



# Synthese amphiphiler Blockcopolymere als Template für die Herstellung mesoporöser funktionaler Materialien

## **Dissertation**

zur Erlangung des Grades des  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

an der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der  
Universität des Saarlandes

Vorgelegt von

**Lea M. Gemmer (M. Sc.)**

Saarbrücken, 2025

Tag des Kolloquiums: 04.11.2025

Dekan: Univ. Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei  
Prof. Dr. Guido Kickelbick

Vorsitz: Prof. Dr. Marc Schneider

Akademische Mitarbeiterin: Dr. Stefanie Arnold





## Zusammenfassung / DE

Die Nanotechnologie bietet Möglichkeiten, unseren technologisierten Lebensstandard trotz des hohen Energie- und Ressourcenanspruchs mit dem Schutz unserer Umwelt zu vereinen. Die intrinsische Eigenschaft der Selbstanordnung von Blockcopolymeren durch Mikrophasenseparation kann genutzt werden, um hochgeordnete und nanoskalige Strukturen herzustellen. Die Verwendung solcher weicher Template ermöglicht auch das Einbringen spezifischer Funktionen sowie die gezielte chemische Umwandlung einzelner Bausteine. Nano- und mesoporöse Substanzen weisen eine große innere Oberfläche auf und können aus weichen Templaten durch den selektiven chemischen Abbau eines Segmentes hergestellt werden. Die Herausforderung besteht darin, die gewünschten Eigenschaften auf die molekulare Ebene zu übertragen, ein geeignetes Blockcopolymer zu designen und kontrolliert zu synthetisieren. In dieser Arbeit werden zunächst amphiphile, funktionale Blockcopolymere mittels kontrollierter Polymerisationsmethoden hergestellt und hinsichtlich ihrer molekularen Eigenschaften sowie ihrer Strukturbildung charakterisiert. Über drei spezifische Methoden werden diese zu mesoporösen (hierarchischen) Strukturen umgewandelt, welche ebenfalls hinsichtlich ihrer Struktur und Eigenschaften charakterisiert werden. Somit werden in dieser Arbeit neue Methoden zur Herstellung nanoskaliger, funktionaler Materialien etabliert, welche sensorische oder katalytische Eigenschaften zeigen, oder zur Filtration verwendet werden können.

## Abstract / EN

Nanotechnology offers opportunities to unite our technologized standard of living and the protection of the environment despite the high requirements in energy and resources involved. The intrinsic capability of self-assembly of block copolymers due to microphase separation can be used to produce highly ordered nanoscale structures. Using such soft templates enables the incorporation of specific functional sites as well as the targeted chemical conversion of individual building blocks. Nano- and mesoporous substances exhibit high inner surface area and can be fabricated from soft templates via selective degradation of one building block. Herein, our challenge is to transfer the targeted properties to the molecular level, to design the respective block copolymer and to synthesise it in a controlled manner. In the scope of this work, functional amphiphilic block copolymers are synthesized via controlled polymerization methods, the polymers are analysed regarding their molecular properties as well as their structure formation capabilities. Using three specific methods, the amphiphilic block copolymers are converted to (hierarchical) mesoporous structures, which are also characterized regarding their structure and properties. Thus, in this work new methods are established for the fabrication of nanoscale, functional materials, which can exhibit sensory or catalytic properties, or can be used for filtration applications.





*Meiner Familie, meinen Großmüttern, allen Gemmers.*



*“Lieber Herr Kollege, lassen Sie doch die Vorstellung mit den großen Molekülen; organische Moleküle mit einem Molekulargewicht über 5000 gibt es nicht! Reinigen Sie Ihre Produkte, dann werden diese kristallisieren und sich als niedermolekulare Stoffe erweisen”.*

Ein Ratschlag von H. Wieland (Nobelpreis 1927) an H. Staudinger (Nobelpreis 1953) in den 1920er Jahren, als Staudingers Konzept der Makromoleküle in der akademischen Welt für Aufruhr sorgte.<sup>[1]</sup>



## Danksagung

Zuallererst danke ich meinem Doktorvater Markus Gallei für die vielen Jahre gemeinsame Forschung. Danke für das Fördern, das Dranbleiben und das Vertrauen, das du mir entgegengebracht hast. Sowohl in Darmstadt als auch an der Universität des Saarlandes (UdS) habe ich viel Einzigartiges von dir und deiner Arbeitsgruppe gelernt. Danke, dass ich an so spannenden Arbeiten mitwirken durfte.

Weiterhin danke ich dem ganzen AK Gallei an der UdS, von Beginn an bis jetzt. Wir haben große Hürden genommen, wir haben Konflikte ausgelöst, um sie wieder zu lösen, und haben trotz allem zusammengehalten. Vielen Dank vor allem an die erste AK-Gallei Generation an der UdS, die gemeinsam im Saarland als Zugezogene dieses schöne Bundesland und seine Leute kennen und lieben lernen durfte.

Ein großer Dank geht an unsere Kooperationspartner innerhalb und außerhalb der UdS, die uns insbesondere im Bereich der Analytik bei all unseren Sonderwünschen, komplexen Fragestellungen und dem Einfädeln ins Manuskript unterstützt haben. Ein besonderer Dank geht an Dr. Bart-Jan Niebuur vom Leibniz Institut für Neue Materialien (INM), ohne den unsere morphologischen Analysen nicht möglich gewesen wären. Vielen Dank für deine wertvollen Beiträge und alles Gute für deine weitere wissenschaftliche Karriere!

Danke auch an den ehemaligen AK Rehahn an der TU Darmstadt. Danke an Tammy für deinen Beistand und deine Unterstützung, danke an Martina, und danke an alle, von denen ich lernen durfte und die in dem einen oder anderen Anruf fachliche und emotionale Unterstützung nach Saarbrücken gesendet haben.

Vielen Dank an Markus Biesalski und seinen Arbeitskreis, in dem ich aktuell forschen darf und auch hier tolle Wissenschaftler und gute Kollegen kennengelernt habe. Danke für den persönlichen Support auf dem langen Endspurt!

Zuletzt danke ich meiner Familie, meinen Freunden und Max. Danke für die endlose Geduld und das Verständnis, für das Tolerieren meiner Abwesenheit, und dass ihr den Glauben in mich nicht verloren habt. Ohne euch hätte ich weder das Studium noch meine Promotion durchgehalten.

Nach 12 Jahren seit Beginn meines Chemiestudiums hat das Ganze nun ein Ende in Form eines kleinen Buches, das nicht nur ich nun mit Stolz in den Händen halten darf.





## Publikationsliste

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01.05.2019 bis 31.10.2019 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie im Arbeitskreis von Herr Prof. Matthias Rehahn unter der Betreuung von Herr Prof. Markus Gallei an der TU Darmstadt sowie vom 01.11.2019 bis 31.10.2022 am Lehrstuhl für Polymerchemie im Arbeitskreis von Herrn Prof. Markus Gallei an der Universität des Saarlandes angefertigt.

Die folgenden Fachartikel sind im Rahmen dieser Arbeit entstanden und wurden publiziert:

### Wissenschaftliche Publikationen als Erstautorin:

- [1] Lea Gemmer, Qiwei Hu, Bart-Jan Niebuur, Tobias Kraus, Bizan N. Balzer, Markus Gallei  
„A block copolymer templated approach for the preparation of nanoporous polymer structures and cellulose fiber hybrids by ozone treatment“  
*Polymer Chemistry* **2022**, 13, 4028.<sup>[2]</sup>  
DOI 10.1039/d2py00562j
- [2] Lea Gemmer, Bart-Jan Niebuur, Christian Dietz, Daniel Rauber, Martina Plank, Florian V. Frieß, Volker Presser, Robert W. Stark, Tobias Kraus, Markus Gallei  
„Polyacrylonitrile-containing amphiphilic block copolymers: self-assembly and porous membrane formation“  
*Polymer Chemistry* **2023**, 14, 4825.<sup>[3]</sup>  
DOI 10.1039/d3py00836c

### Wissenschaftliche Publikationen mit geteilter Erstautorenschaft:

- [3] Sebastian Heinz, Lea Gemmer, Oliver Janka, Markus Gallei  
„Ferrocene-modified polyacrylonitrile-containing block copolymers as preceramic materials“  
*Polymers* **2024**, 16, 2142.<sup>[4]</sup>  
DOI 10.3390/polym16152142

#### Wissenschaftliche Publikationen als Mitautorin:

- [4] Florian V. Frieß, Qiwei Hu, Jannik Mayer, Lea Gemmer, Volker Presser, Bizan N. Balzer, Markus Gallei  
„Nanoporous block copolymer membranes with enhanced solvent resistance via UV-mediated cross-linking strategies“  
*Macromolecular Rapid Communications* **2022**, 43, 2100632.<sup>[5]</sup>  
DOI: 10.1002/marc.202100632
- [5] Florian V. Frieß, Frank Hartmann, Lea Gemmer, Jens Pieschel, Bart-Jan Niebuur, Matthias Faust, Tobias Kraus, Volker Presser, Markus Gallei  
„Thermo-responsive ultrafiltration block copolymer membranes based on polystyrene-block-poly(diethyl acrylamide)“  
*Macromolecular Materials and Engineering* **2023**, 2300113.<sup>[6]</sup>  
DOI: 10.1002/mame.202300113
- [6] Hanna Hübner, Bart-Jan Niebuur, Oliver Janka, Lea Gemmer, Marcus Koch, Tobias Kraus, Guido Kickelbick, Bernd Stühn, Markus Gallei  
„Crystalline carbosilane-based block copolymers: synthesis by anionic polymerization and morphology evaluation in the bulk state“  
*Macromolecular Chemistry and Physics* **2023**, 224, 2200178.<sup>[7]</sup>  
DOI: 10.1002/macp.202200178

Die Publikationen [1] bis [5] sind inhaltlich Gegenstand dieser Arbeit. Die Publikation [6] wird im kumulativen Teil dieser Arbeit nicht aufgegriffen.



# Inhalt

Abkürzungsverzeichnis.....	xx
1 Einleitung.....	2
2 Theoretische Grundlagen.....	4
2.1 Copolymere und Polymerarchitekturen.....	4
2.1.1 Statistische Copolymere.....	5
2.1.2 Blockcopolymere.....	7
2.2 Polymersynthese.....	10
2.2.1 Kontrollierte Polymersynthese.....	10
2.2.2 Anionische Polymerisation.....	13
2.2.3 Die ATRP.....	22
2.3 Funktionale Polymere.....	34
2.3.1 Polyacrylnitril.....	36
2.4 Mikrophasenseparation und poröse Materialien.....	40
2.4.1 Theorie der Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren.....	40
2.4.2 Poröse Materialien.....	48
2.4.3 Polymerbasierte Template zur Herstellung poröser Strukturen.....	49
2.4.4 Blockcopolymermembranen.....	51
3 Aufgabenstellung.....	56
4 Kumulativer Teil.....	58
4.1 Ein Verfahren auf Basis eines Blockcopolymeremplats zur Herstellung von nanoporösen Polymerstrukturen und Hybridmaterialien mit Cellulosefasern durch Ozonbehandlung.....	58
4.2 Ferrocenmodifizierte Polyacrylnitrilhaltige Blockcopolymere als präkeramische Materialien.....	80
4.3 Polyacrylnitril-haltige amphiphile Blockcopolymere: Selbstanordnung und Herstellung einer porösen Membran.....	98

4.4 Nanoporöse Blockcopolymermembranen mit erhöhter Lösungsmittelbeständigkeit über UV-medierte Vernetzungsstrategien .....	114
4.5 Thermoresponsive Blockcopolymermembranen zur Ultrafiltration auf Basis von Polystyrol- <i>block</i> -polydiethylacrylamid .....	124
5 Zusammenfassung und Ausblick.....	137
Referenzen.....	140
Verzeichnisse .....	152

## Abkürzungsverzeichnis

Anmerkung: Alle Abkürzungen für Monomere sind nur in Form der entsprechenden Polymere aufgeführt (z. B. ist MMA nicht aufgeführt, sondern in der Definition von PMMA inbegriffen).

Abkürzung	Bedeutung
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer
AGET	<i>activators generated by electron transfer</i>
AIBN	(Azobis(isobutyronitril))
ARGET	<i>activators regenerated by electron transfer</i>
ATRA	<i>atom transfer radical addition</i>
ATRP	<i>atom transfer radical polymerization</i>
BCC	<i>body-centered cubic spheres</i>
BCP	Blockcopolymer
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
BPN	1-Bromopropionitril
BrAN	Bromoacetonitril
C, C'	zylindrische Phase
CPN	1-Chloropropionitril
CRP	<i>controlled radical polymerizations</i>
C-X	kovalente Bindung zwischen Kohlenstoff und Halogenatom
DIB	Diiodbutan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPE	1,1-Diphenylethylen
DPHLi	1,1-Diphenylhexyllithium
G, G'	gyroidale Phase

HDPE	<i>high density polyethylen</i>
HER	<i>hydrogen evolution reaction</i>
HPL	Hexagonal perforierte Lamellen (Phase)
ICAR	<i>initiators for continuous activator regeneration</i>
IR	Infrarot
ISSET	<i>inner sphere electron transfer process</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
L, L'	lamellare Phase
LDPE	<i>linear low density polyethylen</i>
LED	<i>light emitting diode</i>
Me <sub>6</sub> TREN	Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amin
MFT	<i>mean-field theory</i>
MWCO	<i>molecular-weight-cut-off</i>
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMP	<i>nitroxide-mediated polymerization</i>
ORR	<i>oxygen reduction reaction</i>
OSET	<i>outer sphere electron transfer process</i>
PAA	Polyacrylsäure ( <i>poly acrylic acid</i> )
PAN	Polyacrylnitril
PDMAEMA	Poly-(2-(dimethylamino)-ethylmethacrylat)
PET	Polyethylenterephthalat
PL	perforierte Lamellen (Phase)
PLA	Polymilchsäure ( <i>poly lactic acid</i> )
PMDETA	<i>N,N,N',N',N''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
PHEMA	Poly(2-hydroxyethyl)methacrylat
PMMA	Polymethylmethacrylat

PnBA	Poly( <i>n</i> -butylacrylat)
PNIPAM	Poly( <i>N</i> -Isopropylacrylamid)
PP	Polypropylen
PtBS	Poly( <i>tert</i> -butylstyrol)
PVP	Polyvinylpyridin
RAFT	<i>reversible addition-fragmentation chain-transfer</i>
RDRP	<i>reversible deactivation radical polymerization</i>
REM	Rasterelektronenmikroskop
ROMP	ringöffnenden Olefin-Metathese-Polymerisation
S, S'	Kugeln (Phase)
SARA	<i>supplemental activator and reducing agent</i>
SAXS	<i>small angle x-ray scattering</i>
SBR	<i>styrene-butadiene -rubber</i>
SBS	Styrol-Butadien-Styrol Polymer
<i>s</i> -BuLi	<i>sec</i> -Butyllithium
SCFT	<i>self-consistent mean-field theory</i>
SET	<i>single-electron transfer</i>
<i>t</i> -BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TPE	thermoplastische Elastomere
TPMA	Tris(2-pyridylmethyl)amin
UV	Ultraviolett

## Formelzeichen    Bedeutung

$\alpha$	empirischer Stoffparameter
$\beta$	empirischer Stoffparameter
$\chi$	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter
$\mathbb{D}$	Dispersität
$d$	Domänenabstand
$\varepsilon$	Wechselwirkungsenergie
$G$	freie Enthalpie
$H$	Enthalpie
$I$	Initiator
$[I_t]$	Initiatorkonzentration zum Zeitpunkt $t$
$I_{ni}$	Initiatorfunktion
$K_{ATRP}$	Gleichgewichtskonstante der ATRP
$k_{app}$	Apparente Geschwindigkeitskonstante der ATRP
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$k_{act} / k_{da}$	Geschwindigkeitsrate der (De-) Aktivierung
$k_p$	Geschwindigkeitsrate der Propagation
$L_n$	Ligand
$M$	Monomer
$[M_t]$	Monomerkonzentration zum Zeitpunkt $t$
$Me$	Metallzentrum
$M_e$	<i>entanglement</i> (Verschlaufungs-) Molmasse
$M_n$	zahlenmittlere Molmasse
$M_w$	gewichtsmittlere Molmasse
$P$	Polymer
$pK_s$	Säurekonstante

$\overline{P}_n$	mittlerer Polymerisationsgrad
$[P^* / -]$	Konzentration der aktiven Zentren der Polymerketten
$\phi_x$	Volumenanteile
$R$	universelle Gaskonstante
$R_p$	Polymerisationsgeschwindigkeit
$S$	Entropie
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$T_m$	Schmelztemperatur
$v_{br}$	Bruttoreaktionsgeschwindigkeit
$X$	Halogenatom
$Z$	Anzahl gleicher Partner im Gittermodell



# 1 Einleitung

Der Einfluss menschengemachter Schadstoffe auf die Natur ist Bestandteil extensiver Forschung seit geraumer Zeit. Gerade im letzten Jahrzehnt ist der Fokus der Öffentlichkeit und der akademischen Forschung mehr und mehr auf den Klimawandel und seine Folgen für Mensch und Umwelt gerückt. Jedes Fachgebiet ist auf der Suche nach einem innovativen Einsatz seiner Erfindungen, beispielsweise um die Freisetzung von Kohlenstoffdioxid in die Atmosphäre zu verringern, Energieverbräuche zu senken, oder fossile Rohstoffe wie Erdöl und Erdgas zu ersetzen.

Die Nanotechnologie bietet Möglichkeiten unseren technologisierten Lebensstandard trotz des hohen Energie- und Ressourcenanspruchs mit dem Schutz unserer Umwelt zu vereinen. Vorwiegend bekannt sind hier nanostrukturierte anorganische Halbleiter, welche in Form von Solarzellen bereits in unseren Alltag eingezogen sind. Nano- und mesoporöse Substanzen weisen eine besonders große Oberfläche je Masseneinheit auf, was unter anderem eine höhere Materialeffizienz ermöglicht. Polymere als Ausgangsmaterialien sind besonders leicht, gut zugänglich und kostengünstig. Polymerbasierte Materialien finden daher in sogenannten „grünen“ Technologien bereits Anwendung, wie beispielsweise im Kontext der Wasseraufbereitung, der Brennstoffzellen, sowie der Sensorik. Die intrinsische Eigenschaft der Selbstanordnung von Blockcopolymeren durch Mikrophasenseparation wird dabei genutzt, um hochgeordnete und nanoskalige Strukturen herzustellen.<sup>[8–10]</sup>

Die Verwendung von Blockcopolymeren erlaubt nicht nur die Generierung von Nanostrukturen, sondern ermöglicht auch das Einbringen spezifischer Funktionen. Daher gibt es sowohl neue und innovative Materialien, als auch neue und vereinfachte Herstellungsmethoden mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten zu entdecken.<sup>[11–13]</sup>

Polyacrylnitril (PAN) ist beispielsweise als Präkursorpolymer für Carbonfasern bekannt.<sup>[14]</sup> In Blockcopolymeren oder nanoskaligen Partikeln eingebracht, können daraus nanostrukturierte Kohlenstoffe entstehen, welche für Anwendungen in der Elektrokatalyse und Energiespeicherung geeignet sind. Weiterhin zeigen poröse Kohlestrukturen mit Stickstoffanteilen katalytische Aktivität in der Sauerstoffreduktionsreaktion und sind ebenfalls über PAN als Präkursor zugänglich. Mit einem zweiten thermisch abbaubaren Segment im Blockcopolymer als weiches Templat können mesoporöse Katalysatorsysteme generiert werden, welche den Bedarf an Platin in solchen Systemen reduzieren.<sup>[15,16]</sup>

Ultrafiltrationsmembranen können zur schonenden und energieeffizienten Wasseraufbereitung eingesetzt werden.<sup>[17]</sup> Bei dieser Filtrationsmethode sollen Partikel und gelöste Makromoleküle mit Dimensionen zwischen 2 nm und 100 nm zurückgehalten werden.<sup>[18]</sup> Die Herstellung von Ultrafiltrationsmembranen aus Blockcopolymeren ist komplex, weshalb sich

ein neues Teilgebiet der Polymerforschung entwickelt hat. Die Eigenschaften solcher Membranen lassen sich durch das Design der Blockcopolymere steuern. Beispielsweise korrelieren die Porengrößen von Ultrafiltrationsmembranen mit den Molmassen der Polymere.<sup>[19,20]</sup> Zusätzlich können zum Beispiel thermisch schaltbare funktionale Einheiten oder Funktionalitäten mit besonderer Affinität zu Schadstoffen wie Schwermetallen eingebracht werden.<sup>[21,22]</sup>

Mit der Herstellung neuartiger Blockcopolymere wird darüber hinaus eine Vielzahl an funktionalen Polymeren für die Nanotechnologie zugänglich. Die Herausforderung der Forschung besteht darin, die gewünschten Eigenschaften auf die molekulare Ebene zu übertragen und ein geeignetes Blockcopolymer zu designen. Allerdings eröffnet die Weiterentwicklung der Polymersynthese- und der Analysemethoden in den letzten Jahrzehnten, insbesondere im Bereich der kontrollierten radikalischen Polymerisationen, neue Möglichkeiten für das gezielte Polymerdesign.<sup>[23,24]</sup>

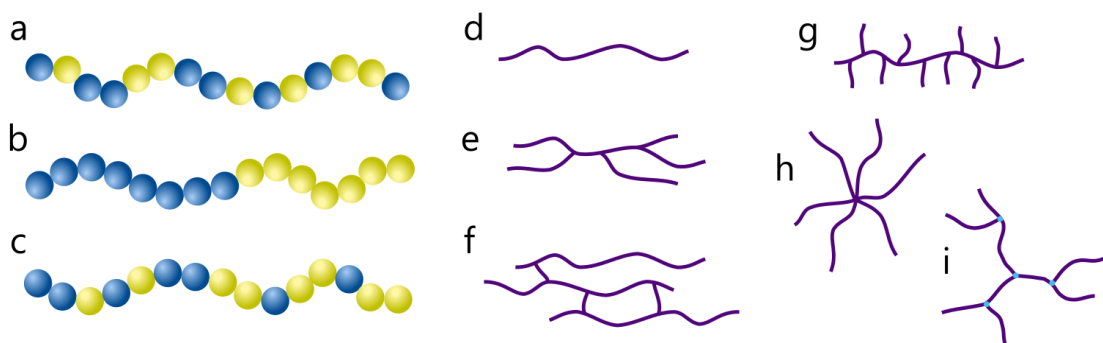
Die kontrollierten und lebenden Polymerisationsmethoden sind von großer Bedeutung für die Herstellung von Blockcopolymeren und somit zur Generierung geordneter und kontrollierbarer Nanostrukturen.<sup>[25]</sup> Trotz der vielen Errungenschaften ist das Synthetisieren jeder neuen Zusammensetzung eine Herausforderung. Das Herstellen und die intensive Charakterisierung solcher neuartiger Blockcopolymere mit ihren Eigenschaften zur Strukturbildung sind zentrale Aufgaben der Polymerchemie, wozu diese Arbeit einen Teil beiträgt.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Copolymere und Polymerarchitekturen

Polymere sind langkettige Moleküle, welche aus einer so hohen Anzahl an Wiederholungseinheiten bestehen, dass das Hinzufügen oder Wegnehmen einzelner Einheiten die makroskopischen Eigenschaften nicht verändert. Die Materialeigenschaften von Polymeren unterscheiden sich maßgeblich von denen niedermolekularer Substanzen. Das betrifft insbesondere die Löslichkeit, Mischbarkeit sowie die Schmelztemperatur  $T_m$  und Erweichungstemperatur (Glasübergangtemperatur  $T_g$ ). Charakteristische Moleküleigenschaften wie die Hydrophilie,  $pK_s$ -Werte oder chemische Eigenschaften der Seitengruppen bleiben dabei weitestgehend erhalten, was insbesondere für funktionale Polymere bedeutsam ist.<sup>[26,27]</sup>

Besteht eine Polymerkette aus mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Wiederholungseinheiten, handelt es sich um ein Copolymer. Je nach Anordnung der Wiederholungseinheiten entlang der Kette kann es sich dabei um statistische Copolymere, Gradientencopolymere oder Blockcopolymere handeln, wie es Schema 2-1 a bis c dargestellt ist. Diese können wiederum in verschiedenen Polymerarchitekturen vorliegen, was neben linearen Ketten (d) auch verzweigte Ketten (e) oder Netzwerke (f), Bürsten (g), Sterne (h) oder Dendrimere (i) sein können. Sowohl die Art als auch die Architektur der Kette bestimmen dabei die Polymereigenschaften, daher können durch abgestimmte Synthesen bestimmte Eigenschaften in einem Polymer erzielt werden. In dieser Arbeit werden vorrangig die linearen Ketten behandelt.<sup>[9,26]</sup>



Schema 2-1: Illustrative Darstellung von (a) einem statistischen Copolymer, (b) einem Blockcopolymer, (c) einem Gradientencopolymer, (d) einer linearen Kette, (e) einer verzweigten Kette, (f) einem Netzwerk, (g) einer Polymerbürste, (h) einem Stern, (i) einem Dendrimer.

Die weltweit am meisten produzierten Polymere bestehen in der Regel aus ein bis drei unterschiedlichen, über die ganze Kette zufällig angeordneten, Wiederholungseinheiten. Darunter fallen beispielsweise Polyolefine wie HDPE (Polyethylen mit hoher Dichte, engl.: *high density polyethylen*) oder PP (Polypropylen), ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere), PET (Polyethylenterephthalat) und Kautschuke (z. B. 1,4-Polyisopren). Die Polymerkette eines SBS (Styrol-Butadien-Styrol) Copolymers hingegen besteht aus drei langen aufeinanderfolgenden Segmenten aus Polystyrol (PS), Polybutadien (PBd) und PS, was die Polymereigenschaften entgegen einer zufälligen Anordnung wie in SBR (Styrol-Butadien-Gummi, engl.: *styrene-butadiene rubber*) wesentlich bestimmt. Während SBR ein gängiger Synthesekautschuk ist, der über Vulkanisation zum Elastomer verarbeitet wird, wird SBS als thermoplastisches Elastomer verwendet. SBS ist das wohl bekannteste und meistproduzierte Blockcopolymer und ein Exempel sowohl für die großtechnische anionische Polymerisation als auch für die einzigartigen Eigenschaften von Blockcopolymeren.<sup>[26–28]</sup>

### 2.1.1 Statistische Copolymere

Ein statistisches Copolymer besteht aus mindestens zwei verschiedenen Wiederholungseinheiten, die entlang der Kette statistisch verteilt sind. Im Gegensatz zu Blockcopolymeren mitteln sich hierbei die Eigenschaften der jeweiligen Homopolymere. Ein Copolymer aus MMA (Methylmethacrylat) und nBA (*n*-Butylacrylat) weist somit einen gemittelten Glasübergangsbereich auf, der gemäß der vorliegenden Comonomeranteile zwischen dem von PnBA (Poly(*n*-butylacrylat)) und PMMA (Polymethylmethacrylat) liegt. Durch die Verwendung von statistischen Copolymeren können Polymereigenschaften gezielt kombiniert werden – so besitzt das Copolymer NBR (engl.: *Nitrile-Butadiene-Rubber*), das aus Acrylnitrileinheiten und Butadieneinheiten besteht, die Flexibilität eines Polybutadien-Elastomers und ist gleichzeitig chemisch inert und unlöslich wie Polyacrylnitril (PAN). Das Acrylnitril-Butadien-Styrol Copolymer (ABS) ist ein besonders schlagzähes und stabiles statistisches Terpolymer, welches häufig in Fahrzeuginnenräumen in Form verchromter Bauteile eingesetzt wird. Durch die Copolymerisation lassen sich also Polymereigenschaften intrinsisch anpassen, was die Verwendung von Additiven ersetzen kann.<sup>[26,28]</sup>

Grundsätzlich können Monomere copolymerisiert werden, wenn sie unter gleichen Bedingungen mit derselben Methode polymerisierbar sind. Die meisten Copolymere werden über die freie radikalische Polymerisation hergestellt. Dabei handelt es sich entsprechend um Acrylate, Methacrylate, Diene, Styrole und andere Vinylmonomere. Die Comonomeranteile bestimmen dabei wesentlich die Eigenschaften des resultierenden Copolymers. Welche Monomer-Anteile in einem Copolymer erzielt werden, hängt zum einen vom Monomergehalt im Synthesegemisch ab, und weiterhin von den relativen Reaktivitätsparametern der Monomere. Diese sind definiert durch die Reaktivität der verschiedenen propagierenden

Kettenenden gegenüber der verschiedenen Monomeren und werden durch den Copolymerisationsparameter angegeben. In vereinfachten Modellen, wie dem Terminalmodell, wird für den Copolymerisationsparameter nur die letzte propagierende Einheit betrachtet. Ist das propagierende Kettenende mit Monomer A deutlich reaktiver gegenüber Monomer A als B, ist der Copolymerisationsparameter groß, und Monomer A wird dementsprechend bevorzugt in die Kette eingebaut. Auf diese Weise lassen sich Copolymerisationen von definierten Monomeren in Kategorien einteilen. Der beschriebene Fall entspricht einer idealen Copolymerisation, bei welcher stets im Copolymer ein größerer Anteil Monomer A vorhanden ist als im Reaktionsgemisch. Eine azeotrope Copolymerisation hingegen tritt auf, wenn die propagierenden Kettenenden einer Monomersorte bevorzugt mit der jeweils anderen Monomersorte reagieren – dann besteht eine Tendenz zur alternierenden Copolymerisation. Das hat zur Folge, dass die Unterschusskomponente des Reaktionsgemisches im isolierten Copolymer überrepräsentiert ist. Solche Fälle haben einen azeotropen Punkt, an dem die Zusammensetzung des Copolymers genau dem der Monomerzusammensetzung entspricht. Die Lage des azeotropen Punktes ist für Monomerpaare bei einer gegebenen Polymerisationsmethode definiert. Gleiches gilt für die Copolymerisationsparameter und die daraus folgende Kategorie.<sup>[26,27]</sup>

Die Copolymerisationsparameter variieren stark mit der Polymerisationsmethode, da diese das propagierende Kettenende und somit die Stabilität und Reaktivität bestimmt.<sup>[27]</sup> Styrol und Acrylnitril copolymerisieren in der radikalischen Polymerisation azeotrop mit einem azeotropen Punkt bei einem Styrolanteil von 63 %.<sup>[29,30]</sup> Insbesondere bei der anionischen Polymerisation ist der Einfluss von Ionen und Lösungsmitteln auf die Copolymerisationsparameter groß. So kann beispielsweise die Copolymerisation von Styrol und Isopren mit starker Bevorzugung von Styrol in THF ablaufen, oder aber mit starker Bevorzugung von Isopren in Toluol.<sup>[26]</sup>

Die Copolymerisation hat eine hohe Bedeutung im Polymerdesign. Es können nicht nur die beschriebenen physikalischen und mechanischen Eigenschaften beeinflusst werden, sondern auch funktionale Eigenschaften. Der Effekt der Copolymerisation kann auch als Lösung für synthetische Probleme genutzt werden, wie bei der Umkehr der Reaktivitätsfolge bei Blockcopolymeren aus der ATRP (engl.: *atom transfer radical polymerization*, siehe Kapitel 2.2.3).<sup>[31]</sup> Weiterhin können manche Monomere nur mithilfe von Comonomeren überhaupt zu Polymeren umgesetzt werden, wenn beispielsweise der sterische Anspruch des Monomers zu groß ist. Haben zwei Comonomere eine starke Bevorzugung der jeweiligen Homopolymerisation, können Blockcopolymere unter Umständen in *one-pot* Synthesen hergestellt werden. E. GRUNE *et al.* stellten 2018 eine solche Synthese vor, in der Isopren und 4-Methylstyrol mittels anionischer Polymerisation umgesetzt wurden. Die Tendenz zur

Copolymerisation ist dabei so gering, dass erst bei hohen Umsätzen von Isopren 4-Methylstyrol copolymerisiert wird. Es entsteht ein steiler Gradient zwischen Isopren und 4-Methylstyrol, und daraufhin wird 4-Methylstyrol bis zu vollständigem Umsatz polymerisiert.<sup>[32]</sup> Das mittlere Segment mit Gradient ist dabei so klein, dass eine Mikrophasenseparation beobachtet werden kann, die vergleichbar ist mit der eines Blockcopolymers.<sup>[33]</sup>

### 2.1.2 Blockcopolymere

Bei Blockcopolymeren handelt es sich um Polymere aus zwei kovalent verknüpften Blocksegmenten, die aus chemisch unterschiedlichen Wiederholungseinheiten aufgebaut sind, wie es in Schema 2-1 (b) dargestellt ist. Während die Eigenschaften eines linearen Polymers aus nur einem Segment weitgehend über die Molmasse  $M$ , die Molmassenverteilung und die Dispersität  $\bar{D}$ , die Glasübergangstemperatur, die Kristallinität und Schmelztemperatur, die Zersetzungstemperatur, und die Löslichkeit und Quellbarkeit charakterisiert werden, sind bei Blockcopolymeren zusätzlich die Anteile der verschiedenen Blocksegmente zu berücksichtigen. Im Blockcopolymer bleiben die charakteristischen Eigenschaften der jeweiligen Homopolymere erhalten. So zeigt also PS-*b*-PBd zwei Glasübergangstemperaturen, eine bei 100 °C von dem PS-Segment und eine zwischen -100 °C und -50 °C von dem PBd-Segment. Ein PS-*b*-PBd Blockcopolymer mit hohem PS-Anteil liegt bei Raumtemperatur als hartes Material vor, während ein Blockcopolymer mit hohem PBd-Anteil weich und oder sogar zähflüssig vorliegt. Neben den Polymeren und deren Anteilen im Blockcopolymer spielt die Mikrophasenseparation eine große Rolle für die Materialeigenschaften. Das eingangs erwähnte Triblockcopolymer SBS bildet in dem weichen Polybutadien feste Polystyrolmikrodomänen aus, welche physikalische Vernetzungspunkte bilden und dem Material elastomere Eigenschaften verleihen. Beim Erhitzen über die Glasstemperatur erweichen die Polystyrol-domänen, somit erweichen die Vernetzungspunkte und das Polymer wird thermoplastisch. Dieses Materialverhalten ist nur möglich durch die Kombination zweier Polymere mit sehr hoher und sehr niedriger Glasübergangstemperatur in einem Molekül. Diese Polymere werden als thermoplastische Elastomere (TPE) bezeichnet und finden Anwendung als *Soft-Touch* Oberflächen oder in Schuhsohlen.<sup>[13,27]</sup>

Eine weitere Eigenschaft, die Blockcopolymere zu solch vielfältigen und einzigartigen Materialien macht, ist die Amphiphilie. Ein Blockcopolymer ist amphiphil, wenn die zwei Polymersegmente eine deutlich verschiedene Polarität aufweisen.<sup>[34]</sup> Besteht ein Blockcopolymer aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Segment, dann ist es im klassischen Sinne amphiphil und bildet in Wasser Mizellen, wie beispielsweise PS-*b*-PEO oder PS-*b*-Poly(2-vinylpyridin).<sup>[35,36]</sup>

Die Synthese von definierten Blockcopolymeren ist eine besondere Herausforderung und erfolgt in der Regel über kontrollierte Polymerisationsmethoden. Die Synthese kann über zwei Wege erfolgen. Entweder werden die zwei Segmente parallel synthetisiert und anschließend kovalent verknüpft, oder das Polymer wird linear synthetisiert, entweder sequenziell oder im *one-pot* Verfahren. Der zweite Ansatz ist beispielsweise über die anionische Polymerisation und über die ATRP zugänglich und wird in den jeweiligen Kapiteln zur Polymersynthese (Kapitel 2.2.2 und 2.2.3) gesondert behandelt. Das Verknüpfen zweier Polymersegmente zum Blockcopolymer hat den Vorteil, dass jedes Polymersegment einzeln synthetisiert wird, und somit eine Kombination von Polymerisationsmethoden möglich ist. Durch eine clevere Kombination aus Endgruppenfunktionalisierung und Initiator-Design können zwei Blocksegmente miteinander verknüpft werden, die über eine sequenzielle Methode schlecht miteinander zu kombinieren wären. Das Zusammenfügen wird häufig mittels *Click*-Chemie verwirklicht und hat in den letzten Jahren merklich an Aufmerksamkeit und Qualität gewonnen. Die *Click*-Chemie ist eine Methode aus der synthetischen organischen Chemie, Biochemie und Polymerchemie.<sup>[37]</sup> Zur Herstellung von Blockcopolymeren werden die zwei Polymersegmente als Homopolymere synthetisiert und mit spezifischen reaktiven Gruppen versehen. Es werden dabei Methoden zur chemischen Umwandlung genutzt, die mit geringem Aufwand in höchster Effizienz ablaufen. Dazu zählen die Azid-Alkin-Cycloaddition sowie andere Cycloadditionen, und die Thiol-En-Kupplung.<sup>[38]</sup> M. PLANK *et al.* konnten so PS-*b*-Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) aus einer Kombination aus der anionischen Polymerisation und ATRP herstellen, sowie neuartige, funktionale Blockcopolymere.<sup>[39]</sup>

In dieser Arbeit sollen die Eigenschaften und Anwendungen von funktionalen Polymeren, statistischen Copolymeren und Blockcopolymeren im Fokus stehen, wobei die Mikrophasenseparation dafür eine entscheidende Rolle spielt (siehe Kapitel 2.4.1). Eine kontrollierte Polymersynthese ist unabdingbar, um eine definierte Mikrophasenseparation zu erzielen. Die in dieser Arbeit verwendeten Synthesemethoden, die anionische Polymerisation und die ATRP, werden daher in den nachfolgenden Kapiteln ausführlich beschrieben.

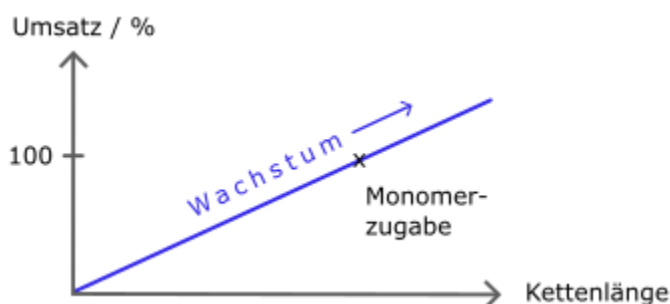


## 2.2 Polymersynthese

Die freie radikalische Polymerisation ist die am häufigsten verwendete Kettenwachstumspolymerisation. Einige der großtechnisch relevantesten Thermoplaste werden mittels radikalischer Prozesse hergestellt, darunter Polyethylen (LDPE, engl.: *linear low density polyethylen*), PS, Polyvinylchlorid und PMMA. Die weiteren großtechnisch relevantesten Methoden sind die katalytische Polymerisation (PP, HDPE), die Polykondensation (PET, Polyamide) und die Polyaddition (Polyurethane). Unter der Vielzahl an verfügbaren Methoden zur Polymersynthese sind nur wenige dazu geeignet, definierte Polymere hinsichtlich ihrer Kettenlänge, der Dispersität, und ggf. der Comonomeranteile und der Architektur zu synthetisieren. Diese Syntheseanforderung erfüllen allein die kontrollierten Polymerisationsmethoden, welche insbesondere für die Synthese von Blockcopolymeren und Polymeren komplexer Architektur unabdingbar sind.<sup>[40]</sup>

### 2.2.1 Kontrollierte Polymersynthese

Der Vorreiter der kontrollierten Polymerisationen ist die anionische Polymerisation. Anhand der anionischen Polymerisation definierte SZWARC 1956 in seinem ikonischen Paper „*living polymers*“ den Begriff der „lebenden“ Polymerisation, der bis heute dafür verwendet wird.<sup>[41]</sup> In einer „lebenden“ Polymerisation startet jede Initiatorfunktionalität eine neue Kette. Durch die Abwesenheit von Abbruch- und Übertragungsreaktionen wachsen alle Ketten linear mit dem Monomerverbrauch. Bei vollständigem Umsatz bleiben die Kettenenden aktiv bzw. „lebend“, und wachsen bei einer erneuten Monomerzugabe weiter, wie es in Schema 2-2 illustriert ist. Die Ketten bleiben so lange aktiv, bis sie durch elektrophile Reagenzien terminiert werden.<sup>[41,40]</sup> Das simultane Wachstum und der vollständige Umsatz haben zur Folge, dass mit der anionischen Polymerisation äußerst präzise Polymere mit vorhersagbaren Molmassen synthetisiert werden können, welche zudem eine enge Molmassenverteilung aufweisen.



Schema 2-2: Illustration der Charakteristika einer lebenden Polymerisation.

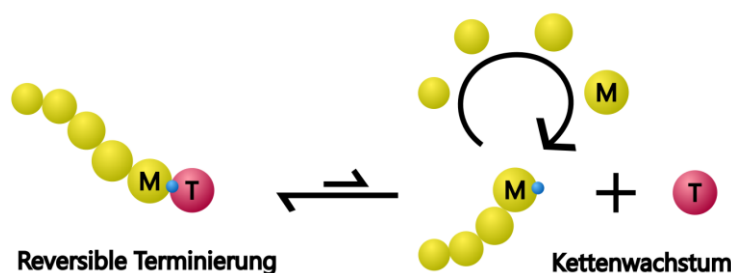
Die anionische Polymerisation ist nicht nur das Vorzeigbeispiel für die lebende Polymerisation, sondern auch für die Synthese von Blockcopolymeren.<sup>[40]</sup> SZWARC und seine Mitarbeiter veröffentlichten 1956 ein weiteres Paper, in dem sie beschrieben, dass sie unter anderem Blockcopolymere aus Styrol und Isopren herstellen konnten.<sup>[42]</sup>

Lange blieb die anionische Polymerisation einzigartig in der kontrollierten Polymersynthese. Einschränkungen in der Zugänglichkeit funktionaler Monomere sowie die aufwändige Aufreinigung und die tiefen Temperaturen, die für viele Synthesen notwendig sind, trieben die Suche nach alternativen kontrollierten Synthesemethoden an. Der Schlüsselfaktor dabei war das Verhindern der Abbruch- und Übertragungsreaktionen. An dieser Stelle wird ein kurzer Überblick über die seither entwickelten weiteren lebenden Polymerisationsmethoden gegeben.<sup>[40]</sup>

Die kationische Polymerisation neigt stärker zu Nebenreaktionen als die anionische Polymerisation, einschließlich Umlagerungen und Übertragungsreaktionen. Erst durch die Entdeckung passender Initiatoren und Lewis-Säuren als Aktivatoren (Katalysatoren) konnte Kontrolle über die Initiierung, das Wachstum und die Terminierung erreicht werden. Isobutylen kann beispielsweise kontrolliert kationisch polymerisiert werden, sowie THF (Tetrahydrofuran) in einer ringöffnenden Polymerisation.<sup>[43]</sup>

Die weltweit größten Produktionsmengen an Polymer werden durch übergangsmetall-katalysierte Polyinsertion, die auch als koordinative Polymerisation bezeichnet wird, hergestellt. Dabei handelt es sich um eine potenziell lebende Polymerisationsmethode für aliphatische, nicht-funktionale  $\alpha$ -Olefine. Durch das stereospezifische Design des Katalysators kann zusätzlich die Stereoregularität des Polymers eingestellt werden. Einschlägige Beispiele hierfür sind HDPE, Ethylen-Propylen-Blockcopolymere und PP.<sup>[40]</sup>

Charakteristisch für radikalische Reaktionen ist deren hohe Reaktivität und damit geringe Selektivität, was bei Polymerisationen zu einem hohen Grad an Verzweigungen und Abbruchreaktionen führt. Eine „kontrollierte radikalische Polymerisation“ kann durch eine simultane Initiierung sowie das Einführen eines Aktivierungs-Desaktivierungs-Gleichgewichts erlangt werden. Dieses Gleichgewicht liegt deutlich auf der desaktivierten Seite (Schema 2-3 linke Seite), wodurch die Konzentration an Radikalen (blauer Punkt) im Reaktionsgemisch stark reduziert ist. Bei der vorübergehenden Aktivierung des Polymers finden Wachstumsschritte nach dem Mechanismus der radikalischen Polymerisation statt. Die typischen Terminierungs- und Übertragungsreaktionen zwischen zwei radikalischen Spezies sind bei dieser Reaktionsführung sehr unwahrscheinlich und können gegenüber dem Kettenwachstumsschritt in einem weiten Umsatzbereich vernachlässigt werden. Der Zusammenhang zwischen Umsatz und Polymerisationsgrad ist somit im mittleren Umsatzbereich linear und weist die Charakteristika einer kontrollierten Polymerisation auf.<sup>[40]</sup>



Schema 2-3: Darstellung des zentralen Aktivierungs-Desaktivierungs-Gleichgewichts der kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden. In Gelb (M) Monomere bzw. Wiederholungseinheiten dargestellt, in Rot (T) das terminierende- und aktivierende Reagenz. Der blaue Punkt stellt das terminierte und aktivierte Radikal dar.

Dieses Prinzip haben die gängigen kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden, oder CRPs (engl.: *controlled radical polymerizations*), gemein. Die CRP-Methoden umfassen die ATRP (*atom transfer radical polymerization*), die NMP (*nitroxide-mediated polymerization*) und die RAFT-Polymerisation (*reversible addition-fragmentation chain-transfer*), sowie weiterentwickelte und verwandte Methoden.<sup>[44]</sup>

Die CRP-Methoden sind keine klassischen lebenden Polymerisationen. Der Kettenwachstumsmechanismus ist radikalischer Natur und es kommt aufgrund der abnehmenden Monomerkonzentration bei hohen Umsätzen verstärkt zu Abbruch- und Übertragungsreaktionen. Somit sind die Bedingungen für eine lebende Polymerisation nicht mehr gegeben, ebenso wenig wie die Einheitlichkeit der erhaltenen Polymere. Deswegen werden die CRP-Methoden auch als „quasi-lebende“ Polymerisation bezeichnet, oder als RDRP (engl.: *reversible deactivation radical polymerization*), also als „radikalische Polymerisation mit reversibler Deaktivierung“, um den Begriff der „Kontrolle“ gänzlich zu umgehen. In dieser Arbeit wird die Abkürzung CRP verwendet, da hier die Kontrolle und die Einheitlichkeit der erhaltenen Polymere eine zentrale Rolle spielt.<sup>[44]</sup>

Die kontrollierten radikalischen Polymerisationen wurden aufgrund ihrer zahlreichen Vorteile mittlerweile umfassend erforscht und zählen zu den etablierten Polymerisationsmethoden. Ein Grund dafür, ist das breite Spektrum an zugänglichen Monomeren mit nahezu beliebigen funktionalen Gruppen, sowie die in der Regel einfache Durchführung der Synthese.<sup>[25,45,46]</sup>

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der anionischen und der kontrolliert radikalischen Polymerisation, diese werden in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

### 2.2.2 Anionische Polymerisation

Die Geschichte der anionischen Polymerisation geht noch etwas weiter zurück als zu MICHAEL SZWARC. KARL ZIEGLER und WILHELM SCHLENK entdecken die Polymerisation von Dienen durch Natriumsalze bereits vor 1910, und SZWARC und seine Mitarbeiter konnten 30 Jahre später Styrol und Diene durch Alkalimetallkomplexe aromatischer Kohlenwasserstoffe anionisch polymerisieren. Die anionische Polymerisation ist heutzutage gut erforscht, der Mechanismus, die Möglichkeiten und Anwendungsbeispiele werden in diesem Kapitel dargelegt.<sup>[47,48,49,50]</sup>

Grundsätzlich können  $\alpha$ -Olefine mit elektronenziehenden Gruppen oder Ringstrukturen, die keine aciden Protonen oder andere elektrophile Funktionen haben, carbanionisch polymerisiert werden. Neben Styrol, Butadien und Isopren war MMA eines der ersten Monomere, das die Gruppe um SZWARC anionisch polymerisieren konnte.<sup>[41,42,51]</sup> Später folgten auch andere polare Vinylmonomere wie Vinylpyridine, weitere Methacrylate und Acrylate, sowie einige cyclische Monomere wie beispielsweise Oxirane und Siloxane. Einige funktionale Monomere, die beispielsweise Hydroxyfunktionen tragen, können durch die Verwendung passender Schutzgruppen anionisch polymerisiert werden.<sup>[40]</sup>

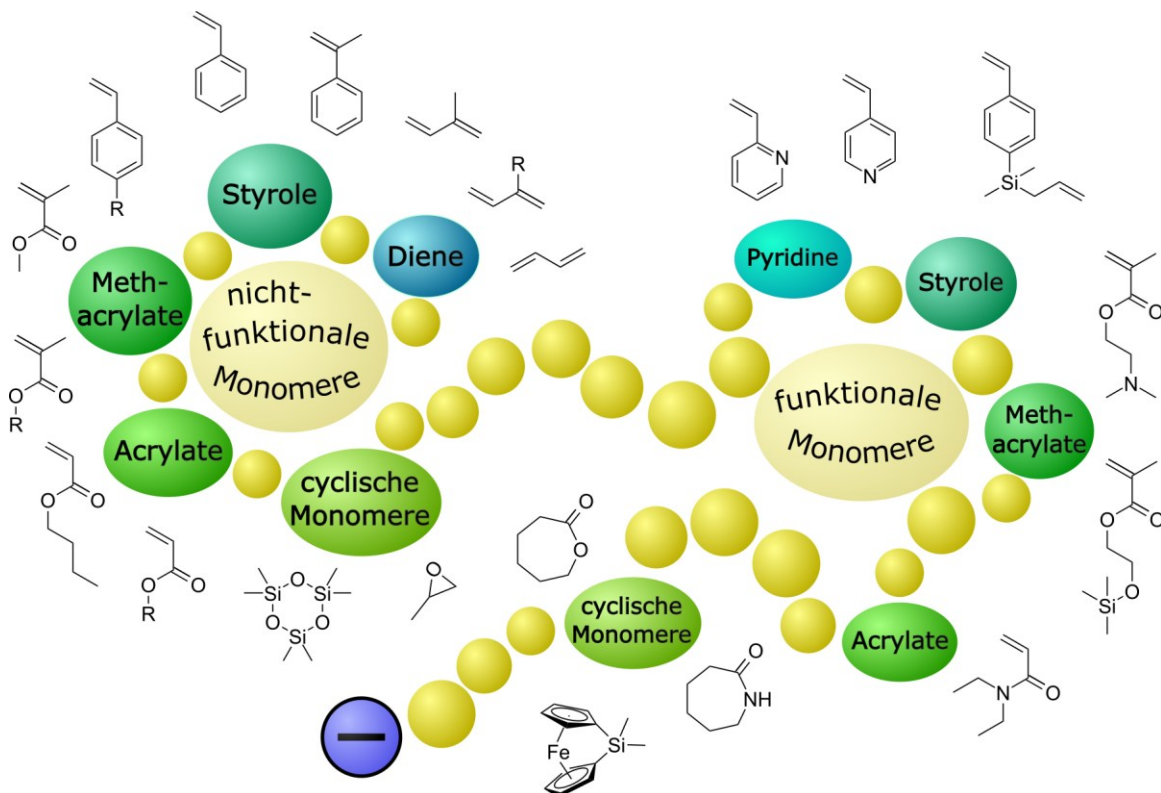


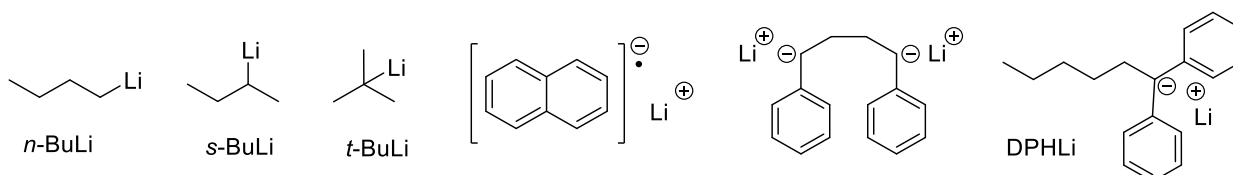
Abbildung 2-1: Illustrative Kategorisierung von Monomer-Gruppen (links) und Beispiele funktionaler Monomere aus verschiedenen Kategorien (rechts), die anionisch polymerisiert werden können.

## Mechanismus

Wie bei jeder Kettenwachstumspolymerisation ist der Mechanismus der anionischen Polymerisation in drei Schritte zu unterteilen: die Initiierung, das Wachstum und die Terminierung. Die anionische Polymerisation zeichnet dabei ein sehr schneller und simultaner Kettenstart und ein langsames Wachstum aus, was unter anderem zu der charakteristischen einheitlichen Molmassenverteilung führt.<sup>[52]</sup>

Ein Kettenwachstum kann über Carbanionen, Oxyanionen oder andere Heteroatome wie Stickstoff und Schwefel stattfinden. Aufgrund der Relevanz von Polyethylenglykol (PEG) insbesondere im pharmakologischen Bereich ist die oxyanionische Polymerisation stark vertreten. Die carbanionische Polymerisation besitzt allerdings das weiteste Monomerspektrum und die größte Relevanz.<sup>[40]</sup>

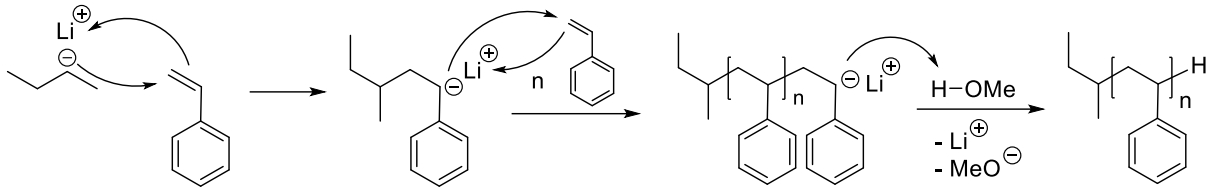
Zur Generierung der Carbanionen muss zunächst der Initiator reaktiv genug sein, um die Vinylposition des Monomers ohne Nebenreaktionen mit vollständigem Umsatz nukleophil anzugreifen. Für die Auswahl eines passenden Initiators sind die  $pK_s$ -Werte der korrespondierenden Säuren von Bedeutung. Für gängige Systeme (z. B. Styrole, Diene) werden Alkylolithiumverbindungen (Schema 2-4) als Initiatoren verwendet, deren korrespondierende  $pK_s$ -Werte über 50 liegen. Die Kohlenstoff-Lithium-Bindung von Alkylolithiumverbindungen wie *sec*-Butyllithium (*s*-BuLi) oder *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) zeigt je nach Umgebung einen polarisierten kovalenten, oder einen ionischen Charakter. Das entsprechende Kohlenstoffatom zeigt damit eine besonders hohe Nukleophilie.<sup>[48]</sup>



Schema 2-4: Alkylolithiumverbindungen als Initiatoren für die anionische Polymerisation und ihre Abkürzungen: *n*-Butyllithium, *sec*-Butyllithium, *tert*-Butyllithium, Lithiumnaphthalid, Styroldimer als Dianion, 1,1-Diphenylhexyllithium.

Butyllithiumverbindungen liegen in unpolaren Lösungsmitteln als Aggregate in Form von Tetrameren und Hexameren vor. In THF (-108 °C) liegt *tert*-Butyllithium (*t*-BuLi) als Dimer vor, *s*-BuLi befindet sich in einem Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer, und *n*-BuLi liegt in einem Gemisch aus Dimeren und Trimeren vor.<sup>[48]</sup> Die Reaktivität der Initiatoren ist abhängig von dem Assoziierungsgrad, welcher auch vom Lösungsmittel beeinflusst wird.<sup>[48]</sup> Der Mechanismus der Initiierung von Styrol durch *sec*-Butyllithium (*s*-BuLi) ist in Schema 2-5 gezeigt. Ein bidirektionales Kettenwachstum kann durch Natrium- oder Lithiumnaphthalid

(Schema 2-4) erzielt werden. Es handelt sich dabei um ein Radikalanion, welches zunächst durch *single electron transfer* (SET)-Reaktionen zu zwei Monomeren radikal-anionische Styrole generiert, welche zum Styroldimer als Dianion (Schema 2-4) rekombinieren. Dieses kann in zwei Richtungen propagieren, dieser Initiator generiert also zwei aktive Zentren.<sup>[40,42]</sup>



Schema 2-5: Mechanismus von Initiierung und Kettenstart von Styrol durch *sec*-Butyllithium.

Für die Initiierung von Monomeren mit elektrophilen Gruppen wie einer Carbonylgruppe, müssen häufig sterisch gehinderte oder weniger nukleophile Initiatoren verwendet werden. Beispielsweise kann MMA nicht mittels Butyllithium initiiert werden, da dieses auch die Carbonylgruppe angreift. Stattdessen wird aus *n*-BuLi und 1,1-Diphenylethylen (DPE) 1,1-Diphenylhexyllithium (DPHLi, Schema 2-4) als stark sterisch gehinderter Initiator hergestellt, welcher dann selektiv an der Vinylgruppe angreifen kann.<sup>[40,48]</sup>

Sind die Nebenreaktionen beim Kettenwachstum unterdrückt und liegen keine relevanten Verunreinigungen vor, verläuft die Propagation bis zum vollständigen Umsatz weiter und die anionischen Kettenenden bleiben aktiv. An dieser Stelle ist der mittlere Polymerisationsgrad  $\overline{P}_n$  durch den Quotienten aus anfänglichen Monomerkonzentration  $[M_0]$  und der Konzentration an Initiatorfunktionen  $[I_0]$  gegeben, was durch Gleichung (2-1) ausgedrückt wird. Die Anzahl aktiver Zentren  $P^-$  im Kettenwachstum entspricht der Anzahl an vorhandenen Initiatorfunktionen  $I_0$ . Die Molmassendispersität  $\mathbb{D}$  kann näherungsweise durch Gleichung (2-2) berechnet werden.<sup>[40]</sup>

$$\overline{P}_n = \frac{[M_0]}{[P^-]} = \frac{[M_0]}{[I_0]} \quad (2-1)$$

$$\mathbb{D} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \approx 1 + \frac{1}{\overline{P}_n} \quad (2-2)$$

Die Struktur des Carbanions wird neben dem chemischen Aufbau des Initiators oder Monomers maßgeblich vom Lösungsmittel und dem Gegenion bestimmt, und ist bedeutend für den Mechanismus und die Kinetik von Initiierung und Wachstum. Es liegt ein dynamisches Gleichgewicht zwischen aggregierten Ionen, Kontaktionenpaaren, solvatgetrennten

Ionenpaaren und freien Carbanionen vor. Wobei die Polymerisation bei aggregierten Ionen am langsamsten ist, und bei freien Ionen am schnellsten. Polare Lösungsmittel wie THF und eine niedrige Carbanionenkonzentration verschieben das Gleichgewicht in Richtung freier Ionen, und apolare Lösungsmittel wie Kohlenwasserstoffe (Benzol, Hexan) und niedrige Temperaturen in Richtung aggregierter Ionen. Auch die Elektronendichte des Carbanions und die Größe und Ladung des Kations beeinflussen die Lage dieses sogenannten FUOSS-WINSTEIN-Gleichgewichts.<sup>[40]</sup> Bereits das Zufügen kleinster Mengen solvatisierender oder koordinierender Agenzien beeinflusst die Ionenstruktur und damit die Propagationsgeschwindigkeit maßgeblich. Die Propagation von Polystyryllithium verläuft beispielsweise in THF zehn Mal schneller als in Dioxan, wobei diese Änderung aus dem Einfluss des Lösungsmittels auf die Carbanionenstruktur resultiert. Details in diesem Zusammenhang sind ausführlich beschrieben in beispielsweise „*Ionic Polymerization and Living Polymers*“ von MICHAEL SZWARC und MARCEL VAN BEYLEN.<sup>[47]</sup>

Die Kinetik der anionischen Polymerisation wird durch die von der Initiierung bis zur Terminierung gleichbleibende Anzahl an aktiven Zentren bestimmt. Die Anlagerung von Monomer  $M$  während der Propagation verläuft viel langsamer als der Initiierungsschritt ( $k_i \gg k_p$ ), sodass dieser bei der Betrachtung der Polymerisationsgeschwindigkeit vernachlässigt wird. Die Polymerisationsgeschwindigkeit  $v_{br}$  folgt somit einer Kinetik 1. Ordnung und ist in den Gleichungen (2-3) und (2-4) dargestellt.<sup>[40]</sup>

$$v_{br} = \frac{d[M]}{dt} = k_p[P^-][M] = k_p[I_0][M] \quad (2-3)$$

$$\ln\left(\frac{[M_0]}{[M_t]}\right) = k_p[P^-]t = k_{app}t \quad (2-4)$$

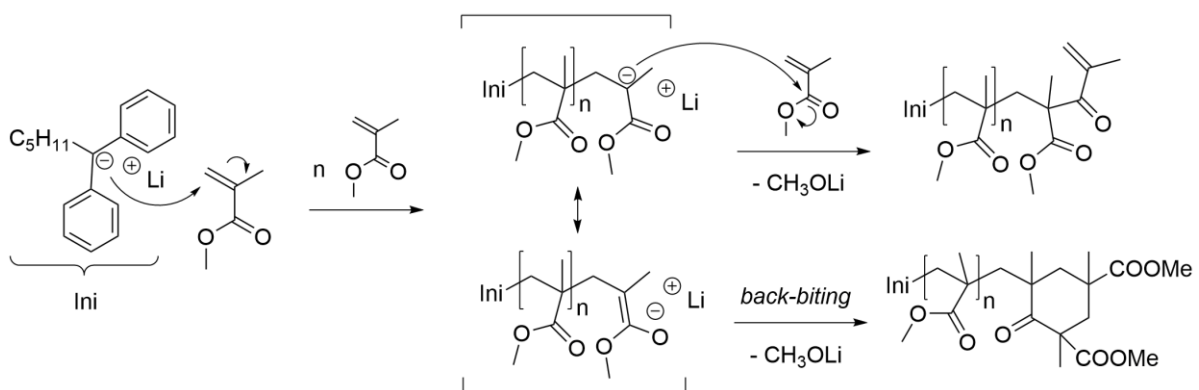
Wird  $\ln([M_0][M_t]^{-1})$  gegen die Zeit  $t$  aufgetragen, erhält man eine Gerade, aus deren Steigung die apparente Geschwindigkeitskonstante  $k_{app}$  abgelesen werden kann.<sup>[40]</sup>

Diene weisen zwei polymerisierbare Funktionalitäten auf, daher kann der Propagationsschritt in regioisomere Konfigurationen erfolgen. Der einfachste Fall ist Butadien, welches in der 1,2- und der 1,4-Verknüpfung anlagern kann. Für Isopren gibt es mit der 3,4-Verknüpfung eine weitere regioisomere Wiederholungseinheit. Auch die Regiochemie hängt dabei vom Gegenion, dem Lösungsmittel, der Konzentration der aktiven Zentren, der Temperatur und dem Vorhandensein von LEWIS-Basen ab. Jeder dieser Parameter beeinflusst die Struktur des anionischen Kettenendes sowie die bevorzugte Bildung von Aggregaten und die Anlagerung von Monomeren.<sup>[40]</sup>

Insbesondere die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst die 1,4-Verknüpfungsanteile im Polyisopren. Während in Cyclohexan bei 25 °C 94 % 1,4-Verknüpfungsanteil erhalten werden kann, sind es bei 30 °C in THF 12 %, wobei hier die 3,4-Verknüpfung mit 59 % dominiert. Ein wesentlicher Unterschied liegt im geringeren Assoziierungsgrad in polaren Medien, sowie in der deutlich höheren Geschwindigkeit der Propagation aufgrund der Struktur des Kettenendes.<sup>[40]</sup>

Apolare Lösungsmittel, tiefere Temperaturen und hohe Salzkonzentrationen verlangsamen die Reaktion, sodass die thermodynamisch günstigere 1,4-Verknüpfung bei solchen Syntheseparametern bevorzugt abläuft. Bei umgekehrten Parametern verläuft die Reaktion wesentlich schneller und die vinylischen Verknüpfungen treten als kinetisch bevorzugte Produkte vermehrt auf.<sup>[53]</sup>

Bei polaren Monomeren wie Vinylpyridinen und (Meth-) Acrylaten ist das Einstellen von Lösungsmittel, Temperatur und Salzkonzentration die Voraussetzung, damit eine Propagation überhaupt einheitlich abläuft. Die Ursache dafür liegt bei acrylatbasierten Monomeren in der elektrophilen Carbonylgruppe des Esters, die mit einem Carbanion zu einem Keton abreagieren und das unreaktive Alkoholat abspalten kann (siehe Schema 2-6). Die häufigste Nebenreaktion bei der Polymerisation von MMA ist das *back-biting*, bei dem das als anionisches Ester-Enolat vorliegende Kettenende die vorletzte Wiederholungseinheit unter Bildung eines Sechsrings nucleophil angreift. Durch die Verwendung von niedrigen Temperaturen und dem Zusatz von Lithiumsalzen koordiniert das Enolat-Kettenende mit dem Monomer, wodurch der erwünschte nucleophile Angriff an der Vinylposition bevorzugt wird.<sup>[40]</sup>



Schema 2-6: Initiierung von MMA durch DPHLi (links). Typische Nebenreaktionen bei der Propagation von PMMA.

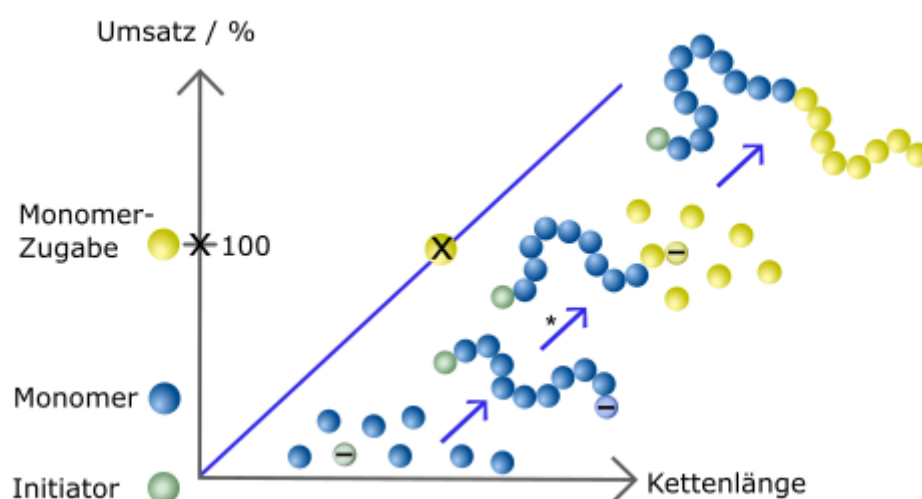
Bei Vinylpyridinen treten ähnliche Effekte auf. Durch das Stickstoffatom im Pyridinring entstehen konkurrierende elektrophile Positionen für den Angriff eines Carbanions, woraus Quervernetzungen und Verzweigungen im Polymer resultieren können. Indem die Reaktivität herabgesetzt wird, greift das Carbanion selektiv an der Vinylposition an. Die Initiierung kann mit DPHLi erfolgen, und mit erhöhter Lithiumchlorid-Konzentration verläuft auch die Propagation mit lebendem Charakter.<sup>[54]</sup>

Die Terminierung der anionischen Polymerisation erfolgt gängiger Weise mittels einfacher Alkohole, woraus ein Wasserstoff-terminiertes und somit nicht-funktionales Kettenende erhalten wird. Neben einer klassischen Terminierung kann das Kettenende auch für weitere chemische Umsetzungen funktionalisiert werden. Hierfür steht ein sehr breites Repertoire an Reaktionen aus der klassischen organischen Chemie zur Verfügung.<sup>[55]</sup>

### Blockcopolymersynthese mittels anionischer Polymerisation

Nach erfolgter Polymerisation des ersten Segmentes kann ein zweites Monomer zu den lebenden Ketten zugegeben werden, welches von dem aktiven Kettenende initiiert wird und wie vorher beschrieben propagiert.<sup>[40,41]</sup>

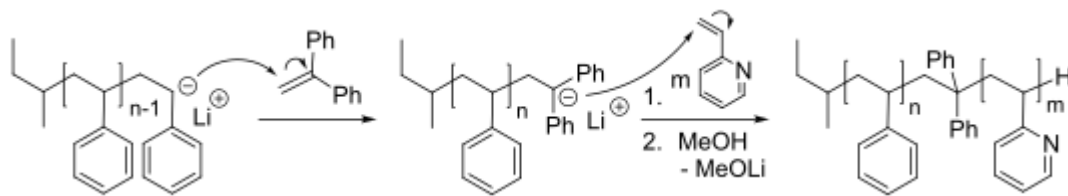
Die mögliche Segmentfolge in dieser sogenannten sequenziellen anionischen Polymerisation korreliert mit den jeweiligen korrespondierenden  $pK_s$ -Werten. Die Initiierung des zweiten Segments durch das lebende Kettenende des ersten, auch als *cross-over* Reaktion bezeichnet, ist der kritische Faktor für eine erfolgreiche sequenzielle anionische Polymerisation.<sup>[48]</sup>



Schema 2-7: Darstellung der sequenziellen anionischen Polymerisation in einer Auftragung von Umsatz gegen Kettenlänge ohne Einheiten in einem Diagramm. Links unten (grün) ist der Initiator dargestellt, in der Mitte (blau) das Monomer des ersten Segments, und oben (gelb) das Monomer des zweiten Segments. In der parallelen graphischen Darstellung ist das Anion mit einem „-“ hervorgehoben. Der \* markiert die *cross-over* Reaktion.

Damit die *cross-over* Reaktion schnell und vollständig abläuft, ist bei der Zugabe der Monomere die Reihenfolge Diene  $\sim$  Styrole  $>$  Vinylpyridine  $>$  (Meth-) Acrylate  $>$  Oxirane, Siloxane beizubehalten.<sup>[56,48]</sup> Die *cross-over* Reaktion von einem ersten Segment aus Polystyrol oder Polyisopren zu einem zweiten Segment aus einem Polyvinylpyridin oder Polymethacrylat verläuft normalerweise nicht kontrolliert, begründet durch die in Zusammenhang mit der Initiierung beschriebenen Nebenreaktionen.

Die chemischen Eigenschaften des anionischen Kettenendes des ersten Segments können aber an das zweite zu polymerisierende Monomer angepasst werden. Zur Synthese dieser Blockcopolymere wird das PI- bzw. PS-Segment zunächst mit Diphenylethylen funktionalisiert, in analoger Weise zur Herstellung des sterisch gehinderten DPHLi-Initiators für MMA und Vinylpyridin. Die Reaktionsschritte dieser häufig eingesetzten Methode sind in Schema 2-8 gezeigt. Eine Methode zur Anpassung der Reaktivität eines Kettenendes an eine abweichende Blockfolge ist die Carbanionpumpe, die das Prinzip der Ringspannung ausnutzt, um ein Kettenende mit erhöhter Reaktivität zu generieren.<sup>[57,58]</sup>



Schema 2-8: Endgruppenfunktionalisierung eines Polystyrylkettenendes mit Diphenylethylen zur kontrollierten Initiierung von 2-VP.

Stellen die gewünschten Polymersegmente unterschiedliche Anforderungen beispielsweise an das Lösungsmittel, erfordert die praktische Durchführung zusätzliche Schritte. Soll das erste Segment in einem polaren Lösungsmittel polymerisiert werden und das zweite in einem unpolaren, kann das Lösungsmittel nach vollständigem Umsatz des ersten Blockes abdestilliert werden und das neue Lösungsmittel zu den lebenden Polymeren zugegeben werden. Die Zugabe von Substanzen macht die Reaktion zwar anfällig für Abbrüche durch Verunreinigungen, öffnet aber weitere Möglichkeiten insbesondere zur Herstellung von amphiphilen Blockcopolymeren.

## Stand der Forschung

Die anionische Polymerisation ermöglicht das präzise Design einfacher und komplexer Polymerarchitekturen, mitunter auch Blockcopolymere mit mehreren funktionalen Bausteinen. So können zwei, drei und auch mehr Blocksegmente sequenziell polymerisiert werden. Bei der Verwendung von bidirektionalen Initiatoren wie dem Lithiumnaphthalid können Triblockcopolymere der Form BAB hergestellt werden, oder Pentablockterpolymere CBABC. Diese Polymere bilden besonders interessante und komplexe Morphologien durch Mikrophasenseparation aus.<sup>[59,58]</sup> Mittels anionischer Polymerisation ist ein immenses Repertoire linearer Blockcopolymere zugänglich. Sowohl einfache nicht-funktionale wie PS-*b*-PBd, als auch einfache funktionale wie PS-*b*-P2VP (Poly-2-vinylpyridin), aber auch Metallopolymere wie PFS (Polyferrocenyldimethylsilan), oder (Multi-) Stimuli-responsive Blockcopolymere wie PDMAEMA-*b*-(PMMA-*co*-PDMAEMA) (PDMAEMA: Polydimethylaminoethylmethacrylat) können so synthetisiert werden.<sup>[60]</sup> Auch komplexere lineare Blockcopolymere sind zugänglich, wie das Pentablockterpolymer P2VP-*b*-PFS-*b*-PS-*b*-PFS-*b*-P2VP,<sup>[61]</sup> welches ein Stimuli-responsives organisch-anorganisches Hybridblockcopolymer ist. Lineare funktionale Blockcopolymere sind bis in den ultrahochmolekularen Bereich zugänglich, wie APPOLD *et al.* anhand von PS-*b*-PMMA und PS-*b*-P2VP mit Molmassen bis über 1000 kg mol<sup>-1</sup> zeigen konnte.<sup>[62]</sup>

Bei der Erschließung neuer Monomere für die anionische Polymerisation in aktuellen Forschungsarbeiten handelt es sich oft um funktionale oder bio-basierte Styrol- oder Dienderivate.<sup>[50]</sup> Ein Beispiel hierfür ist das 4-Allyldimethylsilylstyrol (4ADSS), welches erst kürzlich in der Arbeitsgruppe von H. FREY anionisch polymerisiert wurde.<sup>[63]</sup> Das P4ADSS trägt eine Doppelbindung in der Seitenkette, welche ein breites Spektrum an Postfunktionalisierungen ermöglicht. Das  $\beta$ -Myrcen und das  $\beta$ -Farnesen sind Terpene und ebenfalls neue Monomere, die als 1,3-Diene anionisch polymerisierbar sind. Als Monomere aus nachwachsenden Rohstoffen können diese Diene aus rohölbasierten Quellen ersetzen und somit nachhaltiger gestalten.<sup>[64]</sup>

Neben linearen Blockcopolymeren können mittels anionischer Polymerisation eine erstaunliche Vielfalt komplexer Architekturen generiert werden, darunter insbesondere Sterne, Dendrimere und Propfpolymere, auch in Form von Blockcopolymeren.<sup>[65,66]</sup> Hierzu gibt es ein breites Repertoire an speziellen Initiatoren und Kupplungsreagenzien, die häufig Chlorsilan- oder DPE-Derivate sind. Die so hergestellten Polymere zeigen beispielsweise besondere Morphologien in der Mikrophasenseparation.<sup>[67]</sup> Die Pfropfcopolymere haben außerdem den Vorteil, dass mit kürzeren Ketten höhere Volumenanteile eines Segmentes erzielt werden können, was neuartige Materialkombinationen ermöglicht.

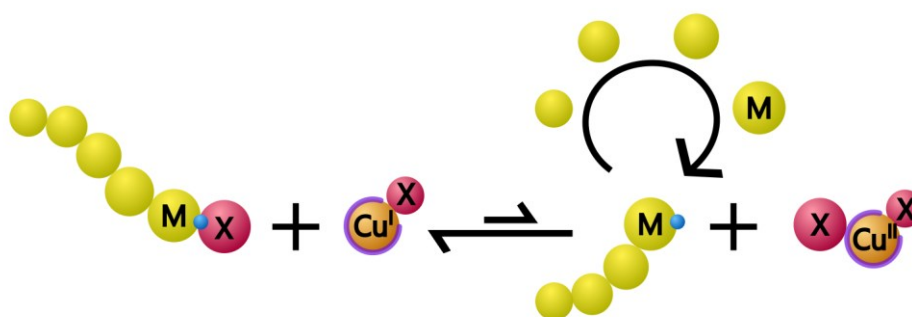
Die anionische Polymerisation als Synthesemethode ist ohnegleichen in der präzisen Kontrolle über die Molmasse, den sehr engen Molmassenverteilungen, sowie der hohen

chemischen Selektivität der anionischen Kettenenden.<sup>[68,66]</sup> Die begrenzte Auswahl an Monomeren und die hohen Anforderungen an die Synthese bilden hingegen starke Einschränkungen. Die hohe nukleophile Reaktivität der propagierenden Carbanionen macht eine hohe Reinheit bei der Synthese erforderlich. Als Verunreinigungen sind hierbei insbesondere Wasser, Sauerstoff und CO<sub>2</sub> zu beachten, was eine Synthese unter Luft- und Wasserausschluss notwendig macht. Monomere und Lösungsmittel werden hierzu mit chemischen und physikalischen Methoden aufgereinigt. Die Reinheitsanforderungen sind ebenfalls bei den verwendeten Apparaturen, insbesondere bei solchen aus Glas, relevant, weshalb spezielle Hochvakuumtechniken sowie angepasste Reaktionsgefäße und Methoden entwickelt wurden.<sup>[69]</sup> In großtechnischem Maßstab führen diese Anforderungen zu einem erheblichen Mehraufwand und Mehrkosten, sodass hier die anionische Polymerisation nur selten eingesetzt wird, wie beispielsweise bei der SBS-Synthese.

