

Multifunktionale Polymerarchitekturen



Prof. Dr. Brigitte Voit
Tel.: 0351 4658-590
voit@ipfdd.de

Moderne Technologien erfordern Materialien mit genau definierten Eigenschaften und Funktionalitäten. Polymere besitzen hier ein ungeheures Potential. Sie lassen sich für eine unüberschaubare Vielzahl von Anwendungen maßschneidern. Voraussetzung und gleichzeitig Herausforderung sind dabei die exakte Kontrolle der Architektur, Funktionalität und Nanostruktur polymerer Materialien über die Synthesestrategie sowie ein vollständiges Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.

Im Schwerpunktthema „Multifunktionale Polymerarchitekturen“ wird diese Kontrolle angestrebt, um polymere Materialien mit Multifunktionalität für spezifische Anwendungen zu verwirklichen. Dafür werden Synthesemethoden neu- oder weiterentwickelt, aber auch die notwendigen Charakterisierungsmethoden für komplexe Polymerarchitekturen vorangetrieben. Dies sind grundlegende Voraussetzungen, um generelle Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufstellen zu können. 2010 sind wir dieser übergeordneten Zielstellung weiter näher gekommen. Hierzu haben maßgeblich die zahlreichen Doktorarbeiten beigetragen, von denen drei mit *summa cum laude* abgeschlossen wurden. Anna Khalyavina und Michael Erber beschäftigten sich mit stark verzweigten Polymermolekülen. Michael Erber gelang es, die Dynamik von linearen und verzweigten Polymeren in dünnen Filmen systematisch zu untersuchen und den Einfluss der Endgruppen und der Verzweigung auf z. B. die Glasstemperatur in eingeschränkten Geometrien zu separieren. In ähnlicher Art konnte Anna Khalyavina über die Synthese von genau definierten verzweigten Modellpolymeren den Einfluss von Verzweigung und Endgruppen auf das Verhalten und die Form der Moleküle in Lösung aufklären. Jan Stadermann setzte sehr erfolgreich die Arbeiten zu multifunktionellen Blockcopolymeren über kontrollierte radikalische Polymerisation und effiziente polymeranaloge Reaktionen fort und konnte erstmals Blockcopolymere realisieren, die in dünnen Filmen sowohl Nanostrukturen bilden können, als auch lithographisch über funktionelle Gruppen strukturierbar sind.

Dr. Frank Böhme
boehme@ipfdd.de

Dr. Doris Pospiech
pospiech@ipfdd.de

Dr. Klaus-Jochen Eichhorn
kjeich@ipfdd.de

Endgruppenfunktionalisierte methacrylatbasierte Blockcopolymere aus der Arbeit von Saija Werner, die über die anionische Polymerisation hergestellt wurden, erlaubten zudem, hochgeordnete Templatstrukturen in dünnen sowie in freitragenden Filmen zu generieren und Nanopartikel (Silica und Gold) gezielt einzulagern (Masterarbeit Franziskus Näther). Biokompatible dendritische Strukturen als Biomaterialien und Wirkstoffträger haben sich weiter als hochinteressantes Forschungsthema etabliert [*Biomacromolecules* 11 (2010) 13141; *Chem. Asian J.* 5 (2010) 2507]. Kürzlich wurde eine Korrelation zwischen dem Einlagerungsort des Wirkstoffs, im Kern oder in der Hülle, und dem Aggregationsverhalten der Moleküle in Lösung nachgewiesen (S. 13 f.). Als sehr wertvolle Charakterisierungsmethode hat sich hierbei die asymmetrische Feldflussfraktionierung (AF4) herauskristallisiert (S. 21 ff.). Exzellente Fortschritte konnten auch im Bereich der flammgeschützten multifunktionalen Polykondensate (S. 19 ff.) sowie in der Promotionsarbeit von Jan Hegewald zum Thema leitfähiger Blends erreicht werden. Letztere, 2009 abgeschlossen, wurde 2010 mit dem Doktorandenpreis des IPF-Fördervereins ausgezeichnet. Das 2010 abgeschlossene EU-Integrated Project „MULTIHYBRIDS: Innovative sensor-based processing technology of nanostructured multifunctional hybrids and composites“ dokumentiert hervorragend unsere führende Rolle in der Prozessanalytik. Im Ergebnis entstand ein robustes industrietaugliches Prozessanalytiksystem, bestehend aus NIR- und Ultraschall-Spektroskopie sowie Particle Monitoring. Ein Highlight - wenn auch nicht unter dem besten Stern bzw. der besten Wolke stehend - war die von uns 2010 zum Thema „New developments in polymer synthesis: Control of structure and functionality“ ausgerichtete 12th Dresden Polymer Discussion in Meißen. Wenn auch einige Vortragende wegen der Vulkanaschewolke nicht anreisen konnten, so gelang doch ein einmaliges Zusammenbringen der besten Polymerchemiker weltweit. Es war eine außerordentlich erfolgreiche Veranstaltung, die von intensiven Diskussionen geprägt war und Kooperationen anregte und vertiefte.

Multifunktionale Polymerarchitekturen

Self-aggregation of core-shell architectures using hyperbranched poly(ethyleneimine) decorated with oligo-/polyglutamine acid chains

Christin Striegler, Nikita Polikarpov, Andreas Janke, Dietmar Appelhans, Brigitte Voit

During the past decade dendritic polymers have gained a huge attention in the field of life sciences. Especially, the development of various soft materials as delivery systems is of outstanding interest and dendritic polymers demonstrated a high potential there. We were recently able to establish dendritic glycopolymers in the field of polymeric therapeutics and diagnostics. It has already been possible to demonstrate promising carrier results when those materials were used in several in-vitro and in-vivo experiments. For further progress and more target oriented biomedical cell and animal studies, a fundamental study on structure-property and structure-activity relationships of the dendritic nanocarrier systems against drugs and larger biomacromolecules is needed.

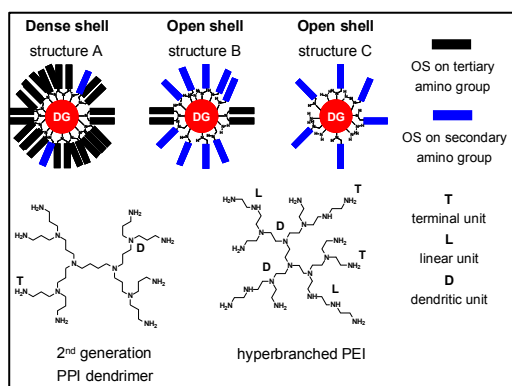


Fig. 1 shortly summarizes the dendritic glycol-polymers [1, 2] which have been developed in the last 5 years. Using 2nd to 5th generation poly(propyleneimine) (PPI) dendrimers and hyperbranched poly(ethyleneimines) (PEI), dense and open shell dendritic glycopolymers were synthesized which exhibit differently charged dendritic glycostructures (A-C) ranging from anionic over neutral to cationic state. In detail, we are interested in using dendritic glycopolymers as building blocks with specific interacting, encapsulating, complexing

