

Knäuel-Stäbchen-Polymere

Amphiphile Blockcopolymere mit einem flexiblen Block und einem kettensteifen Segment aus „zylindrischen Bürstenpolymeren“: metallocenkatalysierte Synthese und Bildung von Riesenmicellen***Michael W. Neiser, Sandra Muth, Ute Kolb, J. Robin Harris, Jun Okuda* und Manfred Schmidt**


Knäuel-Stäbchen-Blockcopolymere sind schon seit längerem synthetisch zugänglich.^[1] Erst seit kurzem hat ihre neu entdeckte Selbstorganisation zu komplexen supramolekularen Strukturen zu einer Vielzahl von Arbeiten über die

[*] Dr. M. W. Neiser, S. Muth, Dr. U. Kolb, Prof. Dr. M. Schmidt
Institut für Physikalische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität
Jakob-Welder-Weg 11, 55128 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-39-22970
E-mail: mschmidt@mail.uni-mainz.de

Prof. Dr. J. Okuda
Institut für Anorganische Chemie
RWTH Aachen
Prof.-Pirlet-Straße 1, 52056 Aachen (Deutschland)
Fax: (+49) 241-809-2644
E-mail: jun.okuda@ac.rwth-aachen.de

J. R. Harris
Institut für Zoologie
Johannes Gutenberg-Universität
55099 Mainz (Deutschland)

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 625) für die finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

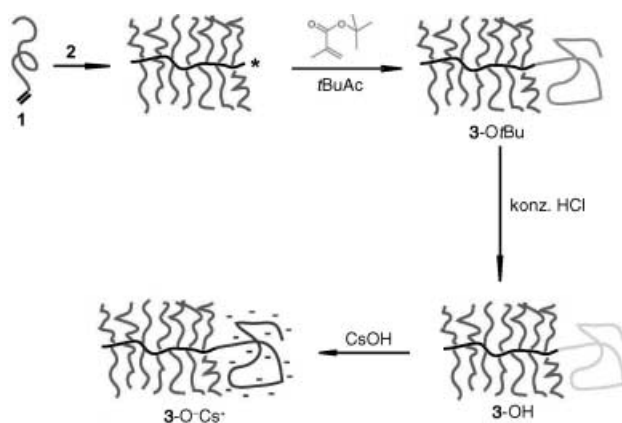
Synthese und Eigenschaften von Knäuel-Stäbchen-Strukturen geführt.^[2] Die meisten der bisher beschriebenen Blockcopolymere enthalten einen vergleichsweise kurzen, kettensteifen Block, der aus flüssig-kristallinen Hauptkettenpolymeren oder aus helixbildenden Makromolekülen besteht. Hier beschreiben wir die erstmalige Synthese und die Micellbildung neuartiger riesiger Knäuel-Stäbchen-Amphiphile, bestehend aus einem unpolaren zylindrischen Bürstenpolymer und einer polaren Polymethacrylsäure.

Als zylindrische Bürstenpolymere werden reguläre Kammpolymere mit einer sehr hohen Seitenkettendichte bezeichnet, deren Hauptkettenpolymerisationsgrad sehr viel höher als der der Seitenkette ist. Die Versteifung der normalerweise geknäuelten Hauptkette zu einer wurmartig gebogenen Konformation wird durch die sterische Abstoßung der dicht gepackten Seitenketten verursacht. Zylindrische Bürstenpolymere sind durch Polymerisation von Makromonomeren,^[3] durch Polymerisation der Seitenketten von linearen Makroinitiatoren^[4] oder durch Pfropfen von Seitenketten auf funktionalisierte lineare Ketten^[5] synthetisierbar. Die obigen Synthesemethoden haben ihre jeweiligen Vor- und Nachteile.^[6] Auch regulär verzweigte Seitenketten („Dendrone“) sind erfolgreich zur Synthese zylindrischer Makromoleküle eingesetzt worden.^[7]

