



# Synthese hybrider Polymere und Blockcopolymere zur Charakterisierung der Strukturbildung und Immobilisierung auf Oberflächen

## **Dissertation**

zur Erlangung des Grades des

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

an der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der  
Universität des Saarlandes

Vorgelegt von

**Hanna Hübner, M. Sc.**

Saarbrücken, 2023

Tag der Einreichung: 10.08.2023  
Tag des Kolloquiums: 14.12.2023  
Dekan: Prof. Dr. Ludger Santen  
Berichterstatter: Prof. Dr. Markus Gallei  
Prof. Dr. Guido Kickelbick  
Akademischer Mitarbeiter: Dr. Andreas Rammo  
Vorsitz: Prof. Dr. Gregor Jung

*Meiner Familie*



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01.10.2018 bis 31.03.2019 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie im Arbeitskreis von Herr Prof. Matthias Rehahn unter der Betreuung von Herr Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei an der TU Darmstadt sowie vom 01.04.2019 bis 30.06.2022 am Lehrstuhl für Polymerchemie im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei an der Universität des Saarlandes angefertigt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

### Wissenschaftliche Veröffentlichungen als Erstautorin:

1. H. Hübner<sup>\*</sup>, R. Candeago<sup>\*</sup>, D. Schmitt, A. Schießer, B. Xiong, M. Gallei, X. Su  
*Synthesis and covalent immobilization of redox-active metallopolymers for organic phase electrochemistry*  
*Polymer* **2022**, 244 (5), 124656. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.124656
2. H. Hübner, B.-J. Niebuur, O. Janka, L. Gemmer, M. Koch, T. Kraus, G. Kickelbick, B. Stühn, M. Gallei  
*Crystalline Carbosilane-Based Block Copolymers: Synthesis by Anionic Polymerization and Morphology Evaluation in the Bulk State*  
*Macromolecular Chemistry and Physics* **2022**, 2200178. DOI: 10.1002/macp.202200178
3. H. Hübner, B.-J. Niebuur, T. Büttner, M. Koch, B. Stühn, T. Kraus, D. Scheschkewitz, M. Gallei  
*Self-Assembly of Amphiphilic Carbosilane-Based Block Copolymers in Organic Media and Structure Formation in Colloidal Confinement*  
*Macromolecules* **2022**, 55, 21, 9442–9451. DOI: 10.1021/acs.macromol.2c01853

### Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus Kooperationen:

1. N. Herzog, H. Hübner, C. Rüttiger, M. Gallei, A. Andrieu-Brunsen  
*Functional Metalloblock Copolymers for the Preparation and In Situ Functionalization of Porous Silica Films*  
*Langmuir* **2020**, 36, 4015–4024. DOI: 10.1021/acs.langmuir.0c00245
2. M. Steube, T. Johann, H. Hübner, M. Koch, T. Dinh, M. Gallei, G. Floudas, H. Frey, A. H. E. Müller  
*Tetrahydrofuran: More than a "Randomizer" in the Living Anionic Copolymerization of*

- Styrene and Isoprene: Kinetics, Microstructures, Morphologies, and Mechanical Properties*  
*Macromolecules* **2020**, *53*, 5512–5527. DOI: 10.1021/acs.macromol.0c01022
3. D. A. H. Fuchs, H. Hübner, T. Kraus, B.-J. Niebuur, M. Gallei, H. Frey, A. H. E. Müller  
*The effect of THF and the chelating modifier DTHFP on the copolymerisation of  $\beta$ -myrcene and styrene: kinetics, microstructures, morphologies, and mechanical properties*  
*Polymer Chemistry* **2021**, *12*, 4632–4642. DOI: 10.1039/d1py00791b
4. M. Runge, H. Hübner, A. Grimm, G. Manoharan, R. Wiczorek, M. Philippi, W. Harneit, C. Meyer, D. Enke, M. Gallei, M. Steinhart  
*Capillary Stamping of Functional Materials: Parallel Additive Substrate Patterning without Ink Depletion*  
*Advanced Materials Interfaces* **2021**, *8*, 2001911. DOI: 10.1002/admi.2001911
5. S. Moreno, H. Hübner, C. Effenberg, S. Boye, A. Ramuglia, D. Schmitt, B. Voit, I. M. Weidinger, M. Gallei, D. Appelhans  
*Redox- and pH-Responsive Polymersomes with Ferrocene Moieties Exhibiting Peroxidase-like, Chemoenzymatic Activity and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Responsive Release Behavior*  
*Biomacromolecules* **2022**, *23*, 11, 4655–4667. DOI: 10.1021/acs.biomac.2c00901
6. F. Alarlan, H. Hübner, J. Klein, K. Kuepper, J. Wollschläger, M. Haase, M. Gallei, M. Steinhart  
*Solvent-Free High-Temperature Capillary Stamping of Stimuli-Responsive Polymers: Wettability Management by Orthogonal Substrate Functionalization*  
*ACS Applied Polymer Materials* **2023**, *5*, 5738–5746. DOI: 10.1021/acsapm.3c01036

## Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei bedanken. Ich konnte stets auf ein offenes Ohr für Probleme und Hilfestellungen zählen und wurde mit viel Input wissenschaftlicher, (uni-)politischer und gartenträumerischer Natur versorgt.

Ebenfalls möchte ich mich bei Prof. Dr. Matthias Rehahn bedanken, in dessen Arbeitskreis ich in die Welt der Polymere eintauchen durfte und mir so die fachlichen und handwerklichen Grundlagen aneignen konnte, auf denen diese Arbeit beruht.

Entsprechend gilt mein Dank den damaligen Mitgliedern des AK Gallei und Rehahn, mit welchen ich in und außerhalb der Uni eine wundervolle Zeit verbringen durfte. Besonders hervorzuheben ist hier Dr. Christian Rüttiger, der mir mit viel Spaß und Ehrgeiz viel beigebracht hat und bei jeder Fragestellung immer eine passende Antwort wusste.

Ein herausragender Dank gilt ebenfalls den Doktoranden und Masterabsolventen der TU Darmstadt, die 2019 mit mir den Wechsel nach Saarbrücken wagten und wir so einen neuen Arbeitskreis gründen und viel zusammen entdecken und erleben konnten.

Für die zahlreichen durchgeführten DSC-Messungen möchte ich mich bei Dr. Anna Boehm und Lea Gemmer bedanken, sowie bei Frank Hartmann für das gemeinsame Bespaßen der GPC. Mit euch konnte man stets wertvolle Diskussionen zum Entwirren irgendwelcher Hirnknoten und anderer Analytikrätsel führen und auch abseits der Uni viel schöne Zeit zusammen verbringen.

Weiterhin gilt mein Dank Dr. Marcus Koch für die umfassende Unterstützung und manchmal auch unangenehmen Wahrheiten im Bereich REM/TEM und Dr. Bart-Jan Niebuur für die vielfältigen und komplexen SAXS-Messungen und Auswertungen.

Ebenfalls möchte ich mich bei allen weiteren Kooperationspartnern im In- und Ausland für die vielen erkenntnisbringenden Gespräche und den vielseitigen und abwechslungsreichen Austausch bedanken.

Bei Carina Bitsch und Athina Zerva möchte ich mich für ihre tatkräftige Unterstützung im Labor bedanken. Durch euch konnte mit Feuereifer und viel guter Laune Licht in das ein oder andere Dunkel gebracht werden.

Ein besonders herzliches Dankeschön gilt meinen Studienkollegen und Freunden, auf welche ich stets in und außerhalb der Uni zählen konnte. Ich habe so viele wunderschöne Momente mit euch verbracht und die nicht so schönen waren mit euch so viel besser zu meistern.

Mein größter Dank gilt jedoch meiner Familie, allen voran meinen Eltern und Basti, welche mir stets Rückhalt boten und ohne die all das einfach nicht möglich gewesen wäre.



## Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	vii
1 Einleitung.....	1
2 Stand der Forschung.....	3
2.1 Blockcopolymer.....	3
2.2 Anionische Polymerisation.....	5
2.3 Selbstorganisation von Blockcopolymeren.....	11
2.3.1 Phasenseparation von Blockcopolymeren in der Bulkphase.....	11
2.3.2 Selbstanordnung von Blockcopolymeren in wässrigen oder organischen Medien.....	18
2.3.3 Kristallinität als strukturgebender Faktor.....	21
2.4 Kristalline Polymere.....	27
2.5 Siliciumhaltige Polymere.....	30
2.5.1 Poly(1,1-dimethylsilacyclobutan).....	34
2.6 Polymere auf Oberflächen.....	39
2.7 Stimuli-responsive Polymere.....	43
2.8 Metallopolymere.....	46
2.8.1 Poly(1,1-dimethylsilaferrocenophan).....	52
3 Aufgabenstellung.....	57
4 Kumulativer Teil.....	59
4.1 Herstellung amorph-kristalliner Blockcopolymer zur Untersuchung der Kristallinität in Abhängigkeit der Mikrostruktur.....	60
4.2 Untersuchung der Selbstanordnung eines amorph-kristallinen BCP in flüssigen Medien.....	73
4.3 <i>Grafting-to</i> eines Metallopolymers für cyclovoltammetrische Untersuchungen.....	86
4.4 Beeinflussung einer anionischen <i>one-pot</i> Polymerisation von Styrol und Isopren durch die Zugabe eines polaren Cosolvenses.....	97
4.5 Beeinflussung einer anionischen <i>one-pot</i> Polymerisation von Styrol und $\beta$ -Myrcen unter der Zugabe von THF und eines chelatbildenden Reagenzes.....	115

---

5 Zusammenfassung und Ausblick.....	129
6 Abbildungsverzeichnis.....	131
7 Literaturverzeichnis.....	136

## Zusammenfassung/Abstract

Die anionische Polymerisation ist ein vielseitiges Werkzeug, welches für die Überführung verschiedener Monomere zu Makromolekülen mit unterschiedlichen Polymerarchitekturen eingesetzt werden kann. Diese Methode ermöglicht ein hohes Maß an Kontrolle was zu der Darstellung definierter und einheitlicher Polymere führt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Fe-haltige Polymere mit definierter Endgruppe und Si-haltige Blockcopolymere hergestellt und eingehend untersucht werden. Nebst molekülbezogenen Analysen mit Schwerpunkten auf dem Aufbau und der Zusammensetzung der hergestellten Materialien wird der Fokus insbesondere auf die Selbstanordnung der hybriden Polymere gelegt. So werden Polymere in der Bulkphase, in einem Lösungsmittel(gemisch) und immobilisiert auf einer Oberfläche betrachtet und der Einfluss äußerer Reize auf die Polymere untersucht. Durch die Wahl von kristallisierbaren und Stimulus-responsiven Polymeren in Kombination mit verschiedenen externen Einflüssen können wertvolle Ergebnisse über das komplexe Zusammenspiel von strukturellen Aspekten auf der Nanometerskala und daraus resultierenden makroskopische Eigenschaften gewonnen werden.

The anionic polymerization is a versatile tool for transferring different monomers into macromolecules with different polymer architectures. This method enables a high reaction control leading to defined and uniform polymers.

In this work, Fe-containing polymers with a defined endgroup and Si-containing block copolymers are synthesized and thoroughly examined. Besides molecular based analytics with emphasis on the structure and composition of the obtained material, it is focused on the self-assembly of the hybrid polymers. For this purpose, polymers in the bulk state, in a solvent (mixture) and immobilized on a surface are analyzed and the influence of external stimuli is investigated. By choosing crystallizable and stimulus-responsive polymers in combination with different external stimuli, important findings about the complex interplay of structural aspects on the nanometer scale and resulting macroscopic attributes are obtained.



## Abkürzungsverzeichnis

<u>Abkürzung</u>	<u>Bedeutung und Einheit</u>
AAO	anodisches Aluminiumoxid
ALMA	Allylmethacrylat
ATRP	radikalische Polymerisation unter Atomtransfer, engl. <i>atom transfer radical polymerization</i>
PBd	Polybutadien
BCP	Blockcopolymer
CDSA	kristallisationsgetriebene Selbstorganisation, engl. <i>crystallization driven self assembly</i>
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration
DPE	1,1-Diphenylethen
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DTHFP	2,2-Di(2-tetrahydrofuryl)propan
$\phi$ oder $f$	Volumenanteil
$\phi_K$	Kristallisationsgrad
Fc	Ferrocen
$G_m$	freie Mischungsenthalpie / J mol <sup>-1</sup>
GOx	Glucoseoxidase
GPC	Gelpermeationschromatographie
$H_m$	Mischungsenthalpie / J mol <sup>-1</sup>
ITO	Indiumzinnoxid
$k_B$	Boltzman Konstante / $1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$
LCST	untere kritische Lösungstemperatur, engl. <i>lower critical solution temperature</i> / °C oder K
$m$	Masse / g
MEMO	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
$N$	Polymerisationsgrad
NIR	Nahinfrarotspektroskopie
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie

$\rho$	Packungsparameter
P2VP	Poly(2-vinylpyridin)
PCL	Polycaprolacton
PDMS	Polydimethylsiloxan
PDMSB	Poly(1,1-dimethylsilacyclobutan)
PEG	Polyethylenglycol
PEO	Polyethylenoxid
PFcMA	Poly((2-methacryloyloxy)ethylferrocencarboxylat)
PFG	Poly(ferrocenyldimethylgerman)
PFM(M)A	Polyferrocenmethyl(meth)acrylat
PFS	Poly(1,1-dimethylsilaferrocenophan)
PHEMA	Poly(2-hydroxyethylmethacrylat)
PI	Polyisopren
PLA	Polymilchsäure
PMMA	Polymethylmethacrylat
PNiPAM	Poly( <i>N</i> -isopropylacrylamid)
( <i>i/s</i> )PP	(isotaktisches/syndiotaktisches) Polypropylen
PPO	Polypropylenoxid
PS	Polystyrol
PVFc	Polyvinylferrocen
$\rho$	Dichte / g cm <sup>-3</sup>
$r$	Reaktivitätsparameter
$R$	allgemeine Gaskonstante / 8,314463 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ROMP	ringöffnende Metathesepolymerisation
SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung, engl. <i>small-angle X-ray scattering</i>
SI-ATRP	oberflächeninitiierte radikalische Polymerisation unter Atomtransfer
$S_m$	Mischentropie / J T <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
SCFT	<i>self-consistent field theory</i> (SCFT)
$T$	Temperatur / °C oder K
$T_c$	Kristallisationstemperatur / °C oder K
vi	

---

TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
$T_g$	Glasübergangstemperatur / °C oder K
THF	Tetrahydrofuran
$T_m$	Schmelztemperatur / °C oder K
TMB	3,3',5,5'-Tetramethylbenzidin
TMDSC	temperaturmodulierte Differenzkalorimetrie
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TPE	thermoplastisches Elastomer
WAXS	Weitwinkelröntgenstreuung, engl. <i>wide-angle X-ray scattering</i>
XRD	Röntgenbeugung, engl. <i>X-ray diffraction</i>



# 1 Einleitung

Kunststoffe tragen maßgeblich dazu bei, unser tägliches Leben zu erleichtern und den technischen Fortschritt voranzutreiben. Angefangen von Plastiktüten, über Synthetikfasern in Funktionsbekleidung bis hin zu der oftmals kunststoffbasierten Leichtbauweise verschiedenster Objekte: Polymere und die daraus resultierenden Kunststoffe sind ein essentieller Baustein in Wissenschaft und Alltag. Dabei werden die Materialansprüche an die verwendeten Rohstoffe immer komplexer und differenzierter. So erreichen herkömmliche Naturmaterialien wie Stein, Holz oder Metall schon lange nicht mehr das Anforderungsprofil, das an (synthetische) Kunststoffe gestellt wird. Dies können vergleichsweise allgemeine Kunststoffeigenschaften wie wärmeisolierende Attribute oder der insbesondere gegenüber Metall geringen Dichte bis hin zu mechanischen Eigenschaften, Witterungsbeständigkeit, Benetzbarkeit oder Rezyklierbarkeit sein, welche die einsetzbaren Kunststoffe definieren.

Es werden somit verstärkt Anstrengungen unternommen, Kunststoffe und insbesondere die verwendeten Polymere mit einem definierten Eigenschaftsprofil zu versehen und diese dann gezielt einer Anwendung zuzuführen. Dieses „Maßschneidern“ von Polymeren kann dabei sowohl durch die Wahl der entsprechenden Monomere geschehen als auch über den Aufbau des Polymers selbst, die so genannte Polymerarchitektur. So können Ketten beispielsweise linear, verzweigt oder dendritisch aufgebaut sein und mehrere Monomere in unterschiedlichen Anordnungen beinhalten. Es gilt also, das komplexe Zusammenspiel der einzelnen Faktoren gezielt zu beeinflussen und damit maßgeblich die resultierenden Materialeigenschaften zu bestimmen.

Durch die vielfältigen Anforderungen an den molekularen Aufbau der Polymere werden auch immer komplexere Ansprüche an die Herstellung solcher Polymere gestellt. Die Umsetzung der anspruchsvoll designten Polymerarchitektur erfordert ein hohes Maß an Kontrolle über unter anderem Kettenlänge, Monomereinbau und Verzweigung der hergestellten Makromoleküle. Darüber hinaus muss auch der Erhalt von chemischen Funktionalitäten entlang des Polymers sowie an dessen Enden oder Verzweigungspunkten gegeben sein. Somit stellt die Synthese solcher maßgeschneiderten Polymere einen zentralen Punkt in der Nutzbarkeit dieser neuartigen Materialien dar. Die verwendeten Methoden sollten dabei so robust und vielseitig wie möglich sein, ohne das notwendige Maß an Kontrolle zu verlieren, um den definierten Molekülaufbau zu gewährleisten.

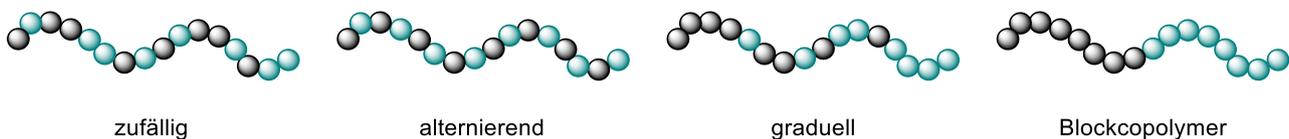
Die Polymerarchitektur und die Einheitlichkeit der einzelnen Polymere sind dabei insbesondere für Materialien mit einer potenziellen Anwendung in der Nanotechnologie relevant. Im Gegensatz zum so genannten *top-down* Verfahren, bei welchem beispielsweise durch hochaufgelöste Laser oder Ätzverfahren feinste Strukturen in ein Material eingebracht werden, können solche Polymere durch ihren Aufbau in der Lage sein, durch Entmischungsbestrebungen intrinsisch Strukturierungen auf der Nanoebene auszubilden. Durch dieses so genannte *bottom-up* Verfahren können 2D- und 3D-Nanostrukturen auf einer Größenskala von 10-100 nm realisiert werden.<sup>1-5</sup>

Auch Kristallisationsvorgänge sind maßgebliche Einflussfaktoren, welche die Strukturierung von Materialien auf der Mikro- beziehungsweise Nanoskala definieren. Während in amorphen Bereichen die einzelnen Polymerketten ungeordnet vorliegen, lagern sie sich in kristallinen Bereichen in periodischen Strukturen an. Diese Kettenanordnung hat wiederum einen signifikanten Einfluss auf andere Aspekte des Materials wie beispielsweise die Dichte oder die resultierenden mechanischen Eigenschaften.

Die potenzielle Verwendbarkeit eines Materials in einer Anwendung mit einem definierten Anforderungsprofil wird somit oftmals durch seine Mikrostruktur bestimmt, da diese einen erheblichen Einfluss auf die finalen Materialeigenschaften hat. Eine präzise Strukturaufklärung sowie ein hohes Maß an Kontrolle bezüglich der Synthesen und Präparationstechniken sind somit unabdingbar, um die Erforschung der Struktur-Eigenschaftsbeziehung von Materialien voranzutreiben. Dieses Forschungsfeld trägt maßgeblich dazu bei, Kunststoffe bezüglich ihrer Einsatzgebiete vielfältiger zu gestalten und ihren Anwendungshorizont zu erweitern.

## 2 Stand der Forschung

Die Eigenschaften von linearen Polymeren werden maßgeblich durch das bei der Polymerisation verwendete Monomer vorgeschrieben. Durch das Hinzufügen einer zweiten polymerisierbaren Verbindung können Copolymere gewonnen werden, deren Eigenschaftsprofil nun zusätzlich von dem verwendeten Comonomer abhängt. Hierbei ist nun nebst dem Anteil der beiden Monomere im finalen Polymer auch die Verteilung dieser im resultierenden Makromolekül relevant. Im Fall eines unverzweigten, also linearen Polymers ergeben sich so verschiedene Möglichkeiten: Die Monomere können zufällig (*random*), abwechselnd (alternierend), graduell (*tapered*) oder streng separiert in der Polymerkette angeordnet sein. Im letztgenannten Fall wird von so genannten Blockcopolymeren (BCP) gesprochen, da die Monomereinheiten ungemischt und damit blockartig vorliegen (s. **Abbildung 1**).



**Abbildung 1:** Lineare Copolymere aus zwei Monomeren mit unterschiedlichem Aufbau. V.l.n.r.: zufällig (*random*), abwechselnd (alternierend), graduell (*tapered*) und als Blockcopolymer.

Da sich Diblockcopolymere strukturell dadurch auszeichnen, dass sie wie zwei kovalent verknüpfte Homopolymere aufgebaut sind, können die Eigenschaften der beiden Homopolymere im finalen Polymer beibehalten werden. Dies ermöglicht eine Vielzahl von potenziellen Anwendungen für Blockcopolymere in weitreichenden Gebieten, auf welche im Folgenden eingegangen werden soll.

### 2.1 Blockcopolymere

Durch die geschickte Kombination der Eigenschaften der Homopolymere in einem Blockcopolymer können synergistische Effekte zum Tragen kommen, welche BCPs einem vielseitigen Anwendungsgebiet zuführen. So kann bereits aus dem Namen der Stoffklasse der thermoplastischen Elastomere (TPE) die Kombination der thermoplastischen und elastomeren Eigenschaften eines solchen Materials abgeleitet werden. TPE verhalten sich bei Raumtemperatur wie ein Elastomer, weisen aber bei höheren Temperaturen thermoplastische Eigenschaften auf, weswegen sie aufgeschmolzen und neu in Form gebracht werden können. Diese Fähigkeit hat zur Folge, dass thermoplastische Elastomere ideal rezyklierbar sind. 1965 von der Shell Chemical Company erstmalig vorgestellt und als Kraton® vermarktet,<sup>6,7</sup> sind TPE heute ein alltäglicher Begleiter. Ihre Anwendung reicht somit von der Textil- und Bekleidungsbranche bis hin zur Automobil- und Bauindustrie, da die Formteile auch mit kurzen Lebenszyklen wirtschaftlich sind.<sup>7-12</sup> Ein klassischer Vertreter der

Stoffklasse der TPE stellt dabei das Triblockcopolymer PS-*b*-PBd-*b*-PS dar. Es handelt sich hierbei um ein so genanntes ABA-Triblockcopolymer, welches in diesem Fall aus den Polymerblöcken Polybutadien (PBd) und Polystyrol (PS) besteht. Durch eine Zusammenlagerung der bei Raumtemperatur starren, styrolbasierten Anteile in der weichen Polybutadienmatrix werden physikalische Vernetzungspunkte kreiert, welche denen in vulkanisierten Elastomeren gleichen. Das Material erhält dadurch eine vergrößerte Rückstellkraft gegenüber unvernetztem Polybutadien und ist somit formstabil. Wird die Glasübergangstemperatur  $T_g$  oder Schmelztemperatur  $T_m$  des Polymers der Vernetzdomänen überschritten ( $T_g(\text{PS}) = 100\text{ °C}$ ), tritt ein Erweichen beziehungsweise Schmelzen dieser ein, was zu einem Verlust dieser starren Verknüpfungen führt. Das Material verhält sich nun thermoplastisch und kann neu geformt werden. Nach dem Abkühlen entstehen erneut physikalische Vernetzungspunkte durch die Ausbildung starrer PS-Domänen und das Formteil verfügt wieder über elastomere Eigenschaften. TPE weisen bezüglich ihres Aufbaus vielfältige Variationsmöglichkeiten auf. So kann nebst den Molekulargewichten der einzelnen Polymersegmente, deren Verhältnis, die Monomere selbst, die Anzahl und Reihenfolge der Polymersegmente, die Polymerarchitektur sowie weitere chemische Modifikationen den benötigten Eigenschaften angepasst werden.<sup>7, 8, 13-16</sup>

Ein weiteres ABA-Triblockcopolymer, welches industrielle Anwendung findet, ist Polyethylenoxid-*b*-Polypropylenoxid-*b*-Polyethylenoxid (PEO-*b*-PPO-*b*-PEO), welches seit den 1950er Jahren unter Markennamen wie Pluronic® oder Synperonic® kommerziell erhältlich ist.<sup>17</sup> Hierbei wird ausgenutzt, dass Polyethylenoxid wasserlöslich ist, wohingegen das nur um eine Methylgruppe variierte Polypropylenoxid wasserunlöslich ist und sich bevorzugt in unpolaren Medien wie zum Beispiel organischen Lösungsmitteln löst. Durch dieses amphiphile Verhalten, wird das Blockcopolymer gerne als Tensid verwendet und kann so zum Stabilisieren von Emulsionen und Dispersionen verwendet werden, weswegen es beispielsweise in Formulierungen der Farb- und Kosmetikindustrie zum Einsatz kommt.<sup>18, 19</sup> Es wird allerdings auch im pharmazeutischen Bereich beispielsweise zur kontrollierten Wirkstofffreisetzung eingesetzt, wobei sich die Selbstanordnung der Polymere in Wasser zu Nutze gemacht wird. Das Polymer ordnet sich zu Mizellen oder Vesikeln an, welche Wirkstoffe einschließen, durch den Körper transportieren und gezielt wieder freisetzen können.<sup>20-22</sup> Für weiterführende Informationen bezüglich der Hintergründe, Strukturen und weiteren Anwendungen wird auf Kapitel 2.3 „Selbstorganisation von Blockcopolymeren“ verwiesen.

Nebst Mizellen und Vesikeln, welche Größenordnungen von mehreren Nanometern bis einigen Mikrometern aufweisen, können Blockcopolymere auch für andere Anwendungen in der Nanotechnologie verwendet werden. Solche so genannten *bottom-up* Strategien, deren Grundstein mit der Beschreibung der Mikrophasenseparation von Ludwik Leibler 1980 gelegt wurde,<sup>23</sup> sind heute vor allem in der Technikbranche etablierte und fundamentale Leitmotive, um den steigenden Anforderungen in diesem Sektor zu begegnen. So werden Blockcopolymere beispielsweise als Template in der Nanolithographie,<sup>24-28</sup> als photonische Materialien,<sup>29-32</sup> oder aber auch zur

technischen Weiterentwicklung und Effizienzsteigerung von Photovoltaikanlagen<sup>33-35</sup> oder Brennstoffzellen verwendet.<sup>36-40</sup>

Werden Vernetzungsstrategien angewandt, so können aus Di- oder Terblockpolymeren, welche zylindrische Strukturen ausbilden, so genannte Nanofibres oder Nanotubes gewonnen werden.<sup>10, 41, 42</sup> Nebst medizinischen Anwendungsfeldern im Bereich der gezielten Wirkstofffreisetzung (*drug delivery*)<sup>43, 44</sup> oder als Gerüst für das Anwachsen von Zellmaterial<sup>45-47</sup> können solche polymerbasierten Strukturen auch als Präkursoren für magnetische Nanowires<sup>48, 49</sup> oder nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien wie Carbon-Nanofasern dienen.<sup>50-52</sup>

Blockcopolymere spielen so bereits eine große Rolle in unserem Alltag und lösen auch nach und nach andere etablierte Materialien in ihrer Funktion ab. Zur Herstellung von blockartig aufgebauten Polymeren sind jedoch spezielle Anforderungen an die Synthese zu stellen. Hier bieten sich, nebst dem Verknüpfen von bereits fertig polymerisierten und endgruppenfunktionalisierten Homopolymeren oder kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden, die sequenzielle anionische Polymerisation an, auf welche im Folgenden eingegangen werden soll.

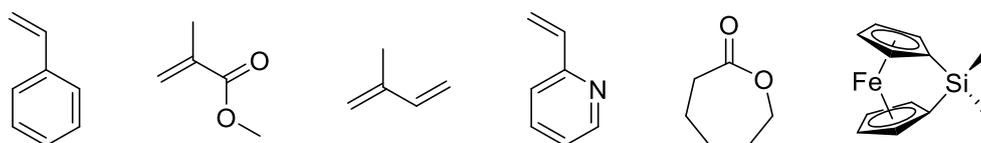
## 2.2 Anionische Polymerisation

Die anionische Polymerisation gehört zu den Kettenwachstumsreaktionen und trägt als reaktives Zentrum eine negative Ladung. Durch Coulomb-Abstoßung, welche das Auftreten repulsiver Wechselwirkungen zwischen zwei gleichgesinnten Ladungen beschreibt, werden Rekombinations- oder Übertragungsreaktionen, wie sie beispielsweise bei radikalischen Reaktionen auftreten, unterbunden. Somit kann das aktive Zentrum theoretisch eine unbegrenzte Zeit reaktiv sein, solange keine Abbruchreaktionen eintreten. Das reaktive Zentrum am Kettenende bleibt somit auch nach vollständigem Monomerumsatz erhalten und ist in der Lage, nach einer weiteren Monomerzugabe entsprechend zu propagieren. 1956 veröffentlichte Michael Szwarc Arbeiten zu Polymerisationen von Styrol in Tetrahydrofuran (THF) mit einem Natrium-Naphthalid-basierten Initiator.<sup>53</sup> Hier konnte ein vollständiger Monomerverbrauch und nach weiterer Monomerzugabe ein erneutes Kettenwachstum beobachtet werden. Diese neue Art der Polymerisation nannte er „lebend“ und bewies durch Synthesen eines ABA-Triblockcopolymers bestehend aus Polystyrol und Polyisopren (PI) (PS-*b*-PI-*b*-PS) und sogar Pentablockterpolymere der Form ABCBA die Neuartigkeit und das große Potential seiner Entdeckung. Weiter beschrieb er, dass Wasser die Reaktion instantan beendete und Sauerstoff nebst der Beendigung der Reaktion auch einen Viskositätsanstieg hervorrief.<sup>54</sup>

Mit diesen Aussagen beschrieb Michael Szwarc bereits 1956 elementare Anforderungen an die Reaktionsbestandteile einer anionischen Polymerisation: Das System darf keine aziden Verbindungen wie zum Beispiel Wasser beinhalten, da sonst das reaktive Zentrum protoniert werden kann. Weiterhin muss unter Ausschluss von Elektrophilen wie Sauerstoff gearbeitet werden, was sonst in

diesem Fall eine Dimerisierung und damit den Verlust über die Kontrolle des Molekulargewichts zur Folge hätte. Somit ist eine adäquate Vorbereitung der Reagenzien notwendig, die oftmals mehrere Trocknungs- und andere Reinigungsschritte vor der eigentlichen Reaktion beinhaltet.

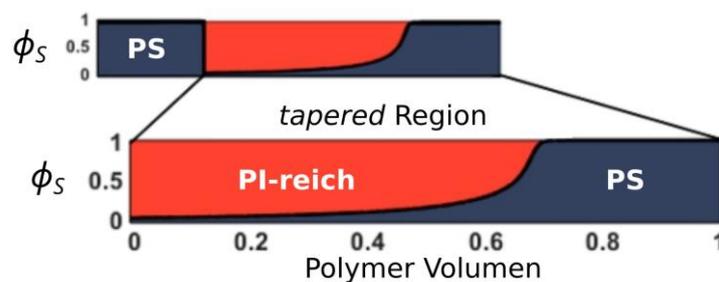
Zum Starten der Reaktion werden typischerweise Alkylolithiumverbindungen wie beispielsweise *n*- oder *s*-Butyllithium eingesetzt. Allerdings sind auch andere Initiatoren in der Literatur beschrieben, sodass auch Verbindungen mit anderen organischen Resten (z.B. Naphthalid, Fluorenyl, Benzyl, Ferrocenyl) und Salzen als Gegenionen (z.B. Natrium, Kalium, Cäsium) in der anionischen Polymerisation verwendet werden können.<sup>55-58</sup> Der Initiationsschritt selbst verläuft über einen nukleophilen Angriff des Initiators an ein Monomermolekül. Um eine enge Molekulargewichtsverteilung zu gewährleisten, muss der Initiationsschritt schneller als die Propagation, also die kontinuierliche Anlagerung weiterer Monomereinheiten, sein. Dies hat zur Folge, dass ein gleichzeitiger Start aller Ketten stattfindet und das Wachstum gleichmäßig an allen Ketten erfolgen kann. Eine herausragende Eigenschaft der anionischen Polymerisation gegenüber (freien) radikalischen oder Stufenwachstumsreaktionen stellt die Kalkulierbarkeit der durch die Polymerisation erzielten Molekulargewichte und Polymerisationsgrade dar. Dies wird durch die Annahmen möglich, dass jedes Initiator-molekül eine Polymerkette initiiert, ein vollständiger Monomerumsatz erreicht wird und keine Abbruch- und Übertragungsreaktionen eintreten. Als Monomere werden meist vinyliche Verbindungen mit elektronenziehenden Gruppen verwendet, aber auch Moleküle mit ausreichend hoher Ringspannung lassen sich anionisch polymerisieren. So werden häufig styrolbasierte Monomere, Methacrylate, Diene oder Vinylpyridine, aber auch Lactone oder *ansa*-überbrückte Verbindungen, wie 1,1-Dimethylsilaferrocenophan (FS) mittels anionischer Polymerisation umgesetzt. Ebenfalls kommen häufig Schutzgruppenstrategien zum Einsatz, um weitere Monomere der anionischen Polymerisation zugänglich zu machen. So werden statt der Monomere 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) oder Methacrylsäure, welche durch ihre Hydroxy- beziehungsweise Carboxygruppen nicht für eine anionische Polymerisation geeignet sind, deren trimethylsilyl- (TMS) beziehungsweise *tert*-Butyl-geschützten Analoga HEMA-TMS und *tert*-Butylmethacrylat eingesetzt. Bei diesen Verbindungen muss in einem der Polymerisation nachgeschalteten Schritt, auch polymeranaloge Umsetzung genannt, die Schutzgruppe entfernt werden, um das gewünschte Polymer zu erhalten.<sup>59-62</sup> Eine Auswahl verschiedener Monomere, die mittels anionischer Polymerisation polymerisiert werden können, sind in **Abbildung 2** dargestellt.



**Abbildung 2:** Auswahl einiger anionisch polymerisierbarer Monomere. V.l.n.r.: Styrol, Methylmethacrylat, Isopren, 2-Vinylpyridin,  $\epsilon$ -Caprolacton, 1,1-Dimethylsilaferrocenophan.

Im Falle einer Blockcopolymersynthese ist jedoch die Reihenfolge der Herstellung der einzelnen Polymersegmente zu beachten. Jedes Monomer erzeugt ein anderes Kettenende, welches unterschiedliche Reaktivitäten aufweist. Um ein andersartiges Monomer erfolgreich an ein bestehendes Kettenende zu addieren, muss das resultierende Anion stabiler vorliegen als zuvor. Eine Ausnahme bilden hierbei zyklische Monomere, da hier die im Monomer vorliegende Ringspannung einen Angriff des Anions an das Monomer entscheidend begünstigt. Im Falle von azyklischen Monomeren wird der  $pK_s$ -Wert der protonierten Spezies als Maß der Stabilität des reaktiven Zentrums verwendet. Hierbei gilt: Je geringer der  $pK_s$ -Wert, desto stabiler ist das entsprechende Anion und desto unreaktiver ist es gegenüber anderen Monomeren. Es empfiehlt sich somit, mit dem Monomer mit dem höchsten korrespondierenden  $pK_s$ -Wert zu starten und sukzessive zu Monomeren mit einem geringeren  $pK_s$ -Wert überzugehen.

Werden mehrere Monomere vorgelegt und anschließend gemeinsam initiiert, so handelt es sich um eine so genannte *one-pot* Reaktion. Bereits 1962 meldete die Shell Oil Company ein Patent an, in welchem Polymere mit „*tapered blocks*“ beschrieben werden.<sup>63</sup> In diesem Patent wird formal ein ABA Triblockcopolymer beschrieben, wobei es sich bei dem Segment B um einen *tapered* Block handelt (s. **Abbildung 3**). Hierzu wurde zunächst Styrol anionisch polymerisiert, wobei entweder durch einen gezielt unvollständigen Umsatz oder durch eine erneute Styrol-Zugabe Monomer im Reaktionsmedium verblieb. Durch Zugabe von Isopren wurden nun beide Monomere in die wachsende Polymerkette eingebaut, wobei zunächst vorwiegend Isopren einpolymerisiert wurde, sodass sich ein PI-reiches Polymersegment bildete, welches jedoch auch PS beinhaltet, bis schließlich sämtliches Isopren verbraucht war und sich ein weiteres reines PS-Segment bildete.

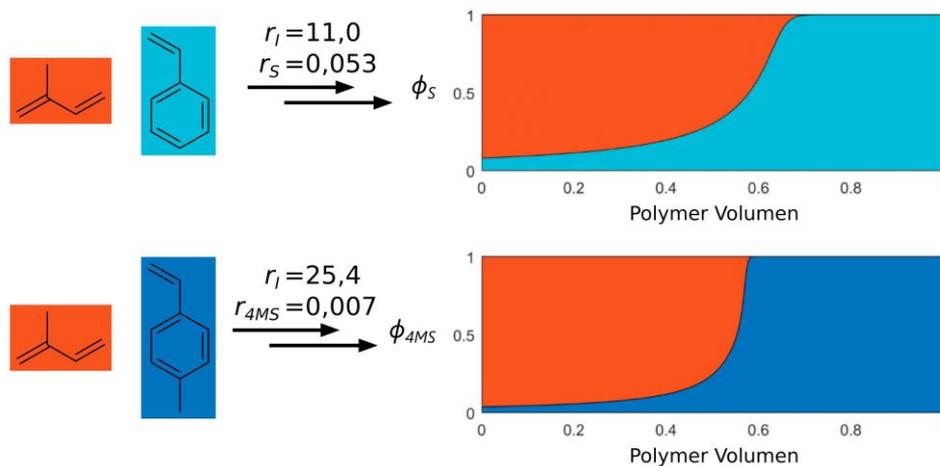


**Abbildung 3:** ABA-*tapered* Copolymer mit PS-Homopolymer, gefolgt von einem PI-reichen und einem weiteren PS-Segment. Bearbeitet und verwendet mit Genehmigung aus Referenz [64] Copyright© 2020, American Chemical Society.

Solche Polymere mit einem graduellen Monomereinbau zeichnen sich durch eine vielseitige Einsetzbarkeit aus, da durch Modifikation des *tapered* Segments die resultierenden Eigenschaften des Polymers stark variiert werden können. Je nach Anwendung und den erforderlichen Eigenschaften kann es dabei gewünscht sein, den graduellen Verlauf der beiden Monomere möglichst steil, linear oder flach zu halten. Das Polymer wird dabei bezüglich seiner Eigenschaften

einem aus Homopolymersegmenten bestehenden Blockcopolymer immer ähnlicher, je steiler der Gradient ausfällt, da so der Anteil gemischter Polymersegmente immer geringer wird.<sup>65-69</sup>

Entscheidend für den Verlauf des Monomergradienten ist der Reaktivitätsparameter, wobei das resultierende Polymer umso blockartiger aufgebaut ist, je unterschiedlicher die beiden Parameter ausfallen. So konnten Grune et al. mittels *in situ* NMR-Spektroskopie zeigen, dass Styrol und Isopren in Cyclohexan bei 23 °C Reaktivitätsparameter von  $r_I = 11$  und  $r_S = 0,053$  aufweisen. Das um eine Methylgruppe reichere 4-Methylstyrol (4MS) wies mit Isopren bei den gleichen Bedingungen mit  $r_I = 25,4$  und  $r_{4MS} = 0,007$  deutlich stärker variierende Parameter auf.<sup>70</sup> Dies führte zu einem deutlich steileren Gradienten im Verbrauch der Monomere und resultierte folglich in blockartigeren Copolymeren (s. **Abbildung 4**). Unter Berücksichtigung der Reaktivitätsparameter konnten so über die zuvor beschriebene *one-pot* Synthesestrategie beispielsweise Materialien mit herausragenden Strukturfarben erhalten werden.<sup>31</sup>

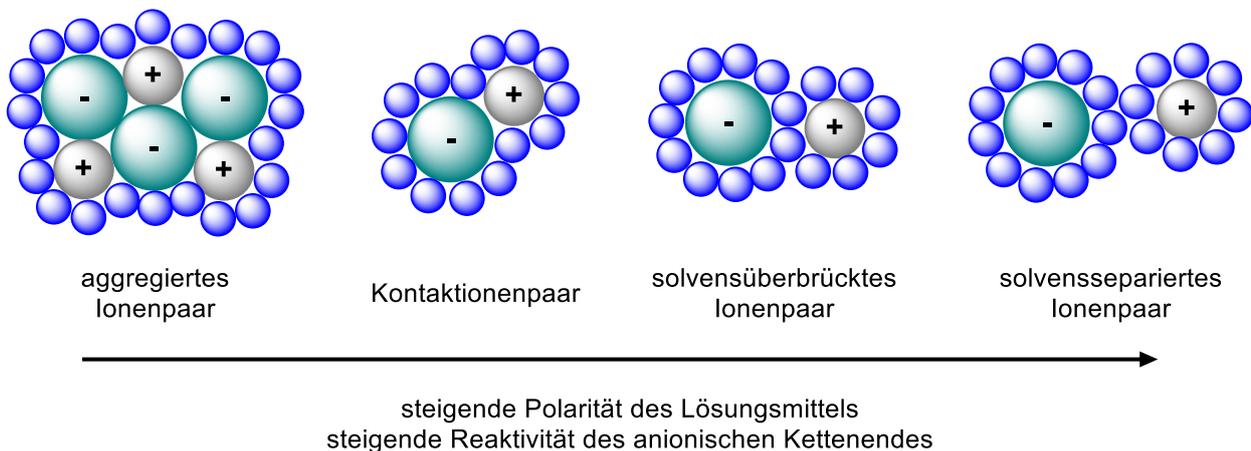


**Abbildung 4:** *One-pot* Reaktionen der Monomere Isopren und Styrol (oben) beziehungsweise 4-Methylstyrol (unten) mit korrespondierenden Reaktivitätsparametern und resultierendem Gradienten. Bearbeitet und verwendet mit Genehmigung aus Referenz [70] Copyright© 2018, American Chemical Society.