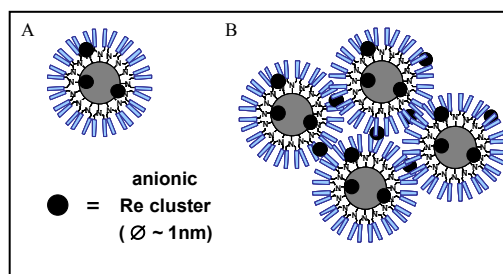
and charge features for in-vitro and in-vivo experiments for detailed analysis of the biological interactions. Furthermore, more complex features in the shell are needed to better match the requirements for extended biological experiments. Thus, shells consisting of different structural features have been prepared such as (A) combining an inner hydrophobic shell with an outer hydrophilic shell or (B) combining an inner anionic shell with an outer oligosaccharide shell. The successful use of those materials as polymeric therapeutics and diagnostics is governed by many parameters (toxicity, biocompatibility, non-hemolytic activity, blood circulation, tailoring properties, cellular uptake etc.). To be ready for first in-vitro (cell assays) and in-vivo experiments in this direction one important issue is the knowledge about the solution properties of dendritic nanocarriers under different physiological conditions addressing the question whether isolated or aggregated dendritic nanocarrier systems with and without model drugs are formed. From our previously carried out solution and complexation studies of dendritic nanocarriers [1-5] we can state that preferably isolated dendritic nanocarrier with various oligosaccharide structures (Fig. 1) are present under physiological conditions [2, 4]. Recent results also outline the formation of isolated as well as aggregated dendritic nanocarrier depending on the used solution conditions when functional groups (e. g. $-\text{NH}_3^+$ or sulphate) are present in the outer sphere of the oligosaccharide shell. In line with the observation on the pure dendritic nanocarriers, analyte@nanocarrier complexes show also a variation in the aggregation tendency depending on the various physiological conditions. The formation of those isolated [3, 4] or aggregated [4] complexes is governed by several parameters like pH, ion concentration, complexation ratio, concentration of carrier, charge of the complex, molecular architecture of nanocarrier, assembly of drug in different environment and time etc. One example, presented in Fig. 2, shows nicely the effect of the molar complexation ratio between excess Re cluster and dense shell PPI glycodendrimer on the aggregation tendency of the complexes in aqueous solution [5].

Keywords:
dendritic polymers
oligosaccharide
aggregation
charged particles
amino acid

Fig. 1:
General structures of dendritic glycopolymers (DG; structure A-C) possessing different degree of attached oligosaccharide (OS) on dendritic scaffold, 2nd to 5th generation poly(propyleneimine) (PPI) dendrimer and hyperbranched poly(ethyleneimine) (PEI)

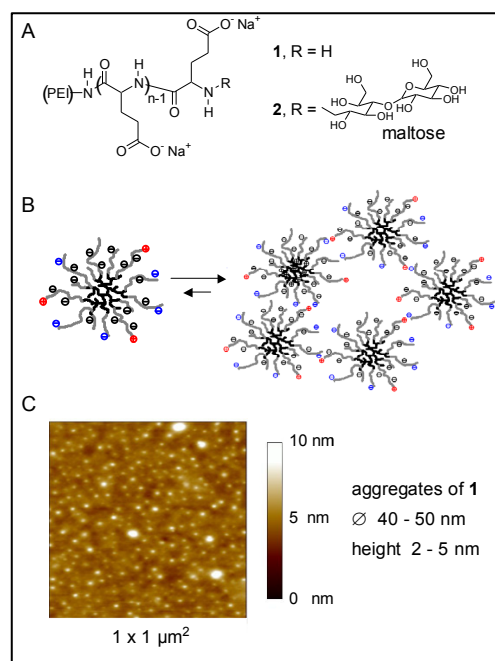
Multifunktionale Polymerarchitekturen

Fig. 2:
Molar ratio-dependent interaction of anionic Re cluster, $K_2[Re_6S_8(OH)_6]$, with dense shell glycodendrimers resulting in (A) isolated Re cluster@PPI glycodendrimer complexes (5:1 molar ratio with excess Re cluster) and (B) aggregated Re cluster@PPI glycodendrimer complexes (10:1 molar ratio with excess Re cluster) [5]



As an example, we report here on the solution and adsorption behaviour of anionic core-shell architectures **1** and **2** based on a cationic PEI core which was statistically modified with anionic oligo-/polyglutamine acid chains (Fig. 3 A). In contrast to **1**, the peripheral amino groups in **2** were converted with maltose to prepare the aforementioned shell with a more complex structure. Study on solution properties of **1** and **2** by dynamic light scattering revealed that aggregates of various sizes of the anionic macromolecules **1** and **2** (\varnothing 80-2000 nm) dominate at various pH (5, 7.4 and 9) and various NaCl concentrations with only a few isolated macromolecules being present. It looks likely that there is no influence of a higher ionic concentration on the solution behaviour of **1** and **2** (\varnothing 80-2000 nm), since no desired disassembly of the strongly aggregated **1** and **2** in NaCl solutions (Fig. 3 B) was observed.

Fig. 3:
Simplified structure of anionic core-shell architectures for **1** and **2** (A), aggregation of anionic core-shell architectures mainly driven by electrostatic and H-bonds (B), AFM height image for non-covalently attached **1** (0.5 mg/mL) from aqueous solution on Si wafer substrate showing the formation of condensed aggregates with different dimensions (C)



AFM images, prepared from **1** and **2** adsorbed on Si wafer substrates from diluted aqueous solution (pH 5), show the presence of rather small and condensed aggregates (40-50 nm, Fig. 3 C). Further studies (TEM and in-situ AFM for **1** or **2** water droplets on Si wafer substrates) are on the way to clarify whether there is a highly dynamic aggregation/re-aggregation process from solution to surface adsorbed structures leading finally to small nm-sized aggregates or whether one can destroy the physical network of the large aggregates of **1** and **2** by using simple sonification treatment to result in defined narrowly distributed nm-sized nanoparticles complexes.

Cooperation:

F. Krahl, K.-F. Arndt, Technische Universität Dresden

H. Stephan, Forschungszentrum Dresden-Rossendorf

A. Aigner, Philipps-Universität Marburg

R. Bienert, A. Thünemann, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Berlin

- [1] Klajnert, B.; Appelhans, D.; Komber, H.; Morgner, N.; Schwarz, S.; Richter, S.; Brutschy, B.; Ionov, M.; Tonkikh, A. K.; Bryszewska, M.; Voit, B. *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 7030-7041
- [2] Appelhans, D.; Komber, H.; Abdul Quadir, M.; Loos, A.; Schwarz, S.; Richter, S.; Aigner, A.; Müller, M.; Haag, R.; Voit, B., *Biomacromolecules* 2009, 10, 1114-1124
- [3] S. Boye, N. Polikarpov, D. Appelhans, A. Lederer *J. Chromatogr. A* 2010, 1217, 4841-4849
- [4] Polikarpov, N.; Appelhans, D.; Kluge, J.; Boyko, V.; Bellmann, C.; Voit, B: *Dendritic Glycopolymers: Complexation Capacity, Structure-Property Relationships of Complexes in Solution and Controlled Release towards Guest Molecule.* submitted
- [5] Kuhlmann, M.; Stephan, H.; Pietzsch, H.-J.; Geipel, G.; Appelhans, D.; Voit, B.; Hoffmann, J.; Brutschy, B.; Mironov, Y. V.; Brylev, K. A.; Fedorov, V. E., *Chem. Asian J.* 2010, 5, 2507-2514