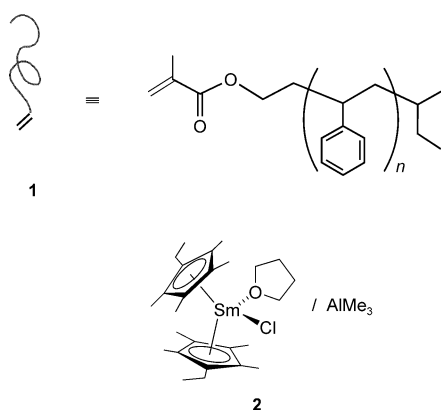
Die Polymerisation von Makromonomeren zu hohen Hauptkettenpolymerisationsgraden konnte bisher nur durch freie radikalische Polymerisation hochkonzentrierter Makromonomerlösungen erreicht werden.^[3] Andere Polymerisationsmethoden, insbesondere lebende oder kontrollierte Polymerisationen wie die anionische,^[8] kontrollierte radikalische,^[9] ringöffnende^[10] oder metallocenkatalysierte^[11] Polymerisation, führten bislang nicht zu Hauptkettenpolymerisationsgraden, die signifikant höher als der Seitenkettenpolymerisationsgrad waren. Dementsprechend entstanden lediglich sphärische oder sternförmige Strukturen.

Kürzlich haben wir über die metallocenkatalysierte Polymerisation von Makromonomeren zu sehr hohen Polymerisationsgraden berichtet.^[6] Allerdings war die Polydispersität relativ hoch ($1.8 \leq M_w/M_n \leq 2$), und der Polymerisationsgrad war nicht kontrollierbar. Deshalb war bislang nicht klar, ob noch lebende Ketten bei Ende der Polymerisation vorlagen. Die erfolgreiche Synthese von „Zylindrische-Bürsten“-Knäuel-Blockcopolymeren würde beweisen, dass die metallocenkatalysierte Polymerisation von Makromonomeren zumindest teilweise kontrolliert und über einen lebenden Polymerisationsmechanismus verläuft.

Die Synthese ist in Schema 1 dargestellt. Eine konzentrierte Lösung von mit Methacryloyl endfunktionalisierten Polystyrolmakromonomeren **1** (PS-MM; $P_n = 18.3$, $P_w/P_n = 1.05$) (Schema 2) wurde mit dem Organosamariumkatalysator **2** in THF 2 h wie beschrieben^[6] polymerisiert. Vor der Zugabe des zweiten Monomers, *tert*-Butylmethacrylat (tBuMA), wurde ein aliquoter Teil (500 µL) aus der Reaktionslösung entnommen. Nach weiteren 2 h wurde die Polymerisation mit Ethanol abgebrochen und das Polymer **3-OrBu** ausgefällt. Die Probe wurde durch NMR-Spektroskopie, Gelpermeationschromatographie (GPC), Lichtstreuung, Kraftfeldmikroskopie (AFM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert. Details der Synthese und



Scheme 1. Synthese des „Zylindrische-Bürsten“-Knäuel-Blockcopolymeren $3\text{-O}^-\text{Cs}^+$.



Scheme 2. Chemische Struktur des Makromonomers **1** und des Samarocenkatalysators **2**.

die Charakterisierungsmethoden sind in den Hintergrundinformationen dokumentiert.