Die anionische Polymerisation wird seit fast 70 Jahren erforscht, das Potential und die Grenzen dieser Methode sind bekannt.<sup>[50]</sup> In der moderneren Forschung liegen daher häufig die Anwendung und die Materialeigenschaften im Fokus, die später in dieser Arbeit behandelt werden. Weiterhin führt die begrenzte Anzahl verfügbarer Monomere zur Entwicklung von kombinierten Methoden aus der anionischen Polymerisation mit anderen lebenden Methoden, was beispielsweise mit der *Click*-Chemie erzielt werden kann (siehe Kapitel 2.1.2). Die anionische Polymerisation hingegen ist dominierend, sobald Styrole oder Diene mit präziser Kontrolle gefragt sind. Auch beim Erzielen sehr hoher Molmassen (> 200 kDa) ist die anionische Polymerisation den CRP-Methoden bisher überlegen. Durch ihre Einfachheit und breitere Auswahl an Monomeren haben die CRP-Methoden jedoch die anionische Polymerisation in der akademischen Forschung in vielen Bereichen abgelöst. Im Folgenden werden die Grundlagen und Anwendung der ATRP (*atom transfer radical polymerization*) eingehend beschrieben.

### 2.2.3 Die ATRP

Die *atom transfer radical polymerisation* ist eine Abwandlung der radikalischen Polymerisation, welche zur kontrollierten Synthese von Polymeren geeignet ist. Bei der radikalischen Polymerisation mittels Atomtransfer läuft das für die CRP typische Aktivierungs-Desaktivierungs-Gleichgewicht über einen Transfer von Halogen- oder Pseudo-halogenatomen von einem Übergangsmetallkomplex auf die aktive Spezies, und zurück. Dieses ATRP-Gleichgewicht ist in Schema 2-9 dargestellt. Bei einem kontrollierten Polymerisationsverlauf liegt das Gleichgewicht stark auf der desaktivierten Seite (links) und die Radikalkettenkonzentration ist damit so niedrig, dass die radikalischen Nebenreaktionen verschwindend gering sind.



Schema 2-9: Darstellung des Aktivierungs-Desaktivierungs-Gleichgewichts der ATRP. Dabei stellen die gelben Kugeln das Monomer oder eine Wiederholungseinheit im Polymer dar, X in Rot steht für ein Halogenatom. Der Kupferkomplex mit Halogenatom X und Liganden (lila) fungiert als Co-Reagenz.

### Mechanismus

Der zugrundeliegende Mechanismus für diese Polymerisation kommt aus der organischen Synthesechemie, in der die radikalische Addition mittels Atomtransfer (*atom transfer radical addition*, ATRA) als C-C-Kupplungsmethode eingesetzt wird. In dieser Kupplungsreaktion wird ein  $\alpha$ -Olefin formal in die C-X Bindung eines Halogenalkans insertiert, das Produkt ist also wieder ein Halogenalkan. Die formale Insertion verläuft über einen radikalischen Mechanismus mit hoher Effizienz, es wird dabei ein sehr kurzlebiges Radikal generiert.<sup>[70,71]</sup>

Im Aktivierungsschritt wird das Halogenatom X von der terminierten Spezies  $P_nX$  auf den Katalysatorkomplex  $Me^ZL_nX$  übertragen, wobei dieser zu  $Me^{Z+1}L_nX_2$  oxidiert wird und ein radikalisches Kettenende  $P_n^*$  entsteht.<sup>[70]</sup> Der Mechanismus dieses Atomtransfers ist ein *inner sphere electron transfer process* (ISET), es handelt sich dabei formal um einen *single-electron transfer* (SET). Der Transfer von Halogenatom und Elektron läuft dabei über einen einstufigen Mechanismus mit der Übergangsstufe  $[R \cdots X \cdots Me^IL_n]^\ddagger$ . Der alternative Übertragungsmechanismus ist der *outer sphere electron transfer process* (OSET). Dabei handelt es sich um einen mehrstufigen (OSET) oder konzertierten (OSET-C für engl.: *concerted*) Prozess, welcher

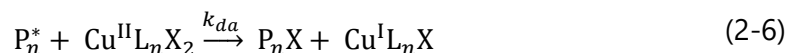
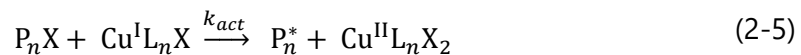
über (eine) radikalische Zwischenstufe(n) abläuft. Der OSET-Mechanismus spielt allerdings für die meisten Monomere aufgrund seiner hohen Aktivierungsenergie keine Rolle. Demzufolge verläuft die Atomübertragung in der ATRP über eine konzertierte homolytische Bindungsspaltung des Halogenalkans.<sup>[72,73]</sup>

In einem klassischen radikalischen Propagationsschritt lagert das aktive Kettenende Monomere M an, und wird sehr schnell wieder durch Übertragung des Halogenatoms X vom desaktivierenden Katalysatorkomplex  $\text{Me}^{z+1}\text{L}_n\text{X}_2$  auf das Kettenende reversibel terminiert. Der Katalysatorkomplex ist folglich nach jeder Aktivierung-Desaktivierung regeneriert. Meist kommt als Übergangsmetall Kupfer zum Einsatz, und als Halogen meist Brom oder Chlor. Die Polymerisation wird terminiert durch ein Absenken der Temperatur, demnach trägt ein Produkt aus der ATRP Halogenendgruppen. In geringem Maße finden auch irreversible radikalische Terminierungsreaktionen statt.<sup>[44,72]</sup>

Die Lage dieses zentralen Aktivierungs-Desaktivierungs-Gleichgewichts der ATRP bestimmt die Kontrollierbarkeit der Polymerisation, und ist gleichzeitig sensibel gegenüber Änderungen einzelner Parameter im System. Die Variabilität der Parameter bringt zwar eine hohe Komplexität mit, aber auch eine hohe Flexibilität beim Anpassen des Systems an neue Syntheseanforderungen.

### Kinetik

Das ATRP-Gleichgewicht wird durch die Gleichgewichtskonstante  $K_{ATRP}$  beschrieben. Es werden zunächst die Reaktionsgleichungen der Aktivierung und Desaktivierung formuliert:



Die Gleichgewichtskonstante  $K_{ATRP}$  bildet den Quotienten aus der Geschwindigkeitsrate der Aktivierung  $k_{act}$  und der Geschwindigkeitsrate der Desaktivierung  $k_{da}$ . Sie bestimmt maßgeblich den Reaktionsverlauf und ist wiederum abhängig von der Reaktionstemperatur, vom Lösungsmittel, und von der Aktivität des Katalysatorkomplexes.<sup>[44,72,74]</sup>

$$K_{ATRP} = \frac{k_{act}}{k_{da}} \quad (2-7)$$

Die Aktivierung verläuft schneller und  $K_{ATRP}$  ist größer, wenn die Halogenophilie des Kupfer(I)-Komplexes hoch ist, bzw. wenn die Kupfer(II)-Halogenbindung stark ist.<sup>[75]</sup> Diese Größe wird maßgeblich durch das Redoxpotential des Kupferkomplexes  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_n\text{X} / \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_n\text{X}_2$  und somit durch den Liganden und das Halogenatom bestimmt. Die Aktivierung verläuft langsamer bzw.  $K_{ATRP}$  ist kleiner je stärker die C-X Bindung ist, also je größer die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) ist. Die C-X BDE ist dabei nicht nur vom Halogen und der Struktur des Monomers abhängig, sondern auch vom umgebenden Lösungsmittel und der Temperatur. Diese Parameter nehmen indirekt Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und werden im Laufe dieses Kapitels eingehender beschrieben.<sup>[75]</sup>

Einen direkten Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit der ATRP haben die Konzentration des Monomers  $[\text{M}]$ , des desaktivierten Kettenendes  $[\text{P}_n\text{X}]$ , des aktivierenden  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_n\text{X}]$  und des desaktivierenden Katalysatorkomplexes  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_n\text{X}_2]$ . Die Polymerisationsgeschwindigkeit  $R_p$  wird durch die nachfolgende Gleichung (2-8) beschrieben, wobei  $k_p$  die Geschwindigkeitskonstante der Propagation ist. Die enthaltenen Konstanten können in einer neuen scheinbaren Geschwindigkeitskonstante  $k_{app}$  zusammengefasst werden, woraus die vereinfachte Gleichung (2-9) resultiert.<sup>[44,72,74,76]</sup>

$$R_p = k_p \cdot K_{ATRP} \cdot \left( \frac{[\text{M}][\text{P}_n\text{X}][\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_n\text{X}]}{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_n\text{X}_2]} \right) \quad (2-8)$$

$$R_p = k_{app}[\text{M}] \quad (2-9)$$

Die apparente Geschwindigkeitskonstante kann experimentell aus der Monomerkonzentration  $[\text{M}]$  zu verschiedenen Zeitpunkten über den Polymerisationsverlauf bestimmt werden. Dazu wird die Änderung der Monomerkonzentration über die Zeit  $t$  integriert, sodass folgende Geradengleichung mit der Steigung  $k_{app}$  erhalten wird:<sup>[44,72]</sup>

$$-\ln\left(\frac{[\text{M}]_t}{[\text{M}]_0}\right) = k_{app} \cdot t \quad (2-10)$$

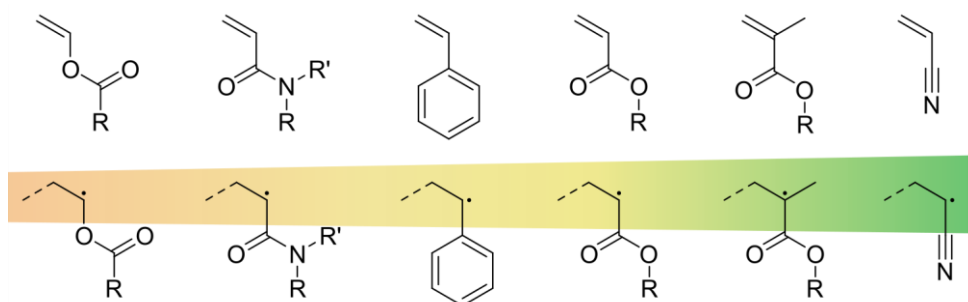
Verläuft die Polymerisation kontrolliert, resultiert also in der Auftragung des logarithmischen Monomerumsatzes gegen die Zeit eine Gerade.<sup>[77]</sup> Ein kontrollierter Polymerisationsverlauf kann bei der ATRP in der Regel nur bis ca. 80 % Umsatz aufrechterhalten werden. Der Grund dafür ist, dass in dieser CRP die radikalischen Nebenreaktionen nicht unterdrückt, sondern statistisch umgangen werden. Je weniger Monomer im Reaktionsgemisch vorhanden ist,

desto höher ist die Wahrscheinlichkeit für Terminierungsreaktionen zwischen den radikalischen Kettenenden. Wird eine ATRP also nicht frühzeitig abgebrochen, zeigt sich das an einer Änderung der Steigung von  $k_{app}$  und in einer einhergehenden Akkumulation der Kupfer(II)-Spezies.<sup>[78]</sup>

Die Parameter im ATRP-System müssen auf das Monomer abgestimmt werden, um einen kontrollierten Polymerisationsverlauf zu generieren. Ist das System zu inaktiv, läuft die Polymerisation gar nicht oder sehr langsam ab. Ist das System zu aktiv, verläuft die Polymerisation häufig unkontrolliert und führt zu breiten Molmassenverteilungen. Im Folgenden werden die einzelnen Einflussfaktoren dargelegt.

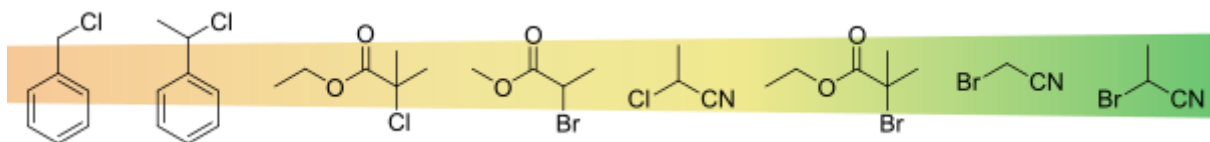
### Monomere und Initiatoren

Die Bandbreite der mittels ATRP polymerisierbaren Monomere ist enorm. Da die Propagation über einen radikalischen Mechanismus verläuft, stehen eine Vielzahl an Vinylmonomeren, vor allem Acrylate, Methacrylate, Styrole und Acrylnitrile zur Verfügung.<sup>[79]</sup> Die Reaktivität des Monomers hängt von der C-X-BDE und von der Reaktivität des dabei entstehenden Radikals ab. Die Reaktivität von gängigen Monomeren in der ATRP ist in Schema 2-10 gezeigt.



Schema 2-10: Vinylmonomere und ihre aktive radikalische Form mit zunehmender Reaktivität in der ATRP von links nach rechts: Vinylester, Acrylamide, Styrole, Acrylate, Methacrylate, Acrylnitril.

Für einen kontrollierten Polymerisationsverlauf und eine einheitliche Molmassenverteilung ist eine schnelle und simultane Initiierung erforderlich. In der ATRP ist die Initiierung ein Aktivierungsschritt, bei dem das Halogenatom vom Initiator auf den Katalysatorkomplex übertragen wird. Dabei entsteht ein Radikal, welches die erste Monomereinheit anlagert und so die Polymerisation startet. Die Reaktivität des Initiators muss entsprechend an die des Monomers angepasst sein.<sup>[74]</sup> Als Initiatoren werden in der Regel Halogenalkane verwendet, die strukturell dem halogeterminierten Kettenende stark ähneln. Die in Schema 2-11 gezeigten 1-Chlorpropionitril (CPN), Bromoacetonitril (BrAN) und 1-Bromopropionitril (BPN) eignen sich beispielsweise, um die Polymerisation von Acrylnitril zu initiieren. Weitere Initiatoren sind in Schema 2-11 entsprechend ihrer Reaktivität aufgeführt.<sup>[75]</sup>

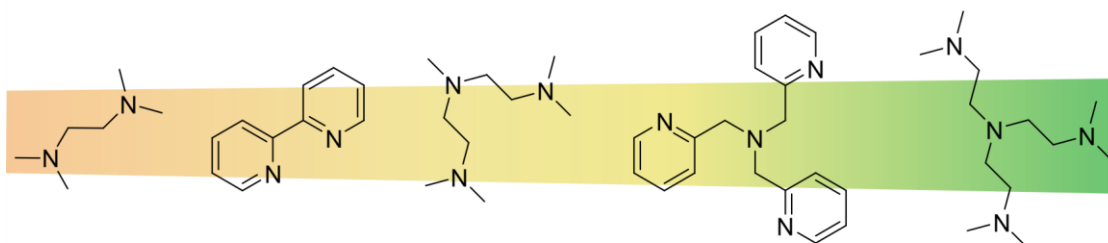


Schema 2-11: Halogenalkane als Initiatoren mit zunehmender Reaktivität in der ATRP von links nach rechts: Benzylchlorid, 1-Benzyl-1-chloroethylen (1-Methylbenzylchlorid), Ethyl-2-chloroisobutyrat, Methyl-2-bromopropionat, 2-Chloropropionitril (CPN), Ethyl-2-bromopropionat, 2-Bromoacetonitril (BrAN), 2-Bromopropionitril (BPN).

## Katalysatorkomplex, Lösungsmittel und Temperatur

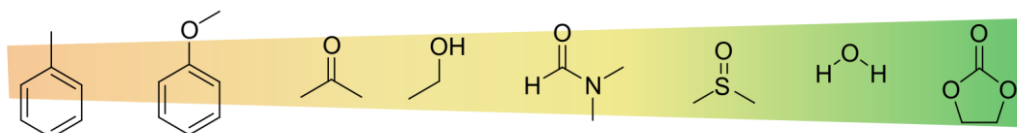
Der ATRP-Katalysator besteht aus einem Zentralatom, einem Liganden und einem Halogenatom. Als Zentralatom wurden neben Kupfer einige Übergangsmetalle untersucht, darunter Ruthenium, Eisen, Molybdän und Osmium.<sup>[44]</sup> Diese spielen alle jedoch eine untergeordnete Rolle, daher steht auch in dieser Arbeit das Kupfer im Vordergrund. Ein auf das System gut abgestimmter Katalysatorkomplex ist der Schlüssel zu einem kontrollierten Polymerisationsverlauf.

Der Ligand am Kupferkomplex bestimmt dessen Redoxpotential ( $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_n\text{X} / \text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_n\text{X}_2$ ) und somit  $K_{\text{ATRP}}$ . Das Redoxpotential wird negativer je stärker der elektronenschiebende Effekt des Liganden ist, und desto höher ist auch die katalytische Aktivität des Komplexes.<sup>[80]</sup> Tetradentate Liganden induzieren eine höhere Aktivität als bidentate. Neben der Zähigkeit spielt auch die Struktur des Liganden eine Rolle, denn die Aktivität des Komplexes hängt auch von der Umordnung der Liganden bei Koordination des Halogens ab. Cyclische, verbrückte Liganden induzieren eine höhere Aktivität als verzweigte Liganden, und lineare, zweizählige Liganden haben die geringste Aktivität. Auch die Anzahl der C-Atome zwischen den Stickstoffen beeinflusst die Katalysatoraktivität. Die Einflüsse sind komplex, aber systematisch und gut untersucht. Für weitere Details sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.<sup>[44,75,81]</sup> In Schema 2-12 sind einige Liganden gemäß der Aktivität der korrespondierenden Komplexe mit  $\text{CuBr} / \text{CuBr}_2$  gezeigt.



Schema 2-12: Stickstoffliganden für die kupferkatalysierte ATRP mit steigender Aktivität des Katalysatorkomplexes von links nach rechts: TMEDA (*N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin), Bipyridin, PMDETA (*N,N,N',N',N''*-Pentamethyldiethylenetriamin), TPMA (Tris(2-pyridylmethyl)amin) und Me<sub>6</sub>TREN (Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amin).

Das Reaktionssystem sollte homogen sein, um einen vorhersagbaren und kontrollierten Polymerisationsverlauf zu ermöglichen. Das Lösungsmittel muss also neben dem Initiator, dem (Co-)Monomer und dem (Co-)Polymer auch den (Co-)Katalysatorkomplex lösen. In polaren Reaktionsmedien ist die Aktivität höher als in unpolaren. In Schema 2-13 ist die Aktivität eines gleichbleibenden Systems in Abhängigkeit vom Lösungsmittel gezeigt. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Aktivität des Systems ist in erster Linie auf seinen Einfluss auf die Katalysatorstruktur zurückzuführen. Zum einen stabilisieren polare Lösungsmittel den stärker polarisierten Kupfer(II)-Komplex besser, als den weniger polarisierten Kupfer(I)-Komplex, womit das Gleichgewicht auf die aktivierte Seite verschoben wird. Die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst weiterhin Größen wie die Affinität der Komplexe zum Halogenatom und die Bildung von Katalysator-Dimeren.<sup>[44,72]</sup>



Schema 2-13: Lösungsmittel für die ATRP, sortiert nach steigender Aktivität des Katalysatorkomplexes von links nach rechts: Toluol, Anisol, Aceton, Ethanol, *N,N*-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Wasser und Ethylencarbonat.

Die Aktivierungsrate steigt mit der Temperatur, was in der steigenden Aktivität des Katalysators und der geringen C-X-BDE bei höherer Temperatur begründet liegt.<sup>[82]</sup> Ist die Temperatur unter einem Schwellenwert, findet praktisch keine Aktivierung statt. Daher können viele Systeme allein durch Erhöhung der Temperatur über den Schwellenwert initiiert werden. Umgekehrt kann das Gleichgewicht auf die desaktivierte Seite verschoben werden, indem das Reaktionsgemisch abgekühlt wird. ATRP-Reaktionen werden durch Eintauchen des Reaktionskolbens in ein Eisbad abgebrochen, es ist kein Terminierungsreagenz notwendig. Es ist allerdings in den meisten Fällen notwendig, den Kupferkatalysator aus dem Endprodukt zu entfernen. Eine gängige Methode ist hierfür die Aufreinigung des Reaktionsgemisches mit basischem Aluminiumoxid über eine Fritte oder Chromatographie-Säule. Ein Großteil des Kupfers bleibt dabei auf der festen Phase liegen und das Polymer kann mit einem Lösungsmittel eluiert und anschließend gefällt werden.<sup>[83,84]</sup>

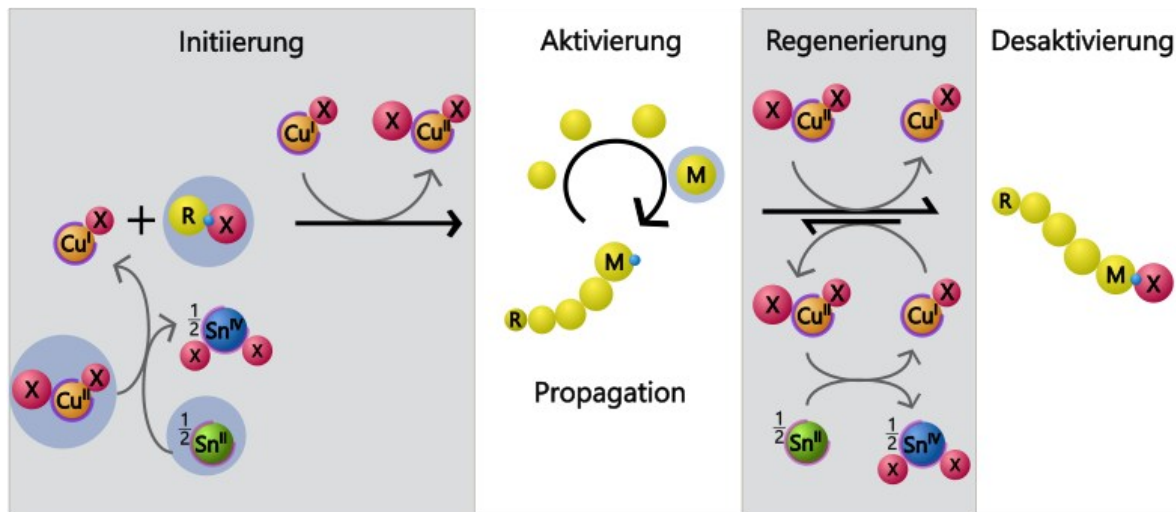
Mit der ATRP ist die Synthese vieler funktionaler Polymere zugänglich – insbesondere jene aus (Meth-) Acrylaten mit funktionalisierten Seitenketten, daneben auch (Meth-) Acrylamide, Acrylnitril und *N*-Vinylpyrrolidon. Funktionalisierte Styrole und Vinylpyridine sind ebenfalls über die ATRP polymerisierbar.<sup>[79,85]</sup> Obwohl die ATRP theoretisch Hydroxygruppen toleriert, werden Monomere wie 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) in der Regel silylgeschützt

polymerisiert. Der Grund dafür ist die bessere Löslichkeit in organischen Medien und somit eine bessere Kompatibilität mit den gängigen ATRP-Systemen, insbesondere bei der Synthese von Blockcopolymeren.<sup>[86]</sup> In einer Übersichtsarbeit zur ATRP von Ouchi *et. al.* aus dem Jahr 2009 sind 51 funktionale Monomere dargestellt, darunter auch das (ungeschützte) HEMA, 2-(Dimethylamino)-ethylmethacrylat (DMAEMA) und *N*-Isopropylacrylamid (NIPAM).<sup>[85]</sup> Letztere können zu thermoresponsiven Polymeren umgesetzt werden. Manche strickstoffhaltigen Monomere mit zugänglichem freiem Elektronenpaar können Ligandenaustauschreaktionen mit dem Kupferkatalysator eingehen, was bei der Wahl des Katalysatorkomplexes für solche funktionalen Monomere zu berücksichtigen ist.

### **Stand der Forschung: Kupferreduzierte ATRP**

Ein Nachteil der Polymersynthese mittels ATRP ist die mit ein bis fünf Initiatoräquivalenten große Menge an Kupferkatalysator, die in der Regel aus dem Produkt abgetrennt werden muss. Ein großes Forschungsgebiet innerhalb der ATRP ist daher zum einen die Entwicklung von Varianten mit einer stark reduzierten Katalysatormenge durch *in situ* Regeneration der aktiven Katalysatorspezies, und zum anderen die Forschung an kupferfreien ATRP Systemen.<sup>[83,72]</sup>

JAKUBOWSKI *et al.* veröffentlichte 2005 einen Artikel in dem er zeigte, dass mit den Reduktionsmitteln Zinn(II)ethylhexanoat oder Ascorbinsäure die deaktivierende Kupfer(II)-Spezies in die aktivierende Kupfer(I)-Spezies umgewandelt werden kann.<sup>[87]</sup> Daraus entwickelte er ein neues Konzept zur Initiierung, bei der zunächst Kupfer(II) eingesetzt wird und erst durch die Zugabe eines Reduktionsmittels Kupfer(I) entsteht und damit eine Initiierung stattfindet. Diese Methode heißt daher *activators generated by electron transfer* (AGET) ATRP. In Anlehnung daran veröffentlichten MATYJASZEWSKI und JAKUBOWSKI 2006 die *activators regenerated by electron transfer* (ARGET) ATRP.<sup>[88,89]</sup> Bei einer ARGET-ATRP wird nur ein Bruchteil der sonst üblichen Katalysatormenge in Form von Kupfer(II) eingesetzt, zusammen mit einem 100-fachen Überschuss an Reduktionsmittel, welches den Katalysator *in situ* regeneriert. Eine kontrollierte Synthese von *n*-Butylacrylat konnte so mit 50 ppm Kupfer(II) (relativ zum Monomer) erzielt werden, wofür 0,1 Äquivalente Zinn(II)ethylhexanoat zum Initiator benötigt wurden. Der Mechanismus der ARGET-ATRP ist in Schema 2-14 dargestellt.



Schema 2-14: Darstellung des Mechanismus einer ARGET-ATRP in Anlehnung an Schema 2-9. Hervorgehoben sind die Komponenten, die zu Beginn der Reaktion zugegeben werden: Der Katalysatorkomplex  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2$ , ein  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Reduktionsmittel, der Initiator  $\text{R-X}$  sowie das Monomer  $\text{M}$ .

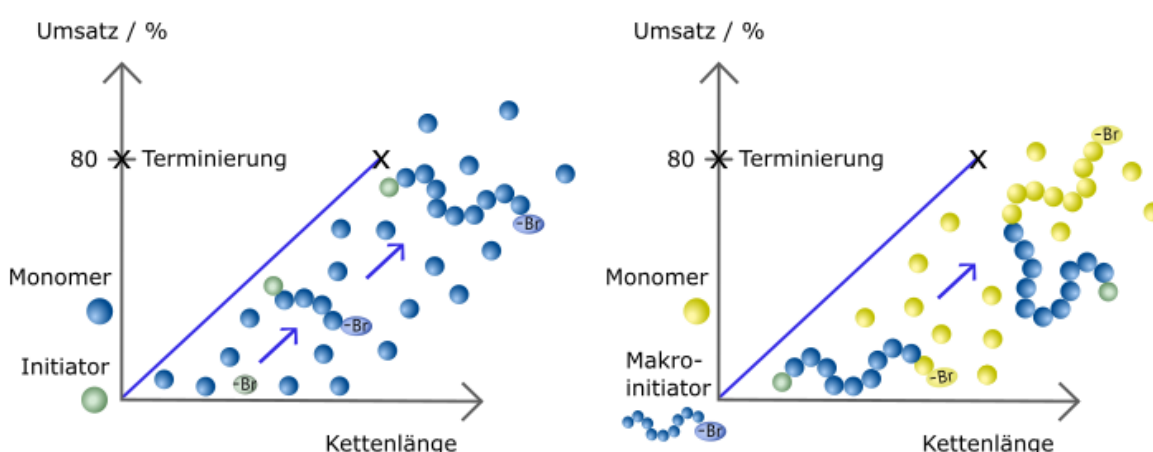
In der Praxis kann die Initiierung erfolgen, indem das Reduktionsmittel zum temperierten Reaktionsgemisch zugegeben wird. Im Reaktionsverlauf wird das entstehende Kupfer(II) durch den großen Überschuss an Reduktionsmittel rasch wieder in die aktivierende Spezies umgewandelt. Die für die Propagation verfügbare Menge an Kupfer(I) ist durch diese Regeneration wesentlich höher als die eingesetzte Kupfermenge. Ein weiterer Effekt des Reduktionsmittels ist, dass diese Form der ATRP eine gewisse Toleranz gegenüber Sauerstoff zeigt. Polystyrol mit geringeren Molmassen konnte sogar ohne das Monomer zu destabilisieren und ohne das Reaktionsgemisch zu entgasen mit einer Dispersität von 1,3 erhalten werden.<sup>[25,89]</sup> Weiterhin macht diese Methode Polymere zugänglich, die bis dato nicht synthetisiert werden konnten – das betrifft insbesondere Monomere, welche Nebenreaktionen mit dem Kupfer eingehen.<sup>[25,90]</sup>

Ähnlich zur ARGET-ATRP wurden weitere Varianten entwickelt, bei welchen eine geringe Menge Kupferkatalysator eingesetzt und *in situ* regeneriert wird. Mit der *initiators for continuous activator regeneration* (ICAR) ATRP können schon bei Kupferkonzentrationen von rund 100 ppm kontrollierte Polymerisationen durchgeführt werden. Zur Regenerierung werden hier klassische Radikalbildner wie AIBN (Azobis(isobutyronitril)) oder Peroxide eingesetzt.<sup>[83,91]</sup> Ein anderes Reduktionsmittel, das zur Regenerierung eingesetzt werden kann, ist Kupfer(0) in Form eines Kupferdrahtes. Diese Methode wird als *supplemental activator and reducing agent* (SARA) ATRP bezeichnet.<sup>[91,92,25]</sup> In der *electrochemically mediated* ATRP (eATRP) findet die Regeneration des Kupfers direkt mittels Elektronen durch eine angelegte Spannung statt.<sup>[93]</sup>

Angelehnt an diese Konzepte wurden sogar kupferfreie ATRP-Methoden entwickelt. Das Ersetzen des Metallkatalysators ist ein Aspekt der „grünen“ ATRP.<sup>[94]</sup> Eine solche Methode ist die *organo-catalyzed* ATRP (oATRP), eine Variante der photokatalysierten ATRP (*photo*ATRP), in welcher organische Photoredoxkatalysatoren ohne Metallzentrum zur Aktivierung und Desaktivierung verwendet werden.<sup>[45,95]</sup> Eingesetzt werden dafür beispielsweise Phenothiazine oder Fluorescein, welche durch Anregung mit UV- oder LED-Bestrahlung einen radikalischen Aktivierungs-Desaktivierungs-Mechanismus mit den halogenorganischen Verbindungen einer ATRP eingehen können.<sup>[94,96]</sup> Eine weitere Alternative ist die biokatalytische ATRP, die durch Metalloenzyme wie *horse radish peroxidase* (Meerrettich-Peroxidase) und Hämoglobin katalysiert werden kann.<sup>[94,97]</sup>

### Blockcopolymersynthese mittels ATRP

Das Polymerisationsprodukt aus einer ATRP trägt am Kettenende ein Halogenalkan und kann somit unter passenden Bedingungen wieder mit einem Katalysatorkomplex aktiviert werden. Unter Berücksichtigung der Reaktivitätsfolge (Schema 2-10) kann ein zweites Polymersegment mittels ATRP umgesetzt und so ein Blockcopolymer erhalten werden. Das erste Segment fungiert dabei als Initiator und wird als Makroinitiator bezeichnet.<sup>[79,98]</sup> Ein Nachteil gegenüber der sequenziellen anionischen Polymerisation ist die Notwendigkeit den Makroinitiator zunächst zu isolieren, somit sind für die Synthese eines Blockcopolymers mittels ATRP mindestens zwei Syntheseschritte erforderlich. Ein Vorteil besteht wiederum darin, dass ein großer Batch Makroinitiator aufbewahrt und variierend umgesetzt werden kann.



Schema 2-15: Darstellung einer zweistufigen Blockcopolymer-Synthese mittels ATRP in einer Auftragung von Umsatz gegen Kettenlänge ohne Einheiten in zwei Diagrammen. Der Initiator ist in grün dargestellt, das Monomer des ersten Segments in blau, und das Monomer des zweiten Segments in gelb. In der parallelen graphischen Darstellung ist das Kettenende mit „-Br“ hervorgehoben. Das erhaltene Polymer links (blau) wird in einem zweiten Schritt rechts (blau/gelb) weiter umgesetzt.

Für eine erfolgreiche Initiierung des zweiten Blocks muss die Halogenendgruppe der Polymerketten erhalten bleiben. Die Endgruppenfunktionalität kann während der Polymerisation durch Nebenreaktionen mit dem Kupferkatalysator oder durch gängige radikalische Terminierungsreaktionen, die vorzugsweise bei hohen Umsätzen auftauchen, verloren gehen. Auch nach der Isolation des Makroinitiators kann der Makroinitiator durch Licht, Wärme oder Feuchtigkeit bei der Lagerung inaktiv werden. Beträgt die Funktionalität der Endgruppen weniger als 100 %, wird nach der Umsetzung eines zweiten Monomers diese Fraktion als Homopolymer erhalten bleiben, was zu einer bimodalen Molmassenverteilung – und letzten Endes zu einem Blendsystem – führt.<sup>[46,99]</sup>

Die Reihenfolge der Monomere für eine Blockcopolymersynthese mittels ATRP ist durch die gegebene Reaktivitätsfolge definiert (Schema 2-10).<sup>[75]</sup> Das aktive radikalische Kettenende des Makroinitiators muss eine geringere Stabilität besitzen als das Kettenende des neuen Monomers. Dadurch geschieht die Initiierung schnell und vollständig und die Polymerketten können gleichmäßig wachsen.<sup>[46]</sup> Soll eine davon abweichende Reaktionsfolge realisiert werden, kann ein Halogenwechsel zur Anpassung der Reaktivität durchgeführt werden.<sup>[75,100]</sup> Bei diesem Prinzip wird ausgenutzt, dass die Aktivität eines ATRP-Systems mit Chlorid ein bis zwei Größenordnungen kleiner ist, als die eines Systems mit Bromid.<sup>[101]</sup> Ein Brom-terminierter Makroinitiator  $\text{Ini} - \text{Br}$  würde bei Umsetzung eines reaktiveren Monomers mit einem Katalysatorkomplex  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_n\text{Br}$  zu einer uneinheitlichen Kettenlänge führen, da stets die Ketten mit dem zweiten, reaktiveren Monomer bevorzugt wachsen. Wird stattdessen der Makroinitiator  $\text{Ini} - \text{Br}$  mit dem reaktiveren Monomer  $M$  und dem Katalysatorkomplex  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}_n\text{Cl}$  umgesetzt, werden zunächst alle Ketten zu  $\text{Ini} - M - \text{Cl}$  umgesetzt. Gemäß der regulären Kinetik einer ATRP können diese Ketten dann einheitlich wachsen.<sup>[102]</sup>

Der Mechanismus des Halogenaustausches kann über zwei Wege erfolgen – den radikalischen oder den ionischen Weg. Der radikalische Weg dominiert bei tertiären und sekundären Alkylbromiden und bei der Verwendung von aktiven Kupferkomplexen wie  $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{TPMA})\text{Cl}$ . Der ionische Weg hingegen dominiert bei primären Alkylbromiden und weniger aktiven Kupferkomplexen wie  $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bpy})\text{Cl}$ .<sup>[72,102]</sup>

Die Methode des Halogenaustausches kann bei den ATRP-Varianten mit stark reduzierter Kupfermenge nicht ohne Weiteres angewendet werden.<sup>[103]</sup> MUELLER *et al.* entwickelten im Jahr 2007 eine alternative Methode zur Umkehr der Reaktionsfolge in der ARGET- und ICAR-ATRP, indem sie das Prinzip der Copolymerisation nutzten. Wird ein geringer Anteil eines weniger reaktiven Monomers im zweiten Segment copolymerisiert, kann analog zum Halogenwechsel auch ein reaktiveres Monomer als Hauptkomponente im zweiten Segment polymerisiert werden.<sup>[31]</sup> Im Jahr 2020 zeigten WANG und MATYJASZEWSKI, dass ein Halogenaustausch bei

einer ARGET-ATRP durch die Zugabe von Chloridsalzen wie Tetraethylammoniumchlorid, zu wohldefinierten Blockcopolymeren führen kann.<sup>[104]</sup>

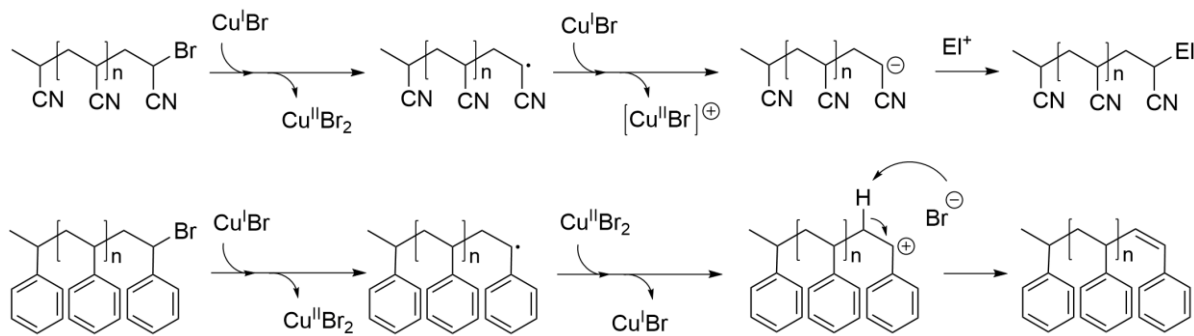
Eine Kombination von ATRP-Varianten zur Herstellung von Blockcopolymeren ist problemlos möglich. Aufgrund der unterschiedlichen Vor- und Nachteile der verschiedenen RDRP-Methoden ist auch eine Kombination dieser interessant. Ein ATRP-Makroinitiator kann mit anderen Methoden zum Blockcopolymer umgesetzt werden indem beispielsweise ein multifunktionaler Initiator verwendet wird, welcher neben einem Halogenalkan eine Initiatorfunktion für die NMP<sup>[105]</sup> oder RAFT<sup>[106]</sup> trägt. Bei ausreichender chemischer Selektivität können diese nacheinander zur Initiierung zweier Polymerisationsreaktionen verwendet werden.<sup>[46]</sup> Auch die Halogenendgruppe kann chemisch umgewandelt werden, sodass eine weitere Polymerisation durchgeführt werden kann. Gleichmaßen gibt es ähnliche Ansätze ausgehend von der RAFT und der NMP.<sup>[46]</sup>

Die RDRP-Methoden bieten mit ihren vielen Möglichkeiten Raum zur Kreativität für die Umsetzung neuer Polymere sowie neuartiger Kombination von Eigenschaften in Polymeren. Gleichzeitig sind die Nachteile gegenüber der anionischen Polymerisation oft unbedeutend, sodass mit Methoden wie der ATRP in den letzten Jahrzehnten viele neuartige, insbesondere funktionale Polymere hergestellt wurden.

### **Stand der Forschung: Acrylnitril und Styrol in der ATRP**

Styrol und Acrylnitril gehen Nebenreaktionen mit den Kupferkatalysatoren ein, die in einer klassischen ATRP eingesetzt werden. Die klassische ATRP zeigt daher deutliche Limitierungen bezüglich der erzielbaren Polymerisationsgrade.

Polyacrylnitril konnte mittels klassischer ATRP nur mit Molmassen von etwa 10 kDa hergestellt werden, da das radikalische Kettenende des Polyacrylnitrils besonders aktiv und elektrophil ist.<sup>[107]</sup> Es wird vom Kupfer(I)-Katalysator zu einem Anion reduziert, wobei ein inaktives Kettenende und desaktivierendes Kupfer(II) entsteht. Durch die schleichende Desaktivierung läuft die Polymerisation nicht weiter und hohe Umsätze können nicht realisiert werden. Auch die Synthese von Polystyrol mittels ATRP ist durch Abbruchreaktionen bestimmt – das Polystyrylkettenende wird vom Kupfer zum Carbokation oxidiert, eine Eliminierung kann eintreten und übrig bleibt ein inaktives, ungesättigtes Kettenende.<sup>[108]</sup> Die Nebenreaktionen sind in Schema 2-16 dargestellt. Mittels der beschriebenen weiterentwickelten ATRP-Methoden kann die Kupferkonzentration so stark herabgesetzt werden, dass die beschriebenen Nebenreaktionen keine Rolle mehr spielen.



Schema 2-16: Nebenreaktionen von wachsenden Polyacrylnitril- (oben) und Polystyrolketten (unten) mit Kupfer in der ATRP.

In der ersten Veröffentlichung einer Synthese mittels ARGET-ATRP wurde Styrol als Modellmonomer verwendet. So konnte Polystyrol mit Molmassen bis über 60 kDa bei engen Molmassenverteilungen hergestellt werden.<sup>[89]</sup> An diesem Beispiel wurde außerdem der Erhalt der Endgruppenfunktionalität bei einer Synthese mittels ARGET-ATRP im Gegensatz zur klassischen ATRP gezeigt.<sup>[109]</sup> Während Polystyrol bis zu diesem Zeitpunkt zwar nicht mittels ATRP zugänglich war, wohl aber über andere Polymerisationsmethoden, ist die Bedeutung dieser Entwicklung für die kontrollierte Synthese Acrylnitril-basierter Blockcopolymere viel größer. PAN konnte erstmals 2007 mit der ARGET-ATRP von DONG *et al.* kontrolliert mit hohen Molmassen ( $\geq 100$  kDa) synthetisiert werden.<sup>[30]</sup> Synthesen von Poly(styrol-co-acrylnitril) (PSAN) und deren Blockcopolymeren mit Molmassen bis über 100 kDa wurden ebenfalls mit der ARGET-ATRP möglich.<sup>[30,109,110]</sup> Eine detailliertere Auflistung ist in der Veröffentlichung „Polyacrylonitrile-containing amphiphilic block copolymers: self-assembly and porous membrane formation“ (Polym. Chem., 2023, **14**, 4825; Kumulativer Teil Kapitel 4.2) zu finden.<sup>[3]</sup> Neben der ARGET-ATRP konnten Polyacrylnitril-basierte Blockcopolymere auch über die über *photo*ATRP<sup>[111]</sup> und die *e*ATRP<sup>[112]</sup> synthetisiert werden.

## 2.3 Funktionale Polymere

Funktionale Polymere tragen Eigenschaften, die über reine Werkstoffeigenschaften (d. h. mechanische Eigenschaften) hinausgehen. In diesem Kapitel werden einige relevante funktionale Polymere und Polymerklassen vorgestellt. Beispielhaft für solche Funktionen sind Hydrophilie, Basizität oder Acidität, eine pH-sensitive oder fluoreszierende Seitengruppe, eine elektrische Leitfähigkeit, optoelektronische Eigenschaften, oder auch eine starke Affinität zu bestimmten Stoffgruppen, was sich in Form von Komplexierungs- und Adsorptionseigenschaften äußern kann.<sup>[23,113]</sup>

Funktionale Polymere können direkt aus funktionalen Monomeren hergestellt werden. Alternativ kann ein Polymer chemisch modifizierbare Einheiten tragen, welche polymeranalog funktionalisiert werden.<sup>[114,115]</sup> Immobilisiert an einer Oberfläche können funktionale Polymere deren Eigenschaften modifizieren, wie die Benetzbarkeit, Adhäsionseigenschaften oder Sensorik.<sup>[116]</sup> Mit der Fixierung einer dünnen Schicht eines funktionalen Polymers können gezielt die Oberflächeneigenschaften eines Materials verändert werden, während die Bulkigenschaften des Trägermaterials erhalten bleiben.<sup>[117]</sup>

Eine besondere Rolle unter den funktionalen Polymeren nehmen die Stimuli-responsiven Polymere ein, deren funktionale Eigenschaften durch die Änderung eines äußeren Reizes hervorgerufen werden. Stimuli-responsive Polymere bilden die Grundlage für Materialien mit *shape-memory*-Effekt, oder auch für Systeme mit gesteuerter Wirkstofffreisetzung. Stimuli-Responsivität beruht auf der Änderung der Kettenkonformation eines Polymers durch äußere Reize. Die Änderung der Konformation wird *coil-to-globule transition* genannt, was den Übergang zwischen einem expandierten Knäuel (engl.: *coil*) und einem kollabierten Kügelchen (engl.: *globule*) beschreibt.<sup>[118]</sup> Die Stimuli können dabei physikalischer oder chemischer Natur sein, also beispielsweise der pH-Wert, das Licht, eine Kraft, die Temperatur oder ein elektrischer, magnetischer, oder elektromagnetischer Reiz.<sup>[36,119]</sup> Viele Stimuli-responsive Änderungen sind reversibel. So kann eine durch sichtbares Licht oder UV-Strahlung angeregte Konformationsänderung mittels einer Änderung der Strahlungswellenlänge reversibel in ihre ursprüngliche Form überführt werden.<sup>[120,121]</sup>

Der makroskopische Effekt einer solchen Antwort auf einen Stimulus ist abhängig von der Art oder dem Zustand des Materials. Liegt das Polymer in Lösung vor, kann eine Änderung der Dimension in alle drei Raumrichtungen fast uneingeschränkt stattfinden. Poly-(*N*-isopropyl-acrylamid) liegt beispielsweise bei Raumtemperatur in Wasser gelöst vor. Wird diese Lösung erwärmt, kollabiert das gelöste Polymer und bildet eine Trübung – es „fällt aus“. Raum und Diffusion sind aber deutlich limitiert, wenn Gele, Membranen, oder Grenzflächen betrachtet werden.<sup>[120]</sup> So kann durch Quellen oder Kollabieren eines in den Membranporen

befindlichen funktionellen Polymers der Porendurchmesser gezielt verkleinert oder vergrößert, oder gar gänzlich geschlossen und wieder geöffnet werden.<sup>[21,122]</sup>

### **Poly(meth-)acrylate und Poly(meth-)acrylamide**

Eine große Gruppe funktionaler Polymere basiert auf Acryl- und Methacrylsäureestern mit variablen Resten. Diese Monomere können mit einer Vielzahl organischer Verbindungen verestert werden, von Methanol über Ethylenglykol bis hin zu Metallocen- oder Benzophenonderivaten u. v. m. In Abbildung 2-1 sind einige Beispiele dieser Klasse gezeigt. (Meth-) Acrylate mit Hydroxygruppen sind oft wasserlöslich- oder quellbar und finden Anwendung als Hydrogele oder Superabsorber, wie Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) (PHEMA).<sup>[123]</sup> Dieses und ähnliche werden meist als hydrophiles Segment eines amphiphilen Blockcopolymers eingesetzt, welche Mizellen in Wasser bilden. Auch in Blockcopolymeren für Ultrafiltrationsmembranen, die mit dem *self-assembly and non-solvent induced phase-separation* (SNIPS)-Verfahren hergestellt werden, finden diese Polymere Anwendung.<sup>[36,124]</sup>

Funktionale (Meth-) Acrylate und (Meth-) Acrylamide sind sowohl über die anionische Polymerisation<sup>[125,115]</sup> als auch über die freie radikalische Polymerisation und CRP-Methoden zugänglich.<sup>[75,126]</sup> Die Reaktivitäten der verschiedenen Ester ähneln sich stark, so dass in der Regel austauschbare Segmentfolgen in Blockcopolymeren realisiert werden können. Auch eine statistische Copolymerisation verschiedener Ester ist für gewöhnlich möglich. Häufig werden unterschiedliche (Meth-) Acrylate copolymerisiert, um die funktionalen, mechanischen und thermischen Eigenschaften anzupassen.<sup>[60,127]</sup>

### **Polyvinylpyridine**

Polyvinylpyridine (PVP) sind eine Klasse funktionaler Polymere mit vielfältigen Eigenschaften: Die Pyridineinheit kann als Base fungieren, als Komplexbildungsmittel für metallische Spezies, sowie als Ankerpunkt für Funktionalisierungen.<sup>[128]</sup> PVPs dienen daher als Grundlage für eine Breite an funktionalen Materialien, die optische, magnetische, elektronische, katalytische und auch leitfähige Eigenschaften haben können.<sup>[129]</sup>

Das Vinylpyridin hat drei Isomere. Relevant für die Polymersynthese sind das 4-Vinylpyridin und das 2-Vinylpyridin. Die entsprechenden isomeren Polymere, P4VP und P2VP, haben unterschiedliche Eigenschaften. Die Glasübergangstemperatur von P4VP liegt bei ~142 °C, die von P2VP bei 104 °C.<sup>[129]</sup> Die Polymere sind weiterhin nicht mischbar, P2VP-*b*-P4VP zeigt eine Mikrophasenseparation. Auch die koordinierenden Eigenschaften unterscheiden sich deutlich, was auf die Zugänglichkeit des Pyridin-Stickstoffs zurückgeht. Beim P2VP liegt das Stickstoffatom nah am Polymerrückgrat und ist somit sterisch stärker abgeschirmt. Als Konsequenz daraus zeigt P4VP bereits bei geringen Konzentrationen eines Moleküls koordinierende Eigenschaften und kann außerdem größere Teilchen wie Nanopartikel besser koordinieren.<sup>[129]</sup>

Aufgrund ihrer Basizität können PVP ab einem bestimmten pH-Wert in wässriger Lösung protoniert werden und sind daher Stimuli-responsiv. PH-responsive Polymere tragen basische oder saure Gruppen, die entsprechend durch Protonierung oder Deprotonierung in ionische Gruppen umgesetzt werden. Dadurch tritt elektrostatische Abstoßung zwischen den funktionalen Einheiten auf, was zum Quellen der Polymerkette im Medium führt.<sup>[120]</sup> Die Pyridineinheit kann chemisch funktionalisiert werden, beispielsweise durch Quarternisierung mit Halogenalkanen und/oder durch nukleophile Substitution. Im einfachsten Fall kann mit Methyljodid der Stickstoff methyliert werden. Dabei entsteht ein kationisch geladenes Polymer, was durch elektrostatische Abstoßung zu einer Volumenzunahme des Polymers führt. So kann auch das PVP-Segment eines Blockcopolymers selektiv gequollen werden.<sup>[122,128,130]</sup>

Unter anderem aufgrund dieses Eigenschaftsprofils ist auch das Blockcopolymer PS-*b*-P2VP kommerziell zugänglich und gut untersucht. PS-*b*-P2VP und PS-*b*-P4VP sind amphiphile und funktionale Blockcopolymere, welche den Grundstein für die Entwicklung von asymmetrischen, isoporösen Blockcopolymermembranen legen. Diese werden eigenständig in Kapitel 2.4.4 behandelt.

### 2.3.1 Polyacrylnitril

Polyacrylnitril (PAN) ist ein vielfältig einsetzbares, teilkristallines Polymer, das aufgrund seiner herausragenden Eigenschaften gleichzeitig kommerziell in Tonnenmaßstäben für Konsumgüter, in Spezialanwendungen und auch in der akademischen Forschung eingesetzt wird. Herausragend sind dabei unter anderem die Härte und Festigkeit, sowie die Beständigkeit gegen viele Chemikalien, Lösungsmittel und Mikroorganismen.<sup>[131,132]</sup>

Trotz dessen hoher Polarität ist PAN nicht wasserlöslich, und es gibt auch nur wenige organische Lösungsmittel, die PAN lösen. Darunter sind DMF (N,N-Dimethylformamid), DMSO (Dimethylsulfoxid), Ethylencarbonat und Propylencarbonat, Dimethylsulfon,<sup>[133]</sup> Dimethylacetamid<sup>[134]</sup> und NMP.<sup>[135]</sup> Einige dieser Lösungsmittel weisen einen sehr hohen Schmelz- und Siedepunkt auf. Ethylencarbonat und Dimethylsulfon liegen bei Raumtemperatur sogar als Feststoffe vor.

Viele der besonderen Eigenschaften von PAN gehen auf die hohe Polarität der sehr kleinen Nitrileinheit zurück, welche ein großes Dipolmoment von 3,9 Debye aufweist.<sup>[134]</sup> Die Polyacrylnitrilketten ordnen sich durch intramolekulare Abstoßung in einer irregulären Helix an, welche durch intermolekulare Wechselwirkungen eine Anziehung erfahren.<sup>[136]</sup> Die starken Wechselwirkungen der Nitrilgruppen sind ursächlich für den hohen Schmelzpunkt, die Festigkeit und Beständigkeit.<sup>[134]</sup> Der kristalline Anteil von PAN liegt zwischen 40 und 50 %, der amorphe Anteil zwischen 20 und 50 %. Der Rest entfällt auf einen quasi-kristallinen (engl.: *paracrystalline*) Anteil.<sup>[131,137]</sup> Beim Aufheizen erfährt PAN mehrere Phasenübergänge.

Die amorphe Phase zeigt einen sekundären Übergang bei 79 °C und einen Hauptübergang bei 157 °C. Bei 99 °C ist ein Übergang der quasi-kristallinen Phase (engl.: *dipol-dipol release*) messbar. Der theoretische Schmelzpunkt von PAN liegt zwischen 315 und 340 °C <sup>[131,137]</sup> Das bedeutet, dass PAN bis zur Zersetzung seine Form behält, was eine thermoplastische Verarbeitung dieses Materials ausschließt. Für die Herstellung von Carbonfasern wiederum ist dieses Verhalten essenziell, da hierfür PAN-Fasern thermisch behandelt werden, sich aber dabei nicht verformen. <sup>[14]</sup>

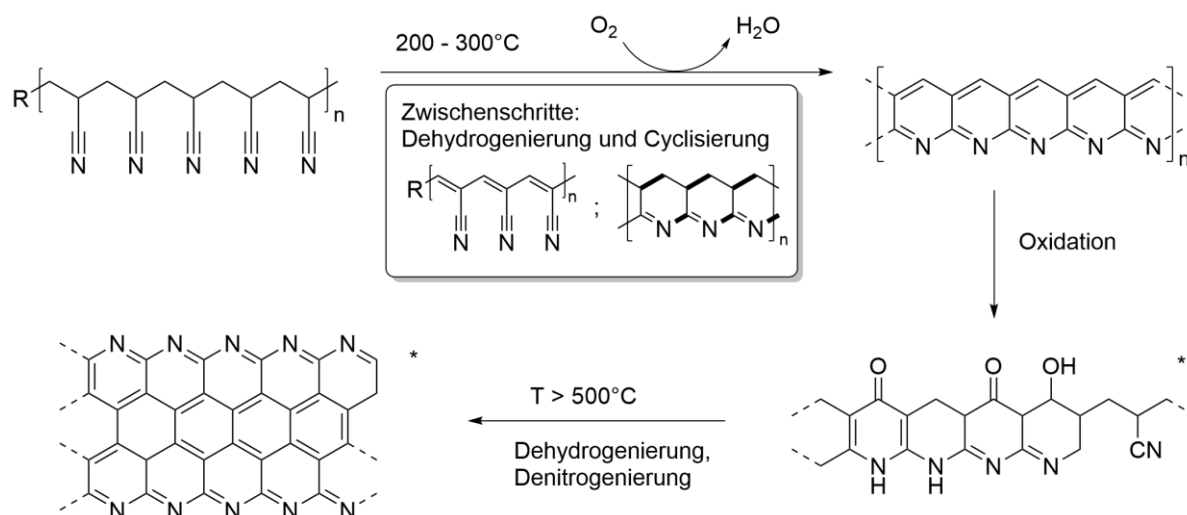
Die Nitrilgruppe ist nicht nur ausschlaggebend für die mechanischen und thermischen Eigenschaften des PAN, sondern auch für dessen Funktionalität. Aufgrund seines hohen Dipolmoments reagiert PAN auf starke elektrische Felder. Die lokale Ordnung und die Dichte von PAN erfahren dabei eine messbare Änderung. <sup>[131]</sup> PAN hat eine hohe intrinsische Ionenleitfähigkeit von ca.  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  bei 25 °C und wird deshalb als Polymerelektrolyt in Lithium-Schwefel-Batterien erforscht. <sup>[138]</sup>

Polyacrylnitril kann photolumineszentes Verhalten zeigen, wenn es in hohen Konzentrationen gelöst, oder auf einem Silikasubstrat dicht gepropft ist. Alternativ können durch polymer-analoge Umwandlungen die Nitrilgruppen zu photoaktiven Einheiten umgesetzt werden. <sup>[139]</sup> Für eine Chemikerin bietet die Nitrilgruppe eine Reihe an Möglichkeiten zur Umsetzung. Die Nitrilgruppe kann beispielsweise basisch hydrolysiert werden. Damit werden, je nach Protokoll, Acrylamid- und Acrylsäureeinheiten generiert, die das Polymer deutlich hydrophiler machen. PAN-Membranen, die mit der Hydrolyse-Technik behandelt werden, quellen stärker in Wasser. <sup>[140]</sup>

Zwischen der ersten Herstellung von PAN im Jahr 1930 und dem kommerziellen Gebrauch dessen liegen mehrere Jahrzehnte. Erst im Jahr 1957 entwickelte REIN das Nassspinnverfahren, mit dem PAN-Fasern aus DMF gesponnen werden konnten. PAN-basierte Fasern sind heute von großer Bedeutung, denn diese werden zu hochfesten Carbonfasern weiterverarbeitet. <sup>[14]</sup>

Die Umwandlung von PAN-Fasern in Kohlefasern läuft in mehreren Schritten ab. Zunächst findet unter Sauerstoff ein Ringschluss mit Dehydrogenierung entlang des Polymerrückgrates statt, aus dem eine Kette sechsgliedriger Heterozyklen entsteht. Diese Umwandlung wird auch beschrieben als „Polymerisation der Nitrileinheiten“ und kann bereits bei Temperaturen unter 200 °C stattfinden. <sup>[14,141]</sup> Diese oxidative Stabilisierung ist der erste Schritt bei der Herstellung von PAN-basierten Kohlefasern und wird zwischen 200 und 300 °C unter Sauerstoff, an Luft oder synthetischer Luft ( $\text{N}_2:\text{O}_2$  in 80:20) durchgeführt. Nach dem Ringschluss findet hierbei eine Oxidation statt, aus der verschiedenste Ketone und Alkohole in die Struktur eingebaut werden. <sup>[142]</sup> Die Umsetzung zu Kohlefasern geschieht anschließend in inerter Atmosphäre bei 600-900 °C, wobei durch Dehydrogenierung und Denitrogenierung Graphitstrukturen entstehen. <sup>[14,143]</sup> Die Form des entstehenden Kohlenstoffs sowie der verbleibende

Stickstoffanteil ist dabei abhängig von der Prozesstemperatur und -führung sowie von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials. Um die mechanischen Eigenschaften der äußerst festen und beständigen Carbonfasern ideal einzustellen, wird bei der Herstellung neben des Temperaturprofils auch die Verstreckung der Fasern optimiert.<sup>[144]</sup> Basierend auf diesem Prozess können aus PAN-haltigen Materialien Kohlenstoffmaterialien hergestellt werden, oder, bei unvollständiger Pyrolyse, auch N-dotierte Kohlenstoffmaterialien, wie es in Schema 2-17 gezeigt ist.<sup>[145]</sup>



Schema 2-17: Entwicklung der Struktur von graphitartigem Kohlenstoff aus Polyacrylnitril durch thermische Umwandlung bei unvollständiger Pyrolyse. (\* beispielhafte Strukturausschnitte)<sup>[14,146]</sup>

PAN findet weiterhin kommerziell Anwendung als Wollfaserimitate, wobei Copolymere mit (Meth-) Acrylaten verwendet werden, die als „Acrylfasern“ bezeichnet werden. Auch für die Herstellung von Kunststoffwaren auf PAN-Basis wird das PAN wahlweise mit Dienen, (Meth-) Acrylaten oder Styrol copolymerisiert, woraus thermoplastisch verarbeitbare Rohstoffe erhalten werden.

### Polyacrylnitril-basierte Copolymere

Statistische Copolymere von Polyacrylnitril sind gängig und gut untersucht, da diese eine verbesserte Löslichkeit und Verarbeitbarkeit gegenüber PAN besitzen. Es werden sowohl Comonomere eingesetzt, um die Eigenschaften von PAN anzupassen, als auch andersherum. Häufig wird Acrylnitril mit Acrylaten, Methacrylaten und Styrol mittels radikalischer Polymerisation statistisch copolymerisiert. Das Copolymer PSAN ist kommerziell etabliert und wird dort als SAN bezeichnet, für Styrol-Acrylnitril-Copolymer. Dabei handelt es sich um ein transparentes, thermoplastisches Polymer mit besonderer Härte, Schlagzähigkeit, und Beständigkeit. Entsprechend wurde SAN häufig zur Herstellung von Schüsseln, kleineren Haushaltsgeräten, Verpackungen, optischen Linsen und Gläsern verwendet. Einige der Anwendungsgebiete werden heute allerdings durch Polypropylen ersetzt.



## 2.4 Mikrophasenseparation und poröse Materialien

### 2.4.1 Theorie der Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren

Seit den 1990er Jahren hat die Forschung an Blockcopolymeren und damit die Anzahl an in Journalen veröffentlichten Fachartikeln einen starken Aufschwung erlebt. Zwei der meist zitierten Arbeiten zu Blockcopolymeren stammen aus 1980<sup>[147]</sup> und 1990<sup>[148]</sup> und handeln von einem der Alleinstellungsmerkmale der Blockcopolymeren – der Selbstanordnung durch Mikrophasenseparation.<sup>[149]</sup>

Aufgrund der thermodynamischen Nichtmischbarkeit der meisten Polymere oberhalb der *entanglement* (Verschlaufungs-) Molmasse  $M_e$ , bilden die kovalent verknüpften Polymersegmente bei Blockcopolymeren in dichten Filmen definierte Mikrophasen auf der Nanometerskala aus. Diese Phasen bilden unter bestimmten Umständen hochgeordnete Strukturen wie Lamellen, hexagonale Zylinder, dichtest gepackte Kugeln oder auch komplexere Strukturen. Welche Struktur dabei entsteht und wie groß die Domänen sind, hängt maßgeblich von dem FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter  $\chi$ , von den Molmassen der einzelnen Blocksegmente und deren Volumenanteil im Polymerfilm ab.<sup>[149]</sup> Die Grundlagen der Theorie dieser Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren liegen in den thermodynamischen Eigenschaften von Polymeren und deren Mischungen, den Polymerblends, welche hier zunächst dargelegt werden.

#### Thermodynamischer Hintergrund

Die hier dargelegten Hintergründe gehen auf Theorien zur Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel zurück. Diese Theorien wurden hauptsächlich zwischen 1940 und 2000 von verschiedenen Forschungsgruppen weiterentwickelt und zusammengebracht. Während hier nur eine knappe Abhandlung dargelegt wird, sei für mehr Detailwissen und Herleitungen auf hochwertige Übersichtsarbeiten verwiesen.<sup>[8,149,150,151,152]</sup>

Die Mischbarkeit zweier Komponenten ist abhängig von der Änderung der Wechselwirkungsenergien beim Mischungsvorgang. Mit den empirischen Stoffparametern  $\alpha$  und  $\beta$  kann mit einer Näherung der Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$  berechnet werden, wie in Gleichung (2-11) gezeigt ist. Die Mischbarkeit ist dabei invers proportional zur Temperatur  $T$ .<sup>[153]</sup>

$$\chi_{AB} \sim \beta + \frac{\alpha}{T} \quad (2-11)$$

Der Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$  wird auch als FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter bezeichnet, und kann mathematisch durch Gleichung (2-12) beschrieben werden.

Dabei orientiert man sich am Gittermodell, in dem zwei Polymere, oder ein Polymer und ein Lösungsmittel, in quadratische Abschnitte definierten Volumens in einem dreidimensionalen Gitter eingeteilt werden.<sup>[154]</sup> Im Gittermodell hat jedes Feld eine definierte Anzahl an gleichen Partnern  $Z$ , die dem Polymerisationsgrad entsprechen können. Für die Definition des  $\chi$ -Parameters wird die Wechselwirkung zweier Polymere  $A$  und  $B$  anhand derer Wechselwirkungsenergien  $\varepsilon$  betrachtet.<sup>[149]</sup> Die Wechselwirkungsenergien sind demnach abhängig von der Wechselwirkung der Polymere mit sich selbst ( $\varepsilon_{AA}$  und  $\varepsilon_{BB}$ ) im Vergleich zur Wechselwirkung mit dem anderen ( $\varepsilon_{AB}$ ). Weiterhin steht  $k_B$  für die Boltzmann-Konstante und  $T$  für die Temperatur.<sup>[149,155,154]</sup>

$$\chi_{AB} = \frac{Z}{k_B \cdot T} \cdot \left( \varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right) \quad (2-12)$$

Wird der Term  $\chi_{AB}$  positiv, ist also die Wechselwirkungsenergie der unterschiedlichen Polymere größer als die der jeweils gleichen, so findet eine enthalpisch getriebene Entmischung statt. Dies ist der Fall für die meisten Polymere. Wird ein negativer Term erhalten, sind die betrachteten Polymere enthalpisch mischbar.<sup>[149]</sup>

Die Mischungsenthalpie setzt sich dabei zusammen aus der universellen Gaskonstante  $R$ , der Temperatur  $T$ , dem beschriebenen Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$  und den Volumenanteilen  $\phi_x$  der jeweiligen Polymere.

$$\Delta H_M = R \cdot T \cdot \chi_{AB} \cdot \phi_A \cdot \phi_B \quad (2-13)$$

Dieser Parameter  $\chi_{AB}$  ist ausschlaggebend für die Mischbarkeit von Polymeren und wird für die Vorhersage der Mischbarkeit und Morphologien stets betrachtet. Für eine Bewertung der Mischbarkeit ist zusätzlich die Mischungsentropie zu berücksichtigen.

Die Definition der Mischungsentropie beruht ebenfalls auf dem Gittermodell, mit dem sowohl ein Polymer in Lösung als auch eine Mischung von zwei Polymeren beschreiben werden kann. Die Mischungsentropie setzt sich wiederum aus der universellen Gaskonstante  $R$ , den jeweiligen Volumenbrüchen  $\phi_x$  der jeweiligen Polymere sowie der Anzahl der Nachbarn  $Z_x$  zusammen.<sup>[154]</sup>

$$\Delta S_M = -R \cdot \left( \frac{\phi_A}{Z_A} \cdot \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{Z_B} \cdot \ln \phi_B \right) \quad (2-14)$$

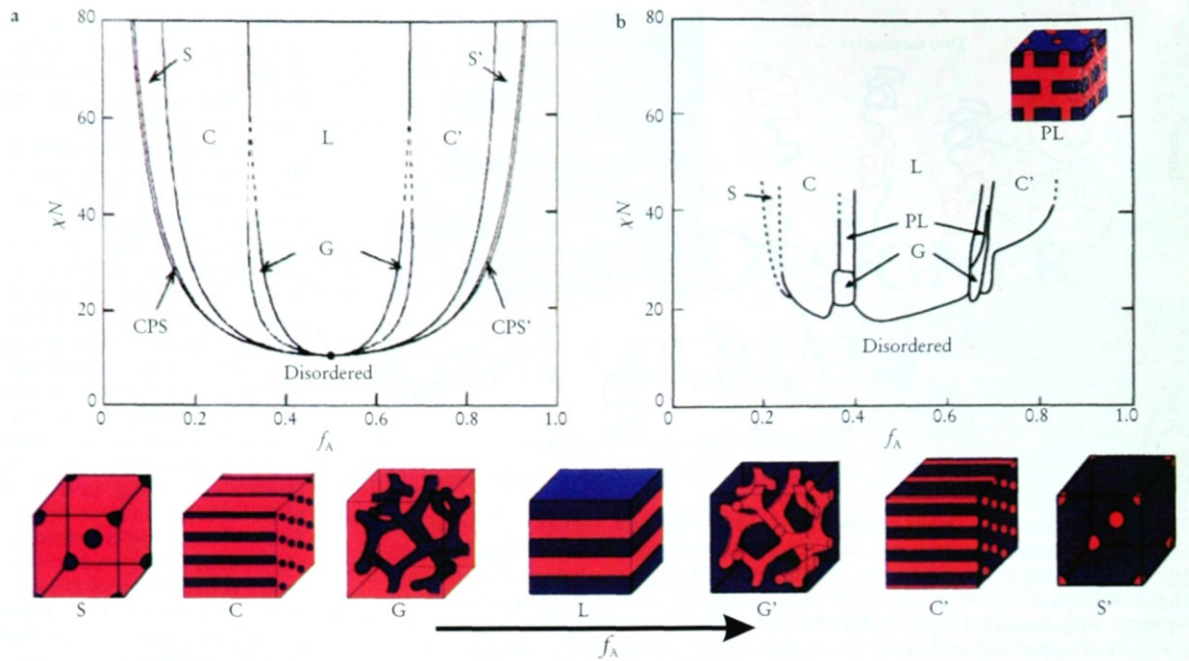
Aus dem Enthalpie- und dem Entropiebeitrag der Mischbarkeit wird die freie Mischungsenthalpie erhalten, die in Gleichung (2-15) für ein nicht-mischbares System gezeigt ist.<sup>[154]</sup>

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \cdot \Delta S_M < 0 \quad (2-15)$$

### Blockcopolymermorphologien

Während es beim Entmischen zweier Polymere zu einer makroskopischen Separation der Phasen kommt, sind die zwei Polymersegmente eines Blockcopolymers kovalent verbunden und somit auf der Nanometerskala fest verknüpft. Resultierend daraus, findet bei Blockcopolymeren die Phasenseparation auf mikroskopischer Ebene statt. Sind die Polymersegmente eines Blockcopolymers von einheitlicher Länge und wurde die Morphologie equilibriert, sodass sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, entsteht bei der Mikrophasenseparation eine geordnete Struktur.

Welche Gleichgewichtsstruktur sich einstellt, hängt von den Volumenfraktionen der Polymersegmente, deren Wechselwirkungsparameter sowie dem Polymerisationsgrad ab und kann mithilfe der *self-consistent mean-field theory* (SCFT) vorhergesagt werden. Sind die Volumenfraktionen der Segmente A ( $\phi_A$ ) und B ( $\phi_B$ ) ungefähr gleich, sind lamellare Domänen (L) zu beobachten. Wird  $\phi_A$  größer, so bildet A eine kontinuierliche Matrix, in der hexagonal angeordnete Zylinder (C) aus B liegen. Wird  $\phi_A$  noch größer, bildet B schließlich Kugeln (S) in der Matrix. Die möglichen Strukturen sind einem Phasendiagramm im nachfolgenden Schema 2-18 gezeigt.<sup>[11,147,149,152]</sup> Neben den klassischen Morphologien Kugeln, Zylinder und Lamellen gibt es weitere komplexere Morphologien, die ein Blockcopolymer mit zwei Segmenten bilden kann. Speziell für die Nanotechnologie sind die bikontinuierlichen Strukturen interessant.<sup>[151,156]</sup>



Schema 2-18: (a) Phasendiagramm nach der SCFT, mithilfe dessen Blockcopolymermorphologien vorhergesagt werden können. Zum Vergleich ist in (b) ein experimentelles Phasendiagramm von PS-*b*-PI gezeigt, welches große Übereinstimmungen zeigt, aber auch die zusätzliche Phase der perforierten Lamellen (PL). Reproduziert aus F. S. Bates, G. H. Fredrickson; Block Copolymers—Designer Soft Materials. *Physics Today* 1 February 1999; 52 (2): 32–38,<sup>[149]</sup> mit Genehmigung des American Institute of Physics (<https://doi.org/10.1063/1.882522>).