Multifunktionale Polymerarchitekturen

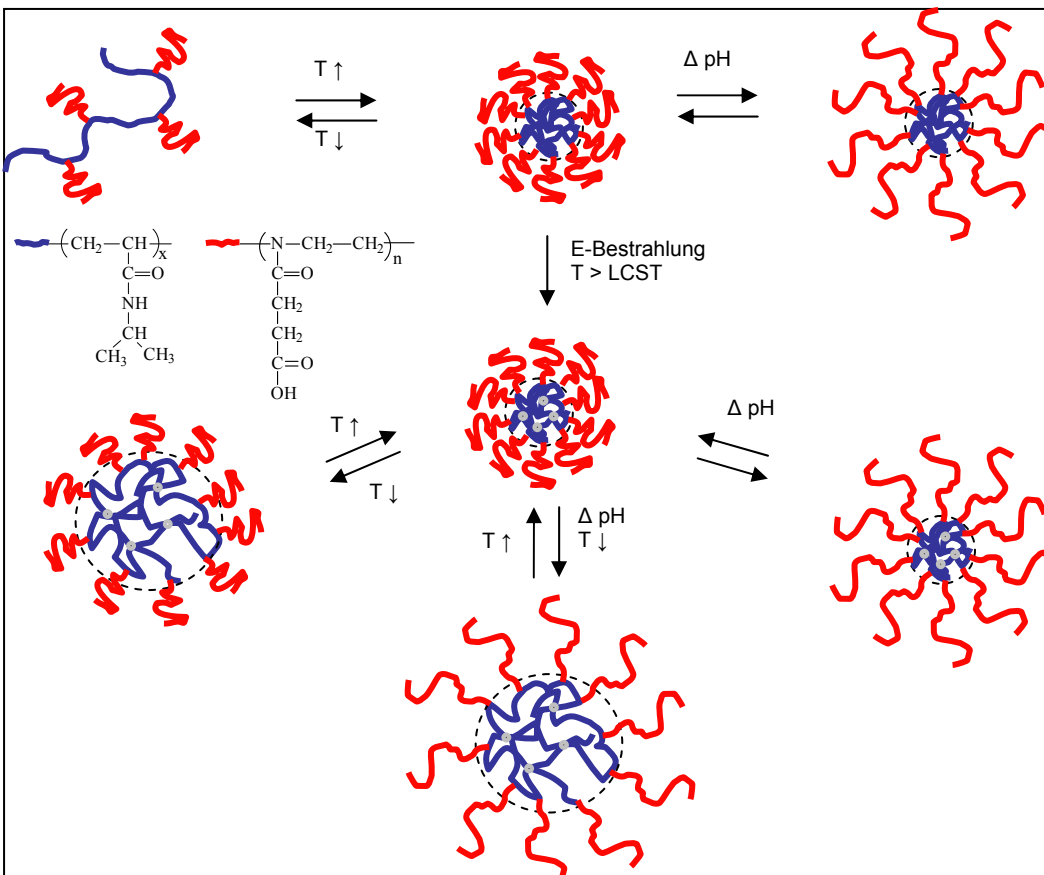
Polyoxazolinblockcopolymerer als funktionale, sensitive und selbstorganisierende Polymersysteme

Stefan Zschoche, Juan Carlos Rueda, Brigitte Voit

Durch Selbstorganisation bilden amphiphile Blockcopolymerer in geringer Konzentration im Wasser Überstrukturen mit charakteristischen Abmessungen im Bereich von 100 nm. Über die Auswahl geeigneter Bestandteile können diese Systeme zu funktionalen Einheiten kombiniert werden. So kann ein responsives Verhalten gegenüber Umgebungstemperatur, pH-Wert und Ionenstärke erreicht werden. Je nach dem hydrophil/hydrophob-Verhältnis der Komponenten bilden solche amphiphilen Moleküle Kugelmizellen, Zylindermizellen oder auch Vesikel. Über eine Fixierung der Überstrukturen werden definierte Nanogele erhalten, die weiter chemisch verändert und funktionalisiert werden können. Die Anwendungsfelder derartiger Überstrukturen im nm-Bereich in wässrigen Systemen liegen u. a. auf den Gebieten chemisch/biologische Trennung, Sen-

soren, Mikroreaktoren und Transport/Freisetzung von Komponenten. Eine Variante der amphiphilen Strukturen sind Pfropfcopolymerer mit hydrophilen Pfropfästen aus Polyoxazolinblöcken und einer temperatursensitiven Hauptkette aus Poly(N-isopropylacrylamid) (PNiPAAM). Synthetisiert wurden solche Pfropfblockcopolymerer über eine statistische Copolymerisation von NiPAAM und Chlormethylstyren als Makroinitiatoren für die nachfolgende Oxazolinpolymerisation der Seitenketten [1]. Zur reversiblen Bildung von amphiphilen Molekülen kommt es in wässriger Umgebung nach Erreichen der Übergangstemperatur der Hauptketten bei ca. 32 °C. Die Moleküle formieren sich dann spontan zu Mizellen definierter Größe und Form. Die Mizellen bestehen aus einem Mizellkern der nun unlöslichen Hauptketten und einer Hülle, auch Corona genannt, bestehend aus löslichen Polyoxazolinblöcken (Schema 1). Das separate T-abhängige „Schalten“ der PNiPAAM-Hauptkette als Voraussetzung für die *in-situ* Bildung von amphiphilen Molekülen konnte durch T-abhängige NMR-Messung in D₂O nachgewiesen werden [1].

Keywords:
amphiphilic block copolymer
doubly responsive polymers
self-assembly micelles
cross-linking



Schema 1
Vereinfachte Darstellung der Bildung von Mizellen und deren Vernetzung am Beispiel der säurehaltigen Blockcopolymeren und deren prinzipiellen Reaktionen auf Veränderungen der Umgebung

Multifunktionale Polymerarchitekturen

Einen Einblick in diese Nanowelt geben Untersuchungen mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) oder direkte Abbildungen mittels AFM. Typischerweise bilden sich Mizellen mit hydrodynamischen Radien von 30 nm bis 50 nm enger Verteilungen im Konzentrationsbereich von 0,1 g/l bis 1 g/l. Abb. 1 zeigt die Ergebnisse der T-abhängigen DLS-Messungen des Pfropfcopolymers mit Polyethyloxazolinseitenketten von 125 Monomereinheiten (GC 2) [2, 3]. Eine AFM-Aufnahme (Abb. 2) zeigt diese Mizellen in den Dimensionen von ca. 100 nm auf einer Waferoberfläche, nachdem es gelang, diese bei 50 °C mittels Spincoating auf der Oberfläche abzuscheiden.

