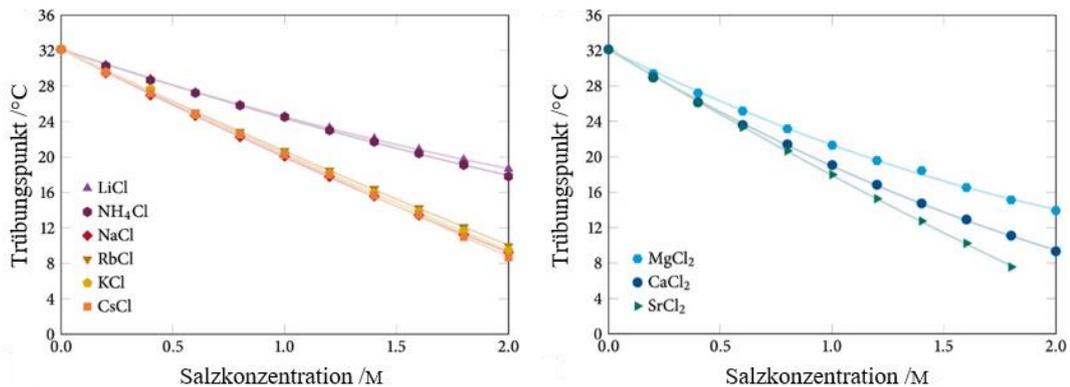
**Abbildung 8.8:** Einfluss verschiedener *Hofmeister*-Anionen auf den Trübungspunkt verschiedener Poly(2-oxazolin)e namentlich Poly(2-ethyl-2-oxazolin) (PEtOx), Poly(2-*n*-propyl-2-oxazolin) (PnPOx) und PiPOx sowie eines Polymers basierend auf Oligo-2-ethyl-2-oxazolin Seitenketten und eines Methacrylat Rückgrats (POEtOxMA).<sup>[79]</sup> Übernommen mit Genehmigung von Ref. [79]. Copyright © 2010, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Werden zwei Salze aus der *Hofmeister*-Reihe gemischt, kann ihr Effekt nicht immer durch die lineare Addition der einzelnen Effekte vorhergesagt werden. Vielmehr kann sich der relative Effekt mancher Ionen umkehren. Dies hängt maßgeblich von der Zusammensetzung, der absoluten sowie der relativen Konzentration und der verwendeten Ionen ab. Werden zwei Salze gemischt, die an verschiedenen Enden der *Hofmeister*-Reihe stehen und damit unterschiedliche Effekte (NaCl und NaSCN) auf den Trübungspunkt von Polymeren haben, so ist eine lineare Addition des *Hofmeister*-Effekts zu beobachten (Abbildung 8.9; unten). Werden hingegen zwei Salze gemischt, die in der *Hofmeister*-Reihe nahe zusammenstehen, ist das resultierende Verhalten komplizierter. Mischt man etwa die beiden Salze NaI und NaSCN wird die kritische Temperatur wie bei den einzelnen Komponenten erhöht. Dabei überwiegt in der Mischung der Einfluss der stärkeren Komponente. In diesem Fall wird der Effekt von NaI umgekehrt, wobei die Lage des resultierenden Trübungspunkts maßgeblich von der Hauptkomponente abhängig ist. (Abbildung 8.9; oben). Ein analoges Verhalten ist ebenfalls bei Salzen mit einem Einsalzungseffekt zu beobachten.<sup>[94]</sup>



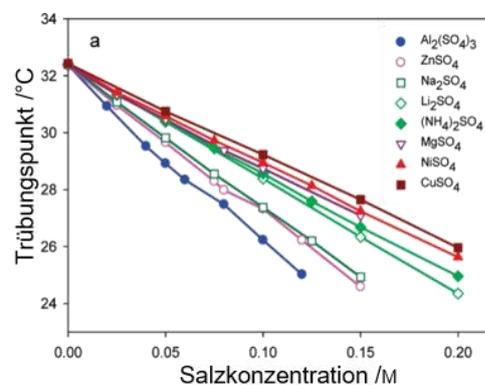
**Abbildung 8.9:** Einfluss der Mischung von zwei Salzen aus der *Hofmeister*-Reihe auf die Phasenseparation von PPO.<sup>[94]</sup> Übernommen mit Genehmigung von Ref. [94]. Copyright © 2015, Royal Society of Chemistry.

Bislang wurde lediglich der Einfluss von Anionen betrachtet. Im Folgenden Abschnitt sollen die Kationen mehr in den Fokus rücken. An kleineren Veränderungen der  $T_{CP}$  wird deutlich, dass der Einfluss der Kationen geringer ist, als der der Anionen.<sup>[80, 95]</sup> Neuere Ergebnisse aus molekulardynamischen Simulationen legen allerdings nahe, dass Kationen direkt mit dem Polymer in Wechselwirkung treten, wodurch sie eine direkte Auswirkung auf deren Stabilität haben. Durch die unterschiedliche Stärke der Ionenpaarung zwischen verschiedenen Anionen und Kationen kommt es zu differenzierten Auswirkungen auf den Trübungspunkt.<sup>[80, 85]</sup> Dadurch ist es nicht möglich, die Auswirkung der einzelnen Ionen getrennt zu betrachten. Vielmehr ist es ein Zusammenspiel des Salzes. Bei der Betrachtung des Einflusses von Metallchloriden auf die  $T_{CP}$  von PNIPAm werden die Kationen im Mittel an der Polymer/Wasser Grenzschicht angereichert. Stärker hydratisierte Kationen zeigen eine höhere Konzentration in der Nähe der Amidsauerstoffe. Durch die begünstigten Wechselwirkungen wird der Aussalzungsprozess ausgeglichen. Diese Wechselwirkungen sind konzentrationsabhängig, wodurch die Abschwächung bei höheren Konzentrationen stärker wird. Im Gegensatz dazu weisen schwächer hydratisierte Kationen eine deutlich geringere Ionenpaarung und schwächere Affinität zu den Amidsauerstoffen auf. Dadurch wird der Aussalzungseffekt deutlich weniger abgeschwächt (Abbildung 8.10).<sup>[72]</sup>



**Abbildung 8.10:** Trübungspunkt von PNIPAm in Abhängigkeit von der Salzkonzentration. (a) monovalente Kationen, (b) zweiwertige Kationen.<sup>[72]</sup> Übernommen mit Genehmigung von Ref. [72]. Copyright © 2020, American Chemical Society.

Dieser Trend wird ebenfalls bei den Übergangsmetallen beobachtet.<sup>[66, 96]</sup> Mit steigender Konzentration an Metallionen nimmt die  $T_{CP}$  annähernd linear ab (Abbildung 8.11).<sup>[96]</sup> Allerdings kann diese Darstellung den komplexen Wechselwirkungen zwischen den Kationen und dem Polymer nicht gerecht werden. Um diesen Wechselwirkungen gerecht zu werden, wird eine Auftragung der Affinität in Betracht gezogen, da somit die Dissoziation der Salze und die elektrostatischen Kräfte zwischen den dissoziierten Ionen berücksichtigt wird.<sup>[96]</sup>

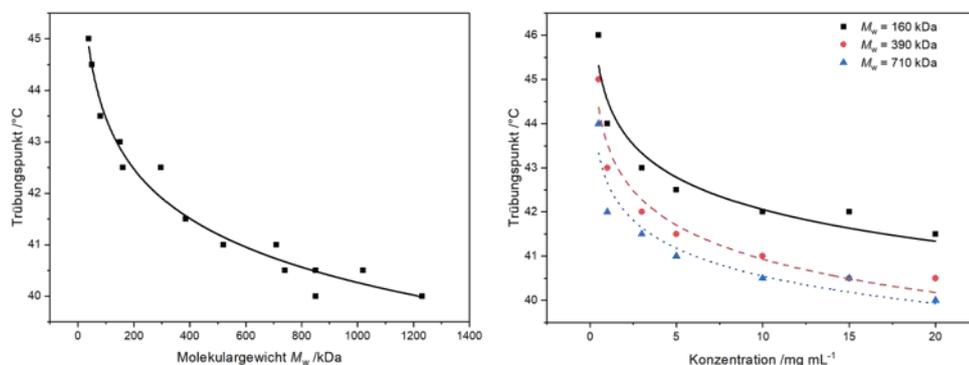


**Abbildung 8.11:** Effekt verschiedener Sulfate auf die Trübungstemperatur von PNIPAm in Abhängigkeit von der Salzkonzentration.<sup>[96]</sup> Übernommen mit Genehmigung von Ref. [96]. Copyright © 2010, American Chemical Society.

### 8.1.3 Poly(dialkylvinylphosphonate): Thermoresponsives Verhalten, Verwendung und Synthese

Neben den bereits diskutierten Polymeren weist Poly(diethylvinylphosphonat) (PDEV) ebenfalls ein thermoresponsives Verhalten auf. PDEV zeigt amphiphiles Verhalten und ist sowohl in Wasser als auch in einigen organischen Lösungsmitteln löslich. Wässrige PDEV Lösungen zeigen eine  $T_{CP}$  im Bereich von 40–46 °C.<sup>[97]</sup> Die

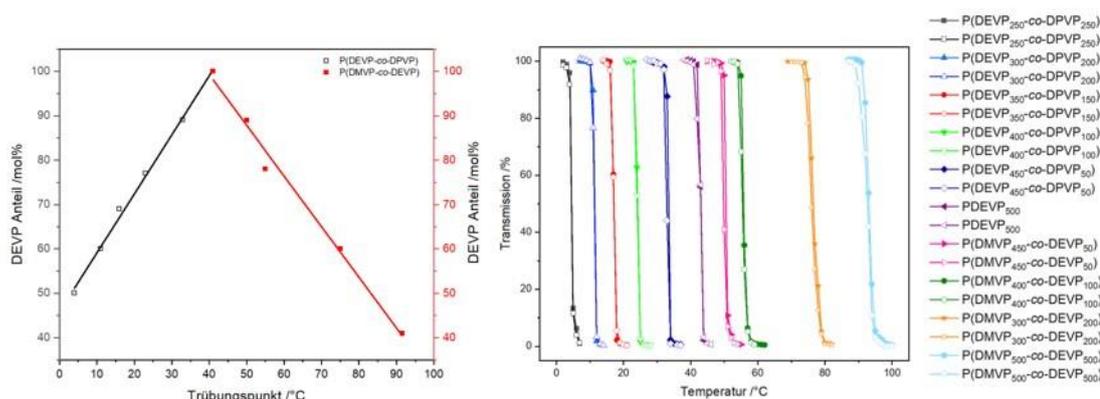
Entmischungstemperatur hängt zum einen vom Molekulargewicht und zum anderen von der Polymerkonzentration ab (Abbildung 8.12).<sup>[97]</sup>



**Abbildung 8.12:** Trübungspunkte von PDEVP in Abhängigkeit vom Molekulargewicht (rechts) und von der Polymerkonzentration (links) bei unterschiedlichem Molekulargewicht.<sup>[97]</sup> links und rechts: Übernommen mit Genehmigung von Ref. [97]. Copyright © 2011, American Chemical Society.

Durch die Möglichkeit das Molekulargewicht von PDEVP bei einer schmalen Polydispersität über die seltenerdmetall-mediierte Gruppentransferpolymerisation (REM-GTP) einzustellen, wird die Beurteilung des Einflusses des Molekulargewichts auf die Entmischungstemperatur ermöglicht. Bei höherem Molekulargewicht und höherer Konzentration sinkt die  $T_{CP}$ , wobei der Einfluss der Konzentration mit steigendem Molekulargewicht abnimmt.<sup>[97]</sup> Diese Beobachtungen stehen grundsätzlich in Einklang mit anderen thermoresponsiven Polymeren. Allerdings wird mit PDEVP sowohl bei der Abhängigkeit des Trübungspunkts vom Molekulargewicht als auch von der Konzentration kein Plateau, wie bei anderen Polymeren beobachtet, erreicht.<sup>[59, 61]</sup> Unabhängig vom Molekulargewicht wird in allen Fällen ein scharfer reversibler Phasenübergang, der bei geringen Konzentrationen unschärfer wird, beobachtet.<sup>[97]</sup>

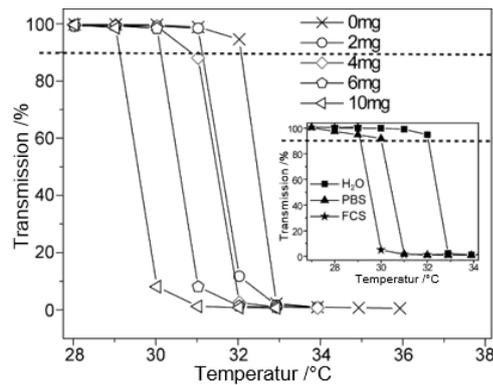
Wie auch bei anderen thermoresponsiven Polymeren kann der Trübungspunkt durch die Copolymerisation mit hydrophileren oder hydrophoberen Comonomeren verändert werden. Durch die Synthese von statistischen Copolymeren aus Diethylvinylphosphonat (DEVP), Dimethylvinylphosphonat (DMVP) oder Di-*n*-propylvinylphosphonat (DPVP) kann der hydrophile oder hydrophobe Anteil angepasst werden. Damit lässt sich der Trübungspunkt dieser Copolymere in einem Temperaturbereich von 5–95 °C über einen linearen Zusammenhang einstellen (Abbildung 8.13).<sup>[98]</sup>



**Abbildung 8.13:** links: Lineare Abhängigkeit des Trübungspunkts von der Polymerzusammensetzung statistischer Copolymere aus P(DEVP-co-DPVP) oder P(DEVP-co-DMVP).<sup>[98]</sup> rechts: Transmission der statistischen Copolymere P(DEVP-co-DEVP), DEVP und P(DMVP-co-DEVP) in wässriger Lösung. Ausgefüllte Symbole: Aufheizen, leere Symbole: Abkühlen.<sup>[98]</sup> links und rechts: Übernommen mit Genehmigung von Ref. [98]. Copyright © 2012, American Chemical Society.

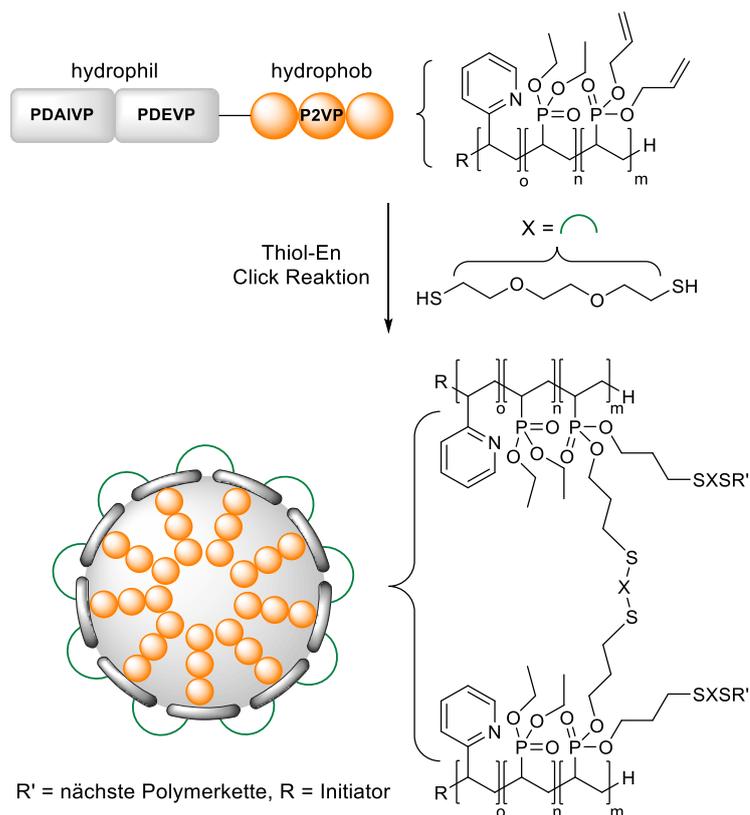
Neben der statistischen Copolymerisation von verschiedenen Dialkylvinylphosphonaten können mit der REM-GTP verschiedene Blockcopolymere mit *Michael*-Monomeren synthetisiert werden. Besonders hervorzuheben ist an dieser Stelle die Möglichkeit Blockcopolymere aus 2-Vinylpyridin (2VP) und DEVP herzustellen.<sup>[99-101]</sup> Da durch die Verwendung von 2VP der hydrophobe Anteil im Copolymer erhöht wird, wurde angenommen, dass dies zu einer niedrigeren  $T_{CP}$  führt. Allerdings kann kein Einfluss des Poly(2-vinylpyridin) (P2VP) Blocks auf den Trübungspunkt festgestellt werden.<sup>[100]</sup> Die  $T_{CP}$  wird bei verschiedenen Kettenlängen und Verhältnissen der Blöcke zueinander in einem Bereich zwischen 43.0 und 43.5 °C ermittelt. Allerdings gilt zu beachten, dass die Wasserlöslichkeit bei hohem P2VP Anteil stark abnimmt.<sup>[100]</sup>

Das Blockcopolymer P(2VP-*b*-DEVP) bildet wie viele andere amphiphile Blockcopolymere in Wasser definierte Mizellen, die für biologische oder biomedizinische Anwendungen interessant sein können, da sie beim Überschreiten der Entmischungstemperatur kollabieren. Deswegen wurde der Einfluss von Salzen, Puffern und anderen Additiven auf das thermoresponsive Verhalten auf Poly(dialkylvinylphosphonat)e von *Rieger et al.* genauer betrachtet. In Anwesenheit von Phosphat-gepufferter Salzlösung (PBS), fetalem Kälberserum (FCS) oder Natriumchlorid nimmt die  $T_{CP}$  von P(DEVP<sub>0.89</sub>-co-DPVP<sub>0.11</sub>) und P(2VP-*b*-DEVP) ab (Abbildung 8.14).<sup>[98, 100]</sup> Eine zunehmende Konzentration an Natriumchlorid führt zu einer graduellen Abnahme der  $T_{CP}$  (Abbildung 8.14).<sup>[98]</sup>



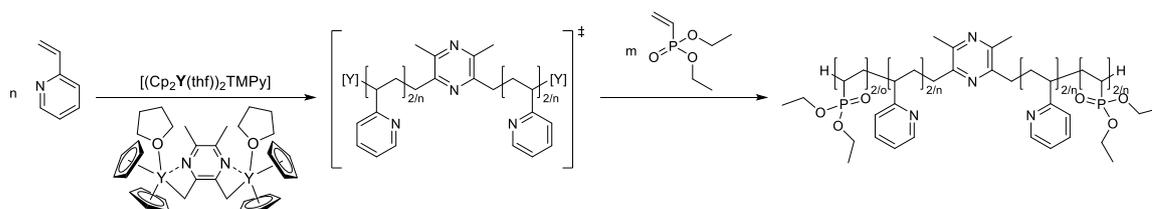
**Abbildung 8.14:** Transmission in Abhängigkeit der Temperatur von P(DEVP<sub>0.89</sub>-co-DPVP<sub>0.11</sub>) in wässriger Lösung bei verschiedenen Natriumchlorid-Konzentrationen beim Aufheizen. Ausschnitt: Transmission in Abhängigkeit der Temperatur von P(DEVP<sub>0.89</sub>-co-DPVP<sub>0.11</sub>) in deionisiertem Wasser, PBS und FCS Medium beim Aufheizen.<sup>[98]</sup> Übernommen mit Genehmigung von Ref. [98]. Copyright © 2012, American Chemical Society.

Diese Ergebnisse stellen einen vielversprechenden Ausgangspunkt für die Anwendung von P(2VP-*b*-DEVP) im biomedizinischen Bereich für die Freisetzung von Wirkstoffen dar. Die Entmischungstemperatur, an der die Mizellen kollabieren und Wirkstoffe freisetzen könnten, kann durch die Copolymerisation mit anderen Dialkylvinylphosphonaten und die Konzentration von Additiven eingestellt werden. Neben der Erhöhung der Temperatur führt eine Erniedrigung des pH-Werts zum Kollabieren der Mizellen.<sup>[102]</sup> Freisetzungsexperimente mit Fluoreszin weisen auf ein hohes Potenzial der Freisetzung von Wirkstoffen hin.<sup>[102]</sup> Inkubationsexperimente mit HeLa-Zellen und P(2VP-*b*-DEVP) Mizellen, die Nilrot enthalten, zeigen eine Aufnahme der Mizellen in die HeLa-Zellen und eine Freisetzung des Nilrots in den Zellen.<sup>[102]</sup> Weitere Tests mit HeLa-Zellen bestätigen die Biokompatibilität der Mizellen. Doxorubicin (DOX) beladene Mizellen führen bei HeLa-Zellen zu einer deutlich geringeren Lebensfähigkeit im Vergleich zur Behandlung mit freiem Doxorubicin.<sup>[102]</sup> Allerdings weisen diese Mizellen durch die konzentrationsabhängige Bildung einen entscheidenden Nachteil auf. Dadurch könnten sie ihre therapeutische Wirkung und Effektivität einbüßen. Um dies zu umgehen, haben *Rieger et al.* kovalent quervernetzte Nanotransporter entwickelt. Zu diesem Zweck wird ein dritter Block aus Diallylvinylphosphonat (DAIVP) eingebaut. Dieser Block wird anschließend über eine Thiol-En-Klickreaktion kovalent verknüpft, wodurch stabile, monodisperse Partikel gebildet werden (Schema 8.1). Diese Nanotransporter zeigen in Freisetzungsexperimenten bei verschiedenen Temperaturen und pH-Werten vielversprechende Ergebnisse.<sup>[101, 103-104]</sup>



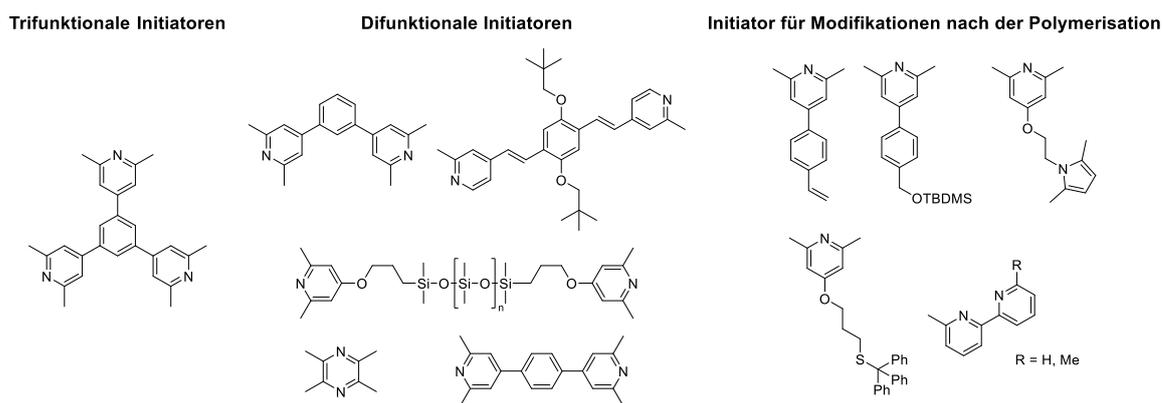
**Schema 8.1:** Quervernetzung von ABB' (A: 2VP, B: DEVP, B': DAIVP) Blockcopolymeren über Thiol-En-Klickreaktion mit 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol.<sup>[103]</sup> Übernommen mit Genehmigung von Ref. [103]. Copyright © 2018, The Royal Society of Chemistry.