In einem kleinen Bereich im Phasendiagramm zwischen Lamellen und Zylindern können Doppelgyroid-Strukturen beobachtet werden (G und G' in Schema 2-18, Abbildung 2-2). Die Gyroid-Phase wurde zwar bereits in den 70er-Jahren beobachtet, aber erst 1994 als Konzept etabliert.<sup>[151,157]</sup> HAJDUK *et. al* beschrieben drei kubische, bikontinuierliche Netzwerke: solche mit dreifachen (*G-surface*), vierfachen (*D-surface*) und sechsfachen (*P-surface*) Kreuzungspunkten.<sup>[157]</sup> Die *G-surface* mit zwei ineinander liegenden Netzwerken mit dreifachen Kreuzungspunkten entspricht dabei der Gyroid-Phase. Diese Phasen bilden ein Optimum zwischen der Minimierung der Streckung der Ketten und der Grenzflächenspannung und ist somit häufig als Gleichgewichtsmorphologie zu finden. In zweidimensionalen Abbildungen mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM) kann diese Morphologie zur Darstellung kubisch angeordneter Kreise führen, die charakteristisch für die Gyroid-Morphologie sind.<sup>[157]</sup> Die Abbildungen anderer Ebenen können an ein Karo- oder Tartanmuster erinnern, oder wie stark geschwungene S-Linien aussehen, wie insbesondere in der Aufnahme eines freistehenden Gyroid-Gerüsts in Abbildung 2-2 (c) zu erkennen ist.<sup>[156,158]</sup>

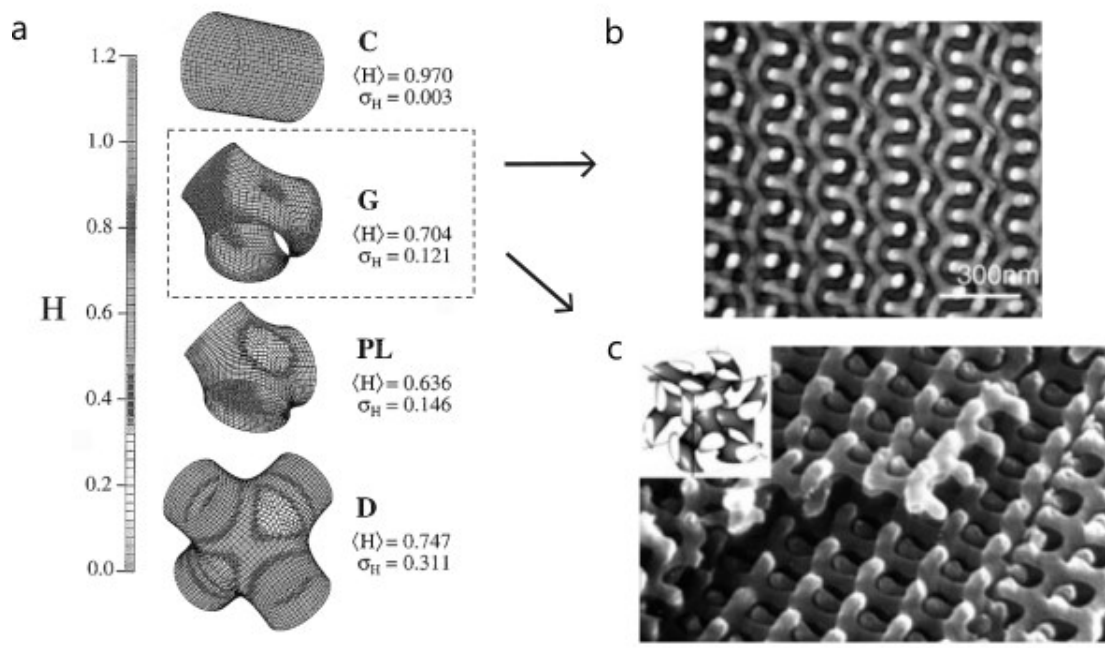


Abbildung 2-2: (a) Darstellung der Krümmung (H) der Grenzflächen der Blockcopolymermorphologien im Übergangsbereich von Zylindern zu bikontinuierlichen Strukturen. Nachdruck mit Genehmigung von M. W. Matsen, F. S. Bates; *Origins of Complex Self-Assembly in Block Copolymers. Macromolecules* 29 (23), 7641;<sup>[151]</sup> Copyright 1996 American Chemical Society (b) TEM-Aufnahme einer Morphologie eines OsO<sub>4</sub>-angefärbten PS-*b*-PI, in dieser Aufnahme erscheinen die PS-Domänen hell. (c) REM-Aufnahme eines freistehenden PS-Gerüsts aus einer PS-*b*-PI Gyroid-Morphologie, bei welcher das PI mittels UV/O<sub>3</sub> abgebaut wurde. (b) und (c) wurden verwendet mit Genehmigung durch John Wiley and Sons aus Referenz A. M. Urbas, M. Maldovan, P. DeRege, E. L. Thomas, *Advanced Materials* 2002, 14, 1850.<sup>[156]</sup>

Eine Struktur, die sehr ähnlich zu der Gyroid-Phase ist, ist die *ordered bicontinuous double diamond*-Morphologie, also der geordneten bikontinuierlichen Doppeldiamant-Morphologie. Diese Morphologie wird als ein kontinuierliches Tetraedergerüst beschrieben und entspricht dem von HAJDUK *et. al* beschriebenen Netzwerk mit vier Kreuzungspunkten (*D-surface*).<sup>[153]</sup> Die beobachtete Abbildung der Morphologie im TEM wird auch als Wagenrad-morphologie (engl.: *wagon-wheel morphology*) bezeichnet und kann der Gyroid-Morphologie sehr ähnlich sehen.<sup>[159]</sup> Mittels SAXS (Kleinwinkel-Röntgenstreuung, engl.: *small angle x-ray scattering*) können diese Phasen jedoch unterschieden werden.<sup>[157]</sup> *Perforated layers / cantenoid phase* (PL) oder hexagonal-perforierte Lamellen (HPL) ist eine metastabile, komplexe Morphologie zwischen Lamellen und Gyroid, bei der die Lamellen von der Überschusskomponente perforiert werden.<sup>[149,152,160]</sup>

Wie in Schema 2-18 zu erkennen ist, gibt es einen Grenzwert unterhalb dessen keine geordnete Mikrophasenseparation auftritt. Diese Grenze entspricht dem *weak segregation limit* (WSL), der Region schwacher Separation, in der *mean-field*-Theorie (MFT) und liegt bei  $\chi_{AB} \cdot N = 10,5$ .<sup>[149]</sup> Ab einem Grenzwert von  $\chi_{AB} \cdot N = 100$  befindet sich das System im *strong segregation limit* (SSL), in der Region starker Separation, in dem geordnete Morphologien mit

scharfen Übergängen zwischen den Polymerdomänen zu beobachten sind. In dem *intermediate segregation limit* (ISL), der Region mittlerer Separation, wird der Übergang zwischen WSL und SSL verortet.<sup>[153,161]</sup> Der Domänenabstand in der Bulk-Morphologie eines Blockcopolymers mit hohem  $\chi N$  kann näherungsweise mit Gleichung (2-16) berechnet werden, dabei steht  $a$  für die statistische Segmentlänge.<sup>[149,162]</sup> Der Domänenabstand ist demnach vom Polymerisationsgrad sowie vom Wechselwirkungsparameter abhängig, wobei der Beitrag des Polymerisationsgrades größer ist.<sup>[153,162]</sup>

$$d \sim a N^{2/3} \chi^{1/6} \quad (2-16)$$

Für die Nanotechnologie sind Blockcopolymere und deren Fähigkeit zur Selbstanordnung hochinteressant. Die untere Grenze der möglichen Domänengrößen steckt ebenfalls in Gleichung (2-16). Unter Berücksichtigung des WSL  $\chi_{AB} \cdot N = 10,5$  fällt auf, dass bei Blockcopolymeren mit großem  $\chi$  bereits bei kürzeren Kettensegmenten eine Mikrophasenseparation eintritt, und solche Blockcopolymere dazu geeignet sein könnten, besonders kleine Strukturen zu bilden.<sup>[162]</sup> Eine Kombination aus besonders polaren und besonders unpolaren Segmenten resultiert häufig in größeren  $\chi$ -Parametern. Poly(*tert*-butylstyrol) (PtBS) ist ein unpolares Polymersegment, welches zu diesem Zwecke verwendet wurde. Blockcopolymere mit großem  $\chi$  sind zum Beispiel PS-*b*-P4VP mit  $\chi = 0,4$ , PtBS-*b*-PHEMA mit  $\chi \approx 0,45$ , und PtBS-*b*-P2VP mit  $\chi = 0,11$ . Diese konnten mit Molmassen unter 7 kDa bereits Domänen mit einem *center-to-center*-Abstand von ca. 10 nm ausbilden.<sup>[162,163]</sup> Das Blockcopolymer mit dem größten bisher bekannten  $\chi$ -Parameter ist Polydimethylsiloxan-*b*-Polymilchsäure (PDMS-*b*-PLA) mit  $\chi = 1,1$ .<sup>[162,164]</sup>

### Beeinflussung der Morphologie

Die Ausbildung einer Morphologie hängt von den Wechselwirkungsenergien zwischen den Blocksegmenten ab, welche durch die Anwesenheit jeglicher weiteren Substanzen entsprechend beeinflussbar sind. Wird ein Tempern mittels Lösungsmittel anstatt mittels Temperatur durchgeführt, spielt die Selektivität des Lösungsmittels eine Rolle bei der Ausbildung der Morphologie.<sup>[165,166]</sup> Auch bereits Spuren von Wasser haben einen Einfluss auf die Ausbildung einer Morphologie, was insbesondere für amphiphile Blockcopolymere gilt. Mittels Wasserstoffbrücken gebundenes Wasser im Blockcopolymer bewirkt dabei eine Aufweitung der Domäne und beeinflusst den Enthalpieterm sowie die Wechselwirkungsenergien. Auch andere Substanzen, die Wasserstoffbrücken ausbilden, beeinflussen die Morphologieausprägung. M. PLANK konnte das an der Beimischung von Cellulosefasern in verschiedenen Blockcopolymeren zeigen. In diesem speziellen Fall wurde die Ausbildung

bikontinuierlicher Morphologien und eine Stabilisierung von Morphologien außerhalb des Gleichgewichtszustandes für PS-*b*-PBd sowie PS-*b*-PHEMA festgestellt.<sup>[158]</sup>

Die oben beschriebenen Zusammenhänge sind nur für Blockcopolymere in der Bulkphase gültig. Werden Oberflächen oder dünne Polymerfilme betrachtet, so kann an den Grenzflächen eine Veränderung der Morphologie beobachtet werden. An Oberflächen und Grenzflächen ist zum einen der Entropieterm aufgrund der geringeren Anzahl an Freiheitsgraden verändert. Zum anderen liegen an der Grenzfläche zusätzliche Wechselwirkungsenergien mit der Umgebungsluft oder dem angrenzenden Medium vor, sodass auch der Enthalpieterm eine Änderung erfahren kann.<sup>[11,167]</sup> Ein Sonderfall davon ist das sog. *Confinement*, welches einen so engen Raum beschreibt, dass die Grenzflächeneigenschaften den Eigenschaften in der Bulkphase überwiegen. Dabei können Strukturen entstehen, die sich stark von den bisher beschriebenen Strukturen unterscheiden.<sup>[166]</sup>

Während sich die klassische Betrachtung von Blockcopolymermorphologien auf vollständig amorphe Polymere bezieht, zeigen manche Blockcopolymere mit teilkristallinen Segmenten Besonderheiten. Sind die kristallinen Domänen kleiner als die Mikrophasen, so haben diese keinen Einfluss auf die Morphologie. Sind die Mikrophasen hingegen kleiner als die Kristallite, so beeinflussen sich Morphologie und Kristallisation gegenseitig. Liegt die Kristallisationstemperatur eines Segmentes unterhalb der Erweichungstemperatur des zweiten Segmentes, treten *Confinement*-Effekte auf, die die Kristallisation beeinflussen.<sup>[7,168]</sup>

### **Phasenverhalten von Blockcopolymeren in Lösung**

Ähnlich wie niedermolekulare Tenside können amphiphile Blockcopolymere in selektiven Lösungsmitteln Mizellen bilden. Ein selektives Lösungsmittel ist in diesem Fall eines, in dem eines der Blocksegmente gut löslich ist, und das andere schlecht- oder unlöslich. Der lösliche Teil bildet die äußere Hülle, die als Corona bezeichnet wird, und der unlösliche Teil bildet den Kern der Mizelle. Die Form ist dabei allerdings nicht auf sphärische Mizellen beschränkt – abhängig von der Zusammensetzung und der Kettenlänge können auch zylindrische Mizellen bzw. *worm-like micelles*, Vesikel bzw. Polymerosome, lamellare Mizellen und eine Vielfalt komplexerer Mizellenstrukturen erhalten werden.<sup>[10,169]</sup>

Die Morphologie der Mizellen hängt, ähnlich wie im Festkörper, weitgehend von den molekularen Parametern der Blockcopolymere, wie den Volumenfraktionen beider Segmente ab. Die Größe der Mizelle korreliert mit der Molmasse des Blockcopolymers. Sehr große Mizellen können sogar mit sichtbarem Licht wechselwirken und Streufarben zeigen.<sup>[62]</sup> Die Zusammenhänge sind vielfältig und eine Vorhersage der Mizellenmorphologie ist komplexer als im Festkörper. Bei der Ausbildung von Mizellen sind als zusätzliche Enthalpiebeiträge die

Wechselwirkung zwischen beiden Segmenten und Lösungsmittel zu berücksichtigen, sowie als zusätzlichen Entropieeffekt die Streckung der Corona-formenden Ketten.<sup>[10,170]</sup>

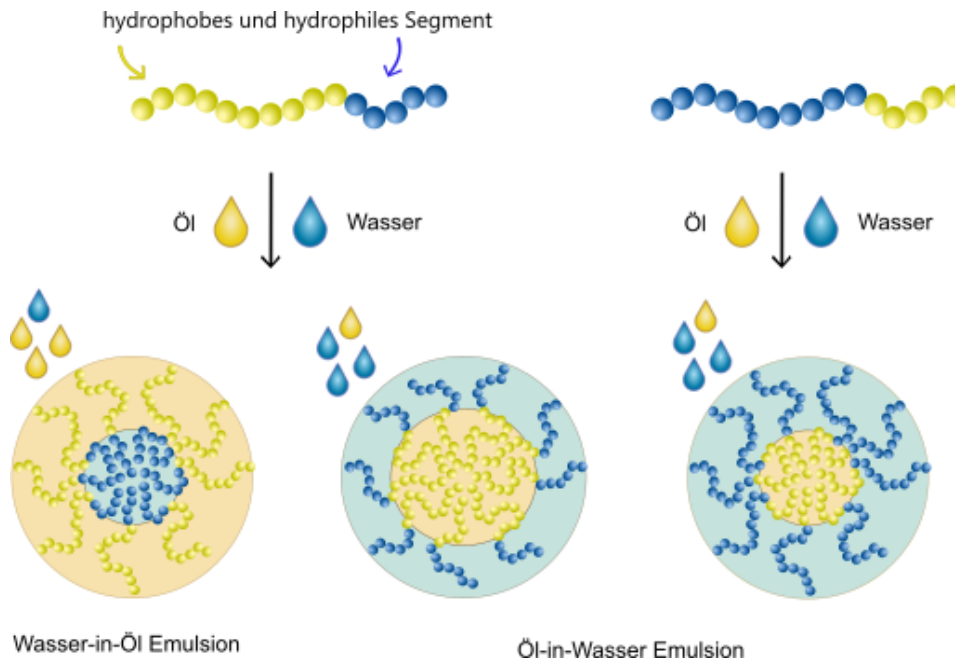


Abbildung 2-3: Darstellung der Grenzflächenaktivität von amphiphilen Blockcopolymeren bei der Bildung von Mizellen Emulsionen aus Öl (hydrophob, gelb) und Wasser (hydrophil, blau) am Beispiel sphärischer Mizellen.

Blockcopolymermizellen können auch für den Wirkstofftransport im Körper eingesetzt werden (engl.: *drug-delivery*). Dabei wird die Zusammensetzung so gewählt, dass im Kern der Wirkstoff eingeschlossen werden kann, und dass die Corona biokompatibel ist. Solche Systeme sind häufig Stimuli-responsiv und können zur gezielten Wirkstofffreisetzung unter bestimmten physiologischen Bedingungen eingesetzt werden.<sup>[23]</sup>

Gebildete Mizellen sind oft ausreichend stabil, um durch Eindampfen des Lösungsmittels oder Abscheiden auf einem Träger partikuläre Strukturen mit hoher Ordnung zu bilden. Viele funktionale Blockcopolymere haben koordinierende Eigenschaften und können mit Metallionen beladen werden. Es gibt einige Beispiele, in denen Blockcopolymermizellen mit PAA, PVP oder Poly(meth-)acrylamid als Template für metallische Nanostrukturen dienen.<sup>[23,169]</sup>

## 2.4.2 Poröse Materialien

Poröse Materialien bilden aufgrund ihrer besonderen Struktur eine Materialklasse großer Relevanz. Ein poröser Werkstoff verhält sich unterschiedlich zu einem dichten Werkstoff bezüglich seiner mechanischen und funktionalen Eigenschaften. Die Porosität ist essenziell für Anwendungen in der Katalyse, der Filtration, für Sensoren und in der Chromatographie. Eine Anwendung wie die Chromatographie wäre ohne die charakteristische Porenstruktur nicht möglich, während bei der Katalyse insbesondere die aufgrund der Porosität stark vergrößerte Oberfläche von Interesse ist.

Poren mit einem Durchmesser von mehr als 50 nm sind laut IUPAC-Definition Makroporen.<sup>[171]</sup> Liegt der Durchmesser zwischen 2 und 50 nm handelt es sich um Mesoporen, kleinere Poren werden als Mikroporen bezeichnet. Neben der Porengröße sind poröse Materialien durch die Porengrößenverteilung charakterisiert. Diese kann monomodal, bimodal oder multimodal sein, dabei können die Poren geordnet oder ungeordnet vorliegen.<sup>[172]</sup> Bei Membranen für Filtrationsanwendungen mit definiertem Größenausschlussvolumen ist eine monomodale, einheitliche Porengrößenverteilung von Vorteil. Das Vorzeigebispiel für geordnete mesoporöse Materialien sind Kieselgele wie MCM-41, die mithilfe von Tensiden hergestellt werden.<sup>[173]</sup>

In einem hierarchisch porösen System liegen beispielsweise Mesoporen in Makroporen vor. Solche hierarchische Porenstrukturen sind in der Natur zu finden, wie in Blättern, Vogelfedern und Holz. Beispielhaft kann ein derartiges System aus größeren, kontinuierlichen Transport-Poren und kleineren Poren mit aktiven Zentren bestehen. Die hohe spezifische Oberfläche eines mikro- oder mesoporösen Materials mit der guten Zugänglichkeit der Poren innerhalb eines makroporösen Materials macht diese Porenarchitektur besonders interessant für Anwendungen in der Katalyse, Sensorik oder Adsorption.<sup>[172,174,175]</sup>

Es gibt eine Vielzahl an Methoden zur Herstellung von hierarchisch porösen Polymeren, darunter verschiedene Templat-basierte Verfahren, Nachbehandlungen (ätzen, aktivieren, waschen), Sol-Gel-Verfahren oder spontane Strukturbildung.<sup>[175]</sup>

### 2.4.3 Polymerbasierte Template zur Herstellung poröser Strukturen

Bei Templat-basierten Verfahren wird zwischen harten und weichen Templates unterschieden. Harte Template haben eine feste, gegebene Struktur, welche mit einem Polymer infiltriert werden kann. Die Struktur des Templates wird somit auf das Polymer übertragen. Harte Template umfassen sphärische Partikel oder per Lithografie hergestellte Träger oder Masken. Verfahren, bei welchen wie in diesem Beispiel die Strukturgebung von außen gesteuert wird, werden auch als *top-down*-Methoden („von oben herunter“) bezeichnet. Weiche Template sind solche, bei denen die Strukturgebung von innen heraus durch Selbstorganisation geschieht, wie es bei Tensiden oder Blockcopolymeren der Fall ist. Diese Verfahren heißen auch *bottom-up*-Methoden („von unten herauf“) und sind interessant für die Fabrikation von nanostrukturierten Materialien. Blockcopolymer-templatierte Verfahren sind, im Gegensatz zur Lithografie, potenziell in kurzer Zeit sowie in großem Maßstab durchzuführen, wobei gleichzeitig kleinere Strukturen generiert werden können. Solche Verfahren sind daher ein viel bespieltes Forschungsfeld.<sup>[8,16,176]</sup>

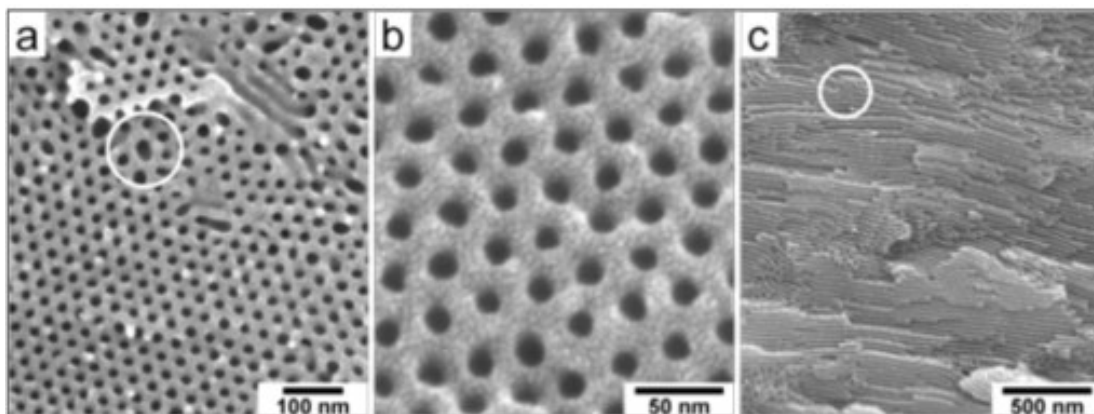


Abbildung 2-4: Freistehende PS-Matrix mit Hohlzylindern, die aus dem selektiven Abbau der PLA-Domänen aus dem Blockcopolymer PS-*b*-PLA resultieren. Nachdruck mit Genehmigung von A. S. Zalusky, R. Olayo-Valles, J. H. Wolf, M. A. Hillmyer; Ordered nanoporous polymers from polystyrene-poly(lactide) block copolymers, *Journal of the American Chemical Society*, 124, 12761. Copyright 2002 American Chemical Society.<sup>[177]</sup>

Es gibt verschiedene Methoden, mit denen aus Blockcopolymeremplaten mesoporöse Strukturen generiert werden können.<sup>[8,16]</sup> Eine Möglichkeit mit einer guten Retention der Morphologie ist, aus einem Material mit mikrophasenseparierten Domänen in der Bulkphase ein Segment selektiv zu entfernen und den matrixbildenden Teil als poröse Struktur beizubehalten. Das zu entfernende Segment wird auch als Opfersegment (engl.: *sacrificial block*) bezeichnet. Aus PS-*b*-PMMA kann das PMMA-Segment selektiv durch UV-Bestrahlung abgebaut werden, während das PS-Segment unter Beibehalten der Morphologie erhalten bleibt.<sup>[178]</sup> Ein Blockcopolymer mit einem Polymilchsäure-Segment, z. B. PS-*b*-PLA, kann in

eine poröse Struktur überführt werden, indem das PLA-Segment säurekatalysiert degradiert wird, wie beispielhaft in Abbildung 2-4 gezeigt ist.<sup>[177,179,180]</sup> Diese poröse, gyroidale Struktur kann wiederum mit Metall-Präkursoren infiltriert werden, um ein freistehendes, kontinuierliches Gerüst aus Metallen wie Platin<sup>[179]</sup> oder Metalloxiden wie Titanoxid<sup>[180]</sup> zu generieren.<sup>[176]</sup>

Der chemische Abbau eines Blocksegmentes mit Ozon ist ebenfalls möglich. Diese Strategie ist geeignet für Polydiene, deren Doppelbindungen im Polymerrückgrat mittels Ozons oxidiert und gespalten werden können. Die Doppelbindungen werden so – je nach Waschprotokoll – in verschiedene niedermolekulare Carbonylverbindungen umgewandelt, die aus dem Templat entfernt werden können. Mit dieser Strategie konnten TURNER *et al.* 2004 polymere Nanopartikel in Hohlpartikel überführen.<sup>[181]</sup>

Eine weitere Strategie ist es, durch selektives Quellen eines Blockcopolymersegments in der Bulkphase Poren zu generieren. Diese Methode ist unter der Bezeichnung *selective-swelling induced generation of pores* zu finden, also der Generierung von Poren durch selektives Quellen.<sup>[182,183]</sup> Das hydrophile Segment eines amphiphilen Blockcopolymers kann mit Alkoholen gequollen werden. Dabei erweicht die Matrix geringfügig, sodass eine Morphologieänderung stattfinden kann. Beim Trocknen des Blockcopolymers kollabiert das gequollene hydrophilere Segment und es entstehen geordnete Poren.<sup>[182,184]</sup> Der große Vorteil dieser Methode ist der geringe Aufwand und die Materialeffizienz.

Blockcopolymer-templetierte Strategien sind für elektrokatalysierte Reaktionen nützlich. Beispielsweise für die Detektion von Glucose im Blut (Therasense Freestyle) oder zur Detektion von Ethanol im Atem (breathalyser).<sup>[8]</sup> Auch für Energieumwandlungsprozesse wie der HER (*hydrogen evolution reaction*) und in der Brennstoffzellentechnologie die ORR (*oxygen reduction reaction*)<sup>[146,185]</sup> wird an der Herstellung meso- und mikroporöser Strukturen aus Blockcopolymeren geforscht.<sup>[8]</sup>

#### 2.4.4 Blockcopolymermembranen

Membranen sind teildurchlässige, dünnsschichtige Bauteile von äußerster Vielfalt hinsichtlich ihres Aufbaus, ihrer Materialien und ihren Trenneigenschaften. Natürliche Membranen sind beispielsweise Zellwände. Sie dienen der richtungsgewandten Auftrennung von Materialien aus einem flüssigen oder gasförmigen Medium. Sie sind z. B. durchlässig für Wasser und Salze und undurchlässig für bestimmte Proteine. Viele natürliche Membranen haben eine hohe Stoffselektivität.<sup>[186]</sup>

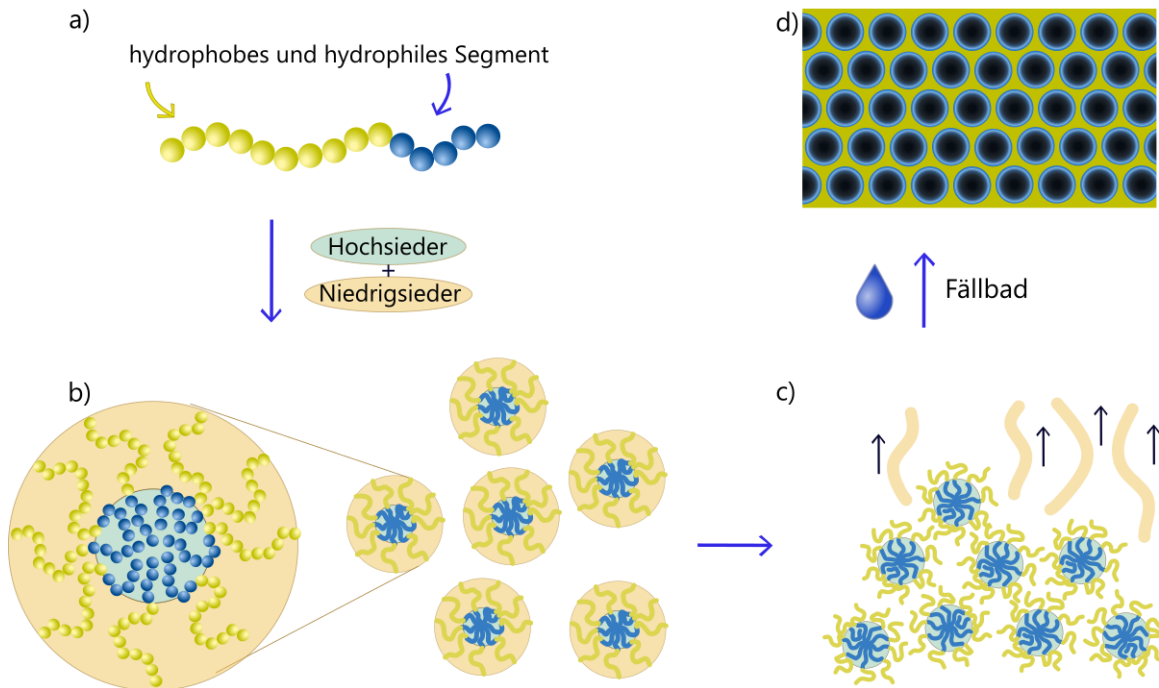
Die industrielle Auftrennung von Stoffen wird häufig über energieaufwändige Verfahren vorgenommen, wie durch Destillation/Rektifikation oder Kristallisation. Membranen haben daher ein großes und weites Anwendungspotential in vielen Branchen wie der Lebensmitteltechnologie, der Medizintechnik, der Energiespeicherung und der Energieverfahrenstechnik. Gerade in der Reinigung und Aufbereitung von Wasser bieten Membranen viele Vorteile, denn diese machen energieeffizientere Aufreinigung mit hoher Selektivität und Permeabilität möglich.<sup>[17,186]</sup> Die Porengrößen der Membran bestimmt deren Ausschlussvolumen und somit den Anwendungsbereich. Liegen die Porengrößen zwischen 10 und 0,1  $\mu\text{m}$ , können Partikel und Bakterien abgetrennt werden, was als Mikrofiltration bezeichnet wird. Bei Porengrößen zwischen 100 und 1 nm liegt eine Ultrafiltrationsmembran vor, mit welcher Partikel, Kolloide, Bakterien, Viren und Proteine vom Permeat getrennt werden können. Farbstoffe und Pestizide können mittels Nanofiltration abgetrennt werden, und mit dichten Membranen kann durch Umkehrosmose Wasser von Salz getrennt werden. In der Abwasserbehandlung beispielsweise werden die Mikro- und Ultrafiltration bereits eingesetzt.<sup>[186]</sup>

Wichtige Parameter zur Charakterisierung einer Membran sind, neben der Porengröße, die Selektivität und die Permeabilität. Die Selektivität beschreibt die Effizienz, mit der ein Analyt von der flüssigen Phase getrennt wird. Sie wird durch das Rückhaltevermögen und die Ausschlussgröße beschrieben. Das Rückhaltevermögen ist der Anteil des Analyten, welcher durch die Membran zurückgehalten wird. Die Ausschlussgröße entspricht dem *molecular-weight-cut-off* (MWCO), was jener Molmasse entspricht, ab der 90 % des Analyten zurückgehalten werden.<sup>[17]</sup> Die Permeabilität beschreibt den Durchfluss durch die Membran, also das Volumen, das pro Zeit filtriert werden kann. Diese Größe wird in  $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$  angegeben, da die Filtration in der Regel unter Anlegen eines Druckes stattfindet.<sup>[17]</sup> Die Selektivität und die Permeabilität zeigen gegenläufige Trends: Eine hohe Permeabilität wird durch große Poren und einen dünnen Querschnitt begünstigt, was einer hohen Selektivität entgegen steht, besonders bei kleinen Ausschlussgrößen.<sup>[187,188]</sup>

### **Der *self-assembly and non-solvent induced phase-separation* (SNIPS) Prozess**

Polymermembranen können über Phaseninversionsverfahren hergestellt werden. Ein gängiges Verfahren ist dabei der *non-solvent induced phase separation* (NIPS) Prozess.<sup>[189]</sup> Eine konzentrierte Polymerlösung wird in einer dünnen Schicht auf einen Träger aufgetragen und nach kurzer Zeit in ein nicht-Lösungsmittelbad eingetaucht. Der dabei stattfindende Lösungsmittelaustausch induziert hierbei eine spinodale Entmischung, woraus das Polymer mit einer mesoporösen, schwammartigen Struktur entsteht.<sup>[20,190]</sup> Wird der NIPS-Prozess mit einem Blockcopolymer durchgeführt, tritt die Mikrophasenseparation als zusätzlicher Parameter auf und beeinflusst die Morphologie, die an der Membranoberfläche gebildet wird.<sup>[191,192]</sup> Daher wird dieser Prozess, als „*self-assembly and NIPS*“ (SNIPS) Prozess bezeichnet. Eine sinngemäße Übersetzung ins Deutsche würde lauten „durch Selbstanordnung und nicht-Lösungsmittel induzierte Phasenseparation“. In der Fachliteratur bekannt wurde dieser Prozess durch K.-V. PEINEMANN, V. ABETZ und P. SIMONA im Jahr 2007.<sup>[193]</sup> Sie wählten das Blockcopolymer PS-*b*-P4VP mit 15 % P4VP und einer Molmasse von 190 kDa, da dieses besonders amphiphil ist und unter Mikrophasenseparation zylindrische Domänen ausbildet. Für die Polymerlösung wurde ein Lösungsmittelgemisch aus THF und DMF verwendet, wobei THF ein gutes Lösungsmittel für PS ist, aber nicht für P4VP. THF ist außerdem ein Leichtsieder, der bei Raumtemperatur mit einer hohen Rate verdampft. Der gerakelte Nassfilm wurde in einem Wasserbad gefällt. Daraus wurde eine Membran erhalten, die an ihrer Oberfläche 40 nm kleine Poren mit enger Größenverteilung und hoher Ordnung aufweist. Die zylinderförmigen Poren haben etwa eine Länge von 200 nm, darunter liegt eine schwammartige Stützstruktur.<sup>[193]</sup> Das PS ist dabei das formgebende, also matrixbildende Polymersegment, und das P4VP ist das porenformende Segment und liegt somit im Inneren der Poren. Im Folgenden wird der Mechanismus beschrieben, mit dem in einem SNIPS-Prozess aus einer Blockcopolymerlösung eine solche isoporöse asymmetische Membran entsteht.

Ein amphiphiles Blockcopolymer wird in einem Lösungsmittelgemisch in Mizellen überführt, wie in Schema 2-19 a und b dargestellt ist. Bei so hohen Konzentrationen, wie sie hier verwendet werden, wechselwirken die Mizellen miteinander und zeigen eine geringe Ordnung, die mittels SAXS-Messungen beobachtet werden kann.<sup>[187,192,194–196]</sup> Als Lösungsmittel wird ein Leichtsieder verwendet, welcher bevorzugt das matrixbildende Segment löst, und ein Hochsieder. Die konzentrierte Lösung wird dann beispielsweise mit einem Handrakerl in einen 200 µm dünnen Nassfilm überführt. Für wenige Sekunden verdampft das Lösungsmittel, wobei der Leichtsieder schneller verdampft (Schema 2-19 c).



Schema 2-19: Darstellung der Bildung einer isoporösen Membran (d) aus einer konzentrierten Mizellenlösung (b und c) und aus einem amphiphilen Blockcopolymer (a) in einem Lösungsmittelgemisch aus Hochsieder und Niedrigsieder. In blau sind die hydrophilen Segmente und Phasen dargestellt, in gelb die hydrophoben Phasen und Segmente. (d) zeigt die Oberfläche der resultierenden Membran, wobei das hydrophobe Segment die Matrix bildet, und das hydrophile Segment die Poren auskleidet.

An der Oberfläche bildet sich also eine dünne Schicht mit höherer Polymerkonzentration und höherem Anteil an Hochsieder, in der die Ordnung der assemblierten Polymierzellen zunimmt (Schema 2-19 c).<sup>[187,197,198]</sup> Das matrixbildende Segment liegt dabei wenig und das porenbildende Segment stark gequollen vor. In diesem Zuge koagulieren die Mizellen dieser oberen Schicht.<sup>[196]</sup> Anschließend wird der Film in ein nicht-Lösungsmittelbad eingebracht, wobei die gequollenen Domänen kollabieren und Poren bilden (Schema 2-19 d, blau).<sup>[195]</sup> In der unteren Schicht findet ein rascher Lösungsmittelaustausch vom organischen zum wässrigen Medium statt. In dem vorliegenden System verläuft dieser als spinodale Entmischung, bei der das System in einen metastabilen Zustand überführt wird, der durch Ausfällung eingefroren wird.<sup>[20]</sup> Dieser Lösungsmittelaustausch ist auch im NIPS-Prozess der strukturgebende Vorgang. Die Asymmetrie der Membran entsteht durch die unterschiedlichen Prozesse entlang des Membranquerschnittes: die Selbstanordnung des Blockcopolymers dominiert an der Oberfläche, während an der Unterseite die spinodale Entmischung die Strukturbildung dominiert. Dieser Mechanismus wurde insbesondere anhand des PS-*b*-P4VP aufgeklärt.<sup>[199]</sup> Für andere Systeme können die Wechselwirkungen sich wesentlich unterscheiden, was bei der Übertragung dieser Methode auf andere amphiphile Blockcopolymere zu berücksichtigen ist.<sup>[198,200]</sup>

Das Herstellen einer Ultrafiltrationsmembran über den SNIPS-Prozess ist in wenigen Arbeitsschritten zu bewerkstelligen, was einen wesentlichen Vorteil gegenüber konventionellen Methoden wie dem Ionenätzen bringt. Allerdings ist das System komplex, da es viele Stellschrauben aufweist, die sich gegenseitig beeinflussen und bestimmte Bedingungen erfüllen müssen. Das Blockcopolymer muss amphiphil sein und einen großen Wechselwirkungsparameter sowie eine hohe Molmasse aufweisen, um den Aspekt der Mikrophasenseparation an der Membranoberfläche zu erfüllen. Die Porendurchmesser der Membran sind dabei von der Molmasse abgänglich.<sup>[201]</sup> Das Matrixbildende und somit längere Segment des Blockcopolymers muss in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel löslich sein, während das porenbildende Segment in einem nicht-flüchtigen Lösungsmittel löslich sein muss.<sup>[201]</sup> Die Wahl der Lösungsmittel und deren Zusammensetzung beeinflusst die Form und Ordnung der Mizellen.<sup>[192]</sup> Die Zugabe von komplexierenden oder dekomplexierenden Salzen wie  $\text{CuCl}_2$  oder  $\text{LiCl}$  ist eine gängige Strategie, um die Einheitlichkeit der Poren zu verbessern.<sup>[115,194,199,202]</sup>

Eine mittels SNIPS-Prozesses hergestellte Membran hat den Vorteil, dass der asymmetrische Aufbau eine hohe Selektivität sowie einen hohen Durchfluss begünstigt. Während die selektive Trennschicht aus kurzen, wohldefinierten Poren mit hoher Porendichte besteht, liegt darunter ein sehr weitporiges Netzwerk, welches einen schnellen Ab- oder Durchfluss des Permeats ermöglicht.

Eine Verbesserung, mit der sich aktuell die Forschung und Entwicklung befasst, ist unter anderem die mechanische Stabilität.<sup>[203]</sup> In dieser Arbeit vorgestellte Forschungsarbeiten schließen daran an und geben außerdem einen detaillierteren Einblick in die aktuelle Literatur.



### 3 Aufgabenstellung

Blockcopolymere tragen als weiche Template ein immenses Potential zur Entwicklung neuer und besserer funktionaler poröser Materialien, welche beispielsweise in der Katalyse, als Sensoren oder als Membranen eingesetzt werden können. Die in diesen Gebieten verwendeten Materialien sind derzeit häufig ineffizient, kostspielig oder kurzlebig. Derzeit etablierte Technologien kommen für eine weitere Optimierung an ihre Grenzen. Gerade zur heutigen Zeit, in welcher der Bewältigung der Klimakrise eine hohe gesellschaftliche Relevanz zukommt, steigt der Bedarf und auch das wissenschaftliche Interesse an neuen funktionalen Materialien – und somit auch an Methoden zur Herstellung ebendieser.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf dem gezielten Design und der Synthese von Blockcopolymeren als weiche Template für funktionale poröse Materialien. Hierbei sollen zwei Strategien zur Generierung von Poren angewendet werden. Zum einen (A) die Verwendung eines abbaubaren Segmentes und die selektive Entfernung desselben unter Beibehaltung des Matrixsegmentes, und zum anderen (B) die Anwendung des SNIPS-Verfahrens zur Herstellung einer porösen Membran.

Mit der Strategie (A) sollen geordnete, funktionale und poröse Materialien hergestellt werden. Für die Realisierung dieser Ziele sollen die funktionalen Monomere Vinylpyridin und Acrylnitril in den Matrixsegmenten im Fokus liegen, welche mit passenden Comonomeren zu amphiphilen Blockcopolymeren umgesetzt werden sollen. Dieser Rahmen erfordert die Verwendung passender Synthese- und Analysestrategien.

Vinylpyridine sind mittels anionischer Polymerisation kontrolliert polymerisierbar. Diese Methode ist geeignet, um definierte Blockcopolymere mit einem apolaren zweiten Segment herzustellen. Dabei soll eine geordnete Morphologie in der Bulkphase entstehen, welche vorzugsweise mit niedermolekularen Substanzen behandelt werden soll, um das apolare Segment selektiv abzubauen. Die Morphologie der PVP-Matrix sollte dabei erhalten bleiben. Im Zuge dieser Arbeiten sollen geeignete Templatstrategien aufgefunden werden, um ein funktionales und poröses PVP-Gerüst zu erhalten.

Die kontrollierte Polymerisation von Acrylnitril hingegen bringt Herausforderungen mit sich, insbesondere bei der Synthese von amphiphilen Blockcopolymeren. Die Schwierigkeiten liegen hauptsächlich in der Löslichkeit von Polyacrylnitril (PAN) sowie der Neigung zu Nebenreaktionen während der Polymerisation. Eine dafür in den letzten Jahren viel untersuchte und teils erfolgreich eingesetzte Methode, ist die ATRP sowie deren Varianten. Die Auswahl an Monomeren für das zweite Polymersegment ist bei dieser Strategie groß, da die ATRP die Polymerisation der meisten Acrylate und Methacrylate erlaubt. Mit Polyacrylnitril als Matrixsegment ist die thermische Behandlung des Blockcopolymers zur Generierung eines

funktionalen porösen Materials naheliegend. Das PAN schmilzt nicht und behält somit seine Form über die Zersetzungstemperatur der meisten Poly(meth-)acrylate hinaus bei. Weiterhin kann das PAN durch oxidative Stabilisation und Pyrolyse in mesoporöse Kohlenstoffe überführt werden, welche ein weites potenzielles Anwendungsfeld haben. Es sind effiziente Synthesestrategien mit guter Kontrolle über die molekularen Kettenarchitekturen im Zuge dieser Arbeit zu finden. Die aus beiden Strategien erhaltenen funktionalen porösen Materialien sollen hinsichtlich ihrer Morphologie und Eigenschaften untersucht und bewertet werden.

Die Verwendung neuer funktionaler Materialien als Ultrafiltrationsmembranen (B), soll vor allem dem Zweck dienen, deren intrinsische Stabilität zu erhöhen. Dabei besteht die Möglichkeit, solche Wiederholungseinheiten in das Matrixsegment einzubringen, welche entweder direkt eine bessere mechanische Stabilität aufweisen oder nachträglich zu diesem Zweck vernetzt werden können. Auch hier ist Acrylnitril das Monomer der Wahl, denn mit diesem können die beiden Strategien verfolgt werden. Dafür soll zunächst das Acrylnitril als Comonomer im Matrixsegment statistisch copolymerisiert werden. Dafür muss die Synthese von PAN mit entsprechenden Comonomeren umgesetzt werden, um erstmalig die Mikrophasenseparation solcher Blockcopolymere und auch den SNIPS-Prozess zu ermöglichen. Die dafür notwendigen Parameter hinsichtlich der Membranbildung und die Eigenschaften der Porenstruktur für eine Tauglichkeit als Membran ist zu bewerten.

## 4 Kumulativer Teil

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen und in Fachjournalen publizierten Artikel vorgestellt. Die in englischer Sprache veröffentlichten Teilarbeiten dieser Doktorarbeit werden hier in Form einzelner Kapitel in deutscher Sprache aufgegriffen und zusammengefasst. Zu Beginn jedes Kapitels sind die Mitwirkenden an der Teilarbeit sowie der Umfang des eigenen Beitrages aufgeführt. Die Fachartikel sind in jedem Kapitel unverändert nachgedruckt.

Die ersten beiden Teilarbeiten 4.1 und 4.2 greifen dabei Strategie (A) auf, während Strategie (B) hauptsächlich in Teilarbeit 0 behandelt wird. In 0 und 0 werden zwei weitere Arbeiten vorgestellt, welche an Strategie (B) angelehnt sind.

### 4.1 Ein Verfahren auf Basis eines Blockcopolymertemplats zur Herstellung von nanoporösen Polymerstrukturen und Hybridmaterialien mit Cellulosefasern durch Ozonbehandlung

#### **A block copolymer templated approach for the preparation of nanoporous polymer structures and cellulose fiber hybrids by ozone treatment**

Lea Gemmer, Qiwei Hu, Bart-Jan Niebuur, Tobias Kraus, Bizan N. Balzer and Markus Gallei, *Polymer Chemistry* **2022**, 13, 4028. DOI: 10.1039/d2py00562j

Diese Arbeit ist unter der Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence lizenziert und wird somit ohne weitere Genehmigung der Royal Society of Chemistry nachgedruckt.

Der Eigenanteil in diesem Forschungsartikel beträgt 60 %.

Erläuterung der Beiträge der Mitautor\*innen:

Lea Gemmer	Konzeptentwicklung, Synthese, Methodik, Analytik, Verfassen und Überarbeitung der Publikation, Visualisierung
Qiwei Hu	Analytik, Verfassen und Überarbeitung der Publikation, Visualisierung
Bart-Jan Niebuur	Analytik, Verfassen und Überarbeitung der Publikation
Tobias Kraus	Konzeptentwicklung, Methodik, Überarbeitung der Publikation
Bizan N. Balzer	Konzeptentwicklung, Methodik, Überarbeitung der Publikation
Markus Gallei	Konzeptentwicklung, Projektleitung, Verfassen und Überarbeitung der Publikation

In der hier vorgestellten Arbeit<sup>[2]</sup> wurde eine Strategie entwickelt, mit der Polyvinylpyridin über ein Blockcopolymer-templat in ein mesoporöses, funktionales Material überführt werden kann. Mit der gleichen Strategie wurde ein hierarchisch-poröses Cellulosekomposit mit Meso- und Makroporen generiert.

Polyvinylpyridine werden häufig als funktionale Materialien eingesetzt, auch in Coatings und Membranen. In dieser Arbeit wurde als Templat zur Generierung eines porösen PVP-Materials ein Blockcopolymer mit Polyisopren (PI) als zweites Blocksegment gewählt. Dieses kann anhand der vorhandenen Doppelbindungen mittels Ozon zu niedermolekularen Komponenten abgebaut werden, um Poren zu generieren. Essenziell ist dabei eine Vernetzung der PVP-Matrix.

PI-*b*-P2VP wurde mithilfe der sequenziellen anionischen Polymerisation hergestellt. Die Mikrostruktur von Polyisopren wurde über die Reaktionsführung kontrolliert, sodass Polyisopren mit über 90 % 1,4-Verknüpfungen erhalten wurde. Ein hoher Anteil an 1,4-Verknüpfungen bedeutet, dass besonders viele Doppelbindungen im Polymerrückgrat vorliegen, wodurch bei der Spaltung durch Ozon besonders kleine Bruchstücke entstehen. Der Anteil der 1,4-Verknüpfungen ist hoch, wenn die anionische Polymerisation von Isopren in Cyclohexan durchgeführt wird. Der zweite Block, P2VP, kann nur in THF bei tiefen Temperaturen hergestellt werden, was einen Lösungsmittelwechsel von Cyclohexan auf THF notwendig machte. Die Molmassen der hier hergestellten Blockcopolymere wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) und Lichtstreuendetektor auf 63 und 186 kDa bei PI-Anteilen von 28 bis 35 mol-% bestimmt.

Die Mikrophasenseparation des Blockcopolymers als freistehender Film wurde anhand von Analysen mittels SAXS und REM untersucht. Im Querschnitt des Polymerfilms zeigt sich eine Kugelmorphologie. Die Auswertung der Streumuster der SAXS-Untersuchung zeigt eine Kombination aus kubisch-raumzentrierter (engl.: *body-centered cubic*, BCC) und ungeordneter (engl.: *disordered*) Kugeln, was durch das mathematische Modellieren einer gemischten Anordnung belegt werden konnte.

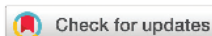
Zur Vergrößerung der Oberfläche und zur Verringerung des benötigten Materials wurde dieses Konzept auch als Coating untersucht, indem ein makroporöses Cellulosesubstrat als Träger verwendet wurde. Dieses wurde mit dem Blockcopolymer beschichtet und eine analoge Ozonbehandlung durchgeführt. Das Vorgehen bei der Papierbeschichtung wurde so angepasst, dass gleichzeitig ein Tempern in Lösungsmittelatmosphäre möglich war, um eine vollständige Mikrophasenseparation zu erzielen.

Insbesondere das Cellulosekomposit mit wenigen Mikrometern Polymerbeschichtung hielt der Ozonolyse und den darauffolgenden Waschschritten nicht stand. Zur Stabilisierung wurden Festkörper und Komposit mit 1,2-Diodbutan (DIB) vernetzt. Dabei wird ein Teil der

Pyridineinheiten quarternisiert, was anhand von IR-Spektren nachgewiesen werden konnte. Eine Untersuchung des freistehenden Films mittels REM-EDX zeigt, dass die Vernetzung mit DIB nur an der Oberfläche des Filmes stattfand. Die wenigen Mikrometer direkt an der Oberfläche erfuhren dabei eine Änderung der Morphologie zu Zylindern. Die REM-EDX Daten weisen außerdem auf einen Gradienten der Vernetzungsdichte von der Oberfläche zum Inneren des Querschnitts hin, welcher aus dem atomaren Iodanteil abgeleitet wurde. Bei etwa 25  $\mu\text{m}$  Abstand senkrecht zur Oberfläche des Films konnte kein Iod mittels EDX nachgewiesen werden.

Die vernetzten Strukturen wurden mit Ozon behandelt und somit das PI abgebaut. Das teilweise quartärnisierte P2VP blieb dabei intakt, die Fragmente des Polyisoprens wurden herausgewaschen und eine poröse P2VP-Struktur blieb zurück. Mittels AFM, SAXS und REM wurde dabei gezeigt, dass die Morphologie der P2VP-Matrix über den gesamten Prozess im Festkörper erhalten bleibt. Aus dem Cellulosekomposit wurde mit dieser Strategie eine hierarchisch poröse Struktur generiert. Das Polymer formt dabei hochgeordnete zylinderförmige Mesoporen, während die Cellulosefasern des Papiers ungeordnete Makroporen bilden.

PVPs sind Stimuli-responsiv, somit können beispielsweise in PVP-Membranen die Porengrößen über den pH-Wert des umgebenden Mediums geschaltet werden. Das P2VP blieb in den hier hergestellten Materialien trotz Vernetzung und Behandlung mit Ozon adressierbar für Säure als Stimulus, was anhand von Kontaktwinkelmessungen, AFM in wässrigen Medien und REM-Aufnahmen bestätigt wurde.



Cite this: *Polym. Chem.*, 2022, **13**, 4028

## A block copolymer templated approach for the preparation of nanoporous polymer structures and cellulose fiber hybrids by ozone treatment†

Lea Gemmer,<sup>a</sup> Qiwei Hu,<sup>b,c</sup> Bart-Jan Niebuur,<sup>d</sup> Tobias Kraus,<sup>ib d,e</sup>  
 Bizan N. Balzer<sup>ib b,c,f</sup> and Markus Gallei<sup>ib \*a,g</sup>

Functional amphiphilic block copolymers (BCPs) are versatile, smart, and promising materials that are often used as soft templates in nanoscience. BCPs generally feature the capability of microphase-separation leading to various interesting morphologies at the nanometer length scale. Materials derived from BCPs can be converted into porous structures while retaining the underlying morphology of the matrix material. Here, a convenient and scalable approach for the fabrication of porous functional polyvinylpyridines (P2VP) is introduced. The BCP polyisoprene-*block*-P2VP (PI-*b*-P2VP) is obtained via sequential anionic polymerization of the respective monomers and used to form either BCP films in the bulk state or a soft template in a composite with cellulose fibers. Cross-linking of the BCPs with 1,4-diiodobutane is conducted and subsequently PI domains are selectively degraded inside the materials using ozone, while preserving the porous and tailor-made P2VP nanostructure. Insights into the feasibility of the herein presented strategy is supported by various polymer characterization methods comprising nuclear magnetic resonance (NMR), size exclusion chromatography (SEC), and differential scanning calorimetry (DSC). The resulting bulk- and composite materials are investigated regarding their morphology and pore formation by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and small-angle X-ray scattering (SAXS). Furthermore, chemical conversions were examined by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), attenuated total reflection Fourier-transformation infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and water contact angle (WCA) measurements. By this convenient strategy the fabrication of functional porous P2VP in the bulk state and also within sustainable cellulose composite materials is shown, paving the synthetic strategy for the generation of a new family of stimuli-responsive sustainable materials.

Received 29th April 2022,  
 Accepted 12th June 2022  
 DOI: 10.1039/d2py00562j  
[rsc.li/polymers](https://rsc.li/polymers)

## Introduction

Amphiphilic block copolymers (BCP) have attracted enormous attention due to their unique possibility for self-organization capabilities in the bulk state or in block-selective solvents to form a manifold of microphase-separated structures, micelles or vesicles based on their hydrophobic and hydrophilic segments.<sup>1–4</sup> Polyvinylpyridines are versatile hydrophilic polymers, which are frequently used in functional materials' preparations derived from BCPs,<sup>5,6</sup> for instance for smart capsules,<sup>7</sup> coatings,<sup>8</sup> and membranes.<sup>9,10</sup> Due to the pyridinic moieties, polyvinylpyridines can feature stimuli-responsiveness and they are capable of reversible swelling under acidic or basic conditions.<sup>7,9,11–13</sup> Moreover, swelling could be made permanent by quaternization of the pyridinic moiety by treatment with alkyl iodides.<sup>10,14–16</sup> In general, polyvinylpyridine-containing BCPs are accessible via multiple synthetic routes

<sup>a</sup>Chair in Polymer Chemistry, Universität des Saarlandes, Campus Saarbrücken C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany. E-mail: markus.gallei@uni-saarland.de

<sup>b</sup>Institute of Physical Chemistry, University of Freiburg, Albertstr. 21, 79104 Freiburg, Germany

<sup>c</sup>Cluster of Excellence livMatS @ FIT-Freiburg Center for Interactive Materials and Bioinspired Technologies, University of Freiburg, Georges-Köhler-Allee 105, 79110 Freiburg, Germany

<sup>d</sup>INM – Leibniz-Institute for New Materials, Campus D2 2, 66123 Saarbrücken, Germany

<sup>e</sup>Colloid and Interface Chemistry, Universität des Saarlandes, Campus D2 2, 66123 Saarbrücken, Germany

<sup>f</sup>Freiburg Materials Research Center (FMR), University of Freiburg, Stefan-Meier-Str. 21, 79104 Freiburg, Germany

<sup>g</sup>Saarene, Saarland Center for Energy Materials and Sustainability, Campus Saarbrücken C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany

†Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d2py00562j>



such as controlled radical polymerization techniques (*e.g.*, RAFT, NMP and ATRP)<sup>17–22</sup> and sequential anionic polymerization.<sup>3</sup> For the latter, the syntheses are carried out in polar-aprotic solvents such as tetrahydrofuran (THF) at low temperature.<sup>6</sup> The polystyrene-*b*-polyvinylpyridine BCPs are one of the most-studied BCPs in functional materials research for example for filtration applications,<sup>9,10,23</sup> or as polymeric particles.<sup>13,15</sup> Poly-2-vinylpyridine (P2VP) based BCPs with polyisoprene (PI) as a non-polar flexible polymer segment are less reported, presumably due to solubility issues of the amphiphilic BCPs, which are even more pronounced for P4VP-based amphiphilic BCPs. Furthermore, there the sequential anionic polymerization is more complex, wherein the microstructure of the PI segment depends on the polymerization conditions.<sup>24</sup> The anionic polymerization of isoprene can result in three different microstructures for the final PI. Vinylic linkages (1,2- and 3,4-linkages) exhibit a saturated polymeric backbone and a vinyl group as a side chain, whereas 1,4-linkages result in an unsaturated PI backbone, which influences the chemical properties for post-modification strategies and the glass transition temperature ( $T_g$ ). PI featuring more than 90 mol% 1,4-linkages exhibit a  $T_g$  of about  $-70^\circ\text{C}$ , and with increasing vinylic content the  $T_g$  increases.<sup>8,25,26</sup> The content of vinylic linkages can be controlled by reaction parameters.<sup>24</sup> Vinylic linkages are kinetically preferred and polar-aprotic solvents such as THF and higher reaction temperatures enable the formation of high vinylic contents of about 75 mol% in the final polymer.<sup>8,27,28</sup> By contrast, when conducting polymerization in cyclohexane at room temperature only 10 mol% of vinylic linkages can be found.<sup>25,29,30</sup> For the efficient degradation of PI, a 1,4-PI content of 16 to 24 mol% turned out to be sufficient, as previously reported by Rüttiger *et al.* and Okumura *et al.*<sup>8,31</sup> It is assumed that smaller degradation fragments are advantageous because they are more easily transported through the P2VP matrix. Therefore, in this work only BCPs with a high 1,4-content in the PI-block are used and the isoprene polymerization in non-polar solvents is preferred. Watanabe and Tirrell described a synthetic route for PI-*b*-P2VP BCPs *via* sequential anionic polymerization by taking advantage of a solvent exchange.<sup>30</sup> BCPs with well-defined molar mass distribution and molar masses between 80 and 250 kg mol<sup>-1</sup> were obtained, while the weight percentage of P2VP segment was varied from 12 to 64 wt%.

The self-assembly of BCP and the formation of microphase-separated structures relies on many different parameters, and the  $\chi$  of the underlying block segments is one of the most important.<sup>32–34</sup> Amphiphilic BCPs typically tend to feature higher  $\chi$  parameters and therefore exhibit microphase separation with well-defined structures.<sup>35</sup> Additionally, the microstructures depend on the volume fractions of the block segments and the domain sizes correlate with molar masses.<sup>33,34</sup> It is well-known that also the parameters for preparing the BCP films have a major influence on phase separation behavior. For PI-*b*-P2VP, an increasing phase expansion of P2VP-phase was observed when shifting from non-polar and more

PI-selective solvent like tetrachloromethane (Hildebrandt and Hansen total solubility parameter of  $\delta_T = 17.8 \text{ MPa}^{0.5}$ ) to more polar and P2VP-selective solvent like THF ( $\delta_T = 20.3 \text{ MPa}^{0.5}$ ) or 1,4-dioxane ( $\delta_T = 20.5 \text{ MPa}^{0.5}$ ).<sup>36,37</sup> In literature Hildebrandt and Hansen solubility parameters  $\delta_T$  of 16.6 MPa<sup>0.5</sup> for 1,4-*cis*-PI<sup>36,38</sup> and multiple parameters for P2VP can be found, namely 19.8 MPa<sup>0.5</sup>, 21.3 MPa<sup>0.5</sup>, and 21.7 MPa<sup>0.5</sup> (pyridine).<sup>5,36,37,39</sup> As a result, a non-selective solvent should have a Hildebrandt and Hansen solubility parameter between 18.2 and 19.2 MPa<sup>0.5</sup>, as for example chloroform ( $\delta_T = 19.0 \text{ MPa}^{0.5}$ ). Though BCPs are frequently used as soft templates in various procedures, the sensitivity of morphology regarding solvents and swelling agents can cause complications. Free-standing or supported mesoporous functional materials can be fabricated from BCP containing a sacrificial block segment, which can be removed upon thermal or chemical treatment, while the matrix block segment remains unaffected.<sup>40</sup> Chemical degradation of sacrificial segments from BCPs demands sufficient material transport and adequate chemical resistance, and therefore the degradation conditions for the sacrificial block segment have to be matched with care. Moreover, to avoid collapse of the matrix polymer during the degradation procedure and to maintain the templated pore structure, cross-linking of the residual domains is a common practice.<sup>16,40–43</sup> Vinylpyridines can be cross-linked using 1,4-diiodobutane (DIB) from solution or from the vapor phase.<sup>16,41,42</sup> Ozone is a small molecule that is capable of cleaving double bonds into various soluble carboxylic products. Since most polydienes contain double bonds in their polymeric backbone they can be degraded into smaller fragments by ozone treatment and washed away using suitable solvents.<sup>44</sup> As a result, mesoporous BCP-templated materials with high pore order can be obtained.<sup>8,31</sup> However, to the best of our knowledge, ozone-mediated PI degradation with PI rendering the minor block segment as a spherical BCP morphology has not been investigated in more detail yet, and there are no investigations on polydiene-based BCP templates as coatings within a cellulose fiber matrix. These insights would pave the way to a new route for the preparation of porous cellulose-based materials, stimuli-responsive coatings and smart membranes. Additionally, the hierarchical pore design and BCP coating at the cellulose surface should provide a direct and technologically straight-forward control over the wettability and functionality for sustainable microfluidics or sensing applications. For this purpose, within the present study amphiphilic BCPs, consisting of PI-*b*-P2VP with a high content of unsaturated moieties within the polyisoprene backbone, were synthesized *via* sequential anionic polymerization and investigated with respect to their self-assembly to a microphase-separated structure. Cross-linking with DIB was investigated and protocols for the generation of porous structures by ozone treatment were established. Finally, cellulose fiber materials were combined with the PI-*b*-P2VP-system to gain insights into the influence on cross-linking, pore formation and stability of BCP inside a cellulose fiber substrate.



## Experimental section

### Materials

Solvents and reagents were purchased from Alfa Aesar, Sigma-Aldrich (Merck), Fisher Scientific, VWR or Acros Organics and used as received unless otherwise stated. For anionic polymerization the following purification steps were carried out: dried cyclohexane was obtained by adding *sec*-butyllithium (*s*-BuLi, 1.3 M in hexane) and 1,1-diphenylethylene (DPE) to cyclohexane (Fisher, analytical reagent grade >99,8%) in a round-bottom glass-ampule until a dark red color was maintained (diphenylhexyllithium). The liquid was degassed *via* freeze-pump-thaw cycles and stored under vacuum until use. LiCl was dispersed in dry THF, treated with *s*-BuLi, and stirred overnight. The solvent was removed under reduced pressure and the LiCl was stored in a glovebox until use. Dried THF was prepared by adding *n*-butyllithium (*n*-BuLi, 1.6 M in hexane) and DPE to THF (Fisher, HPLC grade) in the same procedure. Before use, THF and cyclohexane were cryo-transferred to an ampule, which was transferred to a glovebox. In the case of THF, LiCl was added, followed by an additional treatment with *s*-BuLi. The solution was stirred for at least two hours before use. DPE (97%, Sigma Aldrich) was treated with *n*-BuLi until a dark red color was maintained, then cryo-transferred and stored in a glovebox until use. Methanol was dried using molecular sieve (3 Å), degassed *via* freeze-pump-thaw, then cryo-transferred and stored in a glovebox until use. Isoprene was pre-dried by stirring with calcium hydride. Before use, isoprene was freshly cryo-transferred two times, the first time to an ampule containing triethylaluminum (25 wt% in hexane, Sigma Aldrich) for  $\text{PI}_{28}\text{-}b\text{-P2VP}_{72}^{63}$  or dibutylmagnesium (0.5 M in heptane, Acros Organics) for  $\text{PI}_{35}\text{-}b\text{-P2VP}_{65}^{186}$ . 2-Vinylpyridine (2VP) was also pre-dried by stirring with calcium hydride. Before use, 2VP was freshly cryo-transferred three times, the first two times to an ampule containing triethylaluminum for  $\text{PI}_{28}\text{-}b\text{-P2VP}_{72}^{63}$  or triethylaluminum (1 M in hexane, Sigma Aldrich) for  $\text{PI}_{35}\text{-}b\text{-P2VP}_{65}^{186}$ . All purifying steps of reagents used in synthetic procedure were conducted using common Schlenk-technique at a full-glass high-vacuum line or, when stated, in a glovebox (MBRAUN, UNILab<sup>plus</sup> ECO) working with nitrogen gas (5.0) and equipped with a Cryostat (Julabo FP89). Commercial Munktell cellulose-based filter discs were used as a paper substrate (Ahlstrom Munksjö, grade 3hw 65 g cm<sup>-3</sup>, 3.303.070).

### Methods

Size-exclusion chromatography (SEC) was performed with a 1260 Infinity II (Agilent Technologies) system and THF was used as the mobile phase (HPLC grade, flow rate 1 mL min<sup>-1</sup>) on an SDV column set from polymer standard service (PSS, SDV 10<sup>3</sup> Å, SDV 10<sup>5</sup> Å, SDV 10<sup>6</sup> Å, 5 µm) with a PSS SECurity<sup>2</sup> RI/UV detector. Calibration was carried out using polystyrene (PS) standards from PSS. For Multi-angle laser light scattering (SEC-MALLS) a PSS SLD 7000 detector was used. PSS WinGPC UniChrom V 8.31 was used for data acquisition and evaluation of the measurements. Differential scanning calorimetry (DSC)

was carried out using a NETZSCH DSC 214 Polyma in aluminum crucibles with a heating rate of 10 K min<sup>-1</sup> and nitrogen as both protective and purge gas in flow rates of 60 mL min<sup>-1</sup> and 40 mL min<sup>-1</sup>, respectively. Thermogravimetric analysis (TGA) was conducted on a NETZSCH TG Libra in a crucible made of aluminum oxide with nitrogen flow of 20 mL min<sup>-1</sup> and heating rate of 10 K min<sup>-1</sup>. Both TGA and DSC data were evaluated using NETZSCH Proteus Thermal Analysis 8.0.1. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded on a Bruker Avance II 400 spectrometer with a 9.4 T Ultrashield Plus Magnet, a BBFO probe, and referenced by using the solvent signals.<sup>45</sup> For processing and evaluation of the spectra MestReNova 14.2.0 was used. Fourier-transformed infrared (FTIR) spectra were collected on a BRUKER ALPHA II FTIR setup in attenuated total reflection mode (ATR) with spectrum output in transmittance. All spectra were processed with OPUS 8.5 (SP1) software (baseline correction) and Origin2020b (normalized). Ozonolysis experiments were carried out using an Anseros Ozomat COM CD HF4 (Ozone generator from Anseros Klaus Nonnenmacher GmbH) on generation level 100% at a gas flow of 50 NL h<sup>-1</sup>. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was carried out on a Zeiss Sigma VP device (GeminiSEM 500) using the software SmartSEM Version 6.07. The samples were mounted on an aluminum stud using adhesive copper tape and sputter-coated with approximately 6 nm platinum using an Automatic Turbo Coater PLASMATOOL 125 SIN 2020\_131 from Ingenieurbüro Peter Liebscher. High-resolution micrographs were collected *via* in-lens detector with acceleration voltages between 1 and 3 kV in high-current mode, 20 µm aperture, EDS-spectra were collected using acceleration voltage of 8 kV. Static water contact angle (WCA) measurements were performed using Hamilton syringe 100 µL in a syringe pump by KD Scientific adjusted to 10 µL and a custom-made xyz positioning table. In standard measurements deionized water was used, for measurements in acid a pH = 4 buffer solution consisting of citric acid, NaOH and NaCl purchased by Carl Roth was used. Photographs were collected using a Nikon D54000 and digiCamControl 2.1.2.0, OpenDrop 3.3.1 was used for evaluation.<sup>46</sup> AFM imaging was performed with a Cypher ES (Asylum Research, an Oxford Instruments Company) in intermittent-contact mode. The following parameters were chosen for all measurements: pixel number of 1024 × 1024, scan area of 1 µm × 1 µm and scan rate of 1.95 Hz. First, all samples were scanned in air at 25 °C with AC240TS cantilevers (Olympus, Japan) having a tip with a radius of approx. 7 nm. In addition, sample Bs10b was also imaged in pure H<sub>2</sub>O (Purelab Chorus 1, Elga LabWater, Celle, Germany, with conductivity of 0.055 µS). Prior to the measurements in liquid environment, the samples were immersed in the respective solutions for 30 minutes for swelling and protected against light. AC40TS cantilevers (Olympus, Japan) with a tip radius of approx. 7 nm were utilized for experiments in liquid environment at 25 °C. The retrace images gained from AFM imaging were processed with the Gwyddion Free SPM analysis software (Petr Klapetek, version 2.59) for further evaluation as described



in Friess *et al.*<sup>47</sup> Small-angle X-ray scattering (SAXS) experiments were performed on a Xeuss 2.0 system (Xenocs SAS, Grenoble, France). The incident beam from a Copper K $\alpha$  source with a wavelength  $\lambda = 0.154$  nm was collimated and focused on the sample with a spot size of 0.25 mm<sup>2</sup>. 2D scattering intensity patterns were collected using a Pilatus 300 K detector (pixel size 172  $\times$  172  $\mu$ m<sup>2</sup>) located at a sample-detector distance of  $\sim$ 2500 mm, calibrated using a silver behenate standard. For each measurement, the acquisition time was 3600 s. As no signs of anisotropic scattering were observed, the scattering patterns were azimuthally integrated to obtain the scattered intensity  $I$  in dependence on momentum transfer  $q = 4\pi \times \sin(\theta/2)/\lambda$ , with  $\theta$  being the scattering angle.

### Block copolymer synthesis

**Exemplary synthesis of PI<sub>28</sub>-b-P2VP<sub>72</sub>.**<sup>63</sup> All steps outside of the glovebox were carried out under Schlenk conditions. First, 0.75 mL (0.51 g, 7.4 mmol, 122 eq.) of freshly purified isoprene was added to an ampule with dried cyclohexane and the polymerization was started by quickly adding 43.7  $\mu$ L (0.06 mmol, 1 eq.) *s*-BuLi (1.4 M in hexane) *via* a Hamilton syringe while thoroughly mixing the solution. The color changed from colorless to a light yellow and the reaction was allowed to complete over 24 h of stirring. Then 32  $\mu$ L (0.18 mmol, 3 eq.) DPE were added, and the color changed slowly to a dark red over a time period of 24 h. An aliquot of 2 mL was taken, treated with a drop of methanol and precipitated in air atmosphere by adding ice-cold methanol. Afterwards solvent exchange to THF was carried out due to low solubility of P2VP in hydrocarbon solvents.<sup>30</sup> For this purpose, the ampule with polyisoprenyl diphenylhexyllithium was brought to the full-glass high-vacuum line and cyclohexane solvent was removed by vacuum distillation. The ampule with a dark red highly viscous residue (Scheme 1, structure 3) was re-transferred to the glovebox. The residue was redissolved in dry THF with 26 mg (0.6 mmol, 10 eq.) LiCl. The reaction solution was cooled to  $-78$  °C in a cryostat and while stirring vigorously, 2.0 mL (2.31 g, 22 mmol, 360 eq.) of freshly purified 2VP was quickly added (photographs of the synthetic steps are pro-

vided in Fig. S1†) After 16 h, the polymerization was terminated by adding a drop of methanol. The mixture was allowed to warm up to room temperature, precipitated in deionized water and dried at 40 °C in vacuum prior to characterization. The polymer was obtained in quantitative yield.

**SEC PI (vs. PS):**  $M_n = 12\,500$  g mol<sup>-1</sup>;  $M_w = 13\,800$  g mol<sup>-1</sup>;  $D = 1.11$ .

**SEC PI-*b*-P2VP (vs. PS):**  $M_n = 39\,600$  g mol<sup>-1</sup>;  $M_w = 42\,900$  g mol<sup>-1</sup>;  $D = 1.08$ .

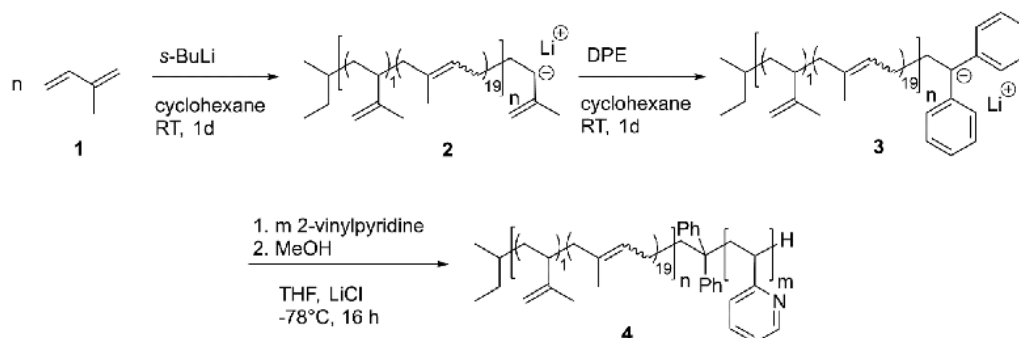
**SEC-MALLS:**  $M_w = 62\,501$  g mol<sup>-1</sup> (refractive index increment dn/dc: 0.140).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm): 8.4–8.1 (pyr-H 2VP, 1H); 7.3–7.0 (pyr-H 2VP, 1H); 6.9–6.6 (pyr-H 2VP, 1H); 6.5–6.2 (pyr-H 2VP, 1H); 5.1 (=CH-1,4-PI, 1H); 4.7 (=CH<sub>2</sub> 3,4-PI, 2H); 2.7 (P2VP, bb); 2.3 (P2VP, bb); 2.0 (PI, bb); 1.8 (P2VP, bb); 1.7–1.6 (PI, bb); 1.3–0.9 (P2VP, bb).

### Block copolymer film preparation and cross-linking with DIB

**Exemplary film-casting process.** First, a highly concentrated PI-*b*-P2VP solution was prepared by slowly dissolving 313 mg polymer in 0.6 mL chloroform (HPLC grade). Afterwards, this solution was stirred for two more hours to ensure complete dissolution. The lid of the rolled rim bottle was pierced and the bottle was placed in a chamber filled with some chloroform. The solvent was allowed to evaporate slowly over the time span of one week. In the next step, the film was allowed to dry, which was ensured by placing the sample in a vacuum oven at 40 °C overnight. A colorless, transparent and flexible polymer film with 2 cm in diameter and 1 mm in thickness was obtained. For further fabrication steps and analysis, the film was cracked into smaller pieces under liquid nitrogen. For analysis, the sample was stored in an Ar atmosphere at  $-16$  °C until use.

**Exemplary procedure of coating cellulose discs.** In a 20 mL wide-necked rolled-rim bottle a solution of 1 wt% PI<sub>35</sub>-*b*-P2VP<sub>65</sub><sup>186</sup> in chloroform was prepared (140 mg in 13.86 g chloroform, HPLC grade) by stirring for at least two hours to ensure complete dissolving. Munktell cellulose-based filter discs were cut into pieces with the size of 2  $\times$  3 cm and were placed vertically hanging inside the solution. Herein, the



**Scheme 1** Synthetic route leading to polyisoprene-*b*-poly(2-vinylpyridine) (PI-*b*-P2VP) *via* sequential anionic polymerization. Subscripts refer to molar microstructure composition of 1:19 for 3,4- and 1,4-linkages, respectively.

bottom of the substrate only reached half of the solution to avoid a large gradient of concentration while the solution dries. The rolled-rim bottle was placed in a chamber filled with some chloroform. The solvent was allowed to evaporate slowly over the time span of one week followed by drying in a vacuum oven at 40 °C.

**Exemplary cross-linking procedure with DIB.** For the cross-linking procedure a custom-made glassware was used, which allows to place a filter crucible above a stirred liquid in an inert atmosphere. First, 1 mL of DIB and a magnetic stirring bar were placed in the glassware. Second, sample pieces were placed in a filter crucible above the DIB without immersion and the setup was flooded with Ar. Third, DIB was heated to 80 °C in an oil bath and hence the samples were treated with DIB vapor for 24 h. Finally, the samples were taken out and placed in a vacuum oven at 40 °C for drying.

#### Polyisoprene degradation by ozonolysis

A three-necked round bottom flask featuring a reflux apparatus was filled with 40 mL heptane (GPR Rectapur, 99.8%), equipped with a gas inlet for ozone, and the flask was placed in an ice bath. Sample pieces of 10 to 50 mg in weight and edge lengths of 2 to 10 mm, often two or more sample pieces, were used per experiment. The sample was dispersed in heptane, the three-necked round bottom flask was closed with a stopper. The oxygen flow was set to 50 NL h<sup>-1</sup> and the ozone generator was turned on. The former colorless and clear solvent turned light blue due to saturation with ozone and haze occurred. After 10 minutes, the ozone generator was turned off and oxygen was bubbled for two minutes to ensure complete displacement of residual ozone in the solvent. The treated sample was taken out, washed several times with fresh heptane (HPLC grade) and then soaked or stirred in deionized water for 30 minutes. The sample pieces were dried in vacuum at 40 °C for three days.

## Results and discussion

#### Synthesis and characterization of PI-*b*-P2VP

The desired block copolymer PI-*b*-P2VP was prepared by sequential anionic polymerization as shown in Scheme 1. For the intended post modification and degradation procedure of the PI segment, the presence of double bonds in the polymer backbone was favored. Therefore, in order to obtain a high content of 1,4-linked PI moieties, synthesis was conducted in cyclohexane as nonpolar solvent.<sup>24</sup> As already described in the introduction, solvent exchange was necessary to enable 2VP polymerization in THF in the presence of LiCl at low temperatures. Following this synthetic route, PI-*b*-P2VP block copolymers with well-defined molar mass distribution, differing polyisoprene contents and high 1,4-PI contents were obtained (Fig. 1 and Table 1). In PI-*b*-P2VP BCPs subscripts refer to molar percentages of respective moieties and the superscript refers to the total molar mass.

The exemplary molar mass distribution of PI as first block and corresponding PI<sub>28</sub>-*b*-P2VP<sub>72</sub><sup>63</sup> BCP is shown in Fig. 1,

exhibiting a monomodal and narrow molar mass distribution both for the PI homopolymer precursor as well as the final BCP (1.11 and 1.08, respectively). The *T*<sub>g</sub> of the PI segment is -77.6 °C, which is in accordance with a PI featuring a high content of 1,4-linkages.<sup>25</sup> The <sup>1</sup>H NMR spectrum of the BCP (Fig. 1) reveals the expected signals, while signals at 4.8 and 4.7 ppm correspond to the vinylic protons in the 3,4-PI unit and the signal at 5.1 ppm corresponds to the olefinic proton in the 1,4-PI unit. Signals marked in orange in the range from 6.1 to 7.3 ppm correspond to aromatic protons of 2VP (3 H, H<sup>3</sup>) and the signal at 8.2 ppm (1 H, H<sup>4</sup>) refers to the proton of 2VP-repeating unit next to the nitrogen atom. The composition of PI and the BCP were calculated from the relative integrals of H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup> and H<sup>4</sup>, summarized in Table 1.

#### Microphase separation of PI-*b*-P2VP and cross-linking reaction with DIB

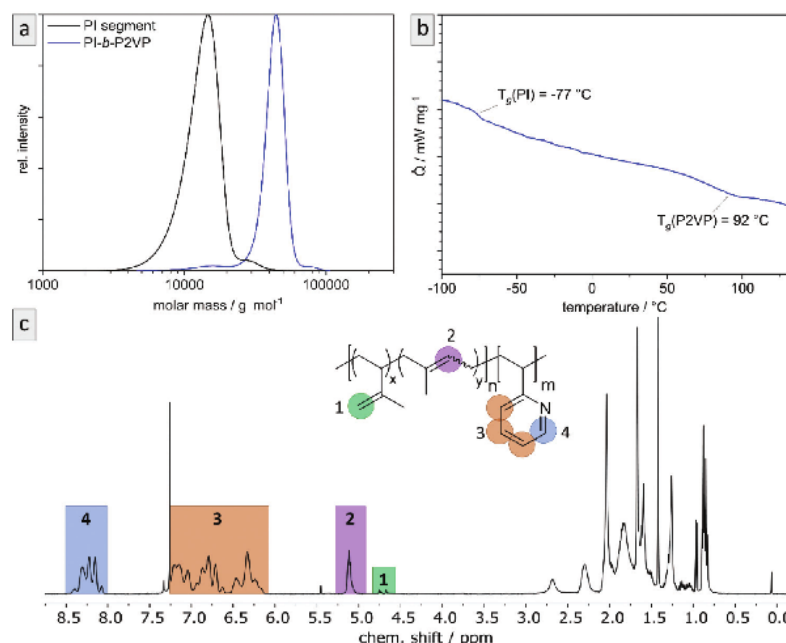
For fabrication of PI-*b*-P2VP films chloroform was chosen as solvent.<sup>36</sup> Films were solvent-cast and solvent-annealed for several days. Prior to their analysis, the BCP films were freeze-fractured in liquid nitrogen using a scalpel and a selection of samples was cross-linked using 1,4 diiodobutane (DIB) vapor (Experimental section). All polymer films were about 1 mm in thickness, flexible and non-brittle. Cross-linked films exhibited a yellow coloration (Fig. S2†). To gain insights into the influence on the morphology and pore formation, the BCP films derived from PI<sub>28</sub>-*b*-P2VP<sub>72</sub><sup>63</sup> were investigated by EDS, ATR-FTIR, SEM and SAXS before and after cross-linking, as described in the following. In Fig. 2a and b, SEM micrographs of cross-sections of the untreated film and the DIB-treated film are given. Both films exhibit PI spheres in a P2VP matrix as a morphology. In DIB-treated films highly ordered cylindrical domains can be found close to the edge of the cross-section, which is within 3 μm below the film surface, as it is shown in Fig. 2d.