Abb. 1:
Temperaturabhängige
Aggregatgröße bei
verschiedenen
Konzentrationen von GC 2

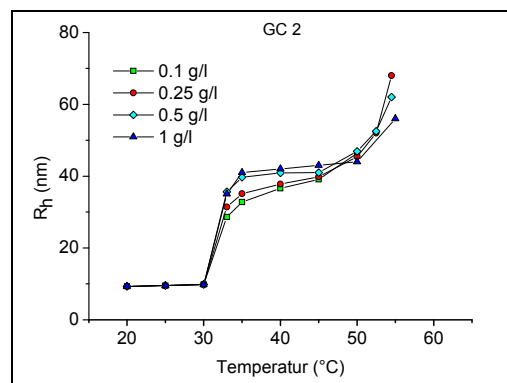
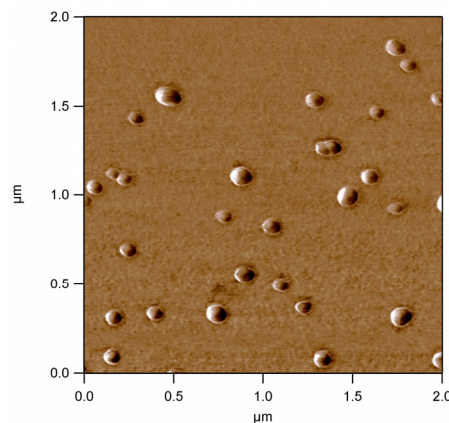


Abb. 2:
AFM-Bild von Mizellen auf
Waferoberfläche abge-
schieden



Eine Pfropfdichte von unter 3 mol-% und eine Länge der hydrophilen Pfropfblöcke von ca. 50 bis 170 Monomereinheiten ermöglicht die Bildung von Mizellen [1]. Da Polyethyloxazolin selbst eine LCST hat, ergeben sich hier doppelt T-sensitive Systeme (Abb. 1) mit einem Kollaps der Mizellen oberhalb von 55 °C. Die quasi lebende Polymerisation von Oxazo-

linen eignet sich sehr gut für den Aufbau von definierten Polyoxazolinblöcken. Ein breites Spektrum von hydrophilen Seitenketten neutraler Bausteine bis hin zu funktionalen geladenen Bausteinen, gebildet nach entsprechenden polymeranalogen Reaktionen, ist realisierbar. Polycarbonsäuren (Polycarboxyethyloxazolin) bilden dann die strukturelle Voraussetzung für die Sensitivität gegenüber pH-Wert bzw. Ionenstärke. Überwiegt der hydrophile Charakter der Seitenketten, kann eine Aggregatbildung ganz ausbleiben. Sind die Seitenketten zu hydrophob oder ist der PNiPAAm-Anteil zu hoch, so bilden sich große instabile Aggregate bzw. das Polymer fällt ganz aus [1]. Der pH-Wert beeinflusst entscheidend den Lösezustand der Polysäureseitenketten. Die Bedingungen für die Bildung stabiler Mizellen bei Polycarbonsäureseitenketten (Schema 1) sind nur bei pH-Werten zwischen 4,5 und 5,0 optimal. Eine nachträgliche Erhöhung des pH-Wertes der bei pH 4,5 gebildeten Mizellen des Pfropfcopolymeren mit 100 Säureeinheiten (HGF II) führt zu einer Vergrößerung der hydrodynamischen Radien (Abb. 3), verursacht durch eine Streckung der Seitenketten. Ab einem pH-Wert von 6 beginnen sich die Aggregate aufzulösen.

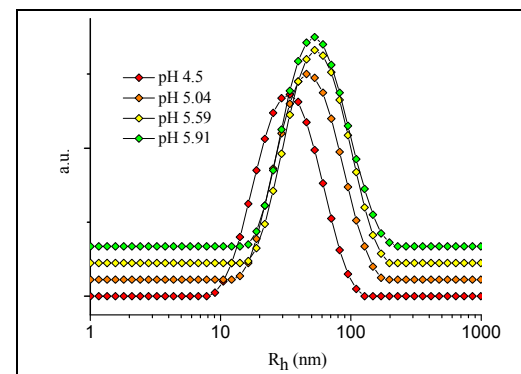


Abb. 3:
Intensitätsgemittelte Größenverteilung HGF II, pH-Änderung bei 50 °C, c = 0,5 g/l

Die Bildung von stabilen sensitiven Nanogelen kann durch eine Fixierung der Aggregation im Mizellenstadium erfolgen. Eine einfache und effektive Methode dazu besteht in der Elektronenbestrahlung der aggregierten Systeme (vgl. Schema 1). So wurden sowohl Pfropfcopolymere mit

Multifunktionale Polymerarchitekturen

Polyethyloxazolinseitenketten [2] als auch mit Polycarboxyethyloxazolinseitenketten (HG III – 65 Säureeinheiten) im Mizellenstadium mit 20 kGy bestrahlt und damit deren Struktur fixiert.

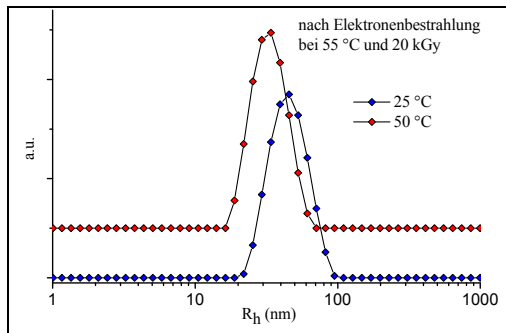


Abb. 4: Intensitätsgemittelte Größenverteilung vernetztes HG III bei 25 °C und 50 °C pH 4,8, $c = 1$ g/l

Abb. 4 zeigt die DLS-Messung des Nanogeles jeweils oberhalb und unterhalb der ehemaligen Mizellbildungstemperatur. Die Aufweitung des Geles bei niedrigerer Temperatur, hervorgerufen durch die Verbesserung der Löslichkeit der Polymersegmente im Kern, macht sich im Anstieg des Radius deutlich bemerkbar. Die möglichen Variationen der Kern-Schale-Struktur und deren pH- und T-verursachten wechselseitigen Veränderungen sind im Schema 1 zusammengefasst. Dies verdeutlicht anschaulich das große Potenzial für Anwendungen derartiger funktionaler sensitiver Hydrogelsysteme.

Förderer:

Deutscher Akademischer Austauschdienst

Kooperation:

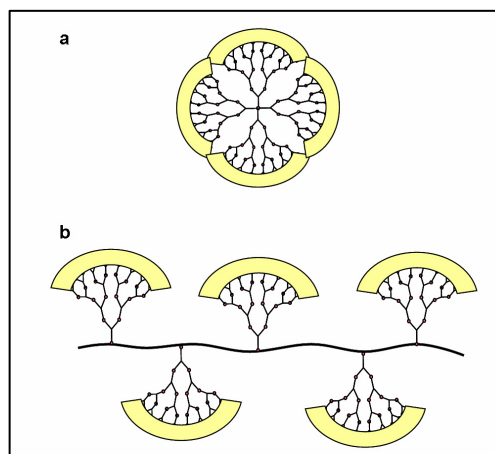
J. C. Rueda, Katholische Universität Lima, Peru

- [1] J. C. Rueda, S. Zschoche, H. Komber, D. Schmaljohann, B. Voit: *Macromolecules* 38 [2005], 7330-7336
- [2] S. Zschoche, J. Rueda, V. Boyko, F. Krahl, K.-F. Arndt, B. Voit: *Macromol. Chem. Phys.* 211 [2010], 1035-1042
- [3] J. C. Rueda, S. Zschoche, H. Komber, F. Krahl, K.-F. Arndt, B. Voit: *Macromol. Chem. Phys.* 211 [2010], 706-716

Charakterisierung des Komplexierungs- und Aggregationsverhaltens von dendritischen, bioaktiven Polymeren mittels AF4

Susanne Boye, Dietmar Appelhans, Albena Lederer

Der Einsatz dendritischer Polymere [1] im biomedizinischen und pharmazeutischen Bereich gewinnt immer mehr an Bedeutung. So kann beispielsweise die Verkapselung oder Komplexbildung mit Wirkstoffen zu neuartigen Formulierungen und Darreichungsformen von Medikamenten führen. Dendritische Polymere sind dreidimensionale Nanostrukturen, die mit einer Vielzahl an funktionellen Gruppen ausgestattet sind. Zudem befinden sich in ihrem Gerüst verschiedenartig ausgeformte Kavitäten (Abb. 1 a). Dabei lässt sich Biokompatibilität des Grundgerüsts durch Modifizierung der funktionellen Endgruppen sicherstellen. So ist etwa die Toxizität des mit Oligosacchariden modifizierten Polyethylenimins (PEI) deutlich abgeschwächt, während sich seine Fähigkeit, Wirkstoffe zu transportieren, erhöht [2]. Ein weiteres Beispiel sind die mit Lysin-dendronisierten Maleimid (MI)-Glykopolymere (Abb. 1 b).