Rieger *et al.* konnten durch die quantitative C–H-Aktivierung von *sym*-Collidin bestätigen, dass die Ansätze zur  $\sigma$ -Bindungsmetathese und C–H-Bindungsaktivierung von Mashima *et al.*<sup>[105]</sup> und Teuben *et al.*<sup>[106]</sup> ebenfalls für Seltenerdmetallocene anwendbar ist. Durch den Wegfall der Initiationsperiode und die hohe Aktivität in der lebenden REM-GTP ermöglicht die Verwendung dieser Initiatoren die Synthese von definierten Polymeren. Durch den einfachen und vielfältig einsetzbaren Aktivierungsmechanismus lassen sich spezifische funktionale Polymerendgruppen in das Polymer einbauen. Außerdem ermöglicht die Wahl des Initiators den Zugang zu Polymeren mit neuartigen Topologien. So ist es über den dinuklearen Initiator 2,3,5,6-Tetramethylpyrazin (TMPy) möglich lineare BAB Blockcopolymeren (A: P2VP, B: PDEVP/PDAIVP) herzustellen (Schema 8.2).<sup>[101]</sup>



**Schema 8.2:** Synthese von BAB Blockcopolymeren mit einem dimetallsichen Yttrium Komplex (A: P2VP; B: PDEVP).<sup>[101]</sup>

Diese Polymere bilden in Wasser, wie die entsprechenden AB Blockcopolymere, definierte Mizellen und zeigen ebenfalls ein vielversprechendes Verhalten, um im Bereich der Wirkstofffreisetzung eingesetzt zu werden.<sup>[101-102]</sup> Neben diesen linearen Polymeren mit dinuklearem Initiator können drei-armige sternförmige Polymere aus PiPOx und PDEVP synthetisiert werden.<sup>[107]</sup> Ausgehend von vorangehenden Versuchen kann die C-H-Bindungsaktivierung auch auf größere funktionale Initiatoren ausgeweitet werden (Abbildung 8.15). Auf diese Weise kann eine chromophore Gruppe in das Makromolekül eingebaut und über dessen blau-grüne Photolumineszenz die Verteilung in Zellen untersucht werden.<sup>[108]</sup> Abgesehen von diesen verschiedenen Topologien können über die Modifikation der Initiatoren verschiedene funktionelle Gruppen in das Polymer eingeführt werden. Diese erlauben nun spezifische Modifikationen der Polymere nach der Polymerisation. Auf diese Weise können neben Doppelbindungen, über welche unter anderem Biomoleküle wie Cholesterin oder Folsäure an das Polymer gebunden werden können,<sup>[104, 109]</sup> auch Alkohole, Amine und Thiole eingeführt werden.<sup>[110-111]</sup> Durch diese erste Funktionalisierung können in das Polymer weitere funktionelle Gruppen eingebaut, die Polymere auf Oberflächen verankert werden oder als Makroinitiatoren für andere Polymerisationen dienen. Mit Polymeren, die an Biomolekülen gekoppelt sind, kann das Verhalten und die Aufnahme von Makromolekülen in Zellen besser gesteuert oder untersucht werden. Außerdem wird auf diese Weise die Untersuchung des Wirkmechanismus möglich. Neben reinen REM-GTP Copolymeren können über einen funktionalisierten Initiator Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) Segmente in das Polymer eingeführt werden.<sup>[112]</sup>



**Abbildung 8.15:** Verschiedene Initiatoren für die REM-GTP zur Herstellung verschiedener Topologien oder der Modifikation nach der Polymerisation und Einführung von funktionellen Gruppen.<sup>[101, 104, 107, 109-113]</sup>

Ferner können über die Wahl eines geeigneten Initiators Katalysatoren für spezifische Reaktivitäten eingebaut werden. Durch die Verwendung eines Bipyridin basierten Initiators für die Blockcopolymerisation von 2VP und DEVP und die anschließende

Funktionalisierung mit  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  wird ein metallfunktionalisiertes Polymer erhalten. Dieses bildet in Wasser definierte Mizellen und ist in der photokatalytischen Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  aktiv.<sup>[113]</sup> Der Nachteil eine katalytische Aktivität über ihre Endgruppe Polymere zu integrieren liegt an ihrem geringen Anteil im Vergleich zur Größe des Makromoleküls.

## 8.2 Metallfunktionalisierte Polymere und ihre Verwendung

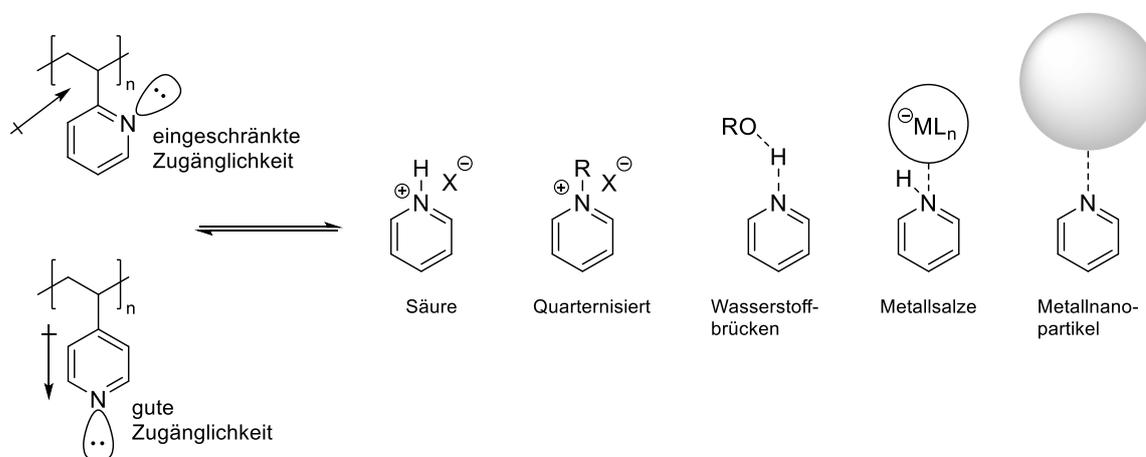
Im Folgenden soll auf mögliche Funktionalisierungen von verschiedenen Polymeren mit Metallen und mögliche katalytische Anwendungen eingegangen werden. Zunächst wird die Möglichkeit betrachtet, Poly(vinylpyridin) (PVP) Komplexe mit verschiedenen Metallen zu bilden. Weiter soll betrachtet werden, wie die Koordination von Metallen die Eigenschaften von PVP verändert. Anschließend wird eine Auswahl von hauptsächlich Metall-Nanopartikel-beladenen Polymeren und deren katalytische Verwendung betrachtet. Neben Blockcopolymeren mit einem PVP Block wird die Verwendung von thermoresponsiven Polymeren diskutiert.

### 8.2.1 Poly(vinylpyridin) Komplexe verschiedener Metalle und deren potenziellen Einsatz als elektrische Leiter

Pyridine sind in der molekularen Komplexchemie als moderat starke Liganden für überwiegend Übergangsmetallkomplexe bekannt. In der Valenzbindungstheorie wird die Pyridin-Metallbindung als eine Überlappung des  $\text{sp}^2$ -hybridisierten freien Elektronenpaars des Stickstoffs mit einem d-Orbital des Metalls betrachtet. Aufgrund der Form, Größe und Energie der Metallorbitale ist der beste Überlapp mit Übergangsmetallen der ersten Reihe zu erwarten. Neben dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs nehmen die  $\pi$ -Elektronen des Rings an der Bindung zum Metall teil. Außerdem kann über die delokalisierten antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale die Elektronendichte vom Metall aufgenommen werden. Pyridin kann ebenfalls an den deutlich schwächeren  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen teilnehmen. Diese vielfältigen Möglichkeiten der Wechselwirkung machen deutlich, wie unterschiedlich Pyridine in Metallkomplexen verwendet werden können.<sup>[114]</sup> Komplexe sind beispielsweise mit Iridium,<sup>[115-116]</sup> Kupfer,<sup>[117-120]</sup> Cobalt,<sup>[118, 121-122]</sup> Eisen,<sup>[123-124]</sup> Nickel<sup>[125-126]</sup> oder anderen Übergangsmetallen bekannt.<sup>[127-130]</sup> Hierbei sind Komplexe mit unterschiedlicher Anzahl an Pyridinliganden, verschiedene Oxidationsstufen der Metalle sowie unterschiedliche Geometrien bekannt.

Vinylsubstituierte Pyridine ermöglichen den Zugang zu Polymeren, die in jeder Wiederholungseinheit eine Pyridinseitenkette aufweisen. Die Vinylmonomere lassen sich

auf verschiedene Arten polymerisieren. Meist werden die Monomere 2- oder 4-Vinylpyridin (2VP/4VP) verwendet. Seltener kommt 3-Vinylpyridin zum Einsatz. Das Stickstoffatom des Pyridins kann beispielsweise protoniert oder alkyliert werden. Es kann Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, an Metalle koordinieren oder Metall-Nanopartikel stabilisieren. Die unterschiedlichen Funktionalisierungen eröffnen ein breites Anwendungsspektrum dieser Polymere. Die Funktionalisierungen sind mit Poly(4-vinylpyridin) (P4VP) deutlich leichter als mit P2VP, da das Stickstoffatom bei P2VP durch seine Position im Ring deutlich näher am Polymerrückgrat ist und dadurch abgeschirmt wird (Abbildung 8.16).



**Abbildung 8.16:** Struktur und sterische Abschirmung des freien Elektronenpaares von P2VP und P4VP Wiederholungseinheiten. Beispiele für mögliche Funktionalisierungen am Stickstoffatom der Pyridinwiederholungseinheit.<sup>[131]</sup> Übernommen mit Genehmigung von Ref. [131]. Copyright © 2019 American Chemical Society.

An dieser Stelle soll der Fokus auf die Möglichkeit, definierte Komplexe in der Polymermatrix zu bilden, gerichtet werden. In den vergangenen Jahrzehnten wurden einige Untersuchungen gemacht, die die Verwendung von P2VP als leitfähiges Material betrachtet haben. Wird PVP gelöst und mit einem Metallsalz, wie  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,<sup>[132]</sup>  $\text{PdCl}_2$ ,  $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]$ <sup>[133]</sup>,  $\text{CuCl}_2$ <sup>[134-135]</sup>,  $\text{CuI}$ <sup>[136]</sup> oder weiteren Übergangsmetallsalzen<sup>[137-138]</sup> versetzt, zeigt das erhaltene Material eine höhere thermische Stabilität als das nicht funktionalisierte Polymer. Außerdem konnte gezeigt werden, dass eine geringere Aktivierungsenergie für die elektrische Leitfähigkeit notwendig ist und dass sich das funktionalisierte Polymer mit den meisten Salzen bei temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen wie ein Halbleiter verhält.<sup>[132-133, 136]</sup> Mit den Metallen Platin und Palladium werden metallische Eigenschaften des polymeren Materials erzielt.<sup>[133]</sup> Die Bestimmung der genauen Koordination des Metallions ist schwierig, da Einkristallanalysen, wie sie für molekulare Strukturen üblich ist, nicht angewendet werden können. Allerdings können insbesondere IR-Messungen oder

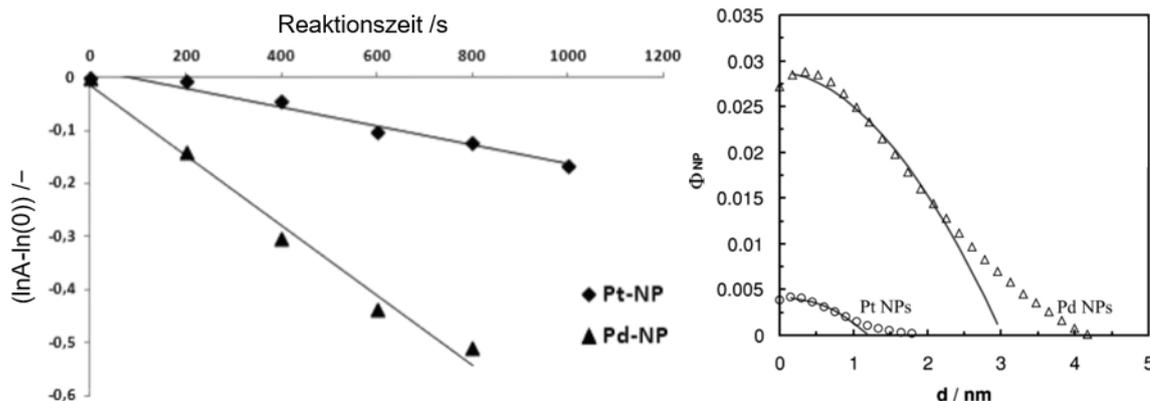
Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS; engl.: X-ray photoelectron spectroscopy) eine Koordination über das Stickstoffatom bestätigen. Allerdings kann auf diese Weise nicht bestimmt werden, wie viele Pyridine an das Metallion koordinieren.<sup>[134, 136-137]</sup> Ein weiteres Problem bei der Vorhersage der Metallkomplexstruktur stellt die unterschiedliche Taktizität der Polymere dar.<sup>[135]</sup>

Weiterführende Tests für die Verwendung dieses Materials in der Halbleiterindustrie oder als Polymerelektrolyt in Batterien wurden nicht durchgeführt, da die erzielten Ergebnisse verglichen mit anderen Materialien schlechter sind. Es zeigt jedoch, dass eine Koordination von Metallen an PVP möglich ist. Dieses Verhalten kann möglicherweise in Copolymeren für andere Anwendungen gewinnbringend eingesetzt werden.

## **8.2.2 Katalytisch aktive Polymere und polymerstabilisierte Metall-Nanopartikel**

### **Verwendung von Poly(vinylpyridin) Blockcopolymeren zur Stabilisierung von Metall-Nanopartikeln und deren katalytische Verwendung**

PVP kann zum einen Komplexe mit verschiedenen Metallen ausbilden, zum anderen kann es Metall-Nanopartikel stabilisieren, die dann in katalytischen Reaktionen eingesetzt werden. P2VP-Bürsten können mit Platin oder Palladium funktionalisiert werden, indem sie mit Metallsalzen beladen und anschließend zu den entsprechenden Nanopartikeln reduziert werden. Diese zeigen bei der Reduktion von 4-Nitrophenol unterschiedliche Aktivitäten. Dies kann auf die verschiedenen Beladungsmechanismen je nach verwendetem Salz zurückgeführt werden. Das Metall kann über ionische Wechselwirkungen (hier: Platin) gebunden werden oder über die Ausbildung von Komplexen (hier: Palladium). Diese Mechanismen führen zu unterschiedlichen Verteilungen und Größen der Nanopartikel, die in unterschiedlicher katalytischer Aktivität resultiert (Abbildung 8.17).<sup>[139-140]</sup>



**Abbildung 8.17:** links: Logarithmische Auftragung der Abnahme der Absorption bei 400 nm während der katalytischen Reduktion von 4-Nitrophenol.<sup>[140]</sup> Rechts: Größe der Nanopartikel im Polymer.<sup>[139]</sup> links: Übernommen mit Genehmigung von Ref. [140]. Copyright © 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.; rechts: Abgedruckt mit Genehmigung von Ref. [139]. Copyright © 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

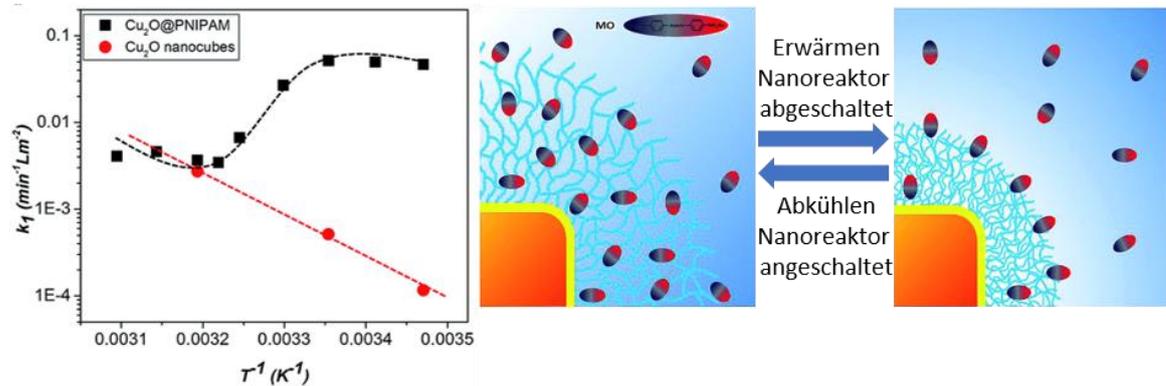
Oftmals werden Poly(vinylpyridin)-Copolymere verwendet, um Metall-Nanopartikel zu stabilisieren und für Katalysen einzusetzen, da sich durch die Mizellbildung unter verschiedenen Bedingungen weitere Anwendungsmöglichkeiten ergeben. Verschiedene Metallsalze, wie  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{NaAuCl}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4$ ,  $\text{RhCl}_3$  oder  $\text{PdCl}_2$ , wurden verwendet, um Poly(2-vinylpyridin-*block*-ethylenoxid) zu beladen. Bei der Bildung und der resultierenden Morphologie spielt die Art der Interaktion des Salzes mit den Pyridinresten eine entscheidende Rolle. Es gibt drei mögliche Interaktionen: Metallionen koordinieren direkt an das Pyridin, die Koordination kommt durch einen Ligandenaustausch zustande oder es kommt durch die Protonierung des Pyridins zu elektrostatischen Wechselwirkungen.<sup>[141-142]</sup> Nach der Reduktion können die Palladium-Nanopartikel bei der Hydrierung von Dehydrolinalool in einem Gemisch aus Wasser und Isopropanol verwendet werden. Bei der Bildung der Nanopartikel spielt der pH-Wert eine entscheidende Rolle. Je dichter der Kern der Mizelle ist, umso besser können Modifikationen an der Nanopartikeloberfläche vorgenommen werden. Dies kann zu einer höheren Selektivität führen.<sup>[143]</sup> Die Hydrierung von Dehydrolinalool kann ebenfalls mit Pd-, PdAu-, PdPt- und PdZn-Nanopartikeln in Poly(sytrol-*block*-4-vinylpyridin) als homogener oder heterogener Katalysator verwendet werden.<sup>[144-145]</sup> Diese Palladium-Nanopartikel in einer Poly(sytrol-*block*-4-vinylpyridin)-Matrix können außerdem in der Heck-Reaktion eingesetzt werden. Dort zeigen sie die gleiche Reaktivität wie molekulare Palladium-Komplexe. Die Reaktionsrate ist nicht nur abhängig von der Reaktivität der Edukte, sondern auch von der Architektur der Mizellen und der Nanopartikel. Ein weiterer Vorteil liegt in der leichteren Zugänglichkeit der Polymere als Liganden und sie ermöglichen die Verwendung verschiedener Lösungsmittel.<sup>[146]</sup>

## Thermoresponsive Polymere auf Poly(*N*-isopropylacrylamid)-Basis in katalytischen Anwendungen

Ein Nachteil von Nanokatalysatoren ist ihre Tendenz zur Agglomeration und ihre schlechte Abtrennbarkeit.<sup>[147-148]</sup> Diese Probleme können beispielsweise durch die Verwendung des thermoresponsiven PNIPAm teilweise entschärft werden. Eine Vielzahl an katalytisch aktiven Nanopartikeln, wie Ag,<sup>[149-151]</sup> Au,<sup>[151]</sup> Pt<sup>[152-155]</sup> oder AuAg,<sup>[156-157]</sup> können durch PNIPAm-basierte Mikro- oder Hydrogele stabilisiert werden. Ergebnisse zeigen, dass sowohl die katalytische Aktivität als auch die Rückgewinnung und Wiederverwendbarkeit gesteigert werden können. Diese Materialien zeigen gute Ergebnisse bei der Reduktion von Nitroaromaten oder Allylalkohol in Wasser. Bei einer Temperaturerhöhung über die LCST schrumpften die verwendeten Gele erheblich und die Diffusion der organischen Komponenten im polymeren Netzwerk wird stark eingeschränkt.<sup>[149-157]</sup> Als Resultat nimmt die katalytische Aktivität oberhalb der LCST deutlich ab. Damit ist es möglich, über die Temperatur die katalytische Aktivität gezielt zu steuern. Neben diesen unkomplizierten Reduktionen gelingt es ebenfalls mit kolloidalem Platin, das durch PNIPAm stabilisiert wird, die asymmetrische Hydrierung von Brenztraubensäureethylester in Anwesenheit von Cinchonidin zu realisieren. Mit diesem Katalysator können gute katalytische Aktivitäten und Enantioselektivitäten erzielt werden.<sup>[158]</sup> Durch den Einbau von PNIPAm in Membranen oder Mikrogelen, das mit Pd- oder PdFe-Nanopartikel beladen ist, kann die katalytische Aktivität weiter gesteigert werden. Dies ermöglicht die Dehalogenierung von Biphenylen oder die Reduktion von Nitroanilin.<sup>[159-160]</sup> Durch eine Temperaturerhöhung über die LCST von PNIPAm wird eine höhere Reaktionsrate beobachtet, die nicht allein durch die *Arrhenius*-Gleichung erklärt werden kann, vielmehr spielt die Erhöhung der Diffusion und Adsorption in der hydrophoben Membran eine wichtige Rolle.<sup>[159]</sup>