Fig. 2e shows the SAXS pattern obtained for PI<sub>28</sub>-*b*-P2VP<sub>72</sub><sup>63</sup> before DIB treatment. Besides a prominent primary Bragg peak at ~0.022 Å<sup>-1</sup>, several shallow secondary peaks are present, indicating a well-ordered structure. The SEM images recorded for the untreated film (Fig. 2a) suggest a spherical morphology that may be well-ordered. As a qualitative examination of the peak positions did not allow for an unambiguous determination of the ordering state, the SAXS pattern was compared with a theoretical model. The positions of the secondary Bragg peaks at 0.045 and 0.055 Å<sup>-1</sup> match those expected for a body centered cubic (BCC) structure. However, an additional contribution from disordered spheres is required to satisfactorily describe the full scattering pattern. A combination of BCC and disordered spheres have been observed previously in BCP morphologies.<sup>50–52</sup> Theoretically, the scattering pattern of such a mixed structure can be described by:

$$I(q) = S_{\text{BCC}}(q)P_{\text{S}}(q) + S_{\text{HS}}(q)P_{\text{S}}(q) + I_{\text{bkg}} \quad (1)$$

Here, *P*<sub>S</sub>(*q*) is a sphere form factor with a Gaussian size distribution that depends on the radius of the spheres, *R*<sub>S</sub>, and the width of the distribution, σ.<sup>53</sup> *S*<sub>BCC</sub>(*q*) denotes the structure





**Fig. 1** Exemplary characterization of PI<sub>28</sub>-*b*-P2VP<sub>72</sub><sup>63</sup> using (a) SEC to determine relative molar masses (vs. PS-standard) and molar mass distributions, (b) thermograms by DSC measurements to determine glass transition temperatures, and (c) <sup>1</sup>H NMR spectrum in CDCl<sub>3</sub> to determine chemical composition of BCP and microstructure composition of polyisoprene moieties. For evaluated data see Table 1.

**Table 1** Molar masses *M*, dispersity values *D*, block segment content (molar content, mol%) and volume content of PI  $\phi_{PI}$  and *T<sub>g</sub>* of the synthesized polymers

Polymer	<i>M</i> <sub>SEC</sub>	<i>D</i> <sup>c</sup>	mol% <sub>1,4-PI</sub> <sup>d</sup>	mol% <sub>PI</sub> <sup>e</sup>	$\phi_{PI}$ <sup>f</sup>	<i>T<sub>g</sub></i> , PI <sup>g</sup>	<i>T<sub>g</sub></i> , P2VP <sup>g</sup>
PI	12 500 <sup>a</sup>	1.11	93				
PI <sub>28</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>72</sub> <sup>63</sup>	62 501 <sup>b</sup>	1.08		28	24	-77	92
PI			95				
PI <sub>35</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>65</sub> <sup>186</sup>	185 720 <sup>b</sup>	1.15		35	31	-78	99

<sup>a</sup> Molar mass *M<sub>n</sub>* in g mol<sup>-1</sup> determined by SEC (PS standards, THF). <sup>b</sup> Molar mass *M<sub>w</sub>* in g mol<sup>-1</sup> determined by MALLS in SEC in THF. <sup>c</sup> *D* values determined by SEC (PS standards, THF). <sup>d</sup> Molar fractions of 1,4-PI microstructure in PI-segment in % determined from <sup>1</sup>H NMR. <sup>e</sup> Molar fractions of PI segments in BCP in % calculated using molar fractions determined from <sup>1</sup>H NMR (see Fig. 1). <sup>f</sup> Volume fractions of PI segments in % estimated from weight fractions using polymer densities (0.903 g cm<sup>-3</sup> for PI<sup>48</sup> and 1.153 g cm<sup>-3</sup> for P2VP<sup>49</sup>). <sup>g</sup> *T<sub>g</sub>* in °C determined by DSC measurement.

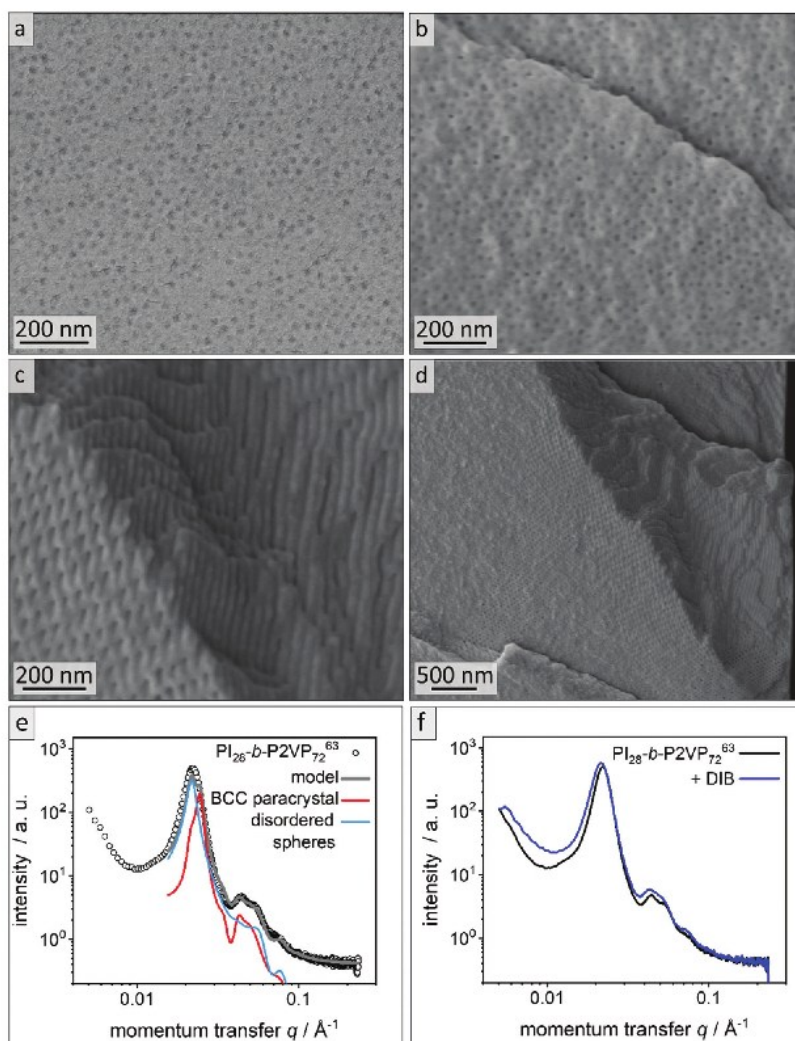
factor describing a BCC paracrystal,<sup>54,55</sup> which is a function of the nearest neighbor distance *a*. The disordered arrangement of spheres was described by a hard-sphere structure factor, *S<sub>HS</sub>*(*q*).<sup>56</sup> It is defined by the hard sphere radius, *R<sub>HS</sub>*, i.e., half of the center-to-center distance between the spheres. *I<sub>bkg</sub>* accounts for background scattering.

The model captures all features of the scattering curve, which suggest that it qualitatively describes the structure of the sample. The analysis yields a sphere radius of 11–12 nm, and a nearest neighbor distance between spheres of 32–36 nm, which is in good agreement with the results from SEM. Slight deviations between the model and the scattering pattern point

to small quantitative differences or the presence of minor amounts of additional structures that are not considered by the model.

Fig. 2f compares the scattering patterns of PI<sub>28</sub>-*b*-P2VP<sub>72</sub><sup>63</sup> before and after DIB treatment. The overall appearance of both scattering patterns is very similar, which implies that the DIB treatment did not lead to morphology changes in the sample. In comparison to the untreated sample, the DIB-treated sample has slightly broader Bragg peaks, which indicates a weaker long-range order. Furthermore, no signs of hexagonally packed cylinders (HPC), as observed by SEM (Fig. 2d), were found by SAXS. Therefore, this is most likely a surface effect only.





**Fig. 2** Morphological analysis of films derived from  $\text{PI}_{28}\text{-}b\text{-P2VP}_{72}^{63}$ . (a) Cross-sectional SEM images of untreated bulk polymer, (b) cross-sectional SEM images of DIB-crosslinked bulk polymer, (c) area within  $2 \mu\text{m}$  from surface of bulk morphology of DIB-crosslinked  $\text{PI}_{28}\text{-}b\text{-P2VP}_{72}^{63}$  and (d) overview image of the border area. (e) SAXS pattern of untreated  $\text{PI}_{28}\text{-}b\text{-P2VP}_{72}^{63}$  bulk polymer. The lines are the calculated theoretical model given by eqn (1) (grey) and its individual contributions from a BCC paracrystal (red) and disordered spheres (blue). (f) Untreated  $\text{PI}_{28}\text{-}b\text{-P2VP}_{72}^{63}$  bulk polymer compared to DIB stabilized sample.

According to common microphase separation theory, volume fractions of PI between 21 and 31% in a  $\text{PI-}b\text{-P2VP}$  BCP (Table 1) should result in a morphology composed of PI cylinders in a P2VP matrix.<sup>32,33</sup> When operating at BCP compositions close to phase transition, film casting conditions can cause changes in the observed morphology. The microphase separation is influenced by many factors, most importantly solvent selectivity, the presence of traces of water or underlying substrates like glass or paper.<sup>35</sup> The sample shown in Fig. 2

clearly exhibits a spherical morphology. The deviation indicates that the P2VP phase is favored during casting and annealing process. As stated in the introduction, solubility parameters are essential when considering a solvent for a film casting process. Chloroform featuring a Hildebrandt and Hansen total solubility parameter of  $\delta_T = 19.0 \text{ MPa}^{0.5}$  can be considered as non-selective solvent. TGA of the polymer, however, exhibit mass losses of 10 wt% between  $90^\circ\text{C}$  and  $160^\circ\text{C}$ , which can be attributed to some water content (see



Fig. S3†). However, polvinylpyridines feature polar and hydrophilic moieties that can adsorb water.<sup>57</sup> To remove the bound water elevated temperatures are necessary, which can cause degrading or crosslinking processes in the polymer. We therefore avoided extensive drying procedures. In BCPs featuring a polar and hydrophilic segment those traces of water can shift the equilibrium morphology significantly,<sup>33,35</sup> and according to analytical data this is the case in the present work. It is assumed that morphological changes occurred at the surface because of the DIB-mediated cross-linking reaction leading to a cylindrical morphology. Therefore, the cross-linking procedure was investigated in more detail and will be discussed further.

In literature, effective DIB-crosslinking is only described in films with a thickness below 60  $\mu\text{m}$ ,<sup>41,42</sup> in solution,<sup>16</sup> or in highly porous systems.<sup>58</sup> In the present study, BCP films with a thickness up to 1 mm were used. It is assumed that cross-linking protocols could only affect the film's surface, because DIB is considered a bulky molecule with heavy iodide atoms that is introduced *via* vapor phase at atmospheric pressure. During the cross-linking procedure, iodide was incorporated into the polymer (chemical structure see Scheme S1†) and therefore EDS-data should give information on the locations of cross-linking reactions. In Fig. 3 cross-sectional SEM images of bulk sample  $\text{PI}_{28}\text{-}b\text{-P2VP}_{72}$ ,<sup>63</sup> EDS-point-spectra and locations thereof are shown. Additionally, EDS-mapping of

iodine in the cross-section is displayed with relative iodine concentration depicted as red dots. In locations c and d more iodine was found than in location e (Fig. 3c: 9.6 at% N and 2.4 at% I; Fig. 3d: 10.2 at% N and 1.8 at% I; Fig. 3e: 9.6 at% N and 0.4 at% I) and further away from the surface (Fig. 3f) no iodine could be detected. Mean values and standard deviations of these measurements can be found in the ESI (Table S1†), as well as a plot of iodine concentration in dependence of the distance from the surface (Fig. S4†). Considering the EDS-mapping (Fig. 3b) as well as the plot (Fig. S4†) it is self-evident that there is a gradient from higher iodine concentrations of 2 at% within 3  $\mu\text{m}$  from the surface to no iodine content at 25  $\mu\text{m}$  perpendicular to the surface, which can be directly correlated to the cross-linking density. Using the atomic ratios of iodine and nitrogen it can be estimated that within 3  $\mu\text{m}$  from the surface (locations c and d) 25% of vinylpyridine units were quaternized with DIB and therefore covalently cross-linked (details and calculation in Table S2†).

Locations c and d cover the area in which a cylindrical morphology is observed, as visible in Fig. 2. At spots e and f (8–10  $\mu\text{m}$  and 25  $\mu\text{m}$  from surface, respectively) solely spherical morphology is found. As a result, it can be stated that cross-linking is highly efficient in surface-near areas, considering the protocol used. There are two possible mechanisms for the morphological change at the surface: due to the change in

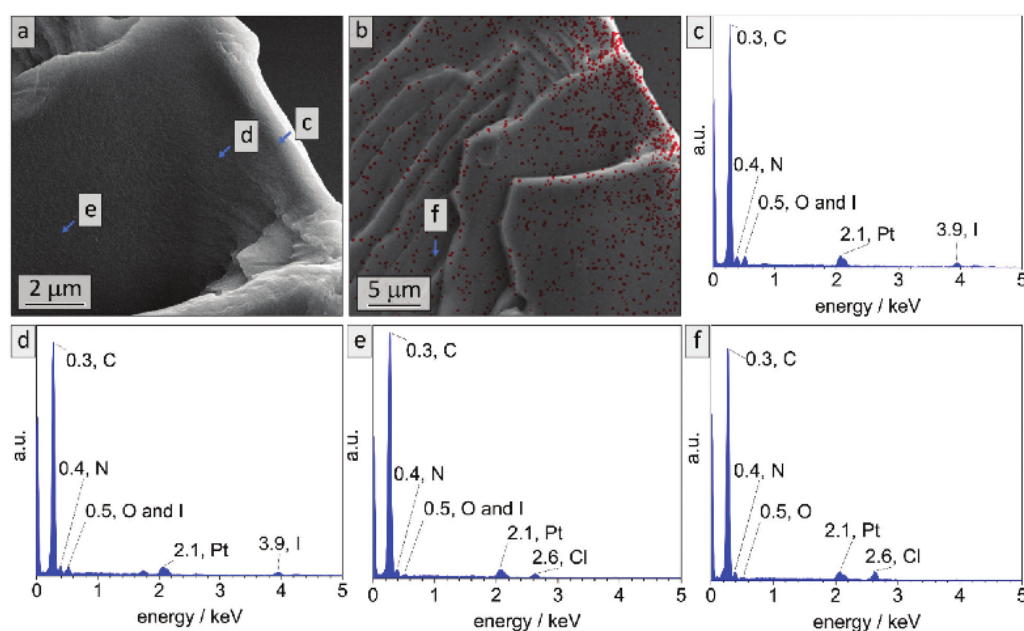


Fig. 3 EDS data collected on bulk sample  $\text{PI}_{28}\text{-}b\text{-P2VP}_{72}$ <sup>63</sup> after stabilization with DIB. (a) Cross-sectional SEM image, wherein the locations of exemplary EDS point spectra (c–e) are marked. (b) EDS mapping, wherein the location of an exemplary spectrum is shown in (f). The density of red dots refers to relative amount of iodine atoms.

chemical structure, the Flory–Huggins interaction parameter  $\chi$  was changed by increasing the polarity of the 2VP moieties. Also, the volume fraction of the P2VP domains was affected by cross-linking. Moreover, DIB is expected to additionally soften the P2VP-phase during cross-linking and therefore enabling the rearrangement from spheres to cylinders. As a conclusion to these findings, the shift in morphology from spheres to cylinders in surface-near areas can be attributed to the reaction of the polymer with DIB, while the spherical morphology in the bulk state is preserved.

The untreated and cross-linked BCP films were furthermore analyzed by ATR-FTIR spectroscopy in order to detect characteristic changes within the chemical structure attributed to the reaction of pyridinic moieties with DIB. The corresponding chemical structure is given in the ESI (Scheme S1†). Peaks found at 1589 and 1567  $\text{cm}^{-1}$  can be attributed to vibrations of pyridine rings and peaks at 1472 and 1433  $\text{cm}^{-1}$  correspond to  $\text{CH}_2$ -deformation vibrations of the polymer backbone. Therefore, these two double-peaks are characteristic signals for P2VP and are explicitly shown in Fig. 4b (partial spectrum Fig. 4a,  $\text{PI}_{28}\text{-}b\text{-P2VP}_{72}^{63}$ , blue). The peak at 743  $\text{cm}^{-1}$  (dominant signal, Fig. 4a) corresponds to aromatic C–H bonds. Changes after crosslinking with DIB are dominant in transmission spectrum at 1626  $\text{cm}^{-1}$ , 1509  $\text{cm}^{-1}$  and 1450  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 4b,  $\text{PI}_{28}\text{-}b\text{-P2VP}_{72}^{63}$  + DIB, gray curve). The two additional transmission peaks at 1626 and 1509  $\text{cm}^{-1}$  are known to be characteristic for quaternized pyridium,<sup>41,57,59</sup> whereas the signal at 1450  $\text{cm}^{-1}$  can be attributed to additional  $\text{CH}_2$ -groups that were introduced with the cross-linking agent.<sup>59</sup> As a result, the iodine found in EDS measurements can be associated with quaternized pyridinium moieties.

As a conclusion, the BCP in the bulk state self-assembled to a mixture of BCC and non-ordered spheres, whereas cross-linking with DIB shifted the morphology to cylinders in surface-near areas. As a next step, bulk samples were treated with ozone and the resulting materials were further investi-

gated and will be discussed with respect to morphology and pore sizes.

#### Removal of PI domains by ozonolysis in the bulk material

In order to study the PI degradation in PI-*b*-P2VP BCPs, samples were treated with ozone. Here, a short treatment duration (10 min) and long treatment duration (90 min) were compared and the effect of cross-linking on microphase separation and pore formation was examined (Experimental section). The double bonds of the PI segments were cleaved by ozone and corresponding degradation products were removed during the washing procedure. Heptane is a non-solvent for the two block segments and the solvent properties of water regarding P2VP are pH-dependent. In general, P2VP and its solubility is very sensitive to the pH value. For  $\text{pH} \geq 4.9$ , the polymer is partially soluble in water, and below this value, the good solvent condition is reached.<sup>7,60,61</sup> Deionized water with a pH value of 5–7 was used for the rinsing steps. Therefore, the P2VP segments were not dissolved. It is noticed that after the introduction of charges by application of the DIB-mediated cross-linking protocols, swelling of the surface-near domains can occur. Nevertheless, a dissolution of the porous structure was impeded by the covalent linkages and no significant effect on the bulk morphology was observed after conversion into a mesoporous structure.

For pore analysis, cross-sections were investigated by SEM, AFM and SAXS as obtained by freeze-fracturing of the BCP films. Bulk samples derived from  $\text{PI}_{28}\text{-}b\text{-P2VP}_{72}^{63}$  (termed B, numbers: duration of ozone-treatment in minutes) and DIB-stabilized bulk samples (termed Bs, numbers: duration of ozone-treatment in minutes) exhibited spherical pores with diameters between 15 and 18 nm according to SEM images and between 11 and 12 nm according to AFM measurements.

In Fig. 5, the topographies of the samples B90, Bs90, B10 and Bs10b are shown (for Bs10a see Fig. S5†). Fig. 5a–d show the aforementioned spherical pores derived from ozonolytic

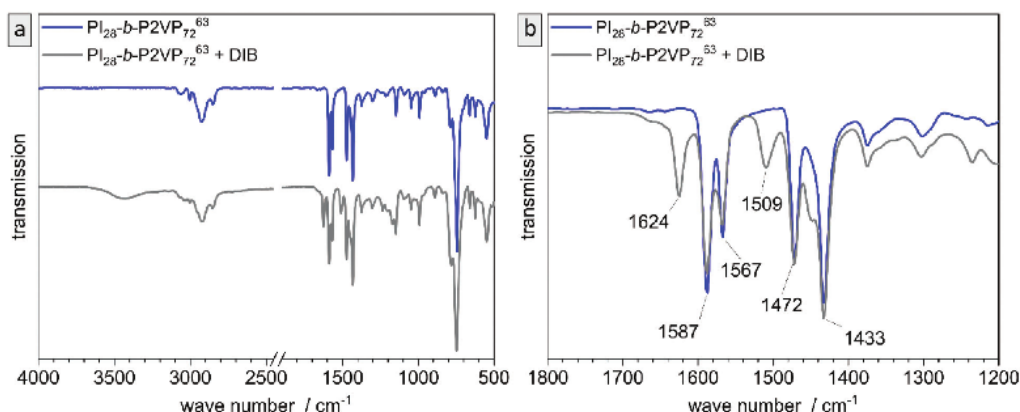


Fig. 4 Analysis of untreated film ( $\text{PI}_{28}\text{-}b\text{-P2VP}_{72}^{63}$ , blue) and DIB-crosslinked film (gray) by ATR-FTIR transmission spectra. (a) overview, whole spectrum, (b) partial spectrum with changes in P2VP signals.



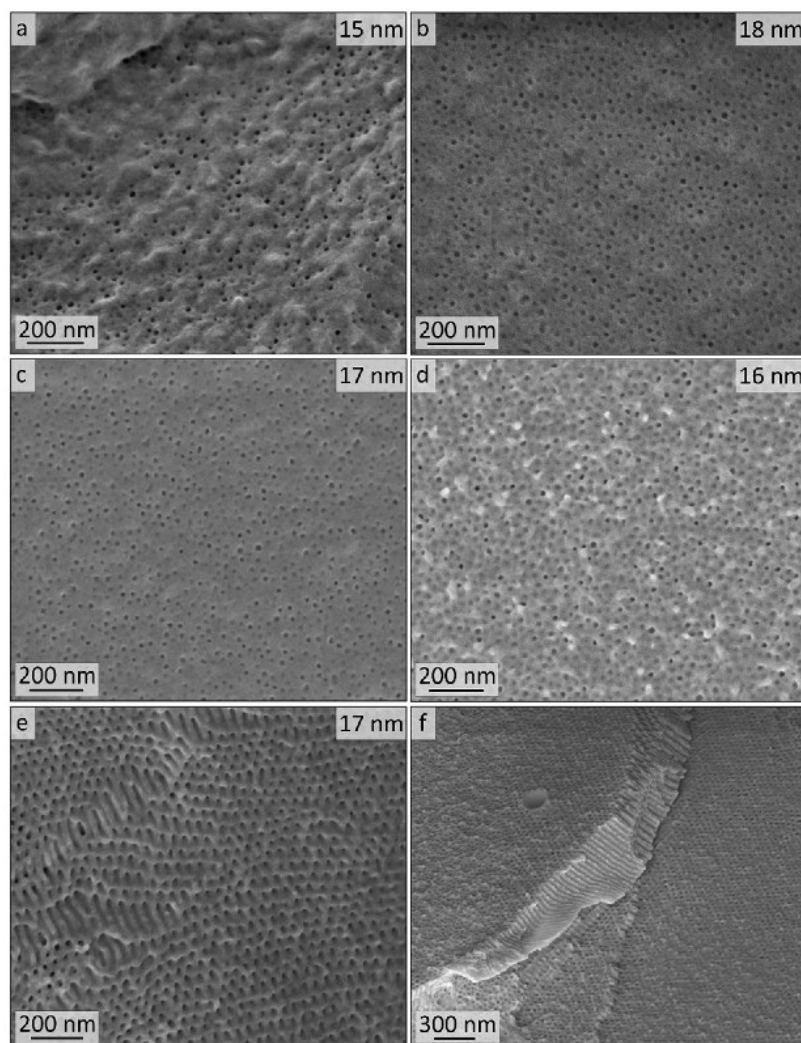


Fig. 5 SEM images (mean pore diameters are indicated at the top right) of cross-sections of bulk polymer from  $\text{PI}_{28}\text{-}b\text{-P2VP}_{72}^{63}$  after ozone treatment. (a) non-stabilized and ozone treated (90 min) sample B90, (b) DIB-stabilized and ozone treated (90 min) sample Bs90, (c) non-stabilized and ozone treated (10 min) sample B10, (d) DIB-stabilized and ozone treated (10 min) sample Bs10b in the middle of the cross-section, (e) same sample Bs10b at the edge of the cross-section (near-surface area) and (f) overview thereof.

degradation of former PI domains with pore diameters inscribed. Close to the surface (Fig. 5e and f) the highly ordered cylindrical domains were retained and converted to hollow cylinders in a P2VP matrix. Diameters were determined using a visual image evaluation program (ImageJ) to measure 130 to 200 pores of the images shown in Fig. 5 and Fig. S5,<sup>†</sup> corresponding statistics are compiled in Table 2. The samples exhibit pore sizes between 15 and 18 nm, which is within the error values ( $\pm 3$ ) and therefore, no changes regarding the morphology with respect to varying ozonolysis protocols could be

observed. However, sphere diameters determined from cross-sectional topography are assumed to be statistically distributed, since spheres will unlikely be exactly cut into two halves. All investigated film samples featuring a thickness of 1 mm revealed pores throughout the entire cross-sections.

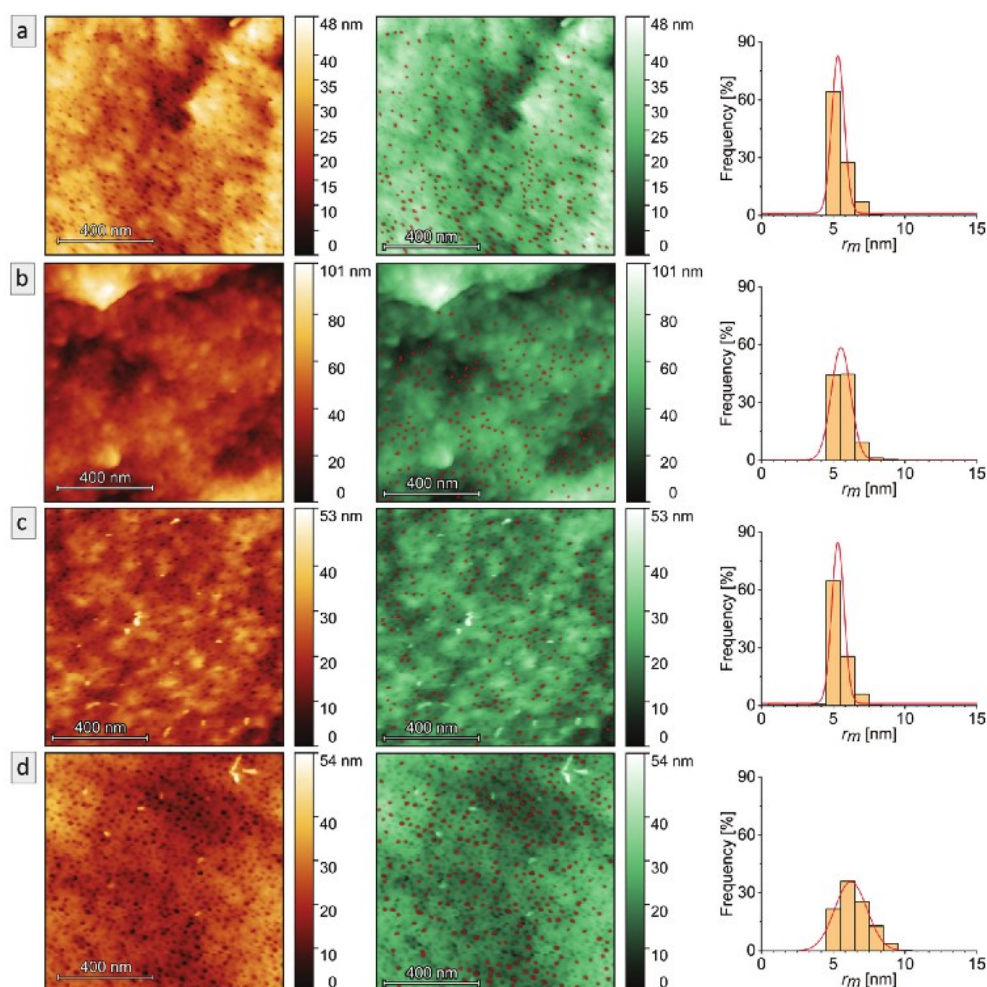
AFM imaging revealed a porous surface structure for all samples (Bs90, B10, Bs10a and Bs10b, see Fig. 6), wherein the pore size is characterized by the maximum inscribed radius  $r_m$  (see Table 2). As can be concluded from the height scale of Fig. 6b and d, Bs10b shows a flatter and more homogeneous

**Table 2** Summarized treatment parameters, determined pore-sizes from SEM and AFM images and for bulk samples from PI<sub>28-b</sub>-P2VP<sub>72</sub><sup>63</sup>

Sample	Stabilized <sup>a</sup>	<i>t</i> <sup>b</sup> /min	Pore- $\phi$ SEM <sup>c</sup> /nm	Pore- $\phi$ AFM <sup>d</sup> /nm
B90	No	90	15 $\pm$ 3	—
Bs90	Yes	90	18 $\pm$ 3	10.7 $\pm$ 0.9
B10	No	10	17 $\pm$ 2	11.1 $\pm$ 1.4
Bs10a <sup>e</sup>	Yes	10	15 $\pm$ 2	10.6 $\pm$ 0.9
Bs10b	Yes	10	16 $\pm$ 3	12.4 $\pm$ 2.2

<sup>a</sup> 24 h treatment with DIB vapor. <sup>b</sup> Time span of ozone treatment. <sup>c</sup> Measured visually using Image-J on at least 132 pores. <sup>d</sup> Obtained from AFM image processed with Gwyddion Free SPM analysis software as twice the maximum inscribed radius  $r_m$  (Fig. 6). <sup>e</sup> This sample was not washed with water.

surface than B10. The pore sizes of  $\bar{\phi}_{B10} = (11.1 \pm 1.4)$  nm and  $\bar{\phi}_{Bs10b} = (12.4 \pm 2.2)$  nm do not differ much. Bs10a was stabilized and underwent an ozonolysis for 10 minutes and also shows a similar pore size as B10 ( $\bar{\phi}_{Bs10a} = (10.6 \pm 0.9)$  nm). At the same time, with an ozonolysis for a longer time duration leads to a similar pore size of  $\bar{\phi}_{Bs90} = (10.7 \pm 0.9)$  nm. The diameters of the pores of all samples from AFM data are smaller than those from SEM data, which could arise from cantilever tip broadening.<sup>62</sup> In summary, the morphology is retained for stabilization with DIB and ozonolysis. An overview of samples examined in this chapter and results from SEM and AFM are compiled in Table 2.


**Fig. 6** AFM images (left, in copper), AFM images masked pores (middle, in green) and the respective histograms (right) of the maximum inscribed radius  $r_m$  with a Gaussian fit (red curve) of each sample: (a) Bs90, (b) B10, (c) Bs10a and (d) Bs10b. All AFM images were obtained in air at 25 °C.

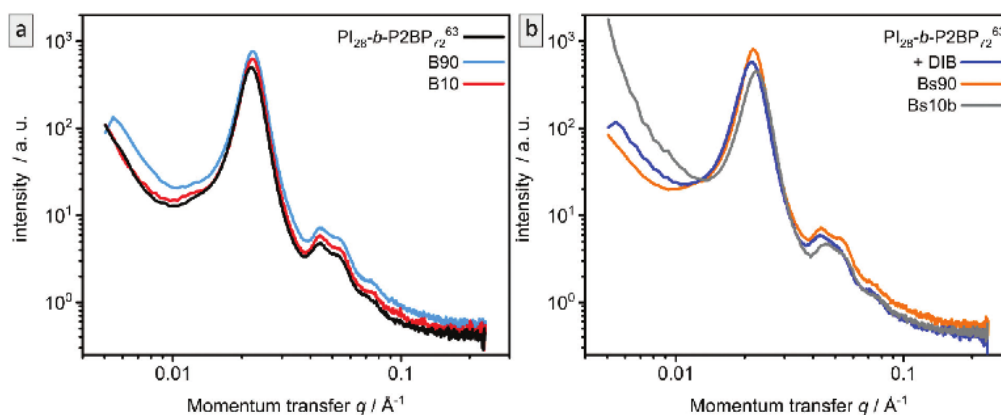



Fig. 7 SAXS of bulk polymer  $\text{PI}_{28}\text{-b-P2VP}_{72}^{63}$  before and after ozone treatment. (a) non-stabilized ( $\text{PI}_{28}\text{-b-P2VP}_{72}^{63}$ ) and ozone treated samples B90 and B10. (b) DIB-stabilized (+DIB) and ozone treated samples Bs90 and Bs10b.

SAXS measurements of the samples B90, B10, Bs90 and Bs10 are shown in Fig. 7 in comparison to corresponding samples before ozone treatment. The non-stabilized bulk-sample and resulting porous materials (Fig. 7a) are compared to stabilized bulk-sample and resulting porous materials (Fig. 7b). All samples exhibit the same characteristic peaks as well as the same overall appearance as the non-treated sample. Therefore, SAXS confirms the results from SEM and AFM.

Besides morphological and topographical analysis, conversion of functional groups was investigated by ATR-FTIR spectroscopy (Fig. S6†). The 2VP moieties stayed intact and are clearly detectable at  $1587$  and  $1433\text{ cm}^{-1}$ , as well as the characteristic peaks for pyridinium after DIB-crosslinking at  $1626$  and  $1509\text{ cm}^{-1}$ . After ozone treatment another signal occurs at  $1729\text{ cm}^{-1}$ , which corresponds to  $\text{C=O}$  valence vibrations of carboxylic acids, aldehydes and ketones. That results from ozonolytic degradation of double bonds. Carboxylic derivatives are predominantly extracted from the pores by water, as can be seen in additional ATR-FTIR measurements shown in the ESI (Fig. S7†).

All experiments presented so far led to P2VP bulk material with hollow spheres, wherein the sphere sizes seemed to be independent of the ozone-treatment duration. Stabilizing the sample with DIB had no influence on the obtained morphology. Degradation of the PI in a sphere morphology still indicated a good diffusion of gases and degraded products of the PI segment through the P2VP matrix, while it retained its morphology. That underlines a high chemical stability of P2VP. Analysis of DIB-stabilized bulk samples indicated that accessibility and material transport can be an issue, since the penetration of the stabilizing agent is detectable for only a few micrometers. As long as the bulk substrates were relatively thick, stabilization was not necessary. To further highlight the application of the herein investigated ozone treatment and cross-linking protocols, these findings will be applied to a

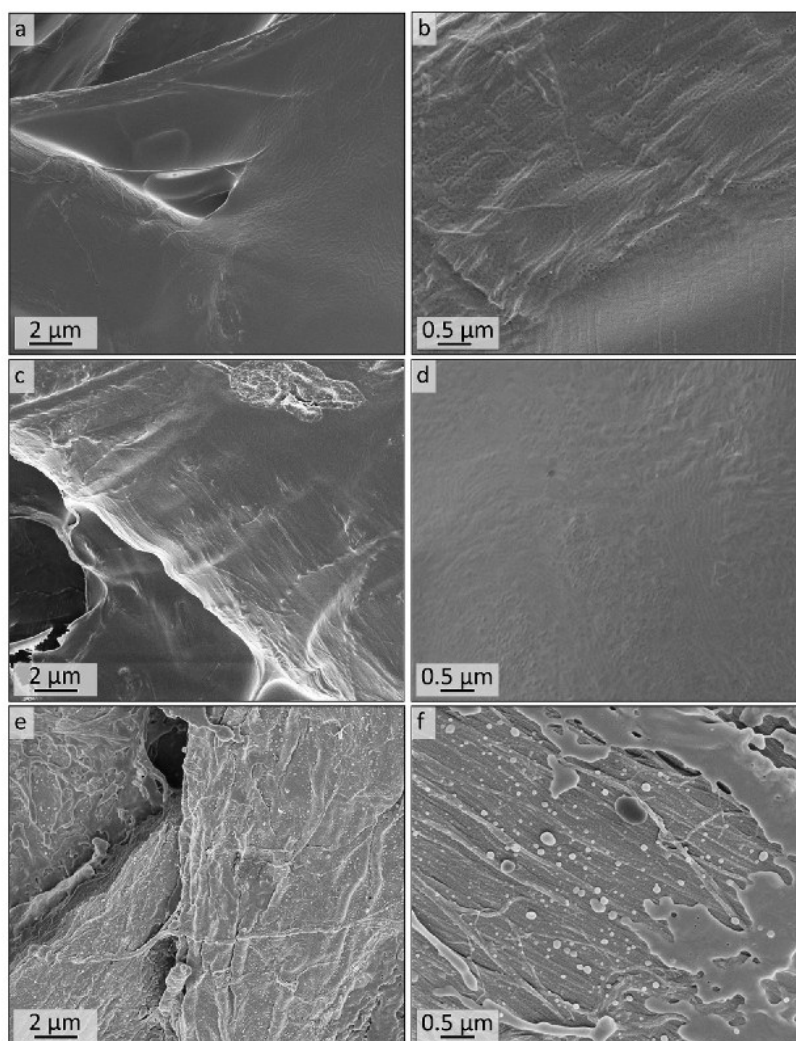
composite material consisting of cellulose fibers and amphiphilic BCP in order to gain access to a porous coating on a sustainable material.

#### PI-b-P2VP coatings on cellulose substrate and removal of PI domains

Within the next step, a BCP with a higher PI content was coated on cellulose fiber substrate as a model for more complex structures for tailored material and liquid transport. The composite materials were generated using commercially available cellulose-based filter discs (Munktell grade 3hw), which were infiltrated with a BCP solution. For this purpose, the polymer  $\text{PI}_{35}\text{-b-P2VP}_{65}^{186}$  was dissolved in chloroform and the paper was coated in a procedure similar to the vertical deposition method (Experimental section).<sup>63,64</sup> In this procedure the interaction between the amphiphilic BCP and the cellulose fiber surface relies only on physical interactions such as hydrogen-bonding due to the presence of pyridinic moieties in the polymer and hydroxyl moieties at the cellulose fibers' surface.<sup>35</sup> Cross-linking with 1,4-diiodobutane and ozonolysis experiment were conducted in an analogous manner to the procedure used for the bulk BCP samples. The coated cellulose substrates as well as the ozone-treated substrates were examined using SEM, EDS, ATR-FTIR spectroscopy and WCA measurements.

SEM analysis of untreated composite materials reveals that the paper-fibers are fully covered with polymer, as can be concluded from Fig. 8a and b, while the macroporous fiber-structure is retained (Fig. S8†). SEM images of untreated filter paper and overview images can be found in the ESI in Fig. S8 and S9.† When examining higher magnifications, BCP micro-phase separation can be observed, while the structure varies between lamellar structure or lying cylinders (Fig. S11a†) and spheres or standing cylinders (Fig. S11b†). In Fig. S11b,† few single spheres or standing cylinders are open, which





**Fig. 8** SEM analysis of (a and b) the surface of untreated and (c–f) ozone treated composite material using  $\text{PI}_{35}\text{-b-P2VP}_{65}^{186}$  on Munkell cellulose-based filter discs with increasing magnifications. (c) and (d) show the surfaces of the ozone-treated sample Cs10 (DIB-stabilized), (e) and (f) show surfaces of sample C10 (not stabilized).

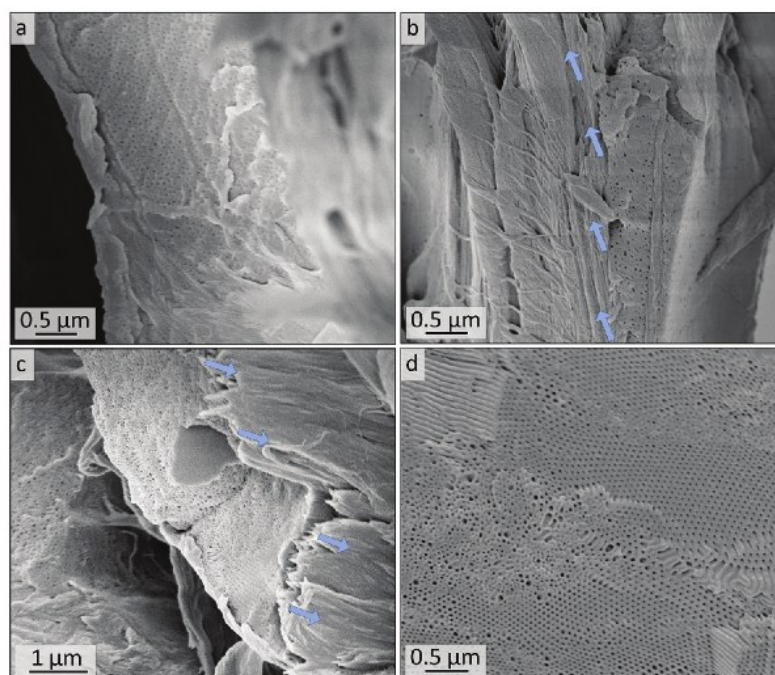
may be due to sample preparation or air inclusions inside the film, while major parts of the BCP represent a closed polymer film.

The as-prepared composite materials were treated with ozone for 10 minutes (Experimental section). While for the DIB-stabilized sample a dense polymer coating is retained (Cs10, Fig. 8c and d), the coating is mostly washed off in the non-stabilized sample while the remaining structure of the polymer matrix is mostly collapsed (C10, Fig. 8e and f). Consequently, cross-linking had a major influence on the

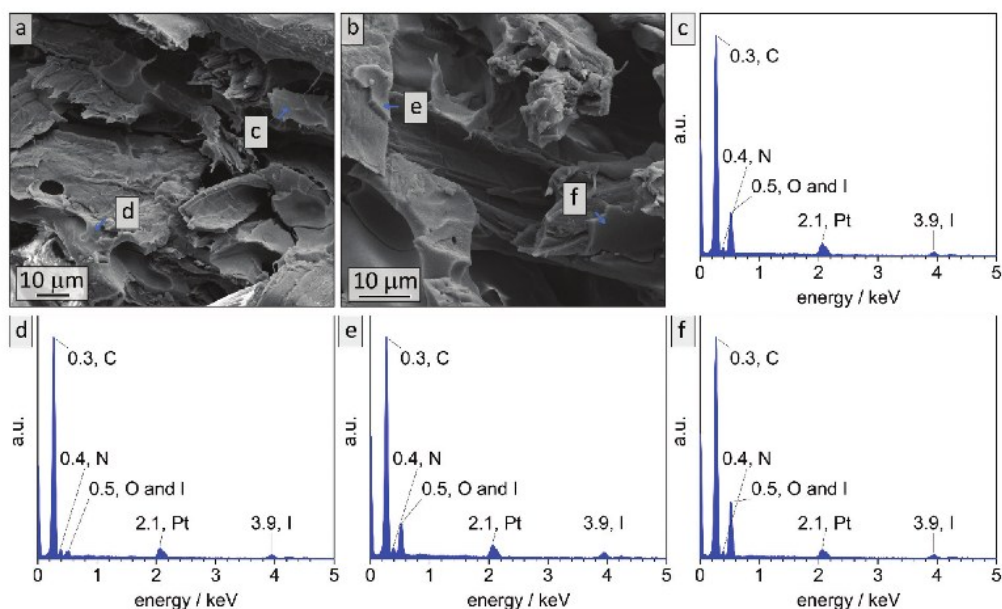
samples' stability when treating polymer-coated filter papers with ozone for only 10 minutes.

SEM images of the cross-sections of the untreated polymer-coating on cellulose substrates are shown in Fig. 9a and b. Fig. 9a gives indication on the microstructure of the cross-section of the coating. The thickness of the polymer layer varies between roughly 0.5 and 5  $\mu\text{m}$ , as can be seen by comparing Fig. 9a and b. In Fig. 9b and c the border area between polymer and fiber is highlighted with arrows indicating the direction of the fibers. More SEM images of the cross-sections





**Fig. 9** SEM analysis of the (a and b) cross-sections of untreated and (c and d) ozone treated composite material (sample Cs10) using  $\text{PI}_{35}\text{-b-P2VP}_{65}$  on Munktell cellulose-based filter discs. Blue arrows indicate cellulose fibers.



**Fig. 10** EDS data collected on composite sample made of  $\text{PI}_{35}\text{-b-P2VP}_{65}$  on cellulose substrate via vertical deposition after stabilization with DIB. (a and b) Cross-sectional SEM images and exemplary locations of EDS point spectra (c–f) are marked.

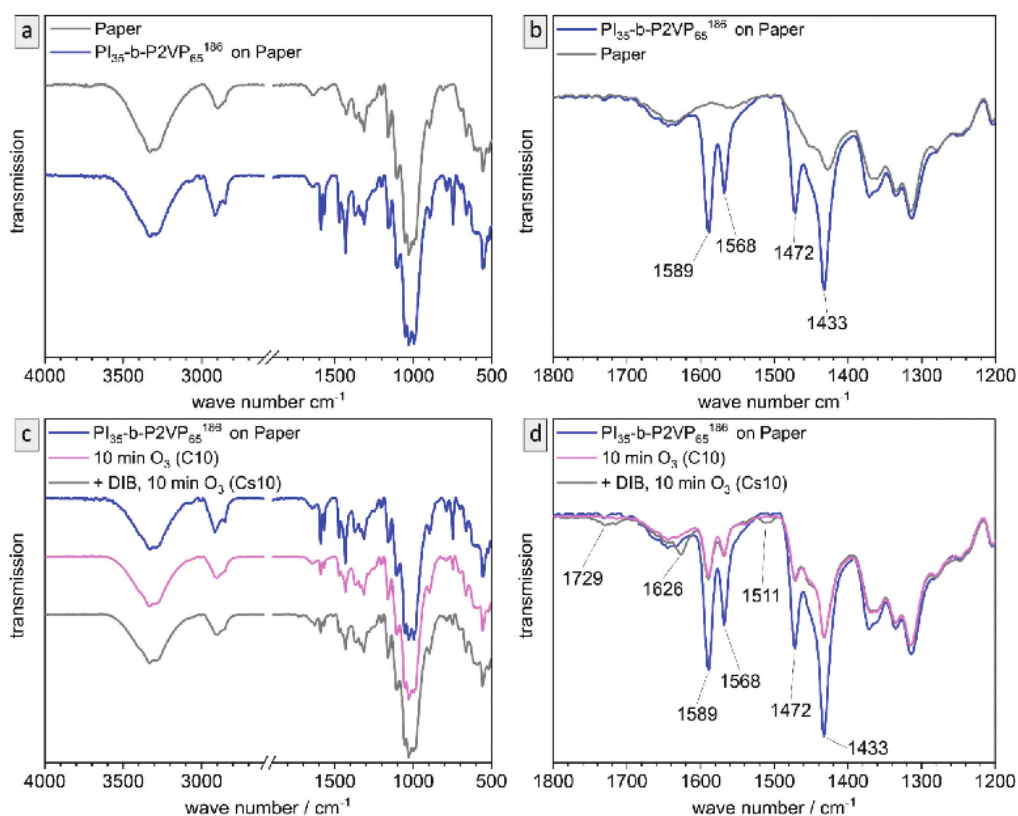


along with overview images can be found in the ESI in Fig. S12.† After 10 minutes of ozone treatment of sample Cs10 (Fig. 9c and d), a porous structure can be found. In particular, in Fig. 9d highly ordered domains of hexagonal hollow cylinders are visible, which is in agreement with the molar composition, *i.e.*, PI content of 35% (see Table 1), according to BCP microphase separation theory. A combination of smaller and larger pore sizes on the nanometer scale could be observed in Fig. 9d, while the larger pores were already visible in the untreated samples (Fig. 9b and S11b†).

While in bulk non-stabilized samples could be treated with ozone for up to 90 min and were still intact (sample B90), non-stabilized coatings collapse already after 10 min of ozone treatment. To the contrary in DIB-stabilized samples (Cs10) highly meso- and macroporous composite materials could be obtained. It is assumed that the major difference between the two materials lies in the reduced film thickness while macropores are added. Meanwhile, the surface area increases and the effect of cross-linking with DIB is noticeable. EDS measure-

ments were conducted on cross-sections of the cellulose composite material before treatment with ozone in order to investigate the limitation of cross-linking. In Fig. 10 exemplary EDS-point spectra are shown that were randomly collected in polymeric layers throughout the cross-section. It is noticeable that in all collected spectra characteristic emission energies for iodine can be detected. All locations of data points, mean values and standard deviations can be found in Fig. S14 and Table S3.†

As before, the chemical conversions in the process of coating, stabilizing and degrading PI is validated by ATR-FTIR measurements. In Fig. 11a and b IR-spectra of the untreated cellulose fiber substrate and the polymer-coated paper are shown. Characteristic signals of P2VP (compare to Fig. 4) are detected and highlighted in the partial spectrum (Fig. 11b). In Fig. 11c and d, the corresponding spectra of samples C10 and Cs10 are depicted. It is noticeable that P2VP-signals become less intensive, but are still clearly visible within both samples. In the DIB-stabilized sample Cs10 the characteristic signals for

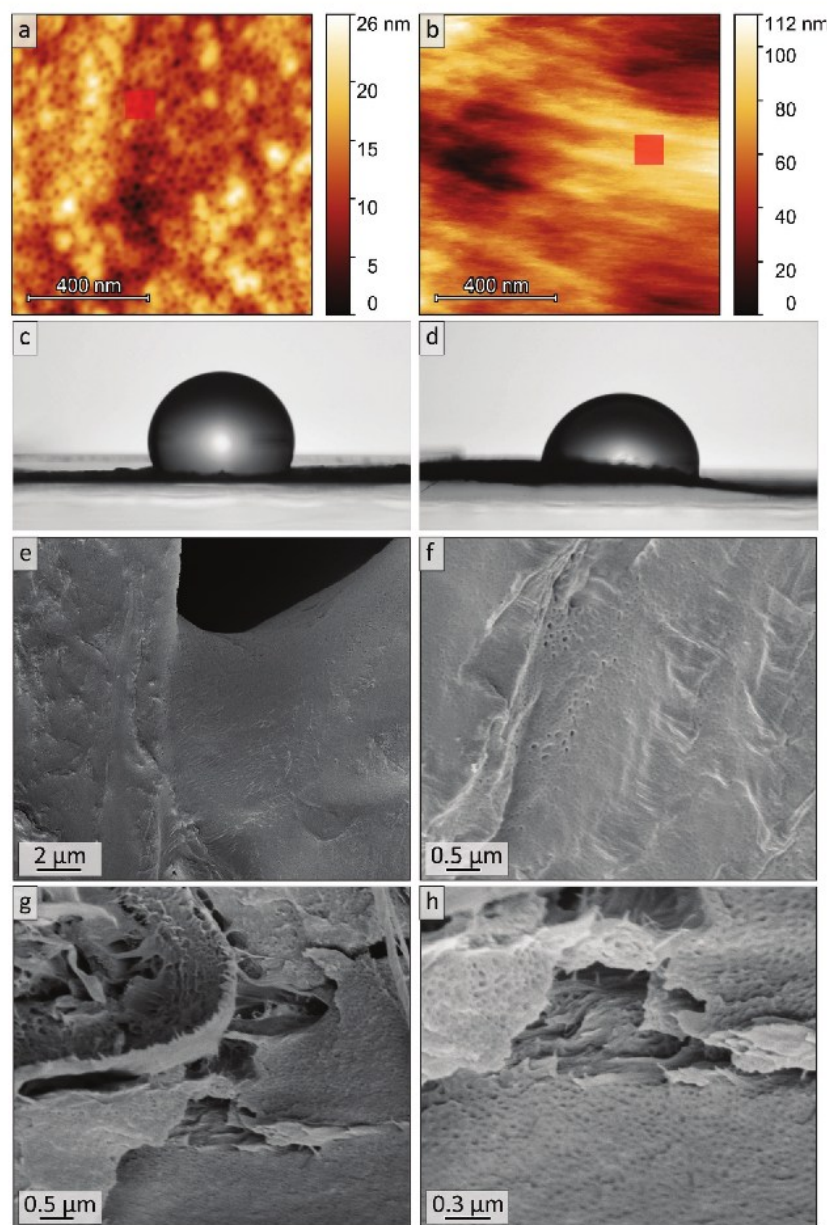


**Fig. 11** ATR-FTIR transmission spectra of (a) blank paper and polymer coated paper ( $\text{PI}_{35}\text{-b-P2VP}_{65}^{186}$  via vertical deposition), (b) partial spectrum of polymer signals of (a). (c) polymer-coated paper ( $\text{PI}_{35}\text{-b-P2VP}_{65}^{186}$ ) before and after treating with ozone for 10 min, red curve without DIB-stabilization and blue curve with DIB-stabilization and (d) partial spectrum of polymer signals of (c). All IR-spectra are normalized to the most intensive peak (paper).



quaternization of pyridinium are visible as well as the signal for degrading products of PI (also compare to Fig. S6†). As a result, the chemical changing during the process of coating,

stabilizing with DIB and PI degradation by ozone in the composite materials was followed and confirmed by ATR-FTIR measurements.



**Fig. 12** Overview of masked areas (in red) for obtaining local RMS roughness in AFM images of sample Bs10b measured in (a) air and (b) in pure  $\text{H}_2\text{O}$ . Photographs of WCA (1 minute) using an acidic buffer solution ( $\text{pH} = 4$ ) on (c) polymer-coated and DIB-stabilized cellulose disc ( $\theta = 111^\circ$ ) and (d) corresponding ozone-treated sample Cs10 ( $\theta = 86^\circ$ ). SEM analysis of (e and f) the surface and (g and h) cross-section of ozone treated and acid-swollen sample Cs10 after washing and drying.

The WCA ( $\theta$ ) is a measure of surface hydrophilicity that is commonly used for surface characterization, which can give good indications on chemical transformations at the surface and their connection to surface properties.<sup>46,65</sup> In this work, static WCA is used to follow the procedure of coating paper ( $\theta = 0^\circ$ ) with a polymer, stabilization with DIB and ozonolytic degradation. Fig. S15a–c† reveals a decrease to smaller contact angles, *i.e.*, an increase of hydrophilicity: the untreated polymer coating features a mean-WCA of  $114^\circ \pm 7^\circ$ , while the DIB-stabilized polymer coating exhibits a mean-WCA of  $109^\circ \pm 7^\circ$  and the ozone treated sample (Cs10) is most hydrophilic with a WCA of  $102^\circ \pm 9^\circ$ . Mean values and errors were calculated taking six single values into account (see Table S4†). The difference between untreated polymer-coating and DIB-stabilized coating is within the standard deviation and rather indicates a tendency, while the absence of hydrophobic PI domains due to ozonolytic degradation causes a decrease in WCA.

In this section, it has been shown that a thin BCP-coating on cellulose substrate could be successfully retained during ozone treatment, while degrading PI led to spherical and cylindrical mesopores in a P2VP matrix. These samples featured only a fraction of the films thickness ( $\sim 0.5$  to  $5\ \mu\text{m}$ ) of the bulk samples investigated before ( $\sim 1\ \text{mm}$ ) and therefore, cross-linking with DIB became essential for retaining the films stability.

#### Stimuli-responsive behavior of porous P2VP films and coatings

Polyvinylpyridines are stimuli-responsive polymers that are sensitive to aqueous and acidic solutions because they contain pyridinic moieties which are Lewis bases. When treating polyvinylpyridines with aqueous or acidic aqueous solution, swelling can be observed.<sup>9,11–13</sup> When applying this to porous materials, pores can shrink or close while the matrix swells.

The cross-section of sample Bs10b was studied upon its swelling behavior in aqueous solution by AFM imaging (Fig. 12b). As a reference, an image of the sample measured in air at  $25^\circ\text{C}$  is included (Fig. 12a). The root mean square (RMS) roughness of the whole images ( $1 \times 1\ \mu\text{m}^2$ ) and more local areas ( $100 \times 100\ \text{nm}^2$ , as indicated by the red masks) are calculated to account for the amount of swelling of the sample (Table 3). The RMS roughness of the Bs10b surface in  $\text{H}_2\text{O}$  increases due to the swelling of P2VP. Also, the pores appear even closed, which leads to a lower number of observable pores (Fig. 12b).

The stimuli-responsiveness of P2VP can also be observed *via* surface wettability. Therefore, WCA measurements were

conducted on a polymer-coated and stabilized substrate *versus* the corresponding ozone-treated sample Cs10 with an acidic buffer solution at pH 4 (Fig. 12). After 1 minute, the droplet on sample Cs10 (Fig. 12d) exhibits a WCA of  $86^\circ$ , while the corresponding sample before ozone-treatment (Fig. 12c) exhibits a WCA of  $111^\circ$ . Hence, after ozonolytic treatment the wettability with aqueous acidic solution is increased, which can be attributed to the absence of the hydrophobic PI. Also, the acidic WCA of the ozone treated sample is smaller than the aqueous WCA ( $86^\circ$  and  $103^\circ$ , respectively), which indicates that P2VP moieties in these materials are addressable by pH variations.

AFM images in water revealed that the P2VP matrix swells and WCA measurements showed that surface properties respond to change of pH value. In order to evaluate the possibility to use the herein presented cellulose based composite substrates as stimuli-responsive materials in future studies, the samples were stored in acid ( $\text{HCl}_{\text{aq}}$ , pH = 4.0) for 30 min, washed, dried and examined by SEM. Fig. 12e–h shows that the polymer coating is not delaminated from the cellulose fibers and therefore the macroporous fiber structure of the cellulose substrate is retained, as can be seen as well in Fig. S13.† Additionally, small open pores can be seen on the surface of the polymeric coating. The cylindrical pores (compare Fig. 12h to Fig. 9d) are less dominant and following changes in matrix structure cannot be excluded.

#### Conclusion

In this work we report the fabrication of a nanoporous functional polymeric bulk material featuring spherical pores with diameters below 20 nm. This was achieved by using a BCP-templated approach in which the BCP contained a sacrificial block segment that was degraded using ozone. For this purpose, a PI-*b*-P2VP BCP featuring high content of 1,4-linkages in the PI-segment ( $\geq 93\ \text{mol}\%$ ) and high overall P2VP content ( $\geq 65\ \text{mol}\%$ ) was synthesized *via* sequential anionic polymerization. The obtained BCP  $\text{PI}_{28}\text{-}b\text{-P2VP}_{72}$ <sup>63</sup> exhibited spherical morphology in the bulk state, which was confirmed by SEM and SAXS measurements. Cross-linking of bulk-samples with DIB was conducted and the chemical conversion of 2VP moieties was confirmed by ATR-FTIR measurements. The cross-sections were additionally investigated using SEM-EDS to confirm the incorporation of iodine. A shift in morphology to cylinders was observed in locations where iodine was introduced during cross-linking, which is in the outer  $3\ \mu\text{m}$  of the cross-section. Ozonolytic degradation of PI-spheres in the bulk sample was then investigated using SEM, AFM and SAXS. The spherical morphology in the cross-section and the cylindrical morphology near the surface was retained. Hollow spheres and cylinders in a P2VP matrix were obtained throughout the whole cross-section with 1 mm thickness after only 10 minutes of ozone treatment. This result shows the potential of the applied concept and the efficiency of ozone treatment and removal of small molecules. Furthermore, the block copolymer  $\text{PI}_{35}\text{-}b\text{-P2VP}_{65}$ <sup>186</sup> was coated on a cellulose

**Table 3** RMS roughness of cross-section under different measuring conditions

Sample	Measurement condition	RMS roughness for the whole scanned area/nm	RMS roughness for the masked area/nm
Bs10b	Air	3.5	1.5
	$\text{H}_2\text{O}$	19.1	4.2



fiber disc in a way that a macroporous fiber structure was obtained, which was shown in SEM images. Iodine was found throughout the whole cross-section in EDS spectra and after ozone treatment hollow cylinders are observed in SEM. Therefore, in this work the successful fabrication of hierarchically porous cellulose-based composite materials with BCPs is introduced. The tailored pore design at the nanometer length scale and at the cellulose fiber surface can enable the control over the wettability and functionality paving the way to applications in the field of sustainable microfluidics, membranes or sensors.

## Conflicts of interest

The authors declare no competing financial interests.

## Acknowledgements

This research was supported by the DFG project GA2169/7-1 in association with the DFG-funded consortium for advanced paper research (DFG-PAK 962/1) at TU Darmstadt (M. G. and L. G.). This work is also supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) under Germany's Excellence Strategy – EXC-2193/1 – 390951807 (Q. H. and B. N. B.). The authors acknowledge Prof. Volker Presser and the EMG at the INM (Leibniz-Institute for New Materials Saarbrücken) for support. The authors thank Prof. Uli Kazmaier and his working group for providing the ozone generator, as well as Devid Hero and Blandine Boßmann of the Smart Polymers Group for their help and ideas with practical issues.

## References

- 1 F. H. Schacher, P. A. Rupar and I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 7898–7921.
- 2 U. Tritschler, S. Pearce, J. Gwyther, G. R. Whittell and I. Manners, *Macromolecules*, 2017, **50**, 3439–3463.
- 3 H. Feng, X. Lu, W. Wang, N.-G. Kang and J. W. Mays, *Polymers*, 2017, **9**, 494.
- 4 E. B. Zhulina and O. V. Borisov, *Macromolecules*, 2012, **45**, 4429.
- 5 J. G. Kennemur, *Macromolecules*, 2019, **52**, 1354–1370.
- 6 N.-G. Kang, B.-G. Kang, H.-D. Koh, M. Changez and J.-S. Lee, *React. Funct. Polym.*, 2009, **69**, 470–479.
- 7 U. Borchert, U. Lipprandt, M. Bilang, A. Kimpfler, A. Rank, R. Peschka-Suss, R. Schubert, P. Lindner and S. Forster, *Langmuir*, 2006, **22**, 5843–5847.
- 8 C. Rüttiger, H. Hübner, S. Schöttner, T. Winter, G. Cherkashinin, B. Kuttich, B. Stühn and M. Gallei, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 4018–4030.
- 9 A. Jung, S. Rangou, C. Abetz, V. Filiz and V. Abetz, *Macromol. Mater. Eng.*, 2012, **297**, 790–798.
- 10 Z. Zhang, M. M. Rahman, C. Abetz, B. Bajer, J. Wang and V. Abetz, *Macromol. Rapid Commun.*, 2019, **40**, 1800729.
- 11 M. Appold, C. Rüttiger, B. Kuttich, B. Stühn and M. Gallei, *Macromol. Chem. Phys.*, 2018, **219**, 1700187.
- 12 N. Herzog, H. Hubner, C. Rüttiger, M. Gallei and A. Andrieu-Brunsen, *Langmuir*, 2020, **36**, 4015–4024.
- 13 Z. Chen, C. He, F. Li, L. Tong, X. Liao and Y. Wang, *Langmuir*, 2010, **26**, 8869–8874.
- 14 D. V. Pergushov, E. V. Remizova, M. Gradzielski, P. Lindner, J. Feldthusen, A. B. Zevin, A. H. E. Müller and V. A. Kabanov, *Polymer*, 2004, **45**, 367–378.
- 15 Y.-H. Cho, J.-E. Yang and J.-S. Lee, *Mater. Sci. Eng., C*, 2004, **24**, 293–295.
- 16 M. Orlov, I. Tokarev, A. Scholl, A. Doran and S. Minko, *Macromolecules*, 2007, **40**, 2086–2091.
- 17 N. V. Tsarevsky, W. A. Braunecker, S. J. Brooks and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2006, **39**, 6817–6824.
- 18 K. R. M. Vidts and F. E. Du Prez, *Eur. Polym. J.*, 2006, **42**, 43–50.
- 19 J. Zeng, K. Shi, Y. Zhang, X. Sun, L. Deng, X. Guo, Z. Du and B. Zhang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, **322**, 654–659.
- 20 L. Volkmann, M. Köhler, F. H. Sobotta, M. T. Enke, J. C. Brendel and F. H. Schacher, *Macromolecules*, 2018, **51**, 7284–7294.
- 21 M. Mazurewski, K. Sondergeld, J. Elbert, C. J. Kim, J. Li, H. Frielinghaus, M. Gallei, B. Stühn and M. Rehahn, *Macromol. Chem. Phys.*, 2013, **214**, 1094–1106.
- 22 T. Diaz, A. Fischer, A. Jonquieres, A. Brembilla and P. Lochon, *Macromolecules*, 2003, **36**, 2235–2241.
- 23 K. V. Peinemann, V. Abetz and P. F. Simon, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 992–996.
- 24 K. M. Axel and H. E. Muller, *Controlled and Living Polymerizations*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.
- 25 J. M. Widmaier and G. C. Meyer, *Macromolecules*, 1981, **14**, 450–452.
- 26 W.-I. Hsu, A. F. Halasa and B. A. Matrana, *US Pat*, US5336739, 1994.
- 27 C. Rüttiger, M. Appold, H. Didzoleit, A. Eils, C. Dietz, R. W. Stark, B. Stühn and M. Gallei, *Macromolecules*, 2016, **49**, 3415–3426.
- 28 M. Appold, J. Bareuther and M. Gallei, *Macromol. Chem. Phys.*, 2019, **220**, 1800548.
- 29 R. P. Quirk and S. Corona-Galvan, *Macromolecules*, 2001, **34**, 1192–1197.
- 30 H. Watanabe and M. Tirrell, *Macromolecules*, 1993, **26**, 6455–6466.
- 31 A. Okumura, Y. Nishikawa and T. Hashimoto, *Polymer*, 2006, **47**, 7805–7812.
- 32 F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Phys. Today*, 1999, **52**, 32–38.
- 33 Y. Mai and A. Eisenberg, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 5969–5985.
- 34 M. W. Matsen and F. S. Bates, *Macromolecules*, 1996, **29**, 1091–1098.
- 35 M. Plank, F. Hartmann, B. Kuttich, T. Kraus and M. Gallei, *Eur. Polym. J.*, 2020, **141**, 110059.



- 36 Y. Funaki, K. Kumano, T. Nakao, H. Jinnai, H. Yoshida, K. Kimishima, K. Tsutsumi, Y. Hirokawa and T. Hashimoto, *Polymer*, 1999, **40**, 7147–7156.
- 37 C. M. Hansen, *J. Paint Technol.*, 1967, **39**, 505.
- 38 C. Hansen and K. Skaarup, *J. Paint Technol.*, 1967, **39**, 551.
- 39 S. Arichi, H. Matsuura, Y. Tanimoto and H. Murata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1966, **39**, 434–439.
- 40 D. A. Olson, L. Chen and M. A. Hillmyer, *Chem. Mater.*, 2007, **20**, 869–890.
- 41 R. C. Hayward, B. F. Chmelka and E. J. Kramer, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 2591–2595.
- 42 R. Saito, S.-I. Okamura and K. Ishizu, *Polymer*, 1992, **33**, 1099–1101.
- 43 C. G. Schäfer, T. Winter, S. Heidt, C. Dietz, T. Ding, J. J. Baumberg and M. Gallei, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 2204–2214.
- 44 M. P. Anachkov, S. K. Rakovski and R. V. Stefanova, *Polym. Degrad. Stab.*, 2000, **67**, 355–363.
- 45 G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw and K. I. Goldberg, *Organometallics*, 2010, **29**, 2176–2179.
- 46 E. Huang, A. Skoufis, T. Denning, J. Qi, R. Dagastine, R. Tabor and J. Berry, *J. Open Source Software*, 2021, **6**, 2604.
- 47 F. V. Friess, Q. Hu, J. Mayer, L. Gemmer, V. Presser, B. N. Balzer and M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.*, 2022, **43**, 2100632.
- 48 D. Ferri and F. Greco, *Macromolecules*, 2006, **39**, 5931–5938.
- 49 J. I. Brandrup, E. H. Grulke, E. A. Abe and A. Bloch, *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, 2003.
- 50 L.-Y. Shi, W.-W. Lei, F. Liao, J. Chen, M. Wu, Y.-Y. Zhang, C.-X. Hu, L. Xing, Y.-L. Zhang and R. Ran, *Polymer*, 2018, **153**, 277–286.
- 51 N. Sota, N. Sakamoto, K. Saijo and T. Hashimoto, *Polymer*, 2006, **47**, 3636–3649.
- 52 N. Sota, N. Sakamoto, K. Saijo and T. Hashimoto, *Macromolecules*, 2003, **36**, 4534–4543.
- 53 T. Zemb and P. Lindner, *Neutron, X-rays and light. Scattering methods applied to soft condensed matter*, North Holland, 2002.
- 54 H. Matsuoka, H. Tanaka, N. Iizuka, T. Hashimoto and N. Ise, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1990, **41**, 3854–3856.
- 55 H. Matsuoka, H. Tanaka, T. Hashimoto and N. Ise, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1987, **36**, 1754–1765.
- 56 J. K. Percus and G. J. Yevick, *Phys. Rev.*, 1958, **110**, 1.
- 57 K. Mavronasou, A. Zamboulis, P. Klonos, A. Kyritsis, D. N. Bikiaris, R. Papadakis and I. Deligkiozi, *Polymers*, 2022, **14**, 804.
- 58 Z. Zhang, M. M. Rahman, B. Bajer, N. Scharnagl and V. Abetz, *J. Membr. Sci.*, 2022, **646**, 120266.
- 59 J. Wu, Z. Lan, D. Wang, S. Hao, J. Lin, Y. Huang, S. Yin and T. Sato, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 4243–4249.
- 60 M. Kraska, M. Gallei, B. Stühn and M. Rehahn, *Langmuir*, 2013, **29**, 8284–8291.
- 61 S. Behzadi, M. Gallei, J. Elbert, M. Appold, G. Glasser, K. Landfester and D. Crespy, *Polym. Chem.*, 2016, **7**, 3434–3443.
- 62 J. Canet-Ferrer, E. Coronado, A. Forment-Aliaga and E. Pinilla-Cienfuegos, *Nanotechnology*, 2014, **25**, 395703.
- 63 Z. Zhou and X. S. Zhao, *Langmuir*, 2004, **20**, 1524–1526.
- 64 D. Scheid, D. Stock, T. Winter, T. Gutmann, C. Dietz and M. Gallei, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 2187–2196.
- 65 H.-J. Butt, K. Graf and M. Kappl, *Physics and chemistry of interfaces*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.



## 4.2 Ferrocenmodifizierte Polyacrylnitrilhaltige Blockcopolymere als präkeramische Materialien

### **Ferrocene-Modified Polyacrylonitrile-Containing Block Copolymers as Preceramic Materials**

Sebastian Heinz, Lea Gemmer, Oliver Janka and Markus Gallei, *Polymers* **2024**, 16, 2142.

DOI: 10.3390/polym16152142

Diese Arbeit ist unter der Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) lizenziert und wird somit ohne weitere Genehmigung durch mdpi nachgedruckt.

Der Eigenanteil in diesem Forschungsartikel beträgt 30 %.

Erläuterung der Beiträge der Mitautor\*innen:

Sebastian Heinz	Konzeptentwicklung, Synthese, Methodik, Analytik, Verfassen und Überarbeitung der Publikation, Visualisierung
Lea Gemmer	Konzeptentwicklung, Synthese, Methodik, Analytik, Überarbeitung der Publikation, Visualisierung
Oliver Janka	Methodik, Analytik
Markus Gallei	Konzeptentwicklung, Projektleitung, Verfassen und Überarbeitung der Publikation

In dieser Publikation<sup>[4]</sup> wurde eine Strategie zur Herstellung funktionaler keramischer Nanostrukturen entwickelt, mit der Eisenoxid-funktionalisierte poröse Kohlenstoffmaterialien generiert werden konnten. Solche Materialien besitzen ein großes Potential hinsichtlich katalytischer Prozesse und können aus PAN-basierten funktionalen Blockcopolymeren als Präkursoren hergestellt werden. Die hier vorgestellte Strategie beinhaltet die Synthese von PAN-*b*-PMMA mittels kombinierter ATRP-Syntheserouten, gefolgt von einer polymer-analogen Funktionalisierung mit einem Ferrocenderivat. Die so hergestellten Blockcopolymere zeigten Mikrophasenseparation und konnten über thermische Stabilisierung und Pyrolyse in die entsprechenden (hierarchisch) porösen funktionalen Keramiken mit Nano- und Mikrostrukturen umgewandelt werden.

Zunächst wurde das Blockcopolymer PAN-*b*-PMMA über eine zweistufige ATRP-Syntheseroute hergestellt. Dabei wurde zunächst über ARGET-ATRP Polyacrylnitril mit Molmassen von 11 bis 58 kDa hergestellt. Dieses PAN wurde als Makroinitiator in der klassischen ATRP mit MMA umgesetzt, wobei Molmassen zwischen 44 und 82 kDa erhalten wurden, was

PMMA-Volumenanteile von 16 bis 75 % abdeckt. Mittels polymeranaloger Umsetzung wurden etwa 30 % der MMA-Wiederholungseinheiten mit 3-Ferrocenylpropylamin funktionalisiert. Die Funktionalisierung des PMMA-Segments mit 3-Ferrocenylpropylamin bringt einen weiteren präkeramischen Baustein und eine wichtige funktionale Gruppe in das Blockcopolymer mit ein.

Die Blockcopolymere wurden mittels *solvent-casting* in einen Film überführt und mit Lösungsmittel getempert (*solvent-annealing*). Die Filme wurden mehrstufig thermisch behandelt. Dabei wurde zunächst eine oxidative Stabilisierung des Polyacrylnitrils bei 240 °C durchgeführt, gefolgt von einer Pyrolyse unter Inertgas bei 600 °C. Da das PAN nicht schmilzt, behält es dabei seine Struktur und die ausgebildete Morphologie bleibt bestehen. Untersuchungen im REM zeigen teilweise geordnete, teilweise ungeordnete, aber in jedem Fall mesoporöse Strukturen. Die Probe PAN<sub>58,4</sub>-*b*-PMMA<sub>24,0</sub> zeigte vor und nach der Pyrolyse eine lamellare Ordnung.

Die Ferrocen-funktionalisierten Blockcopolymere besitzen nach der Pyrolyse eine körnige Struktur mit Durchmessern von etwa 400 nm, wobei diese im REM eine raue und gefaltete Oberfläche zeigen. Anhand der Röntgendiffraktogramme der stabilisierten und pyrolysierten ferrocenmodifizierten Blockcopolymere und der REM-EDX-Bilder ebendieser wurde gezeigt, dass der Eisenpräkursor zu elementarem Eisen Fe (13 %) und Eisenoxid Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (87 %) umgewandelt wurde. Diese Eisenspezies wurden gleichmäßig in dem gesamten funktionalen Material detektiert.

## Article

## Ferrocene-Modified Polyacrylonitrile-Containing Block Copolymers as Preceramic Materials

Sebastian Heinz <sup>1,†</sup>, Lea Gemmer <sup>1,†</sup>, Oliver Janka <sup>2</sup> and Markus Gallei <sup>1,3,\*</sup><sup>1</sup> Polymer Chemistry, Campus C4 2, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany;

sebastian.heinz@uni-saarland.de (S.H.); lea.gemmer@tu-darmstadt.de (L.G.)

<sup>2</sup> Inorganic Solid State Chemistry, Campus C4 1, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany;

oliver.janka@uni-saarland.de

<sup>3</sup> Saarene, Campus C4 2, Saarland Center for Energy Materials and Sustainability, 66123 Saarbrücken, Germany

\* Correspondence: markus.gallei@uni-saarland.de

† These authors contributed equally to this work.

**Abstract:** In the pursuit of fabricating functional ceramic nanostructures, the design of preceramic functional polymers has garnered significant interest. With their easily adaptable chemical composition, molecular structure, and processing versatility, these polymers hold immense potential in this field. Our study succeeded in focusing on synthesizing ferrocene-containing block copolymers (BCPs) based on polyacrylonitrile (PAN). The synthesis is accomplished via different poly(acrylonitrile-block-methacrylate)s via atom transfer radical polymerization (ATRP) and activators regenerated by electron transfer ATRP (ARGET ATRP) for the PAN macroinitiators. The molecular weights of the BCPs range from 44 to 82 kDa with dispersities between 1.19 and 1.5 as determined by SEC measurements. The volume fraction of the PMMA block ranges from 0.16 to 0.75 as determined by NMR. The post-modification of the BCPs using 3-ferrocenyl propylamine has led to the creation of redox-responsive preceramic polymers. The thermal stabilization of the polymer film has resulted in stabilized morphologies based on the oxidative PAN chemistry. The final pyrolysis of the sacrificial block segment and conversion of the metallopolymer has led to the formation of a porous carbon network with an iron oxide functionalized surface, investigated by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray mapping (EDX), and powder X-ray diffraction (PXRD). These findings could have significant implications in various applications, demonstrating the practical value of our research in convenient ceramic material design.