In Abbildung 1 ist ein AFM-Bild des Copolymeren $3\text{-O}^-\text{Cs}^+$ dargestellt. Man erkennt primär die typische Konformation der zylindrischen Bürstenpolymere, an deren Enden in einigen Fällen helle Punkte zu erkennen sind. Diese stammen mit hoher Wahrscheinlichkeit von dem kollabierten Knäuelblock (Pfeil 1). Daneben sind Homopolymerbürsten auszumachen (Pfeil 2), die offensichtlich keinen Knäuelblock initiiert haben. Einen weiteren Hinweis auf Blockcopolymerbildung lieferten NMR-Untersuchungen, wonach das Signalverhältnis von aliphatischen zu aromatischen Protonen von 0.8:1 auf 0.87:1 ansteigt. Danach errechnet sich das Blocklängenverhältnis zu $P_n(\text{PS-MM})/P_n(\text{p-}t\text{BuMA}) = 2$. Der gewichtsgemittelte Polymerisationsgrad P_w des zylindrischen Bürstenblocks wurde zu $P_w \approx 890$ abgeschätzt (siehe unten sowie Hintergrundinformationen). Daraus und unter Berücksichtigung einer nicht abreagierten Makromonomerfraktion von 20 % sowie einer Polydispersität von $P_w/P_n \approx 2.1$ kann der minimale Polymerisationsgrad des Poly(*tert*-butylmethacrylat)-Blocks zu $P_n^{\text{min}}(\text{p-}t\text{BuMA}) \approx 265$ abgeschätzt werden (Details siehe Hintergrundinformationen). Dieser Polymerisationsgrad ist ein unterer Grenzwert, weil angenommen wurde, dass jede Polymakromonomerkette einen p-*t*BuMA-

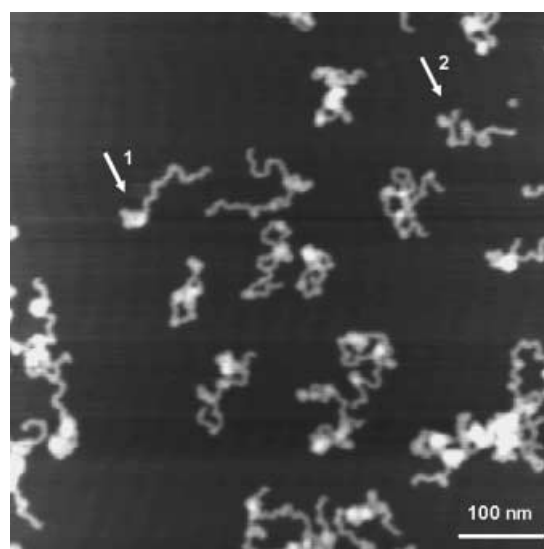


Abbildung 1. AFM-Aufnahme von „Zylindrische-Bürsten“-Knäuel-Blockcopolymeren, $3\text{-O}^-\text{Cs}^+$.

Block initiiert hat. Leider gibt es keine einfache Möglichkeit, die Fraktion an abgebrochenen Homopolymakromonomeren zu bestimmen, weil die Massenfraktion an p-*t*BuMA mit 4 % sehr gering ist. Statische Lichtstreuung an den Copolymeren in Toluol ergab eine Molmasse $M_w = 2 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ und einen Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = 53 \text{ nm}$. Beide Werte repräsentieren fast ausschließlich den Block des zylindrischen Bürstenpolymers, weil sowohl die Massenfraktion als auch der Kontrast (das Brechungsindexinkrement) des p-*t*BuMA-Blocks vernachlässigbar sind. Die erhaltenen Werte korrelieren sehr gut mit GPC- und Lichtstreuuntersuchungen an Homopolymerbürsten (siehe Hintergrundinformationen).

Der endgültige Nachweis, dass ein Blockcopolymer erfolgreich synthetisiert wurde, gelang durch Hydrolyse des p-*t*BuMA-Blocks zur Polymethacrylsäure 3-OH und anschließende Neutralisation mit Caesiumhydroxid zu $3\text{-O}^-\text{Cs}^+$. Das nunmehr amphiphile Blockcopolymer $3\text{-O}^-\text{Cs}^+$ in THF bildete riesige sphärische Micellen (Abbildung 2). Der erhöhte Kontrast in der Mitte der Micelle aus $3\text{-O}^-\text{Cs}^+$ ist auf die erhöhte Konzentration der Caesiumgegenionen zurückzuführen. Weitere TEM-Bilder sind in den Hintergrundinformationen zu finden; sie zeigen, dass die Größenverteilung der Micellen ungewöhnlich breit ist. Die Micellbildung ist so komplex, dass sie hier nicht näher behandelt werden kann. Insbesondere die beobachtete Bildung von Zwillingmicellen sowie eine Alterung der micellaren Lösungen über Wochen, wobei sich ein verstärkter Kontrast des Kerns entwickelt, lassen interessante Einblicke in die Besonderheiten der vorgestellten Strukturen erwarten.