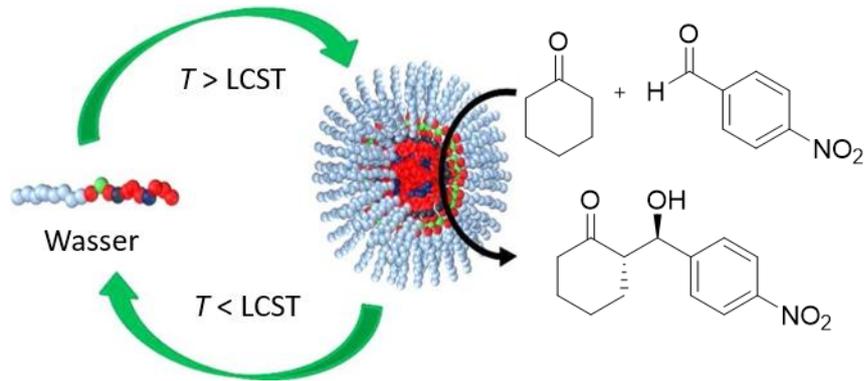
Neben diesen Edelmetall-Nanopartikeln zeigen die Halbleiter MoS<sub>2</sub>,<sup>[161]</sup> TiO<sub>2</sub>,<sup>[162]</sup> CdS<sup>[163]</sup> oder Cu<sub>2</sub>O<sup>[164]</sup>, die in Mikrogelen auf PNIPAm Basis eingebaut sind, katalytische Aktivität. Mit diesen Katalysatoren lassen sich organische Moleküle, wie 4-Nitrophenol, Pendimethalin, Rhodamin B oder Methylorange (MO) umwandeln. Bei der photokatalytischen Zersetzung von Rhodamin B an CdS oder Methylorange an Cu<sub>2</sub>O wird deutlich, dass das Polymernetzwerk eine entscheidende Rolle bei der Stabilisierung und der katalytischen Aktivität spielt (Abbildung 8.18, links).<sup>[163-164]</sup> Die deutliche Zunahme der katalytischen Aktivität der Cu<sub>2</sub>O-Nanowürfel in Anwesenheit von PNIPAm kann auf die Abschirmung vor pH-Wertänderungen oder Licht und die damit einhergehende Verhinderung der Oxidation erklärt werden. Nahe der LCST ist ein Minimum der katalytischen Aktivität zu beobachten. Bei Temperaturen über der LCST werden Methylorange-Moleküle an der Oberfläche des kollabierten Polymernetzwerks

angereichert. Dies führt zu einer Abnahme der Konzentration an der Oberfläche des katalytisch aktiven  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Nanopartikels, was die Reaktionsrate deutlich minimiert. Bei Temperaturen unterhalb der LCST im geschwollenen Zustand ist die Diffusion deutlich einfacher und die Reaktionsrate deutlich höher (Abbildung 8.18, rechts).<sup>[163]</sup>



**Abbildung 8.18:** links: Zersetzungskinetik von Methylorange mit  $\text{Cu}_2\text{O}@PNIPAM$  Mikrogelen und  $\text{Cu}_2\text{O}$  Nanowürfeln bei verschiedenen Temperaturen. Rechts: Veranschaulichung des katalytischen Prozesses von Methylorange an  $\text{Cu}_2\text{O}@PNIPAM$  Mikrogelen.<sup>[164]</sup> rechts direkt übernommen. Links angepasst. Übernommen mit Genehmigung aus Ref. [164]. Copyright © 2016 The Royal Society of Chemistry.

Durch die Funktionalisierung von PNIPAm mit Salen-Liganden und der Komplexierung von Mangan können ebenfalls katalytisch aktive Komplexe auf molekularer Struktur erhalten werden. Dieser Mangankatalysator zeigt hervorragende katalytische Aktivität und Enantioselektivität bei der Oxidation von einer Vielzahl an sekundären Alkoholen.<sup>[165]</sup> Dies ermöglicht den Aufbau von Stereozentren und die Steuerung der Konnektivität durch die Veränderung der Liganden. Ein Nachteil ist allerdings die geringe Anzahl an aktiven Zentren pro Polymerkette. Neben der Verwendung katalytisch aktiver Metalle, können Polymere synthetisiert werden, die unter anderem die asymmetrische Aldolreaktion mit guten Selektivitäten hinsichtlich syn/anti und ee liefern. Oberhalb der LCST wird ein Nanoreaktor gebildet, wodurch das *L*-Prolin im Zentrum des Nanoreaktors die Umgebung eines Enzyms nachahmt und so die Interaktion zwischen den organischen Substraten gesteigert wird. Außerdem wird die Diffusion der Edukte im Nanoreaktor stark eingeschränkt. Nach der Reaktion wird die Temperatur erniedrigt und das Produkt kann isoliert werden (Abbildung 8.19).<sup>[166]</sup>



**Abbildung 8.19:** Mechanismus zur Bildung des Poly(dimethylacrylamid)-*block*-Poly(*N*-isopropylacrylamid-*co*-butylacrylat-*co*-*N*-*tert*-butoxycarbonyl-*O*-acryloyl-*trans*-4-hydroxy-*L*-prolin) (PDMA<sub>73</sub>-*b*-P(NIPAM<sub>63</sub>-*co*-BA<sub>7</sub>-*co*-ProlA<sub>5</sub>)) Nanoreaktors für die katalytische Aldolreaktion.<sup>[166]</sup> Übernommen mit Genehmigung von Ref. [166]. Copyright © 2013 American Chemical Society.

## 9 Zielsetzung der Arbeit

2010 gelang es *Rieger et al.*, das erste hochmolekulare PDEVp über REM-GTP mit Lanthanoidmetallozenen zu synthetisieren.<sup>[167]</sup> Aufbauend auf diesen ersten Ergebnissen konnten in den folgenden Jahren viele Fortschritte bei der Polymerisation von Dialkylvinylphosphonaten erzielt werden. Neben mechanistischen Untersuchungen wurden ebenfalls die Materialeigenschaften eingehend untersucht. Einige der synthetisierten Materialien wurden in anwendungsorientierten Studien hinsichtlich des Einsatzes als Flammschutzmittel,<sup>[168]</sup> Wirkstofflieferant<sup>[100-103, 108-109]</sup> oder für Oberflächenmodifizierung getestet<sup>[169-170]</sup>.

Aufbauend auf der Möglichkeit, verschiedene Blockcopolymere mit präzise einstellbarem Verhältnis der Blöcke zueinander und der jeweiligen Blocklänge zu synthetisieren, sollen verschiedene P(2VP-*b*-DEVp) Blockcopolymere synthetisiert werden. Je nach Wahl des Initiators können sowohl AB als auch BAB Blockcopolymere erhalten werden. Diese sollen immer mit den gleichen Blocklängen und Verhältnissen synthetisiert werden. Nach der Synthese und Charakterisierung der Polymere sollen diese mit Edelmetallen, wie Palladium oder Platin beladen werden. Nach der erfolgreichen Inkorporation der Metallionen in das Polymer sollen die entsprechenden Nanopartikel durch Reduktion erhalten werden. Das erhaltene Hybridmaterial soll anschließend hinsichtlich der katalytischen Aktivität in einer Modellreaktion getestet werden. Hierfür wird die Reduktion von Allylalkohol mit Natriumborhydrid in Wasser gewählt. Hierbei sollen verschiedene Einflüsse auf die Katalyse untersucht werden. Der Fokus liegt sowohl auf der Variation der Kettenlänge und des Verhältnisses von 2-Vinylpyridin zu Diethylvinylphosphonat als auch auf der Struktur der Polymere. Weiterhin wird der Einfluss der Temperatur auf die katalytische Aktivität untersucht. Es soll geklärt werden, welchen Einfluss der Phasenübergang des thermoresponsiven Materials auf die Katalyse hat. Neben den Mizellen, die ein dynamisches System darstellen, sollen die gleichen Einflüsse auch auf quervernetzte Nanotransporter untersucht werden. Hierfür wird ein weiterer Block aus Dialkylvinylphosphonat in die Blockcopolymere eingeführt. Durch anschließende Thiol-en-Klick Chemie lassen sich quervernetzte Nanotransporter generieren, die nun eine feste Struktur in Wasser aufweisen.

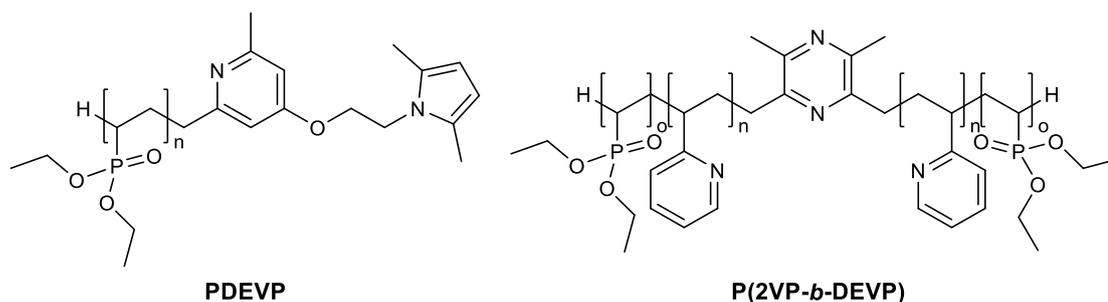
Ein zweiter Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Einfluss von Metallsalzen auf den Trübungspunkt von sowohl Poly(diethylvinylphosphonat) (PDEVp) als auch Poly(2-vinylpyridin-*block*-diethylvinylphosphonat) (P(2VP-*b*-DEVp)). Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Temperatur der Phasenseparation durch die Copolymerisation verschiedener Dialkylvinylphosphonate mit unterschiedlicher Hydrophilie über einen

linearen Zusammenhang in einem weiten Temperaturbereich eingestellt werden kann.<sup>[98]</sup> Studien hinsichtlich des Einflusses des P2VP Blocks auf die Trübungspunkttemperatur ( $T_{CP}$ ) zeigten keinen Einfluss des P2VP Blocks.<sup>[100]</sup> Darüber hinaus wurden erste Untersuchungen über den Einfluss von Phosphat-gepufferter Salzlösung (PBS), fetalem Kälberserum (FCS) oder Natriumchlorid bei geringen Konzentrationen durchgeführt.<sup>[98, 100]</sup> Die dort beobachtete Abnahme der  $T_{CP}$  soll jetzt in einem weiteren Kontext betrachtet und beurteilt werden. Es soll auf diese Weise besser verstanden werden, wie der Einfluss von verschiedenen Salzen auf die  $T_{CP}$  von PDEVP und P(2VP-*b*-DEVP) ist. Zum einen wird der Einfluss verschiedener Anionen durch die Verwendung von Natriumsalzen betrachtet, zum anderen soll betrachtet werden, wie Übergangsmetallsalze den Trübungspunkt der beiden Polymere beeinflussen. Als koordinierende Übergangmetallkationen werden Kupfer(II)- und Eisen(III)ionen betrachtet. Um auch hier die Auswirkung verschiedener Anionen zu beurteilen, werden sowohl Kupfer(II)sulfat als auch Kupfer(II)chlorid verwendet. Die  $T_{CP}$  wird über Turbidimetrie mit UV/Vis-Spektrometer bestimmt. Die amphiphilen Blockcopolymere P(2VP-*b*-DEVP) bilden in Wasser definierte Mizellen.<sup>[100]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit soll mittels temperaturabhängiger DLS Messungen die Bildung von Mizellen in Anwesenheit von Salzen und unterschiedlichen Konzentrationen betrachtet werden. Hierbei liegt der Fokus auf möglichen Einflüssen der koordinierenden Kationen.

## 10 Ergebnisse und Diskussion

### 10.1 Einfluss von Metallsalzen auf das thermoresponsive Verhalten von Poly(diethylvinylphosphonat) und Poly(2-vinylpyridin-*block*-diethylvinylphosphonat)

Das thermoresponsive Verhalten von Polymeren kann in der Medikamentengabe, der Katalyse oder der Reinigung von Wasser genutzt werden und dort eine wichtige Rolle spielen. Da sich der Trübungspunkt durch die Anwesenheit von kleinen Molekülen und Salzen verändert, muss dieser Einfluss vor der Anwendung untersucht werden. Bisherige Untersuchungen der Trübungspunkte von Poly(dialkylvinylphosphonat)en und P(2VP-*b*-DEVP) beschränken sich auf den Einfluss von Natriumchlorid, PBS und FCS.<sup>[98, 100]</sup> Aus diesem Grund soll im Folgenden der Einfluss von verschiedenen Metallsalzen auf den Trübungspunkt von PDEVP und P(2VP-*b*-DEVP) systematisch betrachtet werden. Die beiden untersuchten Polymere (Abbildung 10.1) sind über REM-GTP in guter Ausbeute unter kontrollierten Bedingungen hergestellt worden. Zunächst wird der Metallkomplex  $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{THF})\text{CH}_2\text{TMS}$  mit dem entsprechenden Initiator aktiviert. Im Fall von PDEVP dient 4-(2-(2,5-Dimethyl-1*H*-pyrrol-1-yl)ethoxy)-2,6-dimethylpyridin als Initiator. Für die Synthese des BAB Blockcopolymers P(2VP-*b*-DEVP) wird 2,3,5,6-Tetramethylpyrazin (TMPy) als Initiator verwendet, wodurch ein symmetrischer dinuklearer Katalysator gebildet wird. Durch seine zwei aktiven Zentren kann in zwei Richtungen ausgehend vom Initiator polymerisiert werden. Auf diese Weise können BAB Blockcopolymere synthetisiert werden. Nach der erfolgreichen quantitativen Aktivierung, die mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen wird, kann *in situ* die Polymerisation durch die Zugabe des Monomers gestartet werden. Bei der Synthese des Blockcopolymers wird nach der vollständigen Umsetzung von 2VP DEVP als zweites Monomer zugegeben. Der Umsatz von 2VP wird über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Nach dem vollständigen Umsatz von PDEVP, der über  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt wird, wird die Reaktion in beiden Fällen durch die Zugabe von Methanol abgebrochen und das Polymer in Pentan gefällt. In Abbildung 10.1 wird die Struktur der verwendeten Polymere dargestellt und in Tabelle 10.1 werden die Eigenschaften der synthetisierten Polymere zusammengefasst.



**Abbildung 10.1:** Struktur der verwendeten Polymere PDEVP und P(2VP-*b*-DEVP) mit der Darstellung der jeweils verwendeten Initiatoren.

**Tabelle 10.1:** Feed, Zusammensetzung, molare Masse und Polydispersität von Block A (A: 2VP, B: DEVP), Trübungspunkt und hydrodynamischer Radius der PDEVP und P(2VP-*b*-DEVP) Polymere.

Polymer	Monomerfeed <sup>a</sup> A <sub>Äq.</sub> /B <sub>Äq.</sub>	X (A/B) <sup>b</sup> /%	Zusammensetzung A/B <sup>b</sup>	M <sub>n,abs</sub> (A) <sup>c</sup> /10 <sup>4</sup> g·mol <sup>-1</sup>	D <sup>d</sup> (A)/–	LCST (H <sub>2</sub> O) <sup>e</sup> /°C	D <sub>h</sub> <sup>f</sup> /nm
B	DEVP <sub>600</sub> /–	>99	–	16.9	1.06	44	–
BAB	2VP <sub>100</sub> /DEVP <sub>200</sub>	>99	1/1.4	1.26	1.06	42	36.5 ± 0.3

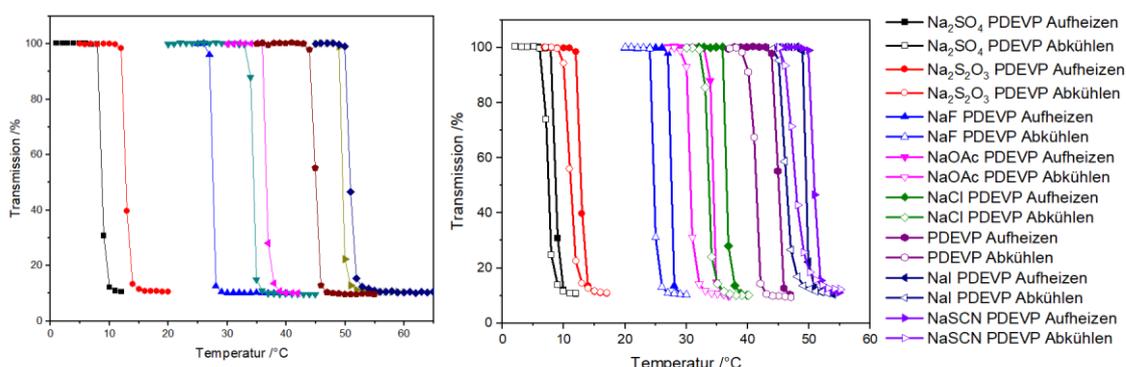
<sup>a</sup> Äquivalente entsprechend der Monomereinwaage, [M]/[Kat] = Äq., Ansatz 1: [Kat.] = 10.15 µmol in 2.0 mL Toluol. Ansatz 2: [Kat.] = 121.4 µmol in 2.0 mL Toluol. <sup>b</sup> Ermittlung anhand von <sup>1</sup>H-NMR Spektren. <sup>c</sup> Bestimmt über Größenausschlusschromatographie (SEC) (P2VP: DMF + LiBr, 30 °C, dn/dc = 0.149 mL · g<sup>-1</sup> mit Dreifachdetektion SEC; PDEVP: THF:H<sub>2</sub>O = 1:1, 40 °C, dn/dc = 0.0922 mL · g<sup>-1</sup>, SEC-MALS). <sup>d</sup> Polydispersität bestimmt mit M<sub>w,abs</sub>/M<sub>n,abs</sub>. <sup>e</sup> Über temperaturabhängige UV/vis-Spektroskopie bei einer Transmission von 90 % bei einer Polymerkonzentration von 2.5 mg · mL<sup>-1</sup>. <sup>f</sup> Bestimmt über dynamische Lichtstreuung (DLS). Die Mizellengröße wird als mittlerer hydrodynamischer Radius angegeben.

### 10.1.1 Veränderung der Trübungspunkttemperatur in Anwesenheit von Hofmeister-Natriumsalzen

Für verschiedene thermoresponsive Polymere konnte bereits gezeigt werden, dass die Hofmeister-Reihe befolgt wird und dass in vielen Fällen ein linearer oder annähernd linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration des Salzes und des Trübungspunkts existiert.<sup>[88, 94, 171]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss verschiedener Natriumsalze auf den Trübungspunkt von PDEVP und P(2VP-*b*-DEVP) untersucht. Zunächst wird PDEVP in 500 mM wässrigen Lösungen der Salze NaSCN, NaI, NaCl, NaF, NaOAc, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst, um den Einfluss verschiedener Anionen auf das thermoresponsive Verhalten des Homopolymers zu bestimmen. In allen Fällen agglomeriert das Polymer beim Erwärmen der Lösung und die über UV/vis-Spektroskopie bestimmte Transmission sinkt. Beim anschließenden Abkühlen klart die Lösung wieder auf. Dies zeigt die Reversibilität dieses Phasenübergangs, der mehrfach mit jeder Salzlösung wiederholt werden kann, ohne dass es zu Veränderungen bei der Transmission kommt. Die jeweils bestimmten Trübungspunkte unterscheiden sich nicht voneinander. Bei diesem Phasenübergang in Anwesenheit der Natriumsalze kommt es zu einer Hysterese von 2–4 °C (Abbildung 10.2). Eine Hysterese in gleicher Größenordnung ist ebenfalls bei den wässrigen Polymerlösungen ohne Salz zu beobachten. Allerdings

fällt auf, dass die Hysterese mit steigender  $T_{CP}$  leicht zunimmt. Dies kann zum einen auf die Limitierungen der Temperiereinheit bei Temperaturen am Rand des möglichen Messbereichs zurückgeführt werden. Dort kann die eingestellte Heizrate nicht erreicht werden und das Gleichgewicht kann sich über einen längeren Zeitraum einstellen. Dies kommt besonders bei tiefen Temperaturen zum Tragen und führt zu einer kleineren Hysterese. Zum anderen kann eine erhöhte Ionenbeweglichkeit bei höheren Temperaturen ebenfalls einen Einfluss haben. Die Hysterese kann durch bessere Durchmischung oder langsames Erwärmen weiter verringert werden. Darauf wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch verzichtet, da die Vergleichbarkeit der Daten weiterhin gegeben ist, da der Trübungspunkt beim Erwärmen bestimmt wird. Eine bessere Durchmischung kann unter gleichen Bedingungen nicht umgesetzt werden. Eine langsamere Heizrate wird wegen der deutlich verlängerten Messzeit verworfen.