Das obige Beispiel verdeutlicht, dass eine geringfügige Veränderung, wie die Erweiterung eines Monomers um eine Methylgruppe, das entstehende Polymer und damit den Ausgang einer Reaktion maßgeblich beeinflussen kann. Es wird deutlich, dass die Reaktivitätsparameter einer Copolymerisation sehr variabel und durch viele Faktoren beeinflussbar sind. So machten sich Tsukahara et al. 1980 zu Nutze, dass bei einer Isopren-Styrol-Mischung, polymerisiert in apolaren, kohlenwasserstoffbasierten Lösungsmitteln wie Benzol, die Isoprenylanionen einen höheren Reaktivitätsparameter aufweisen als die entsprechenden Styrylanionen. Dies hat zur Folge, dass zunächst ein PI-reiches Polymersegment entsteht, bis kein Isopren mehr in der Reaktionsmischung vorhanden ist und sich anschließend ein reines PS-Polymersegment bildet. Wird die Reaktion hingegen in Tetrahydrofuran (THF), einem sehr polaren Lösungsmittel, durchgeführt, so invertiert

sich das Reaktionsverhalten und es wird zunächst ein PS-reiches Polymersegment mit wenig PI-Anteil und anschließend ein reines PI-Segment gebildet. So konnte durch die gezielte Zugabe von THF zu Benzol die Polarität des Lösungsmittels eingestellt und so PS-PI Copolymere mit verschiedenen Strukturen und *tapered*-Elementen erhalten werden.<sup>66</sup>

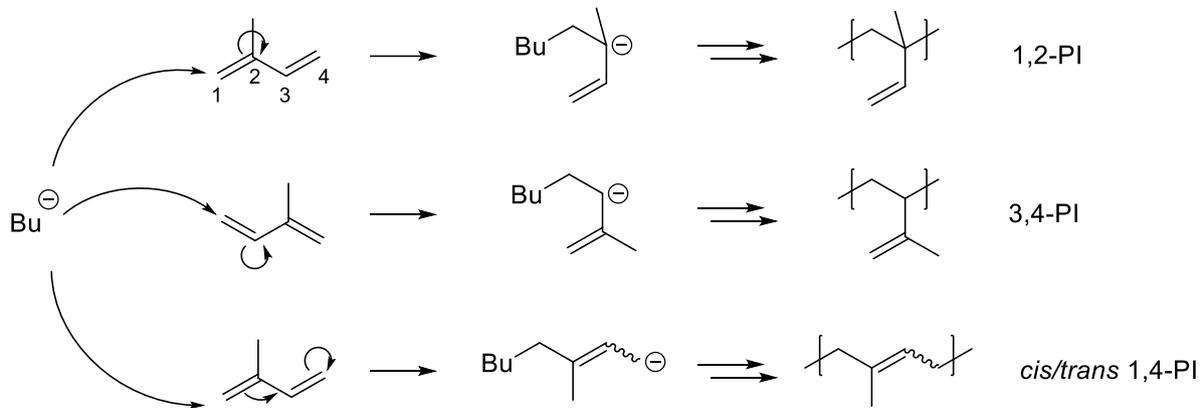
Doch nicht nur die Reaktivitätsparameter und damit der Aufbau eines Copolymers in einer *one-pot* Reaktion lässt sich mit dem Lösungsmittel maßgeblich beeinflussen, auch die gesamte Reaktionskinetik verändert sich mit der Polarität des gewählten Reaktionsmediums. So verlaufen anionische Polymerisationen meist umso schneller, je polarer das gewählte Reaktionsmedium ist. Dies hängt damit zusammen, dass polare Lösungsmittel besser mit dem negativ geladenen Kettenende einer lebenden anionischen Polymerisation wechselwirken können und somit einen größeren räumlichen Abstand zwischen Kettenende und Gegenion stabilisieren können. Dies hat wiederum zur Folge, dass die Nukleophilie des Kettenendes erhöht und ein Monomerangriff begünstigt wird.<sup>71-73</sup> Die durch Raymond Fuoss und Saul Winstein beschriebenen Gleichgewichtszustände, welche in **Abbildung 5** vereinfacht dargestellt sind, können dabei je nach Solvatisierungsstärke des Lösungsmittels von Aggregaten bis hin zu freien Ionen charakterisiert werden. Allerdings haben nebst der Polarität des Lösungsmittels auch zugegebene Salze, deren Konzentration, die Art des vorliegenden Gegenions oder die Reaktionstemperatur einen Einfluss auf das vorliegende Gleichgewicht und beeinflussen somit ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit.<sup>58, 74-77</sup>



**Abbildung 5:** FUOSS-WINSTEIN Gleichgewicht in Abhängigkeit der Polarität des Lösungsmittels und dessen Einfluss auf die Reaktivität des anionischen Kettenendes. Darstellung der Anionen in grün, Kationen in grau und Solvens in blau. Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>78</sup>

Das Lösungsmittel wirkt sich darüber hinaus jedoch auch auf die Ausbildung verschiedener Konstitutionsisomere im Falle einer Polymerisation von Dienen aus. Das Dien Isopren besitzt durch seine beiden reaktiven Doppelbindungen zwei potenzielle Angriffspunkte. Ebenfalls kann es durch

eine Umlagerung der Doppelbindung zu einer Verschiebung des reaktiven Kettenendes innerhalb des Moleküls kommen. Infolgedessen können vier isomere Polyisoprenstrukturen entstehen: 1,2-PI, 3,4-PI und 1,4-PI, wobei die 1,4-Struktur sowohl *cis*, als auch *trans* vorliegen kann (s. **Abbildung 6**).



**Abbildung 6:** Verschiedene Angriffsmöglichkeiten eines Anions an ein Isoprenmolekül zur Ausbildung verschiedener PI-Konstitutionsisomere.

Bei einer anionischen Polymerisation von Isopren in Cyclohexan wird vorwiegend 1,4-PI erhalten, sodass die Doppelbindung im Rückgrat des Polymers vorliegt. Wird hingegen ein polares Lösungsmittel wie THF verwendet, so kann die negative Ladung, welche bei einer 1,4-Verknüpfung als primäres Carbanion vorliegt, nun auch als sekundäres beziehungsweise tertiäres Carbanion stabilisiert werden. Dadurch werden die Anteile von 1,2- und 3,4-PI erhöht, sodass sich die verbleibende Doppelbindung vermehrt in der Seitenkette des Polymers befindet.

Durch das hohe Maß an Kontrolle während einer anionischen Polymerisation kann durch die Wahl geeigneter Verbindungen eine lebende Polymerkette mit einer funktionellen Gruppe versehen werden. Dies ist insbesondere nützlich, wenn beispielsweise Vernetzungspunkte kreiert werden, Ankergruppen für *grafting* Strategien eingeführt oder aber auch die Reaktivität des Kettenendes angepasst werden sollen. Solche Endfunktionalisierungsreagenzien können beispielsweise Chlorsilane zur Verknüpfung mehrerer reaktiver Kettenenden oder auch Epoxide, Thiirane oder  $\text{CO}_2$  zur Ausbildung von Hydroxy-, Thiol oder Carboxyfunctionalitäten sein. Weiterhin können gezielt Si-H-Bindungen für anschließende Hydrosilylierungsreaktionen eingeführt werden.<sup>79-85</sup>

Die in diesem Kapitel beschriebenen Strategien führen so zu Polymeren mit unterschiedlichsten Aufbauten und Eigenschaften. Insbesondere die eingangs erwähnten Blockcopolymere ermöglichen es so, verschiedene Polymereigenschaften in einem Material abzubilden. Dies ist darin begründet, dass die einzelnen Polymersegmente oftmals räumlich separiert vorliegen und so die Eigenschaften der einzelnen Homopolymere zum Tragen kommen können. Diese Phasenseparation ist oftmals ein spontan ablaufender Prozess mit großem Potential, welcher im folgenden Kapitel eingehender beschrieben werden soll.

## 2.3 Selbstorganisation von Blockcopolymeren

Die Selbstanordnung (*self-assembly*) von Substanzgemischen erfolgt in dessen intrinsischem Bestreben, die freie Energie zu verringern und so einen energetisch günstigen Zustand einzunehmen. Hierbei kann es insbesondere bei der Betrachtung von blockcopolymerbasierten Systemen, sowohl in der Bulkphase als auch in organischen oder wässrigen Medien zur Ausbildung von geordneten Strukturen vielfältiger Art kommen. Diese Strukturierungen sind Gegenstand umfassender Forschung und unter anderem für die diversen Anwendungsmöglichkeiten von Blockcopolymeren ausschlaggebend.

Maßgeblich entscheidend für eine intrinsisch motivierte Selbstanordnung ist, dass die einzelnen Polymersegmente ein Entmischungsbestreben aufweisen. Dieses kann beispielsweise innerhalb des Polymers selbst, also in der Bulkphase, beobachtet werden, wobei auch zusätzliche Wechselwirkungen zu umgebenden Medien wie beispielsweise Luft, Wasser oder organischen Medien einen entscheidenden Einfluss auf die Selbstanordnung von Polymeren haben können. Ebenfalls können Kristallisationsvorgänge oder ein induziertes Confinement, also eine räumliche Einschränkung des Polymers auf der Größenordnung der (entmischenden) Domänen, Einfluss auf die Selbstanordnung von Materialien nehmen.<sup>86-89</sup>

Im Folgenden sollen die erwähnten Szenarien zur Ausbildung verschiedener Mikrostrukturierungen blockcopolymerbasierter Systeme eingehender beschrieben und anhand einiger ausgewählter Beispiele dargestellt werden.

### 2.3.1 Phasenseparation von Blockcopolymeren in der Bulkphase

Generell lässt sich das Phasenverhalten eines Mehrkomponentensystems durch die freie Mischungsenthalpie  $\Delta G_m$  beschreiben, welche gemäß Gleichung (1) als die Differenz der Mischungsenthalpie  $\Delta H_m$  und dem Produkt der Temperatur  $T$  und der Mischungsentropie  $\Delta S_m$  definiert ist.<sup>1, 90-92</sup>

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Nimmt  $\Delta G_m$  Werte  $< 0$  an, so liegt ein homogenes Gemisch vor, wohingegen Polymere in der Bulkphase typischerweise phasensepariert vorliegen ( $\Delta G_m > 0$ ).

Auf Basis dieses thermodynamischen Zusammenhangs wurde die FLORY-HUGGINS-Theorie entwickelt. Basierend auf einem Gittermodell wurde der Zusammenhang aus Gleichung 2 für den Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$  hergestellt, welcher die Interaktionen von zwei Komponenten, beispielsweise zweier Homopolymere A und B, beschreibt.

$$\chi_{AB} = \frac{z}{k_B T} \left[ \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}) \right] \quad (2)$$

Relevant hierbei sind die Wechselwirkungsenergien  $\varepsilon$  der einzelnen Komponenten zueinander aber auch mit sich selbst, sowie die Anzahl der Nachbarn  $z$  gemäß des Gittermodells, die Boltzmann-Konstante  $k_B$  und die Temperatur  $T$ . Für Systeme zweier Polymere wird typischerweise ein positiver Wechselwirkungsparameter festgestellt, was die Bevorzugung der eigenen Komponente gegenüber der anderen beschreibt und so ein Entmischungsbestreben fördert.<sup>93</sup>

Durch Multiplikation des Wechselwirkungsparameters  $\chi$  mit der allgemeinen Gaskonstante  $R$  und der Temperatur  $T$  sowie den Volumenbrüchen  $\phi$  der Segmente A und B lässt sich gemäß Gleichung 3 die Mischungsenthalpie beschreiben.

$$\Delta H_m = RT \chi_{AB} \phi_A \phi_B \quad (3)$$

Unter Berücksichtigung des Polymerisationsgrades  $N$  lässt sich ebenfalls aus den Volumenanteilen  $\phi$  und der allgemeinen Gaskonstante  $R$  die Mischungsentropie eines solchen Systems beschreiben (Gleichung 4).

$$\Delta S_m = -R \left[ \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right] \quad (4)$$

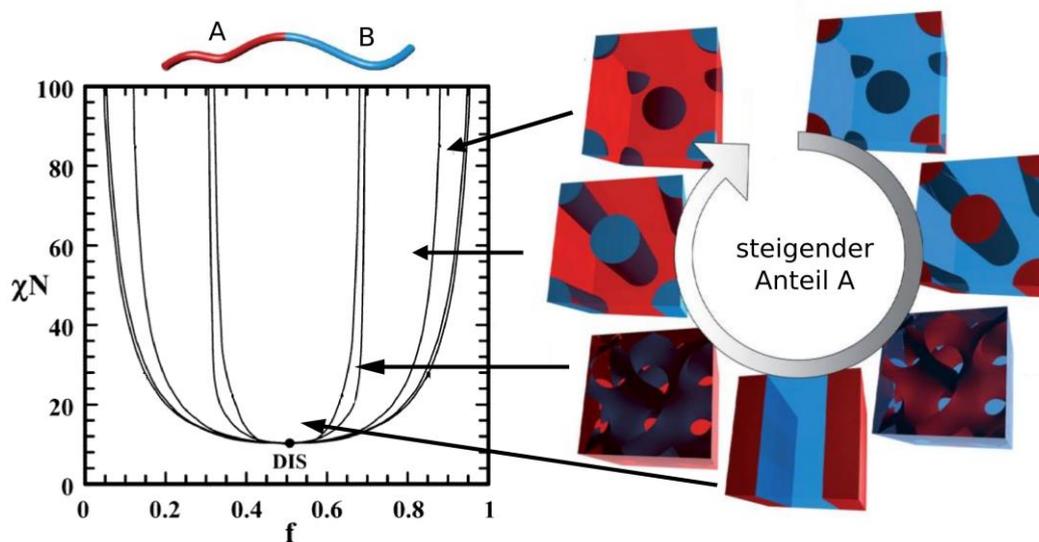
Durch Einsetzen der Gleichungen 3 und 4 in Gleichung 1 kann folgender Ausdruck für die freie Mischungsenthalpie hergeleitet werden.

$$\Delta G_m = RT \chi_{AB} \phi_A \phi_B + RT \left[ \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B \right] \quad (5)$$

Der Entropieterm wird dabei umso kleiner, je größer der Polymerisationsgrad  $N$  ist und fällt so bei Betrachtungen für Polymermischungen typischerweise recht klein aus. Der Enthalpieterm entscheidet somit oftmals maßgeblich über das Phasenverhalten einer solchen Mischung. Dessen Einfluss wiederum hängt vorwiegend vom Wechselwirkungsparameter  $\chi$  ab, da dieser das resultierende Vorzeichen des Enthalpieterms bestimmt. Hier wird noch einmal deutlich, dass eine Unverträglichkeit der Segmente ( $\chi > 0$ ) in positiven Werten für  $\Delta H_m$  resultiert, was positive Werte für  $\Delta G_m$  und somit ein Separationsbestreben des Systems begünstigt.

Ein Blendsystem, also eine Mischung zweier (oder mehrerer) Homopolymere, neigt somit bei Raumtemperatur aus beschriebenen Gründen zu Makrophasenseparation, also einer Entmischung mit Domänen größer als ein Mikrometer. Im Falle eines Blockcopolymeren hingegen sind die beiden Homopolymerspezies kovalent miteinander verknüpft, sodass eine Entmischung aufgrund der Einzelmolekülgröße typischerweise auf einer Größenskala von 10-100 nm stattfindet.<sup>1, 90-92</sup>

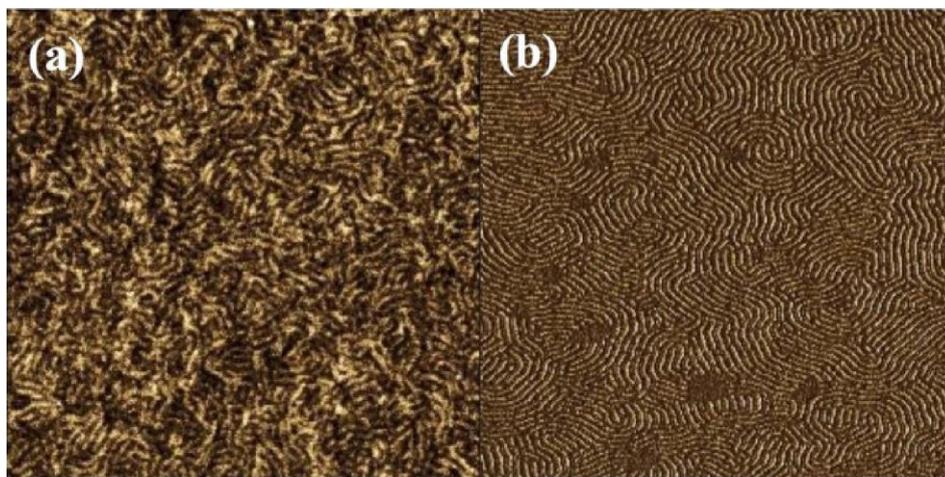
In Abhängigkeit des Volumenanteils  $\phi$  (in diesem Zusammenhang auch oftmals  $f$ ) sowie des Produkts aus  $\chi$  und  $N$  entstehen so sphärische, zylindrische, bikontinuierliche Gyroid- oder lamellare Strukturen (**Abbildung 7** rechts), welche gemäß *self-consistent field theory* (SCFT) beschrieben werden können und in **Abbildung 7** links als *mean-field* Phasendiagramm dargestellt sind.



**Abbildung 7:** Phasenausbildung von Diblockcopolymeren mit unterschiedlichen Volumenanteilen und entsprechendes *mean-field*-Phasendiagramm. Bearbeitet und verwendet mit Genehmigung aus Referenz [94] Copyright© 2006, American Chemical Society und aus Referenz [95] Copyright© 2010, Elsevier Ltd.

In der Realität kommt es bei der Herstellung von BCP-Filmen zur Untersuchung der vorliegenden Mikrophasenstruktur oftmals zur Ausbildung von Defekten und Strukturen abseits des theoretisch zu erwartenden Gleichgewichts. Um im Falle von Uneinheitlichkeiten eine Annäherung an die Gleichgewichtsmorphologie zu fördern, muss die Kettenbeweglichkeit der einzelnen Polymersegmente erhöht werden, um diese kinetisch gehemmten Zustände zu überwinden.<sup>10, 96, 97</sup> Typischerweise wird der Polymerfilm deswegen in einem nachgeschalteten Schritt auf Temperaturen oberhalb der höchsten Glasübergangstemperatur des Polymers gebracht und für einige Zeit gehalten.<sup>10, 96, 98, 99</sup> Alternativ kann der Polymerfilm mit einem Lösungsmitteldampf behandelt werden. Dies sorgt in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels ebenfalls für eine erhöhte Kettenmobilität und ermöglicht so ein Nachordnen des Systems und wird als *solvent annealing* bezeichnet.<sup>97, 98</sup>

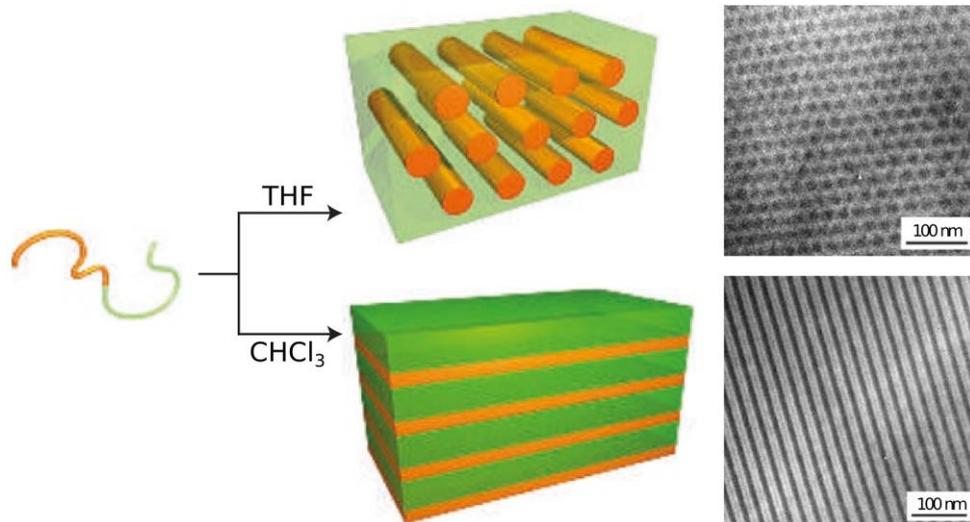
Seshimoto et al. präparierten beispielsweise Polymerfilme, indem sie ein Blockcopolymer mit Segmenten aus Polystyrol und einem Polysilan in Chloroform lösten und anschließend sukzessive das Lösungsmittel verdampfen ließen.<sup>99</sup> Die hieraus erhaltene Selbstanordnung wurde nach dem Entfernen sämtlicher Lösungsmittelreste mittels AFM analysiert wobei stark verschlaufte und in weiten Teilen ungeordnete Strukturen beobachtet werden konnten (**Abbildung 8** links). Durch anschließendes Erwärmen der Filme auf 130 °C konnte innerhalb einer Minute eine Nachordnung und damit erhebliche Verbesserung der Einheitlichkeit der Anordnung erreicht werden (**Abbildung 8** rechts).



**Abbildung 8:** Beispielhafte AFM-Aufnahmen von ungeordneten Strukturen eines aus einem Lösungsmittel abgedampften Blockcopolymer (links) und dem gleichen Polymer nach einer thermischen Behandlung bei 130 °C (rechts). Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [99] Copyright 2016, Springer Nature.

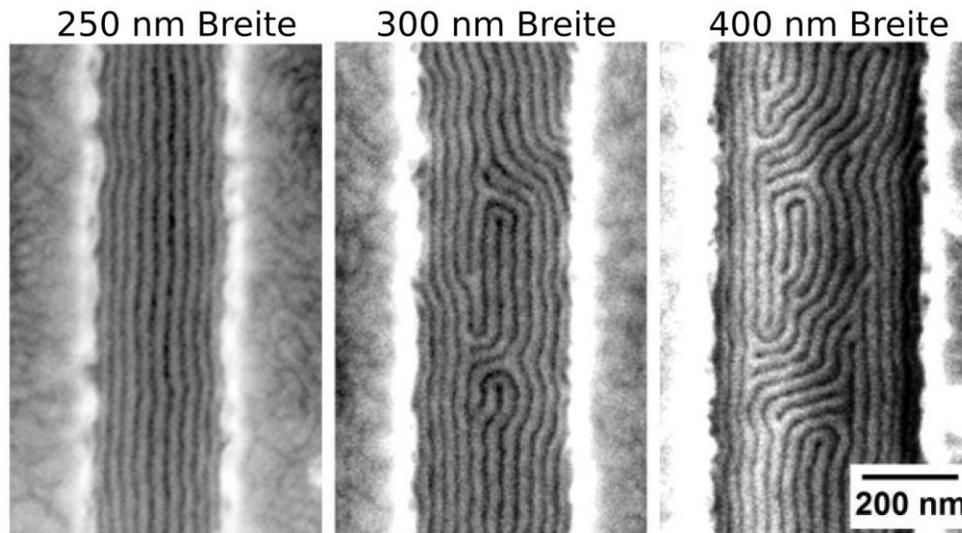
Bei einer Verbesserung der Strukturen mittels *solvent annealing* ist zu beachten, dass selektive Lösungsmittel dafür bekannt sind, Strukturen zu generieren, die nicht mit den berechneten Gleichgewichtsstrukturen übereinstimmen.<sup>100-102</sup>

Ein eindrucksvolles Beispiel hierfür stellen die Arbeiten von Malenfant et al. dar.<sup>103</sup> Hier wurde zunächst ein Blockcopolymer mit einem norboren- und einem decaboranbasierten Polymersegment synthetisiert und Polymerfilme aus verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt. Da das Volumenverhältnis der beiden Polymerspezies in dem untersuchten BCP nahezu identisch war, konnten bei der Verwendung eines nicht-selektiven Lösungsmittels wie Chloroform erwartungsgemäß Lamellen erhalten werden. Wurde allerdings ein für eine Polymerspezies selektives Lösungsmittel - wie THF - verwendet, konnten hexagonal gepackte Zylinder in einer Matrix generiert und damit regelmäßige Strukturen abseits des zu erwartenden Gleichgewichts erhalten werden (s. **Abbildung 9**). So konnte durch den Einsatz unterschiedlicher Lösungsmittel die Strukturausbildung eines einzelnen Polymersystems maßgeblich beeinflusst werden.



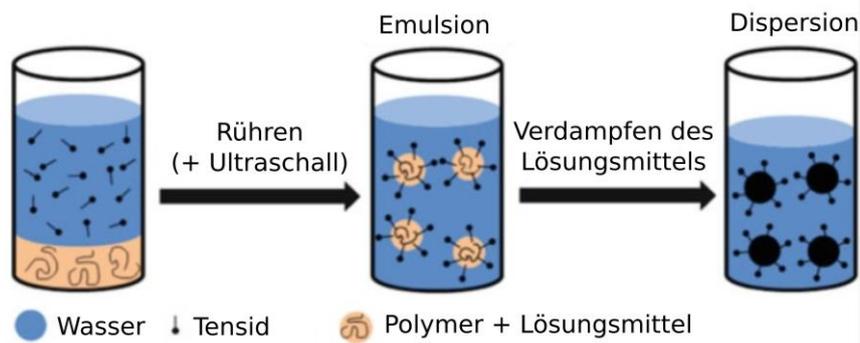
**Abbildung 9:** Ausbildung unterschiedlicher Mikrostrukturen in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels. Schematische Darstellung und TEM-Aufnahmen von hexagonal gepackten Zylindern aus THF (oben) und Lamellen aus Chloroform (unten). Bearbeitet und verwendet mit Genehmigung aus Referenz [103] Copyright© 2007, Springer Nature Limited.

Die Ausrichtung der durch Selbstanordnung entstehenden Strukturen und damit auch die Verminderung von Defekten kann weiterhin durch äußere Einflüsse gesteuert werden. Wird das einnehmbare Volumen beispielsweise durch ein topologisch strukturiertes Templat begrenzt, so wird dies als Confinement bezeichnet. Hierbei kann je nach Anzahl der eingeschränkten Raumrichtung zwischen 1D-, 2D- und 3D-Confinement unterschieden werden. Typische 2D-Templates sind beispielsweise zylindrische Nanoporen in anodischem Aluminiumoxid (*anodic aluminum oxide* AAO), welche das polymere Füllmaterial in zwei von drei Raumrichtungen einschränken. Park et al. verwendeten ein Silicatemplat, welches Vertiefungen mit rechteckigem Querschnitt unterschiedlicher Breite aufwies. Diese Rillen im Templat wurden mit Polystyrol-*b*-Polymethylmethacrylat (PS-*b*-PMMA) befüllt und das resultierende Phasenverhalten mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) analysiert (s. **Abbildung 10**). Es zeigte sich, dass bei einer für das Polymer verfügbaren Breite bis zu 250 nm parallel ausgerichtete Zylinder vorlagen, wohingegen Vergrößerungen der Rillenbreite auf 300 und 400 nm zu weniger einheitlichen und Defekt-behafteteren Strukturen führte.<sup>104</sup>



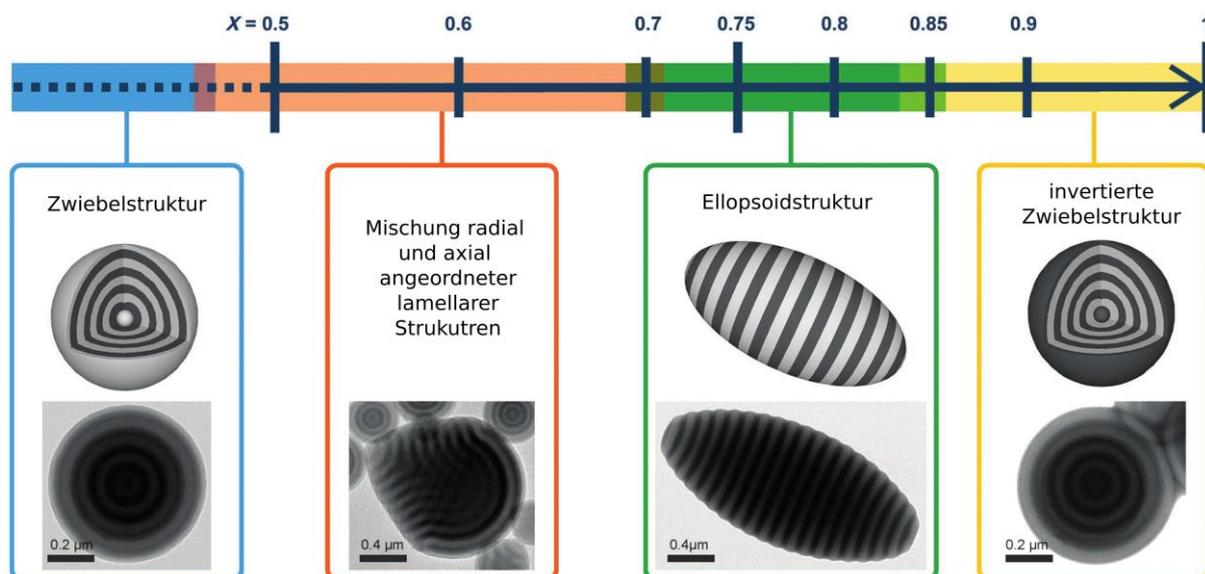
**Abbildung 10:** REM-Aufnahmen der von PS-*b*-PMMA eingenommenen Selbstanordnung in strukturierten Templaten mit definierter Furchenbreite von 250, 300 und 400 nm Breite. Bearbeitet und verwendet mit Genehmigung aus Referenz [104] Copyright 2007, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Um Systeme mit einem dreidimensionalen Confinement zu realisieren eignet sich beispielsweise die *emulsion solvent evaporation*-Methode (s. **Abbildung 11**), welche zu der Ausbildung verschiedener, hochkomplexer Strukturen führen kann.<sup>105-110</sup> Hierbei wird ein wasserunlösliches (Blockco)Polymer zunächst in einem organischen Lösungsmittel gelöst und mit Wasser unter dem Einsatz von Ultraschall in eine Emulsion überführt. Zur Stabilisierung der resultierenden Polymertröpfchen werden üblicherweise Tenside eingesetzt, die speziell auf das System und die verwendeten Polymere angepasst werden können. Unter stetigem Rühren verdampft das organische Lösungsmittel sukzessive und die sich zuvor in Lösung befindlichen Polymere kollabieren. Hierbei kann es zu einer Vielzahl verschiedener Anordnungen der Polymerdomänen untereinander kommen, wobei dies unter Beibehalt oder Änderung der sphärischen Überstruktur kommen kann und so unter anderem ellipsen-, scheinchenartige oder auch poröse Strukturen generiert werden können.<sup>105-108, 111</sup>



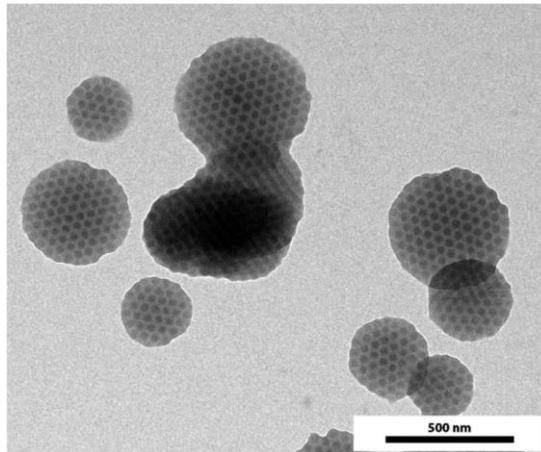
**Abbildung 11:** Schematische Darstellung der *solvent evaporation method*: Eine wässrige Tensidlösung und ein in einem Lösungsmittel gelöstes Polymer werden unter Rühren und gegebenenfalls unter der Behandlung von Ultraschall in eine Emulsion überführt. Verdampft das verwendete Lösungsmittel nun, kann eine tensidstabilisierte Dispersion der Polymere in Wasser erhalten werden. Bearbeitet und mit Genehmigung übernommen aus Referenz [112] Copyright© 2013, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Klinger et al. beschrieben so durch den gezielten Einsatz des Mischungsverhältnisses von zwei verschiedenen Tensiden die Ausbildung von zwiebelartigen (*onion*) zu ellipsoiden und inversen *onion*-Strukturen von Polystyrol-*b*-Poly(2-vinylpyridin) (PS-*b*-P2VP). Bei ersteren und letzteren wird die sphärische Struktur beibehalten und die einzelnen Polymerdomänen ordnen sich als alternierende konzentrische Kugeln, beziehungsweise Kugelschalen an. Im Falle der ellipsoiden Strukturen verändert sich die Überstruktur und es werden alternierende Polymerdomänen in Scheibchenform erhalten (s. **Abbildung 12**).<sup>113</sup>



**Abbildung 12:** Schematische Darstellung des Einflusses des Anteils von CTAB-OH in einer binären Mischung mit CTAB auf die von PS-*b*-P2VP ausgebildeten Strukturen mit entsprechenden TEM-Aufnahmen. Bearbeitet und verwendet mit Genehmigung aus Referenz [114] Copyright© 2014, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim.

Durch das gezielte Blenden von Poly(1,1-dimethylsilaferrocenophan)-*b*-Poly(2-vinylpyridin) (PFS-*b*-P2VP) konnten Schmidt et al. gezielt ellipsoide Strukturen analog zu denen von Klinger et al. oder aber *discs* mit senkrechten Zylinderstrukturen erreichen (s. **Abbildung 13**).<sup>115</sup> Die beiden verwendeten Tenside präferieren dabei unterschiedliche Polymerdomänen, sodass die resultierende Struktur durch die Wahl des Tensids/der Tenside und deren Mischung stark beeinflusst werden kann.



**Abbildung 13:** *Discs* mit senkrecht verlaufender Zylinderstruktur aus PFS-*b*-P2VP und Tensiden in Wasser. Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [115] Copyright© 2015, American Chemical Society.

Werden Blockcopolymeren ohne Tenside mit einem wässrigen oder organischen Medium in Berührung gebracht, so hat die entstehende Grenzfläche und das Löslichkeitsverhalten der Polymere ebenfalls Einfluss auf die entstehenden Strukturen. Die hierbei ablaufenden Prozesse und resultierenden Strukturen sollen im nächsten Kapitel eingehender beschrieben werden.

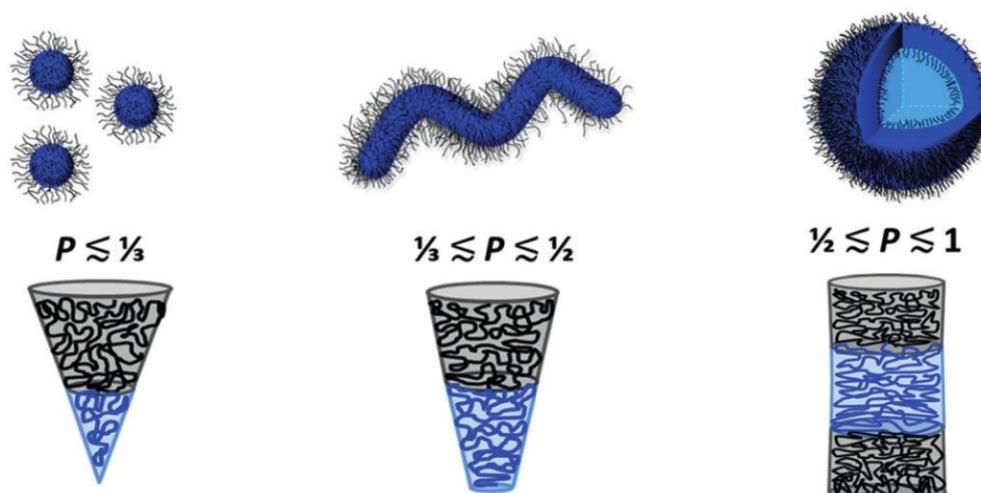
### 2.3.2 Selbstanordnung von Blockcopolymeren in wässrigen oder organischen Medien

Werden Blockcopolymeren in ein Lösungsmittel eingebracht, so können je nach Blockcopolymer und Wahl des Lösungsmittels Segmente des BCP weitestgehend ungelöst und andere Segmente gelöst beziehungsweise gequollen vorliegen. Überschreitet dabei die Polymerkonzentration die kritische Mizellbildungskonzentration (*critical micelle concentration, cmc*) kommt es zur Ausbildung von Mizellen, wobei ein Teil des Polymers als Kern (*core*) kollabiert vorliegt und von einem anderen Teil als Schale (*corona*) in dem Lösungsmittel stabilisiert wird. In Abhängigkeit des Volumenanteils, der Wahl der einzelnen Polymersegmente sowie des strukturellen Aufbaus des Polymers, des gewählten Lösungsmittels, der Konzentration und der Temperatur können so mittels *self-assembly* mizellare Strukturen gewonnen werden.<sup>116</sup> Die so erhaltenen Morphologien sind dabei in Abhängigkeit der zuvor genannten Parameter vorwiegend sphärisch, können aber auch zylindrisch oder lamellar beziehungsweise plättchenförmig oder vesikelartig vorliegen (s. **Abbildung 14**) und finden

beispielsweise Anwendung in der Katalyse oder in optischen Geräten.<sup>117-122</sup> Die präferiert ausgebildete Struktur kann dabei über den Packungsparameter  $p$  abgeleitet werden, welcher das Verhältnis der beiden Polymersegmente beschreibt und somit als Maß für den Krümmungsradius der resultierenden Strukturen fungiert.<sup>86, 123</sup> Der Packungsparameter ist gemäß Gleichung 6 definiert und setzt sich somit aus dem Volumen der hydrophoben Kettensegmente  $v$ , der optimalen Fläche der polaren Bestandteile  $a_0$  und der Länge des hydrophoben Segments  $l_c$  zusammen.

$$p = \frac{v}{a_0 \cdot l_c} \quad (6)$$

Zur Stabilisierung der so erhaltenen Strukturen werden dabei oftmals Vernetzungsstrategien angewendet, sodass die zuvor spontan gebildeten Anordnungen gegenüber nachfolgenden Einflussfaktoren wie Temperaturerhöhung oder -verringern, einem Lösungsmittelwechsel oder variierenden pH-Werten unempfindlich sind und ihre Form beibehalten.<sup>124-128</sup>

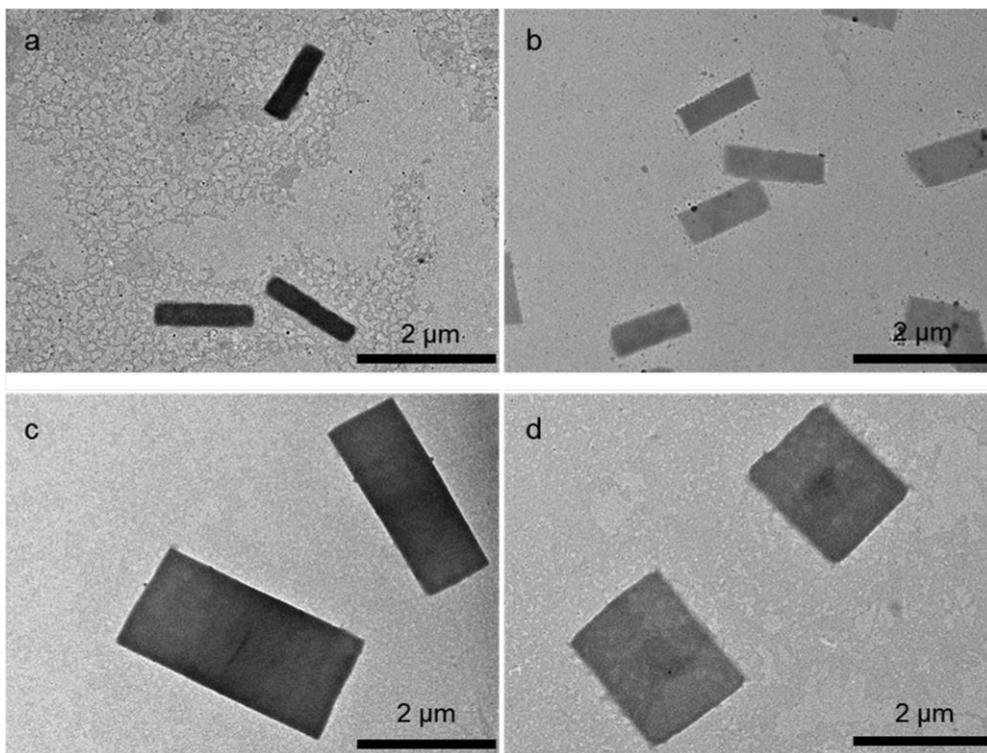


**Abbildung 14:** Selbstanordnung von Blockcopolymeren in einem Lösungsmittel in Abhängigkeit des Packungsparameters  $p$ . Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [129] Copyright© 2019, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA.

Klingelhöfer et al. beschreiben Blockcopolymermizellen aus Polystyrol-*b*-Poly(4-vinylpyridin) in Toluol, welche mit Palladiumkolloiden beladen wurden und somit in der Lage waren, Heck-Reaktionen zu katalysieren.<sup>130</sup> Seo et al. wiederum generierten Polyethylenoxid-*b*-Polyacrylsäure-Mizellen in Wasser, welche sie mit Goldpräkursoren beluden und dort ebenfalls katalytische Eigenschaften nachweisen konnten.<sup>131</sup>

Zylindrische Mizellen wurden unter anderem von He et al. beschrieben, welche diese in einem Isopropanol/THF-Gemisch aus einem Polycarbonat mit einer Phosphonium-Endgruppe präparierten

und eingehend analysierten.<sup>132</sup> Ebenfalls konnte eine Beladung der resultierenden Strukturen mit Silica-Nanopartikeln realisiert werden, was eine Anwendung in der Biomedizin möglich machen soll. Manners et al. veröffentlichten bereits eine Vielzahl an Arbeiten zu zylindrischen Mizellen und darauf aufbauenden Strukturassamblierungen aus Poly(1,1-dimethylsilaferrocenophan) (PFS)-basierten Polymeren, die in Abschnitt 2.8.1 „Poly(1,1-dimethylsilaferrocenophan)“ eingehender beschrieben werden. Aus PFS-basierten Polymeren konnten ebenfalls plättchenartige Strukturen durch die Verwendung verschiedener Präparationsstrategien erzeugt werden. Aber auch hier sind PFS-freie Routen möglich, wie beispielsweise von Qi et al. gezeigt: Hier wurden Poly(3-hexylthiophen)-*b*-PEG Blockcopolymere mit verschiedenen Segmentlängen und -verhältnissen in Isopropanol eingebracht, was in plättchenartigen Mizellen mit rechteckiger Grundfläche in unterschiedlichen Größen und Aspektverhältnissen resultierte (**Abbildung 15**).<sup>133</sup>



**Abbildung 15:** Selbstanordnung von BCP in einem Lösungsmittel zu plättchenartigen Mizellen. Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [133] Copyright© 2020, American Chemical Society.