Keywords:

field flow fractionation
dendritic polymers
oligosaccharides

Abb. 1:

Idealisierte Struktur von mit Oligosaccharidschale ausgestattetem dendritischem Polymer (a) und mit Oligosaccharidschale ausgestattetem dendronisiertem Polymer (b)

In Abhängigkeit von der Art der Verzweigung und der Zahl an Endgruppen sowie des pH-Wertes neigen die Moleküle zu einer verstärkten Bildung von Aggregaten. Diese variablen, hochkomplexen Moleküle benötigen entsprechend leistungsfähige Charakterisierungsmethoden. Die asymmetrische Flussfeldflussfraktionierung (AF4) in Kombination

Multifunktionale Polymerarchitekturen

mit Lichtstredetektion ist in der Lage dies zu leisten. Diese Methode bietet drei Vorteile in einzigartiger Kombination: schonende Auftrennung, Filtrationseffekt und geringe Wechselwirkungen im Trennkanal.

Komplexbildung bei dendritischen Polymeren

Dendritische Polymere mit einer Hülle aus Oligosacchariden interagieren stark mit Farbmolekülen und bilden mit diesen Komplexe. Dieser Vorgang wird auch modellhaft herangezogen, um die Bindung und den Transport pharmakologischer Wirkstoffe durch solche polymeren Träger zu studieren.

In der vorliegenden Untersuchung wurden Oligosaccharid-umhüllte Makromoleküle mit einem hochverzweigten PEI-Kern mit Rose Bengal-Farbstoff (RB) zu einem RB@PEI-Mal Komplex gemischt. Die quantitative Komplexbildung erfolgt üblicherweise durch Methoden wie etwa Dialyse, Ultrafiltration oder auch Ultrazentrifugation. Allerdings liefern alle diese Ansätze in dem untersuchten System keine quantitativen Daten, da die Bindung des Farbstoffes in unterschiedlichen Bereichen des Moleküls stattfinden kann und somit keine zuverlässige Kalibrierung ermöglicht wird.

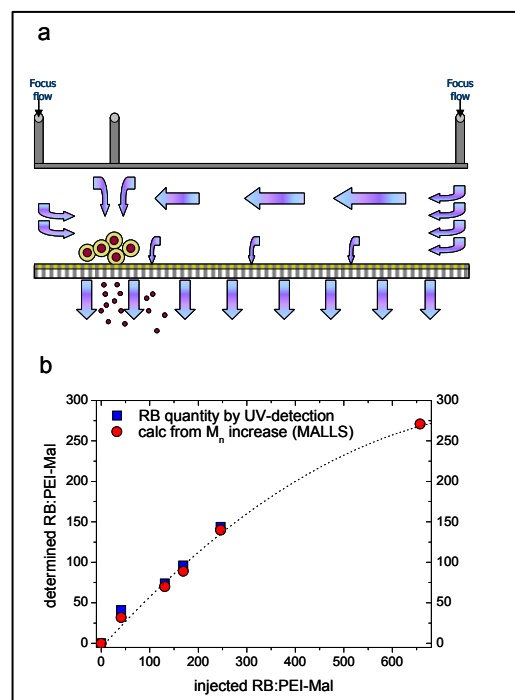
Aus diesem Grund bedienen wir uns der AF4-Methode. Dabei nutzen wir aber gewissermaßen einen positiven Nebeneffekt dieser Technik, der normalerweise eher unbeachtet bleibt: die Ultrafiltration, welche während der Fokussierungsphase stattfindet [3].

Während der freibewegliche Anteil an RB-Farbstoffmolekülen den Trennkanal durch die Membran verlässt und durch UV-Vis detektiert wird, verbleiben die deutlich größeren RB@PEI-Mal-Komplexe im Inneren des Trennkanals (Abb. 2 a). Die Parameter Membranmaterial, Ausschlussgröße der Membran sowie Stabilität der gelösten Komponenten wurden optimiert. Die Studien zur Komplexbildung zeigten eine hohe Übereinstimmung der Messwerte mit dem Anstieg der Molmasse im Zuge der Bindung des Farbstoffes an den Träger (Abb. 2 b).

Aggregationsverhalten dendritischer Polymere

Polymeraggregate können aufgrund der starken Scherkräfte bei der Säulentrennung in SEC in den seltensten Fällen zu verlässlichen Ergebnissen führen. Das Problem stellt sich bei der AF4-Trennung praktisch nicht. Mehr noch, mit dieser Technik lassen sich sogar systematische Studien zur Bildung von Aggregaten unter wechselnden Bedingungen wie etwa pH-Wert und Konzentration durchführen. Ein weiterer Parameter, der die Aggregatbildung beeinflusst, ist auch der Grad der Verzweigung. Mit wachsender Generationszahl nimmt auch die Anzahl der funktionellen Gruppen bei dendritischen Makromolekülen zu. Abb. 1 b zeigt schematisch die Lysin-dendronisierten MI-Glykopolymere mit einer Maltosehülle. Die systematische Untersuchung brachte ans Licht, dass mit Erhöhung der Generationszahl die Aggregation zunimmt. Gleichzeitig zeigten dynamische und statische Lichtstreuung eine starke Abhängigkeit der Größe der Aggregate vom pH-Wert (Abb. 3 a). Die Beziehung zwischen hydrodynamischem und Gyrationradius weist auf eine stäbchenartige Form der Partikel hin. Eine Aussage über die Gestalt der Aggregate war direkt aus den AF4 Messungen möglich. Kombiniert man nun sämtliche Daten aus den Radius- und

Abb. 2:
a) Trennprinzip der Abtrennung freier Farbstoffmoleküle;
b) Ergebnisse der Komplexierungsstudien



Multifunktionale Polymerarchitekturen

Molmassenbestimmungen, so erhöht sich der Befund, wonach man es hier mit lateralen Aggregaten (Abb. 3 b) zu tun hat. Dieses Ergebnis wurde durch rasterkraftmikroskopische Untersuchungen bestätigt.