Wie in Abbildung 10.2 deutlich wird, führen die verschiedenen Salze zu unterschiedlichen Trübungspunkten von PDEVP. Da in allen Fällen Natriumsalze verwendet wurden, wird das thermoresponsive Verhalten in diesem Fall maßgeblich durch die Anionen bestimmt. Die Anionen  $I^-$  und  $SCN^-$  führen zu einer Erhöhung des Trübungspunkts von PDEVP in Wasser von  $42^\circ\text{C}$  auf  $49^\circ\text{C}$  beziehungsweise  $50^\circ\text{C}$ . Dieser Effekt wird als Einsalzen bezeichnet.

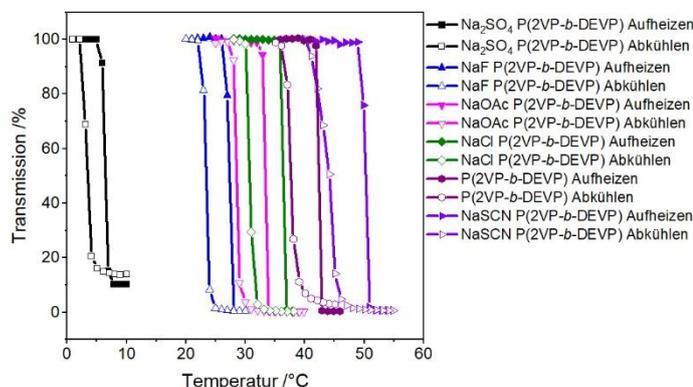


**Abbildung 10.2:** Über UV/Vis-Spektroskopie bestimmte Transmission beim Erwärmen (links: für eine bessere Lesbarkeit nur Darstellung des Erwärmens, rechts: Erwärmen und Abkühlen) einer 2.5 gw.%igen wässrigen PDEVP Lösung mit verschiedenen Natriumsalzen der *Hofmeister*-Reihe. Der Trübungspunkt wird bei einer Abnahme der Transmission von 10 % bestimmt. Es wurden die Salze  $\text{NaSCN}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaOAc}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei einer Konzentration von  $500\text{ mm}^{-1}$  verwendet. (Aufheiz-/Abkühlrate =  $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , Haltezeit = 0.05 min).

Die anderen untersuchten Anionen,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{AcO}^-$  und  $\text{Cl}^-$ , zeigen ein entgegengesetztes Verhalten und verringern die Entmischungstemperatur. Dieser Effekt wird als Aussalzen bezeichnet. Die niedrigste  $T_{CP}$  wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei einer Temperatur von  $8^\circ\text{C}$  bestimmt. Die übrigen Trübungspunkte mit den anderen Salzen liegen zwischen

8 und 42 °C. Bei diesen kosmotropen Anionen fällt auf, dass der Unterschied zwischen den bestimmten Trübungspunkten und dem von PDEVP in Wasser deutlich größer ist als bei den chaotropen Ionen. Somit kann mit den untersuchten Salzen bei einer Salzkonzentration von 500 mM der Trübungspunkt im Bereich von 8–50 °C verändert werden. Die Reihenfolge der Stärke des Einsalz- beziehungsweise Aussalzeffekts kann wie folgt formuliert werden:  $\text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Cl}^- > \text{AcO}^- > \text{F}^- > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$ . Diese Beobachtungen stehen in gutem Einklang mit der *Hofmeister*-Reihe und decken sich mit den Beobachtungen anderer Polymere.

Um den Einfluss verschiedener Natriumsalze auf die  $T_{\text{CP}}$  von P(2VP-*b*-DEVP) zu bestimmen, wurden ebenfalls Salze der *Hofmeister*-Reihe (NaSCN, NaCl, NaF, NaOAc und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) getestet. Zur Bestimmung der  $T_{\text{CP}}$  werden die gleichen Bedingungen wie für PDEVP gewählt (Salzkonzentration: 500 mM, Polymerkonzentration: 2.5 gw.%). Die Abnahme der Transmission beim Erwärmen ist in Abbildung 10.3 dargestellt. Dieser Vorgang ist ebenfalls reversibel und führt zu einer vergleichbaren Hysterese wie bei PDEVP. Der Effekt der Salze entspricht ebenfalls der *Hofmeister*-Reihe.  $\text{SCN}^-$  führt zu einer höheren  $T_{\text{CP}}$ , wohingegen die anderen Anionen  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{F}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  zu einer niedrigeren  $T_{\text{CP}}$  führen. Der Effekt der Salze auf den Trübungspunkt von P(2VP-*b*-DEVP) deckt sich mit der *Hofmeister*-Reihe.

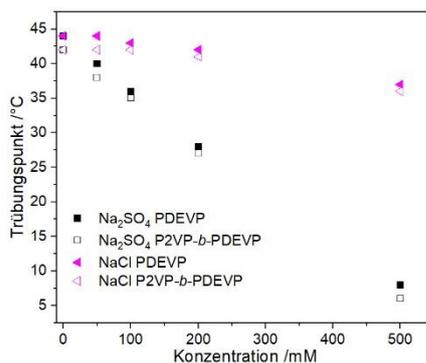


**Abbildung 10.3:** Über UV/Vis-Spektroskopie bestimmte Transmission beim Erwärmen und Abkühlen einer 2.5 gw.%igen wässrigen P(2VP-*b*-DEVP) Lösung mit verschiedenen Natriumsalzen der *Hofmeister*-Reihe. Der Trübungspunkt wird bei einer Abnahme der Transmission von 10 % bestimmt. Es wurden die Salze NaSCN, NaCl, NaF, NaOAc und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei einer Konzentration von 500 mM verwendet. (Aufheiz-/Abkühlrate =  $1\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ , Haltezeit = 0.05 min).

Bei genauerer Betrachtung fällt beim Vergleich der Entmischungstemperaturen von PDEVP und P(2VP-*b*-DEVP) (Abbildung 10.2 und Abbildung 10.3) auf, dass diese sich in Anwesenheit des gleichen Salzes nur geringfügig voneinander unterscheiden. Der Unterschied von etwa 2 °C kann bereits in wässriger Lösung ohne Salz beobachtet werden. *Rieger et al.* berichteten, dass der Trübungspunkt dieser Art von Copolymeren

maßgeblich durch den PDEV-Block beeinflusst wird, während der P2VP-Block keinen oder einen untergeordneten Einfluss auf den Trübungspunkt in wässriger Lösung hat.<sup>[100]</sup> Vermutlich ist der Unterschied bei den Trübungspunkten auf unterschiedliche Molekulargewichte oder PDEV-Blocklängen zurückzuführen.<sup>[97]</sup> Aus diesen Beobachtungen wird geschlossen, dass der P2VP Block auch in der Anwesenheit von verschiedenen Natriumsalzen keinen Einfluss auf die Entmischungstemperatur des Polymers hat. Daher wird auf die Bestimmung des Trübungspunkts mit den anderen Natriumsalzen, die bei PDEV verwendet wurden, verzichtet. Der Trübungspunkt kann unter der Annahme, dass der P2VP Block keinen Einfluss auf den Trübungspunkt hat, mit dem Kenntnis des Trübungspunkts von PDEV vorausgesagt werden.

Bislang wurde lediglich der Einfluss von verschiedenen Salzen bei einer Konzentration betrachtet. Nun soll der Zusammenhang zwischen der  $T_{CP}$  von PDEV und P(2VP-*b*-DEV) und der Salzkonzentration an zwei Beispielen,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaCl}$ , näher betrachtet werden. Hierfür werden Turbidimetriemessungen bei Salzkonzentrationen in einem Bereich von 0–500 mM durchgeführt. In Abbildung 10.4 wird dieser Zusammenhang für die beiden betrachteten Salze dargestellt. Sowohl mit Natriumsulfat als auch mit Natriumchlorid kommt es zu einer linearen Abnahme der  $T_{CP}$  bei steigender Salzkonzentration. Der lineare Abfall ist in Übereinstimmung mit der *Hofmeister*-Reihe und vorangegangenen Beobachtungen (vgl. Abbildung 10.2 und Abbildung 10.3) mit Natriumsulfat deutlich stärker und steiler ausgeprägt als mit Natriumchlorid. Wie bereits zuvor aufgefallen, unterscheiden sich auch in diesem Fall die Trübungspunkte der Salzlösungen bei gleicher Salzkonzentration der beiden unterschiedlichen Polymere um etwa 2 °C. Somit hat der P2VP Block auch bei unterschiedlichen Konzentrationen keinen Einfluss auf den Trübungspunkt des Copolymers mit diesen Natriumsalzen. Dies führt zu dem Schluss, dass auch bei der Verwendung der anderen Natriumsalze ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Konzentration und Trübungspunkt besteht und damit der Trübungspunkt von sowohl PDEV als auch P(2VP-*b*-DEV) über einen weiten Temperaturbereich eingestellt werden kann. Außerdem ist davon auszugehen, dass wenn der Trübungspunkt eines der Polymere bei einer Salzkonzentration bekannt ist, der des anderen Polymers vorausgesagt werden kann, wenn die Länge des PDEV Blocks und die  $T_{CP}$  in Wasser bekannt ist.



**Abbildung 10.4:** Trübungspunkt einer 2.5 gw.%igen wässrigen Lösung von entweder PDEVP oder P(2VP-*b*-DEVP) abhängig von den Anionen Cl<sup>-</sup> oder SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und den Konzentrationen der zugegebenen Natriumsalze (0, 50, 100, 200 und 500 mM). Der Trübungspunkt wird bei einer Abnahme der Transmission von 10 % bestimmt. (Aufheiz-/Abkühlrate = 1 °C · min<sup>-1</sup>, Haltezeit = 0.05 min).

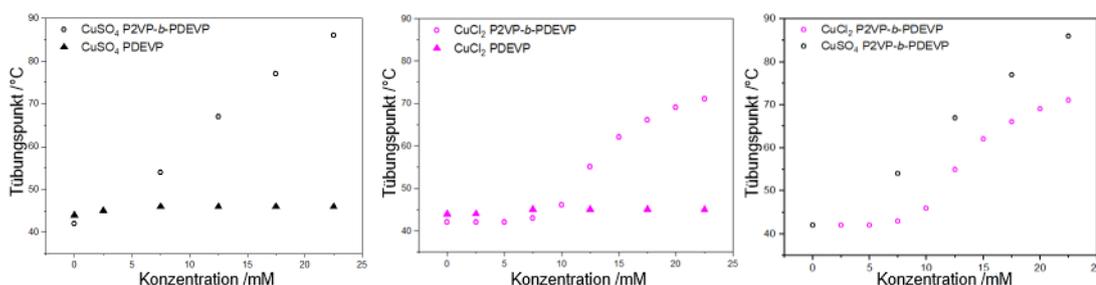
Weitere Untersuchungen zu den beobachteten Zusammenhängen müssen durchgeführt werden, um die Auswirkungen verschiedener Salze auf die Trübungspunkte von Makromolekülen im Allgemeinen und insbesondere von Poly(diethylvinylphosphonat)en und ihren Copolymeren zu verstehen. Bei anderen thermoresponsiven Polymeren führt unter anderem die Copolymerisation mit einem hydrophoben Monomer zu einer Abnahme der Entmischungstemperatur,<sup>[49, 79]</sup> nicht aber bei den in dieser Arbeit betrachteten Polymeren. Um das komplexe Verhalten zu erklären, sind weitere Untersuchungen, Simulationen und theoretischen Berechnungen notwendig. Auf diese Weise können möglicherweise die maßgeblichen Unterschiede zu anderen Polymeren herausgefunden werden. Viele der Berechnungen wurden bislang mit PNIPAm durchgeführt und ergaben einen entscheidenden Einfluss der Amidgruppe.<sup>[172]</sup> Da diese weder im PDEVP noch in vielen anderen thermoresponsiven Polymeren vorhanden ist, kann dies nicht allein der entscheidende Faktor sein. Dies könnte das Verständnis für thermoresponsives Verhalten verbessern und bei der Voraussage von thermoresponsivem Verhalten und der Lage der Entmischungstemperatur helfen. Ein weiterer Punkt, der beim Blockcopolymer P(2VP-*b*-DEVP) eine Rolle spielen kann, ist die Bildung von Mizellen und auftretende kooperative Effekte oder auch der pH-Wert des Wassers. An dieser Stelle sind weitere Experimente notwendig, um die aufgetretene Besonderheit, dass der P2VP keinen Einfluss auf die  $T_{CP}$  von P(2VP-*b*-DEVP) hat, zu verstehen und erklären zu können.

### 10.1.2 Veränderung der Trübungspunkttemperatur in Anwesenheit von koordinierenden Übergangsmetallsalzen

Das zuvor beschriebene thermoresponsive Verhalten wässriger Lösungen von PDEVP und P(2VP-*b*-DEVP) in Anwesenheit von Natriumsalzen wird vorwiegend durch den

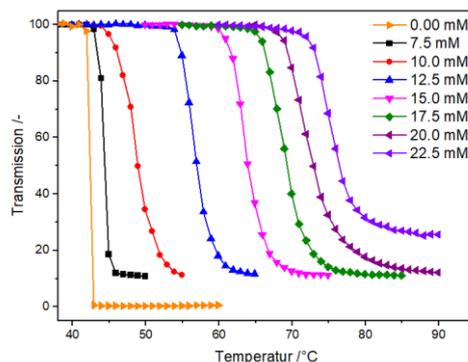
PDEVP Block bestimmt. Dies ändert sich gravierend, wenn statt Natriumionen koordinierende Übergangsmetallionen verwendet werden. In diesem Abschnitt soll der Einfluss von Eisen(III)chlorid, Kupfer(II)chlorid und -sulfat auf den Trübungspunkt der beiden Polymere betrachtet werden.

Mit den beiden Kupfer(II)-Salzen kommt es in einem Konzentrationsbereich von 0–22.5 mM zu einem Anstieg der Entmischungstemperatur von P(2VP-*b*-DEVP) (Abbildung 10.5). Dieser Anstieg verläuft deutlich steiler und in einem kleineren Konzentrationsbereich als der Abfall der  $T_{CP}$  in Gegenwart von verschiedenen Natriumsalzen. Der Anstieg der  $T_{CP}$  beginnt in Gegenwart von  $\text{CuSO}_4$  bei einer Konzentration von 2.5 mM und folgt einem linearen Trend. Bei einer Konzentration von 22.5 mM wird eine  $T_{CP}$  von 87 °C erreicht. Somit lässt sich die Entmischungstemperatur dieses Polymers durch die Veränderung der  $\text{CuSO}_4$ -Konzentration bei einer konstanten Polymerkonzentration in einem Bereich von 42 bis 87 °C voraussagen und einstellen. Mit  $\text{CuCl}_2$  beginnt der Anstieg des Trübungspunkts bei einer etwas höheren Konzentration von etwa 12.5 mM. Anschließend folgt ein Bereich, mit linearem Anstieg der  $T_{CP}$  mit steigender Konzentration des Metallsalzes. Der Anstieg ist mit dem in Gegenwart von  $\text{CuSO}_4$  vergleichbar. Die Kurven verlaufen in diesem Konzentrationsbereich annähernd parallel. Die Kurve mit Kupfer(II)chlorid ist im Vergleich zu höheren Konzentrationen verschoben. Ab einer Konzentration von etwa 20.0 mM flacht die Kurve mit Kupfer(II)chlorid etwas ab. Bei einer Salzkonzentration von 22.5 mM wird eine  $T_{CP}$  von 68 °C bestimmt. Die  $T_{CP}$  von PDEVP wird in diesem Konzentrationsbereich nicht durch das anwesende Salz Kupfer(II)chlorid oder -sulfat beeinflusst und ist konstant (Abbildung 10.5).



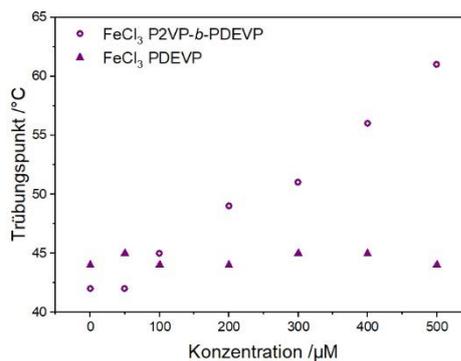
**Abbildung 10.5:** Trübungspunkt einer 2.5 gw.-%igen wässrigen Lösung von entweder PDEVP oder P(2VP-*b*-DEVP) abhängig von  $\text{CuSO}_4$  oder  $\text{CuCl}_2$  Konzentration (0, 2.50, 5.00, 7.50, 10.0, 12.5, 15.0, 17.5, 20.0 und 22.5 mM). Der Trübungspunkt wird bei einer Abnahme der Transmission von 10 % bestimmt. (Aufheiz-/Abkühlrate = 1 °C · min<sup>-1</sup>, Haltezeit = 0.20 min). Einfluss von Kupfer(II)sulfat (links), Kupfer(II)chlorid (Mitte) auf den Trübungspunkt von PDEVP und P(2VP-*b*-DEVP). Vergleich des Trübungspunkts von P(2VP-*b*-DEVP) in Abhängigkeit der Kupfer(II)-Salze (rechts).

Eine weitere Erhöhung der Salzkonzentration ist wegen des immer breiter werdenden Phasenübergangs und der dadurch bedingten erschwerten Auswertung besonders mit  $\text{CuCl}_2$  nicht möglich (Abbildung 10.6). Mit Kupfer(II)sulfat ist eine weitere Erhöhung der Salzkonzentration zusätzlich schwierig, da das verwendete Wasser unter den gewählten Messbedingungen zu verdampfen beginnt. Damit verändert sich die Polymerkonzentration und die bestimmten Werte sind nicht mehr vergleichbar.



**Abbildung 10.6:** Über UV/Vis-Spektroskopie bestimmte Transmission beim Erwärmen (Abkühlen wird für die bessere Lesbarkeit vernachlässigt) einer 2.5 gew.%igen wässrigen P(2VP-*b*-DEVP) Lösung bei verschiedenen Kupfer(II)chlorid Konzentrationen (0, 7.50, 10.0, 12.5, 15.5, 17.5, 20.0 und 22.5 mM) mit einem mit steigender Konzentration breiter werdendem Abfall der Transmission. Der Trübungspunkt wird bei einer Abnahme der Transmission von 10 % bestimmt. (Aufheiz-/Abkühlrate =  $1 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , Haltezeit = 0.05 min).

Ein ähnliches Verhalten wie mit Kupfer(II)chlorid und -sulfat wird mit Eisen(III)chlorid beobachtet. In einem Konzentrationsbereich von 0–500  $\mu\text{M}$  einer Eisen(III)chlorid-Lösung kommt es zu einem annähernd linearen Anstieg der  $T_{CP}$  von P(2VP-*b*-DEVP). Die  $T_{CP}$  steigt von 42 auf maximal 62  $^\circ\text{C}$ . Der Trübungspunkt von PDEVP bleibt in diesem Konzentrationsbereich etwa konstant (Abbildung 10.7). Eine weitere Erhöhung und ein damit verbundener Anstieg der Entmischungstemperatur stellt sich als schwierig dar, da die Verbreiterung des Phasenübergangs stärker ausfällt als mit dem in Abbildung 10.6 dargestellten Kupfer(II)chlorid.



**Abbildung 10.7:** Trübungspunkt einer 2.5 gw.%igen wässrigen Lösung von entweder PDEVp oder P(2VP-*b*-DEVp) abhängig von Eisen(III)chlorid Konzentration (0, 50.0, 100, 200, 300, 400, and 500  $\mu\text{M}$ ). Der Trübungspunkt wird bei einer Abnahme der Transmission von 10 % bestimmt. (Aufheiz-/Abkühlrate =  $1\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , Haltezeit = 0.05 min).

Bei einem weiterführenden Vergleich dieser Messungen mit den beiden betrachteten Kupfer(II)salzen wird deutlich, dass die Zunahme der  $T_{\text{CP}}$  mit Eisen(III)chlorid über einen weiteren Konzentrationsbereich und einer damit verbundenen flacheren Steigerung erfolgt. In diesem Fall ist eine konstante Entmischungstemperatur bis zu einer Eisen(III)chlorid-Konzentration von etwa  $50\text{ }\mu\text{M}$  zu beobachten, bevor diese ansteigt. Dies legt nahe, dass die Veränderung der  $T_{\text{CP}}$  nur in einem engen Konzentrationsbereich zu beobachten ist. Der Einfluss des verwendeten Kations spielt an dieser Stelle die entscheidende Rolle, in welchem Konzentrationsbereich eine Veränderung der  $T_{\text{CP}}$  auftritt. Mit Kupfer(II)chlorid und -sulfat tritt die Veränderung im gleichen Konzentrationsbereich auf, während der Einfluss der Eisen(III)chlorid Konzentration bei deutlich niedrigeren Konzentrationen zu beobachten ist.

Wie bereits zuvor diskutiert, wird das thermoresponsive Verhalten der Polymere in Gegenwart von Natriumsalzen maßgeblich durch den PDEVp Block beeinflusst und der P2VP Block hat keine nennenswerten Auswirkungen. Der deutliche Anstieg des Trübungspunkts von P(2VP-*b*-DEVp) deutet zusammen mit dem konstanten Trübungspunkt von PDEVp in Gegenwart der Kupfer(II)salze und Eisen(III)chlorid auf einen deutlichen Einfluss des P2VP Blocks hin. Ein Anstieg der Entmischungstemperatur bedeutet, dass die Hydrophilie des Blockcopolymers zunimmt. In diesem Fall kann der Anstieg der Hydrophilie auf die Koordination von Übergangsmetallionen an 2VP Einheiten zurückgeführt werden. Dies geschieht durch die Erhöhung der Ladung des vormals hydrophoben Blocks des Polymers. Neben der Erhöhung der Hydrophilie können elektrostatische Abstoßungen zusätzlich zur Erhöhung der Entmischungstemperatur beitragen. Abbildung 10.5 zeigt einen stärkeren Anstieg der  $T_{\text{CP}}$  für Kupfer(II)sulfat im Vergleich zu Kupfer(II)chlorid. Dies könnte bedeuten, dass auch unter diesen

Bedingungen die *Hofmeister*-Reihe angewendet werden kann und der Einfluss der Ionen auf das Oberflächenpotential entscheidend ist.<sup>[75]</sup> Trotzdem kann dies den annähernd parallelen Anstieg der Entmischungstemperatur nicht erklären. Zusammen mit dem Anstieg der  $T_{CP}$  mit Eisen(III)chlorid in einem anderen Konzentrationsbereich scheinen die Koordinationssphären und -stärken eine übergeordnete Rolle zu spielen und möglicherweise von der Komplexbildungskonstante von Pyridin mit dem entsprechenden Metall abzuhängen.