Durch eine kugelförmige Anordnung der lamellaren Mizellen können auch Vesikelmorphologien mit Größen von mehreren Mikrometern entstehen. Dies wurde zuerst von van Hest et al. und Zhang et al. beschrieben, welche Polystyrol-Polypropylenimid-Dendrimere beziehungsweise Polystyrol-*b*-Polyacrylsäure Blockcopolymere nutzten, um Strukturen mit entsprechendem Hohlraum zu generieren.<sup>134, 135</sup> Discher et al. vergleichen die von ihnen gefundenen Vesikelstrukturen auf Basis eines Polyethylenoxid-*b*-Polyethylethylen Blockcopolymers in Wasser mit den Phospholipidschichten

eines Liposoms und prägten so maßgeblich den Begriff „Polymersom“ für diese doppelschichtige Strukturausbildung.<sup>136</sup> Ähnlich wie lebende Organismen Liposome als Schutz- und Transporthülle für verschiedene Substanzen verwenden, werden Polymersome vorwiegend in der Medizin für *drug delivery* Anwendungen genutzt. Hierbei wird ein Wirkstoff in dem Hohlraum des Vesikels eingeschlossen, um diesen gezielt an seinen Wirkungsort wieder freizusetzen und unerwünschte Nebenreaktionen an anderen Stellen des Körpers zu vermeiden.<sup>137-141</sup>

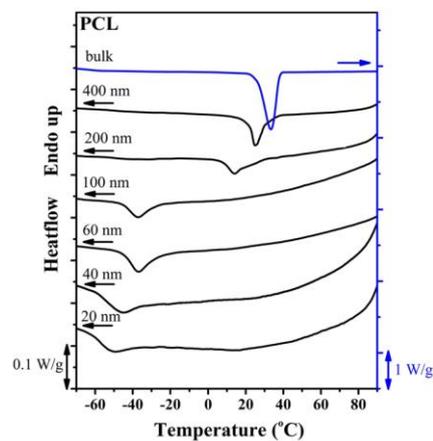
Chen et al. zeigten die erfolgreiche Assemblierung von Polystyrol-*b*-Polyacrylsäure zu Vesikeln, welche sich bei Erhitzen auf 45 °C zu kugelartigen Systemen transformierten und so ihre verkapselte Ladung freisetzen konnten.<sup>142</sup> Cerritelli et al. hingegen induzierten durch Reduktion und damit Spaltung der Disulfidbrücken in ihrem Blockcopolymer die Disassemblierung ihrer Vesikel.<sup>143</sup> Solche Polymere, welche auf einen bestimmten, externen Reiz reagieren können, werden als Stimulus-responsiv bezeichnet und werden in Abschnitt 2.7 „Stimuli-responsive Polymere“ näher beleuchtet.

Die zuvor beschriebene Morphologieausbildung in der Bulkphase unter der Ausbildung von phasenseparierten Domänen wird typischerweise herangezogen, um Blockcopolymere mit amorphen Polymersegmenten zu beschreiben. Weist eines oder mehrere der verwendeten Polymere ein (teil)kristallines Verhalten auf, so erhöht sich die Komplexität des Separationsprozesses um ein Vielfaches, da die Kristallisation ebenfalls eine Triebkraft für eine Phasenseparation darstellt. Diese Vorgänge und die daraus resultierenden Strukturen und Eigenschaften sollen im nächsten Kapitel eingehender beschrieben werden.

### 2.3.3 Kristallinität als strukturgebender Faktor

Im geschmolzenen Zustand, also oberhalb ihrer Schmelztemperatur  $T_m$ , weisen kristalline Polymere einen amorphen Zustand auf: Die einzelnen Ketten liegen knäuelartig und verschlauft ohne Symmetrien oder Ordnung vor. Beim Abkühlen kommt es unterhalb der Schmelztemperatur ausgehend von Kristallisationskeimen zum Wachstum von Kristalliten, wobei sich die Ketten regelmäßig unter Ausbildung von 3D-Strukturen zusammenlagern. Dabei wird in Abhängigkeit der Art des Kristallisationskeims (Nukleus) zwischen heterogener und homogener beziehungsweise oberflächeninduzierter Nukleation unterschieden. Typischerweise findet bei Polymeren eine heterogene Nukleation statt, da sich trotz sorgfältiger Reinigung stets Staub, Katalysatorreste oder andere Verunreinigungen im Polymer befinden. Je nach Art und Beschaffenheit der Heterogenität kommt es dabei maßgeblich zu einer Beeinflussung der detektierbaren Kristallisationstemperatur  $T_c$ . Werden in einem System bewusst verschiedenartige heterogene Nukleationskeime eingeführt, können auch mehrere Kristallisationstemperaturen detektiert werden. Ein Aufspalten des Kristallisationssignals auf mehrere Temperaturen, was beispielsweise mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt werden kann, wird dabei als fraktionierte Kristallisation bezeichnet und wurde schon für diverse Polymere nachgewiesen.<sup>144-152</sup>

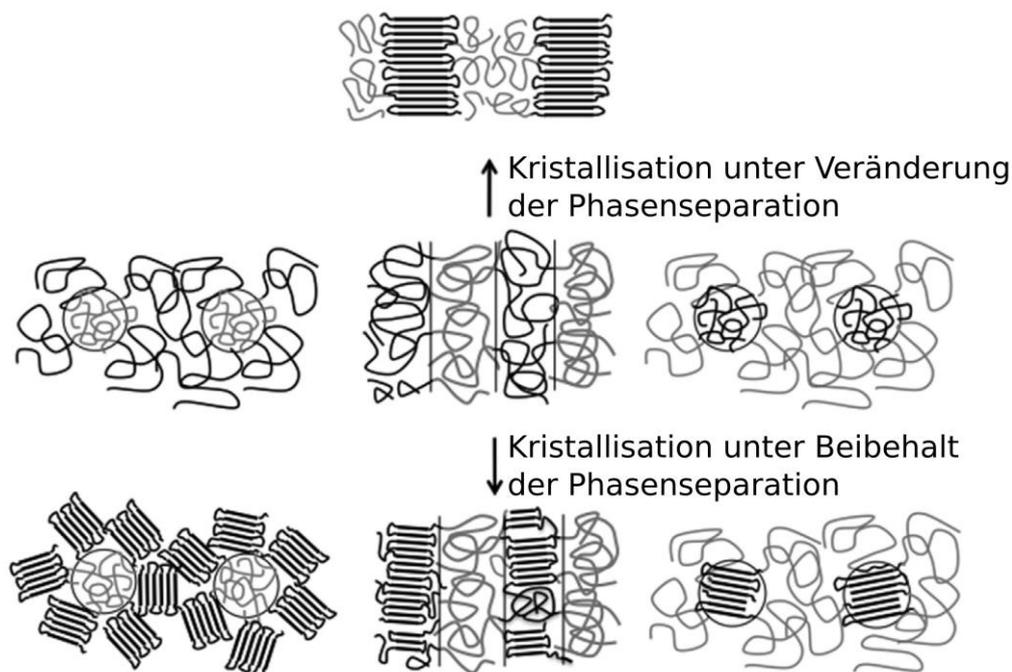
Obwohl aufgrund der beschriebenen Reinheitsanforderungen für homogene Nukleation bisher nur entsprechende Protokolle für Wasser bekannt sind,<sup>153, 154</sup> kann durch folgende Strategie trotzdem homogene Nukleation in polymerbasierten Systemen detektiert werden: Durch das Generieren von Nanodomänen beispielsweise durch das Infiltrieren des Polymers in nanostrukturierte Template (typischerweise AAO mit zylindrischen Nanoporen) oder durch Mikrophasenseparation in der Bulkphase kann die Anzahl der Domänen die Anzahl der Inhomogenitäten übersteigen, sodass zumindest teilweise homogene Nukleation zu beobachten ist.<sup>155-159</sup> Die hieraus resultierende  $T_c$  ist deutlich niedriger als die durch eine heterogen induzierte Nukleation, da sich stabile Kristallisationskeime durch spontane Zusammenlagerung von Kettensegmenten bilden müssen, was die Überwindung einer höheren Barriere der freien Energie erfordert.<sup>149, 159, 160</sup> Je nach Wahl der Porendurchmesser oder resultierenden Domänengrößen können weiterhin Confinement-Effekte auftreten. Da Polymerkristalle typischerweise aus Kristalliten mit lamellarem Aufbau bestehen und sich entsprechen zweidimensional ausbreiten, sind Kristallisationsprozesse sehr anfällig für räumliche Begrenzungen.<sup>88, 151</sup> So konnte gezeigt werden, dass Polycaprolacton (PCL) in Nanoporen mit Durchmessern von bis zu 200 nm lediglich geringfügig niedrigere Kristallisationstemperaturen als das entsprechende Bulkmaterial aufwies. Polymer in Poren mit 100 nm Durchmesser hingegen zeigten eine drastische Verschiebung der Kristallisationstemperatur um fast 60 K im Vergleich zum Bulkmaterial (s. **Abbildung 16**).<sup>149</sup>



**Abbildung 16:** Kristallisationsverhalten von PCL in Nanoporen mit unterschiedlichen Porendurchmessern. Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [149] Copyright© 2017, American Chemical Society.

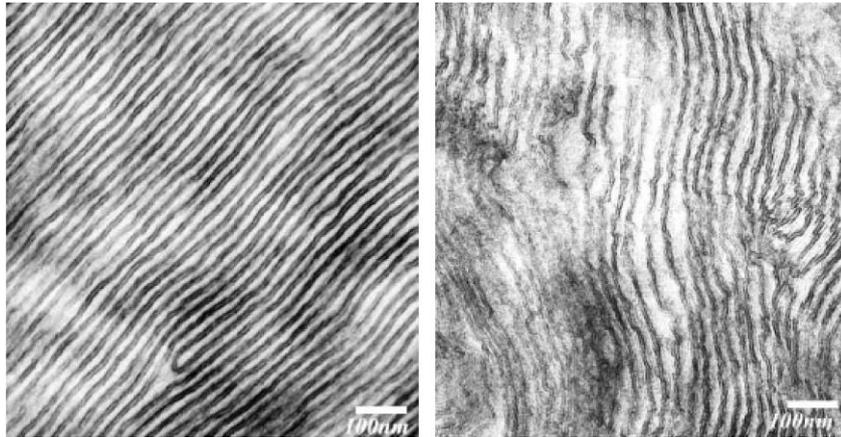
Obwohl im thermodynamischen Gleichgewicht die Kristallisationstemperatur gleich der Schmelztemperatur sein müsste, werden unter Realbedingungen ausschließlich verringerte Kristallisationstemperaturen detektiert.<sup>151</sup> Je nach vorherrschenden Bedingungen können so drastische Temperaturunterschiede ( $\Delta T = \Delta T_m - \Delta T_c$ ) erreicht werden, was auch als *super cooling* bezeichnet wird und im Falle von Confinement-Effekten typischerweise bei ca. 50 K liegt.<sup>151</sup>

Solche Confinement-Effekte treten bei Blockcopolymeren in der Bulkphase jedoch nur auf, wenn das kristallisierbare Polymer die Unterschusskomponente darstellt und die Phasenseparation durch Entmischung bereits so weit ausgebildet ist, dass das andere (amorphe) Polymersegment als räumliche Begrenzung dienen kann. Hierbei ist es ebenfalls notwendig, dass die Polymermatrix ein stabiles Gerüst darstellt, welches nicht durch die Kräfte des Kristallisationsbestrebens überwunden werden kann. Entscheidend hierbei ist die Lage der Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Polymermatrix im Vergleich zur Kristallisationstemperatur des kristallisierbaren Polymers. Erstarrt zunächst die Matrix und eine Kristallisation tritt erst bei niedrigeren Temperaturen auf ( $T_g > T_c$ ), so werden die mittels Entmischung ausgebildeten Strukturen beibehalten (**Abbildung 17** unten), obwohl die Kristallisation gegenüber (Ent)Mischungsbestreben energetisch gesehen eine um den Faktor 100 stärkere Triebkraft darstellt.<sup>161</sup> Kristallisiert das Polymer hingegen bevor die Polymermatrix erstarrt ist ( $T_c > T_g$ ), so stellt die Kristallisation die treibende Kraft zur Strukturausbildung dar und eine so genannte *break out crystallization* findet statt. Dabei wird eine zuvor anhand des Entmischungsbestrebens von Polymeren ausgebildete Struktur in Lamellen mit alternierenden kristallinen und amorphen Domänen oder sphäritischen Überstrukturen überführt (**Abbildung 17** oben).<sup>161, 162</sup> Die lamellar angeordneten Domänen fallen dabei aber nicht zwingend gleich groß aus, wie es bei amorphen BCP der Fall wäre, da sich die Strukturausbildung hier nicht durch die Volumenanteile bedingt.<sup>88</sup>



**Abbildung 17:** Selbstanordnung anhand intrinsischer Entmischungsbestreben (Mitte) mit Kristallisation unter Beibehalt (unten) und Veränderung der zuvor aus der Schmelze ausgebildeten Phasenseparation (oben). Bearbeitet und verwendet mit Genehmigung aus Referenz [163] Copyright© 2013, Elsevier Ltd.

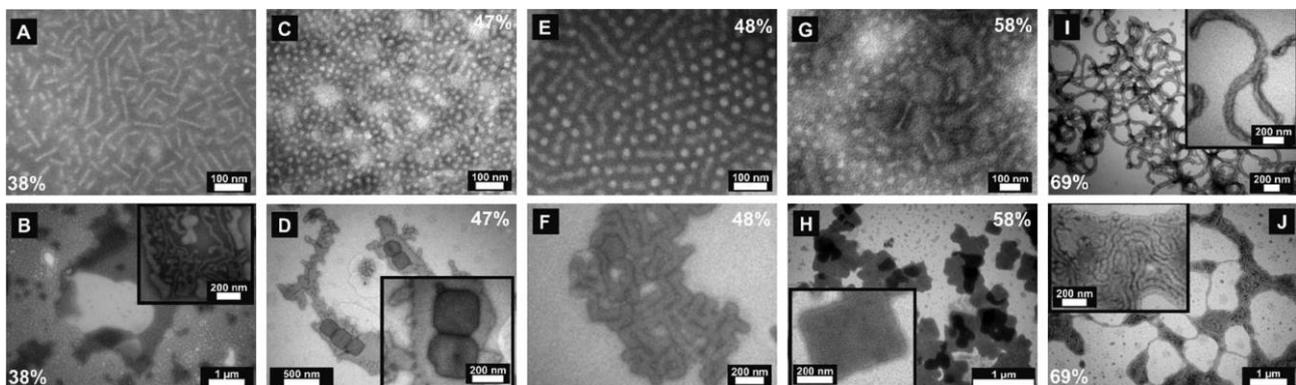
Da Kristallisationsprozesse kinetischer Natur und dadurch auf vielfältigem Wege beeinflussbar sind, kann durch die Wahl einer geeigneten Isotherme unterhalb der Schmelztemperatur nach vollständigem Schmelzen des Polymers die Kristallisationstemperatur definiert werden. Ho et al. konnten so zeigen, dass durch die geschickte Wahl der Kristallisationstemperatur sowohl Confinement als auch *break out* Kristallisation bei einem einzelnen Polymersystem mit syndiotaktischem Polypropylen (sPP) als kristallisierbare Komponente realisierbar sind.<sup>164</sup> Nach Erhitzen eines PS-*b*-sPP auf 180 °C und damit auf Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur von sPP wurde das System bei Raumtemperatur und 100 °C isothermal kristallisiert und so Kristallisationstemperaturen oberhalb und unterhalb der Glasübergangstemperatur von PS erzeugt. **Abbildung 18** zeigt deutlich den Unterschied der durch Entmischungsbestreben erzeugten lamellaren Strukturen (**Abbildung 18** links) verglichen mit den lamellaren Phasen, welche durch *break out* Kristallisation erhalten wurden (**Abbildung 18** rechts).



**Abbildung 18:** TEM-Aufnahmen von Blockcopolymeren mit kristallinem Segment unter Ausbildung lamellarer Strukturen aufgrund von Entmischungsbestreben (links) und Kristallisationsvorgängen (rechts). Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [164] Copyright© 2005, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

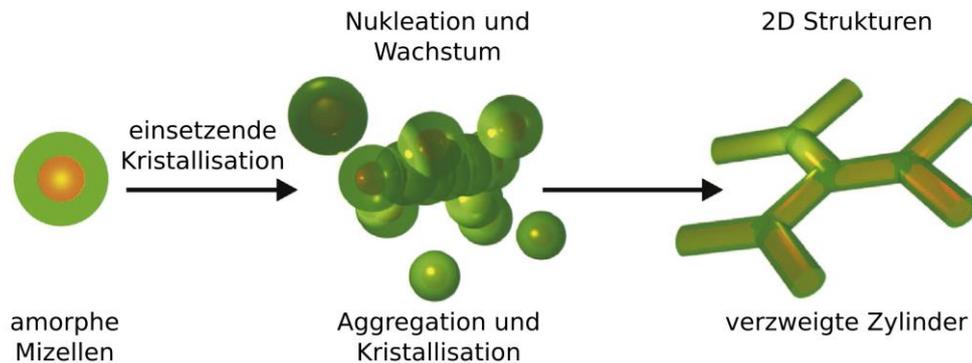
Die Ausbildung von blockcopolymerbasierten Strukturen mit kristallisierbaren Einheiten in flüssigen Medien kann oftmals als ein zweistufiger Prozess angesehen werden. Zunächst bilden sich Mizellen mit amorphem Kern unter Minimierung der Kontaktfläche mit dem umgebenden Lösungsmittel. In einem zweiten Schritt kristallisiert der Kern, wodurch die finale Mizellmorphologie bestimmt wird. Dies kann analog zu den zuvor dargestellten Beispielen in der Bulkphaseconfined, also unter Erhalt der zuvor ausgebildeten Domänen stattfinden oder *break out*-Kristallisation verändert die zuvor ausgebildete Morphologie maßgeblich. Hier ist insbesondere das Verhältnis der Kräfte des Kristallisationsbestrebens und der Kräfte, welche aus den Wechselwirkungen der Polymersegmente untereinander und mit dem umgebenden Medium resultieren, für die finale Strukturgebung entscheidend.<sup>88, 89</sup>

Mihut et al. zeigten eindrucksvoll die erreichbare Diversität von Mizellstrukturen an einem Polybutadien-*b*-Polyethylenoxid (PBd-*b*-PEO) System durch unterschiedliche Temperierungsschritte (s. **Abbildung 19**).<sup>165</sup> Durch Präparation von Polymermizellen bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur der kristallisierbaren Komponente PEO, konnten zunächst sphärische Mizellen mit geschmolzenem Kern generiert werden, welche anschließend bei verschiedenen Temperaturen zur Kristallisation gebracht wurden. Aufgrund der bei verschiedenen Temperaturen einsetzenden Kristallisation, verbunden mit einer Verringerung der Güte des Lösungsmittels für das kristallisierbare Polymersegment durch die Temperaturänderung, konnten verschiedenste Morphologien realisiert werden: So können sphärische oder stäbchenartige Objekte, verschlaufte Zylinder, plättchenartige oder lamellare Strukturen erhalten werden.



**Abbildung 19:** Verschiedene Mizellstrukturen von PBd-*b*-PEO in *n*-Heptan mit Präparation bei der Kristallisationstemperatur von PEO (unten) und Temperaturen darunter (oben). Unter der Verwendung von BCP mit unterschiedlichen PEO-Anteilen konnten so Mischungen von Stäbchen und Kugeln (A), Mischungen von Plättchen und Zylindern (B), Kugeln (C), Mischungen von Plättchen und Lamellen (D), Kugeln (E), verzweigte Lamellen (F), Kugeln und wurmartige Strukturen (G), Plättchen (H), verschlaufte Zylinder (I) und dendritische Strukturen (J) erhalten werden, welche als entsprechende TEM-Aufnahmen dargestellt sind. Bearbeitet und Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [165] Copyright 2012, The Royal Society of Chemistry.

In einer anschließenden Arbeit untersuchten Mihut et al. mittels zeitaufgelösten WAXS- und Cryo-TEM Messungen die mechanistischen Abläufe einer so genannten *crystallization driven self assembly* (CDSA), also die kristallisationsgetriebene Selbstanordnung von Blockcopolymeren in vorwiegend flüssigen Medien.<sup>89, 166-168</sup> Es konnte gezeigt werden, dass die verschlungenen Mizellstrukturen aus PBd-*b*-PEO in *n*-Heptan durch einen kristallisationsinduzierten Aggregationsprozess gebildet werden konnten. So bildeten sich sphärische Mizellen mit PEO-Kern und PBd-Corona bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur von PEO. Bei Erreichen der Kristallisationstemperatur durch Abkühlen auf 30 °C, konnte eine Aggregation der Mizellen, sowie eine schlagartige Kristallisation der Kerne festgestellt werden, sobald sie mit bereits kristallinen Polymerkernen fusionierten. So konnte gezeigt werden, dass durch die Aggregation und das kristallisationsgetriebene Vereinen sphärischer Mizellen verzweigte lamellare 2D-Strukturen erhalten werden konnten (s. **Abbildung 20**).



**Abbildung 20:** Schematische Darstellung zur Ausbildung von verzweigten Zylindern (rechts) aus amorphen sphärischen Mizellen (links) durch einsetzende Kristallisation der Polymersegmente im Mizellkern. Bearbeitet und verwendet mit Genehmigung aus Referenz [89] Copyright© 2015, Elsevier Ltd.

Solche *sphere-to-lamellae* oder *sphere-to-rod* beziehungsweise *sphere-to-cylinder* Transformationen, also die Überführung von sphärischen in lamellare oder stäbchenartige beziehungsweise zylindrische Strukturen, sind beispielsweise für Blockcopolymere mit PEO,<sup>165</sup> Polycaprolacton,<sup>169-171</sup> PFS,<sup>172-175</sup> Polymilchsäure (PLA),<sup>176</sup> oder isotaktischem PP<sup>177</sup> als kristallisierbare Komponente bekannt. Als Kristallisationsauslöser können dabei nebst der Temperatur, die Qualität des Lösungsmittels gegenüber dem Polymerkern, der Zusatz von Additiven wie beispielsweise Salzen oder der pH-Wert sein.<sup>89, 166</sup>

Eine besondere Form der CDSA stellt die so genannte *living* CDSA dar. Diese zeichnet sich dadurch aus, dass sich, ähnlich einer lebenden Polymerisation, weiteres Polymer an bestehende Mizellen anlagern kann, wobei dadurch die Länge dieser Strukturen zunimmt. Durch geschickte Präparationstechniken lassen sich so kontrolliert anisotrope Strukturen mit definierter Länge und Breite herstellen, was zu potenziellen Anwendungen in der (Nano)Medizin,<sup>178-182</sup> der Stabilisation von Emulsionen oder Kolloiden,<sup>183-185</sup> Katalyse,<sup>186-188</sup> Optoelektronik<sup>189-193</sup> oder sogar der Datenspeicherung<sup>194, 195</sup> führen kann. Obwohl *living* CDSA auch bei PEO-<sup>165, 196-198</sup> und PCL-basierten<sup>169-171, 199-201</sup> Blockcopolymeren bekannt ist, stellt in diesem Zusammenhang vermutlich PFS das prominenteste Beispiel dar.<sup>172, 202-209</sup> Aus diesem Grund sei hier auf Abschnitt 2.8.1 Poly(1,1-dimethylsilaferrocenophan) verwiesen, in welchem das Metallopolymer und seine Eigenschaften und Anwendungen eingehender beschrieben werden.

## 2.4 Kristalline Polymere

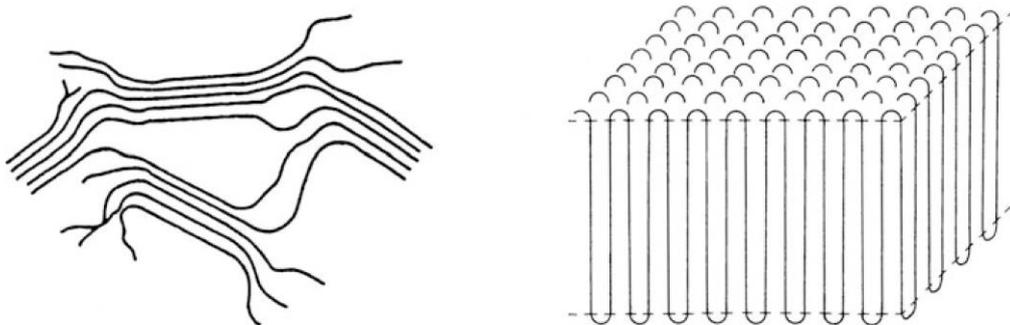
Bereits 1957 wurde bei der Untersuchung von mechanischen und elektrischen Eigenschaften von Polymeren festgestellt, dass die Kristallinität eine herausragende Rolle für die resultierenden Materialeigenschaften darstellt.<sup>210</sup> Die Möglichkeit zur Ausbildung von kristallinen Domänen wiederum konnte auf strukturelle Eigenschaften auf molekularer Ebene zurückgeführt werden. So wurde beschrieben, dass flexible Polymere mit kurzen und regelmäßigen Seitenketten wie (lineares) Polyethylen oder Polytetrafluorethylen stärker zu kristallinen Anordnungen tendieren als Polymere mit langen und unregelmäßigen Seitenketten oder Verzweigungen wie PMMA oder verzweigte PE Strukturen. Auch die Taktizität wurde als wesentlicher Faktor definiert, da isotaktisches Polystyrol, welches durch die 1955 von Karl Ziegler und Giulio Natta beschriebenen Polymerisationsmethoden zugänglich wurde,<sup>211, 212</sup> kristallines Verhalten zeigt, wohingegen ataktisches Polystyrol amorph ist. Heute ist bekannt, dass Polymere nur dann kristallisieren, wenn die Seitenketten hinreichend klein sind und somit eine regelmäßige Kettenorientierung nicht behindern. So kristallisieren Polyvinylalkohol und Polyethylen in einer Zick-Zack-Form wohingegen isotaktische Vinylpolymere in helikaler Form kristallisieren und so auch größere Seitenketten tolerieren können.<sup>213</sup>

Durch das Abkühlen einer Polymerschmelze, wie in Kapitel 2.3.3 „Kristallinität als strukturgebender Faktor“ beschrieben, können anhand verschiedener Vorgänge Kristallisationsprozesse stattfinden: Kristallisation kann zum einen ausgehend von heterogenen Feststoffen wie Verunreinigungen oder gezielt zugesetzten Nukleationsmitteln oder aber durch eine spontane Zusammenlagerung einzelner Polymerketten zu einem stabilen Kristallisationskeim eintreten. Die Anordnung der Polymerketten zu regelmäßigen Clustern und dementsprechend der Ausbildung von kristallinen Domänen ist dabei enthalpisch durch das Freiwerden von Kristallisationsenergie begünstigt, während amorphe Anordnungen entropisch begünstigt sind.

Das Erzeugen von Einkristallen, was bei vielen Materialien wie Metallen, Halbleitern oder anderen niedermolekularen Stoffen etablierte Methoden darstellt, ist bei Polymeren aufgrund ihrer Kettenstruktur nicht realisierbar. So werden nebst kristallinen Domänen auch immer ungeordnete, also amorphe Strukturen gebildet, sodass bei Polymeren korrekterweise stets von einer Teilkristallinität gesprochen werden müsste. Die strukturelle Anordnung einer einzelnen Polymerkette in einem kristallinen Segment besteht dabei immer wie bereits erwähnt Zick-Zack-förmigen oder helikalen Strukturen.<sup>214</sup>

Obwohl die Kristallit-Gestalt, also die Anordnung mehrerer kristalliner Kettenabschnitte, der meisten Polymere noch nicht aufgeklärt ist, konnten bisher zwei Anordnungen von Polymeren zu kristallinen Domänen beschrieben werden: Der Fransen- und der Faltungskristallit. Der Fransenkristallit (s. **Abbildung 21** links) konnte bereits bei nativen Faserpolymeren wie Proteinen oder Cellulose nachgewiesen werden<sup>213, 214</sup> und besteht aus Polymerketten, welche sich an mehreren Abschnitten zu parallelen, also kristallinen Domänen anordnen. Zwischen den kristallinen Domänen werden

jedoch stets amorphe Abschnitte ausgebildet. Diese ungeordneten Domänen werden durch Kettensegmente aufgebaut, welche wie Fransen aus den kristallinen Anordnungen herausragen, was namensgebend für diese Kristallitgestalt ist.<sup>213, 214</sup> Die Polymerkette verläuft also parallel zur Ausrichtungsebene und damit zur langen Seite des Kristallits. Bei einem Faltungskristallit wiederum (s. **Abbildung 21** rechts), verlaufen die Molekülketten senkrecht zur Ausrichtungsebene des Kristallits und können in den amorphen Abschnitten als Verschlaufung vorliegen um anschließend wieder in den selben oder einen benachbarten Kristallit zu münden.<sup>213, 214</sup> Diese Kristallitgestalt konnte beispielsweise bei ungestreckten, synthetischen Polymeren wie Polyestern oder Polyamiden festgestellt werden.<sup>213</sup>



**Abbildung 21:** Unterschiedliche Aufbauten von Kristallitstrukturen: Fransenkristallit (links) und Faltungskristallit (rechts). Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [213] Copyright© 2010, Birkhäuser Verlag.

Der Anteil der kristallinen gegenüber den amorphen Domänen wird als Kristallisationsgrad bezeichnet. Dieser hängt von verschiedenen Faktoren wie der bereits erwähnten chemischen Zusammensetzung, der Taktizität, dem Molekulargewicht des Polymers, dem Grad der Kettenverzweigung und der Reinheit des Polymers, also dem gewollten oder ungewollten Zusatz von Heterogenitäten ab. Aber auch die Schmelztemperatur und die Abkühlgeschwindigkeit beziehungsweise die gewählte Kristallisationstemperatur  $T_c$  haben einen entscheidenden Einfluss auf die Keimbildungsrate und dementsprechend die Größe der ausgebildeten Kristallite.<sup>88, 213</sup> So werden bei schnellen Abkühlraten und Kristallisationstemperaturen, welche deutlich unter der Schmelztemperatur liegen, viele Kristallisationskeime gebildet. Dies hat zur Folge, dass Kristallite nur zu einem geringen Volumen anwachsen können, bis sie auf andere Kristallite stoßen, wodurch deren Wachstum rasch eingeschränkt wird. Ebenfalls werden bei rapidem Abkühlen, insbesondere auf Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur, amorphe Kettensegmente an einer Nachordnung zu kristallinen Strukturen gehindert, was ebenfalls zu einer Verringerung des Kristallisationsgrades führt. Langsame Abkühlraten und Kristallisationstemperaturen nahe der Schmelztemperatur hingegen, sorgen für die Ausbildung weniger Kristallite, welche vergleichsweise lange Zeit zum Wachsen haben und somit deutlich größer werden können. Dies hat wiederum hohe

Kristallisationsgrade zur Folge. Die resultierenden, annähernd radialsymmetrischen Sphärolithe wachsen mit kugelförmiger Ausbreitung bis zu Durchmessern von 0,01 bis 0,1 mm.<sup>213</sup>

Der kristalline Anteil, welcher sich durch den Quotienten der Masse der kristallinen Anteile  $m_k$  und der Gesamtmasse  $m_0$  definiert, wächst unter der idealen Annahme, dass sich die einzelnen Kristallite nicht berühren, linear mit der Zeit an. Um den kristallinen Anteil unter realeren Bedingungen besser ermitteln zu können, veröffentlichte Melvin Avrami 1939 Gleichung 7 und führte so die Avrami-Konstante  $k_A$  und den Avrami-Exponenten  $n_A$  ein, welche somit ein vielfältigeres Modell zur Bestimmung des kristallinen Massenanteils lieferte.<sup>215</sup>

$$\frac{m_k}{m_0} = 1 - \exp(-k_A t^{n_A}) \quad (7)$$

Experimentell wird zur Bestimmung des Kristallisationsgrades  $\phi_k$  am häufigsten die Dichtemethode oder eine Analyse mittels DSC verwendet. Im ersten Fall wird ausgenutzt, dass kristalline Domänen durch ihre kompakte Anordnung eine höhere Dichte aufweisen als amorphe Bereiche und die real vorliegende Dichte  $\rho$  des Materials somit zwischen den Dichten des rein amorphen  $\rho_a$  und des rein kristallinen Materials  $\rho_k$  liegt. Durch die Bestimmung der vorliegenden Dichte  $\rho$  kann mittels Gleichung 8 der entsprechende Kristallisationsgrad bestimmt werden.<sup>213</sup>

$$\phi_k = \frac{(\rho - \rho_a)}{(\rho_k - \rho_a)} \quad (8)$$

Die Dichte des vollständig kristallinen Materials  $\rho_k$  wird dabei mit Hilfe der Kristallstruktur berechnet wohingegen die Dichte des amorphen Materials  $\rho_a$  durch das Generieren und Analysieren von rein amorphem Material gewonnen wird. Dies geschieht typischerweise durch das rapide Abkühlen der Polymerschmelze beispielsweise mit flüssigem Stickstoff zur Konservierung der amorphen Anordnung.

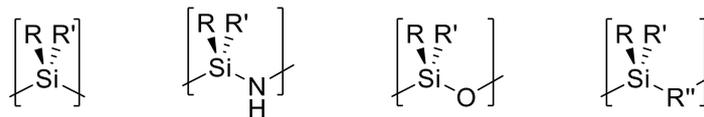
Analog kann durch Integration der Schmelz- beziehungsweise Kristallisationssignale einer DSC-Analyse die Kristallisationsenergie bestimmt werden. Unter der Zuhilfenahme der berechneten, theoretisch freiwerdenden Energiemenge bei einem Kristallisationsgrad von 100 % kann anhand der real bestimmten Energie der vorliegende Kristallisationsgrades ermittelt werden.

Das Verständnis über die Bestimmung und die Beeinflussung des Kristallisationsgrades ist dabei entscheidend, da er maßgeblichen Einfluss auf beispielsweise die thermischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften eines Materials hat und somit schließlich das Anwendungsfeld des Materials festlegt.<sup>159</sup>

## 2.5 Siliciumhaltige Polymere

Polymere, welche Siliciumatome in ihrem Backbone beinhalten, haben sich unter anderem als herausragende Materialien für Beschichtungen oder keramische Präkursoren herausgestellt. Dies ist insbesondere darin begründet, da durch die kovalenten Bindungen zwischen den Siliciumatomen und anderen (Hetero)Atomen einzigartige Eigenschaften in den resultierenden Materialien festgestellt werden konnten. Diese zeichnen sich unter anderem in einer stark ausgeprägten Kettenflexibilität, einer erhöhten Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen, hohem Kristallisationsbestreben oder der Überführbarkeit in keramische Materialien aus und führen so siliciumhaltige Polymere einer großen Anwendungsvielfalt zu.<sup>216</sup>

Die vier bekanntesten Klassen siliciumhaltiger Polymere sind Polysilane, Polysilazane, Polysiloxane und Polycarbosilane, welche in **Abbildung 22** dargestellt und im folgenden Kapitel eingehender beschrieben werden sollen.



**Abbildung 22:** Verschiedene Polymerklassen mit siliciumhaltigem Backbone. V.l.n.r.: Polysilane mit reinem Siliciumbackbone, Polysilazane mit alternierenden Si- und N-Atomen im Backbone, Polysiloxane mit alternierenden Si- und O-Atomen im Backbone und Polycarbosilane mit kohlenwasserstoffbasierten Molekülfragmenten zwischen den Si-Atomen.

Polysilane sind Polymere, bei denen das Backbone ausschließlich aus Siliciumatomen besteht. Obwohl dies durch die Verwendung von Elementen der gleichen Hauptgruppe eine Vergleichbarkeit zu ihren kohlenstoffbasierten Analoga suggeriert, zeigen sich doch wesentliche Unterschiede. So fiel den Polysilanen lange keine beziehungsweise wenig wissenschaftliche Aufmerksamkeit zu, da sie aufgrund ihrer Unlöslichkeit schlecht charakterisierbar waren und aufgrund mangelnder Verarbeitbarkeit keine Anwendung fanden.<sup>217</sup> Erste Studien zur Herstellung dieser Materialien reichen dabei im Falle von Polydimethylsilan bis ca. 1950<sup>218</sup> und für Polydiphenylsilan bis in die 1920er Jahre zurück.<sup>219, 220</sup> In den Fokus wissenschaftlichen Interesses rückten Polysilane allerdings etwa 25 Jahre später, als Yajima et al. Strategien entwickelten, silanbasierte Polymere in Siliciumcarbid zu überführen.<sup>221-225</sup> Diese Arbeiten und deren daraus gewonnenen Erkenntnisse führten dazu, dass Siliciumcarbidfasern zeitweise unter dem Handelsnamen Nicalon® kommerziell erhältlich waren.<sup>217</sup> Ebenfalls großes Interesse erzeugten die Erkenntnissen von J. P. Wesson und T. C. William, da nun durch erfolgreiche Copolymerisationen lösliche Polysilane erhalten werden konnten.<sup>226</sup> So wurden beispielsweise Phenylmethyldichlorsilan und Dimethyldichlorsilan unter der Zuhilfenahme von Natrium polymerisiert und das resultierende Produkt vermutlich aufgrund seiner strukturellen Ähnlichkeit zu Polystyrol als Polysilastyrol bezeichnet.<sup>217, 227</sup> Durch die Copolymerisation

verschiedener Monomere gelang es schließlich, die herausragenden Eigenschaften der Polysilane in lösliche und damit verarbeitbare Materialien zu überführen.