Wir haben hier erstmalig die Synthese eines hochmolekularen amphiphilen Blockcopolymeren beschrieben, bestehend aus einem geknäuelten und aus einem ausgezeichnet löslichen kettensteifen Block aus „zylindrischen Bürsten“. Es wurden daraus Kern-Schale-Micellen präpariert, wobei die Schale aus der hydrophoben kettensteifen Komponente und der Kern aus dem hydrophilen Knäuelblock besteht. In Analogie zu den bekannten niedermolekularen Knäuel-

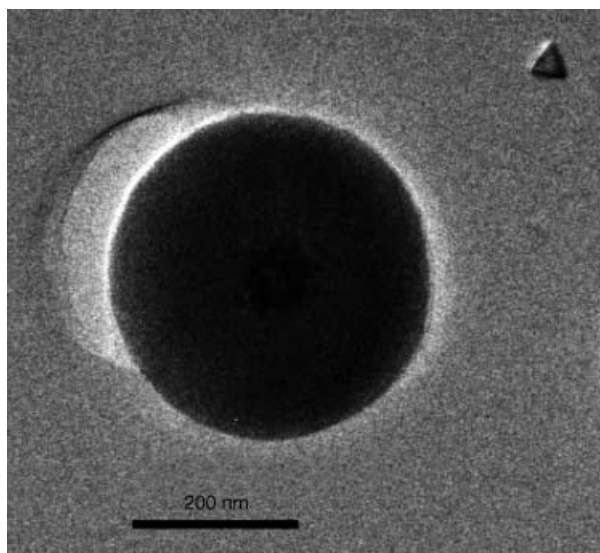


Abbildung 2. TEM-Aufnahme einer Riesenmicelle, gebildet aus „Zydrische-Bürsten“-Knäuel-Blockcopolymeren $3\text{-O}^-\text{Cs}^+$ in THF.

Stäbchen-Blockcopolymeren darf ein reichhaltiges Spektrum an micellaren Überstrukturen als Funktion der Blockpolymerzusammensetzung erwartet werden, was Gegenstand zukünftiger Arbeiten ist.

Eingegangen am 5. November 2003,
veränderte Fassung am 9. März 2004 [Z53259]

Stichwörter: Blockcopolymere · Knäuel-Stäbchen-Polymere · Metallocenkatalysatoren · Micellen