**Keywords:** polyacrylonitrile; block copolymers; carbon materials; ferrocene; metallopolymers



**Citation:** Heinz, S.; Gemmer, L.; Janka, O.; Gallei, M. Ferrocene-Modified Polyacrylonitrile-Containing Block Copolymers as Preceramic Materials. *Polymers* **2024**, *16*, 2142. <https://doi.org/10.3390/polym16152142>

Academic Editor: Ian Wyman

Received: 29 June 2024

Revised: 18 July 2024

Accepted: 26 July 2024

Published: 28 July 2024



**Copyright:** © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

With their unique self-organization capabilities, block copolymers (BCPs) hold immense potential in various research fields. Their diverse and intriguing applications range from nanolithography and photonic materials to drug delivery and separation technologies [1–3]. The current focus in nanotechnology is on developing multi-dimensional materials and fundamental concepts for the tailored design of functional materials based on BCPs [4,5]. In general, BCPs consisting of two or more covalently connected polymer segments are capable of self-organization, also known as microphase separation [6,7]. They are excellent materials for creating tailor-made nanostructures in the bulk state or selective solvents [8–11]. The resulting structures can provide different responses based on functional moieties as part of the underlying block segments [12]. Structural changes may influence optical, electrical, magnetic, and chemical properties. Moreover, different templating strategies based on BCPs have been applied as a feasible preparation route to control the shape and size of the final materials after removing the template structure [13–16]. Carbon-based (nano)materials have sparked enormous interest due to their exciting properties and potential applications in various fields like batteries, supercapacitors, or biomedicine [17]. However, the journey toward

industrial-scale porous carbon materials is challenging. The typical multi-step procedures often result in fragile structures with defects, posing a significant hurdle. These challenges underline the need for further research and development, as the potential of carbon-based materials remains inspiring, and their applications continue to expand. Preparing carbonaceous materials and combinations with other moieties and functionalities based on a single-source precursor avoids additional infiltration steps. It is a promising technique for preparing ordered porous materials using BCPs and particle architectures. Poly(acrylonitrile) (PAN), BCPs thereof, and polymer particle architectures were reported as suitable carbon precursor materials with tailored porosity [18–26]. PAN-derived carbon materials attracted much attention in catalytic applications, such as absorbers, membranes, or electrode materials in batteries [27–30]. Thermally-induced stabilization of PAN or copolymers is an interesting strategy for producing PAN-derived carbon materials. The oxidative stabilization of PAN typically occurs at temperatures above 200 °C under air, leading to a change of the chemical structure comprising inter- and intramolecular cyclization reactions [30,31]. Further pyrolysis of such stabilized PAN-containing BCPs enables cleavage of a sacrificial block segment while maintaining the structure of the stabilized PAN block. PAN is a rigid and solvent-resistant material because of the small size of the acrylonitrile moiety and its polar nature [32,33]. Acrylonitrile is used as a comonomer to increase commercial polymers' mechanical stability and solvent resistance [31,34]. Tailoring the macromolecular chain architecture to control polymerization strategies would be favorable and acrylonitrile has been subject to some controlled polymerization methods nowadays [35–44]. However, the controlled polymerization of acrylonitrile has mainly caused issues for classical controlled radical polymerization techniques, for example, the atom transfer radical polymerization (ATRP), as side reactions with the copper catalyst occur [42,45]. This resulted in limitations in achievable molecular weights of PAN [42,46] and corresponding copolymers with styrene (PSAN) [47,48]. The re-initiation capability of the first block segment for adding a second monomer to achieve BCPs is, therefore, coming with issues.

Besides the PAN's ability to form carbon materials upon heating, other functional polymer segments are interesting. Within this contribution, we are aiming for the tailored design of PAN-based BCPs and the class of metallopolymers to produce carbon/iron ceramic after thermal treatment of tailored BCPs for the first time. In general, polymers can feature metal centers as part of their backbone or side chains. Within this field, so-called metallopolymers attracted enormous attention because of their excellent combination of redox-mediated switching capabilities, improved mechanical properties, semi-conductivity, photophysical, optoelectronic, and catalytic properties, as well as separation capabilities [49–58]. The readers are referred to reviews in the field of main-chain and side-chain-containing metallopolymers given by Zhou et al. [59], the Tang group [60,61], and other authors [52,62]. Using metallopolymers as preceramic materials is of great interest, as iron-containing polymers can generate iron oxide-based nanocomposites [63–65]. Despite using metal-containing monomers such as vinyl ferrocene or ferrocenyl methacrylate to prepare metallopolymers, the metal functionality can also be introduced by the post-functionalization of metallocene segments [66].

This contribution presents concepts for synthesizing well-defined polymer-templated inorganic carbon and carbon/iron oxide structures with hierarchical nano/microstructures. For this purpose, PAN-*b*-poly(methyl methacrylate) (PMMA) BCPs are synthesized via ATRP and investigated concerning their molecular characteristics. Stabilization and pyrolysis of the BCP films enable the formation of porous structures and lamella morphologies. In addition, post-modification protocols for the BCPs are advantageously used to tune the properties and structure of the resulting carbon material. At the same time, partial amidation of the PMMA block segment with 3-ferrocenyl propylamine is shown to introduce other components for mixed metal oxides within the porous carbon material, generating new interesting carbon/metal composite materials. Such materials could be further investigated regarding their application in catalytic processes or other applications where a porous material is needed. Furthermore, this work shows a convenient approach for the

modification of PAN-based carbon materials, which could be easily modified with other metals using the same method.

## 2. Materials and Methods

In general PAN-macro initiators were prepared by copper-mediated ARGET-ATRP. This is followed by a classical ATRP of MMA using the previously synthesized PAN as a macro initiator, yielding the corresponding BCPs. A partial amidation of the PMMA segment of the polymer with 3-ferrocenyl propylamine enabled the block-selective post-modification of the BCP. The subsequent treatment of the polymers involved stabilization and pyrolysis in order to yield porous carbon or carbon/iron ceramic structures. All syntheses were performed under an argon atmosphere with baked-out glassware.

### 2.1. Reagents

Methyl methacrylate (MMA, 99%), tin(II) 2-ethylhexanoate ( $\text{Sn}(\text{EH})_2$ , 92.5–100%), tris(2-pyridylmethyl)amine (TPMA, 99%),  $\text{CuCl}_2$  (99.999%),  $\text{CuBr}$  (99.999%), 2-bromopropionitrile (BPN, 99%), 2,2'-bipyridine (BPY, 99%), and ferrocene carboxyaldehyde (98%) were purchased from Sigma Aldrich (St. Louis, MA, USA). Raney Ni (50 wt.-% in water) was purchased from ABCR (Karlsruhe, Germany). Acrylonitrile (AN, 99%) was purchased from TCI (Tokyo, Japan). All other chemicals were purchased from Carl Roth (Karlsruhe, Germany), Sigma Aldrich, TCI, and Fisher Scientific (Schwerte, Germany). All chemicals were used as received, if not stated otherwise. Before polymerization, inhibitors from the monomers AN and MMA were removed by passing over a basic alumina column. AN was additionally stirred over calcium hydride, degassed by freeze–pump–thaw, and distilled under reduced pressure before being stored in the freezer inside a nitrogen-filled glovebox. Dimethylsulfoxide used for the catalyst stock solutions was stirred over calcium hydride, degassed by freeze–pump–thaw, distilled under reduced pressure, and stored in the above-mentioned glovebox.  $\text{CuBr}$  was stirred over glacial acetic acid, washed with absolute ethanol, dried under reduced pressure, and stored in the glovebox [67].

### 2.2. Instrumentations

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded on a Bruker Avance II 400 spectrometer (Billerica, MA, USA) with a 9.4 T Ultrashield Plus Magnet and a BBFO probe and referenced using the solvent signals. For processing and evaluation of the spectra, MestReNova 14.2.0 was used. Differential scanning calorimetry (DSC) was carried out on a Netzsch DSC 214 Polyma (Selb, Germany) with a heating rate of  $10 \text{ K min}^{-1}$  and nitrogen as protective and purge gas in flow rates of  $60 \text{ mL min}^{-1}$  and  $40 \text{ mL min}^{-1}$ , respectively. For evaluation, Netzsch Proteus Thermal Analysis 8.0.1 was used. Thermal treatments were carried out using a Netzsch TG 209 F1 Libra (Selb, Germany). For evaluation, Netzsch Proteus Thermal Analysis 8.0.1 was used. Scanning electron microscopy (SEM) was carried out on a Zeiss Sigma VP device (GeminiSEM 500) (Oberkochen, Germany) using the software SmartSEM Version 6.07. The samples were mounted on an aluminum stub using adhesive carbon tape and sputter coated with approximately 6 nm platinum using an Automatic Turbo Coater PLASMATOOL 125 SIN 2020\_131 from Ingenieurbüro Peter Liebscher (Wetzlar, Germany). For transmission electron microscopy (TEM) analysis, ultrathin sections (40 nm) were prepared with an ultramicrotome (Reichert Ultracut by Leica Microsystems, Wetzlar, Germany) and placed on a copper grid. A thin carbon layer was added via vacuum decomposition to obtain stable films without charging during transmission electron microscopic examination. Bright-field TEM images were acquired using a JEOL JEM-2100 LaB6 electron microscope (JEOL, Tokyo, Japan) operating at 200 kV acceleration voltage; 0.14 nm lattice resolution equipped with a Gatan Orius SC1000 camera (AMETEK, Berwyn, PA, USA) (binning 2;  $1024 \times 1024$  pixels). Standard size exclusion chromatography (SEC) with DMF as the solvent was performed with a Waters system (Milford, MA, USA) composed of a 515 HPLC Pump, a 2487 UV-detector at 260 nm and a 2410 RI-detector at  $40^\circ\text{C}$ , with DMF ( $1 \text{ g L}^{-1}$  LiBr) as the mobile phase (flow rate  $1 \text{ mL}$

$\text{min}^{-1}$ ) on a GRAM column set (GRAM 30, GRAM 1000, GRAM 1000) from PSS (Mainz, Germany) at 60 °C. Calibration was carried out using PMMA and PEG standards. The software PSS WinGPC UniChrom V 8.31 was used for data acquisition and evaluation of the measurements. Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of the pulverized samples were recorded at room temperature on a D8-A25-Advance diffractometer (Bruker, Karlsruhe, Germany) in Bragg–Brentano  $\theta$ - $\theta$ -geometry (goniometer radius 280 mm) with Cu K $\alpha$ -radiation ( $\lambda = 154.0596 \text{ pm}$ ). A 12  $\mu\text{m}$  Ni foil working as K $\beta$  filter and a variable divergence slit were mounted at the primary beam side. A LYNXEYE detector with 192 channels was used at the secondary beam side. Experiments were carried out in a  $2\theta$  range of 7 to 120° with a step size of 0.013° and a total scan time of 2 h.

### 2.3. General Synthesis of PAN Macroinitiator

The synthesis follows a modified protocol of Dong et al. [68]. In a 100 mL Schlenk flask equipped with a stir bar and an extra stopcock, ethylene carbonate (EC) and AN were mixed and degassed by one cycle of freeze–pump–thaw. The flask was submerged again in liquid nitrogen and purged with argon. Cu(TPMA)Cl<sub>2</sub> (0.05 eq., 0.2 M in DMSO) and BPN (1 eq., 0.5 M in DMSO) were added to the flask, and the rubber septum was exchanged with a glass stopper. The mixture was further degassed by two additional cycles of freeze–pump–thaw. The mixture was submerged in a pre-heated oil bath at 60 °C. To initiate the polymerization, Sn(EH)<sub>2</sub>/TPMA (0.5 eq., 0.1 M in DMSO) was added through the extra stopcock and sealed with a rubber septum, which was closed after the addition. The polymerization was stopped by cooling the mixture with an ice bath and opening the flask to air. The mixture was diluted with DMSO, and the polymer was precipitated in a 10-fold excess of a methanol/water mixture (90/10) by volume. After filtration, the polymer was dried under the exclusion of light in the vacuum. The polymer was analyzed via SEC.

### 2.4. General Synthesis of PAN-*b*-PMMA Block Copolymers

The PAN-macroinitiator was dissolved in dry DMSO in a Schlenk flask with a stir bar. MMA was added, and the mixture was degassed by three cycles of freeze–pump–thaw. The flask was purged with argon and submerged into an oil bath pre-heated to 65 °C. Cu(BPY)<sub>2</sub>Cl (1 eq., 0.2 M in DMSO) was added to the mixture to initiate the polymerization. After a specific reaction time, the polymerization was stopped by cooling the flask with an ice bath. The solution was diluted with DMSO, and the polymer was precipitated in a 10-fold excess of distilled water. After filtration, the polymer was dried at 40 °C under reduced pressure. The polymer was analyzed using SEC, NMR, and DSC.

### 2.5. Post-Modification of the PAN-*b*-PMMA Block Copolymers Using 3-Ferrocenyl Propylamine

The 3-ferrocenyl propylamine was synthesized according to a procedure by the group of Su [69]. The polymer was dissolved in DMF for post-modification, and 3-ferrocenyl propylamine was added (2 eq., respectively, to PMMA). DABCO (2 eq. respective to PMMA) was added, and the mixture was heated to 70 °C for 24 h. After cooling, the polymer was precipitated in water, filtered off, washed multiple times using water and ethanol, and dried at 40 °C under reduced pressure.

### 2.6. Stabilization and Pyrolysis of the Block Copolymer Films

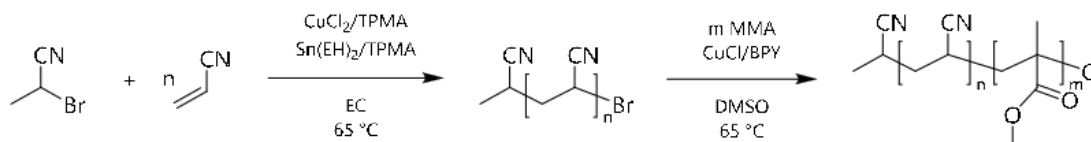
To produce the block copolymer films, 30 mg of the BCPs were dissolved in 0.4 mL DMF and stirred for 3 h. The solution was filtered using a syringe with a filter, and the filter was washed with an additional 0.4 mL DMF. The vial was purged with argon, and the mixture was stirred for two days. The stir bar was removed, and the vial was put into a bigger vial halfway filled with DMF. Under a nitrogen atmosphere, the DMF slowly evaporated at 90 °C for two to three days at 110 °C. The final film was dried at 40 °C under reduced pressure. For the stabilization reaction of the PAN block, a film sample was put into the TGA and heated under synthetic air to 240 °C with a rate of 1 K  $\text{min}^{-1}$ , holding the temperature for 10 h. After cooling, the subsequent pyrolysis of the material was conducted

by heating the sample to 240 °C at a rate of 20 K min<sup>−1</sup> and from 240 °C to 600 °C at a rate of 2 K min<sup>−1</sup>, holding the temperature for 5 h.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Synthesis and Characterization of PAN-*b*-PMMA Block Copolymers

The PAN-*b*-PMMA BCPs in this work were synthesized by combining two different ATRP methods. The ARGET-ATRP for the polyacrylonitrile macroinitiator is used as the first block, and the second block, which consists of poly(methyl methacrylate), is added via the classical ATRP (Scheme 1). This system was chosen as it allows good control over the polymerization and overcomes synthetic issues for the controlled polymerization of acrylonitrile, as described in the introduction. Using the ARGET-ATRP for the first block of the block copolymer enables using a very small amount of catalyst. By employing Sn(EH)<sub>2</sub> as a reducing agent, any Cu(II) species formed during the polymerization is reduced to Cu(I) species which catalyzes the polymerization. SEC measurements of the PAN macroinitiator against PEG standards give a relatively exact value for the molecular weight, as the hydrodynamic radius of PAN and PEG is similar (Figure S1, Table S3) [70]. Due to the very low amount of catalyst, the PAN macroinitiator still carries bromine as its end group, which enables a fast initiation of the second block. The subscripts used in PAN-*b*-PMMA block copolymers refer to the molecular weight of the corresponding block in kg mol<sup>−1</sup>.



**Scheme 1.** Synthesis of PAN-*b*-PMMA block copolymers via ARGET-ATRP and ATRP. Tris(2-pyridyl methyl)amine (TPMA); tin(II) 2-ethyl hexanoate (Sn(EH)<sub>2</sub>); ethylene carbonate (EC); methyl methacrylate (MMA); 2,2'-bipyridine (BPY); dimethyl sulfoxide (DMSO).

The <sup>1</sup>H-NMR-spectrum of the PAN-*b*-PMMA in Figure 1 shows the broad peaks of the methyl group of the PMMA at 3.56 ppm and the signal of the single proton of the polyacrylonitrile backbone at 3.15 ppm. Using the molecular weight of the PAN macroinitiators as determined from SEC measurements against PEG standards and the integration of the distinct signals of the two monomers from the NMR spectrum, the molecular weight of the PMMA block and, therefore, the molecular weight of the BCP could be calculated. The SEC measurements in Figure 2 display a range of the macroinitiator and the final BCP measured against PMMA standards. A shift of the BCP to higher molecular weights concerning the first block could be observed. A slight increase in the dispersity of the BCP comes in hand with a broadening of the signal (Table 1).

**Table 1.** SEC data of the polymers were measured against the PMMA standard. The molecular weights of the PAN macroinitiators were determined using PEG standards, as PEG and PAN have a similar hydrodynamic radius [70]. The composition of the block copolymers was calculated using the NMR data. The density of PMMA (1.18 g cm<sup>−3</sup>) and PAN (1.18 g cm<sup>−3</sup>) was used to obtain the volume fraction [71,72].

	$M_n/\text{kg mol}^{-1}$ (vs. PMMA)	$D$ (vs. PMMA)	$\phi_{\text{PMMA}}/\%$ (NMR)
PAN <sub>45.7</sub>	74.4	1.13	/
PAN <sub>11.1</sub>	19.2	1.24	/
PAN <sub>58.4</sub>	80.77	1.34	/
PAN <sub>45.7-b</sub> -PMMA <sub>20.4</sub>	105.9	1.19	31
PAN <sub>45.7-b</sub> -PMMA <sub>89</sub>	87.4	1.22	16
PAN <sub>11.1-b</sub> -PMMA <sub>33.3</sub>	53.4	1.50	75
PAN <sub>58.4-b</sub> -PMMA <sub>24.0</sub>	152.8	1.38	43

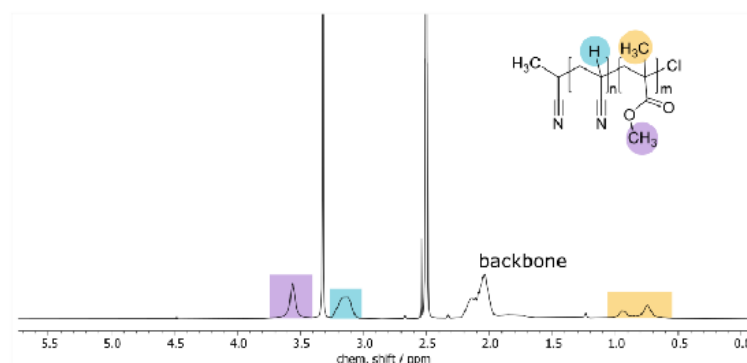


Figure 1.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of  $\text{PAN}_{45.7}\text{-}b\text{-PMMA}_{20.4}$  in  $\text{DMSO-d}_6$ .

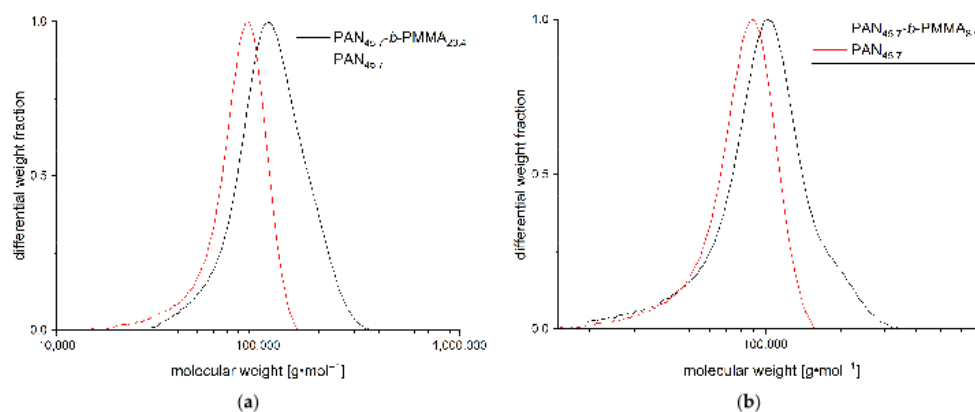


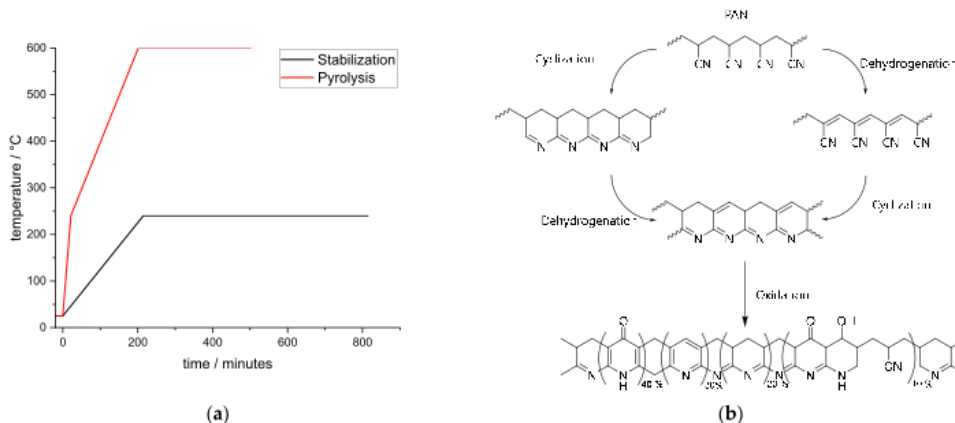
Figure 2. SEC measurements of the PAN macroinitiator and block copolymers (a)  $\text{PAN}_{45.7}\text{-}b\text{-PMMA}_{20.4}$  and (b)  $\text{PAN}_{45.7}\text{-}b\text{-PMMA}_{8.9}$ , measured against PMMA standard. Measurements were performed using DMF ( $1\text{ g L}^{-1}$  LiBr) as the mobile phase.

### 3.2. Thermal Stabilization and Pyrolysis of the Block Copolymer Films

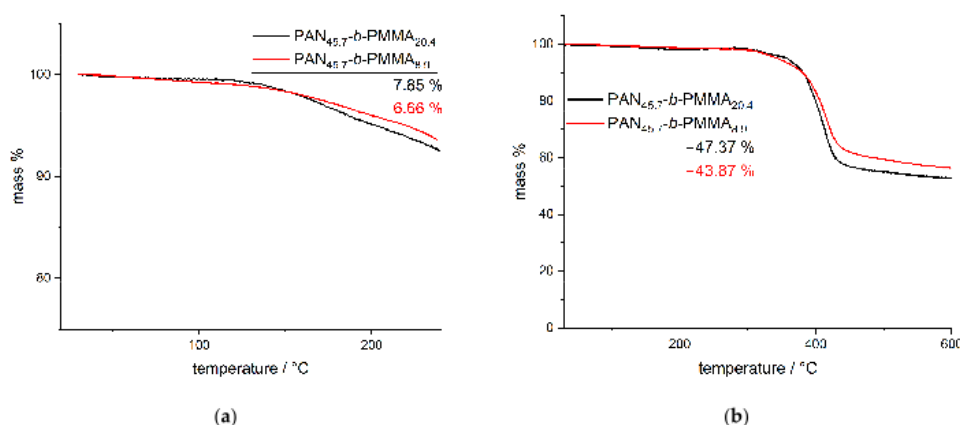
The thermal stabilization of the polyacrylonitrile was achieved at  $240\text{ }^\circ\text{C}$  under synthetic air. The temperature was maintained for 10 h to ensure the material had enough time to fully stabilize. The consecutive pyrolysis of the material was carried out at  $600\text{ }^\circ\text{C}$  under a nitrogen atmosphere. The thermal treatment condition was kept constant at  $600\text{ }^\circ\text{C}$  for 5 h. The temperature profiles of both the stabilization and the pyrolysis are shown in Figure 3a. During the stabilization, the polyacrylonitrile forms a network of six-membered ring structures through a cyclization and dehydrogenation reaction of the nitrile groups, as reported by Houtz [73]. With the change in structure during the stabilization, the morphology can be preserved and the carbonic yield is increased. Different species are formed upon further oxidation, as shown in the schematic illustration of the stabilization process in Figure 3b. This stabilization process is accompanied by a shrinkage of the domain volume. In the subsequent pyrolysis of the sample, the PMMA domain, which does not become stabilized in the previous step, decomposes, resulting in the structures shown in the SEM images. Altering the different volume fractions of the blocks, different porous or dense structures can be formed [31].

The TGA measurements of the stabilization process in Figure 4a showed that the BCPs lose about 6.5 to 8 percent of their mass during the stabilization at  $240\text{ }^\circ\text{C}$  for 10 h. This loss can be explained by small residues of solvent enclosed in the film and some volatile side products formed during the process [74,75]. In the pyrolysis run shown in Figure 4b, a loss of around 45 percent mass could be observed. At around  $380\text{ }^\circ\text{C}$ , the polymethyl

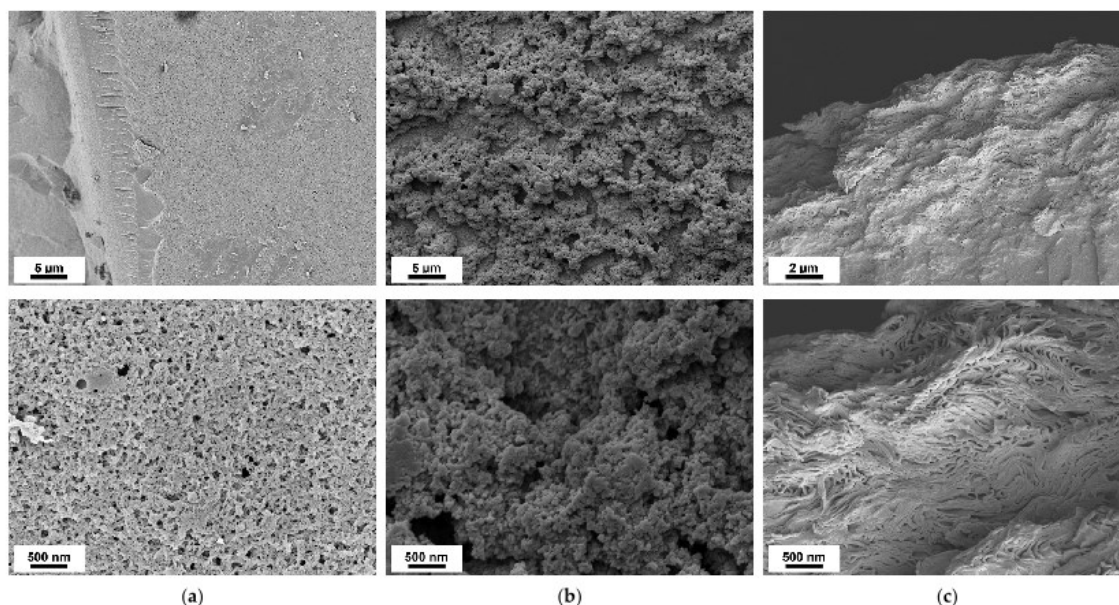
methacrylate block decomposes, resulting in the observed mass loss [76]. The higher loss visible for the  $\text{PAN}_{45.7}\text{-}b\text{-PMMA}_{20.4}$  corresponds to the larger PMMA block. The higher the PMMA content in the BCP, the higher the mass loss of the BCP during the pyrolysis step. SEM images of the pyrolyzed films show a porous surface structure (Figure 5).  $\text{PAN}_{45.7}\text{-}b\text{-PMMA}_{20.4}$  (Figure 5a) shows a porous structure with domain sizes of about 100 nm. In between the porous network, deeper pores and holes were visible.  $\text{PAN}_{45.7}\text{-}b\text{-PMMA}_{8.9}$  (Figure 5b) shows a surface of a greater roughness with bigger domain sizes and holes. Regarding the SEM images of  $\text{PAN}_{58.4}\text{-}b\text{-PMMA}_{24.0}$  (Figure 5c), lamellar structures are observed after pyrolysis, thus proving the possible soft-templating approach based on the previous self-assembly of the block copolymer domains. During the thermal treatment, the PAN lamellae were stabilized, whereas the PMMA lamella in between were burned during the pyrolysis step, resulting in the PAN lamella being left. This shows that the structure of the stabilized PAN with its lamellar morphology was successfully maintained at high temperatures during the pyrolysis step.



**Figure 3.** Temperature profile for the stabilization and pyrolysis of the block copolymer films. Stabilization was conducted under synthetic air, whereas the pyrolysis was achieved under nitrogen atmosphere (a) and a schematic example of the oxidative stabilization of polyacrylonitrile at elevated temperatures (b).



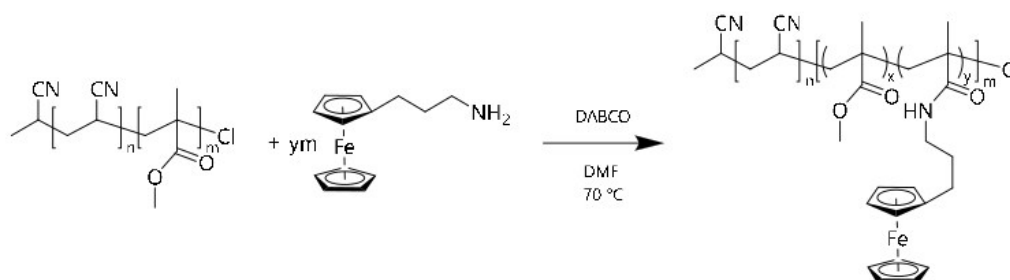
**Figure 4.** (a) Stabilization of the block copolymers  $\text{PAN}_{45.7}\text{-}b\text{-PMMA}_{20.4}$  and  $\text{PAN}_{45.7}\text{-}b\text{-PMMA}_{8.9}$  under synthetic air at 240 °C for 10 h with a heating rate of 1 K min<sup>−1</sup> (b) and pyrolysis under nitrogen atmosphere at 600 °C for 5 h. Runs of  $\text{PAN}_{45.7}\text{-}b\text{-PMMA}_{20.4}$  and  $\text{PAN}_{45.7}\text{-}b\text{-PMMA}_{8.9}$  conducted in the TGA. The temperature profiles for stabilization and pyrolysis followed the ones shown in Figure 3a.



**Figure 5.** Scanning electron microscopy images of the pyrolyzed BCP film of (a) PAN<sub>45.7</sub>-*b*-PMMA<sub>20.4</sub>, (b) PAN<sub>45.7</sub>-*b*-PMMA<sub>89</sub>, and (c) PAN<sub>58.4</sub>-*b*-PMMA<sub>240</sub>.

### 3.3. Post-Modification Using 3-Ferrocenyl Propylamine

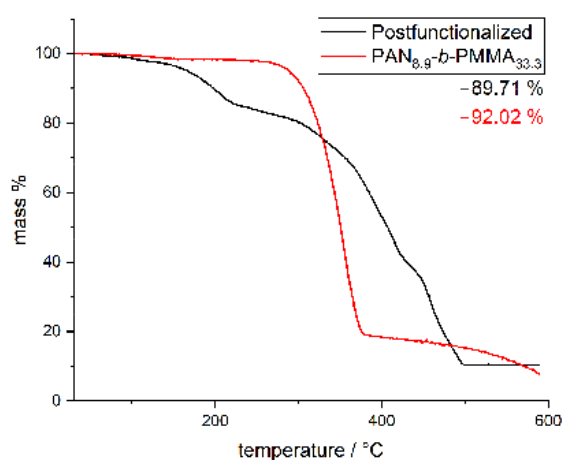
A metal precursor was incorporated selectively into one block domain to introduce more organic and final ceramic material functionalities. For this purpose, a polymer-analogous reaction to the BCP was chosen by nucleophilic attack at the carbonyl group of the PMMA segment, followed by ceramic conversion. 3-ferrocenyl propylamine was used for the partial amidation of the MMA's carbonyl moiety. The 3-ferrocenyl propylamine was synthesized according to a previously published route by the group of Su [69]. To synthesize and obtain the desired amine nucleophile, ferrocene carboxaldehyde was first reacted with acetonitrile in an aldol condensation-like reaction. The resulting 2-cyanovinylferrocene was then hydrogenated using a Raney-Ni catalyst and hydrogen. The amidation of the PMMA block segment was performed in DMF in the presence of 1,4-diazabicyclo [2.2.2]octane (DABCO). An orange solid was isolated after precipitation of the polymer and washing (Scheme 2).



**Scheme 2.** Post-modification of the PAN-*b*-PMMA block copolymer using 3-ferrocenyl propylamine. Abbreviations: 1,4-diazabicyclo [2.2.2]octane (DABCO); dimethyl formamide (DMF).

The <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the polymer shows the significant aromatic signal of the cyclopentadienyl rings of the ferrocene. In addition, the integration of the PAN and PMMA signals show a change in their ratio before and after the amidation, which indicates that the

3-ferrocenyl propylamine was successfully bound to the polymer (Figure S5). Out of the NMR spectrum signals, the degree of functionalization can be calculated indicating that around 30% of the PMMA underwent the amidation. With this degree of functionalization, the new molar mass of the functionalized polymer can be estimated to be  $63 \text{ kg mol}^{-1}$  ( $\text{PAN}_{8.9}\text{-}b\text{-P(MMA}_{23.3}\text{-}co\text{-}(N\text{-}3\text{-}(\text{ferrocenyl})\text{propyl})\text{methacrylamide})_{31.0}$ ). SEC measurements of the functionalized polymer showed no significant signal shift compared to the BCP (Figure S8). This can be due to the hydrodynamic volume of the polymer not being influenced by the ferrocene. Analyzing the polymers using the TGA under synthetic air (Figure 6) shows an additional step, indicating a mass loss of approximately 10 wt.-%, which shows that the ferrocene-containing polymer decomposed earlier at about  $190^\circ\text{C}$ . In contrast, the unmodified one stays stable at about  $290^\circ\text{C}$  and decomposes in one step.



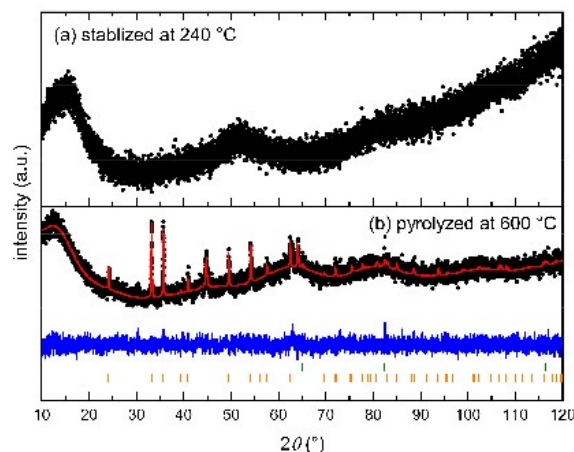
**Figure 6.** TGA measurements of the unmodified  $\text{PAN}_{8.9}\text{-}b\text{-PMMA}_{33.3}$  (red) and the block copolymer after the partial amidation using 3-ferrocenyl propylamine (black). The measurements were performed under synthetic air from  $30^\circ\text{C}$  to  $600^\circ\text{C}$  with a heating rate of  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Preparing a film out of the functionalized polymer and conducting the same stabilization and pyrolysis as the other films shows an interesting difference in surface composition and surface structure between the stabilized and the pyrolyzed films.

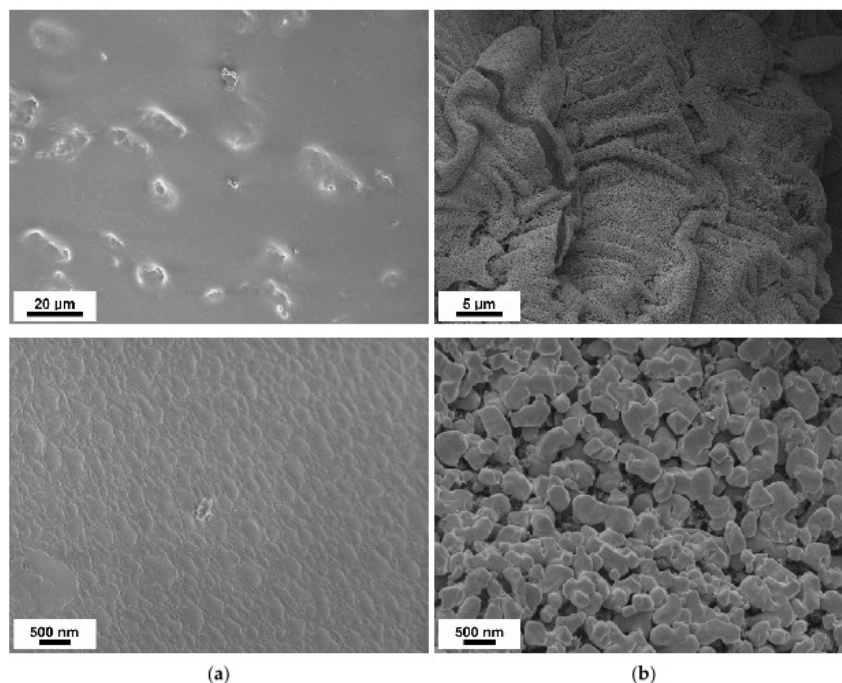
To gain structural information on the prepared films, powder X-ray diffraction experiments were conducted on the stabilized and the pyrolyzed films. Figure 7 depicts the results of the experiments. While the stabilized film (Figure 7a) is amorphous, the pyrolyzed sample (Figure 7b) clearly shows the presence of Bragg reflections. These can be attributed to elemental  $\alpha\text{-Fe}$  (W-type, space group  $Fm\bar{3}m$ ) [77] and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  type,  $R\bar{3}c$ ) [78]. In addition, a broad signal at  $2\theta \sim 12^\circ$  is visible, which can potentially be attributed to the carbon content. The lattice parameters deduced from the Rietveld refinements [79,80] ( $\text{Fe}$ :  $a = 286.64(5) \text{ pm}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :  $a = 503.56(4)$ ,  $c = 1374.7(2) \text{ pm}$ ) are in good agreement with the ones reported in the literature [77,78]. The crystallite sizes were determined from the fits to be  $25(3) \text{ nm}$  for  $\alpha\text{-Fe}$  and  $63(3) \text{ nm}$  for  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Finally,  $13(2) \text{ mass-\% } \alpha\text{-Fe}$  and  $87(2) \text{ mass-\% } \text{Fe}_2\text{O}_3$  were deduced, suggesting that initially, a reduction of the  $\text{Cp}_2\text{Fe}$  moiety to elemental Fe takes place, followed by an oxidation to  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Figure 8 shows the SEM images of the stabilized film (Figure 8a) and the pyrolyzed sample (Figure 8b). After the stabilization, the film shows a closed, rather smooth surface without any pores or holes. At higher magnifications, contours can be observed, which resemble no ordered structures. In contrast, the pyrolyzed sample shows a rough surface with clumped-up crumbs with domain sizes of around  $400 \text{ nm}$ . This indicates that the pyrolysis step removes the PMMA block from the BCP, resulting in the stabilized PAN being left. The ferrocene bound to the PMMA is converted to the corresponding ceramics

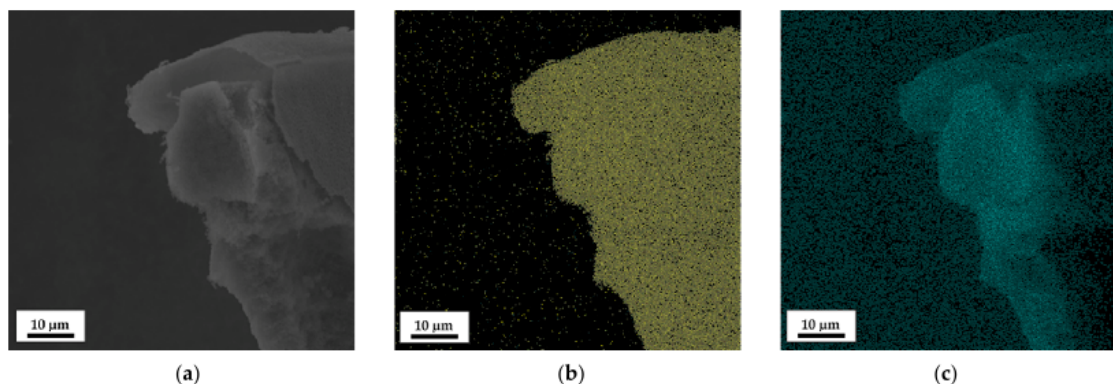
comprising different iron oxide species during the stabilization process, despite the stabilization being under a nitrogen atmosphere, as seen in the samples' XRD spectra. EDX mappings of the pyrolyzed sample were taken to confirm further that the iron from the ferrocene remains in the sample (Figure 9). The iron mapping of the sample (Figure 9b) shows the presence of iron on the surface of the sample, whereas no iron is detected in the background. The oxygen mapping (Figure 9c) further proves the presence of the developed iron oxide.



**Figure 7.** Powder X-ray diffraction patterns of (a) the at 240 °C stabilized and (b) at 600 °C pyrolyzed film. Black dots represent the experimental data, the red line the fit, the blue line the difference between experiment and fit, and the green and orange ticks the Bragg positions of elemental Fe and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Figure 8.** Scanning electron microscopy images of the 3-ferrocenyl propylamine modified BCP after stabilization at 240 °C under synthetic air (a) and after pyrolysis at 600 °C under nitrogen atmosphere (b).



**Figure 9.** Scanning electron microscopy images of (a) the pyrolyzed 3-ferrocenyl propylamine modified BCP and energy dispersive X-ray mapping (b,c) of iron and oxygen, respectively.

#### 4. Conclusions

The synthesis of polyacrylonitrile-based block copolymers is an advantageous way to produce tailored carbon materials with defined geometries. Within this study, a combination of ARGET-ATRP and standard ATRP was used to synthesize PAN-*b*-PMMA block copolymers, with molecular weights ranging from 44 to 82 kDa, dispersities between 1.19 and 1.5, and volume fractions of PMMA reaching from 0.16 to 0.75, reflecting good control over the combined ARGET-ATRP methods and tailoring the composition of the BCPs. Stabilizing the PAN block under air conditions with the subsequent pyrolysis sacrificing the second block leads to defined porous carbon structures, capable of maintaining morphologies formed by the self-assembly of the BCP, as shown with a lamella structure with a domain size of  $47 \pm 5$  nm. Modifying the sacrificial block before stabilization and pyrolysis is an interesting pathway to alter the ceramic yield, with the ceramic yield referring to the ratio of the mass of the sample before the stabilization and pyrolysis against the mass of the sample after both steps. The designed macromolecular architecture in this work enabled the application of a convenient amidation protocol of the PMMA block with 3-ferrocenyl propylamine, gaining access to PAN-based functional BCPs. To show the potential of the herein-investigated combination of molecular polymer design, post-modification, stabilization, and, finally, ceramization, we established a thermal treatment protocol aiming for functional ceramics based on the soft templating strategy. As a result, carbon-based materials with tailored iron/iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and morphology on the surface were obtained, as confirmed by XRD and SEM-EDX measurements. The herein-shown preparation method can be used to access various macro- and microporous materials exhibiting hierarchical morphologies and functionalities, which can find applications such as catalysts, magnetic materials, sensors, and electrochemical devices.

**Supplementary Materials:** The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/polym16152142/s1>, Figure S1. SEC measurements of the PAN macroinitiators. Measurements were performed using DMF with LiBr ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) as the mobile phase using PEG standards.; Table S1. Overview of the PAN macroinitiator syntheses.; Table S2. Overview of the PAN<sub>58.4</sub> macroinitiator synthesis.; Table S3. SEC data of the PAN macroinitiators measured against PEG standards.; Table S4. Overview of the PAN-*b*-PMMA block copolymer syntheses.; Figure S2.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PAN<sub>45.7</sub>-*b*-PMMA<sub>8.9</sub> in DMSO- $d_6$ ; Figure S3.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PAN<sub>58.4</sub>-*b*-PMMA<sub>20.0</sub> in DMSO- $d_6$ ; Figure S4.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PAN<sub>11.1</sub>-*b*-PMMA<sub>33.3</sub> in DMSO- $d_6$ ; Figure S5.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum PAN<sub>11.1</sub>-*b*-PMMA<sub>33.3</sub> after post-modification using 3-ferrocenyl propylamine, measured in DMSO- $d_6$ ; Figure S6. SEC measurements of PAN<sub>58.4</sub> (red) and PAN<sub>58.4</sub>-*b*-PMMA<sub>20.0</sub> (black). DMF with LiBr  $1 \text{ g L}^{-1}$  was used as the mobile phase, using PMMA standards.; Figure S7. DSC measurements of the polymers under nitrogen atmosphere.; Figure S8. SEC measurements of PAN<sub>8.3</sub>-*b*-PMMA<sub>33.3</sub> (red) and the polymer after the post-functionalization with 3-ferrocenyl

propylamine (black). DMF with LiBr  $1 \text{ g L}^{-1}$  was used as the mobile phase, using PMMA standards.; Figure S9. DSC measurements of PAN<sub>11.1</sub>-b-PMMA<sub>33.3</sub> before the amidation (black) and after the partial amidation with 3-ferrocenyl propylamine (red). Measurements were performed under a nitrogen atmosphere.; Figure S10. Stabilization run of PAN<sub>11.1</sub>-b-PMMA<sub>33.3</sub> at 240 °C for 10n hours under synthetic air.; Figure S11. Pyrolysis run of the post-functionalized PAN<sub>11.1</sub>-b-PMMA<sub>33.3</sub> at 600 °C for 5 h under a nitrogen atmosphere.; Figure S12. SEM images of the films of (a) PAN<sub>8.9</sub>-bPMMA<sub>33.3</sub> and (b) PAN<sub>8.9</sub>-bPMMA<sub>33.3</sub> after the ferrocene post-modification.; Figure S13. TGA measurements of the unstabilized PAN<sub>45.7</sub>-b-PMMA<sub>20.4</sub> from 30 °C to 600 °C under nitrogen atmosphere (black) compared with the pyrolysis run of the stabilized sample (red).; Figure S14. Transmission electron microscopy images of thin films of PAN<sub>11.1</sub>-bPMMA<sub>33.3</sub>, with the darker domains being the PAN and the lighter domains the PMMA. The size of the lamella (dark + light) were measured to be  $47 \pm 5 \text{ nm}$ .

**Author Contributions:** Conceptualization, L.G., S.H. and M.G.; methodology, L.G., S.H., and O.J.; validation, L.G., S.H., O.J. and M.G.; formal analysis, L.G., S.H. and O.J.; investigation, L.G., S.H. and O.J.; resources, O.J. and M.G.; data curation, L.G., S.H. and O.J.; writing—original draft preparation, L.G., S.H. and M.G.; writing—review and editing, L.G., S.H. and M.G.; visualization, L.G., S.H. and M.G.; supervision, M.G.; project administration, M.G.; funding acquisition, M.G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** The Service Center X-ray Diffraction provided instrumentation and technical assistance for this work, with financial support from Saarland University and the German Science Foundation (project number INST 256/349-1). S.H. and M.G. are grateful for partial funding of this work in the framework of the cooperation platform iCARE for engineering sciences (Saarland).

**Data Availability Statement:** All relevant data are implemented into the manuscript. Additional data can be found in the supporting information or upon request

**Acknowledgments:** The authors thank Volker Presser and the Leibniz Institute for New Materials (INM, Saarbrücken) for access to the SEM and Blandine Boßmann for help with the SEC measurements.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflicts of interest.

## References

- Feng, H.; Lu, X.; Wang, W.; Kang, N.-G.; Mays, J. Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Applications. *Polymers* **2017**, *9*, 494. [\[CrossRef\]](#)
- Perumal, S.; Atchudan, R.; Lee, W. A Review of Polymeric Micelles and Their Applications. *Polymers* **2022**, *14*, 2510. [\[CrossRef\]](#)
- Stefik, M.; Guldin, S.; Vignolini, S.; Wiesner, U.; Steiner, U. Block copolymer self-assembly for nanophotonics. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5076–5091. [\[CrossRef\]](#)
- Lazzari, M.; López-Quintela, M.A. Block copolymers as a tool for nanomaterial fabrication. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1583–1594. [\[CrossRef\]](#)
- Kim, H.C.; Park, S.M.; Hinsberg, W.D. Block copolymer based nanostructures: Materials, processes, and applications to electronics. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 146–177. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Zhulina, E.B.; Borisov, O.V. Theory of Block Polymer Micelles: Recent Advances and Current Challenges. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4429–4440. [\[CrossRef\]](#)
- Hamley, I.W. *The Physics of Block Copolymers*; Oxford University Press: Oxford, UK, 1998.
- Lazzari, M.; Liu, G.; Lecommandoux, S. *Block Copolymers in Nanoscience*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2006.
- Hayward, R.C.; Pochan, D.J. Tailored Assemblies of Block Copolymers in Solution: It Is All about the Process. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3577–3584. [\[CrossRef\]](#)
- Schacher, F.H.; Rupar, P.A.; Manners, I. Functional Block Copolymers: Nanostructured Materials with Emerging Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7898–7921. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Brendel, J.C.; Schacher, F.H. Block Copolymer Self-Assembly in Solution—Quo Vadis? *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 230–239. [\[CrossRef\]](#)
- Shao, L.; Ma, J.; Prelesnik, J.L.; Zhou, Y.; Nguyen, M.; Zhao, M.; Jenekhe, S.A.; Kalinin, S.V.; Ferguson, A.L.; Pfaendtner, J.; et al. Hierarchical Materials from High Information Content Macromolecular Building Blocks: Construction, Dynamic Interventions, and Prediction. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 17397–17478. [\[CrossRef\]](#)
- Schüth, F.; Schmidt, W. Microporous and Mesoporous Materials. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 629–638. [\[CrossRef\]](#)
- Stein, A. Advances in microporous and mesoporous solids—Highlights of recent progress. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 763–775. [\[CrossRef\]](#)
- Thomas, A.; Goettmann, F.; Antonietti, M. Hard templates for soft materials: Creating nanostructured organic materials. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 738–755. [\[CrossRef\]](#)
- Yang, L.; Wang, Z.; Ji, Y.; Wang, J.; Xue, G. Highly Ordered 3D Graphene-Based Polymer Composite Materials Fabricated by “Particle-Constructing” Method and Their Outstanding Conductivity. *Macromolecules* **2014**, *47*, 1749–1756. [\[CrossRef\]](#)

17. Nasir, S.; Hussein, M.Z.; Zainal, Z.; Yusof, N.A. Carbon-Based Nanomaterials/Allotropes: A Glimpse of Their Synthesis, Properties and Some Applications. *Materials* **2018**, *11*, 295. [\[CrossRef\]](#)
18. Renschler, C.L.; Sylwester, A.P.; Salgado, L.V. Carbon-Films from Polyacrylonitrile. *J. Mater. Res.* **1989**, *4*, 452–457. [\[CrossRef\]](#)
19. Zhong, M.; Tang, C.; Kim, E.K.; Kruk, M.; Celer, E.B.; Jaroniec, M.; Matyjaszewski, K.; Kowalewski, T. Preparation of porous nanocarbons with tunable morphology and pore size from copolymer templated precursors. *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 121–124. [\[CrossRef\]](#)
20. Einert, M.; Wessel, C.; Badaczewski, F.; Leichtweiß, T.; Eufinger, C.; Janek, J.; Yuan, J.; Antonietti, M.; Smarsly, B.M. Nitrogen-Doped Carbon Electrodes: Influence of Microstructure and Nitrogen Configuration on the Electrical Conductivity of Carbonized Polyacrylonitrile and Poly(ionic liquid) Blends. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 1930–1944. [\[CrossRef\]](#)
21. Kruk, M.; Dufour, B.; Celer, E.B.; Kowalewski, T.; Jaroniec, M.; Matyjaszewski, K. Synthesis of mesoporous carbons using ordered and disordered mesoporous silica templates and polyacrylonitrile as carbon precursor. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9216–9225. [\[CrossRef\]](#)
22. Lu, A.H.; Kiefer, A.; Schmidt, W.; Schüth, F. Synthesis of polyacrylonitrile-based ordered mesoporous carbon with tunable pore structures. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 100–103. [\[CrossRef\]](#)
23. Kowalewski, T.; Tsarevsky, N.V.; Matyjaszewski, K. Nanostructured carbon arrays from block copolymers of polyacrylonitrile. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10632–10633. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
24. Vowinkel, S.; Schäfer, C.G.; Cherkashinin, G.; Fasel, C.; Roth, F.; Liu, N.; Dietz, C.; Ionescu, E.; Gallei, M. 3D-ordered carbon materials by melt-shear organization for tailor-made hybrid core-shell polymer particle architectures. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 3976–3986. [\[CrossRef\]](#)
25. Schäfer, C.G.; Vowinkel, S.; Hellmann, G.P.; Herdt, T.; Contiu, C.; Schneider, J.J.; Gallei, M. A polymer based and template-directed approach towards functional multidimensional microstructured organic/inorganic hybrid materials. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7960–7975. [\[CrossRef\]](#)
26. Zheng, B.; Lin, X.; Zhang, X.; Wu, D.; Matyjaszewski, K. Emerging Functional Porous Polymeric and Carbonaceous Materials for Environmental Treatment and Energy Storage. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *30*, 1907006. [\[CrossRef\]](#)
27. Duranoğlu, D.; Trochimczuk, A.W.; Beker, U. Kinetics and Thermodynamics of Hexavalent Chromium Adsorption onto Activated Carbon Derived from Acrylonitrile-Divinylbenzene Copolymer. *Chem. Eng. J.* **2012**, *187*, 193–202. [\[CrossRef\]](#)
28. Wu, D.; Dong, H.; Pietrasik, J.; Kim, E.K.; Hui, C.M.; Zhong, M.; Jaroniec, M.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. Novel Nanoporous Carbons from Well-Defined Poly(styrene-co-acrylonitrile)-Grafted Silica Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2024–2026. [\[CrossRef\]](#)
29. Fanous, J.; Wegner, M.; Grimminger, J.; Andresen, Ä.; Buchmeiser, M.R. Structure-Related Electrochemistry of Sulfur-Poly(acrylonitrile) Composite Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5024–5028. [\[CrossRef\]](#)
30. Zhong, M.; Kim, E.K.; McGann, J.P.; Chun, S.-E.; Whitacre, J.F.; Jaroniec, M.; Matyjaszewski, K.; Kowalewski, T. Electrochemically Active Nitrogen-Enriched Nanocarbons with Well-Defined Morphology Synthesized by Pyrolysis of Self-Assembled Block Copolymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14846–14857. [\[CrossRef\]](#)
31. Schlender, A.M.; Gallei, M. Temperature-Induced Colouration and Interface Shell Cross-Linking for the Preparation of Polymer-Based Opal Films. *ACS Appl. Mater. Interf.* **2019**, *47*, 44764–44773. [\[CrossRef\]](#)
32. Wu, M.M. Acrylonitrile and Acrylonitrile Polymers. *Encycl. Polym. Sci. Technol.* **2003**, *1*, 143–144.
33. Bandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A. (Eds.) *Polymer Handbook*, 4th ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 1999.
34. Gemmer, L.; Niebuur, B.-J.; Dietz, C.; Rauber, D.; Plank, M.; Frieß, F.V.; Presser, V.; Stark, R.W.; Kraus, T.; Gallei, M. Polyacrylonitrile-containing amphiphilic block copolymers: Self-assembly and porous membrane formation. *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 4825–4837. [\[CrossRef\]](#)
35. Fukuda, T.; Terauchi, T.; Goto, A.; Tsujii, Y.; Miyamoto, T.; Shimizu, Y. Well-Defined Block Copolymers Comprising Styrene–Acrylonitrile Random Copolymer Sequences Synthesized by “Living” Radical Polymerization. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3050–3052. [\[CrossRef\]](#)
36. Detrembleur, C.; Sciannamea, V.; Koulic, C.; Claes, M.; Hoebeke, M.; Jérôme, R. Controlled Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene, Styrene/Acrylonitrile Mixtures, and Dienes Using a Nitron. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7214–7223. [\[CrossRef\]](#)
37. Sciannamea, V.; Jerome, R.; Detrembleur, C. In-situ nitroxide-mediated radical polymerization (NMP) processes: Their understanding and optimization. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1104–1126. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
38. Chiefari, J.; Chong, Y.K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T.P.T.; Mayadunne, R.T.A.; Meijs, G.F.; Moad, C.L.; Moad, G.; et al. Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562. [\[CrossRef\]](#)
39. Zhou, Z.; Liu, G. Controlling the Pore Size of Mesoporous Carbon Thin Films through Thermal and Solvent Annealing. *Small* **2017**, *13*, 1603107. [\[CrossRef\]](#)
40. Keddie, D.J. A guide to the synthesis of block copolymers using reversible-addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 496–505. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
41. Perrier, S. 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization—A User Guide. *Macromolecules* **2017**, *50*, 7433–7447. [\[CrossRef\]](#)
42. Matyjaszewski, K.; Jo, S.M.; Paik, H.-j.; Shipp, D.A. An Investigation into the CuX/2,2′-Bipyridine (X = Br or Cl) Mediated Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylonitrile. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6431–6438. [\[CrossRef\]](#)
43. Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015–4039. [\[CrossRef\]](#)

44. Matyjaszewski, K. Advanced Materials by Atom Transfer Radical Polymerization. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, e1706441. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
45. Matyjaszewski, K.; Davis, K.; Patten, T.E.; Wei, M. Observation and analysis of a slow termination process in the atom transfer radical polymerization of styrene. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15321–15329. [[CrossRef](#)]
46. Matyjaszewski, K.; Mu Jo, S.; Paik, H.-j.; Gaynor, S.G. Synthesis of Well-Defined Polyacrylonitrile by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6398–6400. [[CrossRef](#)]
47. Tsarevsky, N.V.; Sarbu, T.; Göbelt, B.; Matyjaszewski, K. Synthesis of Styrene–Acrylonitrile Copolymers and Related Block Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6142–6148. [[CrossRef](#)]
48. Tsarevsky, N.V.; Bernaerts, K.V.; Dufour, B.; Du Prez, F.E.; Matyjaszewski, K. Well-Defined (Co)polymers with 5-Vinyltetrazole Units via Combination of Atom Transfer Radical (Co)polymerization of Acrylonitrile and “Click Chemistry”-Type Postpolymerization Modification. *Macromolecules* **2004**, *37*, 9308–9313. [[CrossRef](#)]
49. Manners, I. *Synthetic Metal-Containing Polymers*; VCH: Weinheim, Germany, 2004.
50. Whittell, G.R.; Hager, M.D.; Schubert, U.S.; Manners, I. Functional soft materials from metallopolymer and metallocupramolecular polymers. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 176–188. [[CrossRef](#)]
51. Abd-El-Aziz, A.S.; Strohm, E.A. Transition metal-containing macromolecules: En route to new functional materials. *Polymer* **2012**, *53*, 4879–4921. [[CrossRef](#)]
52. Gallei, M. The Renaissance of Side-Chain Ferrocene-Containing Polymers: Scope and Limitations of Vinylferrocene and Ferrocenyl Methacrylates. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 699–704. [[CrossRef](#)]
53. Abd-El-Aziz, A.S.; Agatemor, C.; Etkin, N. Sandwich complex-containing macromolecules: Property tunability through versatile synthesis. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 513–559. [[CrossRef](#)]
54. Beladi-Mousavi, S.M.; Sadaf, S.; Walder, L.; Gallei, M.; Rüttiger, C.; Eigler, S.; Halbig, C.E. Poly(vinylferrocene)-Reduced Graphene Oxide as a High Power/High Capacity Cathodic Battery Material. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600108. [[CrossRef](#)]
55. Su, X.; Tan, K.-J.; Elbert, J.; Rüttiger, C.; Gallei, M.; Jamison, T.F.; Hatton, T.A. Asymmetric Faradaic systems for selective electrochemical separations. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1272–1283. [[CrossRef](#)]
56. Gallei, M.; Rüttiger, C. Recent Trends in Metallopolymer Design: Redox-Controlled Surfaces, Porous Membranes, and Switchable Optical Materials Using Ferrocene-Containing Polymers. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 10006–10021. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
57. Rohland, P.; Schröter, E.; Nolte, O.; Newkome, G.R.; Hager, M.D.; Schubert, U.S. Redox-active polymers: The magic key towards energy storage—A polymer design guideline progress in polymer science. *Prog. Polym. Sci.* **2022**, *125*, 101474. [[CrossRef](#)]
58. Hailes, R.L.; Oliver, A.M.; Gwyther, J.; Whittell, G.R.; Manners, I. Polyferrocenylsilanes: Synthesis, properties, and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5358–5407. [[CrossRef](#)]
59. Zhou, J.W.; Whittell, G.R.; Manners, I. Metalloblock Copolymers: New Functional Nanomaterials. *Macromolecules* **2014**, *47*, 3529–3543. [[CrossRef](#)]
60. Yan, Y.; Zhang, J.; Ren, L.; Tang, C. Metal-containing and related polymers for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5232–5263. [[CrossRef](#)]
61. Hardy, C.G.; Zhang, J.Y.; Yan, Y.; Ren, L.X.; Tang, C.B. Metallopolymer with transition metals in the side-chain by living and controlled polymerization techniques. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 1742–1796. [[CrossRef](#)]
62. Pietschnig, R. Polymers with pendant ferrocenes. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5216–5231. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
63. Mera, G.; Gallei, M.; Bernard, S.; Ionescu, E. Ceramic Nanocomposites from Tailor-Made Pre-ceramic Polymers. *Nanomaterials* **2015**, *5*, 468–540. [[CrossRef](#)]
64. Kaur, S.; Gallei, M.; Ionescu, E. Polymer-Ceramic Nanohybrid Materials. *Org.-Inorg. Hybrid Nanomater.* **2015**, *267*, 143–185. [[CrossRef](#)]
65. Scheid, D.; Cherkashinin, G.; Ionescu, E.; Gallei, M. Single-Source Magnetic Nanorattles By Using Convenient Emulsion Polymerization Protocols. *Langmuir* **2014**, *30*, 1204–1209. [[CrossRef](#)]
66. Schöttner, S.; Hossain, R.; Rüttiger, C.; Gallei, M. Ferrocene-Modified Block Copolymers for the Preparation of Smart Porous Membranes. *Polymers* **2017**, *9*, 491. [[CrossRef](#)]
67. Mazurowski, M.; Gallei, M.; Li, J.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M. Redox-responsive polymer brushes grafted from polystyrene nanoparticles by means of surface initiated atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8970–8981. [[CrossRef](#)]
68. Dong, H.; Tang, W.; Matyjaszewski, K. Well-Defined High-Molecular-Weight Polyacrylonitrile via Activators Regenerated by Electron Transfer ATRP. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2974–2977. [[CrossRef](#)]
69. Vapnik, H.; Elbert, J.; Su, X. Redox-copolymers for the recovery of rare earth elements by electrochemically regenerated ion-exchange. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 20068–20077. [[CrossRef](#)]
70. Lamson, M.; Kopeć, M.; Ding, H.; Zhong, M.; Matyjaszewski, K. Synthesis of well-defined polyacrylonitrile by ICARATRP with low concentrations of catalyst. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2016**, *54*, 1961–1968. [[CrossRef](#)]
71. Seo, Y.; Park, S.Y.; Lee, J.; Kim, J.K.; Duan, C.; Li, W. Inverted Cylindrical Microdomains by Blending Star-Shaped and Linear Block Copolymers. *Macromolecules* **2021**, *54*, 629–636. [[CrossRef](#)]
72. Karbownik, I.; Fiedot, M.; Rac, O.; Suchorska-Woźniak, P.; Rybicki, T.; Teterycz, H. Effect of doping polyacrylonitrile fibers on their structural and mechanical properties. *Polymer* **2015**, *75*, 97–108. [[CrossRef](#)]
73. Houtz, R.C. “Orlon” Acrylic Fiber: Chemistry and Properties. *Text. Res. J.* **1950**, *20*, 786–801. [[CrossRef](#)]

74. Grassie, N.; McGuchan, R. Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers—III. Thermal analysis of preheated polymers. *Eur. Polym. J.* **1971**, *7*, 1357–1371. [[CrossRef](#)]
75. Fitzer, E. Pan-based carbon fibers—Present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limits to influence and to control the fiber properties by the process parameters. *Carbon* **1989**, *27*, 621–645. [[CrossRef](#)]
76. Korobeinichev, O.P.; Paletsky, A.A.; Gonchikzhapov, M.B.; Glaznev, R.K.; Gerasimov, I.E.; Naganovsky, Y.K.; Shundrina, I.K.; Snegirev, A.Y.; Vinu, R. Kinetics of thermal decomposition of PMMA at different heating rates and in a wide temperature range. *Thermochim. Acta* **2019**, *671*, 17–25. [[CrossRef](#)]
77. Hull, A.W. A New Method of X-Ray Crystal Analysis. *Phys. Rev.* **1917**, *10*, 661–696. [[CrossRef](#)]
78. Pauling, L.; Hendricks, S.B. The crystal structures of hematite and corundum. *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 781–790. [[CrossRef](#)]
79. Rietveld, H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 151–152. [[CrossRef](#)]
80. Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71. [[CrossRef](#)]

**Disclaimer/Publisher's Note:** The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.



### 4.3 Polyacrylnitril-haltige amphiphile Blockcopolymere:

#### Selbstanordnung und Herstellung einer porösen Membran

##### **Polyacrylonitrile-containing amphiphilic block copolymers: self-assembly and porous membrane formation**

Lea Gemmer, Bart-Jan Niebuur, Christian Dietz, Daniel Rauber, Martina Plank, Florian V. Frieß, Volker Presser, Robert W. Stark, Tobias Kraus and Markus Gallei, *Polymer Chemistry* **2023**, 14, 4825. DOI 0.1039/d3py00836c

Diese Arbeit ist unter der Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence lizenziert und wird somit ohne weitere Genehmigung der Royal Society of Chemistry nachgedruckt.

Der Eigenanteil diesem Forschungsartikel beträgt 55 %.

Erläuterung der Beiträge der Mitautor\*innen:

Lea Gemmer	Konzeptentwicklung, Synthese, Methodik, Analytik, Verfassen und Überarbeitung der Publikation, Visualisierung
Bart-Jan Niebuur	Methodik, Analytik, Verfassen und Überarbeitung der Publikation
Christian Dietz	Methodik, Analytik, Verfassen und Überarbeitung der Publikation
Daniel Rauber	Methodik, Analytik, Verfassen und Überarbeitung der Publikation
Martina Plank	Methodik, Überarbeitung der Publikation
Florian V. Frieß	Analytik
Volker Presser	Methodik, Überarbeitung der Publikation
Robert W. Stark	Methodik, Überarbeitung der Publikation
Tobias Kraus	Konzeptentwicklung, Methodik, Überarbeitung der Publikation
Markus Gallei	Konzeptentwicklung, Projektleitung, Verfassen und Überarbeitung der Publikation

In der vorliegenden Arbeit<sup>[3]</sup> wurde ein neuartiges Blockcopolymer zur Herstellung mechanisch stabiler Ultrafiltrationsmembranen synthetisiert und dem *self-assembly and non-solvent induced phase separation* (SNIPS) Prozess unterzogen. Während klassischerweise für solche Membranen Polystyrol als matrixbildendes Segment verwendet wird, soll in dieser Arbeit erstmals Polyacrylnitril in die Matrix eingebracht werden. Poly(styrol-co-acrylnitril) (PSAN) ist ein Copolymer mit sehr ähnlichen Löslichkeitseigenschaften zu Polystyrol, jedoch mit einer besseren intrinsischen Stabilität. Dafür wurde zunächst eine Synthesestrategie für das neuartige Blockcopolymer PSAN-*b*-PHEMA (Poly((2-hydroxyethyl)methacrylat) entwickelt

und dieses wurde, ebenfalls erstmalig, hinsichtlich seiner Bulk-Morphologie untersucht. Weiterhin wurden die Parameter ermittelt, welche zur Bildung einer isoporösen, asymmetrischen Membran mittels SNIPS-Prozess führen.

Die Synthese erfolgte in zwei aufeinanderfolgenden Schritten. Das PSAN-Segment wurde mittels ARGET-ATRP mit Molmassen von 34 und 63 kDa hergestellt. PHEMA als das zweite Blocksegment wurde über klassische ATRP hergestellt. Da eine Initiierung durch PSAN mit Bromid nicht stattfinden kann, wurde ein Halogenaustausch zu Chlorid als Lösungsansatz gewählt. Es wurden so Blockcopolymere mit Molmassen zwischen 40 und 82 kDa bei Segmentanteilen an PHEMA von 11 bis 21 mol-% synthetisiert. Eine vollständige Umsetzung des Makroinitiators zum Blockcopolymer konnte mittels *diffusion-ordered NMR spectroscopy* (DOSY) bestätigt werden.

Die verbesserte mechanische Stabilität von PSAN wurde anhand des Elastizitätsmoduls festgestellt, welches mittels spezieller AFM-Messungen ermittelt wurde. Dabei zeigte sich, dass mechanische Festigkeit von PSAN mit 9,1 GPa wesentlich höher ist als die von PS mit 6,0 GPa.

Die Mikrophasenseparation, insbesondere der Faktor  $\chi_N$ , beeinflusst die Strukturbildung im SNIPS-Prozess maßgeblich. In diesem Zuge wurde das neuartige Blockcopolymer mit funktionalen Bausteinen in beiden Blocksegmenten hinsichtlich seiner Morphologieausbildung untersucht.

Dabei wurde bei PHEMA-Anteilen von unter 17 vol-% eine *randomly close packed sphere* Morphologie beobachtet. Die Blockcopolymere mit PHEMA-Anteilen von 20 und 24 vol-% zeigen vorwiegend eine hexagonale Zylindermorphologie, während anhand der Bragg-Peaks von SAXS-Messungen und der TEM-Aufnahmen bikontinuierliche Morphologien als sekundäre Strukturen identifiziert wurden. Die Domänenabstände des hier untersuchten PSAN-*b*-PHEMA sind größer als die des PS-*b*-PHEMA bei vergleichbaren Parametern, was einen großen  $\chi$ -Parameter für PSAN-*b*-PHEMA indiziert.

Die Bildung einer isoporösen Membran aus den neuartigen Blockcopolymeren mittels SNIPS wurde anhand verschiedener Parameter untersucht. Die Membranen wurden aus organischem Lösungsmittel (THF/DMF/DOX) mit einem Rakel auf Polyestervlies aufgetragen und in einem Wasserbad gefällt. Ein verringerter Nassfilmauftrag sowie ein erhöhter THF-Anteil im Lösungsmittelgemisch wirkten sich positiv auf die Bildung gleichförmiger, geordneter Poren an der Membranoberfläche aus. Eine isoporöse Membran mittels SNIPS wurde mit PSAN<sub>83</sub>-*b*-PHEMA<sub>17</sub><sup>82</sup> mit 20,3 wt-% in THF/DMF/DOX im Massenverhältnis 3:1:1 bei einer Abdampfzeit von 14 s erhalten.

Cite this: *Polym. Chem.*, 2023, **14**, 4825

## Polyacrylonitrile-containing amphiphilic block copolymers: self-assembly and porous membrane formation†

Lea Gemmer,<sup>a</sup> Bart-Jan Niebuur,<sup>b</sup> Christian Dietz,<sup>c</sup> Daniel Rauber,<sup>d</sup> Martina Plank,<sup>e</sup> Florian V. Frieß,<sup>a</sup> Volker Presser,<sup>b,d,f,g</sup> Robert W. Stark,<sup>b,c</sup> Tobias Kraus<sup>b,h</sup> and Markus Gallei<sup>a,g</sup>✉

The development of hierarchically porous block copolymer (BCP) membranes via the application of the self-assembly and non-solvent induced phase separation (SNIPS) process is one important achievement in BCP science in the last decades. In this work, we present the synthesis of polyacrylonitrile-containing amphiphilic BCPs and their unique microphase separation capability, as well as their applicability for the SNIPS process leading to isoporous integral asymmetric membranes. Poly(styrene-co-acrylonitrile)-*b*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate)s (PSAN-*b*-PHEMA) are synthesized via a two-step atom transfer radical polymerization (ATRP) procedure rendering PSAN copolymers and BCPs with overall molar masses of up to 82 kDa while maintaining low dispersity index values in the range of  $\bar{D} = 1.13$ –1.25. The polymers are characterized using size-exclusion chromatography (SEC) and NMR spectroscopy. Self-assembly capabilities in the bulk state are examined using transmission electron microscopy (TEM) and small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements. The fabrication of isoporous integral asymmetric membranes is investigated, and membranes are examined by scanning electron microscopy (SEM). The introduction of acrylonitrile moieties within the membrane matrix could improve the membranes' mechanical properties, which was confirmed by nanomechanical analysis using atomic force microscopy (AFM).

Received 15th July 2023,  
Accepted 2nd October 2023

DOI: 10.1039/d3py00836c

rsc.li/polymers

## Introduction

Nanostructured polymer membranes composed of block copolymers (BCP) have been subject to intense research due to their promising applications in for instance waste-water purification, selective separations, as well as mining and harvesting

of components.<sup>1,2</sup> Water purification addresses one of the world's most serious environmental issues.<sup>3</sup> BCP membranes have gained particular interest for use in microfiltration, ultrafiltration, reverse osmosis, and nanofiltration.<sup>4–6</sup> The mechanical stability of these membranes is a key to their performance, and introducing mechanically more stable building blocks to the BCPs used in membrane fabrication could enhance their long-term stability.<sup>4</sup>

Polyacrylonitrile (PAN) is a rigid and solvent-resistant material because of the small size of the acrylonitrile moiety in combination with its highly polar nature.<sup>7,8</sup> Acrylonitrile is widely used as a comonomer to increase the mechanical stability and solvent resistance in commercial plastics. Polyacrylonitrile-nonwovens are often used as membrane support material,<sup>9,10</sup> and phase inversion membranes based on PAN and Poly(styrene-co-acrylonitrile) (PSAN) have been subject of research for a while due to their outstanding solvent resistance, mechanical robustness and thermal properties.<sup>7</sup> The research often focuses on polymer blends,<sup>11,12</sup> composite or hybrid membranes,<sup>13,14</sup> as well as their fabrication based on the non-solvent induced phase separation (NIPS) process<sup>9,10,14,15</sup> or electrospinning methods.<sup>16,17</sup> While isoporous asymmetric membranes can be produced via the self-

<sup>a</sup>Polymer Chemistry, Universität des Saarlandes, Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany. E-mail: markus.gallei@uni-saarland.de<sup>b</sup>INM – Leibniz-Institute for New Materials, Campus D2 2, 66123 Saarbrücken, Germany<sup>c</sup>Physics of Surfaces, Institute of Materials Science, Technische Universität Darmstadt, Peter-Grünberg-Straße 2, 64287 Darmstadt, Germany<sup>d</sup>Department of Materials Science and Engineering, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany<sup>e</sup>Ernst-Berl Institute of Technical and Macromolecular Chemistry, Technische Universität Darmstadt, Peter-Grünberg-Straße 4, 64287 Darmstadt, Germany<sup>f</sup>INM – Leibniz-Institute for New Materials, Campus D2 2, 66123 Saarbrücken, Germany<sup>g</sup>Saarene, Saarland Center for Energy Materials and Sustainability, Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany<sup>h</sup>Colloid and Interface Chemistry, Universität des Saarlandes, Campus D2 2, 66123 Saarbrücken, Germany† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d3py00836c>

assembly and non-solvent induced phase separation (SNIPS) process, the use of P(S)AN-based BCPs has not been reported in this context. This would enable a new platform of BCP-based robust membranes.