Polysilane können je nach Substitutionsmuster Glasübergangstemperaturen von  $-70$  bis  $120$  °C aufweisen, was sie als weiche und gummiartige oder aber auch harte und spröde Materialien einsetzbar macht.<sup>217</sup> Darüber hinaus sind die meisten Polysilane bis zu Temperaturen von  $250$  °C stabil und zeigen auch bis  $300$  °C nur einen geringen Masseverlust.<sup>217</sup> Einzigartig gegenüber kohlenstoffbasierten Polymeren sind jedoch ihr ungewöhnliches Absorptionsverhalten bei ca.  $300$ - $400$  nm, ihre ausgeprägte Flexibilität und ihre halbleitenden Eigenschaften.<sup>217, 228-231</sup> Diese begründen sich darin, dass hier  $\sigma$ -Elektronen der Si-Atome über das Backbone delokalisiert vorliegen, was aber wiederum mit einer Schwächung der Si-Si-Bindung einhergeht. Dadurch werden Bindungsspaltungen und so die Bildung von oligomeren Verbindungen vereinfacht, was vermehrt zu polymodalen Verteilungen führen kann.<sup>217, 228, 231, 232</sup> Ungeachtet dessen finden Polysilane vielfältige Anwendung wie beispielsweise als Photoresistoren, Halbleiter, Beschichtungen und als Präkursoren für keramische Materialien.<sup>217, 228, 229, 233-235</sup>

Im Gegensatz zu Polysilanen, welche in ihrem Backbone ausschließlich Siliciumatome beinhalten, sind Polysilazane aus alternierenden Silicium- und Stickstoffatomen aufgebaut, wobei auch hier das Siliciumatom mit verschiedensten Substituenten versehen sein kann. Die reaktive Si-N-Bindung macht diese Form der siliciumbasierten Polymere besonders attraktiv für die Umwandlung in verschiedenste keramische Materialien. So können aus Polysilazanen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Verbindungen aber auch durch die Einführung geeigneter (organischer) Substituenten Siliciumnitride gewonnen werden.<sup>216, 236-238</sup> Werden Polysilazane mit weiteren Elementen wie beispielsweise Bor, Aluminium, Titan, Phosphor oder Zirkon versetzt, können hierdurch verschiedenste andere Verbindungen bei der Keramisierung der Präkursoren erhalten werden, welche je nach verwendetem Material als SiECN zusammengefasst werden.<sup>236-238</sup> Solche polysilazanbasierten Keramiken sind unter anderem deswegen von großem Interesse, da verschiedenste Polysilazane (beispielsweise Durazane oder Ceraset) kommerziell erhältlich sind und so entsprechende Präparationsrouten drastisch verkürzen und vereinfachen.<sup>236-238</sup> Ebenfalls charakteristisch für Polysilazane ist ihre hohe Reaktivität gegenüber Alkoholen beziehungsweise Wasser. Da Polysilazane so mit oberflächengebundenen Hydroxygruppen reagieren und kovalente Verbindungen mit dem Substrat eingehen können, kann beispielsweise die Anbindung einer Silazan-Beschichtung ohne großen Aufwand realisiert werden.<sup>216</sup> Reagieren Polysilazane mit Wasser, so bilden sie Silanole, wobei es hierbei sukzessive zum (Teil)Abbau des Polymers kommen kann.<sup>228, 239-241</sup>

Besteht das Polymerbackbone anstelle von Stickstoff- aus Sauerstoffatomen, welche alternierend mit den Siliciumatomen vorliegen, so werden diese Polymere als Polysiloxane bezeichnet. Sie stellt die am besten erforschte siliciumbasierte Polymerklasse dar und bildet die Basis vieler kommerzieller Anwendungen.<sup>228, 242</sup> Bereits 1901 von Kipping et al. entdeckt und erforscht, wurde das Synonym „Silikon“ für diese Polymerklasse etabliert, da zunächst davon ausgegangen wurde, es handle sich

um das Silicium-Analogon eines Ketons.<sup>243-245</sup> Heute werden Polysiloxane vor allem als Elastomere vielen verschiedenen Anwendungen zugeführt. Aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften werden Polysiloxane in den verschiedensten Gebieten eingesetzt, welche sich von Elektrolyten in Festphasenbatterien und anderen elektronischen Anwendungen, über Antifoulingbeschichtungen, Raumfahrt, Automobilindustrie bis hin zu Einsatzgebieten im medizinischen aber auch im Lebensmittelbereich erstrecken.<sup>228, 246-251</sup> Die genutzten Materialeigenschaften sind dabei so vielfältig wie ihre potenziellen Anwendungsgebiete und beinhalten dabei hohe thermische und chemische Stabilität, eine geringe Glasübergangstemperatur, hohe Kettenflexibilität, Ungiftigkeit und auch isolierende Eigenschaften, wobei die benötigten Materialcharakteristika durch Modifikation schnell und unkompliziert erreicht werden können.<sup>228, 246, 248, 249</sup> Eines der strukturell einfachsten Polysiloxane ist dabei das Polydimethylsilan (PDMS), welches in seiner Wiederholungseinheit nebst dem charakteristischen Si-O-Grundgerüst zwei Methylgruppen an jedem Siliciumatom aufweist. Dieser Aufbau resultiert in einer für Polymere extrem hohen Flexibilität der Ketten und einer sehr niedrigen Glasübergangstemperatur ( $-123\text{ °C}^{252}$ ) beziehungsweise Schmelztemperatur (ca.  $-40$  bis  $-30\text{ °C}^{253}$ ).<sup>242, 254</sup> So liegen bei Raumtemperatur keine kristallinen Domänen vor, weswegen PDMS als Modellsubstanz zur Untersuchung elastischer Systeme prädestiniert ist.<sup>242, 254</sup> Durch geschickte Substitution hingegen lassen sich auch Polymere mit Schmelztemperaturen oberhalb der Raumtemperatur herstellen, sodass es sich hierbei um thermoplastische Polysiloxane handelt.<sup>242</sup> Weiterhin sind auch Modifikationen bekannt, welche zu flüssigkristallinen Eigenschaften des Materials führen und auch thermoplastische Elastomere ließen sich bereits auf Basis von Polysiloxanen generieren.<sup>242, 251</sup>

Eine weitere Klasse siliciumhaltiger Polymere sind die Polycarbosilane. Diese besitzen ein Polymerrückgrat bestehend aus Silicium- und Kohlenstoffatomen, wobei die einfachste Form eine Methylengruppe zwischen den Siliciumatomen aufweist. Aufgrund dieses einfachen Aufbaus sind diese Polymere die am besten untersuchte Form der Polycarbosilane.<sup>255</sup>

Auch bei den Polycarbosilanen spielt deren Überführbarkeit in keramische Materialien wie Siliciumcarbid eine herausragende Rolle. Dies führte zu detaillierten Studien in diesem Gebiet, wodurch insbesondere durch die Arbeiten von Yajima und der Einführung der kommerziell erhältlichen SiC-Fasern Nicalon® das wissenschaftliche Interesse an Polycarbosilanen gefördert wurde.<sup>221-225, 256</sup> Wie bereits erwähnt, nutzten Yajima et al. formal ein Polysilan mit der Wiederholungseinheit  $\text{SiMe}_2$ , wobei sich dieses in einem ersten Heizschritt zu  $\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$  thermisch isomerisiert und somit ein Polycarbosilan den direkten Vorläufer zu SiC bildet.<sup>256</sup> Um die SiC-Ausbeute zu maximieren, ist auf das Kohlenstoff/Silicium-Verhältnis im Präkursor zu achten. Da dieses hier 2:1 vorliegt, verringert sich nicht nur die Ausbeute auch die Anreicherung des SiC mit nach der Pyrolyse vorliegendem Kohlenstoff ist problematisch, da dieser die oxidative Stabilität und Kristallinität der Keramik herabsetzt und somit die Materialeigenschaften negativ beeinflusst.<sup>223, 256-</sup><sup>259</sup> Formal gesehen wäre so das Polysilan  $-\text{Si}(\text{H}(\text{CH}_3))-$  ein geeignetes Material, um reines SiC mit

hohen Ausbeuten zu erzielen, da es ein Si/C-Verhältnis von 1:1 aufweist. Allerdings konnte gezeigt werden, dass diese Verbindung Kohlenstoffanteile in Form von Methanbildung bei der Pyrolyse verliert und dies vor allem durch Lokalisation der Kohlenstoffverbindungen in der Seitenkette auftritt.<sup>256</sup> Befinden sich jedoch die Kohlenstoffanteile im Polymerrückgrat, verbleiben diese bei der Pyrolyse im Material, sodass aus  $-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-$  Siliciumcarbid mit keramischen Ausbeuten von 86-90 % erhalten werden können, wobei 91 % die theoretisch erreichbare Ausbeute darstellt.

Darüber hinaus gibt es verschiedenste andere Polycarbosilan-Verbindungen, welche nebst ihren Substituenten am Siliciumatom durch die kohlenwasserstoffbasierten Bestandteile der Wiederholungseinheit charakterisiert werden können. So sind Alkyl- oder Aryleinheiten zwischen zwei Siliciumatomen im Backbone, aber auch Verbindungen mit Doppel- oder Dreifachbindungen bekannt und erforscht.<sup>255, 260</sup> Diese Vielfältigkeit sorgt dafür, dass Polycarbosilane mit unterschiedlichsten thermischen Eigenschaften existieren. So gibt es extrem flexible aber auch glasartig spröde Materialien mit Glasübergangstemperaturen von  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $350\text{ }^\circ\text{C}$  mit den unterschiedlichsten Anwendungen als thermostabile Klebstoffe, Flüssigkristalle oder Membranen.<sup>260, 261</sup> Am einfachsten lassen sich dabei Polymere aus Monomeren synthetisieren, welche als viergliedriger Ring vorliegen. Durch die so vorhandene Ringspannung ist besonders die Herstellung von Polycarbosilanen mit Methyl- oder Propyleinheiten begünstigt, da hier die Monomere als viergliedrige Ringe (s. **Abbildung 23**) vorliegen, wobei je nach Substituent am Siliciumatom eine thermische Polymerisation bereits bei etwa  $50\text{ }^\circ\text{C}$  einsetzen kann.<sup>262</sup> Nebst thermischer Polymerisation sind auch Verfahren wie anionische und metallkatalysierte Polymerisation etablierte Methoden zur Darstellung von Polycarbosilanen aus Vierringen, wodurch insbesondere durch erstgenanntem die Herstellung von Blockcopolymeren möglich ist.<sup>255, 263, 264</sup>

Analog zu den Si-O-Bindungen der Polysiloxane sind die Si-C-Bindungen der Polycarbosilane flexibler als eine C-C-Bindung, was zu einem erhöhten Kristallisationsbestreben der Polymere führt. So sind insbesondere symmetrisch substituierte Polycarbosilane kristallin, wohingegen eine asymmetrische Substitution vorwiegend zu amorphen Spezies führt.<sup>256</sup> So werden typischerweise lineare Alkylreste als Substituenten verwendet, um kristalline Polycarbosilane zu erhalten, wobei auch der Einsatz einiger Alkoxygruppen zu kristallinen Materialien führen kann. Diese Alkoxygruppen sowie Chlorsubstituenten am Si-Atom können ebenfalls als Ausgangspunkt für Postmodifikationen nach der Polymerisation dienen und so interessante Intermediate darstellen.<sup>256</sup>

Weisen die Siliciumatome zwei Methylgruppen auf, so handelt es sich um das Polymer Poly(1,1-dimethylsilacyclobutan) (PDMSB), auf welches im Folgenden aufgrund der Relevanz in der vorliegenden Arbeit näher eingegangen werden soll.

### 2.5.1 Poly(1,1-dimethylsilacyclobutan)

Wie bereits erwähnt, kann sich bei der Herstellung von Polycarbosilanen die Ringspannung der Monomere zu Nutzen gemacht werden. Diese liegen im Fall von 1,1-3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan bei 71,5 kJ/mol und im Falle von 1,1-Dimethylsilacyclobutan (DMSB) sogar bei 83,9 kJ/mol (s. **Abbildung 23**).<sup>260</sup>

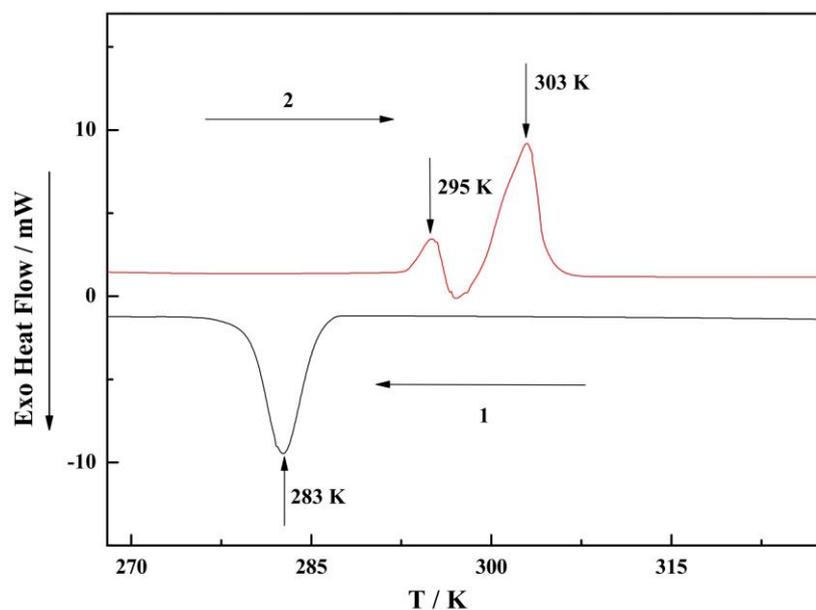


**Abbildung 23:** Monomere mit Vierringstruktur zur Herstellung von Polycarbosilanen: 1,1-3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan (links) 1,1-Dimethylsilacyclobutan (rechts).

Nachdem die Synthese von DMSB 1954 erstmalig von Sommer et al. beschrieben wurde,<sup>265</sup> veröffentlichten Vdovin et al. 1961 eine Vorschrift zur Herstellung von PDMSB.<sup>266</sup> Durch thermische Ringöffnungsreaktionen konnten so polymere Strukturen erhalten werden, welche später durch die Verwendung von Katalysatoren besser und kontrollierter zugänglich wurden.<sup>267-269</sup>

Matsumoto et al. gelang es schließlich, eine lebende anionische Polymerisation von DMSB durchzuführen.<sup>270</sup> Da das entstehende Polymer, im Gegensatz zu seinem Monomer, nicht uneingeschränkt löslich war und sich so oftmals als Feststoff aus den getesteten Reaktionen abschied, wurden verschiedene Lösungsmittel, deren Gemische und verschiedene Polymerisationstemperaturen getestet. Wurde die Löslichkeit durch Zugabe eines unpolaren Lösungsmittels erhöht, verminderte sich jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit, sodass schließlich ein 1:1 Gemisch aus THF und Hexan bei Temperaturen von -48 °C als ideale Reaktionsparameter und Lösungsmittelkombination bestimmt wurden. Im Zuge dieser Studien gelang ebenfalls die Synthese erster Blockcopolymerer mit PDMSB-Segment.<sup>264</sup> Kawahara et al. griffen das Problem der ausfallenden PDMSB-Ketten während der Reaktion erneut auf und ermittelten, dass es sich bei dem entstehenden farblosen Feststoff um Oligomere mit einem Polymerisationsgrad von ca. 50 handelte. Als Grund für das Abscheiden des Feststoffs aus der Lösung wurde das erhöhte Kristallisationsbestreben der wachsenden Ketten angegeben. Weiterhin wurde eine andere Synthesestrategie zur Polymerisation von DMSB ohne das Ausfallen der Polymerketten beschrieben: Statt eines zweiten Lösungsmittels wurde kurz nach der Initiierung *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) und LiCl zugegeben, wodurch Reaktionen in THF bei 0 °C möglich waren.<sup>271</sup> Das Ausfallen der wachsenden PDMSB-Ketten, was sich typischerweise durch eine Trübung des Reaktionsmediums äußert, führt jedoch nicht zu einem vollständigen Verlust der Reaktionskontrolle, sodass trotz Ausfallen der Ketten Polymere mit geringen Dispersitäten gewonnen werden können.<sup>272, 273</sup>

2002 veröffentlichten Alentiev et al. die Untersuchungen zur Aufnahme von Lösungsmittel in PDMSB sowie thermische Analysen mittels temperaturmodulierter DSC.<sup>274</sup> So konnte detektiert werden, dass durch das Behandeln des Polymers mit *n*-Hexan zwar Kristallisationsvorgänge induziert wurden, diese jedoch keinen Einfluss auf den absoluten Kristallisationsgrad hatten. Die thermischen Analysen zeigten, dass beim Erhitzen von PDMSB nebst dem erwarteten Schmelzprozess ein Rekristallisations- sowie ein weiterer Schmelzprozess auftraten, welche in einem sehr engen Temperaturbereich stattfanden und so die zuvor beobachteten Erkenntnisse bestätigten (vgl. **Abbildung 24**).



**Abbildung 24:** Thermogramm einer DSC Messung von PDMSB mit Kühllauf (schwarz) und korrespondierendem Heizlauf (rot). Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [275] Copyright© 2013, Elsevier Ltd.

Folgend beschäftigten sich auch Li et al. mit dem Kristallisationsverhalten von PDMSB und führten umfangreiche DSC, XRD (Röntgenbeugung, *X-ray diffraction*) und SAXS (Kleinwinkelröntgenstreuung, *small-angle X-ray scattering*) Studien durch.<sup>275</sup> Auch hier konnte das bereits beschriebene *multiple endotherm*-Phänomen beobachtet werden. Die Ergebnisse suggerierten, dass die Kristallisationstemperatur sowie die thermische Vorgeschichte einer Probe maßgeblich für das Verhältnis der beiden Schmelzsignale war und so ein Kristallisieren bei erhöhten Temperaturen zur Detektion von lediglich einem einzigen Schmelzsignal führen kann. Auch hier wurde ein Rekristallisationsprozess zur Erklärung der gefundenen Ergebnisse herangezogen. Gallei et al. beschäftigten sich ebenfalls mit dem Kristallisationsverhalten von PDMSB, allerdings wurde hier das thermische Verhalten von Polymeren auf gekrümmten Oberflächen untersucht.<sup>273</sup> So wurden Polystyrolpartikel mittels oberflächeninitiiertes anionischer Polymerisation mit einer PDMSB-Schale versehen und dessen thermische Eigenschaften mittels DSC analysiert. Hierbei konnte kein Kristallisationssignal und lediglich ein stark vermindertes Schmelzsignal beobachtet werden. Dies

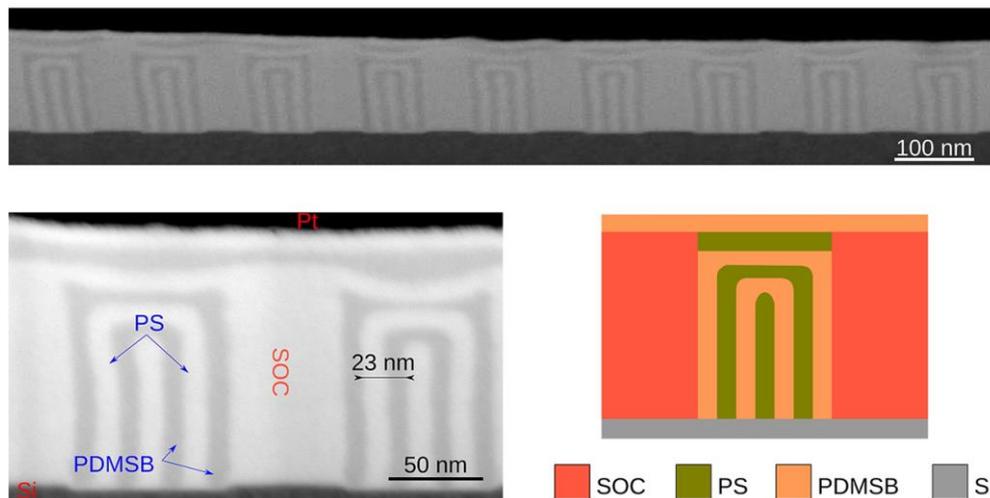
legt nahe, dass die Kristallisation lediglich in einem sehr limitierten Volumen nahe der Partikeloberfläche stattfinden konnte.

Wie bereits erwähnt, finden siliciumhaltige Polymere Anwendung als Membranmaterialien, sodass PDMSB ebenfalls bezüglich seiner Permeabilität und Selektivität gegenüber verschiedenen Gasen getestet wurde. So wurde es beispielsweise als Copolymer mit verschiedenen anderen siliciumhaltigen Polymeren analysiert,<sup>261, 276</sup> aber auch als Homopolymer im amorphen, kristallinen und geschmolzenen Zustand.<sup>277</sup> Es zeigte sich, dass beispielsweise durch die geschickte Wahl eines Comonomers die dadurch eingebrachte hohe Permeabilität mit den guten filmbildenden Eigenschaften von PDMSB vereint werden konnten.<sup>276</sup>

Trotz der dargestellten vielfältigen Eigenschaften von PDMSB bezüglich seiner Kristallinität und Membraneigenschaft sowie der gut erforschten Synthesemöglichkeiten, gibt es lediglich einige wenige Veröffentlichungen, die sich mit PDMSB in Blockcopolymeren beschäftigen. Hierbei wird sich zumeist der große  $\chi$ -Parameter von PDMSB zu Nutze gemacht oder aber die Möglichkeit verschiedener Ätzverfahren für (nano)lithographische Zwecke.

PDMSB-*b*-PMMA Blockcopolymeren, welche zylinderförmige Strukturen ausbildeten, wurden von Aissou et al. und Rho et al. untersucht.<sup>27, 278</sup> Es zeigte sich, dass die mittels *spin-coating* auf einem Substrat aufgebrachte Polymerschicht in ihrer Strukturausbildung erheblich beeinflusst werden konnte. So haben die Schichtdicke, die gewählten *annealing* Verfahren, aber auch die Substratoberfläche maßgeblichen Einfluss auf die Ausrichtung der ausgebildeten Zylinderstrukturen. So konnte beobachtet werden, dass beispielsweise durch eine Verringerung der Schichtdicke von 40 auf 30 nm die beobachteten Zylinder nun nicht mehr parallel, sondern senkrecht zum Substrat angeordnet waren.

Weiterhin wurden PDMSB-*b*-PS Blockcopolymeren bereits in der Literatur beschrieben. Hier wurde ebenfalls der Einfluss des Substrats auf die resultierende Selbstanordnung der Polymere untersucht. Legrain et al. zeigten, dass beim Befüllen von Vertiefungen in Si-Substraten mit PDMSB-*b*-PS im unteren Teil der Vertiefung Lamellen beobachtet werden konnten, welche senkrecht zum Substrat orientiert waren. Diese wurden von sich im oberen Teil befindlichen Lamellenstrukturen abgedeckt, welche parallel zum Substrat orientiert waren. Bei thermischer Behandlung verbreiterten sich die Lamellen zwar zunächst, die Anordnung von parallel und senkrecht orientierten Lamellen veränderte sich jedoch nicht (s. **Abbildung 25**).<sup>279</sup>



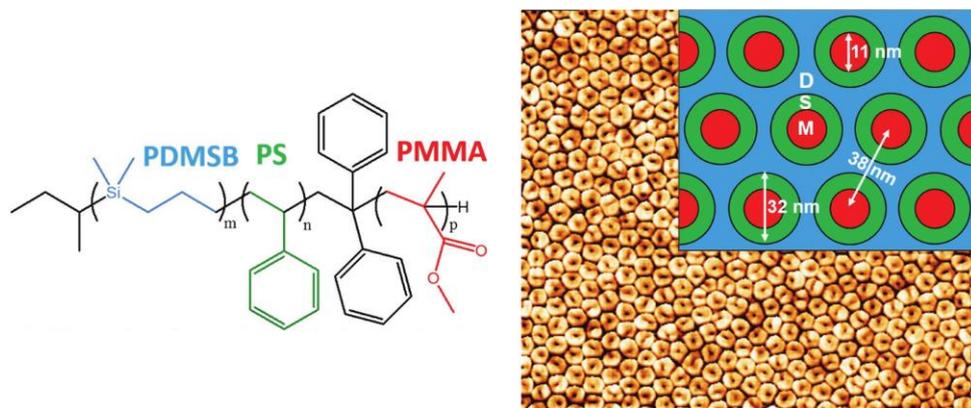
**Abbildung 25:** Selbstanordnung von PDMSB-*b*-PS in mikrostrukturierten Templaten. Auf einem Si-Substrat (grau) werden mittels *spin on carbon* (SOC, rot) definierte Vertiefungen geschaffen und mit einem BCP aus PDMSB (gelb) und PS (prange) gefüllt. Dargestellt sind eine schematische Darstellung (rechts unten), sowie STEM-Aufnahmen (oben und links unten) der ausgebildeten Strukturen. Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [279] Copyright© 2017, American Chemical Society.

Auch bikontinuierliche Doppelgyroidstrukturen konnten bereits mit PDMSB-*b*-PS realisiert werden, welche nach einem selektiven Ätzprozess Anwendung als *hole transporting material* in Solarzellen finden sollen.<sup>280</sup> Weiterhin wurden Strukturen unterhalb 10 nm für PDMSB-*b*-PS generiert,<sup>281, 282</sup> wobei sich auch erste kommerzielle Bestrebungen deutlich machten. So ließ sich Arkema unter dem Handelsnamen Nanostrength® verschiedene PS-*b*-PMMA Blockcopolymere mit hohem  $\chi$ -Parameter schützen und forschte in diesem Zusammenhang auch an einer potenziell kommerziellen Verwendung von PDMSB-*b*-PS.<sup>282</sup> Ausgehend von dem hohen Entmischungsbestrebens des Modell-BCP PS-*b*-PMMA wurde ein Patent angemeldet, welches die Synthese von PDMSB-*b*-PMMA und anderen BCP mit carbosilanbasierten Segmenten beschreibt.<sup>283</sup> Forschungsansätze von Nghiem et al. zur Verwendung von PDMSB-*b*-PS als präkeramisches Material führten zu siliciumcarbidbasierten Keramiken mit Ausbeuten bis 28,5 %.<sup>284</sup> So konnte erstmalig eine mesoporöse SiC-Keramik auf Basis phasenseparierter Blockcopolymere generiert werden.

Weitere Blockcopolymere mit einem PDMSB-Segment wurden beispielsweise von Matsumoto et al. synthetisiert, welche amphiphile BCP mit PHEMA-Segment herstellten und so mizellare Strukturen in Methanol beobachten konnten.<sup>285</sup> Gallei et al. beschrieben ebenfalls eine Vielzahl Synthesen zur Herstellung von BCP mit PDMSB-Segment. Hier wurde sich insbesondere auf ferrocenhaltige Comonomere fokussiert, was zu der Darstellung von PDMSB-*b*-Polyferrocenylmethylmethacrylat (PDMSB-*b*-PFMMA) und Polyvinylferrocen-*b*-PDMSB PVFc-*b*-(PDMSB) führte.<sup>286</sup> Auch das aus zwei kristallisierbaren Polymeren bestehende BCP PDMSB-*b*-PFS wurde beschrieben und erste Untersuchungen zur Ausbildung der Mikrostruktur unternommen.

Nebst den bereits beschriebenen Diblockcopolymeren sind auch diverse Triblockcopolymere in der Literatur beschrieben. So wurden bereits erfolgreiche Synthesen und strukturelle Untersuchungen an

PDMSB-*b*-PS-*b*-P2VP durchgeführt, wodurch ein *nanodot pattern* erzeugt werden konnte, welches nach weiterer Modifikation an der Oberfläche Anwendung in Speichermedien finden soll.<sup>287</sup> Terpolymere aus den gleichen Monomeren wurden ebenfalls bereits genutzt, um bikontinuierliche Netzwerke für neuartige Membranen herzustellen.<sup>288</sup> Herausragende Strukturen wurden ebenfalls von Aissou et al. durch die Verwendung von PDMSB-*b*-PS-*b*-PMMA generiert.<sup>28</sup> Nach Abdampfen einer entsprechenden Triblockterpolymerlösung sowie dem zusätzlichen Blenden mit PDMSB-*b*-PS wurden *core-shell* Zylinder aus PS und PMMA in einer PDMSB-Matrix. Diese konnte durch selektive Ätzverfahren von PDMSB und PMMA in ringförmige Strukturen überführt werden (s. **Abbildung 26**).



**Abbildung 26:** Triblockterpolymer PDMSB-*b*-PS-*b*-PMMA (links) und AFM-Aufnahme einer resultierenden Mikrostrukturierung mit schematischer Darstellung (rechts). Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [28] Copyright© 2017, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Lee et al. untersuchten *in situ* am Beispiel von PDMSB-*b*-PS-*b*-PMMA und PDMSB-*b*-PS-*b*-PLA die Selbstanordnungsprozesse bei einer Bedampfung mit Lösungsmittel.<sup>289</sup> Diese *solvent vapor annealing* Prozesse stellen ein gängiges Vorgehen zur Verbesserung der Mikrostruktur dar und wurden hier unter der Zuhilfenahme von speziellen SAXS-Messungen analysiert. Die strukturellen Untersuchungen wurden dabei maßgeblich durch das Vorhandensein von Silicium in PDMSB und dessen resultierender Elektronensituation begünstigt. Aufgrund der Komplexität der Thematik wurde eine weitere Studie zur Komplementierung dieser Arbeit durchgeführt, wobei die organischen Polymersegmente PS und PLA zur besseren Visualisierbarkeit der auftretenden Vorgänge mit anorganischen Oxiden angereichert wurden.<sup>290</sup>

Eine weitere Arbeit von Aissou et al. beschreibt die Synthese von sternförmigen Mikroarm Polymeren mit einem PDMSB-Anteil.<sup>291</sup> Ausgehend von einer modifizierten 1,1-Diphenylethen (DPE) Einheit in einem PDMSB-*b*-PS Blockcopolymer wurde eine Polymerisation zur Herstellung eines Polylactids (PLA) gestartet und so definierte, sternförmige Terpolymere erhalten. Diese wurden anschließend auf ihre Mikrostruktur unter verschiedenen Bedingungen untersucht und so unter anderem hexagonal dicht gepackte PLA-Zylinder und schachbrettartige Strukturen beobachtet.

Nebst der Polymerisierbarkeit zu (Block)Copolymeren, findet DMSB aus einem weiteren Grund Verwendung bei BCP-Synthesen: So wurde unter dem Namen „Carbanionenpumpe“ ein Konzept entwickelt, bei welchem durch die Addition einiger weniger DMSB-Einheiten, die Reaktivität des aktiven Kettenendes drastisch erhöht werden konnte. Dies hängt mit der hohen Ringspannung von DMSB zusammen, da so die Bildung eines reaktiveren Kettenendes in einer anionischen Polymerisation durch die freiwerdende Energie der Ringspannung energetisch kompensiert werden kann. Diese Reaktivitätssteigerung ermöglicht so die weitere Addition von Monomer, welches aufgrund der Reaktivität des ursprünglichen Kettenendes nicht angegriffen worden wäre. Die durch den Angriff an DMSB entstehenden Carbanionen weisen eine hohe Reaktivität auf, weswegen oftmals DPE zugesetzt wird. Dessen Anlagerung führt zu stabileren Kettenenden und somit seltener zu Kettenabbrüchen.<sup>292-295</sup>

Wie bereits am Beispiel von Gallei et al. erwähnt, welche PDMSB auf Partikeloberflächen aufbrachten, können sich die Eigenschaften eines Polymers durch das Anbinden an einer Oberfläche verändern. Auch gibt es verschiedene Möglichkeiten, diese Anbindungen zu realisieren, was im folgenden Kapitel eingehend beschrieben werden soll.

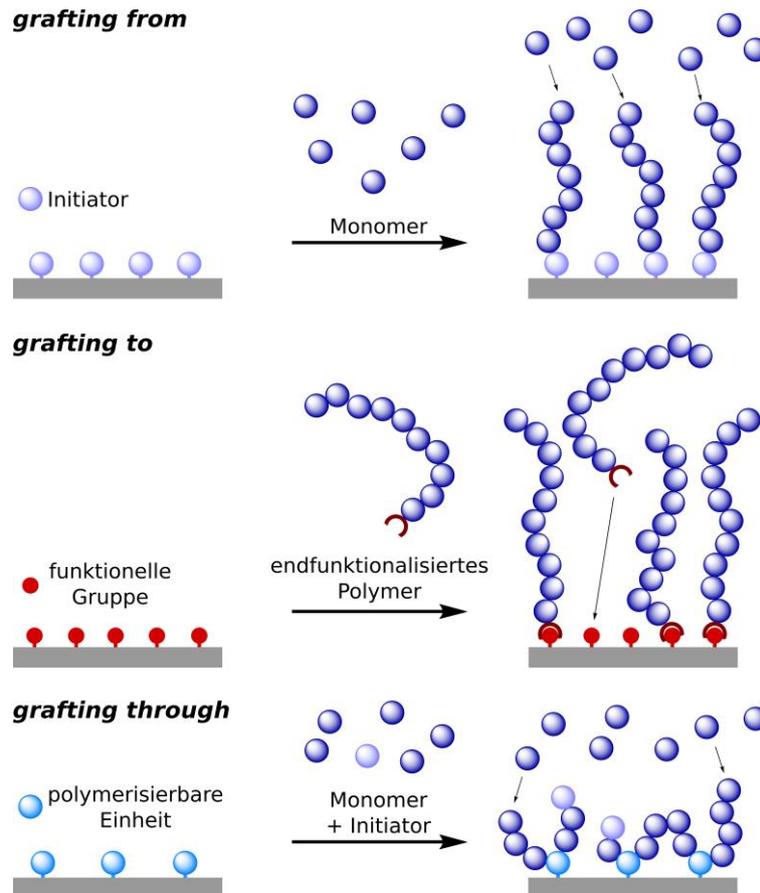
## 2.6 Polymere auf Oberflächen

Werden Polymere auf ein Substrat aufgebracht, so haben diese maßgeblichen Einfluss auf die resultierenden Eigenschaften wie Hydrophilie/Hydrophobizität, Adhäsionsverhalten, Benetzbarkeit, Biokompatibilität, Leitfähigkeit oder Rauigkeit der resultierenden Oberfläche.<sup>296-298</sup> Die verwendbaren Polymere können dabei vielfältigster Natur und je nach Beschichtungsstrategie lineare Homopolymere oder aber auch komplexere Strukturen wie Blockcopolymeren oder verzweigte Systeme sein. Darüber hinaus sind auch die verwendbaren Substratmaterialien vielfältig. So können organische (z.B. Cellulose),<sup>299-302</sup> anorganische (z.B. Gold oder Glas)<sup>298, 299, 303-307</sup> oder synthetische, polymere Materialien<sup>296-298, 308</sup> mit einer Polymerschicht versehen werden. Weiterhin können auch gekrümmte Oberflächen wie Nanopartikel<sup>307, 309-313</sup> oder (Carbon)Nanotubes<sup>307, 314</sup> beschichtet werden. Mit Polymeren beschichtete Materialien finden somit zunehmend Einsatz in den verschiedensten Anwendungsgebieten wie beispielsweise der Medizin,<sup>296, 297</sup> in Separationsvorgängen<sup>308</sup> oder der Optoelektronik.<sup>298</sup>

Die Beschichtung eines Substrats mit einem Polymer lässt sich durch Spin- oder Dip-coaten oder verschiedene Druckverfahren schnell und kostengünstig realisieren.<sup>298</sup> Allerdings sind solche Oberflächen oftmals anfällig für thermische und mechanische Belastungen oder den Kontakt mit Lösungsmitteln, da die Polymere lediglich physikalisch an der Oberfläche adsorbiert sind.<sup>297, 298</sup> Werden die Polymere jedoch kovalent mit dem entsprechenden Substrat verbunden, werden deutlich stabilere und resistenter Beschichtungen erhalten. Dieses Anbinden kann durch so genannte *grafting*-Strategien realisiert werden, wobei in den meisten Fällen zunächst eine

Funktionalisierung der Oberfläche notwendig ist. Die so aufgebracht Funktionalitäten dienen später als Anknüpfungspunkte für die resultierende Polymerschicht und müssen aber ebenfalls stabil auf der Oberfläche angebracht sein.

Beim *grafting from* wird die Substratoberfläche zunächst mit einer als Initiator fungierenden Einheit versehen und anschließend eine oberflächeninitiierte, also von der Oberfläche startende, Polymerisation gestartet (s. **Abbildung 27** oben). Durch die weitestgehend ungehinderte Diffusion von Monomer und hohen realisierbaren Initiatorichten auf der Oberfläche, können Polymere mit hohen Pfropfdichten realisiert werden. Eine quantitative Abschätzung der Pfropfdichte, welche üblicherweise in Ketten pro  $\text{nm}^2$  angegeben wird, ist dabei schwierig, da sie stark von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt. Typischerweise werden gemäß Khabibullin et al. Pfropfdichten kleiner  $0,5$  Ketten/ $\text{nm}^2$  erreicht, wobei diese auf konvexen Oberflächen auf bis zu  $1$  Kette/ $\text{nm}^2$  ansteigen kann.<sup>315</sup> Aufgrund der Nähe der reaktiven Zentren zueinander während der Polymerisation kann es bei freien radikalischen Polymerisationen schnell zu Rekombinationsvorgängen kommen, sodass sich für diese Strategie vor allem kontrolliert radikalische oder ionische Polymerisationen eignen. Im ersten Fall wird so die Anzahl der vorliegenden Radikale verringert und im zweiten Fall sorgen die gleichgesinnten Ladungen am Kettenende zu Abstoßungen, was beides zu weniger Abbruch- und Nebenreaktionen führt. Nachteilig bei der *grafting from* Methode ist, dass eine vollständige Charakterisierung der resultierenden Polymere durch ihre Oberflächenanbindung nur bedingt möglich ist und sich auch die Polymerisationsbedingungen bzw. -kinetiken in Lösung und auf Oberflächen unterscheiden können.



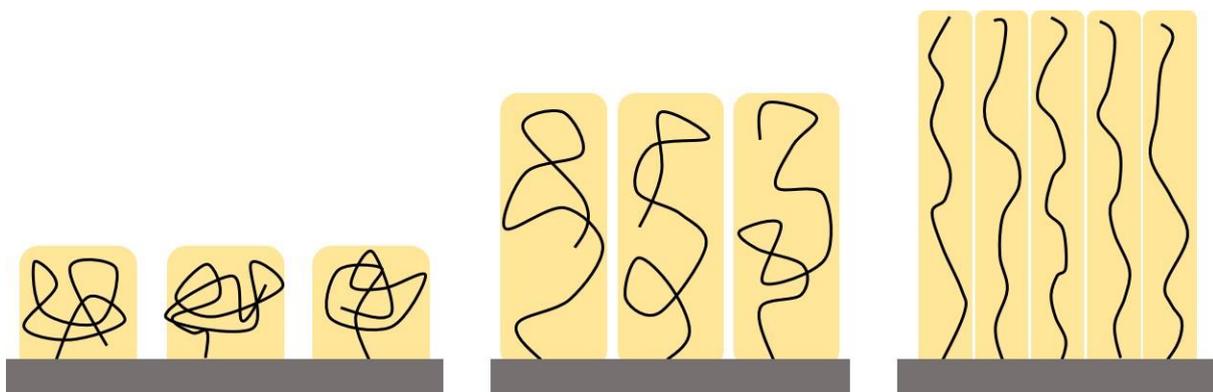
**Abbildung 27:** Schematische Darstellung verschiedener *grafting*-Strategien: *grafting to* (oben), *grafting from* (Mitte) und *grafting through* (unten).

Werden fertig synthetisierte Polymerketten auf das Substrat aufgebracht, so wird von einer *grafting to* Strategie gesprochen (s. **Abbildung 27** Mitte). Vorteilhaft ist hier, dass das Polymer frei in Lösung polymerisiert und anschließend eingehend charakterisiert werden kann. Bei dieser Methode muss jedoch gezielt eine Ankergruppe eingeführt werden, um das Polymer später auf dem Substrat kovalent anzubinden. Im Gegensatz zu der zuvor angesprochenen *grafting from* Strategie ist in Abhängigkeit des Substrates jedoch nicht zwingend eine Oberflächenfunktionalisierung notwendig, da durch eine geeignete Funktionalisierung des Polymers eine direkte Anbindung der Kette an das Substrat möglich sein kann. Ist dies nicht möglich, kann ebenfalls eine Oberflächenfunktionalisierung durchgeführt werden und das Polymer anschließend kovalent mit dieser verknüpft werden. Nachteilig bei der *grafting to* Strategie ist jedoch anzumerken, dass aufgrund des wachsenden sterischen Anspruchs der bereits gepfropften Ketten weitere Polymeranbindungen zunehmend erschwert werden und so im Vergleich zu *grafting from* Strategien typischerweise niedrigere Pfropfdichten erzielt werden.

Die *grafting through* Variante beschreibt eine Methode, welche sowohl Elemente der *grafting to* also auch der *grafting from* Strategie aufweist (s. **Abbildung 27** unten). Analog zur *grafting from* Strategie wird zunächst die Substratoberfläche funktionalisiert und im Anschluss Monomer sowie Initiator

vorgelegt. Da die Oberflächenbeschichtung nun eine ähnliche Funktionalität wie das Monomer aufweist, kann nach dem Initiieren der Polymerisation freies Monomer an den Initiator angeknüpft werden und ein reaktives Kettenende gemäß eines *grafting to* Verfahrens an den funktionalen Gruppen der Oberflächenbeschichtung angreifen. Durch weitere Anlagerung von freiem Monomer wird nun gemäß *grafting from* die Polymerkette weiter aufgebaut. Hierbei muss ebenfalls darauf geachtet werden, dass durch die Wahl einer geeigneten Polymerisationsmethode Rekombinationsreaktionen unterdrückt werden. Weiterhin kann es durch eine hohe Anzahl an polymerisierbaren Einheiten auf der Oberfläche und einer großen angestrebten Kettenlänge zu Mehrfachanbindungen einer einzelnen Kette an der Oberfläche kommen.

In Abhängigkeit des Lösungsmittels, der Pfropfdichte und des Molekulargewichts beziehungsweise der Kettenlänge des gepfropften Polymers können immobilisierte Polymerketten unterschiedliche Konformationen einnehmen.<sup>316</sup> Bei geringen Pfropfdichten und einem guten Lösungsmittel bilden die Ketten eine so genannte *mushroom* Konformation aus, bei der das Polymer ähnlich einer freien Kette in Lösung knäuelartig verschlauft vorliegt. Bei steigenden Pfropfdichten sind die Polymerketten zunehmend gezwungen, sich durch den steigenden sterischen Anspruch zu strecken, was zur Ausbildung so genannter *polymer brushes* führt. Bei der *semi-dilute brush* kommt es im Gegensatz zur *mushroom* Konformation bereits zu ersten Wechselwirkungen der Ketten untereinander, wohingegen bei der so genannten *concentrated* oder *high-density brush* die Polymerketten durch die zunehmend stärker in dem System vorherrschenden Kräfte weiter gestreckt werden bis die resultierende Polymerschicht in einem guten Lösungsmittel fast der Kettenlänge der Polymere entspricht (s. **Abbildung 28**).<sup>316</sup>



**Abbildung 28:** Konformation von immobilisierten Polymeren auf Oberflächen. In der *mushroom* Konformation liegen die Ketten geknäuel und ohne Wechselwirkung mit benachbarten Ketten vor (links). *Semi-dilute brushes* wechselwirken bereits mit weiteren auf der Oberfläche immobilisierten Ketten (Mitte). Bei *concentrated* oder *high-density brushes* kommt es zu einer starken Streckung der einzelnen Ketten aufgrund des wachsenden sterischen Anspruchs (rechts). Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>316</sup>

Die Kettenkonformation kann jedoch nebst der Pfropfdichte von immobilisierten Polymeren auch durch eine Vielzahl anderer Faktoren beeinflusst werden. Da eine solche Variation der Kettenanordnung auch andere Eigenschaftsveränderungen mit sich zieht, sind insbesondere Polymere interessant, die ihre Konformation innerhalb kürzester Zeit gezielt wechseln können. Eine Polymerklasse, deren bevorzugte Kettenkonformation sich präzise ansteuern lässt, sind die so genannten Stimuli-responsiven Polymere, auf die im folgenden Kapitel näher eingegangen werden soll.