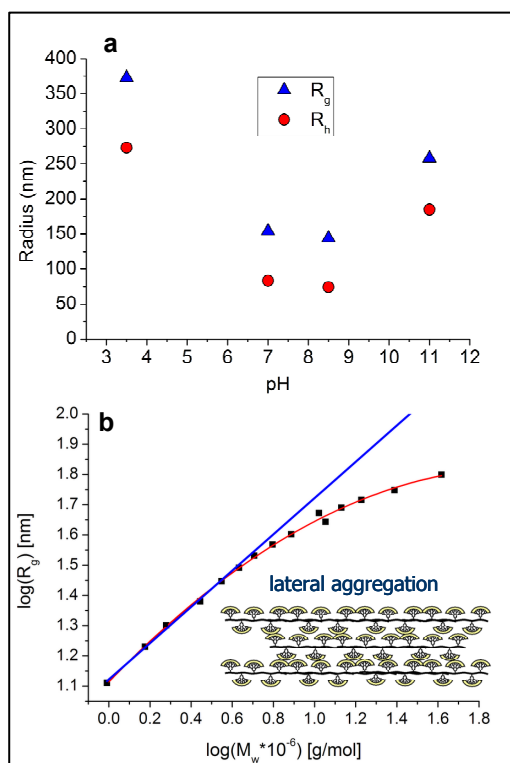


Abb. 3:

a) Abhängigkeit der Aggregatgröße der 3. Generation vom pH Wert; b) Strukturbestimmung der Aggregate

- [1] Voit, B. and Lederer, A.: Chem. Rev. 2009, 109 (11), 5924
- [2] Appelhans, D.; Komber, H.; Quadir, M. A.; Richter, S.; Schwarz, S.; van der Vlist, J.; Aigner, A.; Muller, M.; Loos, K.; Seidel, J.; Arndt, K. F.; Haag, R.; Voit, B.: Biomacromolecules 2009, 1, 0 1114
- [3] S. Boye, N. Polikarpov, D. Appelhans, A. Lederer: J. Chromatogr. A 2010, 1217, 4841-4849

Poly(10-undecen-1-ol)-Charakterisierung mit MALDI-TOF MS und NMR-Spektroskopie

Ulrich Schulze, Karin Sahre, Matthias Johannsen, Hartmut Komber, Brigitte Voit

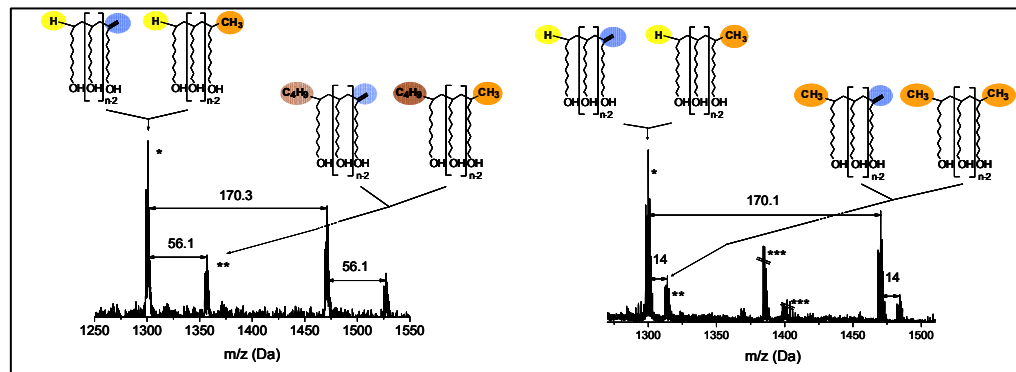
Keywords:

poly(10-undecene-1-ol)
metallocene-catalyzed
polymerization
MALDI-TOF MS

Poly(10-undecen-1-ol), synthetisiert durch metallocen-katalysierte Polymerisation [1], wurde mit MALDI-TOF MS (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Mass Spectrometry) und mit NMR-Spektroskopie hinsichtlich der Struktur der Kopf- und Endgruppen charakterisiert [2]. Mit MALDI-TOF MS konnten jeweils zwei Verteilungen, eine Haupt- und eine Nebenverteilung, für jeden Polymerisationsgrad detektiert und zugeordnet werden. Sie repräsentieren chemische Strukturen mit verschiedenen Kopf- und Endgruppen, die mit unterschiedlichen Anteilen im Polymer vorliegen. Der durchschnittliche Peak-zu-Peak Abstand der Hauptpeaks beider Verteilungen beträgt 170,4 Da und stimmt damit mit der Molmasse der Wiederholeinheit des Monomeren, $M = 170,29 \text{ g mol}^{-1}$, überein. Bezogen auf die Molmasse der Wiederholeinheiten der Hauptverteilung wird eine H-Kopfgruppe angenommen, die durch Insertion des Monomeren in die startende Zr-H Einheit entsteht. Die Nebenverteilung ist um 56 Da zu höheren Werten verschoben und einer Isobutyl-Kopfgruppe zugeschrieben, die durch eine analog verlaufende Monomer-Insertion in die Zr-isobutyl Einheit gebildet wird (Abb. 1 links). Diese Struktur resultiert aus Kettenübertragungsreaktionen zum Al des eingesetzten Triisobutylaluminums (TIBA), welches zur Abschirmung der Hydroxylgruppen des 10-Undecen-1-ol gegenüber dem Katalysator eingesetzt wird und dessen Deaktivierung verhindert. Als Ergebnis der Untersuchungen zeigte sich, dass verschiedene Kombinationen von Kopf- und Endgruppen der Polymerstrukturen vorliegen. Als terminale Gruppen wurden einerseits Vinyliden-Endgruppen als Ergebnis des Kettenabbruchs durch β -H-Eliminierung und andererseits gesättigte Endgruppen ($-\text{CH}_3$) durch Übertragungsreaktionen zu Al detektiert. Für Polymere, die aus TIBA-geschützten Monomeren synthetisiert wurden, konnte qualitativ die Existenz von gesättigten End-

Multifunktionale Polymerarchitekturen

Abb. 1:
MALDI-TOF-Massenspektren zweier Poly(10-undecen-1-ol)e, synthetisiert
links: unter Abschirmung der Hydroxylgruppen durch TIBA, im Bereich von 1250 bis 1550 Da,
rechts: unter Abschirmung durch MAO, im Bereich von 1270 bis 1510 Da. Die nachgewiesenen
Strukturen der Kopf- und Endgruppen sind dargestellt: * Hauptverteilung, ** Nebenverteilung, Ionisierung mit Ag⁺, (***) Na⁺ aus der Synthese).



gruppen durch die Kombination von ¹H und ¹³C NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, was die MALDI-Ergebnisse bestätigt. Der Nachweis dieser Gruppen war möglich, da zwei überlappende Methyl-Signale durch Kombination von 1D- und 2D-NMR-Spektroskopie den Isobutyl- und Methyl-Endgruppen zugeordnet werden konnten.

Um die Natur der Übertragungsreaktionen zu Al eindeutig zu bestimmen, wurde TIBA durch Methylalumoxan (MAO) als schützendes Agens ersetzt. Im MALDI-Spektrum dieses Polymers konnten keine Isobutyl-Kopfgruppen, aber die erwarteten Methyl-Kopfgruppen durch Beobachtung einer neuen Nebenverteilung nachgewiesen werden (Abb. 1 rechts). Der Hauptpeak dieser Verteilung ist um 14 Da zu höheren Werten, bezogen auf die Hauptverteilung, verschoben, was auf die Existenz dieser Methylgruppe anstelle eines H-Atoms zurückzuführen ist. Mittels NMR-Spektroskopie konnten die Methylgruppen ebenfalls nachgewiesen werden, aber eine Unterscheidung zwischen Kopf- oder Endgruppen war bei diesen Polymeren nicht möglich.

Aus den Intensitäten der Peaks in den MALDI-Spektren konnte abgeleitet werden, dass *Zr*-H die vorherrschende Start-Spezies im Vergleich zu *Zr*-isobutyl bzw. *Zr*-methyl ist. Auf Basis dieser Ergebnisse war es möglich, einen Reaktionsmechanismus mit verschiedenen Reaktionswegen vorzuschlagen.