The SNIPS process is a procedure to fabricate isoporous integral asymmetric membranes from amphiphilic BCPs, wherein the self-assembly is the underlying key mechanism. As has been shown for some well-studied polymers, this membrane formation process is predictable and controllable.<sup>2,18,19</sup> In the first reporting of a BCP-membrane prepared *via* SNIPS by Peinemann and Abetz in 2007,<sup>20</sup> PS-*b*-poly(4-vinylpyridine) (4VP) was cast from a solvent-mixture of *N,N*-dimethylformamide (DMF) and tetrahydrofuran (THF), and since then PS-*b*-P4VP has been widely used for ultrafiltration membrane production. Many more BCPs have been used to fabricate SNIPS membranes based on the deepened knowledge in the following years.<sup>5,19,21</sup> For example, the introduction of PHEMA as hydrophilic block bearing accessible hydroxy-moieties by Schöttner *et al.*<sup>22</sup> paved the way to multiple post-modification possibilities.<sup>23–26</sup>

The formation of a membrane *via* the SNIPS process includes three essential steps: preparing a semi-concentrated solution of the BCP in a solvent mixture, casting the membrane solution by doctor blading and, after an appropriate evaporation time, freezing the membrane in its non-equilibrium state by immersion in a precipitation bath. The process itself is complex and many parameters have to be considered, whilst being strongly dependent on each other, when introducing a new BCP.<sup>27,28</sup> For example, it depends on the molecular parameters of the BCP, the solvents, the composition of the casting solution, the additives, the film thickness, and the evaporation time.<sup>18</sup> Within a recent work, Blagojevic and Müller identified the most important influencing parameters using simulations.<sup>29</sup>

Although valuable work has been published in this field,<sup>4,19,21</sup> there is still need for improvement regarding the membranes' mechanical stability. Amongst others,<sup>30</sup> our group has approached this issue by incorporating UV-cross-linkable moieties into a methacrylate-based amphiphilic BCP prepared by ATRP,<sup>31</sup> leading to improved solvent resistance and mechanical stability. Nonetheless, regarding mechanical and chemical robustness, BCPs containing PAN-segments or copolymers thereof could be a benefit without the necessity of post-treatments.

Morphologies in the bulk-state can only be observed above a certain molar mass of each BCP-segment, and a narrow molar mass distribution is necessary to obtain ordered morphologies. In phase equilibrium, these morphologies can be spheres, cylinders, gyroid or bicontinuous morphologies, and lamellae.<sup>32–34</sup> In general, the gyroid or bicontinuous morphologies are challenging to obtain, as precise tuning of distinct parameters is required.<sup>34–37</sup> When the system is out of equilibrium or on the border of equilibrium-state morphologies, also mixed or other complex morphologies can be found, for example the so-called worm-like cylinder morphology.<sup>38–40</sup> Morphologies of polyacrylonitrile-containing BCPs in the bulk state are scarcely investigated, even though they are of academic interest and techno-

logical relevance because of their functionality and post-treatment possibilities.<sup>41–46</sup>

Acrylonitrile has been introduced to a variety of controlled polymerization methods.<sup>44,47–55</sup> A few examples of well-defined amphiphilic BCPs containing PSAN can be found, which are shortly presented here. Besides some other reports,<sup>44–47</sup> Quémener *et al.* produced an amphiphilic triblock copolymer with an overall molar mass of 130 kDa containing polyethylene oxide (PEO) as a middle block *via* nitroxide-mediated polymerization (NMP) method, observing micelle formation and self-assembly phenomena.<sup>46</sup> Using the reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization method, Fan *et al.* synthesized a variety of amphiphilic BCPs starting the PSAN polymerization with hydrophilic macro-chain-transfer-agents (macro-CTAs).<sup>56</sup> Among other BCPs, they synthesized poly(hydroxyethyl methacrylate)-*b*-PSAN (PHEMA-*b*-PSAN) with a molar mass of 19 kDa and a dispersity index (*D*) of 1.3.<sup>56</sup> This is, to the best of our knowledge, the only BCP of this kind published so far.

Within the last two decades, ATRP has become a popular method for the synthesis of functional BCPs due to its compatibility with a huge variety of functional monomers for polymerization.<sup>54,55,57</sup> However, especially acrylonitrile and styrene have caused issues for classical ATRP synthesis as side reactions with the copper catalyst occur.<sup>53,58</sup> This resulted in limitations in achievable molecular weights of PAN,<sup>53,59</sup> PS<sup>58,60</sup> and PSAN<sup>61,62</sup> and the re-initiation capability with a second monomer. This issue was overcome by the introduction of the activators regenerated by electron transfer (ARGET) ATRP,<sup>63,64</sup> where extremely low copper concentrations of 30–50 ppm are generally used. Following this method, high molecular weight PAN ( $M_{n, GPC} = 161$  kDa,  $D = 1.18$  and  $M_{n, GPC} = 216$  kDa,  $D = 1.45$ ),<sup>65</sup> PS ( $M_{n, GPC} = 72$  kDa,  $D = 1.18$  and  $M_{n, GPC} = 185$  kDa,  $D = 1.35$ )<sup>66</sup> and PSAN ( $M_{n, GPC} = 99$  kDa,  $D = 1.22$  and  $M_{n, GPC} = 188$  kDa,  $D = 1.25$ )<sup>67</sup> could then be synthesized.

However, long-chain BCPs obtained from ATRP are still scarcely reported. The highest molar mass reported here is PEO<sub>5000</sub>-*b*-PSAN with 101 kDa (SEC vs. PS standards) and a dispersity index value of 1.19 prepared by Pietrasik *et al.*,<sup>67</sup> followed by poly(butyl acrylate)-*b*-PAN with up to 59 kDa (SEC vs. PS standards) and a dispersity index value as low as 1.15, prepared by Tang *et al.* by means of the classical ATRP method.<sup>68</sup> From a viewpoint of application in the field of membranes, a certain chain length of the BCP segments as well as the controllability of the hydrophilic block content is of utmost importance in order to tailor the membrane formation process, and to tailor the pores' sizes and properties.<sup>21,69</sup> For that reason, the protocols developed by Pietrasik and co-workers are adjusted and used for parts of this work.

In this work we introduce a two-step ATRP procedure as a synthetic route to obtain well-defined high-molar mass PSAN-based amphiphilic BCPs. The PSAN-block is investigated with respect to its local mechanical stability by nanomechanical characterization using atomic force microscopy (AFM) measurements. Subsequently the BCPs are investigated regarding their microphase separation capabilities in the bulk state



and in solvent mixtures, as well as their membrane formation by means of the SNIPS process. Both the ATRP as well as the SNIPS process are scalable methods.<sup>70–73</sup>

## Experimental section

### Materials

Solvents and reagents were purchased from Alfa Aesar, Sigma-Aldrich (Merck), Fisher Scientific, VWR or TCI and used as received unless otherwise stated. For ARGET-ATRP the following purification procedures were carried out: the monomers 2-(trimethylsilyloxy) ethyl methacrylate (HEMA-TMS), acrylonitrile and styrene were passed over a column filled with basic aluminum oxide. HEMA-TMS was stored at 4 °C in Ar atmosphere until used. Styrene was passed over a column at least three times, styrene and acrylonitrile were subsequently dried with calcium hydride, distilled under reduced pressure and stored in the glovebox (GB) at –16 °C in nitrogen atmosphere until used. The ligands *N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) and tris(2-dimethylaminoethyl)amin (Me<sub>6</sub>TREN) as well as the copper salt Cu<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub> were degassed and stored in the GB until used. Cu<sup>I</sup>Cl was washed with glacial acetic acid (degassed) and ethanol (abs., degassed), filtered, dried and heated in vacuum before stored in the GB until used. The preparation of the catalyst solutions was conducted in the GB. For this purpose, a copper salt, degassed anisole and the ligand required were mixed in a glass vial and stirred overnight. The solution of the reducing agent was prepared in an analogous manner before use. Regarding the synthesis, all steps outside of the glovebox were carried out under Schlenk conditions. The subscript used with PSAN refers to the calculated repeating units. The subscripts used in PSAN-*b*-PHEMA BCPs refer to the calculated volume fractions of each BCP segment, the superscripts refer to the calculated overall molar mass of the BCP (in kDa, calculations see Table 1).

### Methods

Standard size-exclusion chromatography (SEC) with THF (HPLC grade) as the solvent was performed with a 1260

Infinity II (Agilent Technologies) system with a flow rate of 1 mL min<sup>–1</sup> on an SDV column set from polymer standard service (PSS, SDV 10<sup>3</sup> Å, SDV 10<sup>5</sup> Å, SDV 10<sup>6</sup> Å, 5 μm) with a PSS SECurity<sup>2</sup> RI/UV detector. Calibration was carried out using polystyrene (PS) standards from PSS (Polymer Standard Service, Mainz, Germany). For multi-angle laser light scattering (MALLS) a PSS SLD 7000 detector was used. SEC with DMF (HPLC grade) as the solvent was performed with a Waters (Milford, MA, USA) system composed of a 515 HPLC Pump, a 2487 UV-detector at 260 nm and a 2410 RI-detector at 40 °C, with DMF (1 g L<sup>–1</sup> LiBr) as the mobile phase (flow rate 1 mL min<sup>–1</sup>) on a GRAM column set (GRAM 30, GRAM 1000, GRAM 1000) from PSS at 60 °C. Calibration was carried out using PMMA standards. The software PSS WinGPC UniChrom V 8.31 was used for data acquisition and evaluation of the measurements.

Differential scanning calorimetry (DSC) was carried out using a Netzsch DSC 214 Polyma in aluminum crucibles with a heating rate of 10 K min<sup>–1</sup> and nitrogen as both protective and purge gas in flow rates of 60 mL min<sup>–1</sup> and 40 mL min<sup>–1</sup>, respectively. Thermogravimetric analysis (TGA) was conducted on a NETZSCH TGA Libra in a crucible made of aluminum oxide with nitrogen flow of 20 mL min<sup>–1</sup> and heating rate of 10 K min<sup>–1</sup>. Both TGA and DSC data were evaluated using NETZSCH Proteus Thermal Analysis 8.0.1. In the DSC thermograms used the second heating cycles are displayed with exo up.

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded on a Bruker Avance II 400 spectrometer with a 9.4 T Ultrashield Plus Magnet, a BBFO probe, and referenced by using the solvent signals.<sup>74</sup> For processing and evaluation of the spectra MestReNova 14.2.0 was used.

Instrumentation details for diffusion NMR investigations can be found in the ESI.†

For transmission electron microscopy (TEM)-measurements, samples were cut by ultramicrotomy from surface to surface at room temperature (Reichert Ultracut by Leica Microsystems, Wetzlar, Germany). Ultra-thin slices with a thickness of ~40–60 nm were prepared using a diamond trim knife cryotrim 45 and a diamond cutting knife cryo 45° by Diatome (for wet cutting, water was used as the liquid), and

**Table 1** Molar masses  $M_n$ , polydispersity index values  $D$ , block segment content (molar content, mol%) and volume content of PHEMA  $\phi_{\text{PHEMA}}$  of the PSAN and corresponding BCPs

Polymer	$M_n$ , GPC <sup>a/</sup> kDa	$M_n$ , GPC <sup>b/</sup> /kDa (PHEMA-Bz)	$D$ <sup>b</sup>	$M_n$ , PHEMA <sup>c/</sup> kDa (calc)	$M_n$ , ges, cal <sup>d/</sup> kDa	$x_{\text{PHEMA}}$ <sup>e/</sup> mol%	$\phi_{\text{PHEMA}}$ <sup>f/</sup> vol%
PSAN <sup>738</sup>	62.6	—	1.17	—	—	—	—
PSAN <sup>87</sup> - <i>b</i> -PHEMA <sup>13</sup> <sup>76</sup>	—	86.5	1.25	13.8	76.4	11.1	12.8
PSAN <sup>83</sup> - <i>b</i> -PHEMA <sup>17</sup> <sup>82</sup>	—	90.2	1.24	19.2	81.8	14.8	17.0
PSAN <sup>403</sup>	34.2	—	1.13	—	—	—	—
PSAN <sup>88</sup> - <i>b</i> -PHEMA <sup>12</sup> <sup>41</sup>	—	51.7	1.18	7.1	41.3	10.7	12.4
PSAN <sup>84</sup> - <i>b</i> -PHEMA <sup>16</sup> <sup>45</sup>	—	51.0	1.19	11.0	45.2	14.0	16.1
PSAN <sup>80</sup> - <i>b</i> -PHEMA <sup>20</sup> <sup>47</sup>	—	56.0	1.21	12.5	46.7	17.4	19.9
PSAN <sup>76</sup> - <i>b</i> -PHEMA <sup>24</sup> <sup>50</sup>	—	62.2	1.18	15.4	49.6	20.7	23.6

<sup>a</sup> Molar mass  $M_n$  in kg mol<sup>–1</sup> determined via SEC-MALLS in THF. <sup>b</sup> Determined via SEC in THF, in case of BCP the PHEMA moieties were benzoyl-protected (–Bz). <sup>c</sup> Calculated from <sup>1</sup>H-NMR spectra. <sup>d</sup> Calculated from  $M_n$ , PSAN from (a) and  $M_n$ , PHEMA from (c). <sup>e</sup> Calculated from the corresponding <sup>1</sup>H-NMR spectra. <sup>f</sup> Calculated from  $x_{\text{PHEMA}}$  using the molar mass of HEMA and a polymer density of 1.42 g cm<sup>–3</sup>.<sup>78</sup>



samples were placed on a copper grid. Staining was conducted by vapour staining with a diluted solution of  $\text{OsO}_4$  in water. TEM images were obtained using a JEOL JEM-2100 LaB<sub>6</sub> electron microscope (JEOL Ltd Tokyo, Japan) with 200 kV acceleration voltage, 0.14 nm line resolution and a Gatan Orius SC1000 camera (Gatan Inc. Pleasanton, CA, USA) in the bright-field mode.

Scanning electron microscopy (SEM) was carried out on a Zeiss Sigma VP device (GeminiSEM 500) using the software SmartSEM Version 6.07. The samples were mounted on an aluminum stud using adhesive copper tape and sputter-coated with approximately 6 nm platinum using an Automatic Turbo Coater PLASMATOOL 125 SIN 2020\_131 from Ingenieurbüro Peter Liebscher. High-resolution micrographs were acquired using an in-lens detector with acceleration voltages between 1 and 3 kV in high-current mode and a 20  $\mu\text{m}$  aperture.

Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) experiments were performed on a Xeuss 2.0 system (Xenocs SAS, Grenoble, France). The incident X-ray beam from a Copper K $\alpha$  source (wavelength  $\lambda = 0.154$  nm) was collimated and focused on the sample with a spot size of 0.25 mm<sup>2</sup>. 2D scattering intensity patterns were collected using a Pilatus 300K detector (pixel size 172  $\times$  172  $\mu\text{m}^2$ ), located at a sample-detector distance of approximately 2500 mm, determined using a silver behenate standard. For each measurement, the acquisition time was 3600 s. As no signs of anisotropic scattering were observed, the scattering patterns were azimuthally averaged to obtain the scattered intensity  $I$  in dependence on momentum transfer  $q = 4\pi \times \sin(\theta/2)/\lambda$ , with  $\theta$  being the scattering angle. The free-standing films were placed directly into the beam, without the need of a sample container.

Nanomechanical characterization was performed in the PeakForce tapping mode using a Dimension Icon atomic force microscope (AFM) from Bruker AXS (Santa Barbara, CA). We used an NSC-35 cantilever (Type C) from Mikromasch (Wetzlar, Germany) and removed the two other cantilevers mechanically from the chip prior to the measurement. This type of cantilever has a typical tip radius of 8 nm, a spring constant of 5.4 N m<sup>-1</sup> and a resonant frequency of 150 kHz (as provided by the datasheet of the manufacturer). The optical lever deflection sensitivity was calibrated by pushing the tip against a stiff sapphire surface and linearly relating the deflection (volts) with the motion of the z-piezo (nanometer). Subsequently, the exact spring constant of the cantilever was determined by the thermal noise method.<sup>75</sup> Images (300  $\times$  300 nm<sup>2</sup>, 256  $\times$  256 pixel) were taken with a line rate of 1 Hz, setpoint force of 10 nN and a cantilever drive frequency of 1 kHz. Topography images were first-order flattened to remove sample tilt and to correct for drift during image acquisition.

### Block copolymer synthesis

**Exemplary synthesis of PSAN<sub>403</sub>.** A round-bottom Schlenk-flask featuring an additional glass-socket behind a stopcock was used. The flask was equipped with a stirring bar, as well as a first septum on the regular socket and a second septum on the socket behind the stopcock. It was filled with 15 mL of

anisole, 10.0 mL of styrene (86.9 mmol, 600 eq.), 3.7 mL of acrylonitrile (56.5 mmol, 390 eq.) and 27.0  $\mu\text{L}$  of *tert*-butyl- $\alpha$ -bromoisobutyrate (0.14 mmol, 1 eq.) using syringes and a Hamilton syringe, respectively. The mixture was degassed two times with the *freeze-pump-thaw* method and frozen again. 21.7  $\mu\text{L}$  of  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2/\text{Me}_6\text{TREN}$  (0.2 M in anisole, 0.004 mmol, 0.03 eq.) was added using a Hamilton syringe, the first septum was exchanged for a glass stopper, and the frozen mixture was degassed and thawed again. The flask was heated to 80 °C in an oil bath in Ar atmosphere and 0.15 mL of  $\text{Sn}(\text{EH})_2/\text{Me}_6\text{TREN}$  (0.1 M in anisole, 0.014 mmol, 0.1 eq.) was added quickly with a syringe through the second septum and the stopcock to start the reaction. After the reducing agent was added the stopcock was closed. After 67 h of reaction time the flask was cooled in an ice bath, opened and bubbled with 40 mL of air. The mixture was diluted with anisole to achieve an adequate viscosity for the following precipitation in a 10-fold excess of cold methanol. The polymer was collected and dried at room temperature in vacuum. This synthesis yielded 4.6 g (38.3%) polymer. The as-obtained macroinitiator was stored in Ar atmosphere at -16 °C until use.

**SEC PSAN (DMF vs. PMMA):**  $M_n = 43\,200$  g mol<sup>-1</sup>;  $M_w = 54\,200$  g mol<sup>-1</sup>;  $D = 1.25$ .

**SEC PSAN (THF vs. PS):**  $M_n = 44\,000$  g mol<sup>-1</sup>;  $M_w = 49\,500$  g mol<sup>-1</sup>;  $D = 1.11$ .

**SEC-MALLS:**  $M_w = 37\,200$  g mol<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.01 (1H, DMF residue), 7.26 ( $\text{CHCl}_3$ ), 7.13 (w, PS aromatic), 6.75 (w, PS aromatic), 2.95 (3H,  $\text{CH}_3$ , DMF residue), 2.88 (3H,  $\text{CH}_3$ , DMF residue), 2.6–1.2 (w, multiple H, PAN, PS aliphatic, bb) ppm.

**Exemplary synthesis of PSAN<sub>84</sub>-b-PHEMA<sub>16</sub><sup>45</sup>.** The 417.3 mg of PSAN<sub>403</sub> macroinitiator (0.009 mmol, 1 eq.) was re-dried and weighed in a round-bottom Schlenk-flask. 5.1 mL of anisole and 0.47 mL of HEMA-TMS (2.18 mmol, 230 eq.) were added using a syringe through the septum and the mixture was degassed in three *freeze-pump-thaw* cycles. The flask was heated to 90 °C in an oil bath and 3.3  $\mu\text{L}$  of  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2/\text{PMDETA}$  (0.02 M in anisole, 0.07  $\mu\text{mol}$ , 0.007 eq.) and 0.17 mL of  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}/\text{PMDETA}$  (0.2 M in anisole, 0.033 mmol, 3.5 eq.) were added quickly to start the reaction. After 17 h the flask was cooled in an ice bath, diluted with THF and passed over a column filled with aluminum oxide until a colorless liquid was obtained. The solvent was evaporated in a high vacuum and the residue was dissolved in a mixture of DMF/THF/ $\text{HCl}_{\text{aq}}$ , 6 : 2 : 1, stirred for 3 h and precipitated in water to obtain the de-protected polymer PSAN-*b*-PHEMA. The polymer was washed with water thoroughly to get rid of any excess of acid and then dried at 40 °C in vacuum. This synthesis yielded 467.9 mg (54.5%) polymer. The largest amount of BCP synthesized was 1.1 g. For characterization the PSAN-*b*-PHEMA was protected with benzoic acid. Therefore, 25 mg of the polymer and 950 mg of benzoic acid were dissolved in 2 mL of pyridine and stirred for 3 days. The polymer PSAN-*b*-PHEMA-(Bz) was precipitated in cold methanol and dried in vacuum.

**SEC PSAN-*b*-PHEMA (DMF vs. PMMA):**  $M_n = 58\,300$  g mol<sup>-1</sup>;  $M_w = 73\,800$  g mol<sup>-1</sup>;  $D = 1.27$ .



SEC PSAN-*b*-PHEMA(-Bz) (THF vs. PS):  $M_n = 51\,000\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 60\,600\text{ g mol}^{-1}$ ;  $D = 1.19$ .

$^1\text{H-NMR}$  PSAN-*b*-PHEMA (300 MHz, 300 K, py- $d_5$ )  $\delta = 8.73$  (py), 7.58 (py), 7.5–6.6 (w, PS ar), 7.22 (py), 4.97 (w, PHEMA, OH), 4.38 (w, PHEMA,  $\text{CH}_2$ ), 3.66 (w, PHEMA,  $\text{CH}_2$ ), 3.6–1.3 (w, multiple H, AN, PS and PHEMA bb), 1.59 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ppm.

### Block copolymer film preparation

**Exemplary solvent-casting and annealing process.** 40 mg of the BCP was dissolved in DMF in a brown glass vial in Ar atmosphere for four days. Afterwards, the open vial was placed in a vessel containing 2 mL of DMF and was heated to 90 °C in Ar atmosphere to conduct solvent-annealing for one day and was then heated to 110 °C to evaporate all DMF for 8 days. The as-received film was further dried in vacuum at 40 °C for three days.

### Formation of membranes via SNIPS

**Exemplary membrane formation process.** If necessary, a fraction of the polymer stock was dissolved, filtered using a syringe filter, precipitated and dried completely before membrane formation. In a rolled rim bottle, 160.6 mg of the purified PSAN<sub>83</sub>-*b*-PHEMA<sub>17</sub><sup>82</sup> and 0.6 mg of LiCl were dissolved in 627 mg of a solvent mixture of THF, DMF and DOX (3 : 1 : 1 by weight) by stirring for several hours to obtain a clear solution of 20.3 mass% (polymer/solvent). When completely dissolved, 0.2–0.3 mL of the polymer solution was cast on a THF-conditioned polyester nonwoven support (type FLPD 85, Freudenberg Performance Materials) on a glass plate with a doctor blade using the blade gap of 100  $\mu\text{m}$ . After the evaporation time of 14 s the plate was immersed into a water bath,

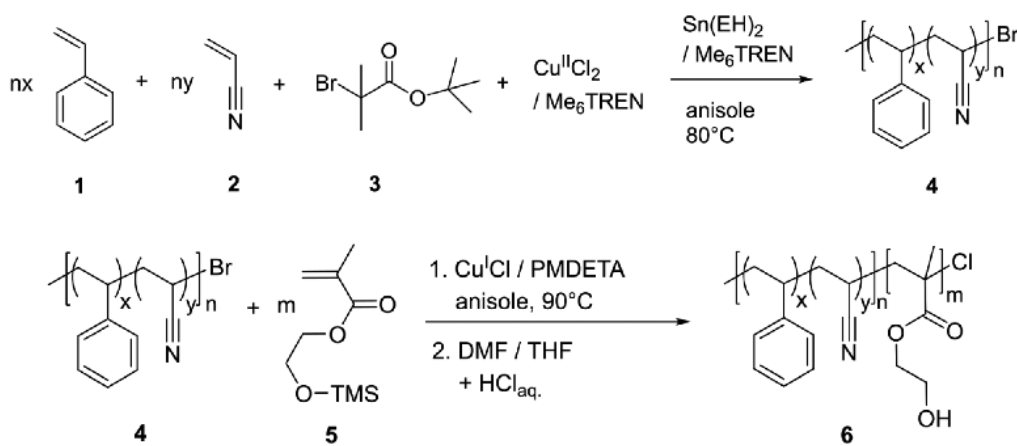
precipitated for 20 min, then dried over night at room temperature and subsequently in vacuum at 40 °C. Membranes with a size of 10 cm  $\times$  5 cm were obtained.

## Results and discussion

### Synthesis and characterization of PSAN-*b*-PHEMA

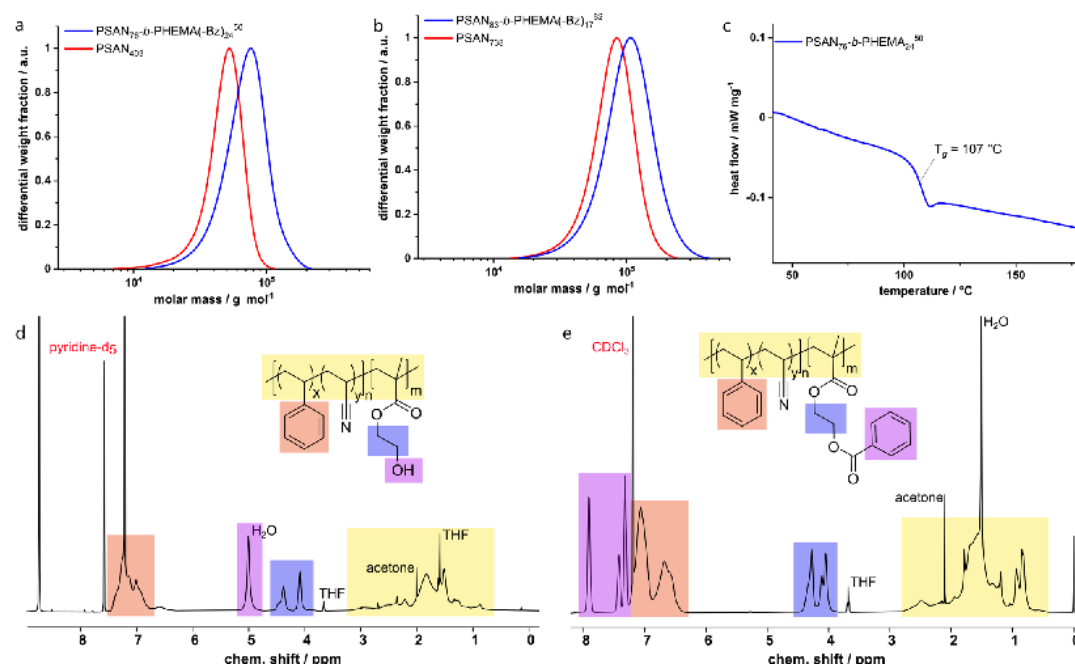
The synthesis of poly(styrene-*co*-acrylonitrile)-*block*-poly(hydroxyethyl methacrylate) (PSAN-*b*-PHEMA) was conducted in a two-step ATRP procedure. First, as it is shown in Scheme 1, PSAN **4** was synthesized with an azeotropic molar composition of styrene **1** and acrylonitrile **2** via ARGET-ATRP with  $\alpha$ -bromo-*tert*-butyl isobutyrate **3** as the initiator,  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2/\text{Me}_6\text{TREN}$  as the catalyst system, and  $\text{Sn}(\text{EH})_2/\text{Me}_6\text{TREN}$  as the reducing agent according to literature.<sup>67</sup> In a second step, the PSAN macroinitiator **4** was converted into a BCP via ATRP with HEMA-TMS **5** with  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}/\text{PMDTA}$  as the catalyst system, taking advantage of the halogen exchange reaction.<sup>57,76</sup> The halogen exchange to chloride was necessary to ensure re-initiation because of the low reactivity of the bromide terminated poly(styryl) chain ends in the copolymer macroinitiator.<sup>61</sup> Deprotection of the hydroxy moieties in the obtained PSAN-*b*-(PHEMA-TMS) by treatment with diluted hydrochloric acid lead to the desired amphiphilic PSAN-*b*-PHEMA **6**.

The synthesized BCPs were analyzed with SEC,  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy, TGA and DSC. An exemplary set of characterization data is compiled in Fig. 1, while all other spectra, molar mass distributions and thermograms of the investigated BCPs are compiled in the ESI (Fig. S1–S5†).



**Scheme 1** Two-step ATRP synthetic route leading to the PSAN-*b*-PHEMA **6**. In the first step, styrene **1** and acrylonitrile **2** were polymerized via an ARGET-ATRP protocol with tris(2-dimethylaminoethyl)amine ( $\text{Me}_6\text{TREN}$ ) as the ligand and tin(II)-diethylhexanoate ( $\text{Sn}(\text{EH})_2$ ) with  $\text{Me}_6\text{TREN}$  as the reducing agent. In the second step, the PSAN-macroinitiator **4** and HEMA-TMS **5** were treated via an ATRP protocol with  $N,N,N',N'$ -pentamethyldiethylenetriamine (PMDTA) as the ligand, followed by de-protection with diluted hydrochloric acid in a mixture of DMF and THF to obtain the final product.





**Fig. 1** Exemplary characterization of PSAN macroinitiators and BCPs. SEC in THF of (a) PSAN<sub>403</sub> and PSAN<sub>76</sub>-*b*-PHEMA(-Bz)<sub>24</sub><sup>50</sup> and (b) PSAN<sub>83</sub>-*b*-PHEMA(-Bz)<sub>17</sub><sup>82</sup>, (c) DSC thermogram of PSAN<sub>76</sub>-*b*-PHEMA<sub>24</sub><sup>50</sup> with one glass transition at 107 °C, <sup>1</sup>H-NMR spectra of (d) PSAN<sub>76</sub>-*b*-PHEMA<sub>24</sub><sup>50</sup> in pyridine-*d*<sub>5</sub> and (e) PSAN<sub>76</sub>-*b*-PHEMA(-Bz)<sub>24</sub><sup>50</sup> in CDCl<sub>3</sub>.

The macroinitiators and the BCPs exhibited uniform molar mass distributions with a clear shift towards higher molar masses after conversion of the second monomer. This is a good indication for a complete and uniform re-initiation of the PSAN macroinitiator. Still, the presence of low amounts of macroinitiator cannot be excluded due to the significant overlap of the molar mass distributions. We gained further indications by conducting diffusion-ordered NMR spectroscopy (DOSY) investigations, which are presented in the ESI (Fig. S7–S9†). For this purpose, we compared the diffusion coefficients of the macroinitiator PSAN<sub>403</sub> (Fig. S7†) with the BCP PSAN<sub>80</sub>-*b*-PHEMA<sub>20</sub><sup>47</sup> (Fig. S8†) under the same experimental conditions (solvent, concentration, temperature and setup). All integrals of the signals from the different copolymer blocks for both the macroinitiator and the BCP could be well fitted with monoexponential functions. This is a common observation for single-diffusion particles, whereas overlapping signals from species with distinct diffusion-coefficients must be fitted with biexponential functions. The applicability of the monoexponential fitting indicates narrow and uniform molecular weight distributions. For the macroinitiator, we found diffusion coefficients that were similar for the two different repeating units ( $D(\text{PSAN}_{403}) \approx 4.22 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ). For the BCP PSAN<sub>80</sub>-*b*-PHEMA<sub>20</sub><sup>47</sup> we found significantly lower diffusion-coefficients ( $D(\text{PSAN}_{80}\text{-}b\text{-PHEMA}_{20}) \approx 3.25 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), clearly

showing the increase in molecular weight as to be expected from the Stokes–Einstein relation ( $D = k_B T \times (6\pi\eta R_H)^{-1}$ ; with  $k_B$  the Boltzmann constant,  $T$  the temperature,  $\eta$  the viscosity of the solution and  $R_H$  the hydrodynamic radius, related to the molecular mass of macromolecules). From the applicability of the monoexponential fit for the BCP PSAN<sub>80</sub>-*b*-PHEMA<sub>20</sub><sup>47</sup> a low to negligible amount of unreacted macroinitiator can be assumed. The diffusion behavior of the two macromolecules in solution is also depicted by the comparison of the two DOSY-plots (chemical shift vs.  $D$ ), given in Fig. S9†.

In order to obtain absolute molar masses, SEC of the macroinitiators was conducted using a multi-angle laser-light scattering (MALLS) detector with THF as the eluent. For a direct comparison of the molar mass distributions of the BCPs in SEC with THF as the eluent the hydrophilic PHEMA moieties were protected with benzoyl groups (-Bz) using benzoic acid to ensure solubility and to avoid interactions with the column setup. <sup>1</sup>H-NMR spectra of the deprotected PSAN<sub>76</sub>-*b*-PHEMA<sub>24</sub><sup>50</sup> and the corresponding benzoyl-protected PSAN<sub>76</sub>-*b*-PHEMA(-Bz)<sub>24</sub><sup>50</sup> are also shown in Fig. 1. The overall molar masses as compiled in Table 1 were calculated using the molar masses of the macroinitiators obtained by SEC-MALLS detection and molar compositions determined from the corresponding <sup>1</sup>H-NMR spectra of the BCPs. The DSC thermogram of the BCP PSAN<sub>76</sub>-*b*-PHEMA<sub>24</sub><sup>50</sup> revealed a glass-transition



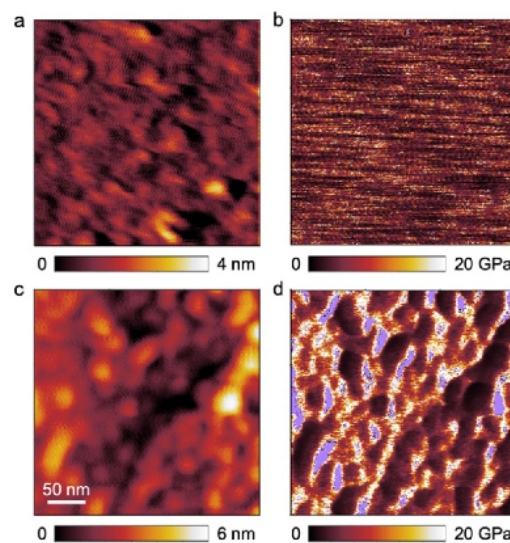
temperature at 107 °C, which is assigned to the PSAN-block. The glass transition temperature of the PHEMA segment could not be detected due to the small amounts of water present in the sample.<sup>22,77</sup>

All polymers presented in this work feature narrow molar mass distributions and high molar masses. The length of the second block segment increased with increasing reaction time (Fig. S6†), which allows for targeted BCP synthesis by using the procedure presented here. Within our work at hand, this is the first preparation of an amphiphilic BCP based on PSAN featuring molar masses exceeding 20 kDa with controllable chain length of the hydrophilic block using an ATRP procedure. BCPs with molar masses between 51 and 90 kDa featuring dispersity indices between 1.18 and 1.25 were obtained. This is a basic prerequisite paving the way for the development of functional PSAN-based materials. Nanomechanical characterization is presented in the following to analyze the improvement of the materials' properties of PSAN compared to the typical PS block segments.

#### AFM-investigation of PSAN

Before investigating the self-assembly capability of the obtained BCPs in the bulk state and its membrane formation, the morphology of the first block segment PSAN was investigated using AFM. The incorporation of acrylonitrile into a polymeric material can lead to mechanical improvements. To evaluate the change of mechanical properties at the nanometer length scale, a film of PSAN was investigated by AFM and compared to a film of PS, which is commonly used as a matrix material in SNIPS membranes.

To this end, nanomechanical characterization on both films was performed in the PeakForce tapping mode. In this mode, the cantilever is sinusoidally driven, but far below its resonant frequency in contrast to standard tapping mode. Consequently, the cantilever deflection can be directly related to the instantaneous tip-sample force *via* the spring constant when scanning across the surface. The resulting force-*versus*-distance curves were fitted to the Hertz contact mechanics model allowing for the extraction of the elastic modulus in each pixel (Fig. 2b and d). The average value of the elastic modulus measured on the PS film was  $E_{\text{PS}} = 6.0$  GPa (Fig. 2b) whereas  $E_{\text{PSAN}} = 28.3$  GPa on the PSAN film (Fig. 2d). The surface roughness of the PSAN film was considerably larger, what could lead to potential errors in determining the elastic modulus owing to variations of the tip-sample contact area during the scan. However, when the highest elastic modulus values from the obtained image (see violet mask, Fig. 2d) were excluded, the corrected average value of the elastic modulus  $E_{\text{PSAN,corr}} = 9.1$  GPa found on the PSAN sample was still reasonably larger than that of PS. This demonstrates the increase in mechanical strength of the PSAN-domain in contrast to PS on a polymeric film. Hence, replacing functional PS-BCP based materials with PSAN-based ones can bring substantial improvements in mechanical stability. As described in the introduction, in BCP based membranes PS



**Fig. 2** Nanomechanical characterization of PS (a and b) and PSAN (c and d) films. Topography images (a) and (c) were obtained by the PeakForce tapping mode where the feedback was set on a constant tip-sample force  $F_{\text{peak}} = 10$  nN. Elastic modulus maps (b) and (d) were deduced from fitting a Hertz contact mechanics model to each force-*versus*-distance curve.

is the most used nonpolar matrix block segment, which could be outperformed upon AN incorporation.

#### Microphase separation of PSAN-*b*-PHEMA in the bulk state

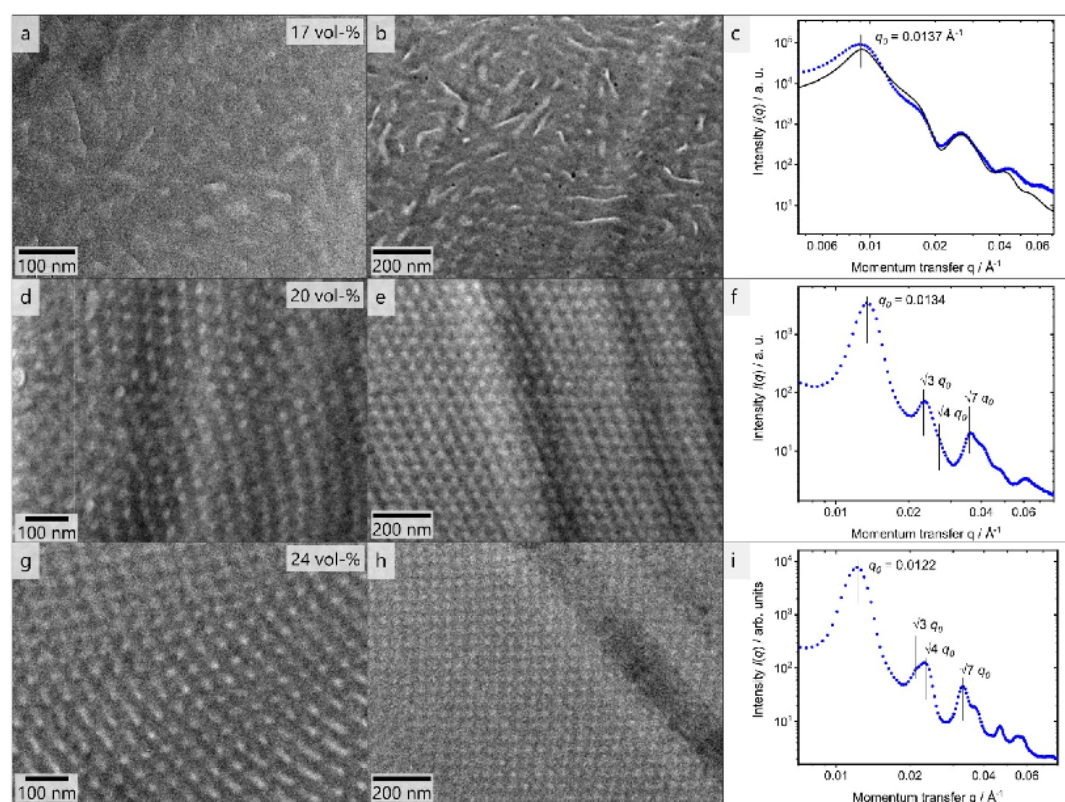
PHEMA is a building block that has been scarcely investigated regarding its microphase separation capability in the bulk state.<sup>22,79,80</sup> The BCP investigated in this work carries functional moieties in both BCP segments, resulting in a highly interesting material whose overall properties are yet to be discovered. Aside from that, the capability of a BCP to form isoporous membranes by SNIPS depends strongly on their phase separation capabilities, as  $\chi \cdot N$  (where  $\chi$  is the Flory-Huggins interaction parameter) is one of the most important variables herein. To investigate the self-assembly capability of PSAN-*b*-PHEMA, BCP bulk films with PHEMA volume fractions ranging from 12 to 24 vol% and varying overall molar masses were characterized with TEM imaging and SAXS measurements, which also probes the long-range order. For this purpose, BCP films were solvent-cast from DMF and subsequently treated with a solvent-annealing protocol (*cf.* Experimental section). In Table 2, the morphologies determined by the combined methods are listed, as well as the interdomain distances, if determinable. For the latter, Bragg-peak positions from SAXS measurements are considered (repeat distance  $D_{\text{SAXS}} = 2\pi/q_0$ ), as well as a graphical evaluation of TEM-images (repeat distance  $D_{\text{TEM}}$ ). The TEM images and SAXS data are presented in Fig. 3. Both methods depict



**Table 2** Compilation of bulk morphologies and repeat distances observed by SAXS ( $D_{\text{SAXS}}$ ) and TEM ( $D_{\text{TEM}}$ ) according to PHEMA-volume fractions  $\Phi_{\text{PHEMA}}$

Polymer	$\Phi_{\text{PHEMA}}^a/\text{vol}\%$	Morphology <sup>b</sup> observed	$D_{\text{SAXS}}^c/\text{nm}$	$D_{\text{TEM}}^d/\text{nm}$
PSAN <sub>738</sub>	0	—	—	—
PSAN <sub>87</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>13</sub> <sup>76</sup>	13	rcp	56	—
PSAN <sub>83</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>17</sub> <sup>82</sup>	17	rcp	71	—
PSAN <sub>403</sub>	0	—	—	—
PSAN <sub>88</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>12</sub> <sup>41</sup>	12	rcp	33	—
PSAN <sub>84</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>16</sub> <sup>45</sup>	16	rcp	46	—
PSAN <sub>80</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>20</sub> <sup>47</sup>	20	hex+	47	49 ± 6
PSAN <sub>76</sub> - <i>b</i> -PHEMA <sub>24</sub> <sup>50</sup>	24	hex+	52	50 ± 8

<sup>a</sup> See Table 1. <sup>b</sup> rcp: randomly close packed spheres; hex+: hexagonally arranged cylinders plus secondary structure. <sup>c</sup> Interdomain distance, calculated from  $q_0$  using  $d = 20\pi q_0^{-1}$ . <sup>d</sup> Measured graphically from middle-point to middle-point using imageJ at more than 90 points.



**Fig. 3** Bulk morphology investigations via TEM of thin slices of BCPs PSAN<sub>83</sub>-*b*-PHEMA<sub>17</sub><sup>82</sup> (a and b) PSAN<sub>80</sub>-*b*-PHEMA<sub>20</sub><sup>47</sup> (d and e) PSAN<sub>76</sub>-*b*-PHEMA<sub>24</sub><sup>50</sup> (g and h) in two magnifications. The corresponding SAXS curves (c, f and i) are presented with blue dots while the black line represents a model plot given within Fig. S3, ESI.† In the first image of each row the volume fractions of PHEMA are imprinted.

the phase separation capability of PSAN-*b*-PHEMA, detailed in the following.

The TEM images shown in Fig. 3 reveal microphase separation with light PHEMA-domains in a dark PSAN-matrix. The sample PSAN<sub>83</sub>-*b*-PHEMA<sub>17</sub><sup>82</sup> (Fig. 3a-c) featuring 17 vol%

PHEMA exhibited microphase-separated morphologies with no obvious order visible in the TEM images. The SAXS pattern (Fig. 3c) showed a series of peaks, and was compared with a model for randomly close packed (rcp) spheres, described in more detail in the ESI.† As can be observed in Fig. 3c, all pro-



minent features of the scattering curve were captured by the model with  $R = 21$  nm and  $\sigma = 2$  nm, and a sphere center-to-center distance of 70 nm. Therefore, it qualitatively describes the microphase-separated structure of PSAN<sub>83</sub>-*b*-PHEMA<sub>17</sub>.<sup>82</sup> As deviations between model and the data still exist, a minor presence of other structures cannot be excluded. The worm-like appearance of the bright PHEMA domains (Fig. 3a and b) indicates that the volume fraction of 17% is close to the phase transition from spheres to cylinders.<sup>34</sup> The TEM images of PSAN<sub>80</sub>-*b*-PHEMA<sub>20</sub><sup>47</sup> (Fig. 3d and e) featuring 20% PHEMA as well as PSAN<sub>76</sub>-*b*-PHEMA<sub>24</sub><sup>50</sup> (Fig. 3g and h) featuring 24% PHEMA reveal distinct domains with a long-range order. This finding is supported by the SAXS measurements, shown in Fig. 3f and i for PSAN<sub>80</sub>-*b*-PHEMA<sub>20</sub><sup>47</sup> and PSAN<sub>76</sub>-*b*-PHEMA<sub>24</sub><sup>50</sup>, respectively. In both curves, a pronounced Bragg peak located at  $q_0$  is observed, with secondary peaks present at  $\sqrt{3}q_0$ ,  $\sqrt{4}q_0$  and  $\sqrt{7}q_0$ , which are assigned to scattering from hexagonally packed cylinders.<sup>81</sup> Also in these cases, secondary structures may be present, as there are further peaks that cannot be clearly assigned. Further transmission electron micrographs can be found in the ESI.† Hexagonal structure elements of PSAN<sub>80</sub>-*b*-PHEMA<sub>20</sub><sup>47</sup> and PSAN<sub>76</sub>-*b*-PHEMA<sub>24</sub><sup>50</sup> are highlighted in Fig. S10a and b,† while Fig. S10c–f† indicates the presence of bicontinuous structures in some areas of both samples. Additional samples with PHEMA volume contents of 12 to 16% were investigated analogously and randomly close packed spheres were found by TEM and SAXS (see Table 2 and Fig. S11† and discussion).

Comparing these results to the research on the self-assembly of PHEMA BCPs by Plank *et al.*<sup>80</sup> a similar phase behavior is found. The PS-*b*-PHEMA with 16% PHEMA exhibits hexagonally arranged cylinders, while cylinders along with hexagonally perforated lamellae and bicontinuous domains are observed at 24% PHEMA-content. A comparison of the repeat distances also reveals an increase of domain sizes following the order PS-*b*-PB, PS-*b*-PHEMA to PSAN-*b*-PHEMA at comparable molar masses.<sup>80</sup> This phenomenon is attributed to increasing interaction parameters  $\chi$ , corresponding values are presented in Table S1.†<sup>80,82–84</sup> In this section we showed that the prepared amphiphilic BCPs PSAN-*b*-PHEMA were capable of microphase-separating in the bulk state into distinct domains above a PHEMA-content of 16 vol% revealing highly ordered and interesting morphologies. Further detailed investigation of the bulk morphologies will be subject of future research.

Besides the microphase separation in the bulk state, micelle formation capabilities in solvent mixtures give a good indication on the amphiphilicity of a BCP<sup>85</sup> and hence the feasibility of successful membrane fabrication using the SNIPS process.<sup>86</sup> Therefore, in this study, micelle solutions were prepared from BCPs with differing compositions in solvent mixtures, which were characterized with TEM measurements. Spherical and interconnected micelles were observed, shown and discussed in the ESI.† Furthermore, we found that the macroinitiator PSAN<sub>734</sub> also formed micelles when introduced to a solvent mixture, which implies that the copolymer PSAN alone could self-assemble into microstructures. The mem-

brane forming capability of the presented BCPs is investigated as a next step.

### Block copolymer membranes of PSAN-*b*-PHEMA

As a focus of this work, membranes were fabricated *via* SNIPS process using the PAN-containing BCPs. As stated in the introduction, when applying the SNIPS procedure to a new BCP there are many variables to consider. The following parameters were kept constant: THF/DMF/DOX as the solvent mixture, LiCl as the additive for the casting solution and the polyester nonwoven as a membrane support. The temperature of the precipitation bath ( $T_{PB}$ ) and of the environment ( $T_E$ ) as well as relative air humidity (RH) of the environment were also set as similar as possible ( $T_E = 20$ – $24$  °C,  $T_{PB} = 18$ – $22$  °C, RH = 35–41%). The variables that are of utmost importance for the membrane preparation process have been studied. The evaporation time, the THF-content of the casting solution, the polymer concentration of the casting solution, the film thickness, as well as the overall molar masses of the BCPs were varied. In the following section preparation procedures are presented which lead to isoporous asymmetrical membranes that are potentially suitable for ultrafiltration applications.

As a starting point, parameters known for SNIPS membranes prepared from PS-*b*-PHEMA BCPs were chosen based on procedures by Schöttner *et al.*<sup>22</sup> For this purpose, the polymer PSAN<sub>83</sub>-*b*-PHEMA<sub>17</sub><sup>82</sup> was cast from a 20.5 mass% (polymer/solvent) solution. The solvent mixtures consisted of THF/DMF/DOX in weight fractions of 2:1:1 (Fig. 4a–d) and 3:1:1 (Fig. 4e and f), containing 0.1 mass% LiCl. The solutions were cast using the 200  $\mu$ m (Fig. 4a and b) and 100  $\mu$ m (Fig. 4c–f) blade gap of the doctor blade. In Fig. 4 the corresponding scanning electron micrographs of the membrane surfaces are compiled.

These topographies reveal that the membranes did not exhibit uniform pores when casting with the 200  $\mu$ m blade gap, as is supported by the large variation in the pore diameters which are shown in the corresponding scanning electron micrographs in Fig. 4. The decrease of the film thickness when using the 100  $\mu$ m gap led to more uniform pores in appearance and size. When increasing the THF content of the solvent mixture from 2:1:1 (Fig. 4d) to 3:1:1 (Fig. 4f), the pore structure appeared even more homogeneous and ordered, as the pore diameter of  $(34 \pm 6)$  nm reflects. Additional scanning electron micrographs on the membranes' structure after applying the SNIPS process are provided in Fig. S14.†

The membrane shown in Fig. 4f was considered the most promising and as a next step the polymer concentration in the casting solution was varied, which is shown in Fig. 5. When increasing the polymer concentration similar effects to increasing the film thickness and reducing the THF content were observed: the number and uniformity of pores decreased and more flaws like in Fig. S14† were observed. At 24.1 mass% no porous membrane structure was obtained. These variations suggest that lower film thickness as well as lower concentration and higher THF-content favor the formation of an isoporous selective layer.



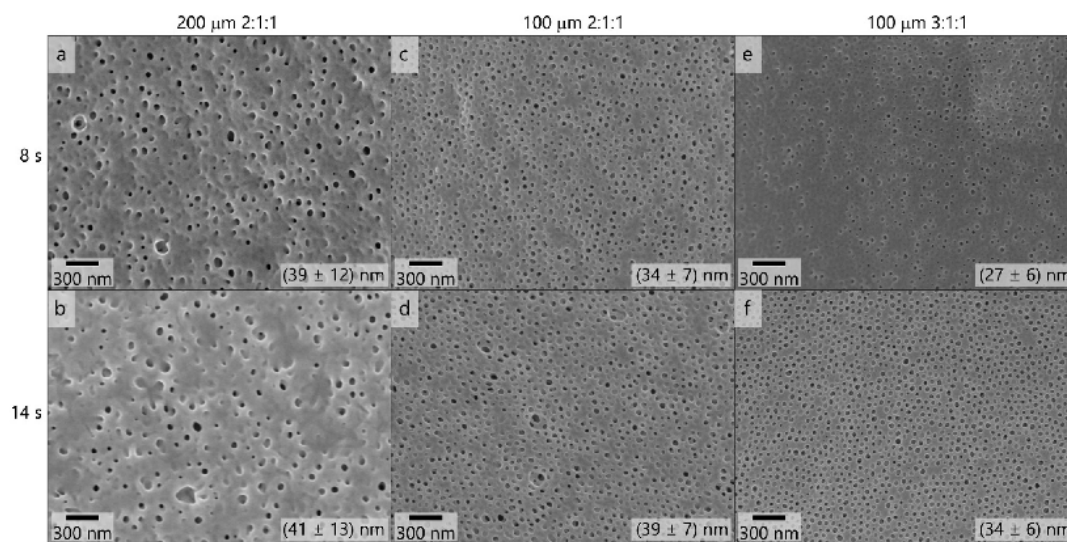


Fig. 4 Topography images by SEM of the membrane surfaces cast from solutions of PSAN<sub>83</sub>-*b*-PHEMA<sub>17</sub><sup>82</sup> in THF/DMF/DOX 2:1:1 (a–d) and 3:1:1 (e and f) at 20.3–20.5 mass% using 200 μm (a and b) and 100 μm (c–f) blade gap with varying evaporation times of 8 s (a, c and e) and 14 s (b, d and f), respectively. At the bottom right of each image the pore diameters measured visually (ImageJ) at more than 100 pores are displayed.

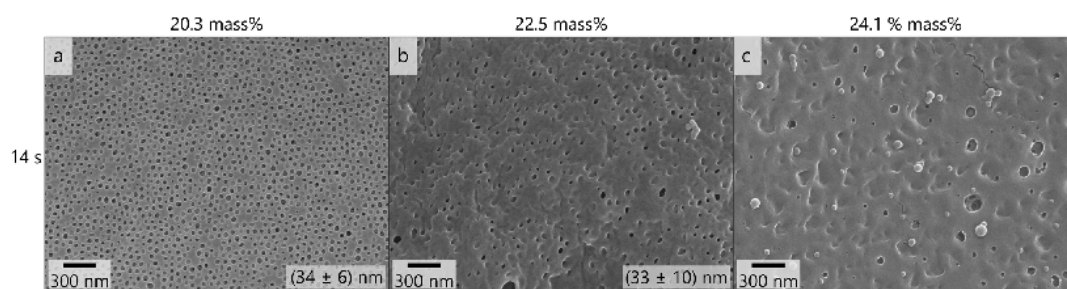


Fig. 5 Topography images by SEM of the membrane surfaces cast from solutions of PSAN<sub>83</sub>-*b*-PHEMA<sub>17</sub><sup>82</sup> in THF/DMF/DOX 3:1:1 using the 100 μm blade gap at 20.3 mass% (a), 22.5 mass% (b) and 24.1 mass% (c) with an evaporation time of 14 s.

As reducing the film thickness and the polymer concentration and increasing the THF content affected the pore formation similarly favorably, we assume that high mobility of polymeric chains and fast evaporation increase the uniformity of pores in the membranes prepared with these polymers. Therefore, the BCP PSAN<sub>84</sub>-*b*-PHEMA<sub>16</sub><sup>45</sup> featuring similar composition and a lower overall molar mass was cast using the same conditions. Due to the lower molar mass the concentration of polymer in the solvent mixture was increased. Fig. 6 shows the membrane surface resulting from a 24 mass% polymer solution in 3:1:1 THF/DMF/DOX cast using the 100 μm blade gap. Applying 8 seconds of evaporation time did not lead to any uniform pores at the surface of the membrane. After 14 seconds of evaporation time pores of a uniform size of

(24 ± 7) nm and irregular shape were visible. Within the scanning electron micrographs of the membrane topography cast with 20 seconds of evaporation time, uniform and hexagonally arranged pores exhibited a mean pore diameter of (27 ± 8) nm. Larger circles with flaws in order and pore size were present at the membrane surface, as in Fig. 6c on the right side of the image. The overall membrane surface also exhibited larger areas that resemble the surface structure of the membrane shown in Fig. 6b (14 s evaporation time), as can be seen in additional images provided in Fig. S15.† BCPs with lower molar masses require higher evaporation times to form ordered structures as  $\chi \cdot N$  decreases.<sup>87</sup>

As a result, the polymer PSAN<sub>83</sub>-*b*-PHEMA<sub>17</sub><sup>82</sup> cast from a 20.5 mass% solution in the solvent mixture THF/DMF/DOX



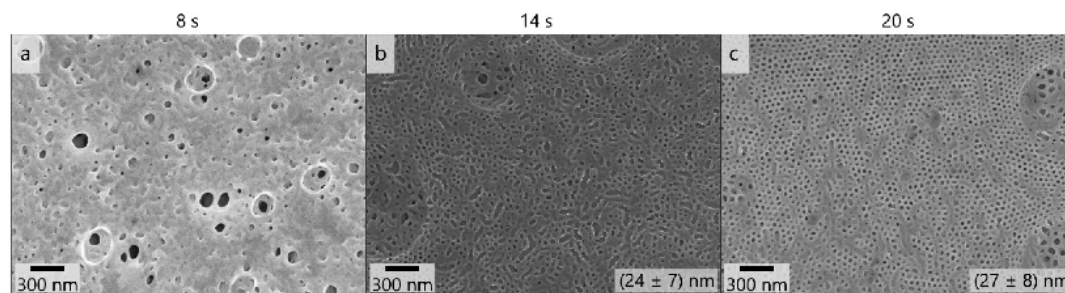


Fig. 6 Topography images by SEM of the membrane surfaces cast from solutions of PSAN<sub>84</sub>-*b*-PHEMA<sub>16</sub><sup>45</sup> in THF/DMF/DOX 3:1:1 using the 100 μm blade gap at 24.0 mass% with an evaporation time of 8 s (a), 14 s (b) and 20 s (c).

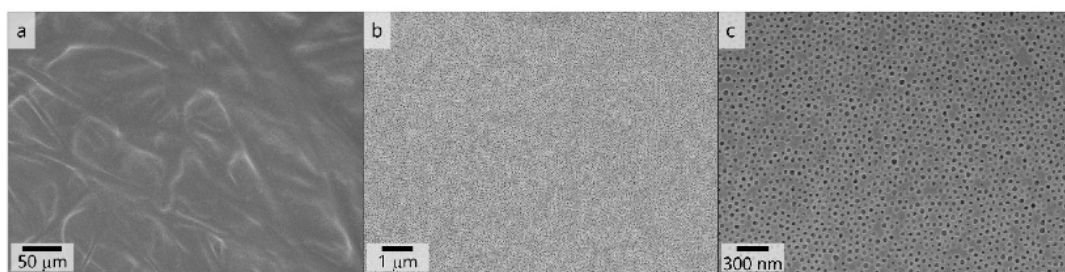


Fig. 7 Topography images by SEM increasing magnifications from (a) to (c) of the membrane surfaces cast from solutions of PSAN<sub>83</sub>-*b*-PHEMA<sub>17</sub><sup>82</sup> in THF/DMF/DOX 3:1:1 at 20.3 mass% using the 100 μm blade gap with an evaporation time of 14 s.

3:1:1 with a doctor blade featuring 100 μm blade gap rendered the most uniform and homogeneous surface pore structure. In Fig. 7, scanning electron micrographs with varying magnifications of this membranes' surface are shown. Fig. 7a presents a larger area where the structure of the underlying non-woven is visible. As in this polymer system a high mobility was required in the casting solution, it featured a lower viscosity and therefore penetrates the support rather than to build a separate layer on top, as it is often the case in other supported phase inversion membranes. Nonetheless a smooth and uniform surface layer is formed with the herein used composition, as can be seen in Fig. 7b. First data reveal permeances at both membranes exhibiting uniform pores. More details and comparative measurements are given in the ESI.†

## Conclusion

In this work we produced isoporous integral asymmetric membranes prepared by the SNIPS process using well-defined polyacrylonitrile-based amphiphilic BCPs. In a first step, PSAN was synthesized by ARGET-ATRP procedure using very low amounts of copper. In a second step, PSAN was used as a macroinitiator to polymerize HEMA-TMS taking advantage of the halogen-exchange reaction. After de-protection of the BCP,

PSAN-*b*-PHEMA was obtained. Macroinitiators and BCPs both featured uniform molar mass distributions with dispersity indices between 1.13 and 1.25, and with high BCP molar masses between 41 and 82 kDa. The fractions of PHEMA were systematically varied between 12 and 24 mass%. This is the first reported synthesis of a PSAN-based amphiphilic BCP with varying hydrophilic block content *via* an ATRP route. The BCPs at hand were capable of self-assembling into ordered microphase separated structures in the bulk state, as analyzed by TEM and SAXS measurements. Different morphologies were found, making these BCPs interesting and promising candidates for a variety of applications. Nanomechanical analysis was conducted *via* AFM, and the data suggest improvements in the mechanical robustness of PSAN compared to PS, which is commonly used as a matrix material in BCP membranes. We obtained isoporous membranes by applying the SNIPS process on our acrylonitrile-based amphiphilic BCP, which has not been reported until now. Incorporating acrylonitrile into the polymer matrix of BCP membranes that we presented here paves the way towards the fabrication of more robust membranes.

## Conflicts of interest

The authors declare no competing financial interests.

## Acknowledgements

The authors thank Blandine Boßmann for help with SEC measurements, Frank Hartmann for support and discussions in the lab, and Jens Pieschel for additional help with SEM measurements. This research was partially supported by the DFG project GA2169/7-1 in association with the DFG-funded consortium for advanced paper research (DFG-PAK 962/2) (R. W. S. M. G. and L. G.). M. G. thanks for partial financial support in the frame of the cooperation platform iCARE for engineering sciences. Instrumentation and technical assistance for this work were provided by the Service Center NMR at Uds, with financial support from Saarland University and German Research Foundation DFG (project number 4772985087).

## References

- 1 S. P. Nunes and K. V. Peinemann, *Membrane Technology: in the Chemical Industry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- 2 V. Abetz, T. Brinkmann, M. Dijkstra, K. Ebert, D. Fritsch, K. Ohlrogge, D. Paul, K. V. Peinemann, S. Pereira-Nunes, N. Scharnagl and M. Schossig, *Adv. Eng. Mater.*, 2006, **8**, 328–358.
- 3 R. P. Schwarzenbach, B. I. Escher, K. Fenner, T. B. Hofstetter, C. A. Johnson, U. von Gunten and B. Wehrli, *Science*, 2006, **313**, 1072–1077.
- 4 L. Guo, Y. Wang and M. Steinhart, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 6333–6348.
- 5 M. Radjabian and V. Abetz, *Prog. Polym. Sci.*, 2020, **102**, 101219.
- 6 J. R. Werber, C. O. Osuji and M. Elimelech, *Nat. Rev. Mater.*, 2016, **1**, 16018.
- 7 M. M. Wu, Acrylonitrile and Acrylonitrile Polymers, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, ed. H. F. Mark, John Wiley & Sons, Inc., 2003, vol. 1, pp. 139 ff.
- 8 J. Bandrup, E. H. Immergut and E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, Inc., 4th edn, 1999.
- 9 S. Choudhury, D. Fischer, P. Formanek, F. Simon, M. Stamm and L. Ionov, *Polymer*, 2018, **151**, 171–178.
- 10 X. Jin, L. Li, R. Xu, Q. Liu, L. Ding, Y. Pan, C. Wang, W. Hung, K. Lee and T. Wang, *Polymers*, 2018, **10**, 539.
- 11 H. Srivastava, H. Lade, D. Paul, G. Arthanareeswaran and J. Kwon, *Appl. Sci.*, 2016, **6**, 159.
- 12 B. Fang, Q. Ling, W. Zhao, Y. Ma, P. Bai, Q. Wei, H. Li and C. Zhao, *J. Membr. Sci.*, 2009, **329**, 46–55.
- 13 S. Capraroescu, M. C. Corobea, V. Purcar, C. I. Spataru, R. Ianchis, G. Vasilievici and Z. Vuluga, *J. Environ. Sci.*, 2015, **35**, 27–37.
- 14 P. Boonying, T. Narkkun, W. Naowanon, S. Amnuaypanich, W.-S. Hung and S. Amnuaypanich, *Sep. Purif. Technol.*, 2019, **223**, 203–210.
- 15 M. T. Tsai, L. H. Chung, G. Y. Lin, M. C. Chang, C. Y. Lee and N. H. Tai, *Sep. Purif. Technol.*, 2020, **241**, 116683.
- 16 R. Sallakhniknezhad, M. Khorsi, A. S. Niknejad, S. Bazgir, A. Kargari, M. Sazegar, M. Rasouli and S. Chae, *Membranes*, 2021, **11**, 969.
- 17 M. Makaremi, R. T. De Silva and P. Pasbakhsh, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 7949–7958.
- 18 M. Müller and V. Abetz, *Chem. Rev.*, 2021, **121**, 14189–14231.
- 19 S. P. Nunes, *Sustainable Nanoscale Engineering*, 2020, pp. 297–316, DOI: [10.1016/b978-0-12-814681-1.00011-4](https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814681-1.00011-4).
- 20 K. V. Peinemann, V. Abetz and P. F. Simon, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 992–996.
- 21 L. Tsaor and U. B. Wiesner, *Polymers*, 2023, **15**, 2020.
- 22 S. Schöttner, H.-J. Schaffrath and M. Gallei, *Macromolecules*, 2016, **49**, 7286–7295.
- 23 S. Schöttner, R. Hossain, C. Rüttiger and M. Gallei, *Polymers*, 2017, **9**, 491.
- 24 J. Wang, M. M. Rahman, C. Abetz, S. Rangou, Z. Zhang and V. Abetz, *Macromol. Rapid Commun.*, 2018, **39**, e1800435.
- 25 M. M. Rahman, *Macromol. Rapid Commun.*, 2021, **42**, e2100235.
- 26 M. Plank, F. V. Frieß, C. V. Bitsch, J. Pieschel, J. Reitenbach and M. Gallei, *Macromolecules*, 2023, **56**(4), 1674–1684.
- 27 B. Sutisna, G. Polymeropoulos, V. Musteata, K. V. Peinemann, A. Avgeropoulos, D. M. Smilgies, N. Hadjichristidis and S. P. Nunes, *Mol. Syst. Des. Eng.*, 2016, **1**, 278–289.
- 28 S. Rangou, K. Buhr, V. Filiz, J. I. Clodt, B. Lademann, J. Hahn, A. Jung and V. Abetz, *J. Membr. Sci.*, 2014, **451**, 266–275.
- 29 N. Blagojevic and M. Müller, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, DOI: [10.1021/acsami.3c03126](https://doi.org/10.1021/acsami.3c03126).
- 30 S. Rangou, M. Appold, B. Lademann, K. Buhr and V. Filiz, *ACS Macro Lett.*, 2022, **11**, 1142–1147.
- 31 F. V. Friess, Q. Hu, J. Mayer, L. Gemmer, V. Presser, B. N. Balzer and M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.*, 2022, **43**, e2100632.
- 32 F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Phys. Today*, 1999, **52**, 32–38.
- 33 Y. Mai and A. Eisenberg, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 5969–5985.
- 34 F. S. Bates, *Science*, 1991, **251**, 898–905.
- 35 M. W. Matsen and F. S. Bates, *Macromolecules*, 1996, **29**, 1091–1098.
- 36 M. W. Matsen and F. S. Bates, *Macromolecules*, 1996, **29**, 7641–7644.
- 37 D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Gruner, C. C. Honeker, G. Kim, E. L. Thomas and L. J. Fetters, *Macromolecules*, 1994, **27**, 4063–4075.
- 38 X. Tan, J. Li and S. Guo, *Macromolecules*, 2018, **51**, 2099–2109.
- 39 H.-F. Wang, H. Marubayashi and H. Jinnai, *Macromolecules*, 2023, **56**(4), 1503–1513.
- 40 I. Vukovic, G. ten Brinke and K. Loos, *Macromolecules*, 2012, **45**, 9409–9418.
- 41 M. Zhong, S. Jiang, Y. Tang, E. Gottlieb, E. K. Kim, A. Star, K. Matyjaszewski and T. Kowalewski, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 3315–3319.



- 42 M. Kopeć, M. Lamson, R. Yuan, C. Tang, M. Kruk, M. Zhong, K. Matyjaszewski and T. Kowalewski, *Prog. Polym. Sci.*, 2019, **92**, 89–134.
- 43 S. Vowinkel, C. G. Schäfer, G. Cherkashinin, C. Fasel, F. Roth, N. Liu, C. Dietz, E. Ionescu and M. Gallei, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 3976–3986.
- 44 T. Fukuda, T. Terauchi, A. Goto, Y. Tsujii, T. Miyamoto and Y. Shimizu, *Macromolecules*, 1996, **29**, 3050–3052.
- 45 D. Gromadzki, J. Lokaj, P. Černoch, O. Diat, F. Nallet and P. Štěpánek, *Eur. Polym. J.*, 2008, **44**, 189–199.
- 46 D. Quémener, G. Bonniol, T. N. T. Phan, D. Gigmes, D. Bertin and A. Deratani, *Macromolecules*, 2010, **43**, 5060–5065.
- 47 C. Detrembleur, V. Sciannamea, C. Koulic, M. Claes, M. Hoebeke and R. Jérôme, *Macromolecules*, 2002, **35**, 7214–7223.
- 48 V. Sciannamea, R. Jerome and C. Detrembleur, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 1104–1126.
- 49 J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo and S. H. Thang, *Macromolecules*, 1998, **31**, 5559–5562.
- 50 Z. Zhou and G. Liu, *Small*, 2017, **13**, 1603107.
- 51 D. J. Keddie, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 496–505.
- 52 S. Perrier, *Macromolecules*, 2017, **50**, 7433–7447.
- 53 K. Matyjaszewski, S. M. Jo, H.-J. Paik and D. A. Shipp, *Macromolecules*, 1999, **32**, 6431–6438.
- 54 K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2012, **45**, 4015–4039.
- 55 K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, e1706441.
- 56 D. Fan, J. He, J. Xu, W. Tang, Y. Liu and Y. Yang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2006, **44**, 2260–2269.
- 57 W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, 2007, **32**, 93–146.
- 58 K. Matyjaszewski, K. Davis, T. E. Patten and M. Wei, *Tetrahedron*, 1997, **53**, 15321–15329.
- 59 K. Matyjaszewski, S. Mu Jo, H.-J. Paik and S. G. Gaynor, *Macromolecules*, 1997, **30**, 6398–6400.
- 60 K. Matyjaszewski, T. E. Patten and J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 674–680.
- 61 N. V. Tsarevsky, T. Sarbu, B. Göbelt and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2002, **35**, 6142–6148.
- 62 N. V. Tsarevsky, K. V. Bernaerts, B. Dufour, F. E. Du Prez and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2004, **37**, 9308–9313.
- 63 W. Jakubowski, K. Min and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2005, **39**, 39–45.
- 64 W. Jakubowski and K. Matyjaszewski, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 4482–4486.
- 65 H. Dong, W. Tang and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2007, **40**, 2974–2977.
- 66 W. Jakubowski, B. Kirci-Denizli, R. R. Gil and K. Matyjaszewski, *Macromol. Chem. Phys.*, 2008, **209**, 32–39.
- 67 J. Pietrasik, H. Dong and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2006, **39**, 6384–6390.
- 68 C. Tang, T. Kowalewski and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2003, **36**, 1465–1473.
- 69 M. Gallei, S. Rangou, V. Filiz, K. Buhr, S. Bolmer, C. Abetz and V. Abetz, *Macromol. Chem. Phys.*, 2013, **214**, 1037–1046.
- 70 S. P. Nunes, P. Z. Culfaz-Emecen, G. Z. Ramon, T. Visser, G. H. Koops, W. Jin and M. Ulbricht, *J. Membr. Sci.*, 2020, **598**, 117761.
- 71 T. Bucher, V. Filiz, C. Abetz and V. Abetz, *Membranes*, 2018, **8**, 57.
- 72 F. De Bon, R. G. Fonseca, F. Lorandi, A. C. Serra, A. A. Isse, K. Matyjaszewski and J. F. J. Coelho, *Chem. Eng. J.*, 2022, **445**, 136690.
- 73 G. J. Dunderdale, C. Urata, D. F. Miranda and A. Hozumi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 11864–11868.
- 74 G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherdn, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw and K. I. Goldberg, *Organometallics*, 2010, **29**, 2176–2179.
- 75 H. J. Butt and M. Jäschke, *Nanotechnology*, 1995, **6**, 1–7.
- 76 D. A. Shipp, J.-L. Wang and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 1998, **31**, 8005–8008.
- 77 M. Fernández-García, M. F. Torrado, G. Martínez, M. Sánchez-Chaves and E. L. Madruga, *Polymer*, 2000, **41**, 8001–8008.
- 78 R. K. Bose and K. K. S. Lau, *Biomacromolecules*, 2010, **11**, 2116–2122.
- 79 C. L. Breaux, B. L. Sharp, P. J. Ludovice, C. L. Henderson, H. Li, B. Li and M. Neisser, *J. Vac. Sci. Technol., B*, 2019, **37**, 011603-1–1-1.
- 80 M. Plank, F. Hartmann, B. Kuttich, T. Kraus and M. Gallei, *Eur. Polym. J.*, 2020, **141**, 1674–1687.
- 81 I. W. Hamley and V. Castelletto, *Prog. Polym. Sci.*, 2004, **29**, 909–948.
- 82 A. N. Semenov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 1985, **88**, 1242–1256.
- 83 E. Helfand and Z. R. Wasserman, *Macromolecules*, 2002, **9**, 879–888.
- 84 J. Chu, *Polymer*, 2000, **41**, 7193–7199.
- 85 D. Heinz, E. Amado and J. Kressler, *Polymers*, 2018, **10**, 960.
- 86 S. P. Nunes, M. Karunakaran, N. Pradeep, A. R. Behzad, B. Hooghan, R. Sougrat, H. He and K. V. Peinemann, *Langmuir*, 2011, **27**, 10184–10190.
- 87 C. Stegelmeier, A. Exner, S. Hauschild, V. Filiz, J. Perlich, S. V. Roth, V. Abetz and S. Förster, *Macromolecules*, 2015, **48**, 1524–1530.





#### 4.4 Nanoporöse Blockcopolymermembranen mit erhöhter Lösungsmittelbeständigkeit über UV-medierte Vernetzungsstrategien

##### **Nanoporous Block Copolymer Membranes with Enhanced Solvent Resistance Via UV-Mediated Cross-Linking Strategies**

F. V. Frieß, Q. Hu, J. Mayer, L. Gemmer, V. Presser, B. N. Balzer, M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.* **2022**, 43, 2100632. DOI: 10.1002/marc.202100632

Diese Arbeit ist unter der Creative Commons Attribution lizenziert und wird somit ohne weitere Genehmigung der Wiley-VCH GmbH nachgedruckt.

Der Eigenanteil in diesem Forschungsartikel beträgt 10 %.

In der vorliegenden Arbeit<sup>[5]</sup> wird eine weitere Strategie zur Herstellung stabilerer Ultrafiltrationsmembranen vorgestellt. Hierbei wurden UV-vernetzbare Einheiten in das Matrixsegment eines amphiphilen Blockcopolymers eingebracht, welche nach der Membranherstellung mittels SNIPS durch Bestrahlung vernetzt, werden konnten.

Dafür wurde ein Methacrylat-basiertes Blockcopolymer mittels zweistufiger ATRP synthetisiert, wobei für das Matrixsegment MMA, *n*-Butylmethacrylat und Benzophenon-methacrylat (BPMA) statistisch copolymerisiert wurden. Als porenbildendes Segment wurde, wie in der vorangegangenen Arbeit, PHEMA verwendet. Es wurden Blockcopolymere mit hohen Molmassen bis zu 55 kDa synthetisiert. Es wurden asymmetrische Membranen mit isoporösen Poren an der Oberfläche mit einem Durchmesser von 26 bis 30 nm erhalten. Die BPMA-Einheiten ermöglichen eine Vernetzung mittels UV-Strahlung. Die so behandelten Membranen behielten ihre Porosität und zeigten eine Verbesserung der Beständigkeit gegen Ethanol und Wasser, was anhand von AFM-Messungen gezeigt wurde. Weiterhin wurde an der vernetzten Membran ein deutlich höherer Wasserfluss gemessen als an den unvernetzten.

# Nanoporous Block Copolymer Membranes with Enhanced Solvent Resistance Via UV-Mediated Cross-Linking Strategies

Florian V. Frieß, Qiwei Hu, Jannik Mayer, Lea Gemmer, Volker Presser, Bizan N. Balzer,\* and Markus Gallei\*

In this work, a block copolymer (BCP) consisting of poly((butyl methacrylate-co-benzophenone methacrylate-co-methyl methacrylate)-block-(2-hydroxyethyl methacrylate)) (P(BMA-co-BPMA-co-MMA)-b-P(HEMA)) is prepared by a two-step atom-transfer radical polymerization (ATRP) procedure. BCP membranes are fabricated applying the self-assembly and nonsolvent induced phase separation (SNIPS) process from a ternary solvent mixture of tetrahydrofuran (THF), 1,4-dioxane, and dimethylformamide (DMF). The presence of a porous top layer of the integral asymmetric membrane featuring pores of about 30 nm is confirmed via scanning electron microscopy (SEM). UV-mediated cross-linking protocols for the nanoporous membrane are adjusted to maintain the open and isoporous top layer. The swelling capability of the noncross-linked and cross-linked BCP membranes is investigated in water, water/ethanol mixture (1:1), and pure ethanol using atomic force microscopy, proving a stabilizing effect of the UV cross-linking on the porous structures. Finally, the influence of the herein described cross-linking protocols on water-flux measurements for the obtained membranes is explored. As a result, an increased swelling resistance for all tested solvents is found, leading to an increased water flux compared to the pristine membrane. The herein established UV-mediated cross-linking protocol is expected to pave the way to a new generation of porous and stabilized membranes within the fields of separation technologies.