## 2.7 Stimuli-responsive Polymere

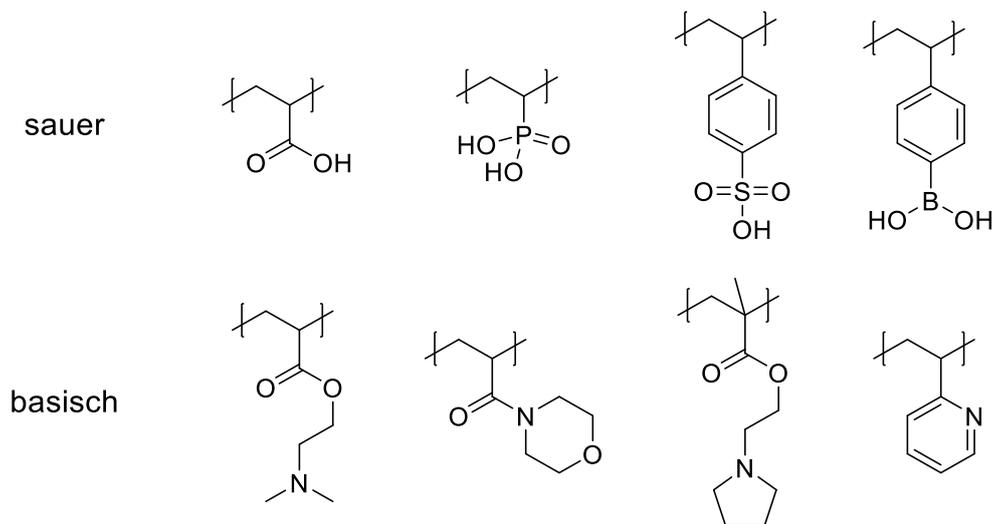
Inspiziert durch lebende Organismen und biologische Materialien, bei welchen durch das Einwirken eines bestimmten äußerlichen Reizes innerhalb kürzester Zeit wiederholbar eine definierte Reaktion erzeugt wird, wurden Polymere erforscht und entwickelt, welche dieses Verhalten nachstellen können. Bei solchen materialbasierten Antworten wird typischerweise eine Änderung auf mikroskopischer Ebene hervorgerufen, welche sich auf makroskopischer Ebene auswirkt und so die resultierenden Eigenschaften des Materials maßgeblich beeinflussen kann. Solche äußeren Reize, auch Stimuli genannt, sind beispielsweise Temperatur, pH-Wert, Licht, magnetische oder elektrische Felder, Ultraschall, mechanische Krafteinwirkung oder das Vorhandensein von bestimmten (Makro)Molekülen wie Gasen, Glucose oder Enzymen.<sup>10, 317-322</sup> Aufgrund ihres vielfältigen Eigenschaftsspektrums werden solche Polymere in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt, welche sich unter anderem auf die Bereiche von Sensoren, *drug delivery*, Oberflächenmaterialien, Membranen oder Chromatographie erstreckt.<sup>317, 318, 321-323</sup>

Der am meisten und beste erforschte Reiz (Stimulus) stellt dabei die Temperatur dar. Solche thermoresponsiven Materialien weisen typischerweise eine untere kritische Lösungstemperatur (engl. *lower critical solution temperature*, LCST) auf. Das bedeutet, dass die Polymere unterhalb dieser Temperatur stabil in einem geeigneten Lösungsmittel vorliegen, bei Überschreiten der LCST jedoch ausfallen und sich aus dem vormals homogenen ein heterogenes System ausbildet. Dieses temperaturabhängige Lösungsverhalten ist besonders weitreichend an Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNiPAM) untersucht, da sich dessen LCST mit etwa 32 °C für Anwendungen in physiologischen Bedingungen besonders eignet. Weiterhin kann die LCST durch Copolymerisation mit anderen Monomeren gezielt erhöht beziehungsweise verringert werden, sodass sich das Material spezifisch an die benötigten Anwendungen anpassen lässt.<sup>324, 325</sup>

Eine weitere, gut erforschte Materialgruppe sind die pH-responsiven Polymere. In Abhängigkeit des pH-Werts können sie strukturelle Änderungen erfahren und somit Eigenschaften wie ihre Oberflächenenergie, Kettenkonformation oder ihr Löslichkeitsverhalten verändern.<sup>323</sup> Typischerweise tragen diese Polymere saure oder basische Gruppen, deren (De)Ionisierung in Abhängigkeit des pH-Wertes stattfindet.

Das Einführen/Entfernen positiver oder negativer Ladungen geschieht dabei in Abhängigkeit des  $pK_s$ -Wertes der involvierten funktionellen Gruppen. Saure Gruppen liegen bei pH-Werten unterhalb ihres  $pK_s$ -Wertes neutral vor und werden bei entsprechender Erhöhung des pH-Wertes deprotoniert, was dazu führt, dass eine negative Ladung an der funktionellen Gruppe verbleibt. Basisch reagierende Einheiten liegen bei hohen pH-Werten neutral vor und werden bei niedrigen pH-Werten protoniert, wodurch sie folgend eine positive Ladung aufweisen. Somit kann durch Veränderung des pH-Wertes die Hydrophilie beziehungsweise die Hydrophobizität eines Materials gezielt variiert werden.

Insbesondere die damit einhergehende veränderbare Löslichkeit der Polymere ist von großem Interesse, da so nicht nur homogene in heterogene Systeme durch gezieltes Lösen und Ausfallen der Polymere in einem Lösungsmittel realisiert werden können. Insbesondere im Fall von Blockcopolymeren und anderen komplexen Polymerarchitekturen wie beispielsweise sternförmigen oder dendritischen Polymeren kann auch Einfluss auf das Selbstanordnungsverhalten in einem flüssigen Medium genommen werden. Dies kann unter anderem zu der Ausbildung von Mizellen verschiedener Geometrien, Vesikeln oder Gelen führen. Im Bereich der pH-responsiven Polymere, welche bei sauren pH-Werten neutral vorliegen, können funktionelle Gruppen wie Carbon-, Phosphor-, Sulfon- oder Boronsäuren verwendet werden. Bei basisch reagierenden pH-responsiven Polymeren können unter anderem (tertiäre) Amine, Morpholine, Pyrrolidine, Pyridine oder Imidazole involviert sein.<sup>323</sup> Die folgende **Abbildung 29** zeigt eine Auswahl verschiedener pH-responsiver Polymere mit verschiedenen funktionellen Gruppen.



**Abbildung 29:** Darstellung verschiedener pH-responsiver Polymere mit sauer (oben) und basisch reagierender Funktionalität (unten). Oben v.l.n.r.: Polyacrylsäure, Polyvinylphosphonsäure, Poly(4-styrolsulfonsäure) und Polyvinylphenylboronsäure. Unten v.l.n.r.: Poly((2-dimethylamino)ethylacrylat), Polyacryloylmorpholin, Poly(N-ethylpyrrolidinmethacrylat) und Poly(2-vinylpyridin).

Ein weiterer Stimulus, auf den Polymere responsiv reagieren können, sind elektrische Felder. Hierbei kann es beispielsweise durch das Applizieren eines solchen Feldes mittels induktiver Effekte zu einer Hitzeentwicklung im Material kommen, welche wiederum eine thermoresponsive Reaktion auslösen kann.<sup>326</sup> Weiterhin kann das Dipolmoment eines Polymers ausgenutzt werden, sodass es zu einer Orientierung der Strukturen innerhalb des elektrischen Feldes kommt.<sup>327, 328</sup>

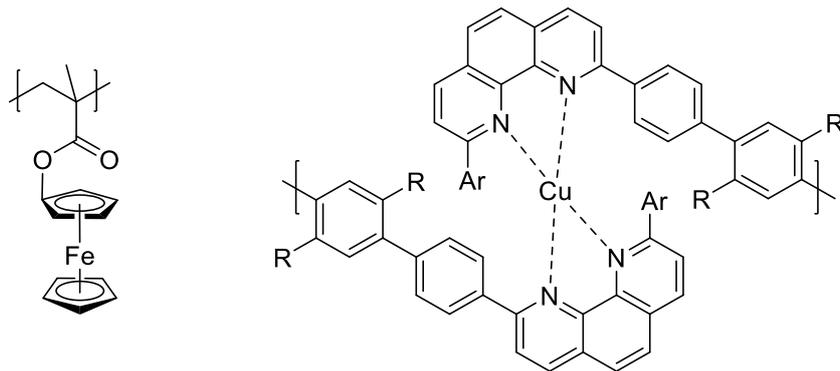
Einige Polymere bzw. deren Bestandteile können jedoch auch mit Reduktions- oder Oxidationsprozessen auf das Anlegen eines elektrochemischen Potentials reagieren. Insbesondere sind hier die ferrocenhaltigen Metallopolymere, wie in Abschnitt 2.8 „Metallopolymere“ eingehender beleuchtet zu nennen, da hier die Oxidation beziehungsweise die Reduktion des Eisenatoms in der Ferroceneinheit entweder chemisch oder durch das Anlegen einer elektrischen Spannung vollzogen werden kann.<sup>329-332</sup>

Weiterhin können andere Polymere mit bestimmten Stoffen interagieren und so Molekül-sensitive Materialien darstellen. Dies führt dazu, dass sie unter anderem zur Normalisierung des Glucoselevels oder als selektive Biosensoren eingesetzt werden können. So reagieren beispielsweise Polymersysteme, welche das Enzym Glucoseoxidase (GOx) beinhalten, sensitiv auf Glucose, da die Hexose in Gegenwart des Enzyms zu Glucosesäure oxidiert wird. Dies führt zu einer Erniedrigung des pH-Werts durch die entstehende Säure, sodass beispielsweise pH-sensitive Polymere eine Konformationsänderung vollziehen. Zum anderen wird bei diesem Prozess Wasserstoffperoxid freigesetzt, welches nun wiederum weiteren Reaktionen zugeführt werden kann, in welchen es als Oxidationsmittel fungiert. So können schwefelhaltige Verbindungen wie beispielsweise Thioether unter  $H_2O_2$ -Einwirkung zu Sulfoxiden oxidiert werden, sodass aus zunächst hydrophoben, hydrophile Verbindungen generiert werden können, was von Wang et al. am Beispiel von Polymethioninvesikeln gezeigt werden konnte.<sup>333</sup> Da diese Vesikel mit Insulin beladen waren, wurde letztlich durch einen hohen Glucose-Spiegel die Oxidation und damit ein Auflösen der Polymerhülle induziert, sodass schließlich eine Insulinfreisetzung zur nachhaltigen Reduktion des Glucose-Levels erzielt wurde. In anderen Arbeiten wird das entstehende Wasserstoffperoxid genutzt, um beispielsweise in einem TMB (3,3',5,5'-Tetramethylbenzidin) Assay einen Farbumschlag von farblos nach blau und somit einen optischen Marker zu erzeugen.<sup>334, 335</sup>

Die dargelegten Beispiele machen deutlich, dass auch mehrere, nacheinander ablaufende Reaktionen durch einen einzelnen Stimulus angeregt werden können und so Signalkaskaden, ähnlich natürlichen biologischen Abläufen, induziert werden können. Ebenfalls ist es insbesondere im Bereich der (Block)Copolymere möglich, Materialien zu generieren, welche auf mehrere, verschiedene Stimuli mit einer definierten Antwort reagieren können. Solche Systeme werden auch als multiresponsiv bezeichnet.<sup>336-338</sup>

## 2.8 Metallopolymere

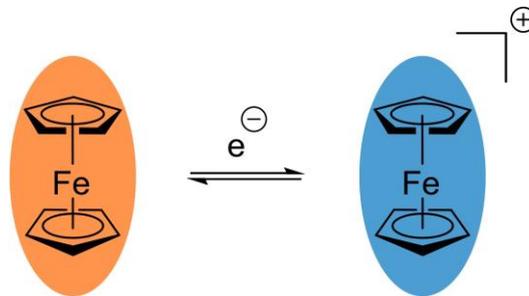
Obwohl die gängigsten Polymere organischer Natur sind, besteht seit etwa 70 Jahren auch ein großes Interesse an Polymeren, die Metallzentren aufweisen. Diese Metallopolymere ermöglichen es, Polymere mit herausragenden Eigenschaften und Funktionen auszustatten, sodass diese beispielsweise Anwendung als magnetische, elektrochrome oder lumineszente Materialien, Daten- und Energiespeichermedien, Supraleiter, Sensoren, Flüssigkristalle und homogene sowie biologische Katalysatoren, einschließlich Metalloenzymen, finden.<sup>339-341</sup> Die verwendeten Metalle sind dabei vielfältig und reichen von Hauptgruppenmetallen wie Zinn und Blei über Übergangsmetalle wie Eisen, Cobalt und Iridium bis hin zu Lanthanoiden wie Europium. Weiterhin kann auch zwischen der Position der Metallzentren und der Art der Anbindung unterschieden werden: So gibt es Verbindungen mit Metallzentren in der Haupt- oder in der Seitenkette, welche entweder als kovalent und damit irreversibel oder nicht kovalent und damit reversibel gebunden bezeichnet werden (s. **Abbildung 30**).<sup>339</sup>



**Abbildung 30:** Beispiele für Verbindungen mit Metallzentren: Polyferrocenylmethacrylat mit einem Metallzentrum in der Seitenkette und einer irreversiblen Anbindung (links) und eine supramolekular aufgebaute Verbindung aus *o*-Phenanthrolineinheiten mit Kupfer als Metallzentrum in der Hauptkette (rechts).

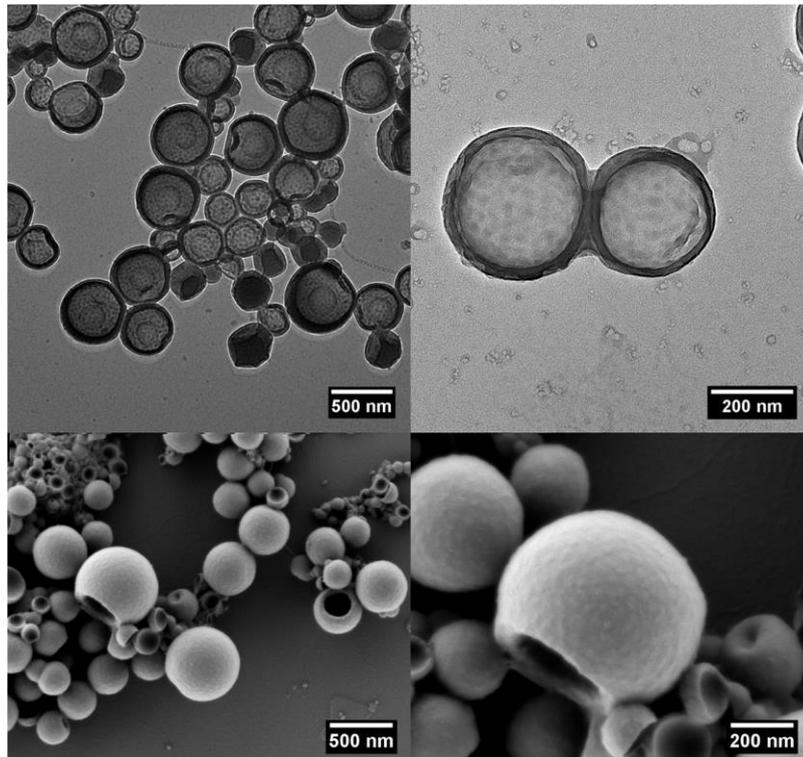
Eine im Bereich der Metallopolymere oft genutzte Verbindungsklasse sind die Metallocene. Hierbei wird ein zentrales Metallatom von zwei zyklischen Kohlenwasserstoffliganden, typischerweise zwei Cyclopentadienylverbindungen, koordiniert, weswegen in diesem Zusammenhang oft auch von Sandwichverbindungen gesprochen wird. Das Zentralatom kann dabei eine Vielzahl verschiedener Metalle sein. Das vermutlich prominenteste Zentralatom im Bereich der Metallocene ist Eisen. In einer solchen Ferroceneinheit trägt das Eisenatom die Oxidationszahl +II, sodass ein 18-Elektronenkomplex entsteht, welcher bis etwa 400 °C stabil ist.<sup>341</sup> Der ungeladen vorliegende, orangene Komplex kann durch chemische oder spannungsinduzierte Oxidation in das positiv geladene, blaue Ferrocenium (auch Ferricenium oder Ferricinium) überführt werden. Durch anschließende Reduktion kann schließlich wieder der Ausgangsstoff Ferrocen (Fc) mit seinen ursprünglichen Eigenschaften erhalten werden (s. **Abbildung 31**). Dieses reversible Redoxverhalten

macht ferrocenhaltige Polymere zu einer Stoffklasse mit interessanten, schaltbaren Eigenschaften, die in einem vielfältiges Anwendungsspektrum einsetzbar sind.



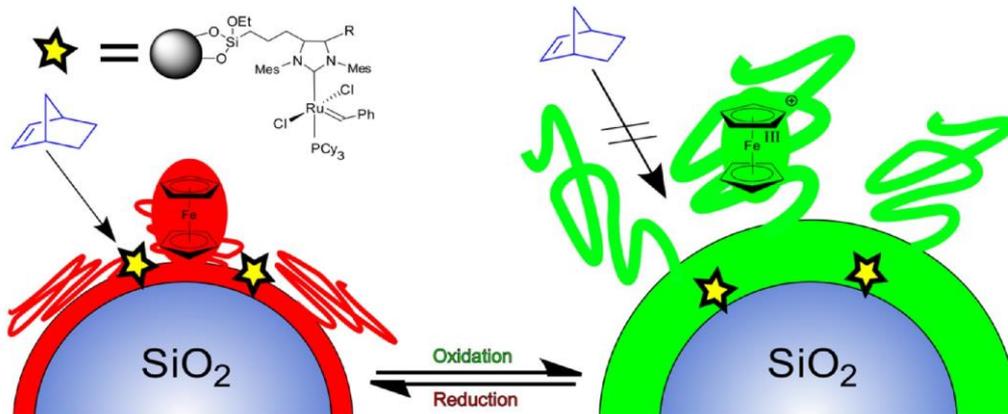
**Abbildung 31:** Oxidation von Ferrocen zu Ferrocenium und Rückreaktion in Form einer Reduktion.

Die ersten Metallopolymere wurden 1955 von Arimoto und Haven beschrieben.<sup>342</sup> Es wurde Polyvinylferrocen (PVFc) als Homo- und Copolymer mit verschiedenen Comonomeren synthetisiert und deren chemische Schaltbarkeit untersucht. Rasch schlossen sich weitere Publikationen an, die VFc radikalisch mit Azobis(isobutyronitril) (AIBN) als Initiator,<sup>343-345</sup> kationisch<sup>346</sup> und unter Zuhilfenahme von Katalysatoren<sup>347</sup> polymerisierten und das entstandene Polymer eingehend untersuchten. 1997 wurde schließlich PVFc das erste Mal über einen anionischen Polymerisationsmechanismus hergestellt.<sup>348</sup> Durch diese Methode konnte PVFc als BCP mit vielen verschiedenen Comonomeren gewonnen werden.<sup>295, 349-356</sup> Staff et al. synthetisierten beispielsweise Blockcopolymere aus Vinylferrocen und Methylmethacrylat und präparierten daraus hohle Nanopartikel-Strukturen mit Größen von ca. 25 nm in Wasser (s. **Abbildung 32**).<sup>349</sup> Die so erhaltenen Kapseln konnten mit Hilfe von Oxidationsmitteln wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder KMnO<sub>4</sub> oxidiert werden, was zu einer Aufweitung der PVFc Domänen führte.



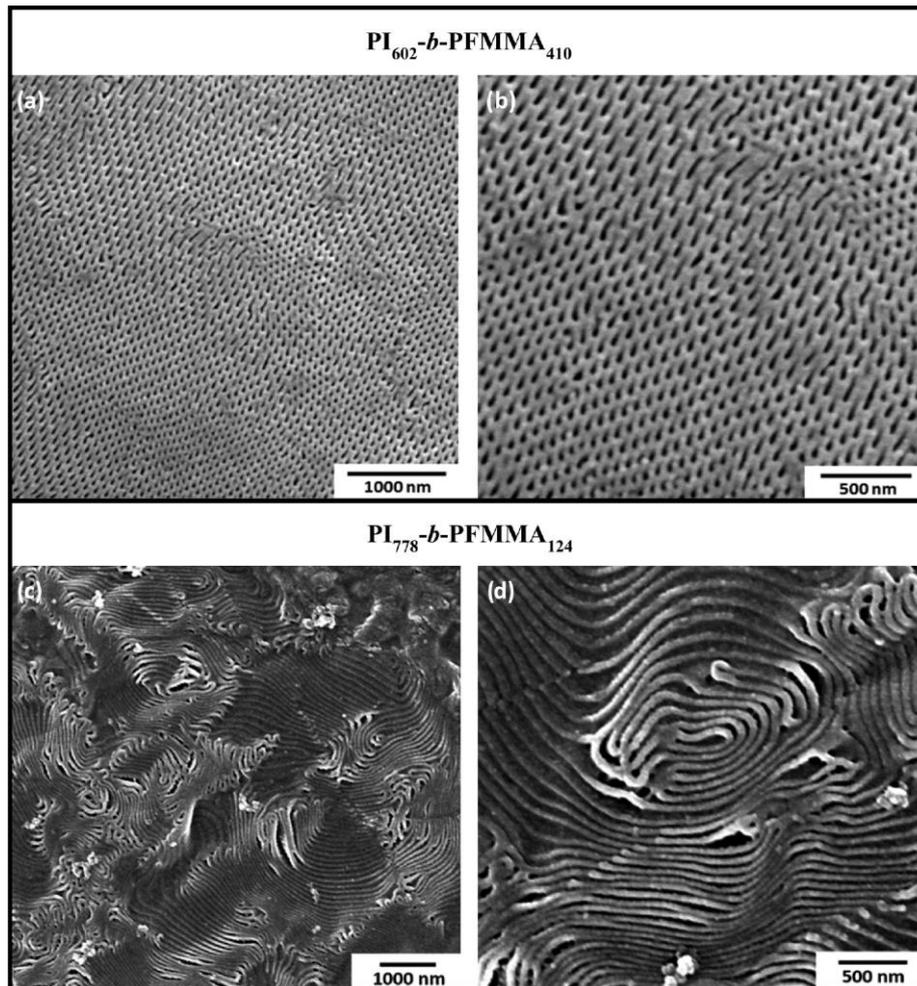
**Abbildung 32:** TEM- (oben) und REM-Aufnahmen (unten) von Vesikeln aus PVFc-*b*-PMMA. Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [349] Copyright© 2012, American Chemical Society.

Die Verwendung der anionischen Polymerisation ermöglicht es auch, PVFc mit einer definierten Endgruppe zu versehen. Dies nutzten Elbert et al., um PVFc mittels eines *grafting to* Ansatzes auf der Oberfläche von Silicapartikeln zu immobilisieren.<sup>357</sup> Auf diesen Partikeln wurde ebenfalls ein Grubbs-Katalysator aufgebracht, welcher die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) eines Norbornenmonomers katalysiert. Die Katalyse und damit die Polymerisation des Norbonens war allerdings nur möglich, solange das Metallopolymer im reduzierten Zustand vorlag. Wurden die Ferroceneinheiten des Metallopolymers oxidiert, so wurde die Aktivität des Katalysators dahingehend moduliert, dass keine Polymerisation stattfinden konnte. Analysen des reinen Katalysators zeigten, dass die Oxidationsbedingungen keinen Einfluss auf den Katalysator und seine Aktivität hatten, lediglich der Zustand der Metallopolymerketten war maßgeblich entscheidend für das Ablaufen der ROMP. Wurden oxidierte Ferroceneinheiten schließlich reduziert, wurde auch die Polymerisation wieder katalysiert, sodass der reversible Charakter dieser Schaltbarkeit unterstrichen werden konnte (s. **Abbildung 33**).



**Abbildung 33:** Zugänglichkeit des Katalysators für die Polymerisation von Norbonen auf einer mit einem ferrocenhaltigen Polymer versehenen Oberfläche. Im reduzierten Zustand kann eine Polymerisation am immobilisierten Katalysator stattfinden (links), im oxidierten Zustand nicht (rechts). Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [358] Copyright© 2013, American Chemical Society.

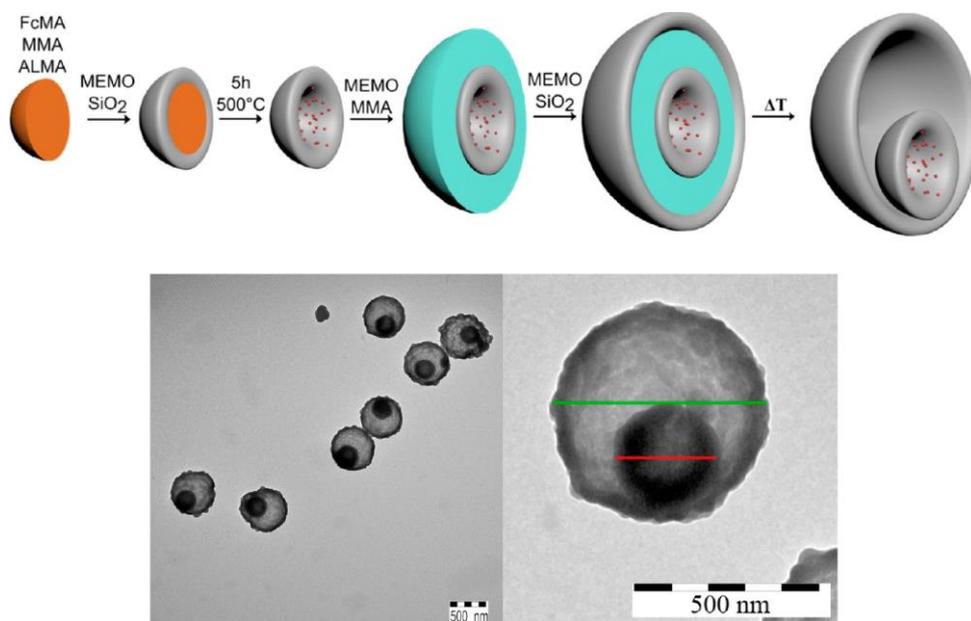
Auch das Acrylat und Methacrylat von Hydroxymethylferrocen (Ferrocenylacrylat, FMA, und Ferrocenylmethacrylat, FMMA) waren bereits ab 1970 radikalisch mit AIBN als Initiator<sup>344, 359</sup> und ab 1977 anionisch durch in der Literatur beschriebene Strategien polymerisierbar.<sup>360, 361</sup> So konnten auch mit diesen Monomeren Blockcopolymeren mit Comonomeren wie beispielsweise Styrol,<sup>361</sup> Methylmethacrylat,<sup>361, 362</sup> Isopren,<sup>363, 364</sup> 1,1-Dimethylsilaferrocenophan<sup>286</sup> oder aber auch Nonafluorohexylmethacrylat<sup>365</sup> hergestellt werden. Rüttiger et al. veröffentlichten 2018 eine Arbeit, welche die Synthese von Di- und Triblockterpolymeren aus FMMA und Isopren beschrieb.<sup>363</sup> Nach eingehender Untersuchung der Mikrostrukturen in der Bulkphase wurden die Polymere mit Ozon behandelt, welches selektiv das Doppelbindungsmotiv des 1,4-Polyisoprens degradierte. Es konnte gezeigt werden, dass die Metallopolymersmatrix intakt blieb und sich lediglich die PI-Zylinder und Lamellen abbauten, sodass kontrolliert nanoporöse Metallopolymergebilde erhalten werden konnten (s. **Abbildung 34**).



**Abbildung 34:** REM-Aufnahmen von PI-*b*-PMMA nach Ozonbehandlung zur Ausbildung freistehender mikrostrukturierter PFMMA-Gerüste. Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [363] Copyright© 2018, American Chemical Society.

Eine weiteres ferrocenbasiertes Methacrylat ist (2-Methacryloyloxy)ethylferrocencarboxylat (FcMA). Dieses wird bevorzugt (kontrolliert) radikalisch polymerisiert und auch hier können sich die schaltbaren Eigenschaften der Ferroceneinheiten zu Nutze gemacht werden. So sind für dieses Polymer ebenfalls Blockcopolymer in der Literatur beschrieben. Zhou et al. konnten beispielsweise ABA-Triblockcopolymer mit Polyolefin- und PFcMA-Segmenten herstellen, welche anschließend zu Nanofasern versponnen wurden.<sup>366</sup> Deutlich mehr Arbeiten zu PFcMA sind jedoch im Bereich der Oberflächenfunktionalisierung angesiedelt. Eine beliebte Methode dabei ist insbesondere die oberflächeninitiierte radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (SI-ATRP). Bei dieser *grafting from*-Strategie wird ein ATRP Initiator auf einem Substrat immobilisiert ist, sodass das Kettenwachstum an der Oberfläche beginnend startet. Nebst Anbindungen auf funktionalisiertem Silica<sup>367</sup> oder Indium-Zinnoxid (ITO)-Wafers,<sup>368</sup> mesoporösen Silicafilmen<sup>369</sup> oder Zellulosefasern<sup>370</sup> sind so insbesondere auch Arbeiten zu PFcMA auf organischen Nanopartikeln<sup>371-373</sup> bekannt. Scheid et al. synthetisierten komplexe Kern-Schale-Partikel über eine Emulsionspolymerisationsstrategie (s. **Abbildung 35** oben), indem sie zunächst quervernetzte PFcMA-haltige Nanopartikel generierten,

welche sie anschließend mit einer Silicaschicht versehen.<sup>374</sup> Nachdem die so erhaltenen Partikel auf 500 °C erhitzt wurden, wurde das ferrocenhaltige Material im Partikelkern in magnetische Eisenoxide überführt. Dies führte dazu, dass nun eine Separation der Partikel aus einer Dispersion mit Hilfe eines externen Magneten möglich war. Diese Partikel wurden nun erneut in einem Emulsionsprozess zunächst mit einer Schicht aus PMMA und sowie folgend einer weiteren Silicaschicht versehen und anschließend erneut bei 500 °C behandelt. Durch den thermischen Abbau der PMMA-Zwischenschicht wurden so Strukturen erhalten, welche als Nanorattles bezeichnet wurden, da der magnetische Kern nur noch durch die Silica-Außenhülle umgeben wurde, in welcher er sich frei bewegen konnte (s. **Abbildung 35** unten).



**Abbildung 35:** Schematische Darstellung zur Herstellung von *nanorattles* (oben): Zunächst werden quervernetzte Kerne aus FcMA, MMA und Allylmethacrylat (ALMA) hergestellt, welche anschließend unter anderem mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO), SiO<sub>2</sub> und weiterem MMA verschalt werden. Die TEM-Aufnahmen zeigen die fertig synthetisierten und keramisierten *nanorattles* (unten). Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [374] Copyright© 2014, American Chemical Society.

Wie eingangs erwähnt, gibt es nebst den hier beschriebenen Polymeren mit Ferrocen in der Seitenkette auch Polymere, bei welchen der Eisenkomplex im Backbone lokalisiert ist.

Der prominenteste und mit Abstand am besten untersuchte Vertreter der Metallopolymere ist Poly(1,1-dimethylsilaferrocenophan) (PFS), auf welches im folgenden Kapitel näher eingegangen werden soll.

### 2.8.1 Poly(1,1-dimethylsilaferrocenophan)

Das *ansa*-überbrückte 1,1-Dimethylsilaferrocenophan (FS) wurde erstmalig 1979 über eine Lithierungsreaktion von Ferrocen hergestellt und anschließend eingehend analysiert.<sup>375</sup> Die so erhaltene Verbindung weist aufgrund der starr ausgerichteten und verkippten Lage der Cyclopentadienylliganden eine erhöhte Reaktivität in Form von Ringspannung auf,<sup>376</sup> sodass erste Polymerisationsreaktionen durch Zufall beim Erhitzen des Materials auf 130 °C beschrieben wurden.<sup>377</sup> Bei anschließenden Analysen des Materials zeigte sich, dass die Ferroceneinheiten innerhalb einer Polymerkette wechselwirken konnten, was im Kontrast zu vergleichenden Untersuchungen an PVFc stand.<sup>378</sup> Da sich bei PVFc die Ferroceneinheiten in der Seitenkette befinden, bei PFS hingegen in der Hauptkette, weist PVFc elektrisch isolierende Eigenschaften auf. Bei Metallopolymeren mit Ferroceneinheiten in der Hauptkette hingegen, lassen sich deren Wechselwirkung und damit die intrinsische Leitfähigkeit des Polymers durch die Art und Länge der Verbindungen zwischen den Metallzentren einstellen.

Durch das Eisenzentrum der Polymere und deren Positionierung im Backbone wurde PFS bereits früh in keramische Materialien überführt. Hierdurch wurde sich die Entstehung von magnetischen und leitfähigen Verbindungen erhofft, welche wiederum ein breites Anwendungsfeld für diese Polymere beziehungsweise deren Keramiken eröffnen würde. Erste Untersuchungen zum thermischen Abbau von PFS-Homopolymeren in einer Stickstoffatmosphäre zeigten, dass das Polymer bis ca. 350 °C stabil vorlag und nach einem zweistufigen Abbauprozess eine keramische Ausbeute von 36 % erhalten werden konnte.<sup>379</sup> Das verbliebene schwarze Material wies ferromagnetische Eigenschaften auf und auch der Rückstand von PFS nach Erhitzen unter Luft zeigte dieses Verhalten. Das unter Luft thermisch behandelte Material war orange und konnte in einer Ausbeute von 42 % erhalten werden. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass die keramische Ausbeute durch das Einbringen von vernetzbaren Einheiten wie Vinyl- oder Hydrosilylverbindungen erhöht werden kann, wohingegen sie durch sterisch anspruchsvolle wie Styroleinheiten verringert wurde.

Die erste anionische Polymerisation von FS mit lebendem Charakter gelang 1994, sodass nun nebst Homopolymeren auch Blockcopolymere mit PFS-Segment mit definierten Molekulargewichten und geringen Dispersitäten zugänglich waren.<sup>56</sup> Mit Hilfe dieses Syntheseprotokolls gelang so die erste Darstellung eines PFS-haltigen BCP, welches als zweites Polymer Polydimethylsiloxan aufwies. Kurze Zeit später wurde mit den gleichen Monomeren ABA-Triblockcopolymere hergestellt, welche durch den bidirektionalen Initiator  $\text{FcLi}_2$  gestartet wurden.<sup>57</sup> In der gleichen Arbeit wurde auch erstmalig

PS-*b*-PFS hergestellt, welches anschließend bezüglich seiner Mikrostrukturierung untersucht wurde und Kugeln beziehungsweise Lamellen aufwies.

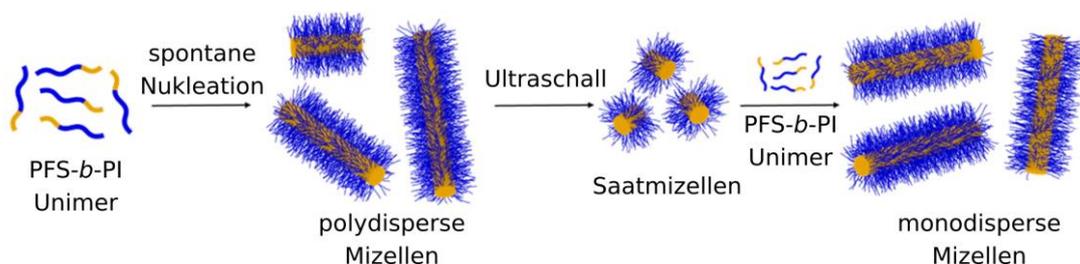
Erste Versuche von Kloninger et al., PFS-*b*-PMMA Blockcopolymerer herzustellen, scheiterten zunächst an der hohen Reaktivität der lebenden PFS-Ketten. Diese griffen bei Temperaturen von -78 °C unerwünschter Weise die Carbonylgruppe der zugegebenen MMA Monomere an, was zu Kettenabbrüchen und hoher Dispersitäten führte.<sup>294</sup> Um den sterischen Anspruch des Kettenendes zu erhöhen und so einen gezielten Angriff an der Doppelbindung des Monomers zu erwirken, wurde DPE zu der Reaktion gegeben. Es zeigte sich jedoch, dass auch nach 1,5 Tagen Reaktionszeit lediglich etwa 80 % der Kettenenden eine DPE-Funktionalität trug, sodass das bereits zuvor beschriebene Konzept der Carbanionenpumpe von Sheikh et al. zum Einsatz kam. Durch den Zusatz von DMSB zu dem Reaktionsgemisch konnte eine quantitative Umsetzung aller Ketten mit DPE erreicht werden, sodass auf diesem Wege PFS-*b*-PMMA Blockcopolymerer hergestellt werden konnten, welche zwischen den beiden Polymersegmenten wenige DMSB-Einheiten sowie eine DPE-Einheit aufwiesen.

Nebst zahlreichen Untersuchungen diverser BCP mit einem PFS-Segment wurde auch die Selbstanordnung dieser Polymere in organischen Medien untersucht. Bei transmissionselektronischen Untersuchungen von PDMS-*b*-PFS in *n*-Hexan, in welchem PDMS löslich, PFS jedoch unlöslich ist, wurden statt der erwarteten sphärischen Mizellen so genannte zylindrische Mizellen in verschiedenen Längen erhalten.<sup>380</sup> Das ungelöste PFS fungierte hierbei als kernbildendes Segment, welches von einer gequollenen PDMS-Corona umgeben war. Die Untersuchung weiterer Polymere zeigte, dass die Länge der Mizellen unabhängig vom Molekulargewicht des PFS-Segments zu sein schien, wohingegen sich die Dicke der Zylinder vergrößerte, je länger die Polymere wurden.

Folgeversuche legten nahe, dass die entscheidende Triebkraft für die Ausbildung dieser zylindrischen Mizellen das Kristallisationsbestreben von PFS ist.<sup>175</sup> Es konnte gezeigt werden, dass sich bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur sphärische statt zylindrische Mizellen bildeten. Ebenfalls konnten keine zylindrischen Mizellen erhalten werden, wenn eine stark strukturverwandte, jedoch amorphe Metallopolymerspezies, das Poly(1,1-methylphenylsilaferrocenophan), eingesetzt wurde. Im Gegenzug dazu schien das Corona-bildende Polymer austauschbar zu sein, da unter anderem auch zylindrische Mizellen mit den Blockcopolymeren PI-*b*-PFS<sup>124, 175</sup> und PFS-*b*-P2VP<sup>209, 381</sup> gebildet werden konnten. Weiterführende Arbeiten zu PI-*b*-P2VP zeigten, dass die Struktur der zylindrischen Mizellen konserviert werden konnte, wenn die PI-Segmente mit Hilfe eines Vernetzers

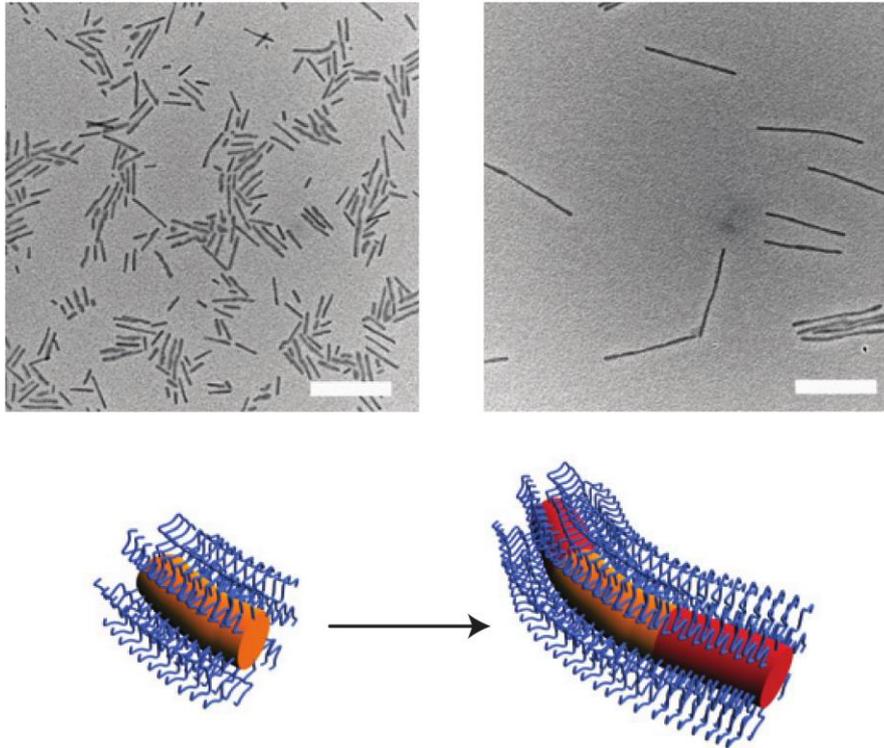
stabilisiert wurden.<sup>124</sup> Diese so erhaltenen Verbindungen behielten ihre Struktur auch in THF, also einem geeigneten Lösungsmittel für PFS, und Temperaturen bis 600 °C, während unvernetzte Strukturen bei analog durchgeführten Pyrolyseversuchen ihre vormalige Struktur verloren.

Umfangreiche Studien von Wang et al. an verschiedenen PFS-haltigen Blockcopolymeren stellten eine Vielzahl an Parallelen zwischen der Ausbildung der so erhaltenen zylindrischen Mizellen und den Eigenschaften einer lebenden Polymerisation fest.<sup>382</sup> Die zylindrischen Mizellen waren über Monate hinweg stabil, ohne ihre Struktur in Länge oder Breite zu verändern. Analog einer lebenden Polymerisation, bei welcher die Kettenenden ohne Abbruch in nicht terminierter Form vorliegen, zeigten auch die zylindrischen Mizellen Wachstum, also eine Verlängerung ihrer Struktur, wenn weiteres Polymer in gelöster Form zugegeben wurde. In Anlehnung an das einer klassischen Polymerisation zugegebene Monomer wurde das gelöste BCP folgend als Unimer bezeichnet. Weiterhin verhielt sich die Längenzunahme der zylindrischen Mizellen proportional zur Zugabe der Unimer-Menge. Dies ließ sich besonders gut beobachten, wenn die zylindrischen Mizellen zunächst mit Hilfe von Ultraschall in kleinere Fragmente zerteilt wurden, welche folgend auch als Saat (seed) bezeichnet wurden (s. **Abbildung 36**).



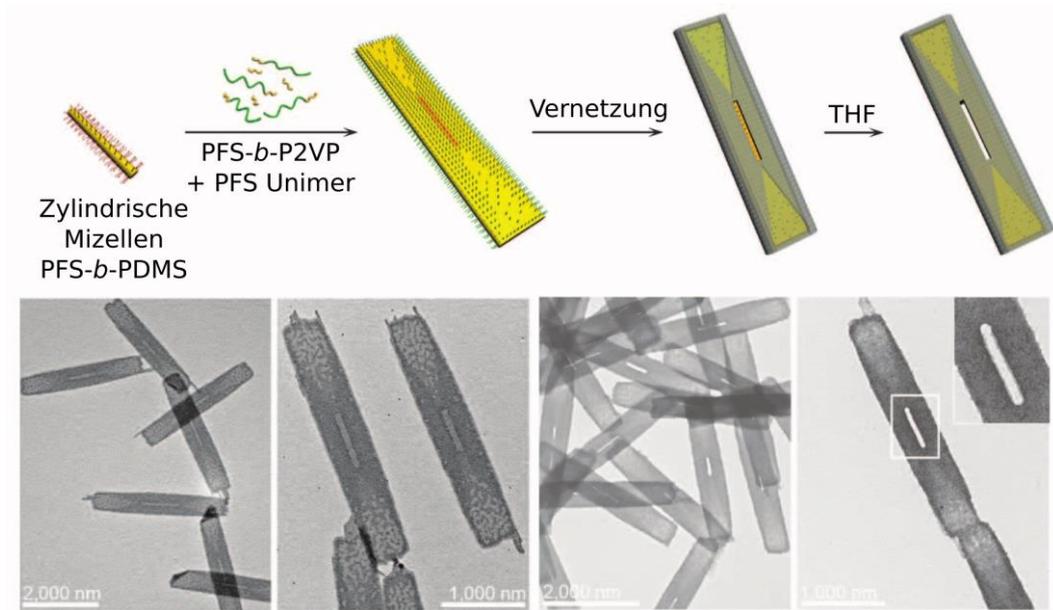
**Abbildung 36:** Schematische Darstellung zur Ausbildung von monodispersen zylindrischen Mizellen. Zunächst werden durch spontane Nukleationen aus BCP polydisperse Mizellen gebildet. Diese werden mittels Ultraschall in Saatmizellen überführt und schließlich erneut mit Unimer angereichert. Bearbeitet und verwendet mit Genehmigung aus Referenz [383] Copyright© 2018, American Chemical Society.