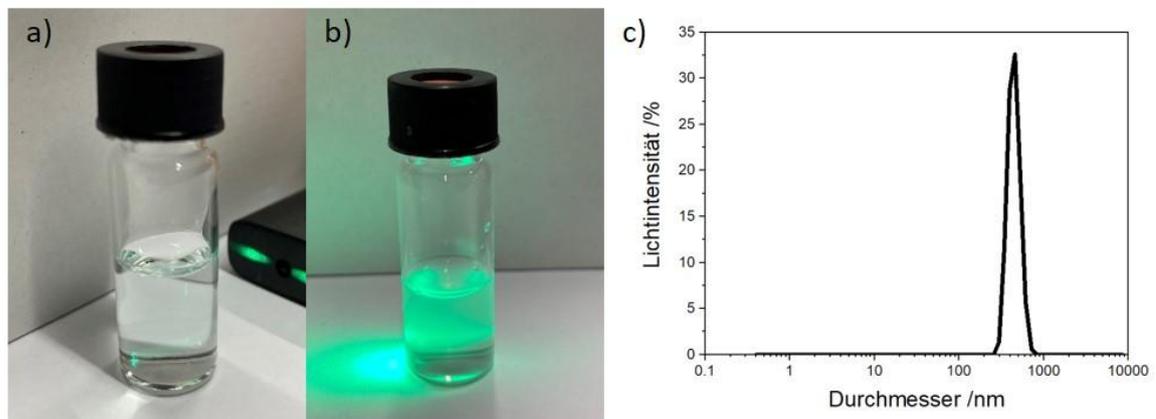
Der Anstieg der Entmischungstemperatur in Anwesenheit von Übergangsmetallen ist für andere Polymere in dieser Weise nicht bekannt. Vielmehr ist in diesen Fällen ein Verhalten analog zu den Natriumsalzen zu beobachten.<sup>[96]</sup> Das bedeutet, dass die  $T_{CP}$  eines Polymers in Gegenwart von beispielsweise Kupfer(II)sulfat ebenfalls abfällt.

## 10.2 Einfluss von koordinierenden Übergangsmetallsalzen auf die Mizellbildung von Poly(2-vinylpyridin-*block*-diethylvinylphosphonat)

P(2VP-*b*-DEVP) bildet wegen seines amphiphilen Charakters unter neutralen Bedingungen definierte sphärische Mizellen in Wasser. Dabei bildet der hydrophobe P2VP Block den Kern der Mizelle und bestimmt durch seine Länge maßgeblich die Größe der Mizelle. Die hydrophile Hülle wird aus PDEVP aufgebaut, wobei die Länge des Blocks eine stark untergeordnete Rolle für den hydrodynamischen Radius der Mizelle spielt.<sup>[100]</sup> Die Erhöhung der  $T_{CP}$  in Anwesenheit von Kupfer(II)- und Eisen(III)ionen bei bestimmten Konzentrationen deutet auf einen hydrophileren Charakter des Polymers hin. Aus diesem Grund soll im Folgenden zur weiteren Charakterisierung des Einflusses der Übergangsmetallsalze auf P(2VP-*b*-DEVP) die Mizellbildung in Anwesenheit von Kupfer(II)chlorid bei verschiedenen Konzentrationen mittels DLS und optisch näher betrachtet werden.

In Abbildung 10.8 a) und b) wird eine 12.5 mM Kupfer(II)chlorid Lösung mit P(2VP-*b*-DEVP) einmal unter- und einmal oberhalb des Trübungspunkts mit einem grünen Laser (532 nm) bestrahlt. Unterhalb der Entmischungstemperatur (Abbildung 10.8 a)) wird keine Lichtstreuung beobachtet. Dies deutet auf eine molekulare Lösung hin und bestätigt die Annahme, dass das Polymer oder genauer der P2VP Block durch die Koordination von Kupfer(II)ionen geladen ist und damit hydrophiler als ohne die Koordination des Metallions ist. Zusätzlich können elektrostatische Kräfte zu einer verbesserten Löslichkeit beitragen. Unter diesen Bedingungen treten keine Mizellen auf. Nach der Überschreitung der Entmischungstemperatur (Abbildung 10.8 b)) wird beim Bestrahlen mit dem gleichen

grünen Laser Lichtstreuung beobachtet. Zusammen mit der DLS Messung (Abbildung 10.8 c)) steht fest, dass die Streuung an definierten Mizellen und nicht an Partikeln oder Agglomeraten stattfindet. Dies wäre bei einer DLS Messung klar voneinander zu unterscheiden.

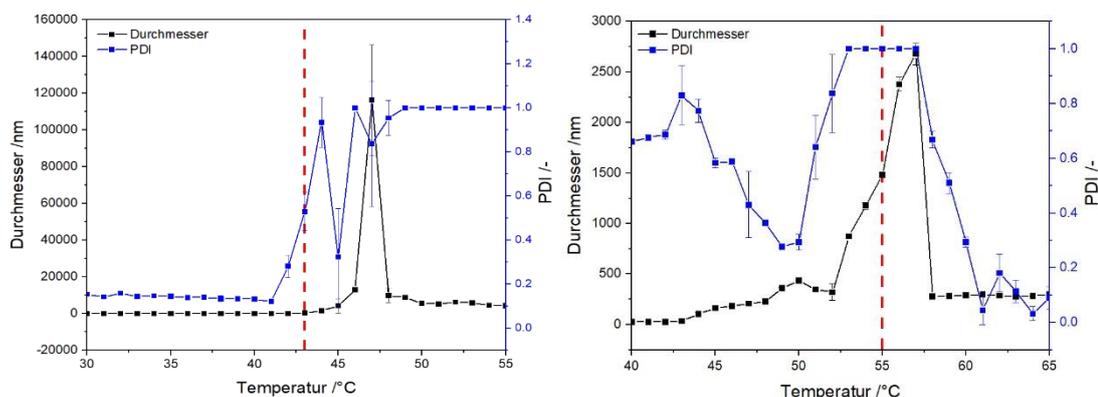


**Abbildung 10.8:** Photographie einer mit einem grünen Laser bestrahlten wässrigen 12.5 mm Kupfer(II)chlorid-Lösung, die  $2.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  P(2VP-*b*-DEVP) enthält. a) unterhalb; b) oberhalb der Entmischungstemperatur. c) Abbildung einer DLS Messung von P(2VP-*b*-DEVP) ( $2.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) in einer 12.5 mm Kupfer(II)chlorid-Lösung oberhalb der Entmischungstemperatur ( $63 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Durchmesser:  $277.8 \pm 1.34 \text{ nm}$ ; Polydispersitätsindex (PDI):  $0.11 \pm 0.04$ ).

Bei Raumtemperatur konnte gezeigt werden, dass der P2VP Block durch die Koordination der Kupfer(II)ionen wasserlöslich wird. Das Polymer liegt als molekulare Lösung vor. Da nicht davon auszugehen ist, dass sich die Koordination am 2VP und damit die Hydrophilie bei Temperaturerhöhung ändert, unter diesen Bedingungen allerdings Mizellen gebildet werden, ist davon auszugehen, dass der Kern der Mizellen aus kollabiertem PDEVP besteht. Bei der Entmischungstemperatur kommt es zu einer Phasenseparation und der PDEVP Block wechselt von seinem hydrophilen Zustand zu einem Hydrophoben. Es wird angenommen, dass das Polymer nach dem Phasenübergang zunächst agglomeriert und anschließend definierte Mizellen bildet. Dabei kann man in diesem Fall von invertierten Mizellen im Vergleich zu denen in Wasser ohne Salz sprechen. Dieser Vorgang könnte somit abhängig von der Salzkonzentration und der damit verbundenen sich ändernden Hydrophilie des Blockcopolymeren sein.

Neben dieser optischen Beobachtung wurden DLS Messungen bei verschiedenen Temperaturen und Salzkonzentrationen durchgeführt. Die Ergebnisse von zwei beispielhaften Messungen bei einer Kupfer(II)chlorid Konzentration von 2.5 und 12.5 mM sind in Abbildung 10.9 dargestellt. Diese beiden Konzentrationen wurden gewählt, da sich bei einer Salzkonzentration von 2.5 mM über Turbidimetriemessungen keine Veränderung des Trübungspunkts im Vergleich zu salzfreiem Polymer zeigte. Bei der Konzentration von

12.5 mM ist bereits ein Anstieg der Entmischungstemperatur zu beobachten und das Kupfer(II)salz hat einen Einfluss auf das Verhalten des Polymers. Die über Turbidimetrie ermittelte  $T_{CP}$  wird in Abbildung 10.9 mit einer roten Linie dargestellt. Diese stimmt gut mit einem Anstieg des hydrodynamischen Radius und des Polydispersitätsindex (PDI) überein. Dieses Verhalten lässt auf die Bildung von Agglomeraten schließen.



**Abbildung 10.9:** DLS Messungen bei verschiedenen Temperaturen von P(2VP-*b*-DEVP) in einer wässrigen 2.5 mM (links) und einer 12.5 mM (rechts) Kupfer(II)chlorid-Lösung. Hydrodynamischer Durchmesser (schwarz) und PDI (blau) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die rote gestrichelte Linie zeigt den Trübungspunkt, der mittels UV/Vis-Spektroskopie ermittelt wurde.

Bei geringen Salzkonzentrationen (Abbildung 10.9; links) sind wie in salzfreier Umgebung bei Temperaturen unterhalb des Trübungspunkts definierte Mizellen vorhanden. Das Polymer agglomeriert nach dem Überschreiten der Entmischungstemperatur, was zum einen durch den Anstieg des hydrodynamischen Durchmessers und des PDIs deutlich wird. Wird die Polymerlösung längere Zeit oberhalb der  $T_{CP}$  temperiert, kommt es zu einer Sedimentation der Agglomerate. Dies lässt sich aus dem Drift des hydrodynamischen Durchmessers und des hohen PDIs ableiten. Bei einem PDI > 0.6–0.7 kann nicht mehr von definierten Mizellen gesprochen werden. Wird nun im Vergleich die DLS Messung bei höheren Konzentrationen (Abbildung 10.9; rechts) betrachtet, stellt sich ein anderes Verhalten dar. Bei Temperaturen unterhalb des Trübungspunkts sind keine definierten Mizellen detektierbar. Der gemessene hydrodynamische Durchmesser ist hierfür zu klein. Auch in diesem Fall kommt es zu einem Anstieg des hydrodynamischen Durchmessers und des PDIs am Trübungspunkt. Allerdings ist dieser Übergang deutlich unschärfer als bei geringen Salzkonzentrationen. Dies deckt sich mit Ergebnissen der Turbidimetrie. Dort konnte eine Verbreiterung des Übergangs mit steigender Salzkonzentration beobachtet werden. In diesem Fall bilden sich nach dem Überschreiten der Entmischungstemperatur nach einiger Zeit oder bei weiterer Temperaturerhöhung definierte Mizellen aus. Dies wird durch den Abfall des hydrodynamischen Durchmessers und des PDIs deutlich.

Ein vergleichbares Verhalten konnte ebenfalls mit Eisen(III)chlorid und Kupfer(II)sulfat beobachtet werden. Die Bildung von invertierten Mizellen oberhalb des Trübungspunkts konnte erst bei Salzkonzentrationen beobachtet werden, die zu einer Erhöhung der  $T_{CP}$  führen. Eine Veränderung der Mizellbildung mit Natriumsalzen im Vergleich zu salzfreien Bedingungen konnte nicht beobachtet werden. Weitere Betrachtungen sollten sich in Zukunft mit der exakten Struktur der Mizellen oberhalb des Trübungspunktes beschäftigen und diese versuchen eindeutig aufzuklären. Ein möglicher Ansatz besteht in der Bestimmung des zeta-Potenzials.

Die Veränderung der  $T_{CP}$  bei gewissen Salzkonzentrationen mit an Pyridin koordinierenden Metallionen kann möglicherweise nicht nur auf den Anstieg der Hydrophilie zurückgeführt werden. Möglicherweise haben an dieser Stelle auch verschiedene kooperative Vorgänge, die zur Bildung der Mizellen führen, einen entscheidenden Einfluss. Außerdem muss beachtet werden, dass der Vergleich der Trübungspunkte zwischen Mizellen (keine bis geringe Salzkonzentration) und molekularen Lösungen (hohe Salzkonzentration) stattfindet. Die Entmischungstemperatur bei geringen Salzkonzentrationen kann ebenfalls durch kooperative Wechselwirkungen beeinflusst werden, die dann bei höheren Konzentrationen nicht mehr auftreten. Um dies genauer beurteilen zu können, sind weitere Untersuchungen und Simulationen notwendig.

### **10.3 Verwendung des thermoresponsiven Verhaltens von Poly(2-vinylpyridin-*block*-diethylvinylphosphonat) zur Abtrennung von Metallionen aus wässriger Lösung**

Nachdem durch die Messung des Trübungspunkts und der Mizellbildung über UV/Vis-Spektroskopie und DLS die Koordination von zwei Übergangsmetallen an P(2VP-*b*-DEVP) bestätigt wurde, sollen mit diesen Polymeren grundlegende Untersuchungen zum möglichen Einsatz in der Abwasserreinigung und der Abtrennung oder Rückgewinnung von Metallen aus wässrigen Lösungen durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wurden verschiedene P(2VP-*b*-DEVP) Blockcopolymeren mit unterschiedlichen Blocklängen und Monomerverhältnissen synthetisiert. Zudem erfolgte die Polymerisation mit zwei unterschiedlichen Katalysatoren (Abbildung 10.10), um Polymere mit zwei unterschiedlichen Strukturen zu erhalten. Mit Katalysator **1** können Polymere mit einer AB Struktur erhalten werden. Nach der erfolgreichen C–H-Aktivierung von **1** mit 2,3,5,6-Tetramethylpyrazin (TMPy), die über NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde, wird der dinukleare Katalysator **2** erhalten. Mit diesem Katalysator können Polymere mit einer BAB Struktur synthetisiert werden.

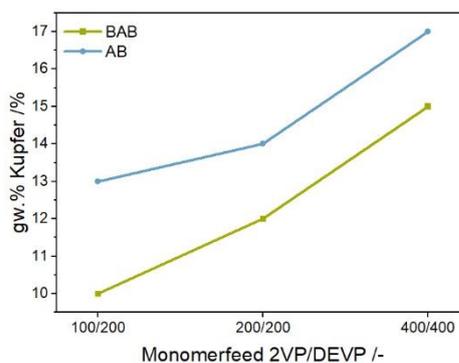


**Tabelle 10.2:** Feed, Zusammensetzung, molare Masse und Polydispersität von Block A, Trübungspunkt und hydrodynamischer Radius der verwendeten P(2VP-*b*-DEVP) Polymere.

Polymer	Monomerfeed <sup>a</sup>	X (A/B) <sup>b</sup>	Zusammensetzung	M <sub>n,abs</sub> (A) <sup>c</sup>	Đ <sup>d</sup> (A)	LCST	D <sub>n</sub> <sup>f</sup> /nm
	A <sub>Aq</sub> /B <sub>Aq</sub>	/%	A/B <sup>b</sup> [2VP/DEVP]	/10 <sup>4</sup> g·mol <sup>-1</sup>	/-	(H <sub>2</sub> O) <sup>e</sup> /°C	
BAB1	2VP <sub>100</sub> /DEVP <sub>200</sub>	>99	1.0/1.4	1.26	1.01	42	36.5 ± 0.3
BAB2	2VP <sub>200</sub> /DEVP <sub>200</sub>	>99	1.0/1.0	2.23	1.01	42	87.6 ± 0.6
BAB3	2VP <sub>400</sub> /DEVP <sub>400</sub>	>99	1.0/1.0	4.09	1.05	40	108 ± 0.6
AB1	2VP <sub>100</sub> /DEVP <sub>200</sub>	>99	1.0/1.5	1.24	1.03	43	80.7 ± 0.4
AB2	2VP <sub>200</sub> /DEVP <sub>200</sub>	>99	1.0/1.1	2.31	1.04	42	110 ± 0.6
AB3	2VP <sub>400</sub> /DEVP <sub>400</sub>	>99	1.0/0.9	4.14	1.02	42	340 ± 1.3

<sup>a</sup> Durch Wiegen des Monomers,  $[M]/[Kat] = \ddot{A}q.$ , Ansatz 1:  $[Kat] = 10.15 \mu\text{mol}$  in 2.0 mL Toluol. Ansatz 2:  $[Kat] = 121.4 \mu\text{mol}$  in 2.0 mL Toluol. <sup>b</sup> Berechnet aus dem <sup>1</sup>H-NMR Spektrum. <sup>c</sup> Bestimmt über Größenausschlusschromatographie (SEC) (P2VP: DMF + LiBr, 30 °C,  $dn/dc = 0.149 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  mit Dreifachdetektion SEC; PDEVP: THF:H<sub>2</sub>O = 1:1, 40 °C,  $dn/dc = 0.0922 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ , SEC-MALS). <sup>d</sup> Polydispersität bestimmt mit  $M_{w,abs}/M_{n,abs}$ . <sup>e</sup> Über temperaturabhängige UV/vis Spektroskopie bei einer Transmission von 90 % bei einer Polymerkonzentration von  $2.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ . <sup>f</sup> Bestimmt über dynamische Lichtstreuung (DLS). Die Mizellengröße wird als mittlerer hydrodynamischer Radius angegeben.

Die AB und BAB Polymere wurden für die Abtrennung von Kupfer(II)ionen aus einer Kupfer(II)chlorid-Lösung getestet. Hierfür wurden die gleichen Mengen an Polymer in wässrigen Kupfer(II)chlorid-Lösungen einer konstanten Konzentration (0.1 mM) gelöst. Nach der Abtrennung durch Zentrifugation oberhalb des Trübungspunkts wurde das Polymer getrocknet und mittels TGA und Elementaranalyse die Aufnahme von Kupfer nachgewiesen. Der Anteil des aufgenommenen Kupfers ist in Abhängigkeit von dem Polymer und dessen Zusammensetzung in Abbildung 10.11 dargestellt. Diese Ergebnisse konnten über Elementaranalyse bestätigt werden.

**Abbildung 10.11:** Kupfer(II)ionen Aufnahme von verschiedenen P(2VP-*b*-DEVP) Polymeren bei konstanter Kupfer(II)chlorid-Konzentration nach der Abtrennung über Zentrifugation über der  $T_{CP}$  mittels TGA.

Diese Messungen zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Metallaufnahme von der P2VP Blocklänge. Je mehr 2VP-Einheiten in dem Polymer vorhanden sind, umso mehr Kupfer(II) kann gebunden werden. Außerdem fällt auf, dass die beiden Polymerstrukturen einen entscheidenden Einfluss auf die Kupfer(II)-Aufnahme haben. Bei gleicher Zusammensetzung koordiniert an AB Polymere deutlich mehr Kupfer(II) als an BAB Polymer. Da der einzige Unterschied die Verknüpfung der Blöcke ist, muss diese

verantwortlich für dieses Verhalten sein. Wie aus Tabelle 10.2 ersichtlich wird, unterscheiden sich die Mizellen bei gleichen Monomeräquivalenten pro Initiatoreinheit deutlich in ihrer Größe. BAB Mizellen sind im Vergleich deutlich kleiner als AB Mizellen. Dies scheint einen entscheidenden Einfluss auf die Aufnahme an Kupfer(II) zu haben, auch wenn die Mizellen bei der Koordination von Kupfer aufgelöst werden. Entscheidend kann hier auch die resultierende Struktur nach der Koordination sein.

Diese Ergebnisse legen nahe, dass dieses Polymer für die Abtrennung von Kupfer(II)ionen aus wässriger Lösung genutzt werden kann. Hierfür sollten AB Polymere mit einem möglichst großen P2VP Anteil gewählt werden, wobei die Wasserlöslichkeit des Polymers durch einen ausreichend großen Block und Anteil an PDEVP gewährleistet werden sollte. Möglicherweise kann die Abtrennung von Ionen aus wässriger Lösung auf andere Metallionen erweitert werden. Hierfür sind allerdings weitere Untersuchungen wie das Screening anderer Ionen notwendig. Die ausgeprägte Verbreiterung des Phasenübergangs und die niedrigen Konzentrationen, in denen eine Phasentrennung von P(2VP-*b*-DEVP) in Anwesenheit von Eisen(III)chlorid auftritt, erschwert die Verwendung von P(2VP-*b*-DEVP) in der Wasseraufbereitung oder Extraktion von Eisen(III)ionen. Der Einfluss anderer Metallionen muss vor der Verwendung untersucht werden und die Eignung des Polymers in dem betrachteten Fall bewertet werden.