- H. Urakawa, K. Kajiura, Y. Tsukahara, *Macromolecules* **1996**, 29, 978; c) P. Dziezok, S. S. Sheiko, K. Fischer, M. Schmidt, M. Möller, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2812; d) S. S. Sheiko, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, M. Möller, *Langmuir* **1997**, 13, 5368; e) M. Gerle, M. Schmidt, K. Fischer, S. Roos, A. H. E. Müller, S. S. Sheiko, S. Prokhorova, M. Möller, *Macromolecules* **1999**, 32, 2629.
- [4] a) K. L. Beers, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, S. S. Sheiko, M. Möller, *Macromolecules* **1998**, 31, 9413; b) H. G. Börner, K. L. Beers, K. Matyjaszewski, S. S. Sheiko, M. Möller, *Macromolecules* **2001**, 34, 4375; c) G. Cheng, A. Böker, M. Zhang, G. Krausch, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2001**, 34, 6883; d) M. Zhang, T. Breiner, H. Mori, A. H. E. Müller, *Polymer* **2003**, 44, 1449.
- [5] a) A. Deffieux, M. Schappacher, *Macromolecules* **1999**, 32, 1797; b) A. Deffieux, M. Schappacher, *Macromolecules* **2000**, 33, 7371.
- [6] M. W. Neiser, J. Okuda, M. Schmidt, *Macromolecules* **2003**, 36, 5437.
- [7] a) A. Zhang, L. Shu, Z. Bo, A. D. Schlüter, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 328; b) A. D. Schlüter, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 860; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 864.
- [8] D. Pantazis, I. Chalari, N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **2003**, 36, 3783.
- [9] a) K. Nomura, S. Takahashi, Y. Imanishi, *Macromolecules* **2001**, 34, 4712; b) A. Strack, Dissertation, Universität Mainz, **2000**.
- [10] a) V. Heroguez, S. Breunig, Y. Gnanou, M. Fontanille, *Macromolecules* **1996**, 29, 4459; b) V. Heroguez, Y. Gnanou, M. Fontanille, *Macromolecules* **1997**, 30, 4791; c) V. Heroguez, J.-L. Six, Y. Gnanou, M. Fontanille, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1405; d) T. Lesne, V. Heroguez, Y. Gnanou, R. Duplessix, *Colloid Polym. Sci.* **2001**, 279, 190; e) V. Heroguez, E. Amedro, M. Grande, M. Fontanille, Y. Gnanou, *Macromolecules* **2000**, 33, 7241; f) K. Nomura, S. Takahashi, Y. Imanishi, *Macromolecules* **2001**, 34, 4712.
- [11] a) Y. Ederle, F. Isel, S. Grutke, P. J. Lutz, *Macromol. Symp.* **1998**, 132, 197; b) F. Peruch, J.-F. Lahitte, F. Isel, P. J. Lutz, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **2002**, 43, 140; c) J.-F. Lahitte, F. Peruch, S. Pleutz-Meneghetti, F. Isel, P. J. Lutz, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 2583.

- [1] a) J. P. Billot, A. Douy, B. Gallot, *Makromol. Chem.* **1976**, 177, 1889; b) J. P. Billot, A. Douy, B. Gallot, *Makromol. Chem.* **1977**, 178, 1641; c) G.-W. Chen, T. Hayashi, A. Nakajima, *Polym. J.* **1981**, 13, 433; d) A. Douy, B. Gallot, *Polymer* **1987**, 28, 147; e) B. Perly, A. Douy, B. Gallot, *Makromol. Chem.* **1976**, 177, 2569; f) A. Nakajima, T. Hayashi, K. Kugo, K. Shinoda, *Macromolecules* **1979**, 12, 840; g) A. Nakajima, K. Kugo, T. Hayashi, *Macromolecules* **1979**, 12, 844; h) S. Cammas, A. Harada, Y. Nagasaki, K. Kataoka, *Macromolecules* **1996**, 29, 3227; i) A. Harada, S. Cammas, K. Kataoka, *Macromolecules* **1996**, 29, 6183; j) H. Kukula, U. Zienes, M. Schoeps, A. Godt, *Macromolecules* **1998**, 31, 5160.
- [2] a) G. N. Tew, M. U. Pralle, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9852; b) E. R. Zubarev, M. U. Pralle, U. Martin, L. Li, S. I. Stupp, *Science* **1999**, 283, 523; c) Y. Tu, X. Wau, D. Zhang, Q. Zhou, C. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10201; d) H. A. Klok, J. F. Langenwalter, S. Lecommandoux, *Macromolecules* **2000**, 33, 7819; e) C. Tsitsiliani, G. A. Voyatzis, J. K. Kallitsis, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 1130; f) H.-A. Klok, S. Lecommandoux, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1217; g) S. Lecommandoux, M.-F. Achard, J. F. Langenwalter, H.-A. Klok, *Macromolecules* **2001**, 34, 9100; h) M. Lee, B.-K. Cho, W.-C. Zin, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3869; i) J. Wu, E. M. Pearu, T. K. Kwei, A. A. Lefebvre, N. P. Balsara, *Macromolecules* **2002**, 35, 1791; j) K. Loos, A. H. E. Müller, *Biomacromolecules* **2002**, 3, 368.
- [3] a) M. Wintermantel, M. Schmidt, Y. Tsukahara, K. Kajiura, S. Kohjiya, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, 15, 279; b) M. Wintermantel, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, I. Wataoka,