Darüber hinaus konnten durch die Zugabe von Unimeren aus anderen Polymeren Comizellen, analog zu Copolymeren, gebildet werden, sodass sowohl homoepitaxiales als auch heteroepitaxiales Wachstum der zylindrischen Mizellen möglich ist (s. **Abbildung 37**). Aufgrund der zahlreichen Parallelen zu einer lebenden Polymerisation wurde das Strukturwachstum als *living seeded growth* oder auch als *living crystallization driven self assembly* bezeichnet.



**Abbildung 37:** TEM-Aufnahmen von mit Ultraschall behandelten zylindrischen PI-*b*-PFS Mizellen in *n*-Hexan (oben links) und durch Anreicherung mit PI-*b*-PFG (Poly(ferrocenyldimethylgerman) erhaltene Comizellen (oben rechts), sowie entsprechende schematische Darstellung (unten). Die Größenbalken entsprechen 500 nm. Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [204] Copyright© 2009, Springer Nature Limited.

Nebst zylindrischen und sphärischen Mizellen sind aber auch eine Vielzahl weiterer Formen bekannt, welche sich durch Selbstanordnung von Polymeren ausbilden können. So sind unter anderem blumenartige (*flower-like*),<sup>384, 385</sup> schalförmige (*scarf-like*) Mizellen<sup>204, 386, 387</sup> oder aber auch Vesikel beschrieben.<sup>388-390</sup> Weitere literaturbekannte Mizellgeometrien sind plättchenartige Gebilde.<sup>391-396</sup> Qiu et al. beschrieben hierzu eine Präparationsmethode, bei welcher sie die Ausbildung verschiedener Mizellstrukturen durch die Zugabe PFS-haltiger BCP und PFS-Homopolymer zu PFS-*b*-PDMS Saatmizellen untersuchten.<sup>396</sup> Hierbei konnte durch die Zugabe von PFS-*b*-P2VP und PFS rechteckige Mizellen erhalten werden (s. **Abbildung 38**). Wurden Pt-Nanopartikel hinzugegeben, konnten die P2VP Domänen durch eine Koordination der Partikel mit den Pyridineinheiten des P2VP stabilisiert werden. Dies führte dazu, dass durch Redispergieren der Mizellen in THF die Saatmizelle gelöst und somit aus dem Verbund heraus entfernt werden konnte. Es konnten so stabile Mizellen mit einem definierten Loch in ihrem Zentrum erzeugt werden.



**Abbildung 38:** Schematische Darstellung plättchenartiger Mizellen mit herausgelöstem Kern (oben) und TEM-Aufnahmen (unten). Bearbeitet und verwendet mit Genehmigung aus Referenz [396] Copyright© 2016, American Association for the Advancement of Science.

### 3 Aufgabenstellung

Aufgrund der immer komplexer werdenden Anforderungen an polymerbasierte Materialien mit verschiedenen Eigenschaftsprofilen werden auch deren Synthesen immer anspruchsvoller. Somit sollen durch die stetige Weiterentwicklung neuartiger Methoden und Strategien definierte Polymerstrukturen unter Berücksichtigung der Architektur, Kettenlänge, Segmentanteile und Molekulargewichtsverteilungen zugänglich werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Syntheserouten erforscht werden, um Polymere mit einem weitreichenden Eigenschaftsspektrum zu erhalten und diese anschließend eingehend zu untersuchen. So sollen unter anderem die chemisch und elektrisch schaltbaren Metallopolymere Poly(1,1-dimethylsilaferrocenophan und Polyvinylferrocen, das pH-responsive Poly(2-vinylpyridin), das kristalline Poly(1,1-dimethylsilacyclobutan) oder aber auch gängigere Polymere wie Polystyrol oder Polyisopren, sowie das terpen- und biobasierte Polymyrcen mit verschiedenen Strukturen und Überstrukturen sowie gebunden an Oberflächen hergestellt werden.

Ein Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf der anionischen Polymerisation von 1,1-Dimethylsilacyclobutan, deren Blockcopolymerisation sowie der Ausbildung und Charakterisierung von Überstrukturen.

So soll zunächst eine Synthesestrategie entwickelt werden, um ein Blockcopolymer mit einem kristallinen und einem amorphen Segment aus den Monomeren 1,1-Dimethylsilacyclobutan und 2-Vinylpyridin zu erhalten. Hierbei ist insbesondere zu beachten, dass das entstehende Polycarbosilan dazu neigt, sich als heterogene Phase aus dem Reaktionsgemisch abzutrennen, was sich negativ auf die Reaktionskinetik auswirken kann. Sobald eine geeignete Strategie gefunden wurde, soll das entstandene Polymer eingehend analysiert werden. Ein besonderes Augenmerk soll hier auf die Einflussnahme der Selbstanordnung auf das Kristallisationsverhalten von PDMSB gelegt werden, um die Auswirkungen eines sogenannten Confinement-Effekts auf die Kristallisation zu untersuchen.

Nach der Charakterisierung der Mikrostrukturierung in der Bulkphase soll folgend die Selbstanordnung in einem flüssigen Medium analysiert werden. Hierzu sollen die Polymere in ein Lösungsmittel eingebracht und die erhaltenen Strukturen untersucht werden. Durch das bereits beschriebene starke Kristallisationsbestreben von PDMSB werden sich so Strukturen abseits sphärischer Mizellen erhofft, welche sich möglicherweise durch äußere Stimuli verändern lassen.

Weiterhin soll ein Poly(1,1-dimethylsilaferrocenophan) und ein Polyvinylferrocen jeweils mit einer Thiol-Endfunktionalisierung hergestellt werden, welche es ermöglichen sollte, die Polymere auf einer Goldoberfläche zu immobilisieren. Die Polymere sollen vor der Anbindung an das Goldsubstrat analysiert und anschließend elektrochemisch oder redoxchemisch untersucht werden. Hierbei soll

eine kovalente Anbindung der Polymere an die Elektrode verhindern, dass das Material in dem verwendeten Elektrolyten gelöst wird. Ein solches Lösen des Polymers hätte zur Folge, dass sich die Menge des abgeschiedenen Materials sukzessive verringert, wodurch die potenzielle Anzahl der durchführbaren Schaltzyklen verringert werden würde. Eine Immobilisierung des Polymers an der Elektrode könnte so das Anwendungsspektrum der untersuchten Polymere erweitern, da so auch Messungen mit hoher Zyklenzahl in verschiedenen wässrigen und organischen Medien möglich werden könnten.

Durch die Verwendung der anionischen Polymerisation für die verschiedenen dargestellten Syntheserouten kann ihre Vielfältigkeit und ihr hohes Maß an Kontrolle veranschaulicht werden. Diese Methodik erlaubt es, verschiedene Monomere in unterschiedlich komplexe Polymere zu überführen, um neuartige Materialien zu generieren. Diese so hergestellten Polymere mit definiertem und einheitlichem Aufbau werden folgend eingehend analysiert, wobei ein besonderer Fokus auf strukturelle Aspekte gelegt wird. Die so gewonnenen Erkenntnisse über die Anordnung der Polymerketten im mikroskopischen Bereich sollen so für Erklärungen der makroskopisch erfassbaren Eigenschaften herangezogen werden. Weiterhin soll im Falle der Metallopolymere die (elektrochemische) Adressierbarkeit der Ferroceneinheiten analysiert werden, um so das durch die kovalente Anbindung an eine Oberfläche das Potential der Materialien weiter auszuschöpfen.

## 4 Kumulativer Teil

Folgend werden Ergebnisse dargestellt, welche im Rahmen dieser Promotion erarbeitet wurden. Hierbei wurde sich kontrollierten Polymerisationsmethoden, vorwiegend der anionischen Polymerisation, bedient, um (Blockco)polymere mit maßgeschneidertem Aufbau zu generieren. Diese wurden anschließend eingehend charakterisiert und bezüglich ihrer Selbstanordnung untersucht.

Zunächst soll die Synthese von Blockcopolymeren mit je einem kristallinen und einem amorphen Polymersegment, deren Charakterisierung und deren Selbstanordnung in der Bulkphase sowie in einem flüssigen Medium beschrieben werden. Weiterhin sollen Metallopolymere mit einer Thiol-Endgruppe mittels einer *grafting-to* Strategie immobilisiert werden, um so cyclovoltammetrische Messungen durchführen zu können. Abschließend werden so genannte *one-pot* Reaktionen beschrieben, bei denen die gewählten Reaktionsparameter die resultierende Mikrostruktur sowie verschiedene Materialeigenschaften maßgeblich beeinflussen.

Die hier gezeigten Ergebnisse wurden *peer reviewed* und anschließend in wissenschaftlichen Fachjournalen veröffentlicht.

## 4.1 Herstellung amorph-kristalliner Blockcopolymerer zur Untersuchung der Kristallinität in Abhängigkeit der Mikrostruktur

Diese Arbeit wurde in *Polymer* veröffentlicht:

H. Hübner, B.-J. Niebuur, O. Janka, L. Gemmer, M. Koch, T. Kraus, G. Kickelbick, B. Stühn, M. Gallei, *Crystalline Carbosilane-Based Block Copolymers: Synthesis by Anionic Polymerization and Morphology Evaluation in the Bulk State, Macromolecular Chemistry and Physics* **2022**, 2200178. DOI: 10.1002/macp.202200178

Die *Supporting Information* ist elektronisch abrufbar unter <https://doi.org/10.1002/macp.202200178>.

Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [272] Copyright© 2022, John Wiley and Sons.

Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 70%.

Erläuterung der Beiträge der Mitautor\*innen:

Hanna Hübner	Konzeptentwicklung, Synthese, Methodik, Analytik, Verfassen der Publikation, Visualisierung
Bart-Jan Niebuur	Methodik, Analytik
Oliver Janka	Methodik, Analytik
Lea Gemmer	Methodik, Analytik
Marcus Koch	Methodik, Analytik
Guido Kickelbick	Überarbeitung der Publikation
Bernd Stühn	Überarbeitung der Publikation
Markus Gallei	Konzeptentwicklung, Projektleitung, Verfassen und Überarbeitung der Publikation

Wird die Selbstorganisation von Blockcopolymeren mit einem amorphen und einem kristallinen Polymersegment untersucht, so wird die aus der Selbstanordnung resultierende Struktur nicht nur durch das Entmischungsbestreben der Homopolymersegmente bestimmt. Die Kristallisation ist ebenfalls ein maßgeblich strukturbildender Faktor, sodass je nach Präparationsmethode unterschiedliche Strukturen bevorzugt werden können. Entscheidend hierbei ist, ob die kristallisierbare Phase von einem Matrixmaterial räumlich eingeschränkt wird und ob dieses den auftretenden Kräften im Zuge der Kristallisation standhalten oder das so wirkende Confinement überwunden werden kann. Solche Untersuchungen sind insbesondere zur Bestimmung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen relevant, da die Kristallisation beispielsweise die mechanischen Eigenschaften eines Werkstoffes maßgeblich beeinflussen kann.

Da im Folgenden ein Blockcopolymer verwendet wird, dessen kristallisierbare Komponente schmilzt, bevor es zu einer Erweichung des amorphen Materials kommt, ist davon auszugehen, dass die Phasenseparation als vorherrschende Kraft die resultierende Struktur vorgibt und die Kristallisation in dieser Anordnung beeinflusst wird.

Hierzu wurde zunächst eine geeignete Syntheseroute entworfen, um Blockcopolymer mit einem kristallinen PDMSB- und einem amorphen P2VP-Segment mittels sequenzieller anionischer Polymerisation zu synthetisieren. PDMSB ist bekannt für sein stark ausgeprägtes Kristallisationsbestreben und eignet sich damit bestens zur Untersuchung der Kristallisation unter verschiedenen Voraussetzungen.<sup>273-275</sup>

Insgesamt wurden 12 Blockcopolymer unterschiedlicher Länge und Zusammensetzung generiert. Die PDMSB-Segmente wiesen dabei gemäß Größenausschlusschromatographie (Gelpermeationschromatographie, GPC) in THF gegen einen Polystyrolstandard Molekulargewichte von 11 300 bis 24 900 g/mol auf, wohingegen die finalen Polymere Molekulargewichte von 17 400 bis 592 200 g/mol aufwiesen. Der PDMSB-Anteil beträgt hierbei gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Analysen zwischen 4,8 % und 83,9 %, wodurch ein breites Spektrum verschiedener Polymerzusammensetzungen abgebildet wurde. Die Selbstanordnung der Blockcopolymer in der Bulkphase wurde mittels TEM untersucht und es konnten vorwiegend Kugeldomänen, aber auch lamellare Strukturen beobachtet werden. Trotz angewandter Strategien zur Nachordnung und Verbesserung der ausgebildeten Morphologien wurden auch ungeordnete und gemischt vorliegende Strukturen erhalten, welche entweder auf das starke Kristallisationsbestreben von PDMSB oder die Probenpräparation zurückzuführen sind. Durchgeführte SAXS-Messungen bestätigten die im TEM beobachteten Strukturen.

Für eine eingehende Analyse des Kristallisationsverhaltens von PDMSB wurden zunächst DSC-Untersuchungen an PDMSB Homopolymeren durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass die Kühlrate bei gleichbleibender Heizrate einen deutlichen Einfluss auf das erste endotherme Signal nimmt, welches dem *multiple melting phenomenon* von PDMSB zuzuordnen ist. Durch Applizieren verschiedener Kühlraten konnten auch unterschiedliche Kristallisationstemperaturen beobachtet werden. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der Kristallisationsprozess kinetisch gesteuert ist und die Anordnung der Ketten zu Kristalliten entsprechend Zeit benötigt. Interessanterweise konnte jedoch keine Veränderung der Gesamtkristallinität des Materials festgestellt werden, was wiederum für das überaus starke und damit schnelle Kristallisationsbestreben von PDMSB spricht. Weiterhin konnten unterschiedliche Kristallisationstemperaturen erhalten werden, wenn Materialien mit unterschiedlichen Mikrostrukturen untersucht wurden. So zeigte PDMSB-Homopolymer eine um mehr als 50 K höhere und damit signifikant andere  $T_c$  als ein BCP, bei welchem PDMSB-Kugeln in einer P2VP-Matrix vorlagen. Es wurde geschlossen, dass durch die Anordnung des potenziell kristallisierbaren Materials zu Kugeln in einer stabilen Matrix und somit das Ausüben eines räumlichen Confinements eine Veränderung in der Kristallisation des Materials bewirkt. Diese These

konnte auch durch unterschiedliche Diffraktogramme mit veränderten Peakpositionen in korrespondierenden XRD-Messungen unterstützt werden. Für ein BCP mit 52,3 % PDMSB-Anteil konnten per DSC sogar Kristallisationstemperaturen mit und ohne Confinement beobachtet werden, was die zuvor mittels TEM belegten, gemischten Strukturen bestätigt.

Zusammenfassend beschreibt diese Arbeit die Herstellung neuartiger Blockcopolymerer mit einem amorphen und einem kristallinen Polymersegment, an welchen der Einfluss der Nanostruktur auf Materialeigenschaften wie insbesondere die Kristallinität verdeutlicht werden kann.

# Crystalline Carbosilane-Based Block Copolymers: Synthesis by Anionic Polymerization and Morphology Evaluation in the Bulk State

Hanna Hübner, Bart-Jan Niebuur, Oliver Janka, Lea Gemmer, Marcus Koch, Tobias Kraus, Guido Kickelbick, Bernd Stühn, and Markus Gallei\*

Block copolymers (BCPs) in the bulk state are known to self-assemble into different morphologies depending on their polymer segment ratio. For polymers with amorphous and crystalline BCP segments, the crystallization process can be influenced significantly by the corresponding bulk morphology. Herein, the synthesis of the amorphous-crystalline BCP poly(dimethyl silacyclobutane)-*block*-poly(2vinyl pyridine), (PDMSB-*b*-P2VP), by living anionic polymerization is reported. Polymers with overall molar masses ranging from 17 400 g to 592 200 g mol<sup>-1</sup> and PDMSB contents of 4.8–83.9 vol% are synthesized and characterized by size-exclusion chromatography and NMR spectroscopy. The bulk morphology of the obtained polymers is investigated by means of transmission electron microscopy and small angle X-ray scattering, revealing a plethora of self-assembled structures, providing confined and nonconfined conditions. Subsequently, the influence of the previously determined morphologies and their resulting confinement on the crystallinity and crystallization behavior of PDMSB is analyzed via differential scanning calorimetry and powder X-ray diffraction. Here, fractionated crystallization and supercooling effects are observable as well as different diffraction patterns of the PDMSB crystallites for confined and nonconfined domains.

named  $T_c$  and  $T_m$ , whereas the amorphous regions of the polymer are responsible for the glass transition temperature,  $T_g$ . These values are often considered as polymer-specific but can be affected by, e.g., additives, crosslinking, modulation of the thermal history of the polymer, or variation of the molecular weight. Here, the crystallization process is especially susceptible towards the presence of heterogeneities which usually determine the crystallization temperature, as there are almost always impurities or additives within the sample. These then act as crystallization nuclei leading to heterogeneous nucleation. In the absence of those crystallization nuclei, i.e., the neat substance without any impurities, homogeneous or surface-induced crystallization occurs, leading to a significantly reduced crystallization temperature due to the resulting higher free energy barrier. Also, confinement and the resulting surface effects can impact the crystallization temperature, which was shown and reviewed by several groups.<sup>[1–5]</sup> Especially when the size of

the confined space is in the same order of magnitude as the crystallites, a drastic influence on the crystallization process and its orientation is expected.<sup>[1]</sup> This will become more and more important, especially in the field of nanotechnology and

## 1. Introduction

Crystallizable polymers usually exhibit an exothermal crystallization and an endothermal melting event at specific temperatures,

H. Hübner, L. Gemmer, M. Gallei  
Chair in Polymer Chemistry  
Universität des Saarlandes  
Campus Saarbrücken  
66123 Saarbrücken, Germany  
E-mail: markus.gallei@uni-saarland.de  
B.-J. Niebuur, M. Koch, T. Kraus  
INM – Leibniz Institute for New Materials  
Campus D2 2, 66123 Saarbrücken, Germany

O. Janka, G. Kickelbick  
Inorganic Solid-State Chemistry  
Saarland University  
Campus C4 1, 66123 Saarbrücken, Germany

T. Kraus  
Colloid and Interface Chemistry  
Saarland University  
Campus D2 2, 66123 Saarbrücken, Germany

B. Stühn  
Institute for Condensed Matter Physics  
Technical University of Darmstadt  
Hochschulstraße 8, 64289 Darmstadt, Germany

M. Gallei  
Saarene, Saarland Center for Energy Materials and Sustainability  
Campus C4 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/macp.202200178>

© 2022 The Authors. Macromolecular Chemistry and Physics published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

DOI: 10.1002/macp.202200178

nanolithography, as the physical properties of confined crystallization deviates from crystallization in the bulk state, thus enabling different and potentially more complex structures compared to fully amorphous polymers.

Polysiloxanes are highly flexible and often crystalline materials. They find various applications in the field of coatings due to their mechanical properties and their high resistance against chemicals as well as environmental influences, as adhesion promoter or as sealing compound in form of silicone resins. Moreover, this class of polymers gained significant attention due to its possibility to perform as a preceramic material in order to generate, e.g., templated ceramic nanostructures by thermal treatment. Those hereby obtained ceramic materials, including nanocomposites and their preparation procedures, are reviewed by Orillall and Wiesner<sup>[6]</sup> and other authors.<sup>[7–13]</sup> In order to obtain oxygen-free ceramic materials, carbosilanes can be used, resulting in silicon-carbide ceramics.<sup>[14–17]</sup>

A polycarbosilane well known for its tendency to crystallize easily is poly(dimethyl silacyclobutane) PDMSB.<sup>[18–20]</sup> This becomes, for example, observable as the polymer precipitates due to occurring crystallization when synthesizing it by means of anionic ring opening polymerization (ROP) in tetrahydrofuran (THF) at low temperatures.<sup>[18,20,21]</sup> Anionic polymerization however, is an important synthesis tool for the control over the polymerization and the formation of block copolymers (BCPs). As BCPs possess the ability to self-assemble into microstructures, they have a huge potential for bottom-up strategies, especially in the case of PDMSB-based BCPs for nanolithographic purposes. Different BCPs with a PDMSB segment are known to literature such as poly(dimethyl silacyclobutane)-*b*-poly(methyl methacrylate) (PDMSB-*b*-PMMA),<sup>[22]</sup> poly(dimethyl silacyclobutane)-*b*-polystyrene (PDMSB-*b*-PS),<sup>[23–25]</sup> poly(dimethyl silacyclobutane)-*b*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PDMSB-*b*-PHEMA),<sup>[26]</sup> or as a BCP with different metallopolymers.<sup>[27]</sup> Also, triblock terpolymers, namely, poly(dimethyl silacyclobutane)-*b*-polystyrene-*b*-poly(2-vinyl pyridine) (PDMSB-*b*-PS-*b*-P2VP),<sup>[28–30]</sup> poly(dimethyl silacyclobutane)-*b*-polystyrene-*b*-poly(methyl methacrylate) (PDMSB-*b*-PS-*b*-PMMA),<sup>[31,32]</sup> and poly(dimethyl silacyclobutane)-*b*-polystyrene-*b*-polylactide (PDMSB-*b*-PS-*b*-PLA),<sup>[31,33,34]</sup> were described in the literature. Here, the main focus usually lies on the hydrophobicity of the carbosilane-based polymer and its potential application in lithography processes.<sup>[35]</sup>

To the best of our knowledge, only very little is known about the crystallization process of PDMSB-based BCPs. Kawahara et al. performed several differential scanning calorimetry (DSC) measurements as well as WAXS measurements on PDMSB, giving proof of the crystallinity of the analyzed material in the bulk state,<sup>[20]</sup> whereas Gallei et al. focused on the melting behavior of PDMSB on a curved surface leading to an overall diminished and even suppressed melting behavior.<sup>[18]</sup> Li et al. intensively studied the melting behavior of PDMSB homopolymers as they observed two endothermic signals while heating the sample during DSC measurements. Using isothermal crystallization at various temperatures and subsequent heating at different rates, they explained this complex melting behavior by postulating a recrystallization process, resulting in a deeper understanding of this multiple melting phenomenon.<sup>[19]</sup> But since the cooling rate was kept constant, still little is known about the crystallization process and its possibility to be influenced. Moreover, BCPs with an

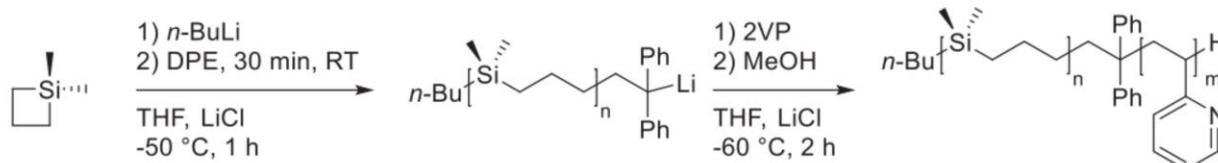
amorphous and a crystallizable polymer segment provide a more complex approach toward the crystallization behavior of PDMSB because of the influence of the amorphous polymer segment. Often, this influence is avoided by analyzing the crystallization of a polymer infiltrated in templated matrices (e.g., nanoporous anodic alumina oxide), as deposited droplets or dispersed in a liquid medium.<sup>[1,3,4,36–39]</sup> In the present study, the crystallization behavior of PDMSB in the form of a BCP with an amorphous second block segment P2VP is investigated. For this purpose, anionic ROP was used to synthesize BCPs with various block lengths to generate different microstructures which are known from amorphous BCPs, e.g., spheres and lamellae and characterize the influence of the self-assembled structures on the crystallization behavior of PDMSB. The polymers themselves were analyzed by size exclusion chromatography (SEC) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy to determine the molecular weight and the composition of the polymer, followed by an analysis of the morphology by means of transmission electron microscopy (TEM) and small angle X-ray scattering (SAXS). Subsequently, the crystallization behavior of the PDMSB homopolymer and the corresponding BCPs was analyzed using differential scanning calorimetry (DSC) and powder X-ray diffraction (PXRD) taking the previously determined microstructures and the so potentially created confinement into account, in order to prove the susceptibility of the crystallization process towards confinement.

## 2. Results and Discussion

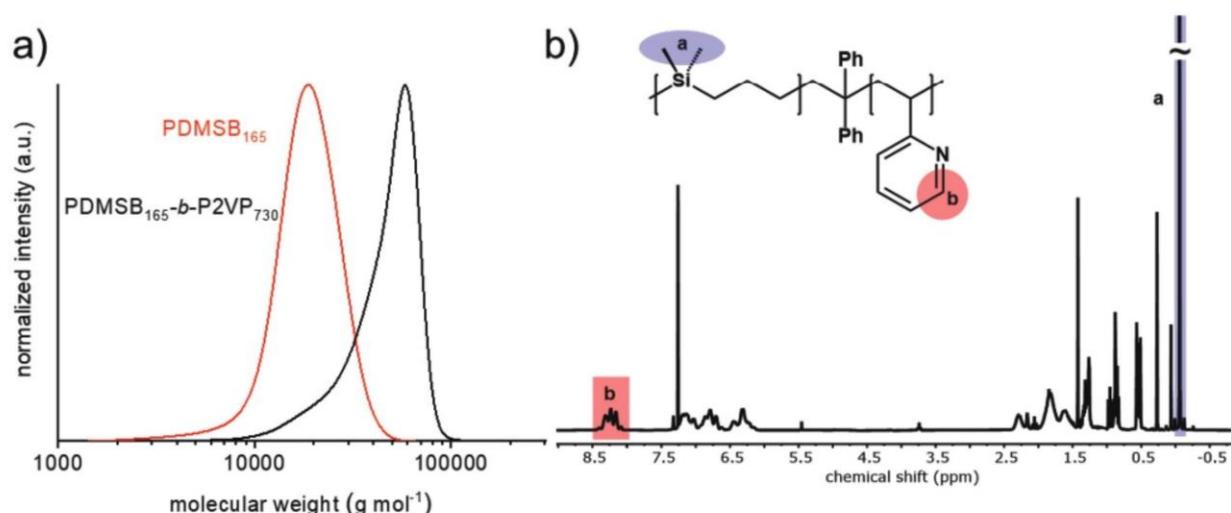
### 2.1. Synthesis and Characterization of Poly(1,1-dimethyl silacyclobutane)-*b*-poly(2-vinyl pyridine)

To obtain BCPs with an amorphous and a crystallizable polymer segment, PDMSB-*b*-P2VP was synthesized with different compositions via sequential anionic polymerization (**Scheme 1**). For this purpose, DMSB was polymerized in THF by initiation with *n*-butyllithium. After 1 h, an aliquot for SEC measurements of the formed PDMSB homopolymer was taken, diphenylethylene was added to the living polymer chains to prevent side reactions and 2VP was added subsequently to form the desired BCP altering the monomer ratio to obtain BCPs with different PDMSB/P2VP ratios and overall lengths. PDMSB is known to literature for its tendency to crystallize rapidly and is providing a hydrophobicity to the segment whereas P2VP is used as an amorphous, hydrophilic counterpart resulting in an amphiphilic BCP with an amorphous and a crystalline polymer segment.

The resulting polymers and taken aliquots were analyzed via SEC to determine the molecular weights and molar mass distribution. Here, the molecular weights of the PDMSB segments range from 11 300 to 24 900 g mol<sup>-1</sup> according to the aliquots, whereas a clear shift toward higher molecular weights after the addition of P2VP proved the formation of a block copolymer. This is exemplarily shown in **Figure 1a** as the SEC trace of the PDMSB segment with a molecular weight of 16 500 g mol<sup>-1</sup> is shifted to 40 100 g mol<sup>-1</sup> after the addition of 2VP, suggesting an apparent molar mass growth of 23 600 g mol<sup>-1</sup>. According to SEC measurements, PDMSB-*b*-P2VP block copolymers with a wide range of overall molecular weights from 17 400 up to 592 200 g mol<sup>-1</sup> were obtained. However, it is noteworthy that the PDMSB homopolymer precipitates during the polymerization procedure,



**Scheme 1.** Polymerization of 1,1-dimethyl silacyclobutane with *n*-butyllithium as the initiator in tetrahydrofuran at  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  with subsequent addition of 1,1-diphenylethylene to polymerize 2-vinyl pyridine at  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figure 1.** a) Molecular weight distribution of PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> and the corresponding PDMSB aliquot according to SEC measurements; b)  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> in  $\text{CDCl}_3$ .

giving rise to slightly increasing dispersity index values  $D$ , ranging from 1.09 to 1.54 (see Supporting Information).  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy analysis was performed to determine the composition and volume fraction of PDMSB when evaluating the integral of the signal at  $-0.061$  ppm, which can be assigned to the dimethylsilane groups of PDMSB and at 8.16–8.31 ppm standing for P2VP (Figure 1b). The results indicate a broad spectrum of calculated volume fractions of PDMSB for the obtained BCPs ranging from 4.8 to 83.9 vol% and therefore potentially creating different microstructures upon self-assembly of the BCPs in the bulk state. Moreover, the molecular weight of the BCPs was calculated by taking the molecular weight of the PDMSB aliquot and the segment ratio of both polymer species into account. The degree of polymerization, calculated by the SEC data in the case of PDMSB and the data obtained from the respective  $^1\text{H}$  NMR spectra for P2VP is indicated in the index, e.g., PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub>. All estimated and calculated molecular weights as well as the corresponding dispersities and the volume fractions of PDMSB are compiled in Table 1.

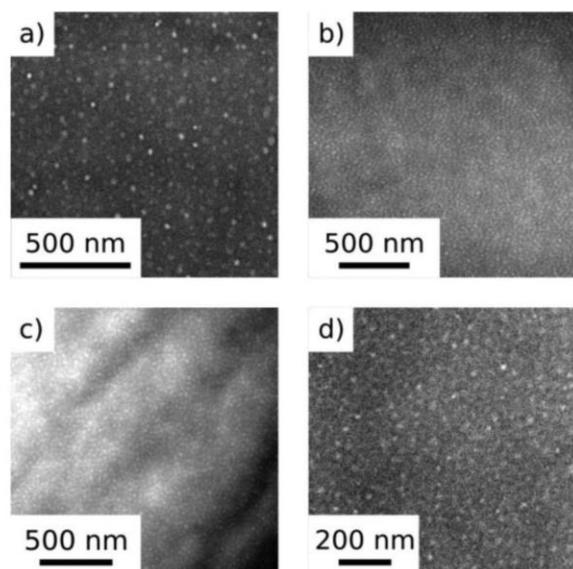
## 2.2. Analysis of Bulk Morphologies via TEM

The thermal properties comprising crystallization and glass transition temperature of the analyzed BCP can be significantly influenced by the self-assembled microstructures. Therefore, the

**Table 1.** Molecular weights of the synthesized homo- and block copolymers according to SEC and  $^1\text{H}$  NMR measurements, the dispersity index values, and volume fractions of PDMSB.

Polymer	$M_n^a)$ [kg mol <sup>-1</sup> ]	$M_w^a)$ [kg mol <sup>-1</sup> ]	$D^a)$	$M_n^b)$ [kg mol <sup>-1</sup> ]	vol% <sup>c)</sup> PDMSB
1 PDMSB <sub>113</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>2086</sub>	592.2	761.8	1.29	230.6	4.8%
2 PDMSB <sub>153</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>1479</sub>	539.1	773.2	1.43	170.8	8.9%
3 PDMSB <sub>150</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>842</sub>	43.7	54.1	1.24	103.4	14.3%
4 PDMSB <sub>165</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>730</sub>	40.1	48.6	1.21	93.2	17.5%
5 PDMSB <sub>133</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>639</sub>	232.2	253.4	1.09	82.5	18.3%
6 PDMSB <sub>145</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>541</sub>	138.6	170.2	1.23	71.4	20.1%
7 PDMSB <sub>189</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>514</sub>	94.3	145.6	1.54	72.9	25.7%
8 PDMSB <sub>230</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>286</sub>	39.7	47.9	1.21	53.0	43.1%
9 PDMSB <sub>249</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>214</sub>	39.4	60.7	1.54	47.3	52.3%
10 PDMSB <sub>219</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>135</sub>	37.6	45.1	1.20	36.0	60.5%
11 PDMSB <sub>144</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>82</sub>	27.2	33.1	1.21	23.0	62.3%
12 PDMSB <sub>139</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>25</sub>	17.4	21.7	1.25	16.5	83.9%
13 PDMSB <sub>269</sub>	26.9	34.4	1.28	–	100.0%

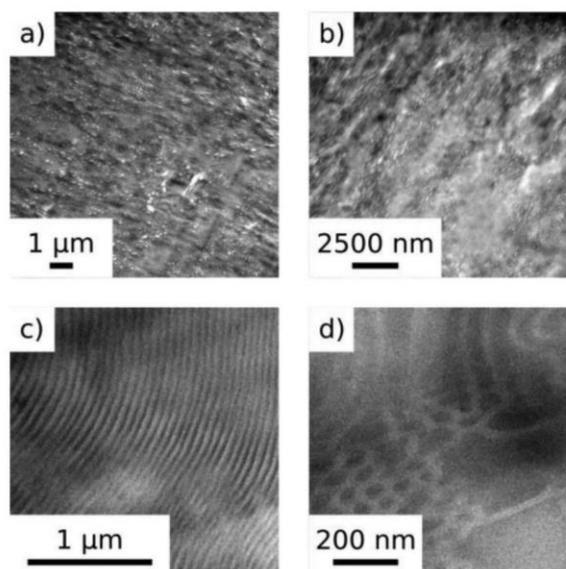
<sup>a)</sup> Determined via SEC with THF as eluent at  $1\text{ mL min}^{-1}$ , calibrated against polystyrene <sup>b)</sup> Determined via SEC of corresponding PDMSB aliquot and polymer ratio according to  $^1\text{H}$  NMR <sup>c)</sup> Determined via  $^1\text{H}$  NMR with densities of  $1.102^{[17]}$  and  $1.14^{[40]}$  for PDMSB and P2VP, respectively.



**Figure 2.** TEM images of spherical morphologies of a) PDMSB<sub>153</sub>-*b*-P2VP<sub>1479</sub> (8.9 vol% PDMSB) with a domain size of  $18 \pm 3$  nm, b) PDMSB<sub>150</sub>-*b*-P2VP<sub>842</sub> (14.3 vol% PDMSB) with a domain size of  $17 \pm 3$  nm, c) PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> (17.5 vol% PDMSB) with a domain size of  $20 \pm 3$  nm, and d) PDMSB<sub>145</sub>-*b*-P2VP<sub>541</sub> (20.1 vol% PDMSB) with a domain size of  $16 \pm 3$  nm.

bulk morphologies of the prepared BCPs are first analyzed by means of TEM and SAXS, to gain a deeper understanding of the dependency of crystallinity and bulk morphology. To investigate the self-assembly behavior of the polymers, the microphase separation in the bulk state was analyzed via TEM. Here, the polymer films were solvent-casted from chloroform and thermally treated at 140 °C to improve the self-assembly and resulting microstructures. For polymers featuring a content of up to 25.7 vol% PDMSB, the images reveal that spheres were obtained as the bulk morphology (Figure 2), as expected from the volume ratio of both polymer species. The lighter areas in the TEM images representing the PDMSB segments with the lower volume fraction form spheres which are embedded in a P2VP matrix. The latter domains appear dark due to the aromatic system of the lateral bound pyridine moiety and the iodine staining, respectively. The diameters of the spheres determined via TEM are  $18 \pm 3$  nm for the BCP with 8.9 vol% PDMSB,  $17 \pm 3$  nm for 14.3 vol% PDMSB,  $20 \pm 3$  nm for 17.5 vol% PDMSB, and  $16 \pm 3$  nm for 20.1 vol%.

When increasing the amount of PDMSB, TEM images from the samples with 43.1 vol% PDMSB and 52.3 vol% PDMSB revealed morphologies that seem to be a mixture of different microstructures (Figure 3a,b). According to the volume fractions of the polymer segments, cylindrical, bicontinuous or lamellar structures would be expected, whereas the herein observed structures could be in an intermediate state between two structures and have not fully reached their thermodynamic equilibrium yet. This might happen due to insufficient solvent annealing or thermal treatment of the sample in order for the polymer to assemble into its thermodynamic stable morphology. Although both additional self-assembling strategies were used, still a plurality



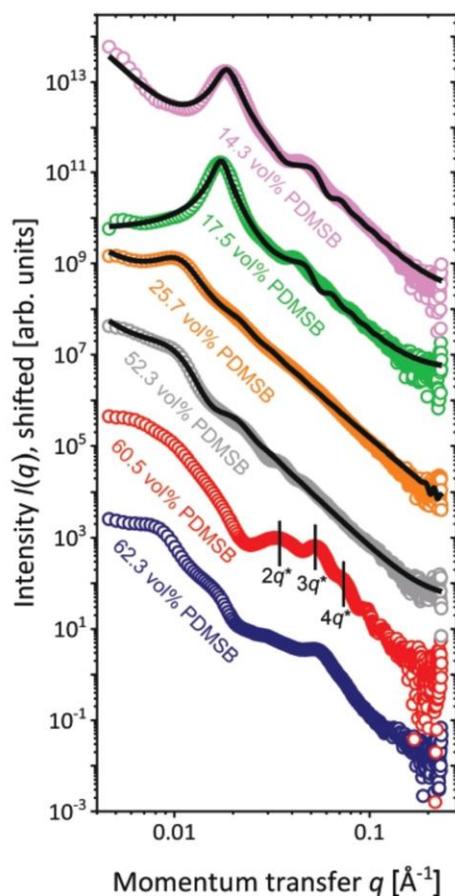
**Figure 3.** TEM images of a) mixed morphologies of PDMSB<sub>230</sub>-*b*-P2VP<sub>286</sub> (43.1 vol% PDMSB), b) mixed morphologies of PDMSB<sub>249</sub>-*b*-P2VP<sub>214</sub> (52.3 vol% PDMSB), c) lamellar morphologies of PDMSB<sub>219</sub>-*b*-P2VP<sub>135</sub> (60.5 vol% PDMSB), and d) mixed morphologies with a PDMSB matrix of PDMSB<sub>144</sub>-*b*-P2VP<sub>82</sub> (62.3 vol% PDMSB).

of morphologies is observable, which might be caused by the softness of the material. Therefore, the sample preparation, as well as the tendency of the PDMSB to crystallize rapidly, possibly resulting in break out crystallization, might alter the structures formed by self-assembly and microphase separation, leading to not clearly determinable structures.

For the sample with a volume fraction of 60.5% PDMSB lamellar structures were observed with a repeat distance of  $30 \pm 3$  nm (Figure 3c). When increasing the PDMSB content further (62.3 vol% PDMSB), again mixed structures were obtained (Figure 3d) but in this case with the light PDMSB-rich domains as the predominant segment. Here, lamellae structures were visible as well as cylinders or a mixture of both. Finally, at a PDMSB content of 83.9 vol%, the sample could not be prepared by means of ultramicrotomy as the rising PDMSB content leads to an increased softness of the material.

### 2.3. Analysis of Bulk Morphologies via SAXS

To further investigate the self-assembled nanostructures of the BCPs, SAXS measurements were performed. Figure 4 presents the small angle X-ray scattering of six samples. PDMSB<sub>150</sub>-*b*-P2VP<sub>842</sub>, featuring a PDMSB content of 14.3 vol%, shows a pronounced structure factor peak at  $\approx 0.018 \text{ \AA}^{-1}$ , marking the presence of domains with a well-defined inter-distance. A secondary peak is visible at around  $0.045 \text{ \AA}^{-1}$ , and at higher  $q$ -values, the scattered intensity decreases with  $q^{-4}$ , indicating that the boundaries between domains are sharp. The results from TEM (Figure 2) motivated us to fit the scattering using the form factor of spheres to describe the spherical domains formed by PDMSB multiplied with the structure factor of disordered hard sphere



**Figure 4.** Scattering curves derived from SAXS measurements of selected BCP samples with PDMSB contents as given in the graph. The black lines are model fits using Equation (1).

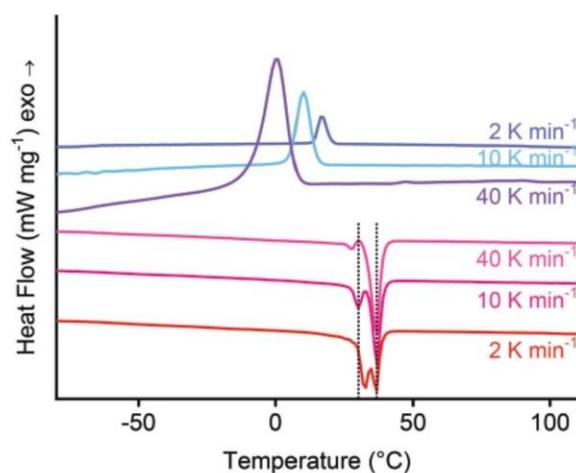
packings [Equation (1)]. The fit matches the data in the entire measured  $q$ -range, showing that the dominating morphology is indeed composed of disordered spheres.

Increasing the PDMSB content up to 52.3 vol% in the case of PDMSB<sub>249</sub>-*b*-P2VP<sub>214</sub>, shifts the primary structure factor peak to smaller  $q$  values and reduces its magnitude, indicating that the distances between the sphere-centers increase and become more broadly distributed. The same fitting model for disordered spheres could be used to satisfactorily describe the data for all analyzed polymers containing up to 52.3 vol% PDMSB. For PDMSB<sub>249</sub>-*b*-P2VP<sub>214</sub>, with a PDMSB content of 52.3 vol%, the fit describes a morphology which was not clearly observable by means of TEM. Even though the fit describes the data reasonably well, the small deviations may suggest the presence of minor amounts of secondary structures, as suggested by TEM measurements (Figure 3a,b). The sphere radii and inter-domain distances for these samples resulting from the fits are given in Table 2.