- [1] U. Schulze, M. Johannsen, R. Haschick, H. Komber, A. Lederer, B. Voit: Synthesis of poly(10-undecene-1-ol) by metallocene-catalyzed polymerization. *Eur. Polym. J.* 46 (2010) 578
- [2] U. Schulze, K. Sahre, M. Johannsen, H. Komber, B. Voit: Poly(10-undecene-1-ol) characterized by MALDI-TOF MS and NMR spectroscopy. *Eur. Polym. J.*, 47 (2010) 352

Multifunktionale Polymerarchitekturen

Neue phosphorhaltige (Co)polyester für den effizienten Flammenschutz von Polybutylen-terephthalat

Doris Pospiech, Oliver Fischer, Hartmut Komber, Andreas Korwitz, Liane Häußler

Im DFG-Verbundprojekt „Nachhaltiger, halogenfreier Flammenschutz von kompakten, verstärkten und geschäumten Polyester-Werkstoffen: Synthese, Flammenschutz und Werkstoffmechanik“ werden innovative Lösungen für den Flammenschutz von Polybutylen-terephthalat (PBT) entwickelt, indem halogenfreie phosphorhaltige Polymere synthetisiert werden und deren Eignung als Flammschutzmittel (FR) in thermisch dicken und thermisch dünnen Probematerialien untersucht wird. Als Schlüssel zum Erfolg haben sich das umfassende wissenschaftliche Verständnis aller Einflussparameter (chemische Struktur, Abbau- und Brandverhalten, Mischungsverhalten, Verarbeitungseinflüsse u. a.) sowie die interdisziplinäre Kooperation erwiesen. Der aromatisch-aliphatische Polyester PET-P-DPOPO (Abb. 1) mit 2,2'-[[2-(6-oxido-6H-dibenz[c,e][1,2,9-oxa-phosphorin-6-yl]-1,4-phenylen]bis(oxy)bis[ethanol]] (DOPO-HQ-GE) als Monomer [1] wurde zum Ausgangspunkt des Projekts. Die am KIT erarbeitete Monomersynthese wurde am IPF in einen 5L-Rührautoklaven überführt und eröffnete die Möglichkeit, größere Mengen an PET-P-DPOPO in einem 2,4L-Rührautoklaven zu synthetisieren. Damit konnte reproduzierbar PET-P-DPOPO für Prüfkörper zur Bestimmung von Materialkennwerten sowie für Mischungen mit PBT für

kompakte und glasfaserverstärkte Materialien hergestellt werden.

Die Abbau- und Flammseitzigenschaften des PET-P-DPOPO wurden umfassend untersucht. Untersuchungen mit Thermogravimetrie (TGA), TGA gekoppelt mit Infrarotspektroskopie, und Pyrolyse-GC-MS wiesen auf einen kombinierten Gasphasen/Festphasenmechanismus hin (phosphorhaltige Abbauprodukte sowohl im Pyrolysegas als auch im Rückstand). Der Abbaumechanismus wurde aufgeklärt [2, 3]. Flammschutzrelevante Kennwerte von PET-P-DPOPO wie Limiting Oxygen Index (LOI) und UL 94 verbesserten sich verglichen mit PBT signifikant von 21 % (PBT) auf 39,3 % (PET-P-DPOPO) und von HB (PBT) auf V-0 (PET-P-DPOPO).

Cone-kalorimetrische Untersuchungen erlaubten erstmals eine quantitative Beschreibung der wirksamen Mechanismen unter realistischen Brandbedingungen (Wärmeeintrag 50 kW/m²) [5]. Kurz nach der im Vergleich zu PBT verzögerten Entzündung wurde bereits die Bildung verkohlter Rückstände (Char) sowie Intumeszenz beobachtet. Die Charausbeute von 40 % zeigt die starke Festphasenaktivität und korrespondiert mit der Erniedrigung der Ausbeute an brennbaren Gasen (Fuel) auf 60 %. Die Erniedrigung der abgegebenen Wärmemenge auf 34 % wird durch die reduzierte effektive Verbrennungswärme und die niedrigere Menge an Fuel sowie einen Gasphasenmechanismus (Flammvergiftung in der Gasphase) erklärt. Die pHRR (Maximum der Wärmefreisetzungsrate) wird durch den Barriereeffekt des oberflächlich gebildeten Chars auf nur 17 % von PBT er-

Keywords:
poly(butylene terephthalate)
polycondensation
flammability
flame retardancy

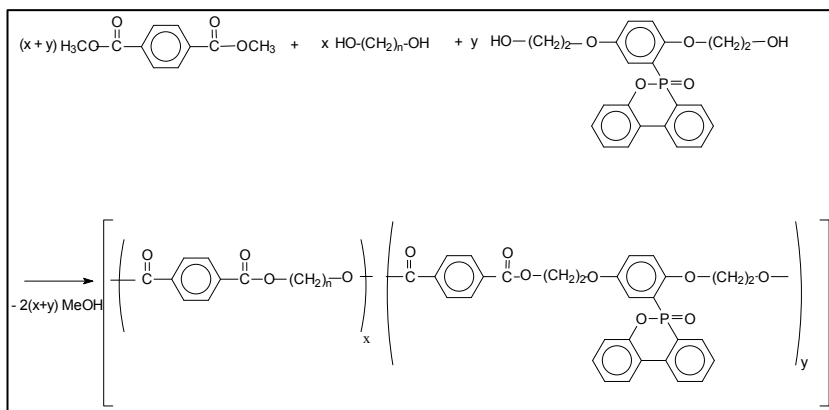
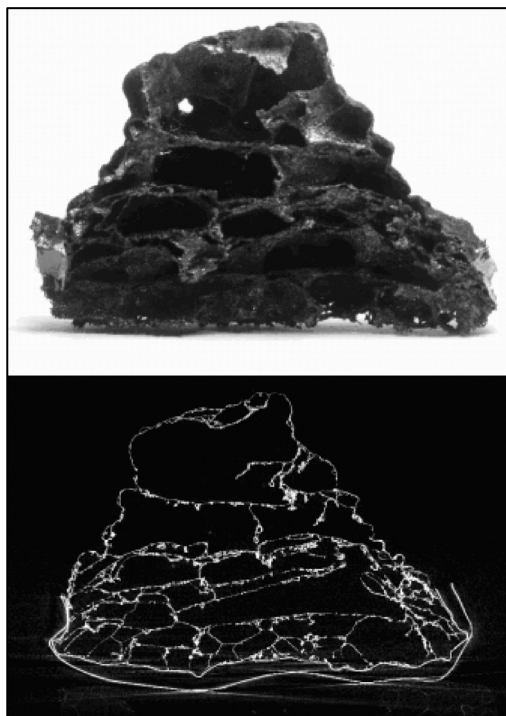


Abb. 1:
Synthese phosphorhaltiger Copolyester ($x = 0$: PET-P-DPOPO; $n = 2$: PET; $n = 4$: PBT)

Multifunktionale Polymerarchitekturen

niedrig. Die zelluläre Struktur des Chars (Abb. 2) ermöglicht diesen Barriereeffekt. Aus den vorliegenden Daten wurde geschlossen, dass PET-P-DOPO aufgrund der gleichzeitigen Wirksamkeit dreier brandverhindernder Mechanismen eine außerordentlich hohe Flammschutzeffizienz besitzt (Festphasenwirksamkeit: 40 %; Gasphasenaktivität: 45 %; zusätzlich Barriereeffekt). Erste vergleichende Untersuchungen mit weiteren neuen Phosphorpolyestern deuten darauf hin, dass dies durch die spezielle Phosphinesterstruktur des DOPO-Substituenten bewirkt wird.