## 1. Introduction

Currently, polymer membranes attracted enormous attention for separating components from water or organic solvents.<sup>[1]</sup> Porous and sponge-like polymer membranes can be prepared by the so-called nonsolvent induced phase separation (NIPS) or thermally induced phase separation (TIPS) processes for industrially relevant applications. Ultrafiltration membranes typically feature pore sizes in the range of 5–100 nm, and they have attracted attention for the removal of colloids, organic contaminants, and macromolecules in the field of wastewater treatment and remediation, or selective separations.<sup>[2–4]</sup> Block copolymers (BCPs) represent an exciting class of polymers to prepare iso- and nanoporous films with well-defined and adjustable pore sizes. Moreover, these pores may be reversibly changed regarding the polarity and size through incorporation of smart and functional polymer segments.<sup>[5–9]</sup> Asymmetric copolymer membranes can be obtained by application of the combination of BCP self-assembly and nonsolvent induced phase separation (SNIPS) process.<sup>[10]</sup> For this

F. V. Frieß, L. Gemmer, M. Gallei  
Department of Chemistry  
Saarland University  
66123 Saarbrücken, Germany  
E-mail: markus.gallei@uni-saarland.de  
F. V. Frieß, L. Gemmer, V. Presser, M. Gallei  
Saarene  
Saarland Center for Energy Materials and Sustainability  
Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany

Q. Hu, B. N. Balzer  
Institute of Physical Chemistry  
University of Freiburg  
Albertstraße 21, 79104 Freiburg, Germany  
E-mail: bizan.balzer@physchem.uni-freiburg.de  
Q. Hu, B. N. Balzer  
Cluster of Excellence livMatS @ FIT-Freiburg Center for Interactive  
Materials and Bioinspired Technologies  
University of Freiburg  
Georges-Köhler-Allee 105, 79110 Freiburg, Germany  
J. Mayer  
Ernst-Berl-Institute of Chemical Engineering and Macromolecular  
Chemistry  
Technische Universität Darmstadt  
Alarich-Weiss-Straße 4, 64287 Darmstadt, Germany  
V. Presser  
Department of Materials Science and Engineering  
Saarland University  
Campus D2 2, 66123 Saarbrücken, Germany

The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/marc.202100632>

© 2021 The Authors. Macromolecular Rapid Communications published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

DOI: 10.1002/marc.202100632

purpose, a concentrated polymer solution is cast on a macro-porous support followed by immersion in a nonsolvent bath. This procedure is accompanied by a microphase separation of the BCP, forming a selective layer with uniform pores at the top of the substrate.<sup>[5,7,11]</sup> For more details on the membrane formation process and potential applications, readers are referred to some excellent reviews and articles in this field.<sup>[12–17]</sup> A major issue for these membranes is the structural change upon applying high pressure, temperatures above the glass transition temperature,  $T_g$ , and the missing long-term stability.<sup>[18]</sup> To a certain extent, this can be circumvented by increasing the  $T_g$  of the matrix-forming block segment, which in principle determines the mechanical properties of the thin porous layer. Abetz and co-workers, for instance, explored the feasibility of BCPs based on poly( $\alpha$ -methylstyrene)- and poly(4-methylstyrene) with poly(4-vinylpyridine) as polar block segment to increase the thermal membrane stability up to 150 °C.<sup>[19]</sup> In another study, Zhou et al. reported increasing thermal membrane stability up to 158 °C by using poly(styrene-*alt*-*N*-phenylmaleimide) as a matrix-forming block segment.<sup>[20]</sup> A different approach is represented by UV-induced cross-linking strategies for stabilizing BCP architectures, such as micelles or capsules. For example an anthracene motif was used by Elter et al. in a methoxy-poly(ethylene oxide)-*block*-poly(2-ethylhexyl glycidyl ether-*co*-9-methylanthracenyl glycidyl ether) diblock terpolymer to form partially reversible cross-links in the micelle cores.<sup>[21]</sup> Chen et al. used poly(styrene-*co*-benzophenone) as the hydrophobic block to prepare stabilized micelles through photo-cross-linking to increase (water) concentration and heat stability, and long-term storage.<sup>[22]</sup> Kang et al. were able to synthesize core cross-linked micelles from poly(ethylene oxide)-*block*-poly(2-[4'-iodobenzoyloxy]-ethyl methacrylate) generating benzophenone moieties, which were exploited to immobilize the polymer on silicon wafers.<sup>[23]</sup> By incorporating a polymerizable allyl group between the two block segments of stimuli-responsive poly(vinyl ferrocene)-*block*-poly(ethylene glycol), Morsbach et al. significantly stabilized the BCP micelle by using UV cross-linking protocols.<sup>[24]</sup> Yang et al. showed an increased pressure resistance (up to 2 bar) of membranes against various organic solvents, such as dimethylformamide (DMF) and toluene, as well as resistance to acetic acid and dilute base via preparation and annealing of a poly(S-*block*-poly(methyl methacrylate)). During this process, the polystyrene (PS) block formed cross-linking sites.<sup>[25]</sup> However, to the best of our knowledge, benzophenone as an integral part of the nonpolar (co)polymer segment was not reported for isoporous BCP membranes.

In this work, we present a synthetic procedure for an intrinsically UV cross-linkable amphiphilic BCP and applied the SNIPS process to combine the advantages of the convenient preparation of BCP membranes and increased stability of the cross-linkable matrix-forming polymer segment. For the hydrophobic block, a statistical copolymer, consisting of methyl methacrylate (MMA), *n*-butyl methacrylate (BMA), and benzophenone methacrylate (BPMA) was chosen, while for the hydrophilic

block, 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) was selected. Incorporating poly(HEMA) as the pore-forming cylindrical domain in BCP membranes was shown to offer advantages in subsequent post functionalization chemistry, antifouling properties, and access to filtration processes with a high water flux.<sup>[8,26–28]</sup>

## 2. Results and Discussion

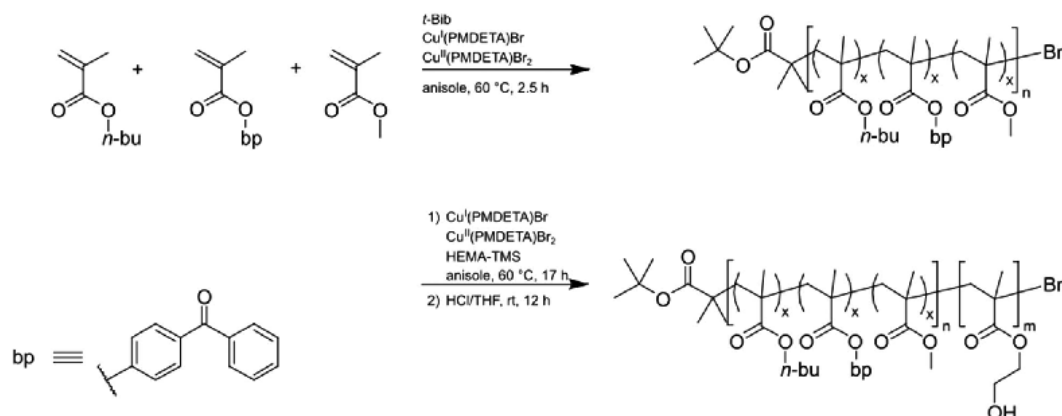
The amphiphilic BCP poly((butyl methacrylate-*co*-benzophenone methacrylate-*co*-methyl methacrylate)-*block*-(2-hydroxyethyl methacrylate)) P(BMA-*co*-BPMA-*co*-MMA)-*b*-P(HEMA) **P2** was synthesized via a two-step atom-transfer radical polymerization (ATRP), as shown in **Scheme 1**.

First, the statistical copolymer **P1** consisting of methyl *n*-butyl methacrylate (BMA) **1**, benzophenone methacrylate (BPMA) **2**, and methacrylate (MMA) **3** was polymerized by using *tert*-butyl  $\alpha$ -bromoisobutyrate (*t*Bib) as initiator, a mixture of Cu(I) and Cu(II)-bromide with *N,N,N',N'*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) ligands as catalyst and anisole as solvent. The incorporation of MMA and BMA as part of the macroinitiator offers two advantages: i) combining a high  $T_g$  and low  $T_g$  component (PMMA and PBMA respectively) increases the fracture resistance of polymer membranes for a poly(isoprene-*b*-styrene-*b*-4-vinylpyridine) terpolymer.<sup>[29]</sup> ii) The increased number of protons of BMA inside the polymer side-chain prevents main-chain scission during the cross-linking process, as shown by Carbone et al. when comparing PS- and poly(*n*-butyl acrylate)-based polymers for benzophenone-mediated UV cross-linking strategies.<sup>[30]</sup> Additionally, the benzophenone moieties are known for their efficient cross-linking capabilities upon UV-irradiation, without the necessity of the addition of radical starters or catalysts.<sup>[22,23,31–33]</sup> Within this study, the benzophenone moiety was additionally incorporated as an UV cross-linkable monomer to avoid leaching during application of the SNIPS process and to avoid any potential gradients of the small molecule within the final membrane structure. Moreover, the BPMA was only incorporated into the matrix-forming block segment of the membrane so that the pore-forming polar block segment was unaffected.

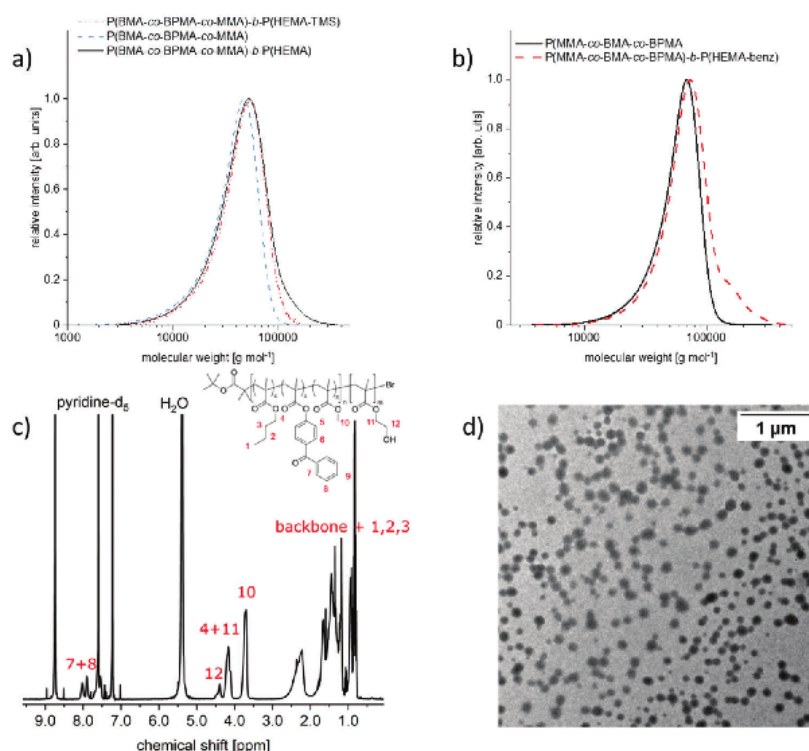
After purification and analysis of the statistical cross-linkable polymer **P1**, a second ATRP was carried out with (trimethylsiloxy ethyl) methacrylate (HEMA-TMS) as monomer, using a similar catalyst system (see **Scheme 1** and Supporting Information for further details). After BCP formation, the P(HEMA-TMS) block was deprotected with hydrochloric acid, yielding the targeted amphiphilic block copolymer **P2**. The obtained polymer was analyzed concerning its chemical composition via <sup>1</sup>H-NMR-spectroscopy and molecular weight and distribution via size exclusion chromatography (SEC). Corresponding analytical data are compiled in **Figure 1**.

The narrow molecular weight distribution of **P1** ( $D = 1.23$ ) indicated a good control over the ATRP reaction. The SEC traces of **P2**, shown in **Figure 1a**), exhibited a clear shift to higher molar masses. The hydroxy-groups of the poly(HEMA) block, present in **P2** and to a small extent in the TMS-protected **P2**, interfered with the SEC analysis leading to nonrepresentative absolute molecular weights. Therefore, the hydroxyl groups of HEMA were protected with a stable benzoyl group (**P2-benz**), as described by Schöttner et al. for other HEMA-containing BCPs.<sup>[27]</sup> The weak

V. Presser  
INM – Leibniz-Institute for New Materials  
Campus D2 2, 66123 Saarbrücken, Germany



**Scheme 1.** Synthetic route leading to P(BMA-co-BPMA-co-MMA)-b-P(HEMA) via a two-step ATRP method. In the first step, a macroinitiator from methyl methacrylate (MMA), butyl methacrylate (BMA), and benzophenone methacrylate (BPMA) is synthesized and used in the second step to initiate polymerization of (trimethylsiloxy ethyl) methacrylate (HEMA-TMS).



**Figure 1.** Analytical data. a) Molecular weight distribution of the macroinitiator P1 (blue, dashed), the BCP P2 (black, solid), and the TMS-protected BCP (red, dotted), obtained by SEC in DMF versus PMMA b) molecular weight distribution of the macroinitiator P1 (black, solid) and the benzoyl protected BCP P2-benz (red, dashed), obtained by SEC versus PS in THF c)  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of P2 measured in pyridine- $d_5$  at 300 MHz and 300 K. d) Transmission electron micrograph of P2 micelles obtained from a ternary solvent mixture of THF, DMF and 1,4-dioxane (2:1:1 by mass).

**Table 1.** Summary of the relevant data for the block copolymer P2. For the calculation methods, please see the Supporting Information. Amounts for BMA, BPMA, and MMA repeating units corresponded to polymer P1. The amount of substance of the poly(HEMA) block in polymer P2 was comparable to P1.

$M_n(P1)$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$D(P1)$	$M_n(P2)$ [g mol <sup>-1</sup> ]	$D(P2-benz)$	$M_n(P2)_{calc.}$ [g mol <sup>-1</sup> ]
49 800	1.23	59 400	1.33	55 100
x(BMA)	x(BPMA)	x(MMA)	x(HEMA)	$\Phi(HEMA)$
0.41	0.10	0.49	0.10	0.08

signal shifting toward higher  $M_n$  in the distribution of **P2-benz** could most likely be attributed to cross-linking reactions over the hydroxyl-groups during the protection procedure, as they were not observed within the molar mass distributions of the unprocessed and deprotected **P2**, shown in Figure 1a). The number average molecular weight of the benzoyl-protected polymer was determined to be 59 400 g mol<sup>-1</sup> with a polydispersity of 1.33, as determined by SEC in tetrahydrofuran (THF) versus PS. The molar fractions of the four polymer components were calculated after performing <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy. It could be calculated from the corresponding integrals (Figure S1, Supporting Information) that the amount of the UV-cross-linking agent BPMA was about 10 mol% within the macroinitiator **P1**, together with 49 mol% MMA and 41 mol% BMA, whereas the hydrophilic block consisting of poly(HEMA) was determined to be 10 mol% for the overall BCP **P2**. The 10 mol% content of the BPMA was used based on previously reported studies revealing good mechanical properties for the investigated films. Within these studies contents between 0.5 and 20 mol% were investigated.<sup>[34,35]</sup>

A detailed calculation can be found, together with differential scanning calorimetry data (Figure S2, Supporting Information), in the Supporting Information. Traditionally, the hydrophilic block is incorporated with higher amounts. Yet, Plank et al. showed that poly(HEMA) forms cylindrical morphologies at significantly lower contents compared to typical phase diagrams of diblock copolymers.<sup>[36]</sup> The molar mass of the deprotected second poly(HEMA) block was calculated to be 5300 g mol<sup>-1</sup> using the SEC data and the <sup>1</sup>H-NMR spectral data (calculations can be found in the Supporting Information). In summary to the polymer synthesis and analytics, the obtained values for the composition were in good accordance with expectations based on the respective monomers used.

The volume fraction of the poly(HEMA) block segment of **P2** was calculated using the densities of the two respective blocks. While the density of **P1** was determined as 1.09 g cm<sup>-3</sup> following a method by Hughes,<sup>[37]</sup> literature data were used for the pure poly(HEMA) segment.<sup>[38]</sup> All data on the polymers are compiled in Table 1.

Before applying the SNIPS process for membrane formation, the micellation of **P2** was investigated in a ternary solvent mixture consisting of THF, DMF, and 1,4-dioxane in a 2:1:1 mass ratio, following a procedure by Schöttner et al. for another poly(HEMA)-containing block copolymer.<sup>[24]</sup> This solvent composition also represents the casting solution within the subsequent section. For transmission electron microscopy (TEM) stud-

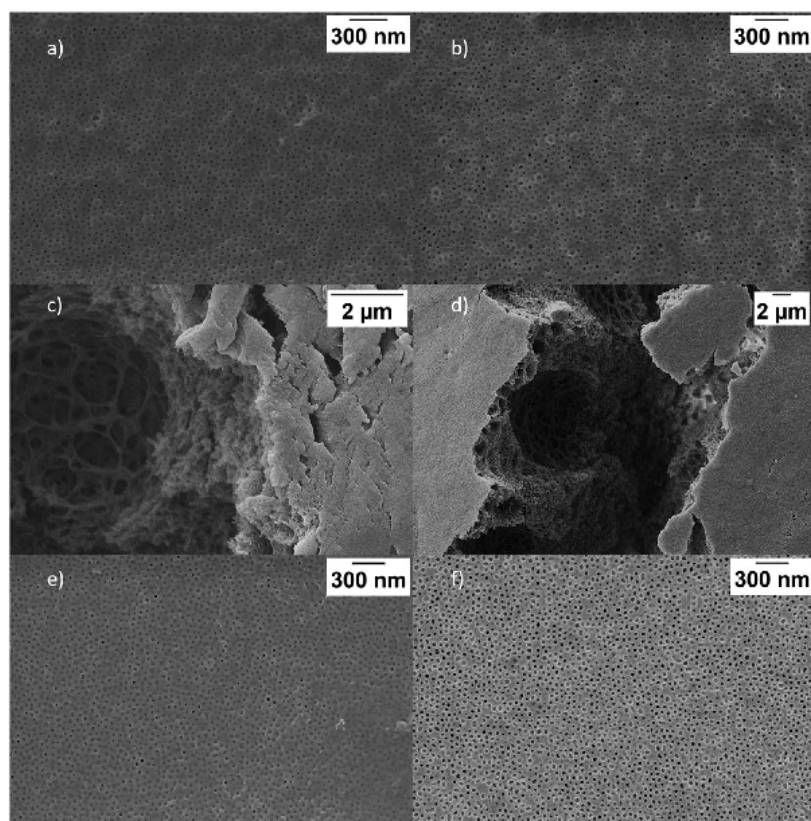
ies, the polymer solution (30 wt-% of **P2** in the ternary mixture of solvents) was diluted by dropwise addition of the polymer solution into neat solvent mixture until a mass concentration of 2 mg L<sup>-1</sup> was reached. This solution was drop-casted on a carbon-coated copper grid, and the solvent was allowed to evaporate at ambient conditions for 12 h. Figure 1d displays a representative transmission electron micrograph of the resulting spherical micelles featuring a diameter of 127 ± 22 nm. In conclusion to the TEM investigations, micelle formation capabilities were proven for the amphiphilic BCPs, a basic prerequisite for BCP membrane formation using the SNIPS process.<sup>[16]</sup>

In the next step, BCP membranes from **P2** were fabricated. For this purpose, a 30 wt-% polymer solution of the ternary solvent mixture was prepared. The solution contained 0.43 wt-% CuCl<sub>2</sub> to increase the polymer solution's viscosity and enhance the order of the pores.<sup>[27,39]</sup> The viscous solution was cast on a polyester non-woven or cellulose support utilizing a doctor blade with 200 µm gap width. After a solvent evaporation time of 10 or 15 s, the polymer membrane was precipitated in deionized water for 30 min, predried at ambient conditions for 12 h, and then dried in a vacuum oven at 40 °C for 2 days.

The porous structure of the obtained membranes was investigated by scanning electron microscopy (SEM), shown in Figure 2.

As can be concluded from the corresponding SEM images Figure 2a,b, the topographies of the membranes exhibited an open-porous surface structure with pore sizes of 26 ± 5 nm for 10 s evaporation time and 30 ± 5 nm for 15 s. Cross-section SEM of the same samples revealed the expected sponge-like substructure, characteristic for integral asymmetric BCP membranes (Figure 2c,d).<sup>[16,40]</sup>

In the next step, the cross-linking capabilities of the benzophenone moieties were investigated for the pristine statistical copolymer **P1** (without a second block segment). For this purpose, polymer films were fabricated from a THF solution and exposed to 1000 W UV-irradiation for 1–4 min, using a Hönle UV-technology UVA-Cube 2000, equipped with a UVAPRINT 100–200 HPV EZ lamp. For gaining first insights into the cross-linking capabilities of the statistical copolymer, the amount of nonsoluble polymer after irradiation was used to reference the amount of cross-linked polymer material. Interestingly, after 1 min of irradiation 18 wt-% of the polymer was insoluble in THF, increasing to 22 wt-% after 4 min. This result on the amount for cross-linked sites is expected, as mechanistically the benzophenone moieties do not initiate a radical chain reaction and can only form radicals once.<sup>[41]</sup> The upper limit for irradiation time for the BCP membranes was set to 4 min, as the membrane structure collapsed at least after 10 min in previous experiments. Corresponding scanning electron micrographs of differently treated membranes can be found in Figure S3 (Supporting Information). For this purpose, the membranes were subjected to 4 min of UV treatment, carried out in 30 s intervals with 15 s pause in between in order to maximize the content of the cross-linked polymer, while still retaining the porous structure. The pause was applied to allow for heat dissipation upon the irradiation process to prevent destroying the membrane structure. By using this elaborated irradiation protocol, the porous structure of the BCP membrane was obviously retained after the irradiation featuring pore diameters of 29 ± 4 nm for 10 s evaporation time and 30 ± 4 nm for 15 s, which was comparable to the untreated membrane



**Figure 2.** Scanning electron micrographs of the P(BMA-co-BPMA-co-MMA)-b-P(HEMA) BCP membranes, fabricated via SNIPS process with different evaporation times and treatments: a) 10 s evaporation time, no treatment b) 15 s evaporation time, no treatment c) 10 s evaporation time, no treatment, inner view of the membrane d) 15 s evaporation time, no treatment, inner view of the membrane e) 10 s evaporation time, 4 min UV-treatment f) 15 s evaporation time, 4 min UV-treatment.

**Table 2.** Summary of the pore diameters, measured from the scanning electron micrographs, shown in Figure 2a,b,e,f). The values presented are the mean of 50 pores.

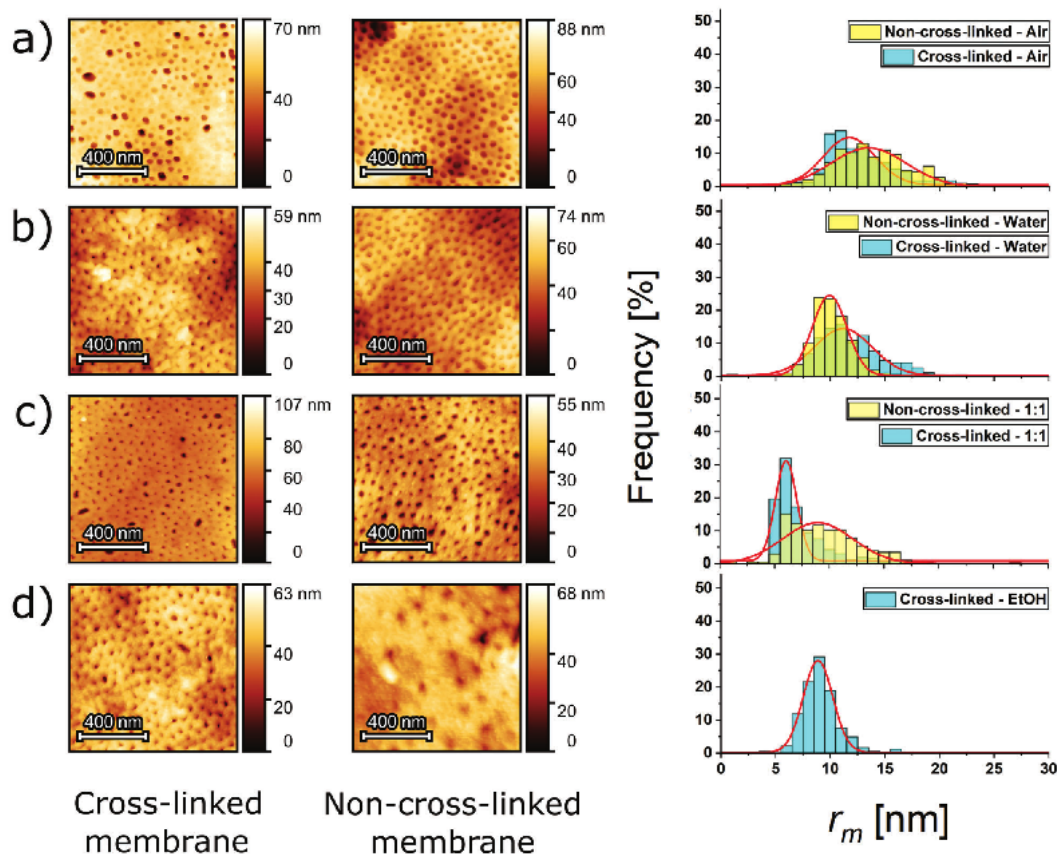
Membrane	10 s, Untreated	10 s, UV-treated	15 s, Untreated	15 s, UV-treated
pore diameter [nm]	26 ± 5	29 ± 4	30 ± 5	30 ± 4

(Figure 2e,f). The pore sizes before and after irradiation, as determined by the mean of 50 pores via SEM imaging, are compiled in Table 2.

To gain additional insights into the swelling behavior and stability of the UV-treated, in comparison to the pristine membrane, the influence of different solvent treatments on the pore size and surface of the BCP membrane was studied by atomic force microscopy<sup>[42]</sup> (AFM; Figure 3; and Figure S4, Supporting Information). For this purpose, the isoporous BCP membrane obtained with 10 s evaporation time before precipitation in water

was used, because this membrane revealed a higher pore order. For the intended measurements, the membranes were stored in the respective solutions for 30 min prior to the AFM measurements to reach the equilibrium state of swelling.

AFM imaging revealed that the distribution of the maximum inscribed radii  $r_m$  of the pores in solution (for both water and ethanol) is shifted to smaller values than those measured in air. The water-ethanol mixture (1:1) led to a further shift to smaller  $r_m$  values compared to pure water, while this trend continued for pure ethanol. This behavior can be explained by the interaction of the different solvents and the polymer block segments. On the one hand, the water was only able to swell the pore forming block, that is the hydrophilic poly(HEMA) block segment, explaining the reduced pore sizes in water. Ethanol on the other hand led to swelling of both the membrane matrix, which is represented by the hydrophobic block segment poly(BMA-co-BPMA-co-MMA), and the pore forming block poly(HEMA), explaining the further reduction in pore size. After cross-linking reactions of the membrane matrix, this swelling of the hydrophobic block



**Figure 3.** Solvent dependency of pore sizes of porous cross-linked and noncross-linked P2 membranes. AFM images and histograms of the maximum inscribed radius  $r_m$  for a) air, b) water, c) water-ethanol (1:1), and d) ethanol. The red lines show Gaussian fits for the data shown in the histograms, respectively.

**Table 3.** Pore sizes of cross-linked and noncross-linked membranes are given for AFM imaging under different environmental conditions. Mean values and error values of the maximum inscribed radius  $r_m$  values are based on the mean values and standard deviations obtained by Gaussian fits given in Figure 3.

Condition	Air	Water	Water/Ethanol (1:1)	Ethanol
$r_{m, \text{cross-linked}}$ [nm]	$12 \pm 2$	$11 \pm 3$	$6 \pm 1$	$9 \pm 1$
$r_{m, \text{noncross-linked}}$ [nm]	$14 \pm 3$	$10 \pm 2$	$9 \pm 3$	—

was significantly reduced in ethanol containing solvent mixtures. Therefore, the cross-linked matrix material was less affected by solvent swelling and the pores stay larger, i.e., similar to values for the water environment (see Table 3). Compared to these findings in presence of ethanol, the pores in pure water did not show a significant change, independent of the presence of cross-linking sites, because the membrane matrix was generally not affected by water.

It can also be concluded from the AFM data that the distributions of the maximum inscribed radii  $r_m$  of the cross-linked sample for the 1:1 water-ethanol mixture are shifted to smaller values than those in pure ethanol (Figure 3c,d). This shift might arise from the fact that the AFM image, for the cross-linked sample exposed to the 1:1 water-ethanol mixture, took 3 h (after 30 min immersion time for equilibration), while the cross-linked membrane sample in pure ethanol could already be obtained within 1 h (after 30 min immersion time for equilibration). This possibly hints toward a time-dependent swelling for the cross-linked membranes, which then overestimates the cross-linked sample for the 1:1 water-ethanol mixture. Nevertheless, a clear decrease in the maximum inscribed radii  $r_m$  of the pores of the noncross-linked membrane structure was observed. The pores collapsed when the noncross-linked membrane was treated with pure ethanol (Figure 3d). The AFM cantilever tip has a finite size that leads to a broadening of the image structures.<sup>[43]</sup> Thus, the indicated maximum inscribed radii  $r_m$  provide a lower limit of the pore radii. As the polymers were not cross-linked here, the

polymer chains had higher mobility in ethanol, and the isoporous structure of the membrane was lost. Accordingly, the characterization of the pore size of the noncross-linked membrane in pure ethanol was not possible. The pore sizes determined for the different conditions are summarized in Table 3. Comparing the pore sizes determined by SEM and AFM imaging, we observed slightly larger pores when using SEM. This difference is accounted for by the measuring method, as with AFM the inscribed radius was measured (see Figure S4, Supporting Information) and in SEM imaging the distance from edge to edge of the pore is measured.

Finally, the behavior of the noncross-linked and cross-linked membrane during the filtration process was compared using the membrane fabricated with 15 s evaporation time. Water flux measurements in a dead-end filtration cell at varying pressures between 0.2 and 0.6 bar were used to investigate the mechanical stability along with the water flux values. The membranes were stored in water for 30 min to reach their equilibrium state of swelling prior to the flux measurement. The cross-linked membrane exhibited a higher water flux for all pressures, with a maximum water flux of  $1358 \text{ L h}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ m}^{-2}$  for the cross-linked membrane and  $322 \text{ L h}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ m}^{-2}$  for the untreated membrane at 0.2 bar transmembrane pressure (Table S2, Supporting Information). The higher water flux in the cross-linked state can most likely be explained by a larger pore radius in the swollen state, as evidenced for the membrane with 10 s evaporation time by the AFM images shown in Figure 3. While the absolute values of pore sizes for the 15 s membrane may slightly differ, the relative behavior is expected to remain the same when comparing the cross-linked and noncross-linked membrane.

Furthermore, a higher mechanical stability could be derived from the increased flux at higher transmembrane pressures. Moreover, additional SEM images of the membranes were prepared after the water-flux measurements with varying pressures, proving the pore stability under the applied conditions Figure S5 (Supporting Information).

### 3. Conclusion

In conclusion, a synthetic route to preparing the amphiphilic block copolymer P(BMA-co-BPMA-co-MMA)-b-P(HEMA) was presented featuring a UV-addressable cross-linker moiety based on a benzophenone-containing monomer covalently incorporated within the matrix-forming block segment. After applying the SNIPS process for membrane fabrication, the positive effects of cross-linking the matrix forming block of the block copolymer membrane using UV-irradiation were shown. We confirmed an increased stability against water, ethanol, and mixtures thereof and mechanical pressure using SEM, AFM, and water flux measurements. In the UV-mediated cross-linked membrane, the isoporous top-layer of the membrane was maintained and accompanied by increased swelling resistance. Moreover, there is higher water-flux for all investigated transmembrane pressures compared to the noncross-linked membranes. The herein described approach for direct incorporation of the benzophenone-cross-linker moiety into the block copolymer structure and effect on the stabilization of the membrane will pave the way for a new generation of (isoporous) membranes as selective layer for membrane applications.

### Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

### Acknowledgements

The authors thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) under Germany's Excellence Strategy – EXC-2193/1 – 390951807 (Q.H. and B.N.B.). This research was partially supported by the DFG Project No. GA2169/7-1 (M.G.) in association with the DFG-funded consortium for advanced paper research (No. DFG-PAK 962/1) at TU Darmstadt. V.P. thanks Eduard Arzt (INM) for his continuing support. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

### Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

### Data Availability Statement

Research data are not shared.

### Keywords

amphiphilic polymers, block copolymers, membranes, self-assembly, UV-cross-linking

Received: September 21, 2021

Revised: October 22, 2021

Published online: November 17, 2021

- [1] L. Guo, Y. Wang, M. Steinhart, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 6333.
- [2] S. Kim, K. H. Chu, Y. A. J. Al-Hamadani, C. M. Park, M. Jang, D.-H. Kim, M. Yu, J. Heo, Y. Yoon, *Chem. Eng. J.* **2018**, 335, 896.
- [3] F. Fu, Q. Wang, *J. Environ. Manage.* **2011**, 92, 407.
- [4] L. A. Martin, D. A. L. Vignati, C. Hissler, *Sci. Total Environ.* **2021**, 790, 148207.
- [5] M. Radjabian, V. Abetz, *Progr. Polym. Sci.* **2020**, 102, 101219.
- [6] F. Schacher, M. Ulbricht, A. H. E. Müller, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 1040.
- [7] M. Gallei, S. Rangou, V. Filiz, K. Buhr, S. Bolmer, C. Abetz, V. Abetz, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 1037.
- [8] S. Schöttner, M. Brodrecht, E. Uhlein, C. Dietz, H. Breitzke, A. A. Tietze, G. Buntkowsky, M. Gallei, *Macromolecules* **2019**, 52, 2631.
- [9] J. I. Clodt, V. Filiz, S. Rangou, K. Buhr, C. Abetz, D. Höche, J. Hahn, A. Jung, V. Abetz, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 731.
- [10] K.-V. P. Suzana Pereira Nunes, *Membrane Technology: in the Chemical Industry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany **2006**, p. 354.
- [11] J. Vienen, *Membrane Technology*, Vol. 1: Membranes for Life Sciences, Vol. 1 (Eds: K. Peinemann, S. Nunes), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2008**, Ch. 1.
- [12] S. P. Nunes, *Macromolecules* **2016**, 49, 2905.
- [13] L. Upadhyaya, M. Semsarilar, S. Nehache, A. Deratani, D. Quemener, *Eur. Phys. J.: Spec. Top.* **2015**, 224, 1883.
- [14] Y. Zhang, J. L. Sargent, B. W. Boudouris, W. A. Phillip, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132, 41683.
- [15] C. Stegelmeier, A. Exner, S. Hauschild, V. Filiz, J. Perlich, S. V. Roth, V. Abetz, S. Förster, *Macromolecules* **2015**, 48, 1524.

- [16] J. Hahn, J. I. Clodt, C. Abetz, V. Filiz, V. Abetz, *ACS Appl. Mater. Interface* **2015**, 7, 21130.
- [17] K.-V. Peinemann, V. Abetz, P. F. W. Simon, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 992.
- [18] C. Regula, E. Carretier, Y. Wyart, G. Gésan-Guiziou, A. Vincent, D. Boudot, P. Moulin, *Water Res.* **2014**, 56, 325.
- [19] C. Höhme, J. Hahn, B. Lademann, A. Meyer, B. Bajer, C. Abetz, V. Filiz, V. Abetz, *Eur. Polym. J.* **2016**, 85, 72.
- [20] J. Zhou, C. Zhang, C. Shen, Y. Wang, *Polymer* **2019**, 164, 126.
- [21] J. K. Elter, J. Eichhorn, F. H. Schacher, *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101204>.
- [22] Y. Chen, A. E. Tavakley, T. M. Mathiason, T. A. Taton, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 2604.
- [23] T.-H. Kang, H.-I. Lee, *Macromol. Res.* **2019**, 27, 476.
- [24] J. Morsbach, J. Elbert, C. Rüttiger, S. Winzen, H. Frey, M. Gallei, *Macromolecules* **2016**, 49, 3406.
- [25] S. Y. Yang, J. Park, J. Yoon, M. Ree, S. K. Jang, J. K. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 1371.
- [26] S. Saleem, S. Rangou, C. Abetz, B. Lademann, V. Filiz, V. Abetz, *Polymers* **2017**, 9, 216.
- [27] S. Schöttner, H.-J. Schaffrath, M. Gallei, *Macromolecules* **2016**, 49, 7286.
- [28] S. Schöttner, R. Hossain, C. Rüttiger, M. Gallei, *Polymers* **2017**, 9, 491.
- [29] W. A. Phillip, R. M. Dorin, J. Werner, E. M. V. Hoek, U. Wiesner, M. Elimelech, *Nano Lett.* **2011**, 11, 2892.
- [30] N. D. Carbone, M. Ene, J. R. Lancaster, J. T. Koberstein, *Macromolecules* **2013**, 46, 5434.
- [31] A. Utrata-Wesołek, I. Żymek-Miara, A. Kowalczyk, B. Trzebicka, A. Dworak, *Photochem. Photobiol.* **2018**, 94, 52.
- [32] C. G. Schäfer, D. A. Smolin, G. P. Hellmann, M. Gallei, *Langmuir* **2013**, 29, 11275.
- [33] C. G. Schäfer, C. Lederle, K. Zentel, B. Stühn, M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 35, 1852.
- [34] P. Samyn, M. Biesalski, O. Prucker, J. Rühle, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2019**, 377, 80.
- [35] R. Toomey, D. Freidank, J. Rühle, *Macromolecules* **2004**, 37, 882.
- [36] M. Plank, F. Hartmann, B. Kuttich, T. Kraus, M. Gallei, *Eur. Polym. J.* **2020**, 141, 110059.
- [37] S. W. Hughes, *Phys. Educ.* **2005**, 40, 468.
- [38] R. K. Bose, K. K. S. Lau, *Biomacromolecules* **2010**, 11, 2116.
- [39] L. F. Villalobos, M. Karunakaran, K.-V. Peinemann, *Nano Lett.* **2015**, 15, 3166.
- [40] H. Yu, X. Qiu, A. R. Behzad, V. Musteata, D.-M. Smilgies, S. P. Nunes, K.-V. Peinemann, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 12064.
- [41] B. Qu, W. Shi, R. Bengt, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **1989**, 2, 269.
- [42] Y. F. Dufrène, T. Ando, R. Garcia, D. Alsteens, D. Martinez-Martin, A. Engel, C. Gerber, D. J. Müller, *Nat. Nanotechnol.* **2017**, 12, 295.
- [43] J. Canet-Ferrer, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, E. Pinilla-Cienfuegos, *Nanotechnology* **2014**, 25, 395703.



## 4.5 Thermoresponsive Blockcopolymermembranen zur Ultrafiltration auf Basis von Polystyrol-*block*-polydiethylacrylamid

### **Thermo-Responsive Ultrafiltration Block Copolymer Membranes Based on Polystyrene-*block*-poly(diethyl acrylamide)**

Florian V. Frieß, Frank Hartmann, Lea Gemmer, Jens Pieschel, Bart-Jan Niebuur, Matthias Faust, Tobias Kraus, Volker Presser and Markus Gallei, *Macromol. Mater. Eng.* **2023**, 308, 2300113.

DOI: 10.1002/mame.202300113

Diese Arbeit ist unter der Creative Commons Attribution lizenziert und wird somit ohne weitere Genehmigung der Wiley-VCH GmbH nachgedruckt.

Der Eigenanteil in diesem Forschungsartikel beträgt 20 %.

In der hier gezeigten Arbeit<sup>[6]</sup> wurde ein amphiphiles, thermoresponsives Blockcopolymer synthetisiert und mittels SNIPS-Verfahren in eine Membran überführt, deren Durchfluss mit der Wassertemperatur veränderlich ist.

Dafür wurde mittels sequenzieller anionischer Polymerisation das amphiphile Blockcopolymer Polystyrol-*block*-polydiethylacrylamid (PS-*b*-PDEAAm) hergestellt, bei welchem das hydrophile Segment gleichzeitig thermoresponsives Verhalten zeigt. Es konnten Blockcopolymere mit Molmassen bis zu 170 kDa hergestellt werden, welche 23,5 bis 25,6 wt.% PDEAAm enthalten. Diese wurden hinsichtlich ihrer Mikrophasenseparation sowie der Mizellenbildung untersucht.

Mit PS als matrixbildendes Segment und PDEAAm als Poren bildendes Segment wurden die Blockcopolymere dem SNIPS-Verfahren unterzogen und es wurden asymmetrisch poröse Membranen erhalten. Diese zeigen einen bis zu 23-fachen Anstieg des Durchflusses bei Änderung der Wassertemperatur von Raumtemperatur auf 50 °C. Die hier hergestellte Membran aus einem neuen Blockcopolymer zeigt reversibles Stimuli-responsives Verhalten, wodurch der Wasserfluss geschaltet werden kann.

# Thermo-Responsive Ultrafiltration Block Copolymer Membranes Based on Polystyrene-*block*-poly(diethyl acrylamide)

Florian V. Frieß, Frank Hartmann, Lea Gemmer, Jens Pieschel, Bart-Jan Niebuur, Matthias Faust, Tobias Kraus, Volker Presser, and Markus Gallei\*

Within the present work, a thermo-responsive ultrafiltration membrane is manufactured based on a polystyrene-*block*-poly(diethyl acrylamide) block copolymer (BCP). The poly(diethyl acrylamide) block segment features a lower critical solution temperature (LCST) in water, similar to the well-known poly(*N*-isopropylacrylamide), but having increased biocompatibility and without exhibiting a hysteresis of the thermally induced switching behavior. The BCP is synthesized via sequential “living” anionic polymerization protocols and analyzed by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy, size exclusion chromatography, and differential scanning calorimetry. The resulting morphology in the bulk state is investigated by transmission electron microscopy (TEM) and small-angle X-ray scattering (SAXS) revealing the intended hexagonal cylindrical morphology. The BCPs form micelles in a binary mixture of tetrahydrofuran and dimethylformamide, where BCP composition and solvent affinities are discussed in light of the expected structure of these micelles and the resulting BCP membrane formation. The membranes are manufactured using the non-solvent induced phase separation (NIPS) process and are characterized via scanning electron microscopy (SEM) and water permeation measurements. The latter are carried out at room temperature and at 50 °C revealing up to a 23-fold increase of the permeance, when crossing the LCST of the poly(diethyl acrylamide) block segment in water.

## 1. Introduction

Smart polymers open a way to introduce new exciting aspects and possibilities in conventional materials.<sup>[1]</sup> Within this context, stimuli-responsive polymers can react to changes in their environment, for example, temperature, pH value, or other triggers, with changes in their macromolecular properties.<sup>[1–7]</sup> One possibility to achieve a thermally induced response focuses on a lower critical solution temperature (LCST) or an upper critical solution temperature (UCST) in a specific medium.<sup>[8–11]</sup> The different solubility of the polymer chains at different temperatures can be exploited to use, for example, polymer micelles to act as carriers for specific cargo compounds. In this manner APPOLD et al. were able to design a block copolymer (BCP) of poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate) and poly(methyl methacrylate)-*co*-poly(*N,N*-dimethyl aminoethyl methacrylate) to encapsulate a polypyridyl ruthenium complex and release it through applying ultrasound or temperature.<sup>[12]</sup> Besides this example there are numerous other

F. V. Frieß, F. Hartmann, L. Gemmer, J. Pieschel, M. Gallei  
Polymer Chemistry  
Saarland University  
66123 Saarbrücken, Germany  
E-mail: markus.gallei@uni-saarland.de  
V. Presser, M. Gallei  
Saarene  
Saarland Center for Energy Materials and Sustainability  
Campus C4 2, 66123 Saarbrücken, Germany

B.-J. Niebuur, T. Kraus  
INM – Leibniz Institute for New Materials  
66123 Saarbrücken, Germany  
M. Faust  
Institute for Physical Process Technology  
Saarland University of Applied Sciences  
Göbenstr. 40, 66117 Saarbrücken, Germany  
T. Kraus  
Colloid and Interface Chemistry  
Saarland University  
66123 Saarbrücken, Germany  
V. Presser  
Department of Materials Science and Engineering  
Saarland University  
66123 Saarbrücken, Germany  
V. Presser  
INM – Leibniz Institute for New Materials  
Campus D2 2, 66123 Saarbrücken, Germany

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/mame.202300113>

© 2023 The Authors. Macromolecular Materials and Engineering published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

DOI: 10.1002/mame.202300113

stimuli-responsive BCP micelles, which are mainly investigated in the field of drug delivery.<sup>[13,14]</sup> The mechanism of the changes in the polymer chains around the LCST was investigated by KOBERG et al. and found to be a cooperative effect of different chains together.<sup>[15]</sup> Furthermore, this change in solubility, or more precisely, in the chain conformation can also be used for modulating porous materials leading to a change of permeation characteristics upon applying external triggers. This feature can then be used to design polymer membranes, switchable by the permeate or other internal or external triggers. Within this context, porous membranes can be divided into two classes: On the one hand, some authors modify existing membranes, like FROST et al., who functionalized a track-etched poly(ethylene terephthalate) ultrafiltration membrane with poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) via surface-initiated atom-transfer radical polymerization (SI-ATRP). The authors showed a temperature switchable rejection of silica nanoparticles for their membranes.<sup>[16]</sup> In another example, TRIPATHI et al. functionalized commercial micro-filtration membranes with PNIPAM via a polydopamine linker and were able to show thermo-responsive behavior in both water permeance and protein rejection.<sup>[17]</sup> On the other hand, there are some solutions that utilize the intrinsic properties of the polymers used to manufacture the membrane. For example, SCHACHER et al. used polystyrene-*block*-poly(*N,N*-dimethyl aminoethyl methacrylate) BCPs to manufacture ultrafiltration membranes, which exhibited temperature-dependent exclusion of silica nanoparticles.<sup>[18]</sup> Moreover, CETINTAS et al. used PS-*b*-PNIPAM BCPs synthesized via reversible addition-fragmentation polymerization to fabricate polymer membranes, and were able to show a permeability increase of almost 400% by raising the temperature from 20 to 50 °C.<sup>[19]</sup> Lastly, there is also the possibility of using a polymer blend in the membrane formation step, as shown by CAI et al., who used a blend of polyvinylidene fluoride (PVDF) and poly(gorskite-*g*-PNIPAM in a combination of immersion precipitation and thermally induced phase separation process. They enhanced the hydrophilicity compared to neat PVDF membranes, and thermo-responsivity was introduced.<sup>[20]</sup> One of the most common polymers featuring an LCST behavior is PNIPAM, while its derivative poly(diethyl acrylamide) (PDEAAm) is investigated much less in the polymer membrane field. In general, both polymers feature a similar LCST in the range of just above 30 °C.<sup>[21,22]</sup> While PNIPAM features a very sharp transition at the LCST, the transition of PDEAAm is much more distributed over a larger temperature interval.<sup>[23]</sup> On a more macroscopic scale, the phase transition enthalpy is found to be lower for PDEAAm than for PNIPAM that is said to point to a different water structure surrounding the polymers.<sup>[22]</sup> While this may be a disadvantage for PDEAAm, the transition of this polymer occurs at the same region for heating and cooling, while PNIPAM shows hysteresis.<sup>[23,24]</sup> Another advantage of PDEAAm is its better biocompatibility compared to PNIPAM,<sup>[25,26]</sup> which is important for potential biomedical applications.

Regarding the polymer synthesis, DEAAm is an alkyl acrylate derivative, and there are some special precautions necessary to suppress side reactions of the labile  $\alpha$ -hydrogen during living anionic polymerization.<sup>[27]</sup> To stabilize the living chain-end, the electron density distribution of the metal ester enolate ion pair has to be influenced by an aggregation equilibrium en-

abling a controlled polymer growth.<sup>[28]</sup> Most commonly, different Lewis acids are used in order to facilitate this equilibrium. ISHIZONE et al. combined the Lewis acid character of dialkylzinc with its multivalent coordination to stabilize the active chain-end in tetrahydrofuran (THF).<sup>[29]</sup> The polymerization of acrylamides was also tested with diethylzinc as an additive. KOBAYASHI et al. found that the coordination of the active chain-end slowed down the propagation, so the temperature needed to be raised to 0 °C. As a side effect, the coordination of the active chain-end with diethylzinc also leads to a highly isotactic polymer, which is insoluble in THF.<sup>[30]</sup> In comparison, ANDRÉ et al. found that the usage of triethylaluminum leads to heterotactic DEAAm, but triethylaluminum can also initiate the polymerization.<sup>[31]</sup> When triethyl borane (BET<sub>3</sub>) was used by KOBAYASHI et al. instead, the resulting polymer showed syndiotactic triads. BET<sub>3</sub> also coordinates stronger to the active chain-end and could be used in a lower excess to obtain polymers with low dispersity.<sup>[32]</sup> By the amount of added Lewis acid and block copolymerization, the solubility of DEAAm can be adjusted.<sup>[32,33]</sup>

In this work, polystyrene-*block*-poly(diethyl acrylamide) (PS-*b*-PDEAAm) is synthesized with varying chain lengths, and thermo-responsive block copolymer membranes are fabricated using the non-solvent induced phase-inversion process. These membranes are characterized using scanning electron microscopy and water permeation measurements at room temperature and above the LCST.

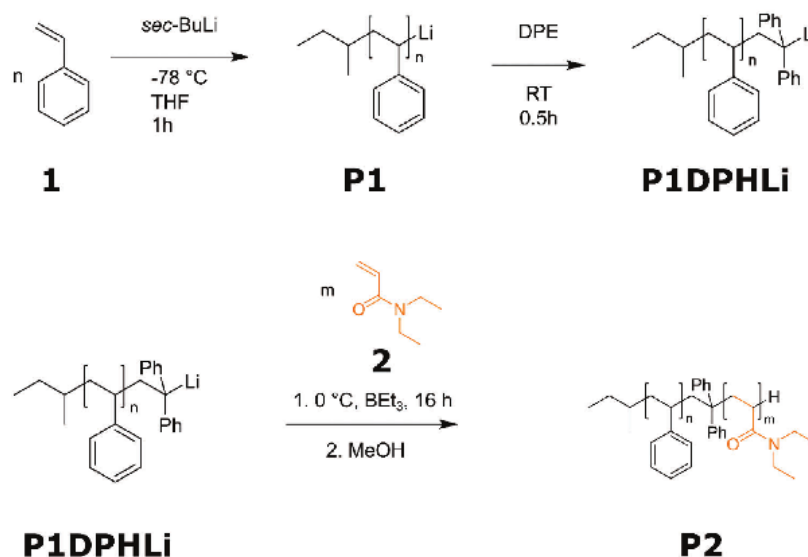
## 2. Results and Discussion

### 2.1. Polymer Synthesis

The BCP PS-*b*-PDEAAm P2 was synthesized via sequential anionic polymerization, as shown in **Scheme 1**. In the first step, styrene 1 was polymerized in THF at −78 °C for 1 h, after initiation with *sec*-butyl lithium. The active polymer chains were functionalized with diphenyl ethylene to obtain P1DPHLE, to provide a steric hinderance to suppress side-reactions with the DEAAm carbonyl moiety in the following synthesis step. DEAAm 2 was polymerized for 16 h at 0 °C with the help of triethyl borane as Lewis acid, which forms a complex with the active chain ends leading to structural control.<sup>[32]</sup>

The analytical data in **Table 1** compile the obtained molecular weight of the resulting BCPs PS-*b*-PDEAAm after sequential block copolymerization of the respective monomers.

The first block of the BCPs, PS, was measured using SEC against a PS standard calibration. Therefore, the resulting molecular weights can be directly compared based on the same solution behavior. The dispersity index values of the three PS blocks were determined at below 1.05, as expected for good control over the reaction using living carbanionic polymerization. After end-functionalization with DPE and the addition of BET<sub>3</sub>, DEAAm was polymerized in a subsequent step at 0 °C. The resulting BCPs were analyzed via SEC (**Figure 1**) with dimethyl formamide with LiBr as a salt additive. Determining the molar masses of the amphiphilic BCPs by SEC was performed versus PMMA standards. Therefore, the absolute value of the  $M_n$  determined this way is not representative of the BCP. However, since the molecular masses for the first block segment (PS), determined by SEC, can be considered absolute, the molecular mass of the



**Scheme 1.** Reaction scheme for the sequential anionic polymerization of the monomers styrene and diethyl acrylamide leading to the BCP polystyrene-*block*-poly(diethyl acrylamide) P2 (PS-*b*-PDEAAm). In the first step styrene is initiated by *sec*-Butyllithium in THF at  $-78^{\circ}\text{C}$ . After 1 h, the active chain ends are functionalized with diphenyl ethylene at room temperature. Following, the reaction mixture is cooled to  $0^{\circ}\text{C}$ , and triethyl borane and diethyl acrylamide are added and polymerized for 16 h.

**Table 1.** Analytical data of the block copolymerization of PS-*b*-PDEAAm in THF with  $\text{BEt}_3$ .

Polymer	$M_n$ [PS] <sup>a)</sup> [kg mol <sup>-1</sup> ]	$M_n$ [BCP] <sup>b)</sup> [kg mol <sup>-1</sup> ]	$\bar{\rho}^b)$	$M_n$ [BCP] <sup>c)</sup> [kg mol <sup>-1</sup> ]	w [PDEAAm] <sup>c)</sup> [wt.%]
PS <sub>70</sub> - <i>b</i> -PDEAAm <sub>17</sub>	70.2	71.5	1.11	87.4	23.5
PS <sub>125</sub> - <i>b</i> -PDEAAm <sub>43</sub>	125	118	1.16	168	25.6
PS <sub>131</sub> - <i>b</i> -PDEAAm <sub>42</sub>	131	139	1.22	173	24.3

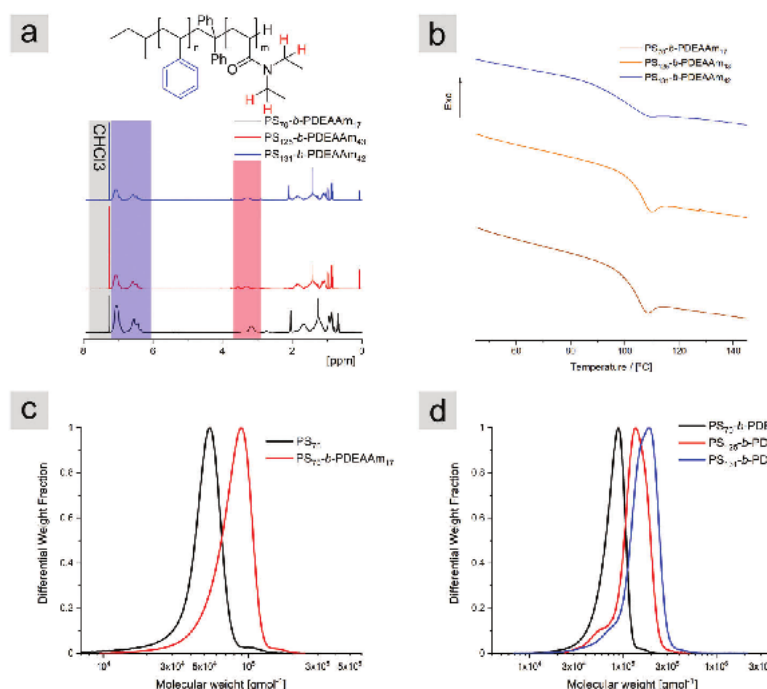
<sup>a)</sup> SEC in THF versus PS <sup>b)</sup> SEC in DMF + 1 g L<sup>-1</sup> LiBr at  $60^{\circ}\text{C}$  versus PMMA <sup>c)</sup> determined by  $^1\text{H}$ -NMR spectroscopy in  $\text{CDCl}_3$

BCP can be calculated from these and the composition, extracted from the  $^1\text{H}$ -NMR measurements. As a conclusion from the SEC measurements, the resulting dispersity indices were elevated compared to the aforementioned THF system, resulting in a dispersity index value of 1.1 for the first PS block. This broadening of the DMF SEC system also led to the dispersity of 1.11 to 1.22 for the BCP. The molecular weight distributions of the BCPs from Table 1 are given in Figure 1d. A slight broadening of the molecular weight distribution was observed for polymer PS<sub>125</sub>-*b*-PDEAAm<sub>43</sub> and PS<sub>131</sub>-*b*-PDEAAm<sub>42</sub>. The absolute molecular weights of the BCPs were determined using the molecular weights from the PS block in combination with the amounts of PDEAAm, as determined by  $^1\text{H}$ -NMR spectroscopy, shown in Figure 1a. The  $^1\text{H}$ -NMR spectra showed a similar PDEAAm content for all three BCPs ranging from 24.5 to 25.6 wt.% (Section S1.1, Figures S1–S3, Supporting Information). Investigations of the glass transition temperature ( $T_g$ ) via differential scanning calorimetry (DSC) were performed, and the  $T_g$  for the PS homopolymer showed a value of  $106.8^{\circ}\text{C}$ , which is within the expected range.<sup>[34]</sup> However, an additionally prepared PDEAAm homopolymer of similar  $M_n$  (Section S1.2, Supporting Information)

to the PDEAAm blocks in the BCP revealed a  $T_g$  of  $94.5^{\circ}\text{C}$ , hence similar to the PS block segment. As the two block segments of the BCP have similar  $T_g$ , there was no indication of microphase separation in these investigations. Thermograms of all BCP are provided in (Section S1.3, Figure S4, Supporting Information).

## 2.2. Bulk Morphologies

To verify if the synthesized BCPs feature a microphase separation capability, the bulk morphology was analyzed via transmission electron microscopy (TEM) and small-angle X-ray scattering (SAXS). For this purpose, BCP films were prepared by solvent annealing from chloroform and a subsequent temperature annealing at  $130^{\circ}\text{C}$  for at least 3 days. Thin slices were prepared via ultramicrotomy, followed by staining with  $\text{RuO}_4$  to enhance the electron contrast in TEM. The first polymer, PS<sub>70</sub>-*b*-PDEAAm<sub>17</sub>, (Figure 2a) shows light PDEAAm hexagonally packed cylinders in a darker appearing stained PS matrix. The observed cylinders were of a size of  $39.3 \pm 4.4$  nm and were not very well ordered over larger length scales. The corresponding SAXS measurement (Figure 2d) showed a strong primary peak at  $q_0 = 0.0171 \text{ \AA}^{-1}$



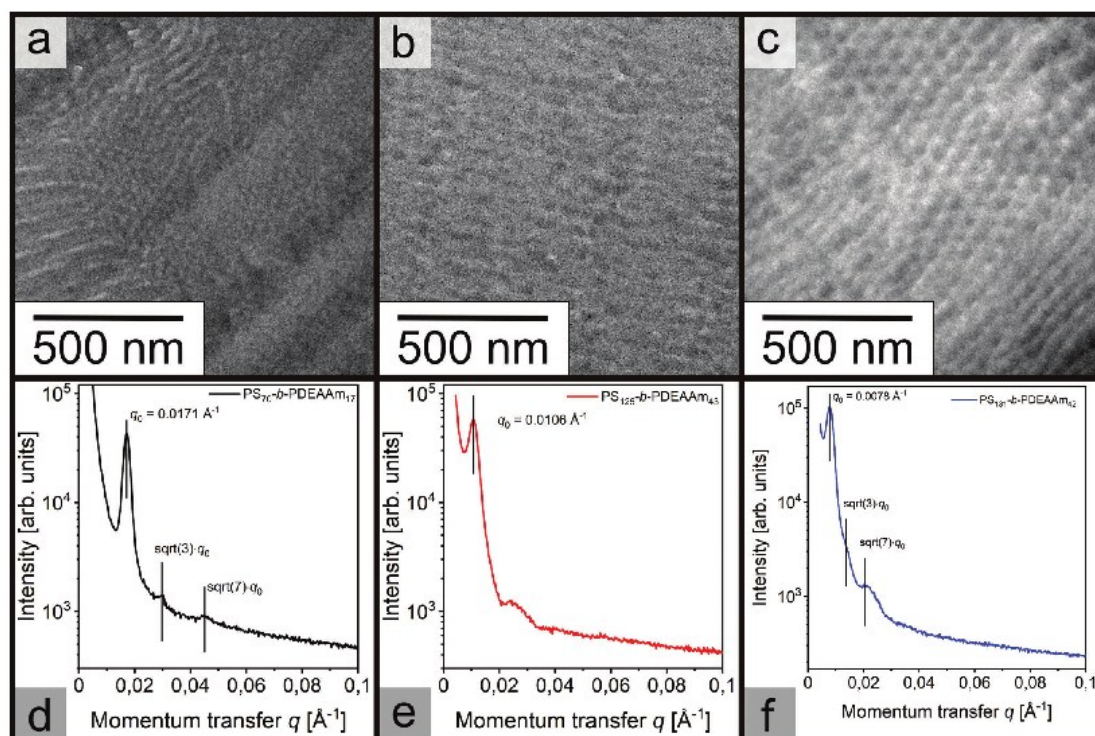
**Figure 1.** a)  $^1\text{H}$ -NMR-spectra of PS-*b*-PDEAAm, measured at 400 MHz and 300 K in  $\text{CDCl}_3$  b) Thermograms of homopolymers PS and PDEAAm, and the respective BCP PS-*b*-PDEAAm measured at  $10\text{ K min}^{-1}$  in  $\text{N}_2$  atmosphere c) Molecular weight distributions of the PS<sub>70</sub> block (in black) of PS<sub>70</sub>-*b*-PDEAAm<sub>17</sub> (in red), measured in DMF against PMMA standard d) Molecular weight distributions of polymers PS-*b*-PDEAAm, measured in DMF against PMMA standard.

and secondary Bragg reflections at  $\sqrt{3} \times q_0$  and  $\sqrt{7} \times q_0$ , expected for hexagonally packed cylinders<sup>[35]</sup> with a repeat distance of  $2\pi/q_0 = 36.7\text{ nm}$ , which is in good agreement with the result from TEM. The low intensities of the secondary Bragg peaks confirm the weak long-range order of the structure. By enlarging the BCP from 87.4 to 168  $\text{kg mol}^{-1}$  the mass ratio of PDEAAm was also slightly increased from 23.5 to 25.6 wt.%. The resulting TEM images (Figure 2b) of the bulk morphology revealed a weakly ordered structure without recognizable pattern. The SAXS pattern (Figure 2e) showed a primary Bragg peak at  $q_0 = 0.0171\text{ \AA}^{-1}$ , which corresponds to a repeat distance of  $2\pi/q_0 = 58.2\text{ nm}$ . Furthermore, a very broad secondary peak at  $\approx 0.025\text{ \AA}^{-1}$  was present, which could not be assigned to a classical ordered phase. As attempts to stain polymer PS<sub>131</sub>-*b*-PDEAAm<sub>42</sub> with  $\text{RuO}_4$  failed, the investigation of this BCP morphology was performed with iodine as a staining agent instead of  $\text{RuO}_4$ . In this case the PDEAAm phase should appear darker, and therefore dark PDEAAm cylinders should be visible in a light PS matrix. Indeed, the expected hexagonally packed cylindrical morphology for the mass ratio of 24.3 wt.% could be observed in the corresponding TEM image in Figure 2c. The morphology appeared to be larger ( $64.9 \pm 8.7\text{ nm}$ ) compared to Figure 2a for a polymer with a similar mass ratio of PDEAAm but just about half of the total molecular weight. The primary Bragg reflection from SAXS (Figure 2f) confirms the in-

creased repeat distance of  $2\pi/q_0 = 80.6\text{ nm}$ . The weak secondary Bragg peaks are found at  $\sqrt{3} \times q_0$  and  $\sqrt{7} \times q_0$ , which again corresponds to a hexagonally packed phase and confirms the structure observed in the TEM images. The secondary Bragg peaks are always very weak and have a broad maximum, so a lamellar ordering with a ratio of  $2 \times q_0$  and  $3 \times q_0$  cannot be excluded. Overall, the weak ordering of the morphology in polymers PS<sub>70</sub>-*b*-PDEAAm<sub>17</sub> and PS<sub>131</sub>-*b*-PDEAAm<sub>42</sub> as well as the unclear phase separation in polymer PS<sub>125</sub>-*b*-PDEAAm<sub>43</sub> are a hint for a border area of two different BCP morphologies. The expected morphology is usually estimated from the volume ratio of the different polymer blocks through the mean-field phase diagram.<sup>[36]</sup> The required density of PDEAAm and interaction parameters for this system have not been reported yet.

### 2.3. Micelle Formation of PS<sub>125</sub>-*b*-PDEAAm<sub>43</sub> BCPs

The micellization behavior of PS<sub>125</sub>-*b*-PDEAAm<sub>43</sub> prior to the membrane formation was examined in a binary solvent mixture of DMF and THF, which was considered a good solvent mixture for micelle formation and the intended SNIPS process. In this mixture, THF is a better solvent for the PS block and DMF is better for the PDEAAm block, as can be concluded by comparing



**Figure 2.** a) Transmission electron micrograph of an ultra-thin slice of PS<sub>70</sub>-b-PDEAAm<sub>17</sub>, stained with RuO<sub>4</sub> b) Transmission electron micrograph of an ultra-thin slice of PS<sub>125</sub>-b-PDEAAm<sub>43</sub>, stained with RuO<sub>4</sub> c) Transmission electron micrograph of an ultra-thin slice of PS<sub>131</sub>-b-PDEAAm<sub>42</sub>, stained with I<sub>2</sub> d–f) SAXS analysis of the corresponding BCPs.

**Table 2.** Hildebrandt and Hansen parameters of the relevant solvents and polymers.

Polymer/solvent	$\delta_d$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_D$ [MPa <sup>1/2</sup> ]
PS <sup>[38]</sup>	18.1 ± 0.1	1.9 ± 0.1	2.8 ± 0.1	18.4 ± 0.1
PDEAAm <sup>[39]</sup>	17.9	1.78	11.5	21.4
DMF <sup>[37]</sup>	17.4	13.7	11.3	24.8
THF <sup>[37]</sup>	16.8	5.7	8.0	18.6
THF/DMF (2:3 wt.%)	17.1	10.3	9.9	22.3

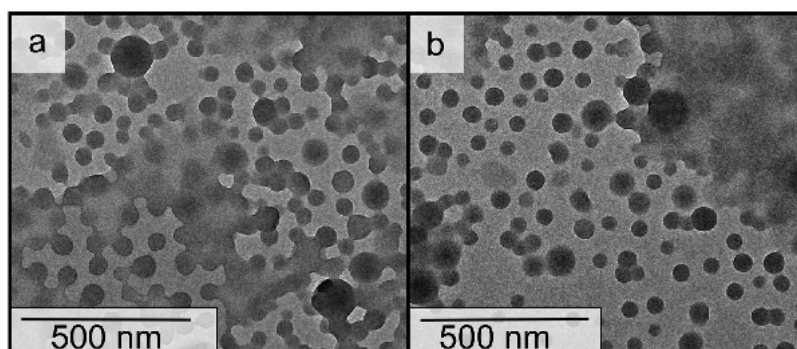
the experimentally determined Hildebrandt and Hansen parameters presented in Table 2. The overall value for the binary solvent mixture can then be calculated from the values of THF and DMF, weighted with their weight fraction and density.<sup>[37]</sup>

Based on these parameters, micelles were expected to form with a core of the PS block and a corona of PDEAAm, since the solvent mixture overall fits more closely to the latter. In Figure 3, the resulting polymer micelles are shown, as determined from TEM investigations, using a diluted mixture of  $\approx 0.002$  mg mL<sup>-1</sup> polymer PS<sub>125</sub>-b-PDEAAm<sub>43</sub> with THF and DMF (2:3 by weight).

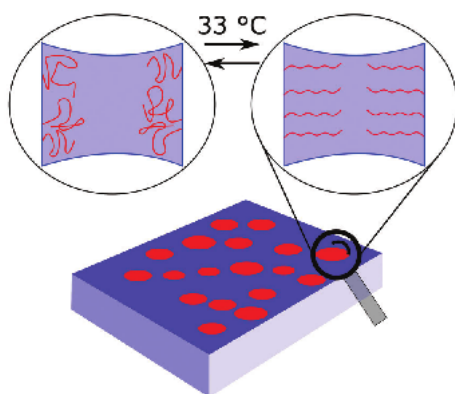
As can be concluded from these investigations, BCP micelles were observed with a diameter of  $45 \pm 6$  nm ( $N = 25$ ).

## 2.4. Membrane Characterization

Polymer membranes were fabricated from all three synthesized BCPs. To this end a polymer solution consisting of the binary solvent mixture of THF and DMF (2:3 by weight) and a solid content of  $\approx 25$  to 30 wt.% was prepared. This polymer solution was then cast on a polyester support and precipitated in water after defined evaporation times after doctor-blading. Based on the results of the micellization experiments, as well as the microphase separation investigation and the Hansen parameters, a NIPS mechanism during the membrane formation was plausible. Moreover, as the THF evaporated after casting the BCP solution, the solvent mixture became more favorable toward PDEAAm and a more dilute phase, featuring predominantly PDEAAm, and a more concentrated phase, featuring predominantly PS was expected. Generally, the more concentrated phase forms the matrix of the BCP membrane and the more dilute phase the pores.<sup>[40]</sup> The membranes were therefore expected to form a polystyrene matrix upon evaporation of THF, with the PDEAAm being on the inside of the



**Figure 3.** Transmission electron micrograph of a micellar solution ( $0.002 \text{ mg mL}^{-1}$ ) of  $\text{PS}_{125}\text{-}b\text{-PDEAAm}_{43}$  prepared in a THF/DMF (2:3 by weight) solvent mixture, both a,b) are from the same solution but from different regions of the sample.



**Figure 4.** Schematic view of the proposed membrane structure with a polystyrene matrix (blue) and PDEAAm (red) lined pores.

membrane pores. This is shown schematically in **Figure 4**. When heating the membrane above the LCST of PDEAAm in water or using hot water (above the LCST of  $33^\circ\text{C}$ ) within the filtration experiment, the PDEAAm chains, which were swollen below that temperature, are expected to collapse,<sup>[41,42]</sup> creating a larger pore volume and higher permeation.

First, the polymer  $\text{PS}_{70}\text{-}b\text{-PDEAAm}_{17}$  was dissolved in the binary mixture of THF and DMF (2:3 by weight). From this viscous solution with a solid content of 31%, a polymer film was cast with a doctor blade with a blade gap of  $200 \mu\text{m}$  on a polyester nonwoven. After an evaporation time of 15 s (polymer  $\text{PS}_{70}\text{-}b\text{-PDEAAm}_{17}$  and  $\text{PS}_{125}\text{-}b\text{-PDEAAm}_{43}$ ), or 10 s (polymer  $\text{PS}_{131}\text{-}b\text{-PDEAAm}_{42}$ ) the polymer film was precipitated in water. The variation of the evaporation times was chosen because of the membrane structure observed after 15 s for  $\text{PS}_{131}\text{-}b\text{-PDEAAm}_{42}$ , where almost no pores were observed (**Figure S5**, Supporting Information). As can be concluded from **Figure 5** the resulting membrane features regions of good pore formations (**Figure 5a**) and regions of poor pore formation with large areas without pores (**Figure 5b**).

Since the PDEAAm block exhibits an LCST in water and is soluble below this temperature, it was assumed that the precip-

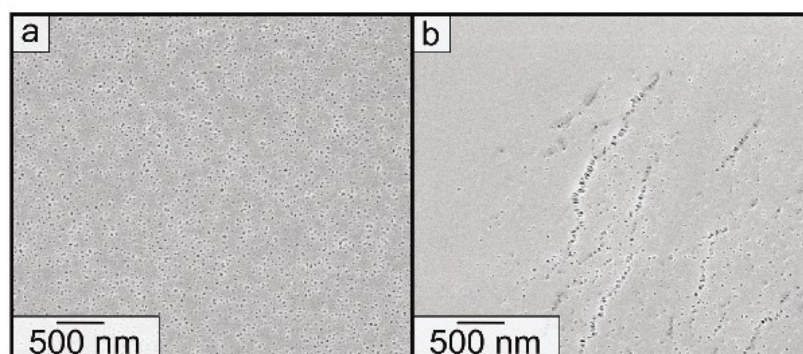
itation step could be an issue, since the water of the precipitation bath was at room temperature. With this in mind, the membranes were precipitated in water baths at  $40^\circ\text{C}$ . In **Figure 6**, the typical surface of the membranes is shown on the left-hand side, while cross-sections of the membranes are shown on the right-hand side.

The membrane of  $\text{PS}_{70}\text{-}b\text{-PDEAAm}_{17}$  shown in **Figure 6a,b** exhibited a porous structure with a diameter of  $22 \pm 6 \text{ nm}$  and a sponge-like sub-structure typical for NIPS membranes.<sup>[43]</sup> The  $\text{PS}_{125}\text{-}b\text{-PDEAAm}_{43}$  membrane structure shown in (c,d) was very similar to the first membrane, featuring a pore diameter of  $36 \pm 8 \text{ nm}$ . This increased pore diameter, which also seemed present in the sponge-like substructure, was attributed to the increase in molecular weight from polymer  $\text{PS}_{70}\text{-}b\text{-PDEAAm}_{17}$  to  $\text{PS}_{125}\text{-}b\text{-PDEAAm}_{43}$ . This molecular weight and pore size dependency was previously found for BCPs of polystyrene and poly(4-vinylpyridine).<sup>[44]</sup> In contrast, the membrane of polymer  $\text{PS}_{131}\text{-}b\text{-PDEAAm}_{42}$ , shown in **Figure 6e,f** featured a relatively dense surface with very large and ill-defined pores. Nevertheless, all membranes were subjected to thermo-responsive ultrafiltration experiments in the subsequent section to gain further insights into the switching capability.

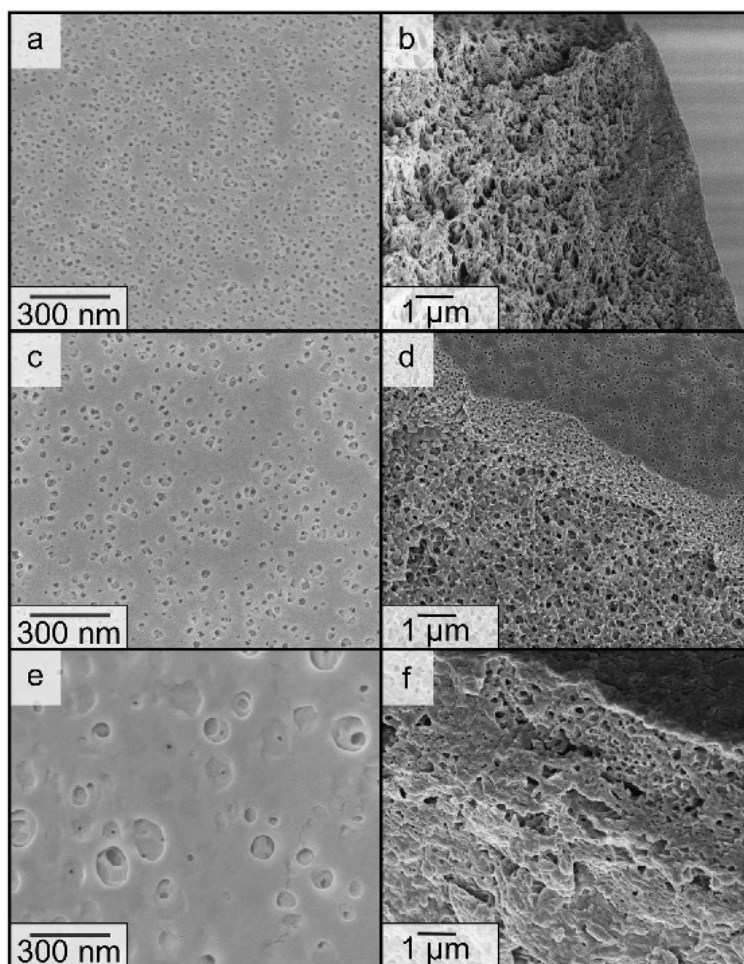
## 2.5. Characterization of the Thermo-Responsive Properties of the NIPS Membranes

To investigate the thermo-responsive behavior of the block copolymer membranes the water permeation was determined via a dead-end filtration cell. The measurements were carried out at room temperature (RT) and  $50^\circ\text{C}$ , i.e., well above the LCST of the PDEAAm block.<sup>[22]</sup> In **Table 3** the mean values are summarized. The values for measurements at  $50^\circ\text{C}$  are corrected for the viscosity change of water (as shown in the Equation S4, Supporting Information).