The scattering curve of PDMSB<sub>219</sub>-*b*-P2VP<sub>135</sub> with 60.5 vol% PDMSB depicts a high intensity at low  $q$  values, but a distinct primary Bragg reflection is not visible. This suggests the presence of several different morphologies, but the data are too limited for an

**Table 2.** Sphere radii and interdomain distances as determined by SAXS.

	Polymer	Average sphere radius $R_{avg}$ [nm]	Interdomain distance [nm]
3	PDMSB <sub>150</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>842</sub>	11.9 ± 0.1	35.6 ± 0.2
4	PDMSB <sub>165</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>730</sub>	13.2 ± 0.1	39.2 ± 0.2
7	PDMSB <sub>189</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>514</sub>	9.2 ± 0.3	57.2 ± 0.2
9	PDMSB <sub>249</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>214</sub>	26.5 ± 0.2	55.6 ± 0.7

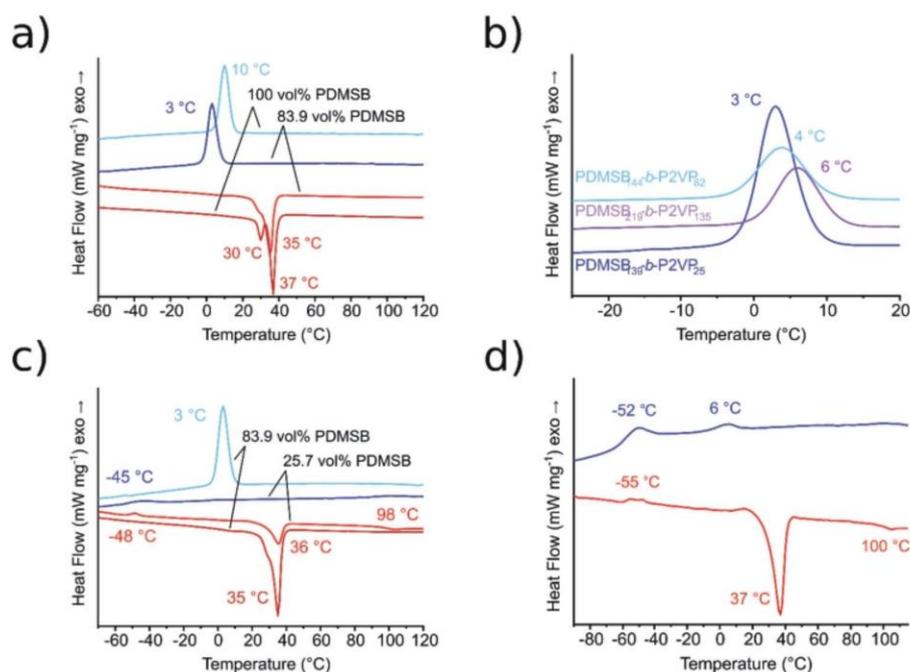


**Figure 5.** DSC thermograms of PDMSB homopolymer with various cooling rates (2, 10, and 40 K min<sup>-1</sup>) and a constant heating rate of 10 K min<sup>-1</sup>. Blue representing the cooling cycles, red the heating cycles. Dashed vertical lines are given to indicate the peak positions.

unambiguous reconstruction of morphology. Three pronounced secondary peaks are visible at  $q$  ratios of 2:3:4, which indicates that the dominating structure is composed of lamellae, with the primary Bragg reflection present at  $q^* \cong 0.018 \text{ \AA}^{-1}$ . This corresponds to a repeat distance of  $D = 2\pi/q^* = 35 \text{ nm}$ , in reasonable agreement with the results from TEM (Figure 3c). The scattering curve of PDMSB<sub>144</sub>-*b*-P2VP<sub>82</sub> containing 62.3 vol% PDMSB points to a mixed morphology, which may contain lamellae, indicated by a weak primary peak at  $q^* \cong 0.008 \text{ \AA}^{-1}$  and secondary peaks at  $\approx 0.016 \text{ \AA}^{-1}$  ( $2q^*$ ) and  $\approx 0.032 \text{ \AA}^{-1}$  ( $4q^*$ ).

#### 2.4. DSC Analysis of PDMSB Homo- and Block Copolymers

To finally evaluate the crystallization and melting behavior of PDMSB-*b*-P2VP, first, the corresponding behavior of the PDMSB homopolymer is analyzed by means of DSC. Li et al. varied the heating rates and applied isothermal treatment in their DSC measurements to determine their influence on the multiple melting phenomenon of PDMSB, but the significance of the cooling rate is yet unknown and an in-depth analysis of the crystallization behavior itself remains to be done. Therefore, in this study cooling rates of 2, 10, and 40 K min<sup>-1</sup> were used whereas the heating rate was kept constant at 10 K min<sup>-1</sup> (Figure 5). The hereby recorded crystallization signal shifts to lower temperatures with increasing cooling rates. For a cooling rate of 2 K min<sup>-1</sup>, the crystallization signal was detected at 17 °C, for 10 K min<sup>-1</sup> at



**Figure 6.** DSC thermograms of a) PDMSB homopolymer and PDMSB<sub>139</sub>-*b*-P2VP<sub>25</sub> (83.9 vol% PDMSB), b) extract of cooling cycles of PDMSB<sub>219</sub>-*b*-P2VP<sub>135</sub> (60.5 vol% PDMSB), PDMSB<sub>144</sub>-*b*-P2VP<sub>82</sub> (62.3 vol% PDMSB), and PDMSB<sub>139</sub>-*b*-P2VP<sub>25</sub> (83.9 vol% PDMSB), and PDMSB<sub>189</sub>-*b*-P2VP<sub>514</sub> (25.7 vol% PDMSB), and d) PDMSB<sub>249</sub>-*b*-P2VP<sub>214</sub> (52.3 vol% PDMSB). Blue representing the cooling cycles, red the heating cycles.

10 °C and for 40 K min<sup>-1</sup> at 1 °C. This can be explained by the fact that it takes time for the crystallization process to occur and proceed during the cooling process. Hence, crystallization takes place at lower temperatures and proceeds faster with increasing cooling rates. Interestingly, however, the overall crystallinity of the sample (determined via the crystallization enthalpy  $\Delta H_c$  of the crystallization and both melting events) is independent of the applied cooling rate, which is a strong indicator for the rapid crystallization process of PDMSB. As the crystallization enthalpy of a fully crystalline PDMSB has not been determined yet, the absolute degree of crystallization cannot be calculated. Furthermore, no glass transition is observed, which, according to literature, is located at -55 °C.<sup>[20]</sup> This again indicates the likeliness of PDMSB to crystallize, which therefore creates only very little amorphous material, impeding a clear detection of the glass transition temperature. Moreover, the DSC measurements revealed that the first of the two melting events in the heating cycle is also influenced by the previously applied cooling rate. Upon decreasing the cooling rate, its intensity increases and it additionally shifts from 27 °C (40 K min<sup>-1</sup>), via 30 °C (10 K min<sup>-1</sup>) to 32 °C (2 K min<sup>-1</sup>), moving closer to the final melting process, which occurs at about 37 °C and is independent of the previous cooling rate.

When analyzing the PDMSB-*b*-P2VP block copolymers with a high PDMSB content, as it is the case for, e.g., PDMSB<sub>139</sub>-*b*-P2VP<sub>25</sub> with a PDMSB content of 83.9 vol%, similar results compared to the PDMSB homopolymer can be obtained, i.e., no glass transition, one crystallization and one melting event which is broadened due to the two melting events of PDMSB which are

now combined to one signal with a peak at 35 °C and a significant shoulder at 30 °C (Figure 6a).

Whereas the melting temperature of PDMSB of the BCP agrees with the one of the PDMSB homopolymer, the crystallization temperature deviates significantly as it is shifted about 7 K toward lower temperatures. When analyzing several BCPs with a PDMSB content of 60.5, 62.3, and 83.9 vol%, still no  $T_g$  of P2VP is visible due to its low content but, the crystallization signal of PDMSB shifts to lower temperatures for lower molecular weights of P2VP. Figure 6b shows an overlay of the crystallization signals, revealing a shift from 6 °C, over 4 to 3 °C, whereas the PDMSB homopolymer reveals a crystallization temperature of 10 °C. This shift might be due to an incomplete phase separation of the two polymer segments, resulting in a partial dissolution of P2VP in the PDMSB phase which therefore, decreases the crystallization temperature.

In the case of BCPs with a PDMSB content below 50 vol%, as it is the case for PDMSB<sub>189</sub>-*b*-P2VP<sub>514</sub> with a PDMSB content of 25.7 vol% (Figure 6c), the glass transition temperature of P2VP at 98 °C becomes visible as the P2VP content increases which agrees well with the literature.<sup>[41]</sup> On the other hand, the intensity of the melting signal of PDMSB decreases significantly as there is less PDMSB in the sample but the temperature of the signal stays comparable to the one of the homopolymer. The observed crystallization temperature however, shifts drastically by about 50 K to lower values, indicating a different crystallization behavior as in the PDMSB homopolymer or the previously analyzed block copolymers. According to the TEM and SAXS measurements, the morphology of the BCPs consists of PDMSB spheres imbedded

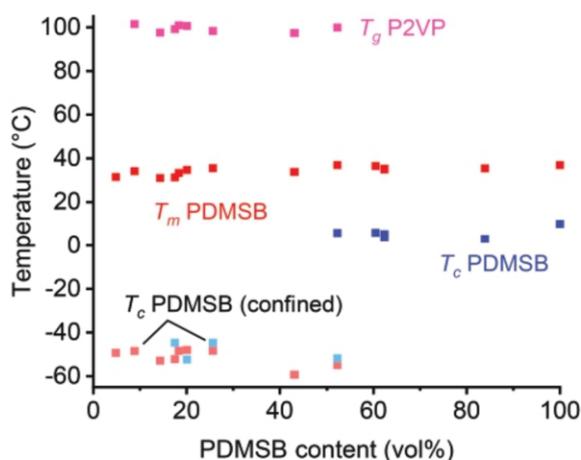


Figure 7. Compiled DSC results plotted against their PDMSB content. Blue data points are extracted from cooling cycles, red of heating cycles.

in an amorphous and solid P2VP matrix. Therefore, the crystallization of PDMSB is partially impeded as it occurs in confined spaces consisting of spheres with a diameter of about 15–20 nm embedded in a solid matrix, which significantly influences the crystallization process. Interestingly, the crystallization process does not seem to be completed after the crystallization event at  $-45^{\circ}\text{C}$  in the cooling cycle but continues in the following heating cycle at  $-48^{\circ}\text{C}$ . Here, it must be mentioned that those signals are in close proximity of the glass transition of PDMSB at  $-55^{\circ}\text{C}$  and therefore, the mobility of the polymer chains is significantly hampered, which may lead to a fractionated crystallization process.

Interestingly, for PDMSB<sub>249</sub>-*b*-P2VP<sub>214</sub>, with a PDMSB content of 52.3 vol% fractionated crystallization with exothermal events at 6 and  $-52^{\circ}\text{C}$  in the cooling cycle and at  $-55^{\circ}\text{C}$  in the heating cycle are observed (Figure 6d). Therefore, two different crystallization conditions must be present, which can be explained by the presence of a mixed morphology, as it was shown by TEM measurements previously. Therefore, the data suggest that there are confined PDMSB domains (crystallization signals at  $-52^{\circ}\text{C}$  in the cooling cycle and  $-55^{\circ}\text{C}$  in the heating cycle) as well as areas, where the crystallization of PDMSB is not confined and rather occurs in a manner similar to larger PDMSB domains or the homopolymer (crystallization signal at  $6^{\circ}\text{C}$ ). In addition, the glass transition of P2VP is observable at  $100^{\circ}\text{C}$ .

When plotting the obtained melting, crystallization and glass transition temperatures derived from the DSC experiments of the BCPs against their PDMSB content (Figure 7), several trends become visible: Whereas the  $T_m$  of PDMSB remains more or less constant at about  $35^{\circ}\text{C}$ , regardless of the ratio of both polymer segments, the  $T_g$  of P2VP at  $\approx 100^{\circ}\text{C}$  becomes only visible below a PDMSB content of about 50 vol%. The crystallization temperature of PDMSB however, is the highest for the homopolymer ( $10^{\circ}\text{C}$ ) and a little decreased in the case of the block copolymers with PDMSB as the major component. If the PDMSB content is lower than 50 vol%, the crystallization temperature drops drastically by about 55 K for all analyzed samples and no crystallization event at around  $10^{\circ}\text{C}$  is visible anymore.

## 2.5. XRD Analysis of PDMSB Homo- and Block Copolymers

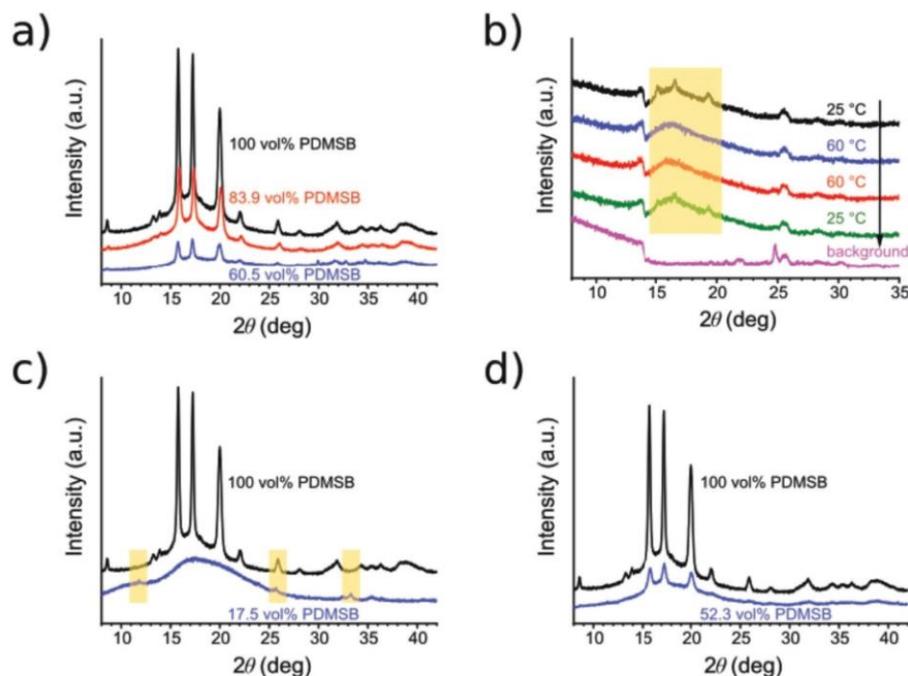
In order for the XRD samples to be able to self-assemble into their preferred morphology, the samples were heated to  $150^{\circ}\text{C}$  and carefully cooled with liquid nitrogen to simulate a melting and cooling cycle comparable to the DSC experiments.

The XRD diffractograms of PDMSB<sub>139</sub>-*b*-P2VP<sub>25</sub>, providing a PDMSB content of 83.9 vol%, as well as PDMSB<sub>219</sub>-*b*-P2VP<sub>135</sub> with a PDMSB content of 60.5 vol%, feature distinct Bragg reflections similar to those of the PDMSB homopolymer which are in good agreement to literature (Figure 8a),<sup>[20]</sup> revealing the same crystallization structure for the homopolymer and the analyzed BCPs. This resemblance of the XRD pattern of the BCPs toward the one of PDMSB homopolymer is expected due to the low P2VP content and agrees well with the previous results obtained via DSC (Figure 6a).

When the sample of PDMSB<sub>144</sub>-*b*-P2VP<sub>82</sub> with a PDMSB content of 62.3 vol% is investigated in situ at  $60^{\circ}\text{C}$  and therefore above the melting temperature of PDMSB, as determined in the DSC measurements, the previously observed reflections indicating crystalline PDMSB domains (Figure 8b, black) vanish and only an amorphous material is observable (Figure 8b, blue and red). When cooling the material back to  $25^{\circ}\text{C}$ , the reflections indicating crystallinity prior to the heating become visible again at the same position, proving the existence of the same crystalline material at  $25^{\circ}\text{C}$  (Figure 8b, green). Although the previous DSC measurements suggest a crystallization temperature at about  $10^{\circ}\text{C}$  for the according material, DSC experiments performed by Li et al. prove that previously heated material reveals a melting signal upon subsequent heating when applying an isothermal treatment at 298 K ( $25^{\circ}\text{C}$ ).<sup>[19]</sup> Therefore, it can be assumed that an isothermal treatment below the melting temperature of PDMSB, i.e., at  $\approx 37^{\circ}\text{C}$ , creates crystalline structures which are now detectable by means of XRD although not reaching the crystallization temperature determined via DSC, which is again a strong indicator for the tendency of PDMSB to crystallize rapidly.

For the measurements with PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub>, featuring a PDMSB content of 17.5 vol% and showing spheres according to TEM and SAXS analysis, the XRD experiments show reflections, indicating an at least partially crystalline material (Figure 8c). As expected, the intensity of the reflections is decreased and a significant amount of amorphous material is observed due to the lower PDMSB content and the increased amount of amorphous P2VP. Interestingly, the diffraction pattern is different from the ones observed in the diffractogram of the homopolymer and the block copolymers with PDMSB as the major component. The different positions of the reflections can be explained by the fact that crystallization now occurs under confinement due to the previously described microphase separation, leading to a different arrangement in the solid state. This again is in good agreement with the DSC measurements, which also indicate a different crystallization behavior when PDMSB crystallizes confined due to the microphase separation, resulting in different crystallization temperatures.

As the DSC of the BCP with 52.3 vol% PDMSB shows two crystallization temperatures, one indicating a crystallization of the material as it occurs in the homopolymer and one indicating confined crystallization, the material is analyzed subsequently by means of XRD. Figure 8d shows the corresponding results,



**Figure 8.** X-ray diffractograms of a) PDMSB homopolymer, PDMSB<sub>139</sub>-*b*-P2VP<sub>25</sub> (83.9 vol% PDMSB), and PDMSB<sub>219</sub>-*b*-P2VP<sub>135</sub> (60.5 vol% PDMSB), b) PDMSB<sub>144</sub>-*b*-P2VP<sub>82</sub> (62.3 vol% PDMSB) at 25 °C, at 60 °C, and after cooling back to 25 °C, c) PDMSB homopolymer and PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> (17.5 vol% PDMSB), and d) PDMSB homopolymer and PDMSB<sub>249</sub>-*b*-P2VP<sub>214</sub> (52.3 vol% PDMSB). Highlighted areas are given to point toward the pronounced differences for the reflexes and their positioning.

indicating only a crystallization behavior comparable to PDMSB homopolymer. This is surprising, since DSC and SAXS measurements suggest a crystallization pattern comparable to the sample with 17.5 vol% PDMSB due to the existence of spherical domains inducing a confined crystallization process. But as already seen in the sample with confined crystallization, the corresponding reflections turn out to be very small and might not be detectable since two different crystalline forms should be present in the sample with 52.3 vol% PDMSB according to DSC. Nevertheless, this sample remains remarkable since two different crystalline phases are visible within one polymer composition: SAXS proves the existence of spheres and therefore suggests a confined crystallization and TEM and XRD a non-confined crystallization, and DSC measurements were able to detect both crystallization forms.

### 3. Conclusion

In this study we synthesized PDMSB-*b*-P2VP, a block copolymer species comprised of an amorphous and a crystalline polymer segment, in various volume ratios and molecular weights. The polymers were characterized by means of SEC and <sup>1</sup>H NMR, followed by an analysis of their corresponding bulk morphology involving TEM and SAXS measurements, revealing spherical and lamellar domains as well as mixed phases. Subsequently performed DSC and XRD experiments revealed a clear dependency between the crystallization behavior of PDMSB and the previously determined bulk morphology: The spherical, PDMSB-

rich domains are forced to crystallize under confinement due to the robust P2VP matrix and therefore result in a different diffraction pattern in the case of PXRD measurements and a drastically lower crystallization temperature in DSC experiments compared to a nonconfined crystallization process. The latter is comparable to the findings of PDMSB homopolymer characterizations. These results highlight the synthesis of novel amorphous-crystalline block copolymers in various compositions as well as the susceptibility of the crystallization process towards confinement effects. Tailoring the architecture of the polycarbosilane-based BCPs from a linear structure to a branched or grafted structure could further be applied to vary the confinement effect on the crystallizable domains as a change in the polymer architecture directly influences the self-assembled microstructures.<sup>[42–45]</sup>

### 4. Experimental Section

**Reagents:** All solvents and reagents were purchased from Fisher Scientific, ABCR, Sigma-Aldrich, and Alfa Aesar and used as received unless otherwise stated. Tetrahydrofuran (THF) was dried with a 1,1-diphenylhexyllithium solution and freshly distilled prior to use. LiCl was dispersed in dry THF and treated with *sec*-BuLi and stirred overnight. The solvent was removed under reduced pressure and the LiCl stored in a glovebox. DMSB and 2VP were dried overnight by stirring with CaH<sub>2</sub> and subsequently distilled. In the case of 2VP, the monomer was further treated with triethylaluminum as a second drying reagent and again distilled under reduced pressure. The monomers were stored in a glovebox

at  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Methanol was dried over molecular sieve (3 Å), distilled under reduced pressure and stored in a glovebox.

**Instrumentation:** NMR spectra were recorded on a Bruker Avance II 400 spectrometer at 400 MHz and processed with MestReNova by Mestrelab Research. The chemical shifts are referenced relative to the deuterated solvent used. For SEC measurements an Agilent 1260 Infinity II setup with THF as the eluent at a flow rate of  $1\text{ mL min}^{-1}$  was used. An SDV column set (1000, 5000, and 6000 Å) from polymer standard service (PSS, Mainz, Germany) and a PSS Security2 RI/UV detector were used. Calibration was carried out using PS standards (PSS Mainz, Germany).

TEM images were recorded on a JEOL JEM-2100 electron microscope at 200 kV acceleration voltage via a Gatan Orius SC1000 camera in bright field mode at a sample temperature of  $19\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Software processing was carried out using Gatan Microscopy Suite.

SAXS measurements were performed on a Xeuss 2.0 instrument (Xenocs SAS, Grenoble, France). A collimated beam from the  $K_{\alpha}$ -line of a copper X-ray source with a wavelength of  $\lambda = 1.54\text{ Å}$  was focused on the sample with a spot size of  $0.64\text{ mm}^2$ . The samples with thicknesses of  $\approx 1\text{ mm}$  were placed directly in the beam, i.e., without using a sample container, and were measured under vacuum conditions at room temperature. 2D scattering images with an acquisition time of 3600 s were recorded using a Pilatus 300K detector with pixel sizes of  $0.172 \times 0.172\text{ mm}^2$  and a sample-to-detector distance of 2517 mm, calibrated using a silver behenate standard. In all cases, the scattering images showed no sign of anisotropic scattering. Therefore, they were azimuthally integrated to obtain  $I(q)$ . Here,  $q$  is defined as  $q = 4\pi \times \sin(\theta/2) / \lambda$  with  $\theta$  being the scattering angle. Scattering curves obtained for samples with PDMSB as the minor component were fitted using the function

$$I(q) = I_p(q) + S_{HS}(q) P_S(q) + I_{bkg}$$

Here,  $I_p(q)$  denotes a generalized Porod law, accounting for large-scale structures.<sup>[46]</sup>  $P_S(q)$  is a sphere form factor with a Gaussian size distribution, and yields the size of the spheres,  $R_S$ , and the width of the distribution,  $\sigma$ .<sup>[47]</sup> To account for the disordered arrangement of the spheres,  $P_S(q)$  is multiplied with a hard-sphere structure factor,  $S_{HS}(q)$ .<sup>[48]</sup> It gives the hard sphere radius,  $R_{HS}$ , i.e., half the center-to-center distance between the spheres, and the hard-sphere volume fraction,  $\eta$ .

DSC was carried out with a DSC 214 F1 Polyma from Netzsch (Selb, Germany) with nitrogen as protective and purge gas in flow rates of 60 and  $40\text{ mL min}^{-1}$ , respectively, in aluminum crucibles with a pierced lid. The sample was cooled to  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  and subsequently heated up to  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  to erase its thermal history. After cooling back to  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the temperature was held for 10 min and the sample was heated to  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The heating and cooling rate was  $10\text{ K min}^{-1}$  unless stated otherwise. Obtained data were processed using the software Netzsch Proteus Thermal Analysis 8.0.1.

PXRD patterns of the 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  $\text{Cu K}\alpha$ -radiation ( $\lambda = 154.0596\text{ pm}$ ). A  $12\text{ }\mu\text{m}$  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  $6^{\circ}$ – $55^{\circ}$  with a step size of  $0.013^{\circ}$  and a total scan time of 2 h.

PXRD patterns at elevated temperatures were recorded on the same diffractometer using an XRK 900 (Anton Paar GmbH, Graz, Austria) reactor chamber. The samples were investigated in air at 25 and  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  with a heating rate of  $5\text{ K min}^{-1}$ , respectively. After reaching  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the sample was kept at this temperature for 5 h, during which five diffraction patterns were recorded. Afterward, the sample was cooled to  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  by switching off the heating. The diffraction patterns were recorded between  $5^{\circ}$  and  $50^{\circ} 2\theta$  with a step size of  $0.013^{\circ}$  and a total scan time of 1 h for each temperature.

**Sequential Anionic Block Copolymerization of Dimethyl silacyclobutane and 2-Vinyl pyridine:** Exemplary synthesis of poly(1,1-dimethyl silacyclobutane)-*block*-poly(2-vinyl pyridine) featuring a molar mass of 94.3 kDa (PDMSB<sub>189</sub>-*b*-P2VP<sub>514</sub>): In a glovebox, 14 mg (0.340 mmol) LiCl was added to 40 mL of dry THF, treated with *sec*-BuLi for purification followed by stirring at room temperature overnight. Afterward, 2188  $\mu\text{L}$

(16.961 mmol) 1,1-dimethyl silacyclobutane was added and the reaction mixture was cooled to  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The reaction was initiated by a rapid addition of  $21\text{ }\mu\text{L}$  (0.034 mmol, 1.6 M in hexane) *n*-BuLi via syringe. After 1 h, an aliquot was taken and quenched with degassed methanol. The active PDMSB chains were treated with  $12\text{ }\mu\text{L}$  (0.068 mmol) 1,1-diphenylethylene followed by stirring for 30 min at room temperature. The mixture was then cooled to  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  and at  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  307  $\mu\text{L}$  (2.853 mmol) prechilled 2-vinyl pyridine was added. The reaction presumed at  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 2 h prior to the addition of traces of degassed methanol to terminate the polymerization. The polymer was precipitated in a tenfold excess of water, filtered and washed before drying in vacuo. The polymer was obtained as a white solid. The degree of polymerization ( $P_n$ ) for PDMSB was determined according to the SEC measurement of the homopolymer aliquot whereas the  $P_n$  of P2VP was determined according to the previously determined molecular weight of the PDMSB and the polymer ratio determined via  $^1\text{H NMR}$ . The  $P_n$  of each polymer will be indicated in the index after the respective polymer name (PDMSB<sub>189</sub>-*b*-P2VP<sub>514</sub>). SEC (vs PS): PDMSB:  $M_n = 14\,400\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 16\,000\text{ g mol}^{-1}$ ;  $\mathcal{D} = 1.11$ ; PSMSB-*b*-P2VP:  $M_n = 25\,600\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 32\,500\text{ g mol}^{-1}$ ;  $\mathcal{D} = 1.27$  (all SEC traces can be found in Figure 1 and the Supporting Information).  $^1\text{H NMR}$ : (400 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 8.31–8.16 (m, N-CH pyridine), 7.20–6.31 (pyridine), 2.29–0.06 (alkyl),  $-0.06$  (s, Si-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>).

**Preparation of Block Copolymer Films:** The BCP was dissolved in chloroform and the solvent was slowly evaporated at atmospheric pressure over several days. After thermal annealing at  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , thin films of  $\approx 40\text{ nm}$  were obtained using ultramicrotomy and placed on a copper grid. In some cases, additional staining of the P2VP domains with iodine vapor to provide a better material contrast for the TEM measurements was necessary.<sup>[49]</sup>

## Supporting Information

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

## Acknowledgements

Instrumentation and technical assistance for the PXRD measurements in this work were provided by the Service Center X-ray diffraction, with financial support from Saarland University and German Science Foundation (Project No. INST 256/349-1).

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, confinement, crystallization, microphase separation, morphology

Received: June 1, 2022

Revised: June 23, 2022

Published online:

- [1] G. Liu, A. J. Muller, D. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 3028.
- [2] R. M. Michell, A. J. Mueller, *Progr. Polym. Sci.* **2016**, *54*, 183.
- [3] G. Shi, G. Liu, C. Su, H. Chen, Y. Chen, Y. Su, A. J. Müller, D. Wang, *Macromolecules* **2017**, *50*, 9015.
- [4] J. M. Carr, D. S. Langhe, M. T. Ponting, A. Hiltner, E. Baer, *J. Mater. Res.* **2012**, *27*, 1326.
- [5] Y.-L. Loo, R. A. Register, A. J. Ryan, G. T. Dee, *Macromolecules* **2001**, *34*, 8968.
- [6] M. C. Orillall, U. Wiesner, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 520.
- [7] P. Innocenzi, L. Malfatti, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4198.
- [8] N. D. Petkovich, A. Stein, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3721.
- [9] I. E. Rauda, R. Buonsanti, L. C. Saldarriaga-Lopez, K. Benjauthrit, L. T. Schelhas, M. Stefik, V. Augustyn, J. Ko, B. Dunn, U. Wiesner, D. J. Milliron, S. H. Tolbert, *ACS Nano* **2012**, *6*, 6386.
- [10] M. Rawolle, M. A. Niedermeier, G. Kaune, J. Perlich, P. Lellig, M. Memesa, Y.-J. Cheng, J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5131.
- [11] Y. Ren, Z. Ma, P. G. Bruce, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4909.
- [12] M.-S. She, T.-Y. Lo, H.-Y. Hsueh, R.-M. Ho, *NPG Asia Mater.* **2013**, *5*, e42.
- [13] J. Zhou, G. R. Whittell, I. Manners, *Macromolecules* **2014**, *47*, 3529.
- [14] E. Ionescu, H.-J. Kleebe, R. Riedel, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5032.
- [15] S. Kaur, M. Gallei, E. Ionescu, in *Organic-Inorganic Hybrid Nanomaterials* (Eds.: S. Kalita, Y. Haldorai), Springer International Publishing, Cham **2015**, pp. 143–185.
- [16] G. Mera, M. Gallei, S. Bernard, E. Ionescu, *Nanomaterials* **2015**, *5*, 468.
- [17] Q. D. Nghiem, D.-P. Kim, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3735.
- [18] M. Gallei, J. Li, J. Elbert, M. Mazurowski, A. Schönberger, C. Schmidt, B. Stühn, M. Rehahn, *Polymers* **2013**, *5*, 284.
- [19] J. Li, B. Kuttich, M. Gallei, J. Elbert, M. Rehahn, B. Stühn, *Polymer* **2013**, *54*, 5703.
- [20] S. Kawahara, A. Nagai, T. Kazama, A. Takano, Y. Isono, *Macromolecules* **2004**, *37*, 315.
- [21] K. Matsumoto, H. Shimazu, M. Deguchi, H. Yamaoka, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, *35*, 3207.
- [22] K. Aissou, M. Mumtaz, G. Fleury, G. Portale, C. Navarro, E. Cloutet, C. Brochon, C. A. Ross, G. Hadziioannou, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 261.
- [23] J. Garnier, J. Arias-Zapata, O. Marconot, S. Arnaud, S. Bohme, C. Girardot, D. Buttard, M. Zelsmann, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 9954.
- [24] A. Legrain, G. Fleury, M. Mumtaz, C. Navarro, J. Arias-Zapata, X. Chevalier, I. Cayrefourcq, M. Zelsmann, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 43043.
- [25] K. Aissou, M. Mumtaz, G. Portale, C. Brochon, E. Cloutet, G. Fleury, G. Hadziioannou, *Small* **2017**, *13*.
- [26] K. Matsumoto, U. Mizuno, H. Matsuoka, H. Yamaoka, *Macromolecules* **2002**, *35*, 555.
- [27] M. Gallei, S. Tockner, R. Klein, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 889.
- [28] K. Aissou, M. Mumtaz, A. Alvarez-Fernandez, J. Mercat, S. Antoine, G. Pécastaings, V. Ponsinet, C. Dobrzynski, G. Fleury, G. Hadziioannou, *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, 1700754.
- [29] K. Aissou, M. Mumtaz, H. Bouzit, G. Pécastaings, G. Portale, G. Fleury, G. Hadziioannou, *Macromolecules* **2019**, *52*, 4413.
- [30] K. Aissou, M. Mumtaz, A. Alvarez-Fernandez, J. Mercat, S. Antoine, G. Pécastaings, V. Ponsinet, C. Dobrzynski, G. Fleury, G. Hadziioannou, *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, e1700754.
- [31] S. Lee, L.-C. Cheng, K. G. Yager, M. Mumtaz, K. Aissou, C. A. Ross, *Macromolecules* **2019**, *52*, 1853.
- [32] K. Aissou, M. Mumtaz, P. Marcasuzaa, C. Brochon, E. Cloutet, G. Fleury, G. Hadziioannou, *Small* **2017**, *13*.
- [33] S. Lee, A. Subramanian, N. Tiwale, K. Kisslinger, M. Mumtaz, L.-Y. Shi, K. Aissou, C.-Y. Nam, C. A. Ross, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 5309.
- [34] K. Aissou, W. Kwon, M. Mumtaz, S. Antoine, M. Maret, G. Portale, G. Fleury, G. Hadziioannou, *ACS Nano* **2016**, *10*, 4055.
- [35] L.-Y. Shi, A. Subramanian, L. Weng, S. Lee, K. Kisslinger, C.-Y. Nam, C. A. Ross, *Nanoscale* **2022**.
- [36] A.-K. Grefe, B. Kuttich, L. Stühn, R. Stark, B. Stühn, *Soft Matter* **2019**, *15*, 3149.
- [37] J. R. Burns, D. Turnbull, *J. Appl. Phys.* **1966**, *37*, 4021.
- [38] R. Cormia, F. Price, D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 1333.
- [39] J. Koutsky, A. Walton, E. Baer, *J. Appl. Phys.* **1967**, *38*, 1832.
- [40] W. Zha, C. D. Han, D. H. Lee, S. H. Han, J. K. Kim, J. H. Kang, C. Park, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2109.
- [41] O. Urakawa, A. Yasue, *Polymers* **2019**, *11*, 1153.
- [42] M. Appold, C. Rüttiger, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, *219*, 1700187.
- [43] M. Olvera De La Cruz, I. C. Sanchez, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2501.
- [44] J. Park, S. Jang, J. K. Kim, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2015**, *53*, 1.
- [45] J. Wang, M. Muller, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 11384.
- [46] G. Porod, *Kolloid-Zeitschrift* **1951**, *124*, 83.
- [47] P. Linder, T. Zemb, *Delta Series*, Elsevier, Netherlands **2002**.
- [48] J. K. Percus, G. J. Yevick, *Phys. Rev.* **1958**, *110*, 1.
- [49] R. I. Stanković, R. W. Lenz, F. E. Karasz, *Eur. Polym. J.* **1990**, *26*, 359.

## 4.2 Untersuchung der Selbstanordnung eines amorph-kristallinen BCP in flüssigen Medien

Diese Arbeit wurde in *Macromolecules* veröffentlicht:

H. Hübner, B.-J. Niebuur, T. Büttner, M. Koch, B. Stühn, T. Kraus, D. Scheschkewitz, M. Gallei, *Self-Assembly of Amphiphilic Carbosilane-Based Block Copolymers in Organic Media and Structure Formation in Colloidal Confinement*, *Macromolecules* **2022**, 55, 21, 9442–9451.  
DOI: 10.1021/acs.macromol.2c01853

Die *Supporting Information* ist elektronisch abrufbar unter <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c01853>.

Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [397] Copyright© 2022, American Chemical Society.

Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 70 %.

Erläuterung der Beiträge der Mitautor\*innen:

Hanna Hübner	Konzeptentwicklung, Methodik, Analytik, Verfassen der Publikation, Visualisierung
Bart-Jan Niebuur	Methodik, Analytik
Thomas Büttner	Methodik, Analytik
Marcus Koch	Methodik, Analytik
Bernd Stühn	Überarbeitung der Publikation
Tobias Kraus	Überarbeitung der Publikation
David Scheschkewitz	Überarbeitung der Publikation
Markus Gallei	Konzeptentwicklung, Projektleitung, Verfassen und Überarbeitung der Publikation

Wird ein Blockcopolymer mit einem kristallisierbaren Polymersegment in ein Lösungsmittel eingebracht, so sind nebst dem Entmischungsbestreben der einzelnen Polymersegmente, die Kristallisation und die Wechselwirkung des Polymers mit dem umgebenden Medium relevante Faktoren, welche die Selbstanordnung des Polymers maßgeblich beeinflussen.

Nachfolgend sollen die zuvor in der Publikation *Crystalline Carbosilane-Based Block Copolymers: Synthesis by Anionic Polymerization and Morphology Evaluation in the Bulk State*<sup>272</sup> hergestellten und in Hinblick auf ihre Strukturausbildung in der Bulkphase analysierten Blockcopolymere nun bezüglich ihrer Selbstanordnung in einem flüssigen Medium und der Stabilität der daraus resultierenden Strukturen untersucht werden.

Zunächst sollen die Polymere in Isopropanol eingebracht werden, da sich erhofft wird, dass die in dem Lösungsmittel löslichen P2VP-Anteile eine stabilisierende Corona für die in Isopropanol unlöslichen PDMSB-Segmente darstellen. Hierbei wurde festgestellt, dass sich die Polymere in Isopropanol ohne Verbleiben eines festen Rückstandes einbringen lassen, woraufhin sich die flüssige Phase jedoch in Abhängigkeit der Polymerkonzentration trübt. Bei anschließenden Untersuchungen mittels Transmissions- und Rasterelektronenmikroskop (TEM, REM) konnten für verschiedene Polymere plättchenartige Mizellen in unterschiedlichen Größen und Aspektverhältnissen beobachtet werden. Weiterhin wurden die gefundenen Strukturen mittels Rasterkraftmikroskop untersucht, wobei sich bei Plättchen eines ausgewählten Polymers trotz der zuvor beschriebenen Größenverteilungen gleichbleibende Dicken zeigten.

Diese Plättchen wurden anschließend im abgeschiedenen Zustand bezüglich ihrer Stabilität gegenüber verschiedenen Lösungsmitteldämpfen und erhöhter Temperatur untersucht. Hierbei zeigte sich lediglich eine strukturelle Veränderung beim Behandeln mit THF, welches in der Lage ist, beide Polymersegmente zu lösen und dem Erhitzen auf Temperaturen oberhalb der  $T_g$  von P2VP, welche höher als die  $T_m$  von PDMSB liegt.

Die thermischen Eigenschaften der BCP-Mizellen wurden weiterhin mittels DSC untersucht, welche eine temperaturinduzierte Umwandlung nahelegt. In Isopropanol erhitzte Plättchen zeigten nach einmaligem Aufheizen eine andere Schmelztemperatur und auch eine andere, sphärische Mizellstruktur, wie Messungen mittels TEM und dynamischer Lichtstreuung belegen. Die Ausbildung der plättchenartigen Mizellstrukturen wurden weiterhin durch eine alternative Präparationsmethode untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass direkt sphärische Strukturen erhalten werden können, welche auch bei 40 °C bezüglich ihrer Struktur konstant bleiben, wenn das Polymer zunächst in THF vollständig gelöst und anschließend mit Isopropanol versetzt wurde.

Die Stabilität der erhaltenen Plättchen wurde außerdem in Hinblick auf die Wechselwirkung mit anderen Lösungsmitteln evaluiert. Durch das Hinzufügen weiterer Lösungsmittel wie Ethylacetat oder Wasser konnten keine strukturellen Veränderungen der Plättchendisersion beobachtet werden, wohingegen die Zugabe der Lösungsmittel *n*-Hexan oder Diethylether mit einem Verlust der vorherigen Struktur einherging. Bei der Zugabe von Aceton oder *n*-Decan hingegen trat eine Umwandlung der Struktur zu gemischten Strukturen beziehungsweise Vesikeln auf.

Die Stabilität der mizellaren Strukturen wurde ebenfalls mittels Ultraschall untersucht und so zeigte sich, dass nach dieser Behandlung von den Plättchen nur noch die Außenhülle und deren Fragmente übrig zu bleiben schienen. Ein Abbau des Polymers konnte jedoch mittels GPC Untersuchungen ausgeschlossen werden, sodass eine Restrukturierung der Polymerstrukturen hier am wahrscheinlichsten ist.

Abschließend wurden Strukturen über die *solvent evaporation method* unter der Zuhilfenahme von Tensiden hergestellt und untersucht, bei welchen es sich vorwiegend um zwiebelartig aufgebaute, coaleszierende und Golfballstrukturen handelt.

Diese Arbeit befasst sich zusammenfassend mit der Selbstanordnung von PDMSB-*b*-P2VP in Isopropanol und einer Evaluation der Stabilität der resultierenden Strukturen gegenüber verschiedenen äußeren Faktoren sowie der Strukturausbildung des BCP in kolloidalem Confinement.

## Self-Assembly of Amphiphilic Carbosilane-Based Block Copolymers in Organic Media and Structure Formation in Colloidal Confinement

Hanna Hübner, Bart-Jan Niebuur, Thomas Büttner, Marcus Koch, Bernd Stühn, Tobias Kraus, David Scheschkewitz, and Markus Gallei\*

Cite This: *Macromolecules* 2022, 55, 9442–9451

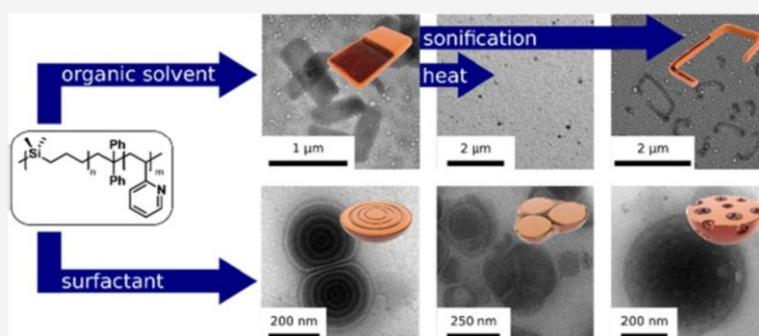
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information



**ABSTRACT:** Block copolymers (BCPs) are known to self-assemble into various structures. In particular, crystallization-driven self-assembly (CDSA) strategies revealed a high potential for expanding the scope of obtainable structures at the nanometer length scale. Herein, we report the characterization of different self-assembled structures of a series of amorphous-crystalline BCPs poly(dimethyl silacyclobutane)-*block*-poly(2-vinyl pyridine) (PDMSB-*b*-P2VP). The polymers and their structure formation in different solvents were analyzed, and their response toward different solvent vapors and temperatures in the deposited state was evaluated by transmission and scanning electron microscopy (TEM, SEM) and atomic force microscopy (AFM). The influence of additional solvents, temperature, and ultrasonication on colloidal dispersions was investigated with additional dynamic light scattering (DLS) and differential scanning calorimetry (DSC) experiments. Finally, the polymer was introduced to a colloidal confinement by employing the solvent evaporation method in the presence of cetyl-*N,N,N*-trimethylammoniumbromide (CTAB) or 16-hydroxycetyl-*N,N,N*-triethylammoniumbromide (CTEAB-OH) as surfactants, resulting in a plethora of additional colloidal structures.