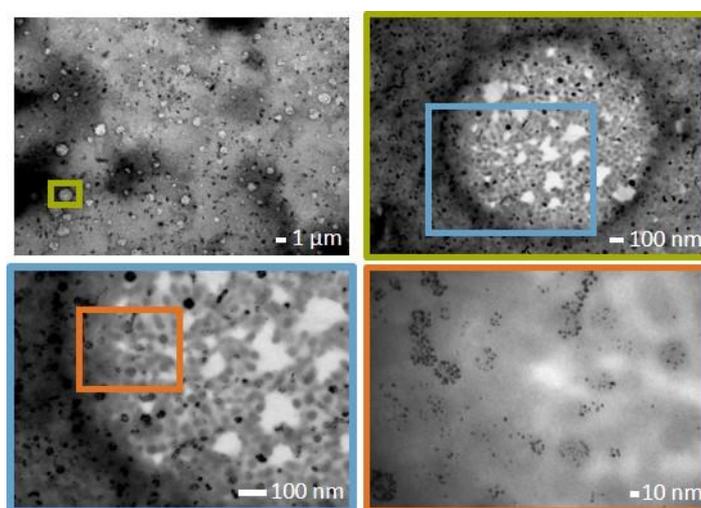
#### **10.4 Stabilisierung von Metallnanopartikeln mit Poly(2-vinylpyridin) und Poly(diethylvinylphosphonat) Copolymeren sowie deren Verwendung in einer katalytischen Testreaktion**

Neben der möglichen Verwendung zur Abtrennung von Metallionen wurden die oben beschriebenen Blockcopolymeren ebenfalls für die Stabilisierung von Metall-Nanopartikeln verwendet und deren Verwendung in einer katalytischen Testreaktionen untersucht. Als Testreaktion diente die katalytische Hydrierung von Allylalkohol mit Natriumborhydrid an Platin- und Palladiumnanopartikeln in Wasser.

##### **10.4.1 Poly(2-vinylpyridin-*block*-diethylvinylphosphonat) Mizellen**

Hierfür wurden zunächst die bereits synthetisierten Blockcopolymeren (Die BAB Blockcopolymeren wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht synthetisiert, sondern aus dem Bestand des Lehrstuhls verwendet. Diese Polymere dienen im Folgenden als Grundlage und es wurden zu Vergleichszwecken AB Polymere mit den gleichen Äquivalenten und Verhältnissen mit Katalysator **1** hergestellt. Ein Überblick der verwendeten Polymere ist in Tabelle 10.2 zusammengefasst.

Tabelle 10.2) mit Metallsalzen (Hexachloroplatinsäure oder Natriumhexachloropalladat(IV)) funktionalisiert. Nach der erfolgreichen Beladung, die über wiederholte DLS Messungen nachgewiesen wurde, sind die Metallnanopartikel durch die Reduktion mit Natriumborhydrid synthetisiert worden. Die Beladung der Mizellen wurde als beendet betrachtet, nachdem ein konstanter hydrodynamischer Radius gemessen wurde. Dieser unterscheidet sich von dem in reinem Wasser. Die resultierende Struktur der mit Metallnanopartikeln funktionalisierten Mizellen wird beispielhaft anhand von aufgenommenen STEM Bildern anhand von einer Probe (AB1 mit Platin-Nanopartikeln) (Abbildung 10.12) gezeigt. Andere Proben sind mit dieser Struktur vergleichbar.

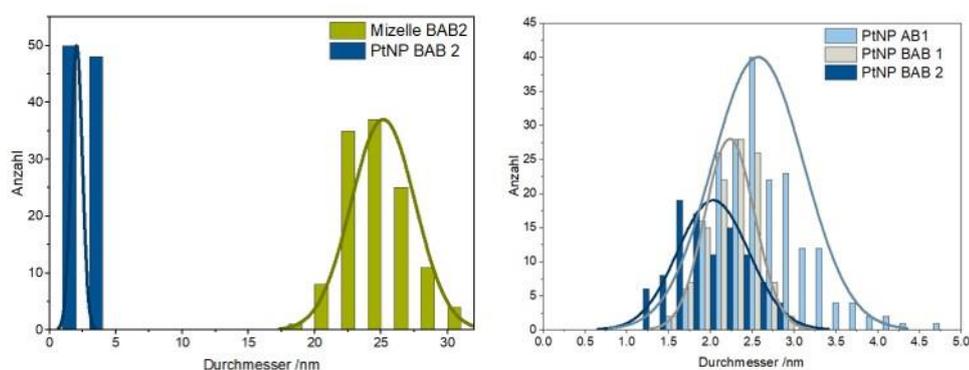


**Abbildung 10.12:** Aufgenommene STEM Bilder der mit Metallnanopartikeln (schwarze Punkte) funktionalisierten Polymeren bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Die schwarzen Punkte in Abbildung 10.12 können über EDX-Messungen eindeutig als Metallnanopartikel identifiziert werden. Es fällt auf, dass die Metallnanopartikel ausschließlich auf grauen kreisförmigen Bereichen zu finden sind. Hierbei handelt es sich um das verwendete Polymer P(2VP-*b*-DEVP). Aus den aufgenommenen Bildern wird ersichtlich, dass die Metallnanopartikel sich ausschließlich in den Mizellen befinden. Allerdings gibt es eine ungleichmäßige Verteilung der Nanopartikel über die einzelnen Mizellen. Aus diesen Bildern ist nicht ersichtlich, ob es bereits bei der Beladung der Mizellen und der anschließenden Reduktion zu einer Ungleichverteilung der Metallatome kam oder ob die Verteilung ein Resultat des dynamischen Charakters der Mizellen ist. Um dies näher zu untersuchen, können die von *Rieger et al.* synthetisierten Nanotransporter verwendet werden.<sup>[103]</sup> Diese weisen eine ähnliche Struktur, wie die zuvor betrachteten Copolymere auf, allerdings sind einzelne Polymerketten miteinander verbunden, so dass

ein dreidimensionales Netzwerk entsteht. Hierfür wird das P(2VP-*b*-DEVP-*b*-DAIVP) Blockcopolymer über Thiol-en-Klickchemie verknüpft.

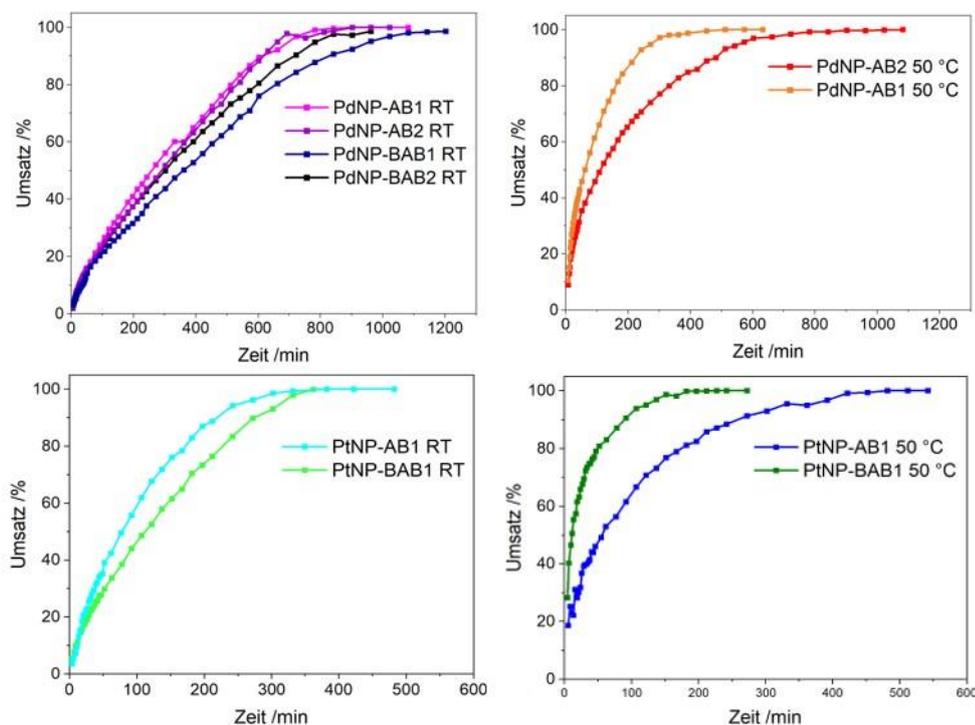
Bei der Analyse der Größe der Metallnanopartikel und der Mizellen wird deutlich, dass der Durchmesser der Mizellen gut mit dem Durchmesser anderer Proben und DLS Messungen übereinstimmt. In Abbildung 10.13 ist beispielhaft die Messung der Durchmesser der Mizellen und der Nanopartikel dargestellt. Die gemessenen Durchmesser der Mizellen der einzelnen Polymere unterscheiden sich voneinander und verhalten sich analog zum über DLS bestimmten hydrodynamischen Radius, der mit steigendem 2VP Anteil zunimmt und die PDEVP Blocklänge einen untergeordneten Einfluss hat. Im Unterschied dazu ist der Durchmesser der Metallnanopartikel, die durch die verschiedenen Polymere stabilisiert werden, deutlich einheitlicher als die Mizellen. In Abbildung 10.13 sind beispielhaft die Durchmesser von Platinnanopartikeln dargestellt, die durch drei verschiedene Polymere stabilisiert werden. Der mittlere Durchmesser der Metallnanopartikel bewegt sich in einem Bereich von 2.0–2.5 nm. Die Durchmesser der Nanopartikel, die durch die anderen Polymere stabilisiert werden, bewegen sich in einem ähnlichen Bereich und wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Neben dem mittleren Durchmesser der Metallnanopartikel ist auch die Breite der Verteilung vergleichbar.



**Abbildung 10.13:** Beispielhafte Messung der Durchmesser der Metallnanopartikel und der Mizellen (links) und die vergleichende Darstellung der Durchmesser der Metallnanopartikeln, die durch verschiedene Polymere stabilisiert werden (rechts).

Zusätzlich wurde die katalytischen Eigenschaften der Metallnanopartikel bei der Reduktion von Allylalkohol mit Natriumborhydrid in wässriger Lösung mit dem homogenen Katalysator bestehend aus verschiedenen Polymeren und Metallnanopartikeln betrachtet. Die Reaktion wurde jeweils bei Raumtemperatur und bei 50 °C (oberhalb des Trübungspunkts) durchgeführt, um den Einfluss des thermoresponsiven Verhaltens zu betrachten. In Abbildung 10.14 wird der Reaktionsverlauf der katalytischen Reduktion von

Allylkohol an Palladium- und Platinnanopartikeln (Pd-/PtNP), die durch verschiedene Polymere stabilisiert werden, dargestellt.

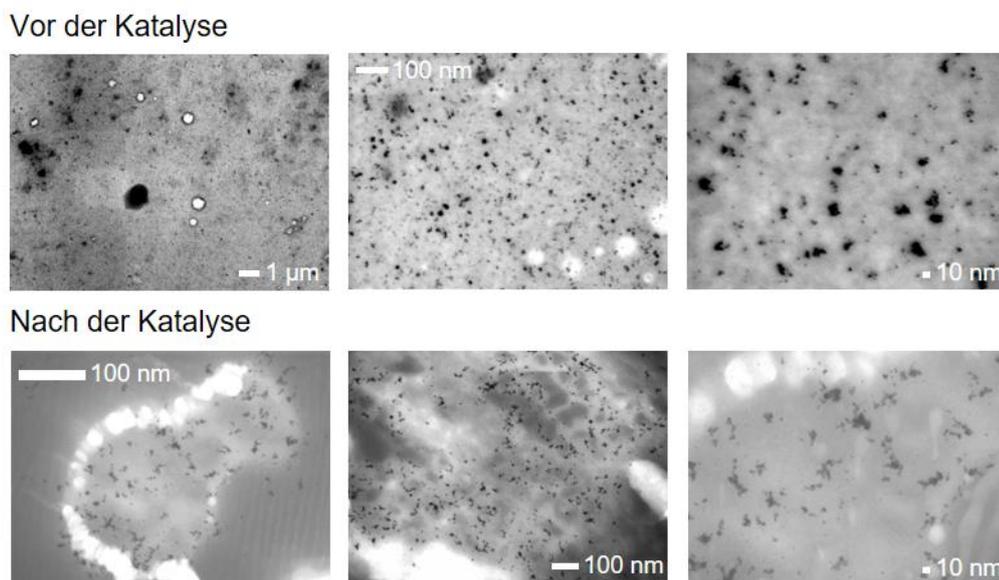


**Abbildung 10.14:** Kinetische Betrachtung der katalytischen Reduktion von Allylkohol an Palladiumnanopartikeln, die durch verschiedene Polymere stabilisiert werden. Links: Raumtemperatur, Rechts: 50 °C, oben: Palladiumnanopartikel, unten: Platinnanopartikel.

Die Reaktion verläuft im Vergleich der beiden Temperaturen bei höheren Temperaturen schneller als bei niedrigeren. Eine Ausnahme stellen die mit AB1 stabilisierten Platinnanopartikel dar. In diesem Fall kann kein Unterschied der Reaktivität bei unterschiedlichen Temperaturen festgestellt werden. Diese Beobachtungen können zum einen auf die höhere Aktivierungsenergie oder die veränderte Konformation nach der Überschreitung des Trübungspunkts zurückgeführt werden. Dies kann dazu führen, dass die Metallnanopartikel für das Substrat besser zugänglich werden. Um den entscheidenden Einfluss abschließend zu klären, sind weitere Reaktionen bei anderen Temperaturen notwendig. Beim Vergleich der verschiedenen Polymere, die zur Stabilisierung der Palladiumnanopartikel verwendet worden sind, ist der Unterschied deutlich geringer und es kann kein eindeutiger Einfluss der Zusammensetzung der Polymere beobachtet werden. Allerdings zeigen AB Polymere eine geringfügig höhere Aktivität als BAB Polymere. Ähnliche Beobachtungen werden mit den stabilisierten Platinnanopartikeln gemacht. Auch in diesem Fall zeigen die mit AB1 stabilisierten Partikel bei Raumtemperatur eine höhere Aktivität als die mit BAB1 Stabilisierten. Allerdings führt eine Temperaturerhöhung zu keiner Aktivitätssteigerung bei den mit AB1 stabilisierten

Nanopartikeln, während mit BAB1 der gleiche Trend wie mit Palladiumnanopartikeln zu beobachten ist. Die Platinnanopartikel zeigen für die Hydrierung eine höhere Reaktivität als die Palladiumnanopartikel. Dies steht in gutem Einklang mit anderen Ergebnissen, da sich Platin für diese Reaktion besser eignet.

Im Allgemeinen sind dies vielversprechende Ergebnisse bei der Katalyse, allerdings fällt bei der Betrachtung der Reaktionslösung nach der Katalyse auf, dass die Nanopartikel nicht länger durch das Polymer stabilisiert werden und diese nicht mehr gelöst vorliegen. In Abbildung 10.15 ist dieselbe Probe vor und nach der Testreaktion dargestellt. Bei der Betrachtung fällt auf, dass nach der Testreaktion die Metallpartikel eine andere Struktur aufweisen, außerdem sind die Mizellen nicht mehr zu erkennen.



**Abbildung 10.15:** Aufgenommene STEM Bilder der mit Metallnanopartikeln funktionalisierten Polymeren bei unterschiedlichen Vergrößerungen vor und nach der Katalyse.

Ob unter diesen Bedingungen von einer Katalyse zu sprechen ist, bei der definitionsgemäß der Katalysator unverändert und unverbraucht aus der Reaktion hervorgeht, ist zu diskutieren, wenn man von einem Katalysatorsystem bestehend aus Polymer und Nanopartikeln ausgeht. Mit diesen Beobachtungen kann lediglich gesagt werden, dass sich die Struktur der Metallpartikel im Laufe der Reaktion verändern. Allerdings lassen sie keinen Schluss zu, ob die vor der Reaktion beobachteten Partikel in der Testreaktion aktiv sind, oder, ob zunächst ein Aktivierungsschritt notwendig ist und die Stabilisierung durch die Polymere die Reaktion verhindern. Möglicherweise spielt wiederum das dynamische Verhalten der Mizellen eine wichtige Rolle bei diesen Beobachtungen. Dies ist ein weiterer Punkt, der für die Verwendung der Nanotransporter spricht. Aufgrund dieser Beobachtungen wurde die Testreaktion mit den übrigen

Nanopartikeln, die durch die anderen Polymere stabilisiert werden nicht durchgeführt und eine abschließende Betrachtung und Bewertung der Ergebnisse ist auf Grund der fehlenden Daten hinsichtlich des Einflusses sowohl der Zusammensetzung als auch der Verknüpfung nicht möglich.

#### 10.4.2 Poly(2-vinylpyridin-*block*-diethylvinylphosphonat-*block*-diallylvinylphosphonat) Nanotransporter

Da es sich bei Mizellen um dynamische Systeme handelt und es, wie beschrieben, sowohl zu Veränderungen der Struktur der Nanopartikel während der Katalyse als auch zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Nanopartikel in den Mizellen kommt, sollen quervernetzte Nanotransporter aus P(2VP-*b*-DEVP-*b*-DAIVP) zum Einsatz kommen. Diese zeichnen sich durch eine vorgegebene Struktur aus, in welcher die einzelnen Polymerstränge in einem festen, dreidimensionalen Netzwerk miteinander verbunden sind. Auch in diesem Fall sollen die beiden unterschiedlichen Strukturen ABB' und B'BABB' (A: 2VP, B: DEVP und B': DAIVP) und unterschiedliche Blocklängen an P2VP bei gleicher PDEVP Blocklänge miteinander verglichen werden. Für die quantitative Quervernetzung wurden 10 Äq. DAIVP am Ende der Polymerisation hinzugefügt. Die synthetisierten Polymere sind in Tabelle 10.3 zusammengefasst.

**Tabelle 10.3:** Feed, Zusammensetzung, molare Masse und Polydispersität von Block A, Trübungspunkt und hydrodynamischer Radius der verwendeten P(2VP-*b*-DEVP) Polymere.

Polymer	Monomerfeed <sup>a</sup> A <sub>Äq</sub> /B <sub>Äq</sub> /B' <sub>Äq</sub>	X(A/B/B') <sup>b</sup> /%	M <sub>n,abs</sub> (A) <sup>c</sup> /10 <sup>4</sup> g·mol <sup>-1</sup>	D <sup>d</sup> (A)/-	LCST (H <sub>2</sub> O) <sup>e</sup> /°C	D <sub>h</sub> <sup>f</sup> /nm
B'BABB'1	2VP <sub>100</sub> /DEVP <sub>200</sub> /DAIVP <sub>10</sub>	>99	1.38	1.02	45	35.3±0.2
B'BABB'2	2VP <sub>100</sub> /DEVP <sub>100</sub> /DAIVP <sub>10</sub>	>99	1.69	1.03	43	47.9±0.3
B'BABB'3	2VP <sub>50</sub> /DEVP <sub>100</sub> /DAIVP <sub>10</sub>	>99	0.80	1.03	42	85.4±0.7
ABB'1	2VP <sub>100</sub> /DEVP <sub>200</sub> /DAIVP <sub>10</sub>	>99	2.07	1.02	40	103.9±1.3
ABB'2	2VP <sub>100</sub> /DEVP <sub>100</sub> /DAIVP <sub>10</sub>	>99	1.29	1.01	46	93.7±0.8
ABB'3	2VP <sub>50</sub> /DEVP <sub>100</sub> /DAIVP <sub>10</sub>	>99	0.65	1.01	44	56.8±0.8

<sup>a</sup> Durch Wiegen des Monomers, [M]/[Kat] = Äq., Ansatz 1: [Kat.] = 10.15 µmol in 2.0 mL Toluol. Ansatz 2: [Kat.] = 121.4 µmol in 2.0 mL Toluol. <sup>b</sup> Berechnet von <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. <sup>c</sup> Bestimmt über Größenausschlusschromatographie (SEC) (P2VP: DMF + LiBr, 30 °C, dn/dc = 0.149 mL · g<sup>-1</sup> mit Dreifachdetektion SEC; PDEVP: THF:H<sub>2</sub>O = 1:1, 40 °C, dn/dc = 0.0922 mL · g<sup>-1</sup>, SEC-MALS). <sup>d</sup> Polydispersität bestimmt mit M<sub>w,abs</sub>/M<sub>n,abs</sub>. <sup>e</sup> Über temperaturabhängige UV/Vis Spektroskopie bei einer Transmission von 90 % bei einer Polymerkonzentration von 2.5 mg · mL<sup>-1</sup>. <sup>f</sup> Bestimmt über dynamische Lichtstreuung (DLS). Die Mizellengröße wird als mittlerer hydrodynamischer Radius angegeben.

Nach der erfolgreichen Synthese und Charakterisierung der Polymere wurden diese zunächst mit 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol über Thiol-en-Klickchemie quervernetzt und anschließend mit wässrigen Platin-Lösungen versetzt. Nach der Beladung der Nanotransporter sollte das Platin zu Nanopartikeln reduziert werden. Hierfür wurden verschiedene wasserlösliche Reduktionsmittel wie Hydrazin oder Natriumborhydrid getestet. Dieser Ansatz wurde gewählt, da es zum einen bei den zuvor getesteten Mizellen gut umzusetzen war und zum anderen, da es in der Literatur eine gängige Praxis für ähnliche Systeme ist.<sup>[139, 173]</sup> Allerdings stellte sich in diesem Fall heraus, dass keine Reduktion mit diesen gängigen Reduktionsmitteln unter den gewählten Bedingungen auch

bei erheblichem Überschuss und langer Reaktionszeit möglich ist. Möglicherweise koordiniert das Reduktionsmittel an die Thioether und bildet Wasserstoffbrückenbindungen aus. Durch das anwesende Wasser wird das Reduktionsmittel anschließend schneller zersetzt, als es die Metallionen reduzieren kann. Eine Reduktion in siedendem Wasser/Ethanol Gemisch stellt sich durch den niedrigen Trübungspunkt schwierig dar. Durch die Bildung von Knäulen schirmt das Polymer die Metallionen ab und eine Reduktion kann auch in diesen Fällen nicht stattfinden. Um diese Nanotransporter in Zukunft für die Katalyse mit Metall-Nanopartikeln nutzen zu können, könnte eine Beladung in Wasser mit Metallsalzen, eine anschließende Trocknung der Polymere und eine Reduktion in einem anderen Lösungsmittel als mögliche Strategie getestet werden. Allerdings wird dieser Ansatz durch die eingeschränkte Löslichkeit des Polymers in gängigen Lösungsmitteln limitiert. Alternativ könnte auch die Möglichkeit Mizellen mit Metallsalzen zu beladen, zu reduzieren und anschließend eine Quervernetzung zu Nanotransportern durchzuführen.