At first, the different water permeation at room temperature directly correlated with the pore diameters found within the SEM images of the BCP membranes, shown in **Figure 5**. From  $\text{PS}_{70}\text{-}b\text{-PDEAAm}_{17}$  to  $\text{PS}_{125}\text{-}b\text{-PDEAAm}_{43}$  the average diameter increased by roughly 50 %, and the membrane of  $\text{PS}_{131}\text{-}b\text{-PDEAAm}_{42}$  exhibited an irregular surface without well-defined



**Figure 5.** Scanning electron micrographs of the membranes from polymer  $PS_{70}$ - $b$ -PDEAAm<sub>17</sub> precipitated at room temperature. a) Area with good pore distribution b) Area of poor pore formation.



**Figure 6.** Scanning electron micrographs of the membrane surface and cross-section of the membranes of a,b)  $PS_{70}$ - $b$ -PDEAAm<sub>17</sub>, c,d)  $PS_{125}$ - $b$ -PDEAAm<sub>43</sub> with 15 s evaporation time, and e,f)  $PS_{131}$ - $b$ -PDEAAm<sub>42</sub> with 10 s evaporation time.

**Table 3.** Summary of the means of the water permeation for the three PS-*b*-PDEAAm block copolymer membranes, measured at room temperature and 50 °C as well as at room temperature after 50 °C. The water permeation values at 50 °C are corrected for the viscosity change of water, as shown in the experimental section.

Membrane	RT [Lbar <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]	50 °C [corr.] [Lbar <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]	RT <sub>after</sub> 50 °C [Lbar <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]
PS <sub>70</sub> - <i>b</i> -PDEAAm <sub>17</sub>	25	590	77
PS <sub>125</sub> - <i>b</i> -PDEAAm <sub>43</sub>	512	757	395
PS <sub>131</sub> - <i>b</i> -PDEAAm <sub>42</sub>	48	261	118

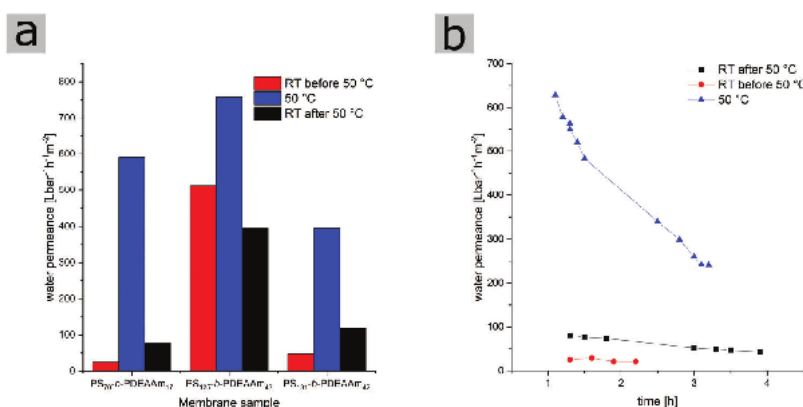
pores. Therefore, the obtained values were within the expected range. When comparing the change in water permeation from RT to 50 °C there was a 23-fold increase of the water permeation for the membrane PS<sub>70</sub>-*b*-PDEAAm<sub>17</sub>, whereas the increase for PS<sub>125</sub>-*b*-PDEAAm<sub>43</sub> and PS<sub>131</sub>-*b*-PDEAAm<sub>42</sub> was found to be much smaller. This behavior could be attributed to the average pore size, as obtained from the SEM images in Figure 6. As the increase in water permeation is facilitated via the collapse of the PDEAAm chains, illustrated in Figure 4, the relative change of diameter of the smaller pores could be larger than for the larger pores. Finally, the permeation at room temperature and after the membrane was exposed to 50 °C showed a value in the same range as before. For membranes of PS<sub>70</sub>-*b*-PDEAAm<sub>17</sub> and PS<sub>131</sub>-*b*-PDEAAm<sub>42</sub> the permeation stays higher and for PS<sub>125</sub>-*b*-PDEAAm<sub>43</sub> the permeation is decreased, compared to the first measurements at room temperature. This observation could be corroborated by findings from the scanning electron micrographs taken after the permeation measurements, as shown in Figure 8. The surface of PS<sub>70</sub>-*b*-PDEAAm<sub>17</sub> shows no discernable change, and the pore diameter stayed unchanged within the error limits. In contrast, the BCP membrane obtained from PS<sub>125</sub>-*b*-PDEAAm<sub>43</sub> showed a membrane surface signifi-

cantly changed with fewer pores, which can explain the decreased permeation for this sample.

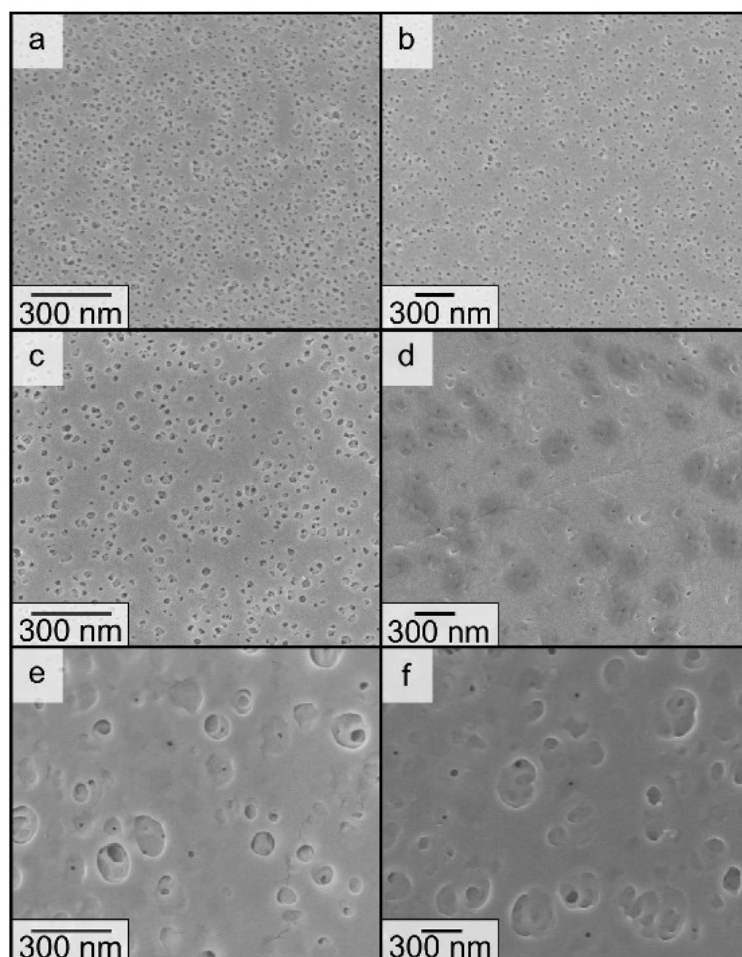
For a better understanding of these changes in the membrane performance when crossing the LCST of PDEAAm, the water permeation for the membrane cast from PS<sub>70</sub>-*b*-PDEAAm<sub>17</sub> was monitored over a longer period of time. In Figure 7b the course of the water permeation is shown in dependence on time. Porous polymer membranes are expected to be compressed by the applied water pressure and therefore exhibit a decreasing permeation at constant pressure, when exposed over long periods. A higher porosity leads to more compression and therefore a lower permeation, as shown by PERSSON et al.<sup>[45]</sup> Figure 7b) shows the higher porosity at elevated temperatures. This higher porosity is easily explained by the collapse of the PDEAAm chains throughout the membrane. It shows the addressability of the LCST within the whole membrane in contrast to being a surface phenomenon. Analogously, this chain collapse could explain the loss of surface structure during the measurement at 50 °C in the membrane of PS<sub>125</sub>-*b*-PDEAAm<sub>43</sub>. The larger pores on the surface and cross-section, could collapse partially or fully when the pressure is applied while the PDEAAm chains are in the collapsed state (Figure 6).

### 3. Conclusion

To summarize, we were able to polymerize styrene and diethyl acrylamide via sequential anionic polymerization, utilizing diphenylethylene as a steric mediator, as well as triethyl borane as Lewis acid functioning as a complexing agent during the polymerization of DEAAm. These block copolymers were characterized via SEC, <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy, and DSC. Three block copolymers with molecular weights of 87.4 to 173 kg mol<sup>-1</sup> were obtained. The microphase separation in the bulk state was investigated by TEM and SAXS on thin film slices. For the polymers PS<sub>70</sub>-*b*-PDEAAm<sub>17</sub> and PS<sub>131</sub>-*b*-PDEAAm<sub>42</sub> a hexagonal cylindrical morphology was found, while for polymer PS<sub>125</sub>-*b*-PDEAAm<sub>43</sub> only disordered structures could be elucidated. Following, the micellization of the block copolymers was investigated in a



**Figure 7.** a) Bar diagram of the mean values of the water permeation, showing the values for room temperature, 50 °C and room temperature again after the measurement at elevated temperature, measured at 1 bar trans membrane pressure. b) Water permeation evolution of the membrane of P1 in dependence of time, after an equilibration period of 1 h, measured at 1 bar trans membrane pressure.



**Figure 8.** Scanning electron micrographs of the membrane surface from before and after the water permeation measurements at room temperature and 50 °C a) P1 before measurement, featuring a pore size of  $22 \pm 6$  nm b) P1 after measurement, featuring a pore size of  $21 \pm 4$  nm c) P2 before measurement featuring a pore size of  $36 \pm 8$  nm d) P2 after measurement, featuring an irregular surface with some pores still visible e,f)  $\text{PS}_{131}\text{-}b\text{-PDEAAm}_{42}$  before and after measurement, featuring an irregular surface, with some pores visible.

binary solvent mixture of THF and DMF (2:3 by weight) and block copolymer micelles with a diameter of 45 nm were observed in a TEM micrograph. Based on the Hildebrandt and Hansen parameters of the polymers and solvents, polystyrene micelle cores and a corona of PDEAAm were expected. Ultra-filtration membranes from all three polymers were fabricated using the NIPS procedure. The first tests found a better pore formation at elevated temperatures of the precipitation bath, which was explained by the LCST behavior of the PDEAAm block. Only the polymers  $\text{PS}_{70}\text{-}b\text{-PDEAAm}_{17}$  and  $\text{PS}_{125}\text{-}b\text{-PDEAAm}_{43}$  showed a typical membrane surface for the NIPS process. The surface of the membrane of polymer  $\text{PS}_{131}\text{-}b\text{-PDEAAm}_{42}$  was denser with larger, ill-defined pores. The thermo-responsive behavior of these membranes was investigated using water

permeance measurements in a dead-end filtration cell at 1 bar trans-membrane pressure. An up to 23-fold increase in water permeation at 50 °C compared to room temperature was found, which was explained by the PDEAAm chain collapse when crossing the LCST. Differences between the membranes were correlated to the different pore sizes, determined via SEM images. Subsequent measurement of the water permeation at room temperature showed the reversibility of the thermal switching of the membrane for polymers  $\text{PS}_{70}\text{-}b\text{-PDEAAm}_{17}$  and  $\text{PS}_{131}\text{-}b\text{-PDEAAm}_{42}$ . In contrast, the membrane of polymer  $\text{PS}_{125}\text{-}b\text{-PDEAAm}_{43}$  was damaged during the experiment. The larger pore size and increased porosity of this membrane sample explained this observation. The addressability of the PDEAAm chains throughout the membrane was shown in a permeance

measurement over a more extended time by comparing the decrease in permeance between room temperature and 50 °C. This new membrane system could find valuable applications in the bio-medicinal separation sector, as the thermo-responsive segment features excellent bio compatibility and the LCST is close to human body temperature. Furthermore, this thermo-responsive membrane could be combined with other external triggers such as pH, redox or light in order to gain additional switchable membrane features for novel applications and separation capabilities.<sup>[46–48]</sup>

#### 4. Experimental Section

**Materials:** All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA), Fisher Scientific (Hampton, NH, USA), Th. Geyer (Renningen, Germany), TCI (Tokyo, Japan), Deutero (Kastellaun, Germany) and used as received unless otherwise stated. For anionic polymerization THF was treated with 1,1-diphenylethylene (DPE) and *n*-butyllithium (*n*-BuLi). Styrene (S) and *N,N*-diethyl acrylamide (DEAAm) were dried by stirring over calcium hydride (CaH<sub>2</sub>) followed by cryo transfer to concentrated di-*n*-butylmagnesium (0.5 M solution in heptane) or rather triisobutylaluminum (25 wt.% in hexane) for DEAAm. After final transfer reagents were stored in a nitrogen-filled glovebox at –18 °C. Anionic polymerizations were carried out under a nitrogen atmosphere in a glovebox equipped with a Coldwell apparatus.

**Characterization:** Standard size-exclusion chromatography (SEC) in THF was performed with a PSS SECcurity2 system composed of a 1260 IsoPump G7110B (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), a 1260 VWD-detector G7162A at 270 nm (Agilent) and a 1260 RI-detector G7114A at 30 °C (Agilent), with THF (HPLC grade) as mobile phase (flow rate 1 mL min<sup>–1</sup>) on a SDV column set (SDV 10<sup>3</sup>, SDV 10<sup>5</sup>, and SDV 10<sup>6</sup>) from PSS (Polymer Standard Service, Mainz, Germany). Calibration was carried out using PS standards (from PSS). SEC in DMF (HPLC grade) was performed with a Waters (Milford, MA, USA) system composed of a 515 HPLC Pump, a 2487 UV-detector at 260 nm and a 2410 RI-detector at 40 °C, with DMF (1 g L<sup>–1</sup> LiBr) as mobile phase (flow rate 1 mL min<sup>–1</sup>) on a GRAM column set (GRAM 30, GRAM 1000, and GRAM 1000) from PSS (Polymer Standard Service, Mainz, Germany) at 60 °C. Calibration was carried out using PMMA standards. For data acquisition and evaluation of the measurements, PSS WinGPC UniChrom 8.2 was used.

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded on a Bruker Avance II 400 spectrometer (Bruker Co, Billerica, MA, USA) with a 9.4 T Ultrashield Plus Magnet, a BBFO probe, and referenced by using the solvent signals. For processing and evaluation of the spectra MestReNova 14.2.0 (MestReLab Research S.L., Santiago de Compostela, Spain) was used.

Differential scanning calorimetry (DSC) was carried out using a Netzsch DSC 214 Polyma in aluminum crucibles with a heating rate of 10 K min<sup>–1</sup> and nitrogen as both protective and purge gas in flow rates of 60 and 40 mL min<sup>–1</sup>, respectively. DSC data were evaluated using NETZSCH Proteus Thermal Analysis 8.0.1.

Ultrathin sections (40 nm) were prepared with an ultramicrotome (Reichert Ultracut by Leica Microsystems, Wetzlar, Germany) and placed on a copper grid.

TEM Images were obtained using a JEOL JEM-2100 LaB<sub>6</sub> electron microscope (JEOL Ltd. Tokyo, Japan) with 200 kV acceleration voltage; 0.14 nm line resolution and a Gatan Orius SC1000 camera (Gatan Inc. Pleasanton, CA, USA) in the brightfield mode.

Staining was a commonly used method for TEM sample preparation and analysis of BCP morphologies in the bulk state. For this purpose, the staining agent was added via vapor deposition – and therefore very low concentrations – to the thin slices of the BCP films. A change in the morphology was not expected, but results obtained from TEM measurements should be compared to other techniques (SAXS, AFM, ...) to verify observed morphologies.<sup>[49–51]</sup>

**Table 4.** Exact contents of the NIPS solutions for the different polymer solutions.

Component	PS <sub>70</sub> - <i>b</i> -PDEAAm <sub>17</sub>	PS <sub>125</sub> - <i>b</i> -PDEAAm <sub>43</sub>	PS <sub>131</sub> - <i>b</i> -PDEAAm <sub>42</sub>
Polymer [g]	0.592	0.490	0.489
THF [g]	0.526	0.562	0.563
DMF [g]	0.790	0.830	0.829
Solid content [%]	31.0	26.0	26.0

Scanning electron microscopy (SEM) was carried out on a Zeiss Sigma VP device (GeminiSEM 500) using the software SmartSEM Version 6.07. The samples were mounted on an aluminum stud using adhesive carbon pad and sputter-coated with ≈6 nm platinum using an Automatic Turbo Coater PLASMATOOL 125 SIN 2020\_131 from Ingenieurbüro Peter Liebscher. High-resolution micrographs were collected via in-lens detector with acceleration voltages between 1 and 3 kV in high-current mode, 20 μm aperture.

Small-Angle X-ray Scattering (SAXS) experiments were performed using a Xeuss 2.0 instrument (Xenocs, Grenoble, France). The X-ray beam of a copper K<sub>α</sub> source (wavelength λ = 0.154 Å) was focused on the sample with a spot size of 0.25 mm<sup>2</sup>. Measurements were performed at a sample-detector distance of ≈2.5 m, calibrated using a silver behenate standard. This resulted in an accessible momentum transfer range of 0.005 < *q* < 0.23 Å<sup>–1</sup>, with *q* = 4π × sin(θ/2)/λ and θ the scattering angle. The data were azimuthally averaged to obtain *I*(*q*). The samples were placed directly in the beam, without the need of using a sample container. The acquisition time for each sample was 1 h.

##### Synthesis: Exemplary Synthesis of PS<sub>70</sub>-*b*-PDEAAm<sub>17</sub>

In a nitrogen-filled glovebox 3.30 mL styrene (3.00 g; 28.8 mmol; 800 eq) was dissolved in ≈80 mL of freshly distilled THF. After cooling to –78 °C, 25.7 μL *n*-butyllithium (1.4 M; 36.0 μmol; 1.00 eq) was added quickly to initiate the polymerization. After 1.5 h a sample of the yellow solution was taken, terminated by the addition of degassed MeOH and precipitated. 13.0 μL 1,1-diphenylethylene (13.3 mg; 73.8 μmol; 2.05 eq) were added and the red solution was kept at room temperature for 0.5 h. After cooling to 0 °C, 0.35 mL triethyl borane (1.0 M; 350 μmol; 9.72 eq) and 1.00 mL *N,N*-diethyl acrylamide (0.924 g; 7.27 mmol; 202 eq). After a reaction time of 14 h the polymerization was terminated by addition of degassed MeOH. The polymer was precipitated in hexane (synthetic grade) and dried in vacuo at 40 °C. The analytical data for each polymer is presented in Table 1.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>; δ in ppm): 7.2–6.2 (br, 5H, ar); 3.6–3.0 (br, 4H, N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.2–0.6 (alkyl).

**Bulk Morphologies:** The polymers were dissolved in chloroform (p.a.) to examine the bulk morphology of the block copolymers. After slow solvent evaporation, the polymer film was dried in vacuo at 40 °C over night. Finally, the polymer was temperature annealed at 130 °C under a nitrogen atmosphere for at least 4 days. Ultrathin sections (40 nm) were prepared via ultramicrotomy and the resulting films were vapor stained with iodine (>99.5 %) for 3 h or ruthenium oxide (0.5 % in H<sub>2</sub>O) for 5 min. For a higher stability, the thin sections were carbon coated. Images of the bulk morphologies were obtained by TEM.

**NIPS Process:** An appropriate amount of Polymer PS-*b*-PDEAAm was dissolved in a mixture of THF and DMF (2:3 by weight) aiming for a weight fraction of 25%. This polymer solution was cast via a doctor blade with a gap width of 200 μm on a polyester nonwoven support and after 10 s, or 15 s precipitated in a water bath. The water bath was temperature controlled on either room temperature (22 °C) or 40 °C. In Table 4 the exact measurements are given.

**Water-Permeation Measurements:** The water permeance measurements were carried out in a dead-end flow cell with a volume of 400 mL and a membrane diameter of 1 cm. Fresh water was supplied by a pressure pot from Sartorius AG, type SM 17 530, whereby the pressure was generated from nitrogen gas.

The water used was purified by an ELGA CLASSIC UVF water purification system and exhibits a resistance of  $20 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ .

**Measurements at Room Temperature<sup>[52]</sup>:** The membrane was conditioned for 30 min in water before being placed in the dead-end flow cell. The system was operated at a pressure of 1 bar for 1 h, before three samples were collected in 10 min each. The permeation was calculated from the weight of the water as the mean of the three samples.

**Measurements at 50 °C:** The membrane was conditioned for 1 h in 50 °C water before being placed in the dead-end flow cell, which in turn was placed in a water bath at 50 °C. The system was operated at a pressure of 1 bar for 1 h, before three samples were collected in 10 min each. The permeation was calculated from the weight of the water.

**Measurement of Permeation Diagram:** For both temperatures the membrane was conditioned the same way as for the permeation measurements and subsequently placed in the filtration system and further conditioned at the measurement pressure for 1 h. The water permeation was monitored over 2–4 h over appropriate time intervals.

## Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

## Acknowledgements

The authors thank Blandine Boßmann for help with SEC, DSC and TGA measurements. M.F., J.P., and M.G. thank for partial financial support in the frame of the cooperation platform iCARE for engineering sciences. This research was supported by the DFG project GA2169/7-1 in association with the DFG-funded consortium (DFG-PAK 962/1).

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

## Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

## Keywords

anionic polymerization, block copolymers, LCST polymers, membranes, self-assembly, stimuli-responsive polymers, ultra-filtration

Received: March 28, 2023

Revised: May 12, 2023

Published online: June 4, 2023

- [1] M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 101.
- [2] C. G. Schäfer, M. Gallei, J. T. Zahn, J. Engelhardt, G. P. Hellmann, M. Rehahn, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 2309.
- [3] L. Montero De Espinosa, W. Meesorn, D. Moatsou, C. Weder, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 12851.

- [4] Z.-Q. Cao, G.-J. Wang, *Chem. Rec.* **2016**, 16, 1398.
- [5] Y. Zhao, L.-P. Lv, S. Jiang, K. Landfester, D. Crespy, *Polym. Chem.* **2015**, 6, 4197.
- [6] P. Schattling, F. D. Jochum, P. Theato, *Polym. Chem.* **2014**, 5, 25.
- [7] X. Huang, H. Mutlu, P. Theato, *Nanoscale* **2020**, 12, 21316.
- [8] J. M. Weissman, H. B. Sunkara, A. S. Tse, S. A. Asher, *Science* **1996**, 274, 959.
- [9] F. A. Plamper, M. Ballauff, A. H. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14538.
- [10] F. A. Plamper, M. Ruppel, A. Schmalz, O. Borisov, M. Ballauff, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2007**, 40, 8361.
- [11] S. Kuroyanagi, N. Shimada, S. Fujii, T. Furuta, A. Harada, K. Sakurai, A. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 1261.
- [12] M. Appold, C. Mari, C. Lederle, J. Elbert, C. Schmidt, I. Ott, B. Stühn, G. Gasser, M. Gallei, *Polym. Chem.* **2017**, 8, 890.
- [13] D. Dutta, W. Ke, L. Xi, W. Yin, M. Zhou, Z. Ge, *Wiley Interdiscip. Rev.: Nanomed. Nanobiotechnol.* **2020**, 12, e1585.
- [14] N. Rapoport, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 962.
- [15] A. Kolberg, C. Wenzel, K. Hackenstrass, R. Schwarzl, C. Rüttiger, T. Hugel, M. Gallei, R. R. Netz, B. N. Balzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 11603.
- [16] S. Frost, M. Ulbricht, *J. Membr. Sci.* **2013**, 448, 1.
- [17] B. P. Tripathi, N. C. Dubey, F. Simon, M. Stamm, *RSC Adv.* **2014**, 4, 34073.
- [18] F. Schacher, M. Ulbricht, A. H. E. Müller, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 1040.
- [19] M. Cetintas, J. De Grooth, A. H. Hofman, H. M. Van Der Kooij, K. Loos, W. M. De Vos, M. Kamperman, *Polym. Chem.* **2017**, 8, 2235.
- [20] J. Cai, S. Zhou, Y. Zhao, A. Xue, Y. Zhang, M. Li, W. Xing, *RSC Adv.* **2016**, 6, 62186.
- [21] M. Heskins, J. E. Guillet, *J. Macromol. Sci.: Part A – Chem.* **1968**, 2, 1441.
- [22] I. Idziak, D. Avoce, D. Lessard, D. Gravel, X. X. Zhu, *Macromolecules* **1999**, 32, 1260.
- [23] Y. Maeda, T. Nakamura, I. Ikeda, *Macromolecules* **2002**, 35, 10172.
- [24] H. Cheng, L. Shen, C. Wu, *Macromolecules* **2006**, 39, 2325.
- [25] M. Panayiotou, R. Freitag, *Polymer* **2005**, 46, 6777.
- [26] J. I. Ngadaonye, L. M. Geever, J. Killion, C. L. Higginbotham, *J. Polym. Res.* **2013**, 20, 161.
- [27] D. Baskaran, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 521.
- [28] C. Zune, R. Jérôme, *Prog. Polym. Sci.* **1999**, 24, 631.
- [29] T. Ishizone, K. Yoshimura, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules* **1998**, 31, 8706.
- [30] M. Kobayashi, S. Okuyama, T. Ishizone, S. Nakahama, *Macromolecules* **1999**, 32, 6466.
- [31] X. André, K. Benmohamed, A. V. Yakimansky, G. I. Litvinenko, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2006**, 39, 2773.
- [32] M. Kobayashi, T. Ishizone, S. Nakahama, *Macromolecules* **2000**, 33, 4411.
- [33] L. Vinogradova, L. Fedorova, H.-J. P. Adler, D. Kuckling, D. Seifert, C. B. Tsvetanov, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 1126.
- [34] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, D. R. Bloch, *Polymer Handbook*, Wiley, New York **1999**.
- [35] I. W. Hamley, V. Castelletto, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 909.
- [36] M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules* **1996**, 29, 1091.
- [37] A. F. M. Barton, *Chem. Rev.* **1975**, 75, 731.
- [38] R. Mieczkowski, *Eur. Polym. J.* **1989**, 25, 1055.
- [39] H. Ahmad, *J. Macromol. Sci.: Part A – Chem.* **2006**, 17, 585.
- [40] S. P. Nunes, *Macromolecules* **2016**, 49, 2905.
- [41] G. Luna-Bárcenas, D. G. Gromov, J. C. Meredith, I. C. Sanchez, J. J. De Pablo, K. P. Johnston, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 278, 302.
- [42] T. E. De Oliveira, C. M. Marques, P. A. Netz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 10100.

- [43] C. A. Smolders, A. J. Reuvers, R. M. Boom, I. M. Wienk, *J. Membr. Sci.* **1992**, 73, 259.
- [44] M. Gallei, S. Rangou, V. Filiz, K. Buhr, S. Bolmer, C. Abetz, V. Abetz, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 1037.
- [45] K. M. Persson, V. Gekas, G. Trägårdh, *J. Membr. Sci.* **1995**, 100, 155.
- [46] J. Morsbach, J. Elbert, C. Rüttiger, S. Winzen, H. Frey, M. Gallei, *Macromolecules* **2016**, 49, 3406.
- [47] R. H. Staff, M. Gallei, K. Landfester, D. Crespy, *Macromolecules* **2014**, 47, 4876.
- [48] C. Rüttiger, S. Mehlhase, S. Vowinkel, G. Cherkashinin, N. Liu, C. Dietz, R. W. Stark, M. Biesalski, M. Gallei, *Polymer* **2016**, 98, 429.
- [49] M. Steube, T. Johann, M. Plank, S. Tjaberings, A. H. Gröschel, M. Gallei, H. Frey, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2019**, 52, 9299.
- [50] C. Rüttiger, M. Appold, H. Didzoleit, A. Eils, C. Dietz, R. W. Stark, B. Stühn, M. Gallei, *Macromolecules* **2016**, 49, 3415.
- [51] M. Appold, C. Rüttiger, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, 219, 1700187.
- [52] J. Gaalken, M. Ulbricht, *J. Polym. Sci.* **2020**, 58, 2561.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden mesoporöse funktionale Materialien aus Blockcopolymeren als weiche Template hergestellt. Dies wurde in drei Teilarbeiten in Form wissenschaftlicher Publikationen in Fachjournals präsentiert. Die Publikationen umfassen die Synthese und die molekulare Charakterisierung neuartiger Blockcopolymere über kontrollierte Polymerisationsmethoden, die Analyse zur Mikrophasenseparation, sowie die Untersuchung der Bildung von porösen Strukturen.

In Strategie (A) sollte unter Verwendung eines selektiv abbaubaren Segments ein poröses, funktionales Material hergestellt werden. Für die Umsetzung wurde Polyisopren-*block*-Poly(2-vinylpyridin) (PI-*b*-P2VP) mittels sequenzieller anionischer Polymerisation synthetisiert. Aus einem Polymerfilm mit Kugelmorphologie konnte durch eine kurzzeitige Behandlung mit Ozon ein entsprechender P2VP-Film mit geordneten, sphärischen Poren generiert werden. Hierbei wurden die PI-Einheiten gezielt abgebaut und herausgewaschen. Zur Erzeugung einer größeren Inneren Oberfläche wurde dieses Konzept auf eine hierarchisch poröse Struktur übertragen, indem Cellulosefasern als poröser Träger verwendet wurde. Ein Coating mit PI-*b*-P2VP von wenigen Mikrometern Schichtdicke wurde im Anschluss mit 1,4-Diiodbutan vernetzt und dadurch stabilisiert. Danach wurde durch den ozonolytischen Abbau der PI-Segmente die poröse Struktur erzeugt. In dieser Arbeit ermöglichte das Polymerdesign das Generieren maßgeschneiderter, geordneter poröser Mikrostrukturen. Die pH-responsive Funktion des Matrixsegmentes konnte dabei, trotz Vernetzung und Behandlung mit Ozon, erhalten werden. Diese Arbeit zeigt, dass Ozon dazu geeignet ist, selbst durch eine dichte, vernetzte P2VP-Struktur hindurch PI abzubauen, ohne die Struktur oder die Funktion des P2VP zu zerstören.

In einem weiteren Lösungsansatz der Strategie (A) wurde Polyacrylnitril-*block*-Polymethylmethacrylat (PAN-*b*-PMMA) in einem zweistufigen Verfahren aus einer Kombination der ARGET-ATRP mit der klassischen ATRP synthetisiert. Das PAN-*b*-PMMA wurde in Form eines Polymerfilms oxidativ stabilisiert und pyrolysiert, sodass das Polyacrylnitril in ein mesoporöses, strukturiertes Kohlenstoffmaterial überführt werden konnte. Das PAN-*b*-PMMA wurde weiterhin mit 3-Ferrocenylpropylamin funktionalisiert, um ein präkeramisches Blockcopolymer zu erhalten. Dieses wurde ebenfalls durch oxidative Stabilisation und Pyrolyse in ein hierarchisch poröses, eisenoxidhaltiges Kohlenstoffmaterial umgesetzt.

Bei der Herstellung der porösen Struktur durch Ozonolyse bleibt die chemische Struktur und somit die Funktion des verbleibenden Segments (P2VP) erhalten, während bei der zweiten Auslegung mittels Pyrolyse von PAN die chemische Struktur dieses Segments gezielt

verändert wird. Nur die zweite Methode ermöglicht demnach auch das Einbringen präkeramischer Komponenten, was hier anhand des Ferrocenderivates demonstriert wurde.

Die gezeigte Templat-Route hebt sich von den bisher bekannten Systemen ab, da der selektive Abbau nicht nur im Dünnschicht, sondern auch in der Bulkphase angewendet werden kann. Die gezeigten Materialien, vor allem das Ferrocen-funktionalisierte PAN-Blockcopolymer, haben großes Potential für die Elektrokatalyse oder Energiespeicherung. Hier ist es denkbar, anstatt des Ferrocenderivates auch andere metallische Präkursoren einzusetzen. Das P2VP-System ist ähnlich vielversprechend, da die Vinylpyridin-Einheiten bekanntermaßen auch Metalle und metallische Nanopartikel koordinieren, und so katalytisch aktive Zentren in das mesoporöse Material eingebracht werden könnten.

In diesen beiden zusammengefassten Arbeiten wird das Prinzip der Mikrophasenseparation in der Bulk-Phase als Grundlage für die Bildung von mesoporösen Strukturen genutzt. Dabei wurden jeweils mehrstufige Verfahren angewendet, um hierarchisch poröse strukturierte Materialien zu generieren. Mit einem Phaseninversionsverfahren, wie dem SNIPS-Prozess, können hierarchisch poröse Membranen durch einen Lösungsmittelaustausch erhalten werden, was nur einen Fabrikationsschritt erfordert.

Mit Strategie (B) wurde die Herstellung einer asymmetrisch isoporösen Blockcopolymermembran über den SNIPS-Prozess mit verbesserter intrinsischer Stabilität verfolgt. Für die Umsetzung fiel die Wahl auf das Blockcopolymer Poly(styrol-co-acrylnitril)-*block*-Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) (PSAN-*b*-PHEMA), welches ebenfalls in einer zweistufigen Route aus ARGET-ATRP und klassischer ATRP kontrolliert synthetisiert wurde. Die bisher gängigen Ultrafiltrationsmembranen aus dem SNIPS-Prozess haben PS als Matrix, welches zwar die notwendige Festigkeit und Löslichkeit besitzt, aber auch brüchig und spröde ist. Eine verbesserte mechanische Stabilität von PSAN gegenüber PS wurde durch Messungen des Elastizitätsmoduls im AFM nachgewiesen. Die Bildung der Blockcopolymermembran erfolgte in Anlehnung an PS-*b*-PHEMA im SNIPS-Verfahren mit dem Lösungsmittelsystem THF/DMF/DOX. Mittels Anpassung des Verfahrens durch einen geringeren Nassfilmauftrag sowie einen höheren THF-Anteil im Lösungsmittelgemisch gelang erstmals die erfolgreiche Bildung gleichförmiger, geordneter Poren an der Membranoberfläche. Die Untersuchung der Mikrophasenseparation dieses amphiphilen Blockcopolymers mit funktionalen Einheiten in beiden Segmenten zeigte geordnete Gleichgewichtsstrukturen, darunter auch bikontinuierliche Morphologien. Die großen Domänenabstände der Mikrophasen deuten außerdem darauf hin, dass dieses amphiphile Blockcopolymer einen hohen  $\chi$ -Parameter aufweist. Das legt nahe, dass bereits bei geringen Molmassen der Polymersegmente geordnete Strukturen beobachtet werden könnten. Diese Eigenschaften machen das hier

hergestellte und untersuchte PSAN-*b*-PHEMA, unabhängig von den Anwendungen als asymmetrisch isoporöse Blockcopolymermembranen, besonders interessant.

Für die Arbeit an mechanisch stabilen Ultrafiltrationsmembranen auf Blockcopolymerbasis wurde hier neben dem PSAN-basierten System ebenfalls ein Methacrylat-basiertes System vorgestellt, welches durch die statistische Inkorporation funktionaler Monomere nachträglich mit UV-Strahlung vernetzt wurde. Die vernetzte Membran zeigte hierbei einen erhöhten Wasserfluss im Vergleich zur unvernetzten Membran. Bei der PSAN-basierten Membran steht die Optimierung des Wasserflusses aus. Ein großer Vorteil der PSAN-basierten Membran liegt wiederum in der intrinsisch gegebenen mechanischen Stabilität, die somit keine Nachbehandlung erfordert.

Die modernen Methoden der kontrollierten Polymersynthese wurden in dieser Arbeit genutzt, um neuartige, funktionale Blockcopolymere zu synthetisieren. Die entwickelte Synthesestrategie für PAN und dessen Copolymere über eine zweistufige ATRP-Route eröffnet weitere Möglichkeiten, mit weichen Blockcopolymeremplaten neue und verbesserte Materialien herzustellen. Insbesondere Blockcopolymere mit funktionalen Einheiten in beiden Polymersegmenten zeigen abweichendes Phasenverhalten von den klassischen, bereits gut untersuchten Systemen und erweitern die Vielfalt und Möglichkeiten im Bereich der weichen Template für die Nanotechnologie. Im Hinblick auf die besonderen Vorteile von bikontinuierlichen Mikrophasen zeigt das hier erstmals untersuchte Blockcopolymer PSAN-*b*-PHEMA ein vielversprechendes Verhalten. Durch die weitere morphologische Charakterisierung von diesem und ähnlichen Blockcopolymeren kann die Vielfalt an funktionalen Materialien mit bikontinuierlicher Mikrophasenstruktur erweitert werden. Hierarchisch poröse, funktionale Strukturen besitzen ein großes Potential hinsichtlich katalytischer und sensorischer Anwendungen, wie beispielsweise als Elektrodenmaterialien in der Brennstoffzelle oder für die Energiespeicherung, oder auch als asymmetrisch poröse Membranen, die sowohl zur Wasseraufbereitung als auch als Sensoren eingesetzt werden können.

In dieser Arbeit wurden neue Blockcopolymere synthetisiert und in verschiedenen Routen zu porösen, funktionalen Materialien umgesetzt. Jene Materialien bieten wiederum eine große Spielwiese für die Polymerchemie und Materialwissenschaft, um komplexe Systeme und ihre Prozesse genauer zu untersuchen, weiterzuentwickeln und so eine Materialplattform für relevante Technologien der Nachhaltigkeitsstrategien zu generieren.

## Referenzen

- [1] a) R. Mülhaupt, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2004**, 43, 1054; b) W. Jost, *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1962**, 66, 77.
- [2] L. Gemmer, Q. Hu, B.-J. Niebuur, T. Kraus, B. N. Balzer, M. Gallei, *Polymer Chemistry* **2022**, 13, 4028.
- [3] L. Gemmer, B.-J. Niebuur, C. Dietz, D. Rauber, M. Plank, F. V. Frieß, V. Presser, R. W. Stark, T. Kraus, M. Gallei, *Polym. Chem.* **2023**, 14, 4825.
- [4] S. Heinz, L. Gemmer, O. Janka, M. Gallei, *Polymers* **2024**, 16.
- [5] F. V. Frieß, Q. Hu, J. Mayer, L. Gemmer, V. Presser, B. N. Balzer, M. Gallei, *Macromolecular rapid communications* **2022**, 43, e2100632.
- [6] F. V. Frieß, F. Hartmann, L. Gemmer, J. Pieschel, B.-J. Niebuur, M. Faust, T. Kraus, V. Presser, M. Gallei, *Macromolecular Materials and Engineering* **2023**.
- [7] H. Hübner, B.-J. Niebuur, O. Janka, L. Gemmer, M. Koch, T. Kraus, G. Kickelbick, B. Stühn, M. Gallei, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2023**, 224, 2200178.
- [8] C. Cummins, R. Lundy, J. J. Walsh, V. Ponsinet, G. Fleury, M. A. Morris, *Nano Today* **2020**, 35, 100936.
- [9] C. M. Bates, F. S. Bates, *Macromolecules* **2017**, 50, 3.
- [10] U. Tritschler, S. Pearce, J. Gwyther, G. R. Whittell, I. Manners, *Macromolecules* **2017**, 50, 3439.
- [11] H.-C. Kim, S.-M. Park, W. D. Hinsberg, *Chemical reviews* **2010**, 110, 146.
- [12] L. Kumar, S. Singh, A. Horechyy, A. Fery, B. Nandan, *Membranes* **2021**, 11.
- [13] V. Abetz (Hrsg.) *Advances in Polymer Science*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2005**.
- [14] E. Fitzer, *Carbon* **1989**, 621.
- [15] a) M. Kopeć, M. Lamson, R. Yuan, C. Tang, M. Kruk, M. Zhong, K. Matyjaszewski, T. Kowalewski, *Progress in Polymer Science* **2019**, 92, 89; b) K. Yan, L.-B. Kong, Y.-H. Dai, M. Shi, K.-W. Shen, B. Hu, Y.-C. Luo, L. Kang, *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, 3, 22781.
- [16] T. Liu, G. Liu, *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, 7, 23476.
- [17] L. Guo, Y. Wang, M. Steinhart, *Chemical Society reviews* **2021**, 50, 6333.
- [18] W. J. Koros, Y. H. Ma, T. Shimidzu, *IUPAC Standards Online*, De Gruyter, **2016**.

- [19] K. Foroutani, S. M. Ghasemi, *Macromolecular Materials and Engineering* **2022**, 307, 2200084.
- [20] S. P. Nunes in *Sustainable Nanoscale Engineering*, Elsevier, **2020**, S. 297–316.
- [21] T. Huang, Z. Su, K. Hou, J. Zeng, H. Zhou, L. Zhang, S. P. Nunes, *Chemical Society reviews* **2023**.
- [22] M. M. Rahman, *Macromolecular rapid communications* **2021**, 42, e2100235.
- [23] F. H. Schacher, P. A. Rupa, I. Manners, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2012**, 51, 7898.
- [24] M. Lazzari, M. Torneiro, *Polymers* **2020**, 12.
- [25] K. Matyjaszewski, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2018**, 30, e1706441.
- [26] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie. Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, 6. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2020**.
- [27] H.-G. Elias, *Makromoleküle. Band 1: Chemische Struktur und Synthesen*, 6. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **1999**.
- [28] H.-G. Elias, *Makromoleküle. Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, 6. Aufl., WILEY-VCH, **2001**.
- [29] D. J. T. Hill, J. H. O'Donnell, P. W. O'Sullivan, *Macromolecules* **1982**, 15, 960.
- [30] J. Pietrasik, H. Dong, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, 39, 6384.
- [31] L. Mueller, W. Jakubowski, W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, 40, 6464.
- [32] E. Grune, T. Johann, M. Appold, C. Wahlen, J. Blankenburg, D. Leibig, A. H. E. Müller, M. Gallei, H. Frey, *Macromolecules* **2018**, 51, 3527.
- [33] a) E. Galanos, E. Grune, C. Wahlen, A. H. E. Müller, M. Appold, M. Gallei, H. Frey, G. Floudas, *Macromolecules* **2019**, 52, 1577; b) M. Appold, E. Grune, H. Frey, M. Gallei, *ACS applied materials & interfaces* **2018**, 10, 18202.
- [34] D. Heinz, E. Amado, J. Kressler, *Polymers* **2018**, 10.
- [35] U. Borchert, U. Lipprandt, M. Bilang, A. Kimpfler, A. Rank, R. Peschka-Süss, R. Schubert, P. Lindner, S. Förster, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2006**, 22, 5843.
- [36] M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban et al., *Nature materials* **2010**, 9, 101.
- [37] N. K. Devaraj, M. G. Finn, *Chemical reviews* **2021**, 121, 6697.

- [38] a) W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, 28, 15;  
b) W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromolecular Rapid Communications* **2008**, 29,  
952.
- [39] M. Plank, F. V. Frieß, C. V. Bitsch, J. Pieschel, J. Reitenbach, M. Gallei, *Macromolecules*  
**2023**, 56, 1674.
- [40] A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski, *Controlled and living polymerizations. Methods and  
materials*, WILEY-VCH, Weinheim, **2009**.
- [41] M. SZWARC, *Nature* **1956**, 178, 1168.
- [42] M. SZWARC, M. Levy, R. Milkovich, *Journal of the American Chemical Society* **1956**, 78,  
2656.
- [43] a) S. Aoshima, S. Kanaoka, *Chemical reviews* **2009**, 109, 5245; b) B. Giese, *Berichte der  
Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1983**, 87, 289.
- [44] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, 93.
- [45] F. Lorandi, M. Fantin, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **2022**,  
144, 15413.
- [46] H. Dau, G. R. Jones, E. Tsogtgerel, D. Nguyen, A. Keyes, Y.-S. Liu, H. Rauf, E. Ordonez, V.  
Puchelle, H. Basbug Alhan et al., *Chemical reviews* **2022**, 122, 14471.
- [47] M. Szwarc, M. van Beylen, *Ionic Polymerization and Living Polymers*, Springer  
Netherlands, Dordrecht, **1993**.
- [48] H. L. Hsieh, R. P. Quirk, *Anionic polymerization. Principles and practical applications*,  
Marcel Dekker, New York, **1996**.
- [49] a) K. Ziegler, K. Bähr **1928**, 61, 253; b) K. Ziegler, H. Colonius, O. Schäfer, *Justus Liebigs  
Annalen der Chemie* **1929**, 473, 36; c) W. Schlenk, E. Bergmann, *Justus Liebigs Annalen  
der Chemie* **1930**, 479, 78.
- [50] K. Ntetsikas, V. Ladelata, S. Bhaumik, N. Hadjichristidis, *ACS polymers Au* **2023**, 3, 158.
- [51] M. SZWARC, A. Rembaum, *Journal of Polymer Science* **1956**, 22, 189.
- [52] N. Hadjichristidis, *Block copolymers. Synthetic strategies, physical properties, and  
applications*, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., **2003**.
- [53] a) W. Gebert, J. Hinz, H. Sinn, *Die Makromolekulare Chemie* **1971**, 144, 97; b) C. L.  
Almeida, L. C. Akcelrud, *Polymer International* **1998**, 47, 497.
- [54] M.-J. Kim, Y.-G. Yu, N.-G. Kang, B.-G. Kang, J.-S. Lee, *Macromolecular Chemistry and  
Physics* **2017**, 218.
- [55] A. Hirao, M. Hayashi, *Acta Polymerica* **1999**, 50, 219.

- [56] R. Jérôme, J. Tong, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1998**, 3, 573.
- [57] a) C. Kloninger, M. Rehahn, *Macromolecules* **2004**, 37, 1720; b) U. Datta, M. Rehahn, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, 25, 1615.
- [58] C. Rüttiger, L. Gemmer, S. Schöttner, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, *Journal of Organometallic Chemistry* **2019**, 882, 80.
- [59] a) C. Tsitsilianis, N. Stavrouli, V. Bocharova, S. Angelopoulos, A. Kiri, I. Katsampas, M. Stamm, *Polymer* **2008**, 49, 2996; b) H.-H. Liu, C.-I. Huang, A.-C. Shi, *Macromolecules* **2015**, 48, 6214.
- [60] M. Appold, C. Mari, C. Lederle, J. Elbert, C. Schmidt, I. Ott, B. Stühn, G. Gasser, M. Gallei, *Polymer Chemistry* **2017**, 8, 890.
- [61] C. Rüttiger, L. Gemmer, S. Schöttner, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, *Journal of Organometallic Chemistry* **2019**, 882, 80.
- [62] M. Appold, M. Gallei, *ACS Applied Polymer Materials* **2019**, 1, 239.
- [63] S. P. Wadgaonkar, M. Wagner, A. H. E. Müller, H. Frey, *Macromolecules* **2023**, 56, 1053.
- [64] C. Wahlen, H. Frey, *Macromolecules* **2021**, 54, 7323.
- [65] a) G. Wang, M. Schmitt, Z. Wang, B. Lee, X. Pan, L. Fu, J. Yan, S. Li, G. Xie, M. R. Bockstaller et al., *Macromolecules* **2016**, 49, 8605; b) N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas, H. Iatrou, *Chemical reviews* **2001**, 101, 3747.
- [66] A. Hirao, R. Goseki, T. Ishizone, *Macromolecules* **2014**, 47, 1883.
- [67] a) M. A. Peters, A. M. Belu, R. W. Linton, L. Dupray, T. J. Meyer, J. M. DeSimone, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, 3380; b) A. B. Burns, R. A. Register, *Macromolecules* **2016**, 49, 2063; c) M. Appold, C. Rüttiger, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2018**, 219, 1700187.
- [68] Krzysztof Matyjaszewski, \*, Yoshiki Nakagawa, and, and Christina B. Jasieczek.
- [69] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas, M. Pitsikalis, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 38, 3211.
- [70] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, 28, 7901.
- [71] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, 5614.
- [72] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, 45, 4015.
- [73] K. Matyjaszewski, *Macromolecular Symposia* **1998**, 134, 105.
- [74] K. Matyjaszewski, J.-L. Wang, T. Grimaud, D. A. Shipp, *Macromolecules* **1998**, 31, 1527.

- [75] K. Matyjaszewski, N. V. Tsarevsky, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136, 6513.
- [76] P. Krys, K. Matyjaszewski, *European Polymer Journal* **2017**, 89, 482.
- [77] J.-L. Wang, T. Grimaud, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, 30, 6507.
- [78] K. Matyjaszewski, *Journal of Macromolecular Science, Part A* **1997**, 34, 1785.
- [79] V. COESSENS, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2001**, 26, 337.
- [80] A. J. D. Magenau, Y. Kwak, K. Schröder, K. Matyjaszewski, *ACS macro letters* **2012**, 1, 508.
- [81] C. Fang, M. Fantin, X. Pan, K. de Fiebre, M. L. Coote, K. Matyjaszewski, P. Liu, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, 141, 7486.
- [82] F. Seeliger, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2009**, 42, 6050.
- [83] Q. Lou, D. A. Shipp, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2012**, 13, 3257.
- [84] M. Ding, X. Jiang, L. Zhang, Z. Cheng, X. Zhu, *Macromolecular Rapid Communications* **2015**, 36, 1702.
- [85] M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Chemical reviews* **2009**, 109, 4963.
- [86] M. Yin, W. D. Habicher, B. Voit, *Polymer* **2005**, 46, 3215.
- [87] W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, 38, 4139.
- [88] W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2006**, 45, 4482.
- [89] W. Jakubowski, K. Min, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, 39, 39.
- [90] Y. Wang, N. Soerensen, M. Zhong, H. Schroeder, M. Buback, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2013**, 46, 683.
- [91] K. Matyjaszewski, W. Jakubowski, K. Min, W. Tang, J. Huang, W. A. Braunecker, N. V. Tsarevsky, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2006**, 103, 15309.
- [92] V. Percec, T. Guliashvili, J. S. Ladislaw, A. Wistrand, A. Stjerndahl, M. J. Sienkowska, M. J. Monteiro, S. Sahoo, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 14156.
- [93] a) X. Pan, M. Fantin, F. Yuan, K. Matyjaszewski, *Chemical Society reviews* **2018**, 47, 5457; b) A. J. D. Magenau, N. C. Strandwitz, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *Science (New York, N.Y.)* **2011**, 332, 81; c) P. Chmielarz, M. Fantin, S. Park, A. A. Isse, A. Gennaro, A. J. Magenau, A. Sobkowiak, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2017**, 69, 47.

- [94] S. Dworakowska, F. Lorandi, A. Gorczyński, K. Matyjaszewski, *Advanced science (Weinheim, Baden-Wurttemberg, Germany)* **2022**, 9, e2106076.
- [95] D. A. Corbin, G. M. Miyake, *Chemical reviews* **2022**, 122, 1830.
- [96] a) D. Konkolewicz, K. Schröder, J. Buback, S. Bernhard, K. Matyjaszewski, *ACS macro letters* **2012**, 1, 1219; b) X. Pan, C. Fang, M. Fantin, N. Malhotra, W. Y. So, L. A. Peteanu, A. A. Isse, A. Gennaro, P. Liu, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, 138, 2411.
- [97] a) T. B. Silva, M. Spulber, M. K. Kocik, F. Seidi, H. Charan, M. Rother, S. J. Sigg, K. Renggli, G. Kali, N. Bruns, *Biomacromolecules* **2013**, 14, 2703; b) S. J. Sigg, F. Seidi, K. Renggli, T. B. Silva, G. Kali, N. Bruns, *Macromolecular rapid communications* **2011**, 32, 1710; c) A. Belluati, S. Jimaja, R. J. Chadwick, C. Glynn, M. Chami, D. Happel, C. Guo, H. Kolmar, N. Bruns, *Nature chemistry* **2024**, 16, 564.
- [98] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chemical reviews* **2001**, 101, 3689.
- [99] Y. Wang, L. Liu, S. Dong, X. Zhou, C. Wang, Z. Shi, *Electronic Materials Letters* **2021**, 17, 136.
- [100] K. Matyjaszewski, D. A. Shipp, J.-L. Wang, T. Grimaud, T. E. Patten, *Macromolecules* **1998**, 31, 6836.
- [101] M. B. Gillies, K. Matyjaszewski, P.-O. Norrby, T. Pintauer, R. Poli, P. Richard, *Macromolecules* **2003**, 36, 8551.
- [102] C.-H. Peng, J. Kong, F. Seeliger, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2011**, 44, 7546.
- [103] T. J. Aitchison, M. Ginic-Markovic, S. Clarke, S. Valiyaveetil, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2012**, 213, 79.
- [104] Y. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecular Rapid Communications* **2020**, 41, e2000264.
- [105] J. Ruehl, R. Braslau, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 45, 2015.
- [106] R. N. Y. Kwak, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2008**, 41, 4585.
- [107] a) K. Matyjaszewski, S. M. Jo, H. Paik, D. A. Shipp, *Macromolecules* **1999**, 32, 6431; b) Krzysztof Matyjaszewski, Seong Mu Jo, Hyun-jong Paik, and Scott G. Gaynor, *Macromolecules* **1997**, 6398.
- [108] a) K. Matyjaszewski, K. Davis, T. E. Patten, M. Wei, *Tetrahedron* **1997**, 53, 15321; b) K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. Xia, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, 674.

- [109] W. Jakubowski, B. Kirci-Denizli, R. R. Gil, K. Matyjaszewski, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, 209, 32.
- [110] H. Dong, W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, 40, 2974.
- [111] X. Pan, M. Lamson, J. Yan, K. Matyjaszewski, *ACS macro letters* **2015**, 4, 192.
- [112] F. de Bon, M. Fantin, A. A. Isse, A. Gennaro, *Polymer Chemistry* **2018**, 9, 646.
- [113] C. C. M. Sproncken, P. Liu, J. Monney, W. S. Fall, C. Pierucci, P. B. V. Scholten, B. van Bueren, M. Penedo, G. E. Fantner, H. H. Wensink et al., *Nature* **2024**, 630, 866.
- [114] M. Appold, J. Bareuther, M. Gallei, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2019**, 220, 1800548.
- [115] S. Schöttner, M. Brodrecht, E. Uhlein, C. Dietz, H. Breitzke, A. A. Tietze, G. Buntkowsky, M. Gallei, *Macromolecules* **2019**, 52, 2631.
- [116] a) S. Wang, Z. Wang, J. Li, L. Li, W. Hu, *Materials Chemistry Frontiers* **2020**, 4, 692; b) O. Azzaroni, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, 50, 3225; c) J. Elbert, M. Gallei, C. Rüttiger, A. Brunsen, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, *Organometallics* **2013**, 32, 5873.
- [117] H. Hübner, R. Candeago, D. Schmitt, A. Schießer, B. Xiong, M. Gallei, X. Su, *Polymer* **2022**, 244, 124656.
- [118] X. Wang, X. Qiu, C. Wu, *Macromolecules* **1998**, 31, 2972.
- [119] a) L. Hu, Y. Wan, Q. Zhang, M. J. Serpe, *Advanced Functional Materials* **2020**, 30; b) F. D. Jochum, P. Theato, *Chemical Society reviews* **2013**, 42, 7468.
- [120] F. Liu, M. W. Urban, *Progress in Polymer Science* **2010**, 35, 3.
- [121] a) A. Lendlein, H. Jiang, O. Jünger, R. Langer, *Nature* **2005**, 434, 879; b) A. Mamada, T. Tanaka, D. Kungwatchakun, M. Irie, *Macromolecules* **1990**, 23, 1517.
- [122] Z. Zhang, M. M. Rahman, B. Bajer, N. Scharnagl, V. Abetz, *Journal of Membrane Science* **2022**, 646, 120266.
- [123] M. Zare, A. Bigham, M. Zare, H. Luo, E. Rezvani Ghomi, S. Ramakrishna, *International journal of molecular sciences* **2021**, 22.
- [124] D. Roy, J. N. Cambre, B. S. Sumerlin, *Progress in Polymer Science* **2010**, 35, 278.
- [125] D. Baskaran, A. Müller in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier, **2012**, S. 623–655.
- [126] S. Schricker, M. Palacio, B. T. S. Thirumamagal, B. Bhushan, *Ultramicroscopy* **2010**, 110, 639.
- [127] T. Eckert, V. Abetz, *Journal of Polymer Science* **2020**, 58, 3050.

- [128] M. Orlov, I. Tokarev, A. Scholl, A. Doran, S. Minko, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2086.
- [129] J. G. Kennemur, *Macromolecules* **2019**, *52*, 1354.
- [130] a) Z. Zhang, M. M. Rahman, C. Abetz, B. Bajer, J. Wang, V. Abetz, *Macromolecular rapid communications* **2019**, *40*, e1800729; b) K. Mavronasou, A. Zamboulis, P. Klonos, A. Kyritsis, D. N. Bikiaris, R. Papadakis, I. Deligkiozi, *Polymers* **2022**, *14*.
- [131] H. F. Mark (Hrsg.) *Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Acrylonitrile and Acrylonitrile Polymers*, **2011**.
- [132] T. A. Adegbola, O. Agboola, O. Fayomi, *Results in Engineering* **2020**, *7*, 100144.
- [133] Q.-Y. Wu, L.-S. Wan, Z.-K. Xu, *Journal of Membrane Science* **2012**, *409-410*, 355.
- [134] Q.-Y. Wu, X.-N. Chen, L.-S. Wan, Z.-K. Xu, *The journal of physical chemistry. B* **2012**, *116*, 8321.
- [135] P. Boonying, T. Narkkun, W. Naowanon, S. Amnuaypanich, W.-S. Hung, S. Amnuaypanich, *Separation and Purification Technology* **2019**, *223*, 203.
- [136] G. Henrici-Olive and S. Olive, *Chemistry. Advances in Polymer Science* **1979**, *32*, 123.
- [137] A. S. Kenyon, M. J. Rayford, *Journal of Applied Polymer Science* **1979**, *23*, 717.
- [138] a) X. Wang, X. Hao, Y. Xia, Y. Liang, X. Xia, J. Tu, *Journal of Membrane Science* **2019**, *582*, 37; b) C.-Y. Hsu, R.-J. Liu, C.-H. Hsu, P.-L. Kuo, *RSC Advances* **2016**, *6*, 18082.
- [139] a) M. Sun, E. Gottlieb, R. Yuan, S. Ghosh, H. Wang, R. Selhorst, A. Huggett, X. Du, R. Yin, D. H. Waldeck et al., *ACS macro letters* **2020**, *9*, 1403; b) M. Sun, F. Lorandi, R. Yuan, S. Dadashi-Silab, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Frontiers in chemistry* **2021**, *9*, 734076.
- [140] a) N. Abounahia, A. A. Shahab, M. M. Khan, H. Qiblawey, S. J. Zaidi, *Membranes* **2023**, *13*; b) G. Zhang, H. Meng, S. Ji, *Desalination* **2009**, *242*, 313.
- [141] R. M. N. Grassie, *European Polymer Journal* **1971**, 1357.
- [142] P. Bajaj, A. K. Roopanwal, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **1997**, *37*, 97.
- [143] T. Usami, T. Itoh, H. Ohtani, and Shin Tsuge, *Macromolecules* **1990**, 2460.
- [144] M. Rahaman, A. F. Ismail, A. Mustafa, *Polymer Degradation and Stability* **2007**, *92*, 1421.
- [145] M. Ji, C. Wang, Y. Bai, M. Yu, Y. Wang, *Polymer Bulletin* **2007**, *59*, 527.
- [146] M. Zhong, E. K. Kim, J. P. McGann, S.-E. Chun, J. F. Whitacre, M. Jaroniec, K. Matyjaszewski, T. Kowalewski, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 14846.
- [147] L. Leibler, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602.

- [148] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annual review of physical chemistry* **1990**, 41, 525.
- [149] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Physics Today* **1999**, 52, 32.
- [150] a) Frank S. Bates, *Science* **1991**, 251, 898-905; b) M. W. Matsen and F. S. Bates, *Macromolecules* **1996**, 29; c) M. A. Stephan Förster, *Advanced Materials* **1998**, 10, 195.
- [151] M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules* **1996**, 29, 7641.
- [152] V. Abetz, P. F. W. Simon, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 189, 125.
- [153] Frank S. Bates, Glenn H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem* **1990**, 41, 525.
- [154] D. Patterson, *Polymer Engineering & Science* **1982**, 22, 64.
- [155] a) M. L. Huggins, *The Journal of Physical Chemistry* **1941**, 1, 151; b) M. L. Huggins, *The Journal of Chemical Physics* **1941**, 9, 440; c) P. J. Flory, *The Journal of Chemical Physics* **1942**, 10, 51.
- [156] A. M. Urbas, M. Maldovan, P. DeRege, E. L. Thomas, *Advanced Materials* **2002**, 14, 1850.
- [157] Damian A. Hajduk, Paul E. Harper, Sol M. Gruner, Christian C. Honeker, Gia Kim, Edwin L. Thomas, Lewis J. Fetters **1994**, 27, 4063.
- [158] M. Plank, F. Hartmann, B. Kuttich, T. Kraus, M. Gallei, *European Polymer Journal* **2020**, 141, 110059.
- [159] S. L. Aggarwal, *Polymer* **1976**, 17, 938.
- [160] Mark F. Schulz, Ashish K. Khandpur, Frank S. Bates, Kristoffer Almdal, Kell Mortensen, Damian A. Hajduk, Sol M. Gruner, *Macromolecules* **1996**, 29, 2857.
- [161] A. N. Semenov, *Macromolecules* **1993**, 26.
- [162] C. Sinturel, F. S. Bates, M. A. Hillmyer, *ACS macro letters* **2015**, 4, 1044.
- [163] C. L. Breaux, B. L. Sharp, P. J. Ludovice, C. L. Henderson, H. Li, B. Li, M. Neisser, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* **2019**, 37.
- [164] M. D. Rodwogin, C. S. Spanjers, C. Leighton, M. A. Hillmyer, *ACS nano* **2010**, 4, 725.
- [165] a) E. B. Gowd, M. Böhme, M. Stamm, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2010**, 14, 12015; b) Y. Funaki, K. Kumano, T. Nakao, H. Jinnai, H. Yoshida, K. Kimishima, K. Tsutsumi, Y. Hirokawa, T. Hashimoto, *Polymer* **1999**, 40, 7147; c) S. O'Driscoll, G. Demirel, R. A. Farrell, T. G. Fitzgerald, C. O'Mahony, J. D. Holmes, M. A. Morris, *Polymers for Advanced Technologies* **2011**, 22, 915.
- [166] Julie N.L. Albert, Thomas H. Epps, *materials today* **2010**, 13, 24.
- [167] M. J. Fasolka, A. M. Mayes, *Annual Review of Materials Research* **2001**, 31, 323.

- [168] a) W.-N. He, J.-T. Xu, *Progress in Polymer Science* **2012**, 37, 1350; b) H. Takeshita, T. Shiomi, K. Takenaka, F. Arai, *Polymer* **2013**, 54, 4776.
- [169] Y. Mai, A. Eisenberg, *Chemical Society reviews* **2012**, 41, 5969.
- [170] E. B. Zhulina, O. V. Borisov, *Macromolecules* **2012**, 45, 4429.
- [171] V. Gold, *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**.
- [172] F. Schüth, *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, 82, 769.
- [173] L. F. Giraldo, B. L. López, L. Pérez, S. Urrego, L. Sierra, M. Mesa, *Macromolecular Symposia* **2007**, 258, 129.
- [174] a) B. Zdravkov, J. Čermák, M. Šefara, J. Janků, *Open Chemistry* **2007**, 5, 385; b) K. Yan, L.-B. Kong, K.-W. Shen, Y.-H. Dai, M. Shi, B. Hu, Y.-C. Luo, L. Kang, *Applied Surface Science* **2016**, 364, 850.
- [175] X.-Y. Yang, L.-H. Chen, Y. Li, J. C. Rooke, C. Sanchez, B.-L. Su, *Chemical Society reviews* **2017**, 46, 481.
- [176] I. Vukovic, G. ten Brinke, K. Loos, *Polymer* **2013**, 54, 2591.
- [177] A. S. Zalusky, R. Olayo-Valles, J. H. Wolf, M. A. Hillmyer, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 12761.
- [178] a) R. A. Farrell, N. Petkov, M. T. Shaw, V. Djara, J. D. Holmes, M. A. Morris, *Macromolecules* **2010**, 43, 8651; b) J. Kamcev, D. S. Germack, D. Nykypanchuk, R. B. Grubbs, C.-Y. Nam, C. T. Black, *ACS nano* **2013**, 7, 339.
- [179] C.-F. Cheng, H.-Y. Hsueh, C.-H. Lai, C.-J. Pan, B.-J. Hwang, C.-C. Hu, R.-M. Ho, *NPG Asia Materials* **2015**, 7, e170-e170.
- [180] H.-Y. Hsueh, R.-M. Ho, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2012**, 28, 8518.
- [181] J. L. Turner, K. L. Wooley, *Nano Letters* **2004**, 4, 683.
- [182] N. Yan, Y. Wang, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2016**, 54, 926.
- [183] H. Sai, K. W. Tan, K. Hur, E. Asenath-Smith, R. Hovden, Y. Jiang, M. Riccio, D. A. Muller, V. Elser, L. A. Estroff et al., *Science (New York, N.Y.)* **2013**, 341, 530.
- [184] L. Guo, Z. Wang, Y. Wang, *Macromolecules* **2018**, 51, 6248.
- [185] J. L. Chen, W. B. Li, B. Q. Xu, *Journal of colloid and interface science* **2017**, 502, 44.
- [186] *Membranen für die Trenntechnik. Anwendungspotenziale für Deutschland*, **2022**.
- [187] L. Tsaur, U. B. Wiesner, *Polymers* **2023**, 15.

- [188] H. B. Park, J. Kamcev, L. M. Robeson, M. Elimelech, B. D. Freeman, *Science (New York, N.Y.)* **2017**, 356.
- [189] D.-M. Wang, J.-Y. Lai, *Current Opinion in Chemical Engineering* **2013**, 2, 229.
- [190] I.-C. Kim, H.-G. Yun, K.-H. Lee, *Journal of Membrane Science* **2002**, 199, 75.
- [191] V. Abetz, T. Brinkmann, M. Dijkstra, K. Ebert, D. Fritsch, K. Ohlrogge, D. Paul, K.-V. Peinemann, S. Pereira-Nunes, N. Scharnagl et al., *Advanced Engineering Materials* **2006**, 8, 328.
- [192] S. P. Nunes, M. Karunakaran, N. Pradeep, A. R. Behzad, B. Hooghan, R. Sougrat, H. He, K.-V. Peinemann, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2011**, 27, 10184.
- [193] K.-V. Peinemann, V. Abetz, P. F. W. Simon, *Nature materials* **2007**, 6, 992.
- [194] S. P. Nunes, R. Sougrat, B. Hooghan, D. H. Anjum, A. R. Behzad, L. Zhao, N. Pradeep, I. Pinnau, U. Vainio, K.-V. Peinemann, *Macromolecules* **2010**, 43, 8079.
- [195] C. Stegelmeier, A. Exner, S. Hauschild, V. Filiz, J. Perlich, S. V. Roth, V. Abetz, S. Förster, *Macromolecules* **2015**, 48, 1524.
- [196] V. Abetz, *Macromolecular rapid communications* **2015**, 36, 10.
- [197] N. Blagojevic, M. Müller, *ACS applied materials & interfaces* **2023**.
- [198] A. Jung, S. Rangou, C. Abetz, V. Filiz, V. Abetz, *Macromolecular Materials and Engineering* **2012**, 297, 790.
- [199] M. Müller, V. Abetz, *Chemical reviews* **2021**, 121, 14189.
- [200] J. Hahn, V. Filiz, S. Rangou, J. Clodt, A. Jung, K. Buhr, C. Abetz, V. Abetz, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2013**, 51, 281.
- [201] S. Rangou, K. Buhr, V. Filiz, J. I. Clodt, B. Lademann, J. Hahn, A. Jung, V. Abetz, *Journal of Membrane Science* **2014**, 451, 266.
- [202] a) P. Madhavan, K.-V. Peinemann, S. P. Nunes, *ACS applied materials & interfaces* **2013**, 5, 7152; b) M. Gallei, S. Rangou, V. Filiz, K. Buhr, S. Bolmer, C. Abetz, V. Abetz, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, 214, 1037; c) C. Yang, G. Zhu, Z. Yi, Y. Zhou, C. Gao, *Chemical Engineering Journal* **2021**, 424, 128912.
- [203] S. Rangou, M. Appold, B. Lademann, K. Buhr, V. Filiz, *ACS macro letters* **2022**, 11, 1142.



## Verzeichnisse

### Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2-1: Illustrative Kategorisierung von Monomer-Gruppen (links) und Beispiele funktionaler Monomere aus verschiedenen Kategorien (rechts), die anionisch polymerisiert werden können. .... 13
- Abbildung 2-2: (a) Darstellung der Krümmung ( $H$ ) der Grenzflächen der Blockcopolymermorphologien im Übergangsbereich von Zylindern zu bikontinuierlichen Strukturen. Nachdruck mit Genehmigung von M. W. Matsen, F. S. Bates; *Origins of Complex Self-Assembly in Block Copolymers. Macromolecules* 29 (23), 7641;<sup>[151]</sup> Copyright 1996 American Chemical Society (b) TEM-Aufnahme einer Morphologie eines  $\text{OsO}_4$ -angefärbten PS-*b*-PI, in dieser Aufnahme erscheinen die PS-Domänen hell. (c) REM-Aufnahme eines freistehenden PS-Gerüsts aus einer PS-*b*-PI Gyroid-Morphologie, bei welcher das PI mittels  $\text{UV/O}_3$  abgebaut wurde. (b) und (c) wurden verwendet mit Genehmigung durch John Wiley and Sons aus Referenz A. M. Urbas, M. Maldovan, P. DeRege, E. L. Thomas, *Advanced Materials* 2002, 14, 1850.<sup>[156]</sup> ..... 44
- Abbildung 2-3: Darstellung der Grenzflächenaktivität von amphiphilen Blockcopolymeren bei der Bildung von Mizellen Emulsionen aus Öl (hydrophob, gelb) und Wasser (hydrophil, blau) am Beispiel sphärischer Mizellen..... 47
- Abbildung 2-4: Freistehende PS-Matrix mit Hohlzylindern, die aus dem selektiven Abbau der PLA-Domänen aus dem Blockcopolymer PS-*b*-PLA resultieren. Nachdruck mit Genehmigung von A. S. Zalusky, R. Olayo-Valles, J. H. Wolf, M. A. Hillmyer; *Ordered nanoporous polymers from polystyrene-poly lactide block copolymers, Journal of the American Chemical Society*, 124, 12761. Copyright 2002 American Chemical Society.<sup>[177]</sup> ..... 49

## Schemaverzeichnis

Schema 2-1: Illustrative Darstellung von (a) einem statistischen Copolymer, (b) einem Blockcopolymer, (c) einem Gradientencopolymer, (d) einer linearen Kette, (e) einer verzweigten Kette, (f) einem Netzwerk, (g) einer Polymerbürste, (h) einem Stern, (g) einem Dendrimer.....	4
Schema 2-2: Illustration der Charakteristika einer lebenden Polymerisation. ....	10
Schema 2-3: Darstellung des zentralen Aktivierungs-Desaktivierungs-Gleichgewichts der kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden. In Gelb (M) Monomere bzw. Wiederholungseinheiten dargestellt, in Rot (T) das terminierende- und aktivierende Reagenz. Der blaue Punkt stellt das terminierte und aktivierte Radikal dar.....	12
Schema 2-4: Alkylolithiumverbindungen als Initiatoren für die anionische Polymerisation und ihre Abkürzungen: <i>n</i> -Butyllithium, <i>sec</i> -Butyllithium, <i>tert</i> -Butyllithium, Lithiumnaphthalid, Styroldimer als Dianion, 1,1-Diphenylhexyllithium. ....	14
Schema 2-5: Mechanismus von Initiierung und Kettenstart von Styrol durch <i>sec</i> -Butyllithium.....	15
Schema 2-6: Initiierung von MMA durch DPHLi (links). Typische Nebenreaktionen bei der Propagation von PMMA. ....	17
Schema 2-7: Darstellung der sequenziellen anionischen Polymerisation in einer Auftragung von Umsatz gegen Kettenlänge ohne Einheiten in einem Diagramm. Links unten (grün) ist der Initiator dargestellt, in der Mitte (blau) das Monomer des ersten Segments, und oben (gelb) das Monomer des zweiten Segments. In der parallelen graphischen Darstellung ist das Anion ist mit einem „-“ hervorgehoben. Der * markiert die <i>cross-over</i> Reaktion. ....	18
Schema 2-8: Endgruppenfunktionalisierung eines Polystyrylkettenendes mit Diphenylethylen zur kontrollierten Initiierung von 2-VP. ....	19
Schema 2-9: Darstellung des Aktivierungs-Desaktivierungs-Gleichgewichts der ATRP. Dabei stellen die gelben Kugeln das Monomer oder eine Wiederholungseinheit im Polymer dar, X in Rot steht für ein Halogenatom. Der Kupferkomplex mit Halogenatom X und Liganden (lila) fungiert als Co-Reagenz.....	22
Schema 2-10: Vinylmonomere und ihre aktive radikalische Form mit zunehmender Reaktivität in der ATRP von links nach rechts: Vinylester, Acrylamide, Styrole, Acrylate, Methacrylate, Acrylnitril. ....	25
Schema 2-11: Halogenalkane als Initiatoren mit zunehmender Reaktivität in der ATRP von links nach rechts: Benzylchlorid, 1-Benzyl-1-chloroethylen (1-Methylbenzylchlorid),	

- Ethyl-2-chloroisobutyrat, Methyl-2-bromopropionat, 2-Chloropropionitril (CPN), Ethyl-2-bromopropionat, 2-Bromoacetonitril (BrAN), 2-Bromopropionitril (BPN)..... 26
- Schema 2-12: Stickstoffliganden für die kupferkatalysierte ATRP mit steigender Aktivität des Katalysatorkomplexes von links nach rechts: TMEDA (*N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin), Bipyridin, PMDETA (*N,N,N',N',N''*-Pentamethyldiethylen-triamin), TPMA (Tris(2-pyridylmethyl)amin) und Me<sub>6</sub>TREN (Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amin)..... 26
- Schema 2-13: Lösungsmittel für die ATRP, sortiert nach steigender Aktivität des Katalysatorkomplexes von links nach rechts: Toluol, Anisol, Aceton, Ethanol, *N,N*-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Wasser und Ethylencarbonat..... 27
- Schema 2-14: Darstellung des Mechanismus einer ARGET-ATRP in Anlehnung an Schema 2-9. Hervorgehoben sind die Komponenten, die zu Beginn der Reaktion zugegeben werden: Der Katalysatorkomplex Cu<sup>II</sup>X<sub>2</sub>, ein Sn<sup>II</sup>-Reduktionsmittel, der Initiator R-X sowie das Monomer M..... 29
- Schema 2-15: Darstellung einer zweistufigen Blockcopolymer-Synthese mittels ATRP in einer Auftragung von Umsatz gegen Kettenlänge ohne Einheiten in zwei Diagrammen. Der Initiator ist in grün dargestellt, das Monomer des ersten Segments in blau, und das Monomer des zweiten Segments in gelb. In der parallelen graphischen Darstellung ist das Kettenende mit „-Br“ hervorgehoben. Das erhaltene Polymer links (blau) wird in einem zweiten Schritt rechts (blau/gelb) weiter umgesetzt. .... 30
- Schema 2-16: Nebenreaktionen von wachsenden Polyacrylnitril- (oben) und Polystyrolketten (unten) mit Kupfer in der ATRP..... 33
- Schema 2-17: Entwicklung der Struktur von graphitartigem Kohlenstoff aus Polyacrylnitril durch thermische Umwandlung bei unvollständiger Pyrolyse. (\* beispielhafte Strukturausschnitte)<sup>[14,143]</sup> ..... 38
- Schema 2-18: (a) Phasendiagramm nach der SCFT, mithilfe dessen Blockcopolymermorphologien vorhergesagt werden können. Zum Vergleich ist in (b) ein experimentelles Phasendiagramm von PS-*b*-PI gezeigt, welches große Übereinstimmungen zeigt, aber auch die zusätzliche Phase der perforierten Lamellen (PL). Reproduziert aus F. S. Bates, G. H. Fredrickson; Block Copolymers—Designer Soft Materials. *Physics Today* 1 February 1999; 52 (2): 32–38,<sup>[146]</sup> mit Genehmigung des American Institute of Physics (<https://doi.org/10.1063/1.882522>). .... 43
- Schema 2-19: Darstellung der Bildung einer isoporösen Membran (d) aus einer konzentrierten Mizellenlösung (b und c) und aus einem amphiphilen Blockcopolymer (a) in einem Lösungsmittelgemisch aus Hochsieder und Niedersieder. In blau sind die

hydrophilen Segmente und Phasen dargestellt, in gelb die hydrophoben Phasen und Segmente. (d) zeigt die Oberfläche der resultierenden Membran, wobei das hydrophobe Segment die Matrix bildet, und das hydrophile Segment die Poren auskleidet.<sup>53</sup>

## Gleichungsverzeichnis

(2-1).....	15
(2-2).....	15
(2-3).....	16
(2-4).....	16
(2-5).....	23
(2-6).....	23
(2-7).....	23
(2-8).....	24
(2-9).....	24
(2-10).....	24
(2-11).....	40
(2-12).....	41
(2-13).....	41
(2-14).....	42
(2-15).....	42
(2-16).....	45