Abb. 2:
Morphologie des Brandrückstandes von PET-P-DOPO (oben: Foto; unten: μ -Computertomographie) nach Cone-kalorimetrischer Untersuchung (50 kW/m^2)



Die Daten skalieren mit dem Phosphorgehalt und entsprechen denen, die mit Aluminiumphosphinat als Additiv erzielt werden, wobei sich einige Vorteile des PET-P-DOPO ergaben. Die Blends sind jedoch thermodynamisch nicht mischbar und zeigen deshalb geringe Phasenhäufung und Schlagzähigkeit. Die Eigenschaften der statistischen Copolyester verhalten sich additiv und entsprechen einem mischbaren System. Sie besitzen eine erhöhte Mischbarkeit mit PBT [6]. Die Brandschutzeigenschaften des PET-P-DOPO bleiben erhalten. Weiterführend werden die quantifizierten Ergebnisse der Brandmechanismen für die variierten Phosphormonomerstrukturen

gezielt angewandt, um den Brandschutz in PBT-Schäumen als Intermediat zwischen thermisch dünnen und thermisch dicken Materialien auf wissenschaftlicher Grundlage zu entwickeln.

Zur Kompatibilisierung wurden Copolyester von PET-P-DOPO mit PBT bzw. PET synthetisiert und deren Eigenschaften untersucht [4, 5] (Abb. 2).

Förderer:

Deutsche Forschungsgemeinschaft

Kooperation:

V. Altstädt, Universität Bayreuth

M. Döring, Karlsruhe Institute of Technology

B. ScharTEL, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

C. Koning, TU Eindhoven, Niederlande

- [1] D. Pospiech, D. Jehnichen, H. Komber, A. Korwitz, A. Janke, T. Hoffmann, B. Kretzschmar, L. Häußler, U. Reuter, M. Döring, S. Seibold, R. Perez-Graterol, J. K. W. Sandler, V. Altstädt, F. Bellucci, G. Camino: *J. Nanostruct. Polym. Nanocomp.* 4/2 (2008), 62-75
- [2] I. Balabanovich, D. Pospiech, L. Häußler, C. Harnisch, M. Döring: *J. Anal. Appl. Pyrol.* 86 (2009), 99-107
- [3] I. Balabanovich, D. Pospiech, A. Korwitz, L. Häußler, C. Harnisch: *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009), 355-364
- [4] R. Sablong, R. Duchateau, C. E. Koning, D. Pospiech, A. Korwitz, H. Komber, S. Starke, L. Häußler, D. Jehnichen, M. Auf der Landwehr: *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011), 334-341, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2010.07.001>
- [5] S. Starke, Bachelor Thesis, Hochschule Lausitz, Senftenberg, 2010
- [6] D. Pospiech, O. Fischer, A. Korwitz, S. Starke, H. Komber, L. Häußler, M. Ciesielski, M. Döring, R. Sablong, C. E. Koning, S. Brehme, B. ScharTEL, T. Köppl, V. Altstädt, in: *Polycondensation 2010, Proceedings, Eindhoven 2011*, im Druck

Multifunktionale Polymerarchitekturen

A coarse grained model to study the gyroid phase in diblock copolymers

Alexei Karatchentsev, Jens-Uwe Sommer

Diblock copolymers microphase-separate into various ordered morphologies most fascinating of which is the gyroid structure. In this bicontinuous triply periodic morphology with $la3d$ symmetry, the minority component of the diblock copolymer forms two independent interweaving networks consisting of tubes connected by three-fold nodes.

Materials with such an internal structure can be of interest in many technological applications such as donor-acceptor heterostructures in solar cell production, porous membranes for water purification, and 3-D photonic crystals. The main challenge in producing the gyroid phase is that it is stable over very narrow compositional and temperature range. To study in detail its region of stability, we employed an off-lattice model with Monte-Carlo kinetics [1]. The model offers a most coarse grained description of diblock copolymers wherein the two blocks A and B of the molecule are represented by two soft repulsive spheres reducing the internal degrees of freedom to only three parameters: the radii of gyration of the blocks and the distance between their centers of mass (Fig. 1). The microscopic input quantities of the model were derived based on the underlying Gaussian chain model. This model already turned out to be successful in simulating classical phases in diblock copolymer melts [1].

Despite its simplicity, the model succeeded in reproducing the gyroid structure (Fig. 2) at the intermediate segregation regime in the composition range of the minority component A between 0.325 and 0.375, which is consistent with the prediction of mean-field theory. The gyroid phase was found to coexist with the cylindrical morphology on the left boundary of its stability region (minority composition 0.325). Close to the right boundary (minority composition 0.375), a metastable perforated lamellar phase was observed which then converged into the lamellar phase.

We also studied packing frustration of the chains situated close to the centers of the

gyroid nodes and found increased radii of gyration of A and B -blocks belonging to those chains.

The stretching of the A -blocks (minority component) inside the node reduces depletion of the A -monomer number density in the middle of the node whereas redistribution of the entropic part of the free energy observed in some stretching of the B -blocks diminishes an energetic penalty which would otherwise be produced by too strong deformation of the A -blocks. The packing frustration is thought to be responsible for the limited region of stability of the gyroid phase.

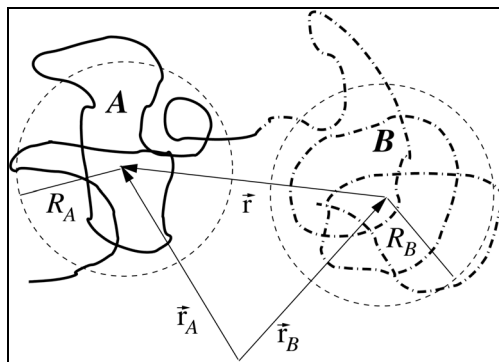


Fig. 1: Schematic representation of a diblock copolymer chain modelled as two soft spheres [1]

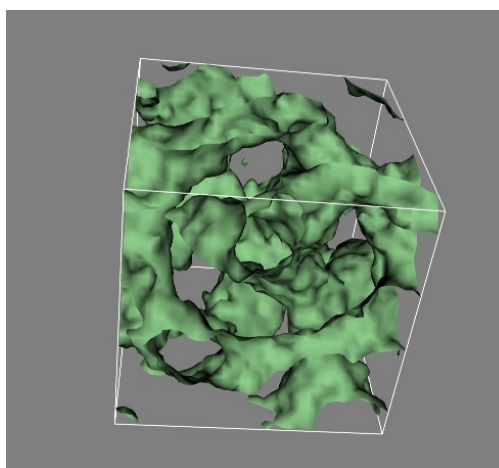


Fig. 2: Snapshot of one unit cell of the gyroid morphology obtained in the simulation [2]

- [1] F. Eurich, A. Karatchentsev, W. Dieterich, P. Maass and J. Baschnagel: J. Chem. Phys. 127 (2007), 134905
- [2] Karatchentsev and J.-U. Sommer: J. Chem. Phys. 133 (2010), 244903

Keywords:
diblock copolymers
self-assembling
gyroid phase