## 11 Zusammenfassung und Ausblick

Thermoresponsiven Polymeren wird großes Potenzial im Bereich der Wirkstofffreisetzung, der Wasseraufreinigung und -gewinnung zugeschrieben. In den letzten Jahren ist das wissenschaftliche Interesse deutlich gestiegen und es gibt zahlreiche Untersuchungen, die sich mit Aspekten des thermoresponsiven Verhaltens von verschiedenen Polymeren beschäftigen. Allerdings werden die Effekte und Einflussgrößen nach wie vor nicht verstanden und eine Vorhersage des Verhaltens unter veränderten Bedingungen ist nicht möglich. In dieser Arbeit wurde das bislang wenig beachtete thermoresponsive Verhalten des Poly(diethylvinylphosphonat) Homopolymers und dessen Copolymer mit 2-Vinylpyridin betrachtet.

Es konnte gezeigt werden, dass sowohl PDEVP als auch P(2VP-*b*-DEVP) der *Hofmeister*-Reihe für Natriumsalze folgt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen für andere thermoresponsive Polymere. Ein Unterschied zu anderen Polymeren stellt allerdings das vergleichbare Verhalten der beiden betrachteten Polymere in Anwesenheit von verschiedenen Natriumsalzen oder Salzkonzentrationen dar, wobei weiterhin die *Hofmeister*-Reihe eingehalten wird. Bereits in wässriger Lösung konnte festgestellt werden, dass der P2VP Block keinen Einfluss auf das thermoresponsive Verhalten des Polymers hat. Dies konnte ebenfalls für die untersuchten Natriumsalze bestätigt werden. Der Unterschied von etwa 2 °C zwischen PDEVP und P(2VP-*b*-DEVP) wird auf die unterschiedliche PDEVP Blocklänge zurückgeführt. Dieses Verhalten ist von anderen Polymeren nicht bekannt, da die Copolymerisation von hydrophoben oder hydrophilen Comonomeren immer zu einer Verschiebung des Trübungspunkts führt. Da dies in diesem Fall nicht so ist, sind weitere Untersuchungen notwendig. An dieser Stelle wären vorrangig Simulationen und theoretische Berechnungen hilfreich, um mögliche Interaktionen zwischen den Ionen und dem Polymer beziehungsweise dem Copolymer zu finden. Dies kann möglicherweise auch zum besseren Verständnis anderer thermoresponsiver Polymere beitragen, da die meisten Berechnungen mit PNIPAm gemacht wurden und die dort vorhandene Amidgruppe einen entscheidenden Einfluss auf die Interaktion mit Ionen spielt. Diese funktionelle Gruppe ist allerdings nicht in jedem thermoresponsiven Polymer zu finden.

Weiterführende Versuche zum thermoresponsiven Verhalten von PDEVP und P(2VP-*b*-DEVP) mit Übergangsmetallsalzen, die gut an Pyridine koordinieren, führen zu einem anderen Verhalten als die zuvor betrachteten Natriumsalze. Bei deutlich geringeren Salzkonzentrationen als mit Natriumsalzen kommt es zu einem Anstieg der Trübungspunkttemperatur von P(2VP-*b*-DEVP), während der Trübungspunkt von PDEVP

bei diesen Konzentrationen konstant ist. Der Anstieg der  $T_{CP}$  wird auf eine zunehmende Hydrophilie und elektrostatische Abstoßung des P2VP Blocks zurückgeführt, die aus der Koordination der Kupfer(II)- und Eisen(III)ionen an die Pyridinseitenketten resultiert. Das Auftreten der Veränderung des Trübungspunkts bei unterschiedlichen Konzentrationen für die Kupfer(II)- und Eisen(III)salze, sowie das unterschiedliche Verhalten bei Kupfer(II)chlorid und -sulfat im gleichen Konzentrationsbereich wird auf unterschiedliche Koordinationsstärken und -sphären der Ionen sowie die Effekte, die ebenfalls bei der *Hofmeister*-Reihe auftreten zurückgeführt. Vergleichbare Beobachtungen konnten mit anderen thermoresponsiven Polymeren nicht gemacht werden. In diesen Fällen sinkt die Trübungspunkttemperatur in Anwesenheit von Übergangs- oder Schwermetallsalzen vergleichbar mit den Natriumsalzen. Zusammen mit dem Anstieg der Trübungspunkttemperatur kommt es mit Kupfer(II)chlorid zur veränderten Mizellbildung von P(2VP-*b*-DEVP) in Wasser. Bei niedrigen Kupfer(II)chlorid Konzentrationen kommt es wie in Wasser zur Bildung von Mizellen, wobei der P2VP Block den Kern und der PDEVP Block die Schale der Mizelle bildet. Sobald der Trübungspunkt überschritten wird, werden Agglomerate gebildet, die sedimentieren. Bei höheren Kupfer(II)chlorid Konzentrationen liegt das Polymer bei Raumtemperatur und Temperaturen unterhalb des Trübungspunkts als molekulare Lösung vor. Nach dem Überschreiten der Entmischungstemperatur kommt es zur Bildung von definierten Mizellen, wobei in diesem Falls von invertierten Mizellen gesprochen werden kann, da der Kern aus kollabiertem PDEVP besteht. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass durch die Koordination Kupfer aus wässriger Kupfer(II)chlorid-Lösung mit P(2VP-*b*-DEVP) Copolymeren abgetrennt werden kann. Dabei zeigte sich sowohl eine Abhängigkeit der abgetrennten Kupfermenge von der Verknüpfung der Copolymere sowie der P2VP Blocklänge. Mit steigender P2VP Blocklänge konnte mehr Kupfer abgetrennt werden. Eine höhere Menge konnte über alle Blocklängen mit AB Polymeren im Vergleich mit BAB Polymeren bei gleicher 2VP Blocklänge abgetrennt werden. Dies wird auf die unterschiedliche Struktur der Mizellen in Wasser und die dadurch bedingte unterschiedliche Anordnung der Blöcke zurückgeführt. Dies stellt vielversprechende Ergebnisse für die mögliche Nutzung in der Wasseraufbereitung und der Abtrennung von Schwermetallen aus Wasser dar. Vor einer möglichen Anwendung sind weitere Untersuchungen notwendig. Allerdings ist hierbei zu beachten, dass je nach vorliegendem Salz nur sehr geringe Konzentrationen vorliegen dürfen, da es sonst keinen Trübungspunkt gibt. Außerdem führt eine höhere Salzkonzentration zu einer Verbreiterung des Phasenübergangs, wodurch eine quantitative Abtrennung schwierig wird. In einem nächsten Schritt sollten weitere Metallsalze getestet werden und die Aufnahme in das Polymer untersucht werden. Anschließend sollten Salzlösungen, die mehrere Salze enthalten verwendet werden. Neben den verschiedenen Salzen könnten

auch weitere Polymere mit anderen Zusammensetzungen getestet werden, wobei die Untersuchung von AB Polymeren zu bevorzugen ist. In einem weiteren Schritt könnte getestet werden, ob eine Verankerung der Polymere auf Oberflächen sinnvoll ist.

Ein weiterer Teil der Arbeit hat sich mit der Möglichkeit beschäftigt, mit P(2VP-*b*-DEVP) Copolymeren mit unterschiedlichen Blocklängen und -verhältnissen Edelmetallnanopartikel zu stabilisieren und dieses System als homogenen Katalysator in wässrigen Systemen einzusetzen. Es konnte gezeigt werden, dass eine Beladung möglich ist und dass die Größe der Nanopartikel nicht in dem Maße beeinflusst wird, wie sich die Größe der Mizellen ändern. Bei der Betrachtung der katalytischen Hydrierung von Allylalkohol fiel auf, dass nach der Reaktion die Metallpartikel nicht mehr durch das Polymer stabilisiert werden und ausgefallen sind. Außerdem konnte über STEM Bilder nachgewiesen werden, dass sich die Struktur der Partikel deutlich verändert hat. Zusammen mit der Beobachtung, dass die Metallnanopartikel vor der Katalyse ungleichmäßig in den Mizellen verteilt sind, führt dies zu der Überlegung, quervernetzte Polymernanotransporter auf P(2VP-*b*-DEVP-*b*-DAIVP) Basis zu testen. Dadurch wird das dynamische Verhalten von Mizellen, das zur Anreicherung der Metallnanopartikel und den strukturellen Veränderungen während der Katalyse führt, umgangen. Allerdings stellte sich heraus, dass die Reduktion zu Metallnanopartikeln nach der Beladung der Nanotransporter mit gängigen Reduktionsmitteln in wässrigem Medium nicht in ausreichendem Maß möglich ist. Dies wird auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen der Reduktionsmittel mit den Thioethern zurückgeführt. An dieser Stelle liegt ein hohes Potenzial homogene Katalyse in Wasser durchzuführen und trotzdem die Abtrennung des Katalysators nach der Reaktion durch Temperaturerhöhung abzutrennen. Neben der Abtrennung kann möglicherweise auch die Reaktivität oder Selektivität der Reaktion über den Trübungspunkt des Polymers gesteuert werden. Allerdings müssen hierfür zunächst weitere Möglichkeiten zur Reduktion der Metalle in den Nanotransportern gefunden werden. Alternativ könnte versucht werden zunächst Metallnanopartikel zu synthetisieren und diese anschließend durch die Zugabe der Nanotransporter zu stabilisieren.

## 12 Experimenteller Teil

### 12.1 Allgemeine Arbeitsweise und Chemikalien

Alle Arbeitsschritte mit luft- oder wasserempfindlichen Reagenzien wurden unter Standard-Schlenk-Bedingungen mit Argon 4.6 als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Gase stammen von der Fa. *Westfalen*. Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden von der Fa. *Sigma Aldrich*, *ABCR*, *TCI Chemicals* oder *Alfa Aesar* bezogen und, wenn nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die Monomere 2-Vinylpyridin, Diethylvinylphosphonat und Diallylvinylphosphonat werden vor der Polymerisation aufgereinigt und getrocknet. Sie werden bei Raumtemperatur für einige Tage über Calciumhydrid gerührt und vor der Verwendung destillativ aufgereinigt. Trockene Lösungsmittel wurden aus einer Lösungsmitteltrochungsanlage der Fa. *MBraun* (Typ: MB SPS-800) entnommen und über aktiviertem 3 Å Molekularsieb gelagert. Deuterierte Lösungsmittel werden von der Fa. *Sigma Aldrich* oder *deutero* bezogen und über aktiviertem 3 Å Molekularsieb gelagert.

### 12.2 Analytische Methoden

#### Kernspinresonanz Spektroskopie (NMR-Spektroskopie)

$^1\text{H}$ -NMR Spektren wurden entweder an einem *Bruker Avance II* 300 MHz NMR Spektrometer, einem *Bruker Ascend* 400 MHz NMR Spektrometer oder einem *Bruker Neo* 400 MHz NMR-Spektrometer aufgenommen.  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren wurden auf einem *Bruker Ascend* 400 MHz NMR Spektrometer oder einem *Bruker Neo* 400 MHz NMR Spektrometer bei 162 MHz aufgenommen. DOSY-NMR Spektren von Polymeren wurden an einem *Bruker AV-HD400* mit 16 Scans aufgenommen und mit einer Bayesian Methode der *MestreNova* NMR-Software transformiert. Alle Spektren werden auf das Restprotonensignal des verwendeten Lösungsmittels referenziert. Signalmultiplizitäten werden mit den folgenden Abkürzungen bezeichnet: s – Singulett, d – Dublett, t – Triplett, m – Multipllett.

#### Gelpermeationschromatographie (GPC)

Das mittlere Molekulargewicht und die Polydispersität von Polymeren werden über Gelpermeationschromatographie bestimmt. Alle Proben werden im Bereich einer Polymerkonzentration von  $2\text{-}5\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  vermessen. Copolymere und PDEVP werden absolut über Gelpermeationschromatographie mit Mehrwinkellichtstredetektor (GPC-MALS) mit THF:H<sub>2</sub>O = 1:1 (mit  $9\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  Tetrabutylammoniumbromid und  $272\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  3,5-

Di-*tert*-butyl-4-hydroxytoluol) gemessen. Das Gerät ist mit einer MALS Lichtstreuereinheit Dawn Heleos II und einer RI Einheit Optilab rEX 536 von *Wyatt* ausgestattet. P2VP an einem PL-GPC 50 System mit zwei PL-Gelsäulen von der Firma *Agilent Technologies* mit *N,N*-Dimethylformamid (mit  $2.17 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  LiBr) als Eluent bestimmt.

Der  $dn/dc$  ist über GPC Messungen von drei Proben mit unterschiedlichen, aber bekannten Konzentrationen bei unterschiedlichem Molekulargewicht bestimmt worden.

**Tabelle 12.1:** Experimentell bestimmte und literaturbekannte  $dn/dc$  Werte einiger Polymere.

Polymer	Solvent	$dn/dc / \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
P2VP	DMF	0.182
P2VP	THF:H <sub>2</sub> O = 1:1	0.165
PDEVP	THF:H <sub>2</sub> O = 1:1	0.092

### Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)

Röntgenphotoelektronenspektren wurden an einem *Leybold-Heraeus* LHS 10 Spektrometer mit einer Al  $K_{\alpha}$  Quelle (1486.7 eV) aufgenommen. Die wässrigen Polymerlösungen wurden auf Probenträgern aufgetropft und nach dem Trocknen vermessen. Alle Spektren wurden in ultrahochvakuum Kammer bei einem Druck von  $5 \times 10^{-8}$  mbar aufgenommen. Der Analysator wurde mit einer konstanten Durchlassenergie von 100 eV betrieben, was zu einer Energieauflösung mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von  $\sim 1,1$  eV führte.

### Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Hydrodynamische Partikeldurchmesser werden mit einem Zetasizer Nano ZS der Fa. *Malvern* gemessen. Es wird der Mittelwert aus drei Messwerten bestimmt, wobei jeder Messwert aus 13 Einzelmessungen besteht. Für variable Temperatur DLS Messungen werden Schritte von 1.0 °C vorgenommen, wobei jede Temperatur vor der Messung für 5 min konstant gehalten wird. Für die Messungen werden Proben von  $2.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  Polymerkonzentration durchgeführt.

### Lyophilisierung

Gefriergetrocknete Polymere werden in hochreinem Wasser, 1,4-Dioxan oder Benzol gelöst und unter konstanter Rotation in flüssigen Stickstoff gefroren. Für die Gefriertrocknung wird eine VaCo 5-II-D von der Fa. *Zirbus technology GmbH* genutzt. Der Kondensator ist auf eine Temperatur von  $-90$  °C eingestellt. Der Druck wird auf maximal 5 mbar eingestellt.

### **Dialyse**

Für die Dialysen von Polymerproben werden die Dialysemembranen Spectra/Por1 aus regenerierter Zellulose mit einem Molekulargewichtsgrenzwert von 6–8 kDa von der Fa. VWR verwendet. Die Membran weist ein Verhältnis von Volumen zu Längeneinheit von  $3.3 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-1}$  auf. Vor der Verwendung der Membran werden diese über Nacht in deionisiertem Wasser eingelegt. Während der Dialyse wird in regelmäßigen Abständen das deionisierte Wasser ausgetauscht.

### **Turbidimetrie**

Die Messung von Trübungspunkten werden mit einem Cary 50 UV/Vis Spektrometer der Fa. Varian mit einem Single-Peltier Thermostat in einer 1 cm Quarzküvette bei einer Wellenlänge von 500 nm durchgeführt. Für die Messungen werden Polymerlösungen mit einer Polymerkonzentration von  $2.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  mit einer Heizrate von  $1.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  und einer Wartezeit von 0.05 bis 1.0 min. Der Trübungspunkt wird bei einer Transmission von 90 % in der Heizperiode angegeben.

### **UV/Vis Spektroskopie**

UV/Vis Messungen wurden an einem Cary 60 der Fa. Agilent bei unterschiedlichen Konzentrationen in einer 1 cm Quarzglasküvette durchgeführt.

### **Thermogravimetrische Analyse (TGA)**

Thermogravimetrische Analysen werden an einer TGA Q5000 der Fa. TA Instruments verwendet. Es werden Proben von 1.0 bis 2.0 mg in einem Platin Pfännchen der Fa. TA Instruments eingewogen und die Messungen mit einer Heizrate von  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  unter Argon oder synthetischer Luft durchgeführt. Die Analyse des Massenverlusts in Abhängigkeit der Temperatur wird mit der TA Universal Analysis durchgeführt.

### **Elementaranalyse**

Alle Elementaranalysen werden vom mikroanalytischen Labor an der Fakultät Chemie der Technischen Universität München durchgeführt.

## 12.3 Synthesvorschriften

### 12.3.1 Copolymerisation von BAB Polymeren

Der Katalysator  $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})$  (2.00 Äq.) wird in absolutem Toluol gelöst, bevor eine Lösung des Initiators 2,3,5,6-Tetramethylpyrazin (1.00 Äq.) in absolutem Toluol zugegeben wird. Der vollständige Umsatz der C–H-Bindungsaktivierung wird mittels  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie festgestellt und die orangefarbene Lösung wird mit absolutem Toluol (8.00 mL) verdünnt. Zu dieser Lösung wird die entsprechende Menge 2-Vinylpyridin gegeben und die entstandene farblose Lösung über Nacht gerührt. Es werden zwei Aliquote (je 0.30 mL) zur Bestimmung des Umsatzes und der Molmasse entnommen und mit Methanol versetzt. Nach vollständigem Umsatz wird die berechnete Menge Diethylvinylphosphonat zugegeben. Nach etwa drei Stunden wird ein weiteres Aliquot (0.30 mL) entnommen und mit Methanol versetzt. Soll ein weiterer Block hinzugefügt werden, wird nach vollständigem Umsatz die berechnete Menge Diallylvinylphosphonat zugegeben. Nach vollständigem Umsatz, der über  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren nachgewiesen wurde, wird die Reaktion mit 0.50 mL Methanol beendet und in 100 mL Pentan gefällt. Der klare Überstand wird abdekantiert, das erhaltene Copolymer an Luft getrocknet und das Polymer in Wasser gelöst und gefriergetrocknet. Molekulargewichte und Polydispersitäten werden mittels GPC bestimmt.

### 12.3.2 Copolymerisation von AB Polymeren

Der Katalysator  $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})$  (2.00 Äq.) wird in absolutem Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wird die entsprechende Menge 2-Vinylpyridin gegeben und die farblose Lösung über Nacht gerührt. Es werden zwei Aliquote (je 0.30 mL) zur Bestimmung des Umsatzes und der Molmasse entnommen und mit Methanol versetzt. Nach vollständigem Umsatz wird die berechnete Menge Diethylvinylphosphonat zugegeben. Nach etwa drei Stunden wird ein weiteres Aliquot (0.30 mL) entnommen und mit Methanol versetzt. Soll ein weiterer Block hinzugefügt werden, wird nach vollständigem Umsatz die berechnete Menge Diallylvinylphosphonat zugegeben. Nach vollständigem Umsatz, der über  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren nachgewiesen wurde, wird die Reaktion mit 0.50 mL Methanol beendet und in 100 mL Pentan gefällt. Der klare Überstand wird abdekantiert, das erhaltene Copolymer an Luft getrocknet und das Polymer in Wasser gelöst und gefriergetrocknet. Molekulargewichte und Polydispersitäten werden mittels GPC bestimmt.

### 12.3.3 Quervernetzung der Polymere mit Diallylvinylphosphonat

Es werden 100 mg des Blockcopolymers in 20.0 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wird zur Quervernetzung 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol (1.50 Äq. pro Alkyldoppelbindung) sowie eine katalytische Menge AIBN zugegeben. Nach dem Entgasen der Lösung wird sie über Nacht bei 50 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Wasser gelöst und gegen 2.00 L Wasser dialysiert. Durch Gefriertrocknen wird ein farbloser Feststoff erhalten.

### 12.3.4 Beladung der P(2VP-*b*-DEVP)-Blockcopolymere mit Kupfer(II)chlorid

Das Polymer (25.0 mg) wird in bidestilliertem Wasser (10.0 mL) gelöst und eine Kupfer(II)chlorid-Lösung (3.0 mL, 0.1 M) wird unter Rühren zugegeben. Die blaue Reaktionslösung wird für 24 Stunden gerührt und anschließend für 24 Stunden gegen 3x2 L Wasser dialysiert. Nach Beendigung der Dialyse wird das in Wasser gelöste Polymer gefriergetrocknet.

### 12.3.5 Beladung der Blockcopolymere mit Metall-Nanopartikeln

Das Blockcopolymer (12.5 mg) wird in bidestilliertem Wasser (5.0 mL) gelöst und Hexachloroplatinsäure oder Natriumhexachloropalladat(IV) (15 µmol) unter Rühren zugegeben. Die gelbe Reaktionslösung wird bis Feststellung einer konstanten Mizellengröße über dynamische Lichtstreuung gerührt. Anschließend wird die Lösung nach der Phasenseparation oberhalb der Entmischungstemperatur zentrifugiert und der klare Überstand abdekantiert. Das erhaltene gelb-orange Copolymer wird in bidestilliertem Wasser gelöst und mit Natriumborhydrid (4.0 Äq.) versetzt. Die mittlerweile braunschwarze Lösung wird für über Nacht gerührt und abschließend gefriergetrocknet.

### 12.3.6 Reduktion von Allylalkohol

0.7 mg des mit Nanopartikeln funktionalisierten Polymers und 15.2 mg (263 µmol, 1.00 Äq., 17.9 µL) Allylalkohol werden in 0.3 mL deuteriertem Wasser gelöst. Nach dem vollständigen Lösen des Polymers werden 11.9 mg (314 µmol, 1.2 Äq.) Natriumborhydrid in 0.1 mL in deuteriertem Wasser zugegeben. Die Reaktion wird entweder bei Raumtemperatur oder bei 50 °C mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt.

## 13 Literaturverzeichnis

- [1] H. Staudinger, J. Fritschi, *Helv. Chim. Acta* **1922**, 5, 785-806.
- [2] H. Staudinger, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1926**, 59, 3019-3043.
- [3] R. Mülhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1054-1063.
- [4] S. Dai, P. Ravi, K. C. Tam, *Soft Matter* **2008**, 4, 435-449.
- [5] S. Chatterjee, P. Chi-leung Hui, *Molecules* **2019**, 24, 2547.
- [6] S. Qiao, H. Wang, *Nano Res.* **2018**, 11, 5400-5423.
- [7] D. Mukherji, C. M. Marques, K. Kremer, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2020**, 11, 271-299.
- [8] J. Chen, Q. Peng, X. Peng, L. Han, X. Wang, J. Wang, H. Zeng, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, 2, 1092-1107.
- [9] J. Thévenot, H. Oliveira, O. Sandre, S. Lecommandoux, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 7099-7116.
- [10] S. Namathoti, R. k. V.M, R. S. P.S, *Materials Today: Proceedings* **2021**.
- [11] T. Tanaka, I. Nishio, S. T. Sun, S. Ueno-Nishio, *Science* **1982**, 218, 467-469.
- [12] M. Irie, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 1495-1502.
- [13] J. Zhang, X. Jiang, X. Wen, Q. Xu, H. Zeng, Y. Zhao, M. Liu, Z. Wang, X. Hu, Y. Wang, *J. Phys. Materials* **2019**, 2, 032004.
- [14] S. Lanzalaco, E. Armelin, *Gels* **2017**, 3, 36.
- [15] F. Schacher, T. Rudolph, F. Wieberger, M. Ulbricht, A. H. E. Müller, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1, 1492-1503.
- [16] M. R. Islam, A. Ahiabu, X. Li, M. J. Serpe, *Sensors* **2014**, 14, 8984-8995.
- [17] N. S. Terefe, O. Glagovskaia, K. De Silva, R. Stockmann, *Food Bioprod. Process.* **2014**, 92, 208-225.
- [18] X. Zhou, H. Lu, F. Zhao, G. Yu, *ACS Mater. Lett.* **2020**, 2, 671-684.
- [19] N. Thakur, A. Baji, A. S. Ranganath, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 433, 1018-1024.
- [20] A. Razmjou, Q. Liu, G. P. Simon, H. Wang, *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 13160-13166.

- [21] M. Wu, Y. Shi, J. Chang, R. Li, C. Ong, P. Wang, *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5*, 1800412.
- [22] A. Grailot, D. Bouyer, S. Monge, J.-J. Robin, C. Faur, *J. Hazard. Mater.* **2013**, *244-245*, 507-515.
- [23] M. Cao, Y. Shen, Z. Yan, Q. Wei, T. Jiao, Y. Shen, Y. Han, Y. Wang, S. Wang, Y. Xia, T. Yue, *Chem. Eng. J.* **2021**, *405*, 126647.
- [24] Q. Zhang, C. Weber, U. S. Schubert, R. Hoogenboom, *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 109-116.
- [25] A. K. Teotia, H. Sami, A. Kumar, in *Switchable and Responsive Surfaces and Materials for Biomedical Applications* (Ed.: Z. Zhang), Woodhead Publishing, Oxford, **2015**, pp. 3-43.
- [26] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 51-61.
- [27] M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1712-1719.
- [28] C. Zhao, Z. Ma, X. X. Zhu, *Prog. Polym. Sci.* **2019**, *90*, 269-291.
- [29] D. Patterson, *Macromolecules* **1969**, *2*, 672-677.
- [30] P. J. Flory, J. L. Ellenson, B. E. Eichinger, *Macromolecules* **1968**, *1*, 279-284.
- [31] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525-557.
- [32] M. Tambasco, J. E. G. Lipson, J. S. Higgins, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4860-4868.
- [33] M. Heskins, J. E. Guillet, *J. Macromol. Sci. Chem. A* **1968**, *2*, 1441-1455.
- [34] H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, *17*, 163-249.
- [35] H. Y. Liu, X. X. Zhu, *Polymer* **1999**, *40*, 6985-6990.
- [36] H. Inomata, S. Goto, S. Saito, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4887-4888.
- [37] Y. Cao, X. X. Zhu, J. Luo, H. Liu, *Macromolecules* **2007**, *40*, 6481-6488.
- [38] L. D. Taylor, L. D. Cerankowski, *J Polym Sci Polym Chem Ed* **1975**, *13*, 2551-2570.
- [39] K. Suwa, K. Morishita, A. Kishida, M. Akashi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 3087-3094.
- [40] H. Miyazaki, K. Kataoka, *Polymer* **1996**, *37*, 681-685.
- [41] K. Asada, M. Tatara, T. Takagi, K. Nagai, *Polym. J.* **1996**, *28*, 145-149.

- [42] K. F. Mueller, *Polymer* **1992**, 33, 3470-3476.
- [43] M. Nichifor, X. X. Zhu, *Polymer* **2003**, 44, 3053-3060.
- [44] X. Yin, H. D. H. Stöver, *Macromolecules* **2005**, 38, 2109-2115.
- [45] H. Liu, D. Avoce, Z. Song, X. X. Zhu, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 675-680.
- [46] F. Bignotti, M. Penco, L. Sartore, I. Peroni, R. Mendichi, M. Casolaro, A. D'Amore, *Polymer* **2000**, 41, 8247-8256.
- [47] A. Benrebouh, D. Avoce, X. X. Zhu, *Polymer* **2001**, 42, 4031-4038.
- [48] R. Hoogenboom, H. M. L. Thijs, M. J. H. C. Jochems, B. M. van Lankvelt, M. W. M. Fijten, U. S. Schubert, *Chem. Commun.* **2008**, 5758-5760.
- [49] C. Diehl, H. Schlaad, *Macromol. Biosci.* **2009**, 9, 157-161.
- [50] F. A. Jerca, V. V. Jerca, A. M. Anghelache, D. M. Vuluga, R. Hoogenboom, *Polym. Chem.* **2018**, 9, 3473-3478.
- [51] F. A. Jerca, V. V. Jerca, R. Hoogenboom, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2019**, 57, 360-366.
- [52] M. T. Savoji, S. Strandman, X. X. Zhu, *Macromolecules* **2012**, 45, 2001-2006.
- [53] J.-S. Park, K. Kataoka, *Macromolecules* **2007**, 40, 3599-3609.
- [54] T. M. Eggenhuisen, C. R. Becer, M. W. M. Fijten, R. Eckardt, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Macromolecules* **2008**, 41, 5132-5140.
- [55] C. R. Becer, S. Hahn, M. W. M. Fijten, H. M. L. Thijs, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 7138-7147.
- [56] Y. Cao, N. Zhao, K. Wu, X. X. Zhu, *Langmuir* **2009**, 25, 1699-1704.
- [57] L. Mäkinen, D. Varadharajan, H. Tenhu, S. Hietala, *Macromolecules* **2016**, 49, 986-993.
- [58] S. Furyk, Y. Zhang, D. Ortiz-Acosta, P. S. Cremer, D. E. Bergbreiter, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 1492-1501.
- [59] Y. Xia, X. Yin, N. A. D. Burke, H. D. H. Stöver, *Macromolecules* **2005**, 38, 5937-5943.
- [60] Z. Tong, F. Zeng, X. Zheng, T. Sato, *Macromolecules* **1999**, 32, 4488-4490.

- [61] D. G. Lessard, M. Ousalem, X. X. Zhu, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1870-1874.
- [62] R. Koningsveld, A. J. Staverman, *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.* **1968**, *6*, 325-347.
- [63] F. Fernández-Trillo, J. C. M. van Hest, J. C. Thies, T. Michon, R. Weberskirch, N. R. Cameron, *Chem. Commun.* **2008**, 2230-2232.
- [64] N. S. Jeong, M. Hasan, D. J. Phillips, Y. Saaka, R. K. O'Reilly, M. I. Gibson, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 794-799.
- [65] Y. Akiyama, *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, 2100208.
- [66] A. Sharma, A. Srivastava, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5119-5128.
- [67] H. Okamura, Y. Morihara, S. Masuda, K. Minagawa, T. Mori, M. Tanaka, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 1945-1951.
- [68] H.-N. Lee, T. P. Lodge, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 1971-1977.
- [69] F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Phar.* **1888**, *24*, 247-260.
- [70] J. Paterová, K. B. Rembert, J. Heyda, Y. Kurra, H. I. Okur, W. R. Liu, C. Hilty, P. S. Cremer, P. Jungwirth, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 8150-8158.
- [71] V. Govinda, P. Venkatesu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 19628-19642.
- [72] E. E. Bruce, H. I. Okur, S. Stegmaier, C. I. Drexler, B. A. Rogers, N. F. A. van der Vegt, S. Roke, P. S. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19094-19100.
- [73] L. Yang, Y. Fan, Y. Q. Gao, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 12456-12465.
- [74] P. Jungwirth, D. J. Tobias, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10468-10472.
- [75] N. L. Jarvis, M. A. Scheiman, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 74-78.
- [76] R. A. Saari, M. S. Nasri, W. Marujiwat, R. Maeno, M. Yamaguchi, *Polym. J.* **2021**, *53*, 557-564.
- [77] B. Kang, H. Tang, Z. Zhao, S. Song, *ACS Omega* **2020**, *5*, 6229-6239.
- [78] S. Z. Moghaddam, E. Thormann, *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *555*, 615-635.
- [79] M. M. Bloksma, D. J. Bakker, C. Weber, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 724-728.
- [80] J. P. Magnusson, A. Khan, G. Pasparakis, A. O. Saeed, W. Wang, C. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10852-10853.

- [81] V. Mazzini, V. S. J. Craig, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7052-7065.
- [82] B. A. Humphreys, E. J. Wanless, G. B. Webber, *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *516*, 153-161.
- [83] R. D. Lundberg, F. E. Bailey, R. W. Callard, *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1966**, *4*, 1563-1577.
- [84] S. Saito, *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1969**, *7*, 1789-1802.
- [85] H. Du, R. Wickramasinghe, X. Qian, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 16594-16604.
- [86] Y. Zhang, S. Furyk, D. E. Bergbreiter, P. S. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14505-14510.
- [87] H. Mao, C. Li, Y. Zhang, S. Furyk, P. S. Cremer, D. E. Bergbreiter, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1031-1036.
- [88] Y. Zhang, S. Furyk, L. B. Sagle, Y. Cho, D. E. Bergbreiter, P. S. Cremer, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8916-8924.
- [89] X. Chen, T. Yang, S. Kataoka, P. S. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12272-12279.
- [90] L. M. Pegram, M. T. Record, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 9428-9436.
- [91] L. M. Pegram, M. T. Record, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *467*, 1-8.
- [92] J. Heyda, J. Dzubiella, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 10979-10988.
- [93] K. D. Collins, M. W. Washabaugh, *Q. Rev. Biophys.* **1985**, *18*, 323-422.
- [94] S. Z. Moghaddam, E. Thormann, *PCCP* **2015**, *17*, 6359-6366.
- [95] Y. Maeda, H. Mochiduki, H. Yamamoto, Y. Nishimura, I. Ikeda, *Langmuir* **2003**, *19*, 10357-10360.
- [96] H. Fu, X. Hong, A. Wan, J. D. Batteas, D. E. Bergbreiter, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 452-458.
- [97] S. Salzinger, U. B. Seemann, A. Plikhta, B. Rieger, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5920-5927.
- [98] N. Zhang, S. Salzinger, B. Rieger, *Macromolecules* **2012**, *45*, 9751-9758.
- [99] P. T. Altenbuchner, F. Adams, A. Kronast, E. Herdtweck, A. Pöthig, B. Rieger, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 6796-6801.

- [100] F. Adams, P. T. Altenbuchner, P. D. L. Werz, B. Rieger, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 78750-78754.
- [101] A. Saurwein, A. Schaffer, C. Wieser, B. Rieger, *RSC Adv.* **2021**, *11*, 1586-1594.
- [102] P. T. Altenbuchner, P. D. L. Werz, P. Schöppner, F. Adams, A. Kronast, C. Schwarzenböck, A. Pöthig, C. Jandl, M. Haslbeck, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 14576-14584.
- [103] C. Schwarzenböck, P. J. Nelson, R. Huss, B. Rieger, *Nanoscale* **2018**, *10*, 16062-16068.
- [104] C. Schwarzenböck, A. Schaffer, P. Pahl, P. J. Nelson, R. Huss, B. Rieger, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 284-290.
- [105] H. Kaneko, H. Nagae, H. Tsurugi, K. Mashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19626-19629.
- [106] R. Duchateau, C. T. van Wee, J. H. Teuben, *Organometallics* **1996**, *15*, 2291-2302.
- [107] P. Pahl, C. Schwarzenböck, F. A. D. Herz, B. S. Soller, C. Jandl, B. Rieger, *Macromolecules* **2017**, *50*, 6569-6576.
- [108] C. Schwarzenböck, S. I. Vagin, W. R. Heinz, P. J. Nelson, B. Rieger, *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, 1800259.
- [109] C. Schwarzenböck, A. Schaffer, E. Nößner, P. J. Nelson, R. Huss, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2584-2587.
- [110] T. M. Pehl, M. Kränzlein, F. Adams, A. Schaffer, B. Rieger, *Catalysts* **2020**, *10*, 448.
- [111] A. Schaffer, M. Kränzlein, B. Rieger, *Macromolecules* **2020**, *53*, 4345-4354.
- [112] A. Schaffer, M. Kränzlein, B. Rieger, *Macromolecules* **2020**, *53*, 8382-8392.
- [113] F. Adams, M. Pschenitzka, B. Rieger, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4309-4316.
- [114] S. Pal, in *Pyridine* (Ed.: P. P. Pandey), IntechOpen, London, **2018**.
- [115] R. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 331-337.
- [116] F. Shizuo, W. Tokuko, I. Takeko, *Chem. Lett.* **1974**, *3*, 755-758.
- [117] T. Yesilkaynak, F. M. Emen, G. Avsar, N. Kulcu, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *122*, 1493-1502.

- [118] J. Dunitz, *Acta Cryst.* **1957**, *10*, 307-313.
- [119] D. L. Leussing, P. K. Gallagher, *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 1631-1633.
- [120] D. E. Billing, A. E. Underhill, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 2147-2154.
- [121] M. Goodgame, P. J. Hayward, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3406-3409.
- [122] J. S. Summers, J. L. Petersen, A. M. Stolzenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7189-7195.
- [123] B. F. Little, G. J. Long, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3401-3413.
- [124] R. J. Doedens, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4847-4855.
- [125] W. d. Kutner, Z. Galus, *Electrochim. Acta* **1975**, *20*, 301-307.
- [126] M. R. Rosenthal, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 840-844.
- [127] G. Liptay, K. Burger, é. Mocsári-Fülöp, I. Porubszky, *J. Therm. Anal.* **1970**, *2*, 25-36.
- [128] A. W. Addison, K. Dawson, R. D. Gillard, B. T. Heaton, H. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 589-596.
- [129] C. C. Yin, A. J. Deeming, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2091-2096.
- [130] F. R. Keene, D. J. Salmon, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2384-2387.
- [131] J. G. Kennemur, *Macromolecules* **2019**, *52*, 1354-1370.
- [132] O. I. H. Dimitry, A. M. Mazrouaa, A. L. G. Saad, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 3537-3549.
- [133] U. Rafique, M. Mazhar, S. Ali, F. A. Khwaja, *Synth. Met.* **1996**, *78*, 73-77.
- [134] A. M. Lyons, M. J. Vasile, E. M. Pearce, J. V. Waszczak, *Macromolecules* **1988**, *21*, 3125-3134.
- [135] N. H. Agnew, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1976**, *14*, 2819-2830.
- [136] J. R. S. Rodrigues, D. Gonçalves, A. S. Mangrich, V. Soldi, J. R. Bertolino, A. T. N. Pires, *Adv. Polym. Tech.* **2000**, *19*, 113-119.
- [137] J. Roda, *Makromol. Chem.* **1977**, *178*, 203-210.
- [138] H.-G. Biedermann, E. Griessl, K. Wichmann, *Makromol. Chem.* **1973**, *172*, 49-55.

- [139] M. Al-Hussein, M. Koenig, M. Stamm, P. Uhlmann, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 1679-1685.
- [140] M. Koenig, F. Simon, P. Formanek, M. Müller, S. Gupta, M. Stamm, P. Uhlmann, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 2301-2311.
- [141] L. M. Bronstein, S. N. Sidorov, P. M. Valetsky, J. Hartmann, H. Cölfen, M. Antonietti, *Langmuir* **1999**, *15*, 6256-6262.
- [142] M. Vamvakaki, L. Papoutsakis, V. Katsamanis, T. Afchoudia, P. G. Fragouli, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, S. P. Armes, S. Sidorov, D. Zhurov, V. Zhurov, M. Kostylev, L. M. Bronstein, S. H. Anastasiadis, *Faraday Discuss.* **2005**, *128*, 129-147.
- [143] N. V. Semagina, A. V. Bykov, E. M. Sulman, V. G. Matveeva, S. N. Sidorov, L. V. Dubrovina, P. M. Valetsky, O. I. Kiselyova, A. R. Khokhlov, B. Stein, L. M. Bronstein, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *208*, 273-284.
- [144] L. M. Bronstein, D. M. Chernyshov, I. O. Volkov, M. G. Ezernitskaya, P. M. Valetsky, V. G. Matveeva, E. M. Sulman, *J. Catal.* **2000**, *196*, 302-314.
- [145] E. M. Sulman, V. G. Matveeva, M. G. Sulman, G. N. Demidenko, P. M. Valetsky, B. Stein, T. Mates, L. M. Bronstein, *J. Catal.* **2009**, *262*, 150-158.
- [146] S. Klingelhöfer, W. Heitz, A. Greiner, S. Oestreich, S. Förster, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10116-10120.
- [147] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757-3778.
- [148] W. H. Eisa, A. M. Abdelgawad, O. J. Rojas, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 3974-3983.
- [149] Y.-Y. Liu, X.-Y. Liu, J.-M. Yang, D.-L. Lin, X. Chen, L.-S. Zha, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, *393*, 105-110.
- [150] R. Begum, K. Naseem, E. Ahmed, A. Sharif, Z. H. Farooqi, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2016**, *511*, 17-26.
- [151] S. S. Satapathy, P. Bhol, A. Chakkarambath, J. Mohanta, K. Samantaray, S. K. Bhat, S. K. Panda, P. S. Mohanty, S. Si, *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *420*, 753-763.
- [152] T. Nakao, D. Nagao, H. Ishii, M. Konno, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, *446*, 134-138.
- [153] W. Yu, L.-L. Lou, S. Li, T. Ma, L. Ouyang, L. Feng, S. Liu, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 751-757.

- [154] C.-W. Chen, M. Akashi, *Langmuir* **1997**, *13*, 6465-6472.
- [155] C.-W. Chen, M. Akashi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 1329-1332.
- [156] S. Li, D. Lin, J. Zhou, L. Zha, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 4902-4908.
- [157] L. Tzounis, M. Doña, J. M. Lopez-Romero, A. Fery, R. Contreras-Caceres, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 29360-29372.
- [158] W. Yu, L.-L. Lou, K. Yu, S. Li, Y. Shi, S. Liu, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 52500-52508.
- [159] A. Saad, R. Mills, H. Wan, L. Ormsbee, D. Bhattacharyya, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 16614-16625.
- [160] B. Li, X. Chen, Y. Ma, J. Wang, X. Zhai, Y. He, Y. Li, R. Ma, W. Zhang, *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 104757.
- [161] Y. Liu, P. Chen, W. Nie, Y. Zhou, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *436*, 562-569.
- [162] A. Shahnazi, M. R. Nabid, R. Sedghi, B. Heidari, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2020**, *402*, 112802.
- [163] J. Liu, T. Shu, L. Su, X. Zhang, M. J. Serpe, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 16850-16857.
- [164] H. Jia, R. Roa, S. Angioletti-Uberti, K. Henzler, A. Ott, X. Lin, J. Möser, Z. Kochovski, A. Schnegg, J. Dzubiella, M. Ballauff, Y. Lu, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 9677-9684.
- [165] R. Tan, Y. Dong, M. Peng, W. Zheng, D. Yin, *Appl. Catal. A: Gen.* **2013**, *458*, 1-10.
- [166] H. A. Zayas, A. Lu, D. Valade, F. Amir, Z. Jia, R. K. O'Reilly, M. J. Monteiro, *ACS Macro Letters* **2013**, *2*, 327-331.
- [167] U. B. Seemann, J. E. Dengler, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3489-3491.
- [168] D. Lanzinger, S. Salzinger, B. S. Soller, B. Rieger, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 1703-1712.
- [169] J. Yang, Y. Liang, S. Salzinger, N. Zhang, D. Dong, B. Rieger, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 2919-2925.
- [170] N. Zhang, S. Salzinger, F. Deubel, R. Jordan, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7333-7336.
- [171] F. O. Obiweluozor, A. GhavamiNejad, S. Hashmi, M. Vatankhah-Varnoosfaderani, F. J. Stadler, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 1077-1091.

- [172] Y. Zhang, P. S. Cremer, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, *10*, 658-663.
- [173] B. Šljukić, D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, C. E. Banks, *Anal. Methods* **2013**, *5*, 829-839.