### INTRODUCTION

Block copolymers (BCPs) containing both crystallizable and amorphous polymer segments provide very interesting features due to their high structural variability compared to their fully amorphous counterparts. In the bulk state, crystallizable polymers can experience confinement effects as well as induce breakout crystallization depending on the chosen polymers and the stoichiometric composition of the constituting building blocks. The so-called crystallization-driven self-assembly (CDSA) provides a versatile tool by tuning the crystallization process of the sample to give rise to numerous fascinating structures.<sup>1–4</sup> Especially when BCPs are introduced to solvents that favor only one of the polymer segments, the insoluble parts collapse into unique morphologies stabilized by swollen polymer segments in the surrounding media. Besides spherical micelles, this self-assembly process creates various shapes such as platelets,<sup>5–8</sup> cylindrical micelles,<sup>9–13</sup> flower-like aggregates,<sup>14–16</sup> or vesicles<sup>17,18</sup> with potential applications, e.g., in

the field of catalysis,<sup>19,20</sup> optical devices,<sup>21,22</sup> and biomedicine.<sup>23–25</sup>

Self-assembly of poly(1,1-dimethylsilaferrocenophane) (PFS)-based BCP formulations has been shown to result in a variety of fascinating structures, such as cylindrical micelles<sup>9–11</sup> and platelet structures.<sup>5–7</sup> In particular, the former gained enormous attention, and various different polymers and preparation methods have been reported.<sup>9,11,26–30</sup> The PFS-based systems are complemented by PFS-free BCPs with crystallizable segments, which form platelet micelles,<sup>8</sup> cylin-

Received: September 6, 2022

Revised: October 5, 2022

Published: October 25, 2022



dical micelles,<sup>13,31</sup> or vesicles,<sup>17,18</sup> in various solvents and are often more readily accessible from a preparative point of view.

Poly(1,1-dimethyl silacyclobutane) (PDMSB) can be prepared by anionic ring-opening polymerization (ROP) from an easily accessible, commercially available monomer featuring the same dimethyl silane motif as PFS.<sup>32,33</sup> The resulting polymer can be used as a preceramic material, especially when applied as a BCP for nanolithographic purposes after thermal treatment, resulting in nanostructured silicon-carbide ceramics.<sup>34–38</sup> Moreover, PDMSB features an extraordinary crystallization behavior exhibiting a multiple melting phenomenon based on a recrystallization process, as described by Li et al. and gained attraction in a few other studies based on its crystallinity.<sup>39–41</sup> Scattered reports on the use of PDMSB as a di- or terblock copolymer, reveal fascinating structures in the bulk state with potential applications in lithography processes.<sup>42–52</sup> We recently investigated the crystallization behavior of a PDMSB-based BCP with emphasis on self-assembled structures in the bulk state and elucidated the confined structures in dependency of the microphase separation.<sup>41</sup> However, to the best of our knowledge, no studies of PDMSB-based BCPs in dispersion or colloidal confinement were carried out, despite the structural similarity of PDMSB to PFS, which suggests promising CDSA strategies, thus, potentially creating fascinating and unique structure assemblies.

We now report the self-assembly of a series of PDMSB-*b*-P2VP BCPs in organic solvents and under colloidal confinement. For this purpose, the BCPs were introduced to organic solvents, and structure formation was studied by transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), and atomic force microscopy (AFM). The stability of the colloidal structures toward different solvents and the influence of temperature and ultrasonication were further investigated by TEM, SEM, differential scanning calorimetry (DSC), and dynamic light scattering (DLS). Finally, it is shown how the confined morphologies can be further tailored via solvent evaporation methods in the presence of different surfactants.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Materials.** All solvents and reagents were purchased from Fisher Scientific, ABCR, Sigma-Aldrich, and Alfa Aesar and used as received unless otherwise stated. 16-Hydroxycetyl-*N,N,N*-triethylammoniumbromide was prepared as described elsewhere.<sup>2</sup> BCPs were synthesized by consecutive ring-opening anionic polymerization as described previously and shown in Scheme S1.<sup>41</sup>

**Instrumentation.** TEM images were recorded on a JEOL (Akishima, Tokio, Japan) JEM-2100 LaB<sub>6</sub> electron microscope at 200 kV acceleration voltage via a Gatan (Pleasanton, CA, United States) Orius SC1000 camera in bright field mode. Processing of data was carried out using the Gatan Microscopy Suite Version 2.32.888.0.

SEM was carried out on a Zeiss (Oberkochen, Germany) Sigma VP device (GeminiSEM 500) using the software SmartSEM Version 6.07. The samples were mounted on an aluminum stud 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 an in-lens detector with acceleration voltages between 1 and 3 kV in high-current mode and a 20  $\mu\text{m}$  aperture.

AFM was performed on a Bruker (Karlsruhe, Germany) Dimension Icon in a glovebox under an atmosphere of argon. Vibration isolation was achieved by a Herzan TS-140+40 active isolation table. Atomic force micrographs were recorded in tapping mode with a Bruker ScanAsyst-air probe with a nominal force constant of  $k = 0.4 \text{ N m}^{-1}$ .

Actual spring constants were determined by the thermal tune method, and the tip geometry was reconstructed by deconvolution on a sample of polycrystalline titanium. Images of 10.0  $\mu\text{m}$  scan size were recorded with 512  $\times$  512 data points and a scan rate of 0.5 Hz. The data were processed with Nanoscope Analysis 1.40 software.

For polarization light microscopy measurements, a CF43 microscope (Olympus, Hamburg, Germany) with a Plan CN 10 $\times$  object lens and a numeric aperture of 0.25 was used.

DLS measurements were carried out using an ALV/CGS-3 goniometer setup (ALV-Laser Vertriebsgesellschaft mbH, Langen, Germany). The samples were measured in cylindrical quartz cells (optical path length 10 mm), mounted in a thermostated toluene bath. A 35 mW HeNe laser with a wavelength of  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$  illuminated the sample. Intensity correlation functions,  $g_2(\tau)$ , were determined in pseudo-cross-correlation mode using an ALV/LSE-5004 correlator. Angle-dependent measurements were performed at scattering angles  $\theta$  ranging from 25° to 150° in steps of 5°, at a temperature of 20 °C. At each angle, a measurement with a duration of 30 s was performed. Temperature-dependent measurements were performed at  $\theta = 90^\circ$ . Starting at 20 °C, the sample was heated to 30, 35, and 40 °C, followed by cooling to 20 °C. After each temperature change, the samples were equilibrated for at least 15 min, followed by six measurements with a duration of 30 s each. Model fits using a stretched exponential function were used to determine the hydrodynamic radius,  $R_h$ , of the particles. The data analysis is described in more detail in the SI.

DSC was carried out with a DSC 214 F1 Polyma from Netzsch (Selb, Germany) with nitrogen as protective and purge gas with flow rates of 60 and 40 mL  $\text{min}^{-1}$ , respectively, in aluminum crucibles with a pierced lid. The heating and cooling rate was 10 K  $\text{min}^{-1}$ . Obtained data were processed using the software NETZSCH Proteus Thermal Analysis 8.0.1.

Sonification experiments were carried out using an Elmasonic P 120 H sonication bath from Elma (Wetzikon, Swiss) at a frequency of 37 kHz with 100% intensity 220 W effective sonification power at 25 °C.

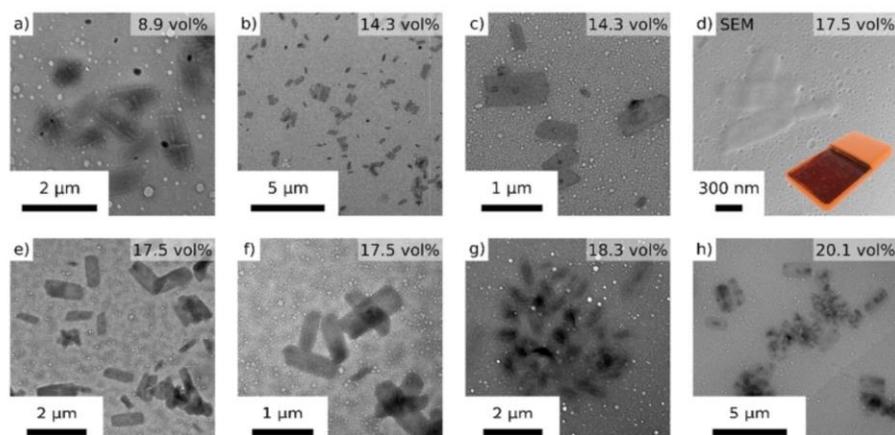
For size-exclusion chromatography (SEC) measurements, an Agilent (Santa Clara, CA, United States) 1260 Infinity II setup with THF as the eluent at a flow rate of 1 mL  $\text{min}^{-1}$  was used. An SDV column set (1000, 5000, 6000 Å) from Polymer Standards Service (PSS, Mainz, Germany) and a PSS Security2 RI/UV detector were used. Calibration was carried out using polystyrene standards (PSS Mainz).

**Preparation of Micelles in Organic Solvents.** The polymer was dissolved in either isopropanol or *n*-hexane with a concentration of up to 1 mg  $\text{mL}^{-1}$ , and the dispersion was drop-cast on a carbon-coated copper grid. As an alternative preparation, the polymer was dissolved in a small amount of THF, resulting in a concentration of 5 mg  $\text{mL}^{-1}$ , and isopropanol was added to obtain the desired concentration. For the experiments with other solvents, ethyl acetate, water, diethyl ether, *n*-hexane, acetone, or *n*-decane was added to the samples prepared in isopropanol in a 1:1 volume ratio, resulting in an overall concentration of 0.5 mg  $\text{mL}^{-1}$ , prior to drop-casting onto the copper grid. The sonicated samples were obtained by placing a sample with a concentration of 1 mg  $\text{mL}^{-1}$  in a sonification bath for 20 to 30 min.

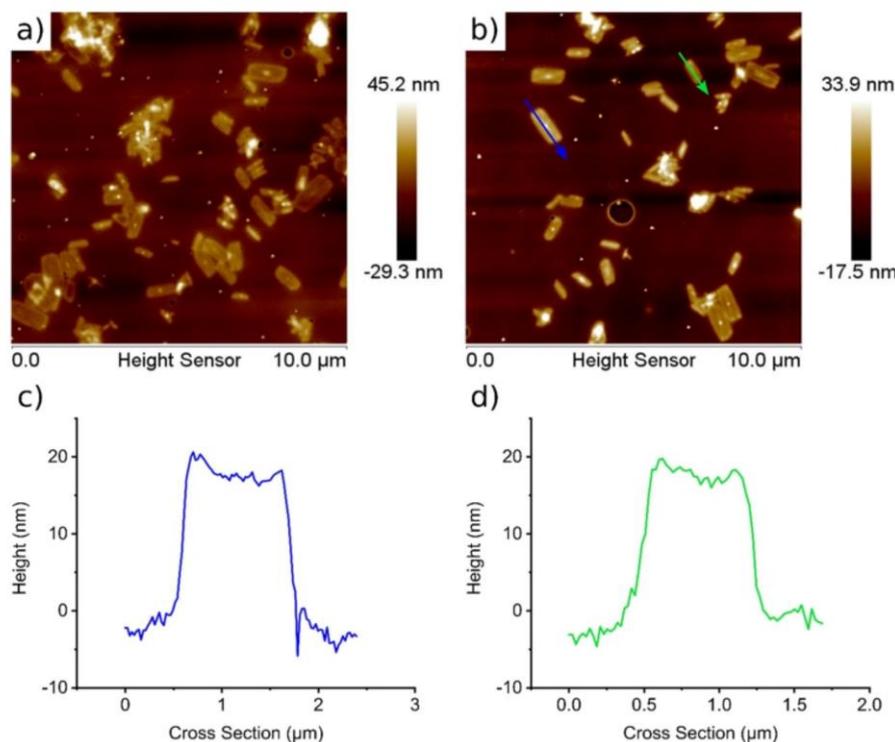
**Solvent Evaporation Method for Surfactant Modified Colloidal Confinement.** The surfactants, namely, cetyl-*N,N,N*-trimethylammoniumbromide (CTAB) and 16-hydroxycetyl-*N,N,N*-triethylammoniumbromide (CTEAB-OH), were mixed in the desired composition and dissolved in ultra-pure water (0.05 wt %). 10 mL of this solution was mixed with 1.5 g of 1 wt % solution of the respective BCP in chloroform. After sonification for 5 min, the mixture was stirred for 3 days with an open lid in order to evaporate the chloroform.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Micelle Formation in Organic Solvents.** To investigate the structure formation and self-assembly capabilities of the amphiphilic BCP PDMSB-*b*-P2VP in organic solvents, BCPs



**Figure 1.** TEM images of (a) PDMSB<sub>153</sub>-*b*-P2VP<sub>1479</sub> (8.9 vol % PDMSB), (b,c) PDMSB<sub>150</sub>-*b*-P2VP<sub>842</sub> (14.3 vol % PDMSB), (d) SEM image of PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> (17.5 vol % PDMSB) with schematic illustration of a platelet micelle, (e,f) TEM images of PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> (17.5 vol % PDMSB), (g) PDMSB<sub>153</sub>-*b*-P2VP<sub>639</sub> (18.3 vol % PDMSB), and (h) PDMSB<sub>145</sub>-*b*-P2VP<sub>341</sub> (20.1 vol % PDMSB) prepared as deposited micelles from isopropanol.

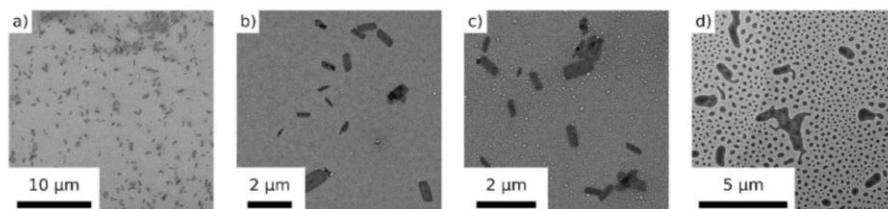


**Figure 2.** (a,b) AFM images of PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> platelets deposited from isopropanol and (c,d) their corresponding height profile.

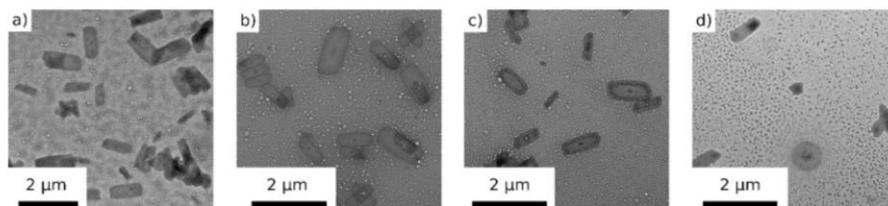
with a PDMSB content of 4.8 to 62.3 vol % and molecular weights ranging from 17,400 to 592,200 g mol<sup>-1</sup>, according to SEC measurements in tetrahydrofuran (THF) against a polystyrene standard, were synthesized via sequential anionic ROP, as described previously (Table S1).<sup>41</sup> PDMSB represents the hydrophobic polymer segment and provides the crystallinity of the investigated BCPs whereas the hydrophilic, amorphous polymer segment consisted of P2VP.

To create self-assembled structures in dispersion with a PDMSB core and a swollen P2VP corona, PDMSB-*b*-P2VP samples were introduced to isopropanol, which was expected

to dissolve the P2VP block segments, whereas the PDMSB segments form the core of the structures. Upon shaking, the solvent turned turbid without precipitation of polymer for several days within the tested concentrations of up to 2 mg mL<sup>-1</sup>. This turbidity first suggested the formation of dispersed structures acting as scattering centers resulting in an opacity of the samples. TEM and SEM images of the drop-casted micelles (Figure 1) revealed that polymers up to a PDMSB content of 20.1 vol % formed platelets with almost rectangular shapes in different sizes up to about 2 μm for the longer side. We expect the formation of crystalline PDMSB domains to be the reason



**Figure 3.** TEM images of drop-casted PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> micelles prepared in isopropanol, solvent annealed with (a,b) isopropanol vapor, (c) *n*-hexane vapor, and (d) THF vapor.



**Figure 4.** TEM images of deposited micellar platelets of PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> prepared in isopropanol (a) without thermal annealing, (b) thermally annealed at 40 °C, (c) thermally annealed at 80 °C, and (d) thermally annealed at 120 °C.

for this rectangular outline as micelles with an amorphous core usually form spherical objects. The proof of the material exhibiting crystalline domains is still under investigation to validate this theory.

Comparable to the above-described samples, for polymers with a PDMSB content of 25.7 to 52.3 vol %, no solid residue was visible when introduced to isopropanol. In this case, however, no clear micellar structure was obtained according to the TEM results (Figure S1).

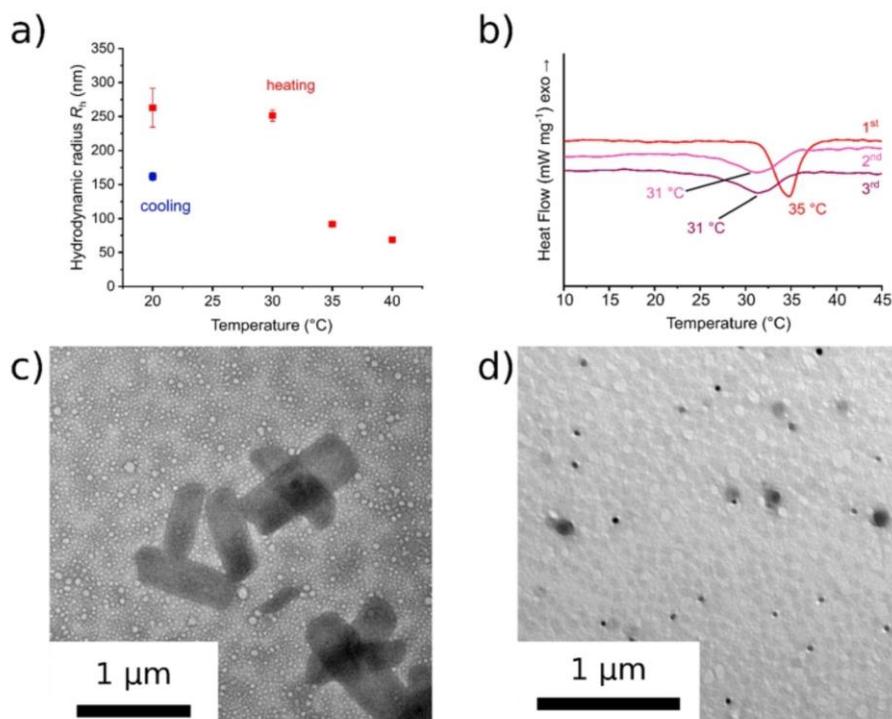
For the synthesized polymers with higher amounts of PDMSB (above 60.5 vol %), a solid residue remained after micelle preparation in isopropanol. Therefore, the preparation protocol was altered, changing the solvent to *n*-hexane. *n*-Hexane should be a more suitable solvent for PDMSB, and we thus anticipated the formation of inverted structures with a P2VP core and a PDMSB corona. In contrast to the rectangular platelets described above, the TEM images (Figure S2) revealed objects with a spherical shape, which may be due to spherical micelles or vesicles, as can be concluded from the images of the sample with 60.5 vol % PDMSB.

After analyzing several BCPs in *n*-hexane or isopropanol, we focused the investigation on the platelet micelles, which were derived by self-assembly of the polymer PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> in isopropanol. Besides their unique rectangular outline, these colloidal samples were rather uniform in shape (Figure 1d–f) compared to the other analyzed polymer micelles. For more detailed insights into the structure, AFM measurements were performed. The AFM images (Figure 2a,b) confirm the platelet structure as observed before via TEM and SEM measurements, but AFM also provides an estimation of the thickness of the self-assembled structures. The average thickness of the platelets was determined to  $34 \pm 12$  nm and is exemplarily shown in the cross-sections (Figure 2c,d) as indicated in Figure 2b. Notably, the thickness of the shown cross-sections seems to be more or less independent of the length and width of the analyzed platelets. The uniform thickness distribution indicates anisotropic growth of the platelet in the horizontal direction (see color codes in Figure 2a,b). Only the overlap of one or more platelets has a significant effect on the measured thickness.

Moreover, polarization light microscopy measurements were performed. Here it must be noted that the platelets as measured previously by TEM, SEM, and AFM are too small in size to be observable due to the resolution limit of a light microscope. Nevertheless, some structures are visible here, which might be due to the polymer forming larger aggregates. When analyzing those structures with polarized light (Figure S3), the sample seems to be partially birefringent which can be caused by crystalline PDMSB regions that consequently might be the reason for the unique shape of the platelet micelles.

**Platelet Stability and Influence of Solvent Vapor and Temperature.** To investigate the stability of the prepared platelets consisting of PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> in isopropanol after deposition, solvent vapor treatment and thermal annealing experiments were performed. For this purpose, PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> platelets in isopropanol were deposited, treated with isopropanol or *n*-hexane vapor, and subsequently analyzed by means of TEM (Figure 3a–c). The applied solvent vapor should lead to a selective swelling of the P2VP and the PDMSB segment, respectively, leading to a higher chain mobility of the polymers and facilitating potential structural changes and reorganization. Since no significant structural changes could be observed after the treatment with isopropanol or *n*-hexane vapor in the performed TEM analysis, the platelet structure was considered to be rather stable in the deposited state. However, when exposing the deposited platelets to THF vapor (Figure 3d), the platelets lose their shape completely due to dissolution of both BCP segments.

The influence of temperature on the platelet-shaped micelles was analyzed by heating the deposited micelles to 40, 80, and 120 °C in a preheated oven under air overnight and subsequently cooled down to room temperature. After the treatment at 40 °C (Figure 4b), which is higher than the melting temperature  $T_m$  of PDMSB according to the DSC thermogram (Figure S4), the outer edges of the micelles appeared to be sharper and darker compared to the nonannealed sample (Figure 4a). It is assumed that the melting of the PDMSB segment promoted an enhanced chain mobility, as known for the thermal annealing of BCP thin films.<sup>53–56</sup> The temperature treatment, however, did not



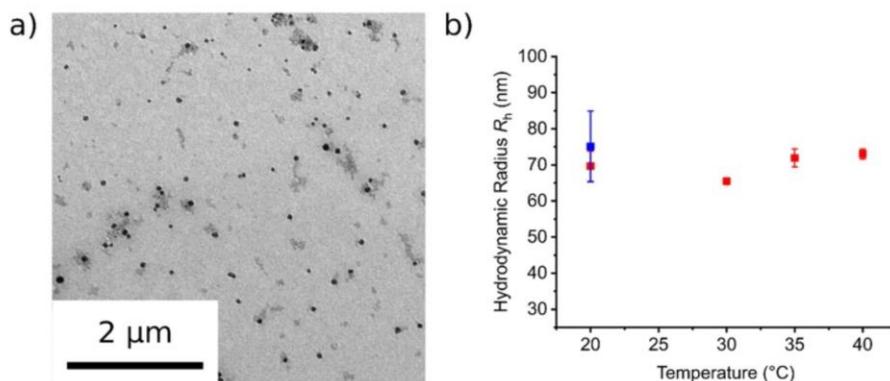
**Figure 5.** (a) Mean values of  $R_h$  of PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> in isopropanol obtained from DLS measurements. The error bars represent one standard deviation, determined from the six individual measurements at each temperature. The sample was heated stepwise from 20 to 40 °C (red) and subsequently cooled back to 20 °C (blue) (b) heating cycles of DSC measurements of PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> in isopropanol, (c) TEM image of deposited PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> in isopropanol, and (d) TEM image of deposited PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> in isopropanol captured after DSC experiments of PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> in isopropanol.

change the overall shape of the particles. This might be due to the stabilizing effects of the P2VP matrix with a glass transition temperature of 99 °C preventing a change of the overall shape. After heating the sample up to 80 °C, a more pronounced fine line becomes present at the edges of the platelet, whereas the overall shape remains constant (Figure 4c). Finally, after heating the sample up to 120 °C, which is above the glass transition temperature of P2VP, most platelets completely lose their rectangular shape (Figure 4d). Apparently, the platelets are rather stable in the deposited form unless applying conditions that enhance the chain mobility of the P2VP segment leading to the loss of the overall rectangular shape.

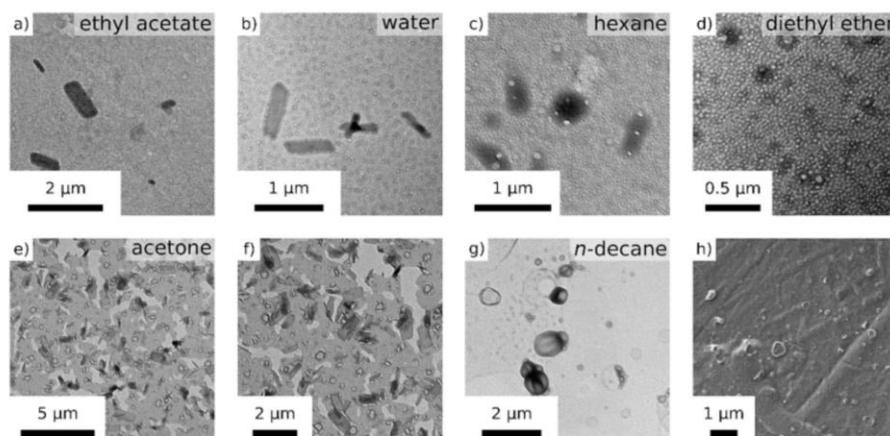
To analyze the micellar behavior in dispersion, DLS measurements were performed (Figure 5a). For self-assembled polymer structures derived in isopropanol at 20 °C, a mean hydrodynamic radius,  $R_h$ , of  $263 \pm 29$  nm was found. In addition, the influence of temperature on the micelle dispersion was investigated by heating the dispersion stepwise to 40 °C and subsequently cooling it back to 20 °C, as described in more detail in the Experimental Section. Upon heating the sample to 40 °C,  $R_h$  decreased consequently and resulted to  $69 \pm 3$  nm at 40 °C, indicating a structural change upon melting the PDMSB segment. After cooling the dispersion back to 20 °C,  $R_h = 162 \pm 4$  nm was determined from the DLS data, which is significantly lower than the original value of  $263 \pm 29$  nm. This points to a distinct structural transition of the platelets due to the melting of PDMSB. This transition can also be observed when analyzing a micelle dispersion by means of DSC. As Figure 5b shows,

within the first heating cycle, an endothermic process at 35 °C could be observed, which can be associated with the melting of the PDMSB block segment (Figure S4). For the second and third heating cycle, the melting signal was less dominant and shifted to 31 °C. The reproducibility of the melting signal of the third heating cycle compared to the second indicates an irreversible change with respect to the resulting structure after the melting process compared to the nonheated micelles. Interestingly, no crystallization signal was visible within the cooling cycles (Figure S5). Finally, the structural change was analyzed via TEM. While the dispersion consisted of rectangular platelets prior to the thermal treatment (cf. TEM analysis Figure 5c), the diluted DSC sample, which was repeatedly heated to 40 °C, revealed spherical micelles with a diameter of  $49 \pm 5$  nm (Figure 5d). This result is in good agreement with the observed changes upon heating by DLS and DSC measurements. This suggests that the originally observed platelet structure was achieved due to the presence of crystalline PDMSB species resulting in a structure which is stable, as long as the P2VP corona remains brittle as shown in the solvent treatment and heating experiments in the deposited state. In dispersion, however, the P2VP corona is in a swollen and therefore flexible state, which allows the micelles to transform into spherical structures which persist upon further heating and cooling.

To gain further insight into the self-assembly process of the polymer and the resulting structures in isopropanol, an altered preparation protocol was applied. Here, the polymer is introduced to THF which is able to solubilize both polymer segments. Subsequently, isopropanol was added, which



**Figure 6.** (a) TEM image of drop-casted PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> prepared in THF and isopropanol. (b) Mean values of  $R_h$  of PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> prepared in THF and isopropanol obtained from DLS measurements. The error bars represent one standard deviation, determined from the six individual measurements at each temperature. The sample was heated stepwise from 20 to 40 °C (red) and subsequently cooled back to 20 °C (blue).



**Figure 7.** TEM images of PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> in isopropanol after the addition of (a) ethyl acetate, (b) water, (c) hexane, (d) diethyl ether, (e,f) acetone, (g) *n*-decane, and (h) SEM image of PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> in isopropanol after the addition of *n*-decane.

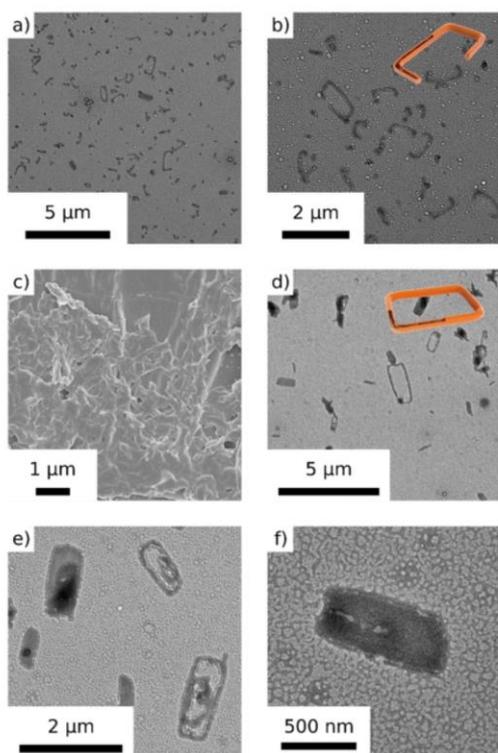
strongly favors interactions with P2VP domains. Using this micelle preparation strategy, no platelets can be observed as shown by TEM measurements (Figure 6a). The spherical micelles formed under these conditions show a diameter of  $65 \pm 8$  nm and are comparable in size and shape to the observed micelles prepared in isopropanol as the only solvent after performing DSC measurements (Figure 5d). When analyzing the micelles prepared with THF by means of DLS (Figure 6b), a hydrodynamic radius of  $70 \pm 4$  nm is found at 20 °C, which remained more or less constant upon heating to 40 °C ( $65 \pm 1$  nm at 30 °C,  $72 \pm 2$  nm at 35 °C,  $73 \pm 1$  nm at 40 °C) and subsequent cooling back to 20 °C ( $75 \pm 10$  nm). These findings again point toward the dependency of the obtained structures on the existence of crystalline PDMSB domains: as dissolving the PDMSB segments in THF before the structure formation process, i.e., the addition of isopropanol, leads to spherical structures, the preparation route without the addition of THF leads to structures with a rectangular outline, as crystalline PDMSB domains can be expected in the latter case.

To further elucidate the effect of the used solvents on the platelet formation process, a sample of platelet micelles derived from polymer PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> in isopropanol was subjected to ethyl acetate, water, hexane, diethyl ether, acetone, or *n*-decane in a volume ratio of 1:1 and analyzed

by TEM. In the case of ethyl acetate and water as additive (Figure 7a,b), no changes of the platelet structure were observed, whereas in the case of adding hexane or diethyl ether (Figure 7c,d), the platelets disappeared leading again to a micellar structure.

Interestingly, when acetone is added to the platelet dispersion (Figure 7e,f), the initial rectangular structure is still observed, but additionally, a second morphology emerges. Its shape is quite irregular and not uniform but clearly shows meandering or circling structures. Upon the addition of *n*-decane, however, a severe structural transformation takes place, and the platelets change their overall shape into vesicles with a size of up to 1 μm (Figure 7g,h). The performed stability tests reveal that the platelets are rather stable in the deposited state toward solvents and temperature whereas in dispersion, the structure can be influenced easily, leading to different overall shapes, such as spherical micelles upon heating or vesicles upon the treatment with *n*-decane.

**Exposition to Ultrasound.** Ultrasound is known to trigger structural deformation in polymer-based systems.<sup>57–61</sup> When exposed to ultrasound, the platelet-like structure of PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> in isopropanol changed into shallow platelets as well as their fragments without losing their overall shape and angular outline as observed by TEM measurements (Figure 8).



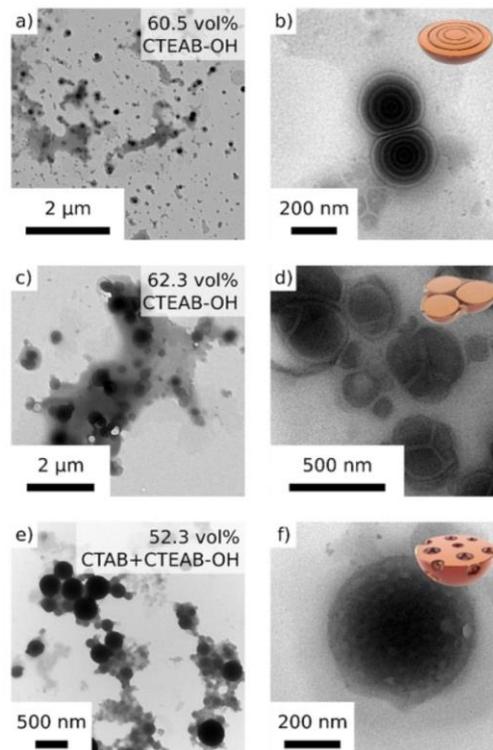
**Figure 8.** (a,b) TEM images of deposited PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> platelets prepared in isopropanol after 30 min sonification, (c) SEM image after 20 min sonification, and (d–f) TEM images after 20 min sonification. In (b) and (d) schematic illustrations of the morphologies are shown.

As those fragments seem to be rather stable in the surrounding isopropanol, it can be assumed that the P2VP corona surrounds the narrow and elongated PDMSB core completely. The width of the remaining PDMSB core seemed to be more or less constant, regardless of the overall platelet size. As different settings for the sonification lead to the complete disruption of obtained morphologies, only the exposure time was varied throughout the experiments, while intensity, frequency, and temperature were kept constant during sonification.

It is assumed that the ultrasound only degraded the crystalline structure of PDMSB in the center of the platelet, leaving the amorphous regions, e.g., the outline, intact. To investigate this further, the sonicated sample was dried and subsequently analyzed via SEC. Furthermore, PDMSB homopolymer was added to isopropanol and THF and exposed to ultrasound as well. In the case of the homopolymer in THF, it is assumed that the polymer is completely dissolved and exhibits no crystalline domains as for the sample in isopropanol, the polymer remains as an insoluble residue with presumably several crystalline regions in it. The resulting SEC data after sonification of the sample (Figure S7) clearly show no degradation compared to the original sample, neither in the block copolymer nor in the homopolymer measurements. This proves that the applied ultrasound was unable to degrade the polymer structure but triggers a rearrangement of the polymers in dispersion, leading to significant changes in the overall structure.

**Self-Assembly in Colloidal Confinement by the Influence of Surfactants.** After analyzing the self-assembly capabilities of PDMSB-*b*-P2VP in organic media, the morphology in colloidal confinement in the presence of surfactants was investigated. For this purpose, the polymer was dissolved in chloroform and emulsified with water in the presence of different surfactants. After evaporation of the chloroform, the polymer precipitates while maintaining the droplet shape. The resulting curved surface as well as the limited volume of each droplet induces a confinement, which also influences the resulting morphologies compared to the ones in the bulk state. Two surfactants with different polarities were used: (i) CTEAB-OH with a terminal hydroxyl group, which is known to favor more polar polymer-surfactant interactions (i.e., P2VP), and (ii) CTAB, which only exhibits a cetyl chain and therefore is more suitable for nonpolar interactions (i.e., PDMSB).<sup>2,62</sup> The surfactants were applied in neat form or as a 1:1 mixture.

When CTEAB-OH was used as the only surfactant, PDMSB<sub>219</sub>-*b*-P2VP<sub>135</sub> (60.5 vol % PDMSB), which revealed lamellar phases in the bulk state,<sup>41</sup> self-assembled into onion-shaped structures as shown in Figure 9a,b. For PDMSB<sub>144</sub>-*b*-P2VP<sub>82</sub> (62.3 vol % PDMSB) with only CTEAB-OH as the surfactant, coalescent structures were formed (Figure 9c,d). Here, the corona of the presumably former spherical cores seemed to have merged to reduce their surface, leading to the loss of the spherical core shape, resulting in distorted and



**Figure 9.** TEM images and schematic illustration of confined bulk morphologies obtained via solvent evaporation method prepared with 100% CTEAB-OH as surfactant of (a,b) PDMSB<sub>219</sub>-*b*-P2VP<sub>135</sub> (60.5 vol % PDMSB), (c,d) PDMSB<sub>144</sub>-*b*-P2VP<sub>82</sub> (62.3 vol % PDMSB), (e) PDMSB<sub>249</sub>-*b*-P2VP<sub>214</sub> (52.3 vol % PDMSB) with 50% CTAB, and (f) PDMSB<sub>165</sub>-*b*-P2VP<sub>730</sub> (17.5 vol % PDMSB) with 50% CTAB.

angular core structures. In the cases of BCP with PDMSB being the majority component, it is important to mention that surfactants and crystallinity are known to influence each other, resulting in an increased complexity of the system.<sup>63</sup> Interestingly, all analyzed polymers up to a content of 52.3 vol % PDMSB showed golf ball-like structures for all investigated surfactant compositions (Figure 9e,f). This kind of structure was already observed for numerous other polymers<sup>20,64–69</sup> and features a characteristic dimpled outline. Corresponding SEM images of the three different morphologies are compiled in Figure S8.

For PDMSB<sub>219</sub>-*b*-P2VP<sub>135</sub> (60.5 vol % PDMSB) and PDMSB<sub>144</sub>-*b*-P2VP<sub>82</sub> (62.3 vol % PDMSB) in varying surfactant compositions, onion-like and raspberry-like structures are suggested by TEM measurements (Figure S9).

## CONCLUSIONS

In this study, we present the self-assembly capabilities of the block copolymer PDMSB-*b*-P2VP, exhibiting a crystalline and amorphous segment, in organic media and in colloidal confinement. First, the self-assembly in isopropanol and *n*-hexane was investigated, giving rise to platelet and angular shaped micelles for several analyzed polymers. The via TEM and SEM observed structures were supported with AFM measurements, estimating the height of the platelet structures. Furthermore, the stability of the platelets in the deposited state toward solvent vapor as well as thermal influences was investigated. It was found that the deposited platelets are rather stable toward the tested parameters whereas the micelle dispersion undergoes a structural change upon heating the dispersion above the melting temperature of PDMSB as analyzed via DLS and DSC or by employing alternative preparation strategies under complete dissolution of both polymer segments. Moreover, the influence of several solvents in regard to the self-assembled structures in dispersion were analyzed, in some cases leading to drastic changes in shape. The stability of the platelet micelle dispersion toward ultrasound was also investigated, resulting in shallow platelets with a defined outline. SEC measurements showed that no degradation of the polymer occurred but rather a restructuring process. Finally, upon the introduction of surfactants by employing the solvent evaporation method, a colloidal confinement was applied to the analyzed BCPs, resulting in interesting morphologies such as onion, coalescent, or golf ball-like structures, depending on the polymer and utilized surfactants.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.2c01853>.

Supporting Information containing SEC and NMR characterization of the used polymers, additional TEM images of the polymer in a solvent, polarization light microscope images, DSC measurements, supporting DLS data and description, SEC data of the polymer treated with ultrasound, and TEM and SEM images of surfactant assisted colloidal confinement (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

Markus Gallei – Chair in Polymer Chemistry, Universität des Saarlandes, 66123 Saarbrücken, Germany; Saarene, Saarland Center for Energy Materials and Sustainability, 66123 Saarbrücken, Germany; [orcid.org/0000-0002-3740-5197](https://orcid.org/0000-0002-3740-5197); Email: markus.gallei@uni-saarland.de

### Authors

Hanna Hübner – Chair in Polymer Chemistry, Universität des Saarlandes, 66123 Saarbrücken, Germany

Bart-Jan Niebuur – INM - Leibniz Institute for New Materials, 66123 Saarbrücken, Germany

Thomas Büttner – Krupp-Chair of General and Inorganic Chemistry, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany

Marcus Koch – INM - Leibniz Institute for New Materials, 66123 Saarbrücken, Germany

Bernd Stühn – Institute for Condensed Matter Physics, Technical University of Darmstadt, 64289 Darmstadt, Germany

Tobias Kraus – INM - Leibniz Institute for New Materials, 66123 Saarbrücken, Germany; Colloid and Interface Chemistry, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany; [orcid.org/0000-0003-2951-1704](https://orcid.org/0000-0003-2951-1704)

David Scheschkewitz – Krupp-Chair of General and Inorganic Chemistry, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany; [orcid.org/0000-0001-5600-8034](https://orcid.org/0000-0001-5600-8034)

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.macromol.2c01853>

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

We thank Johannes Büscher for polarization light microscopy measurements and Lea Gemmer and Jens-Michel Pieschel for SEM measurements.

## REFERENCES

- (1) Klinger, D.; Robb, M. J.; Spruell, J. M.; Lynd, N. A.; Hawker, C. J.; Connal, L. A. Supramolecular guests in solvent driven block copolymer assembly: from internally structured nanoparticles to micelles. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5038–5042.
- (2) Schmidt, B. V. K. J.; Elbert, J.; Scheid, D.; Hawker, C. J.; Klinger, D.; Gallei, M. Metallopolymer-Based Shape Anisotropic Nanoparticles. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 731–735.
- (3) Serna, H.; Noya, E. G.; Gózdź, W. T. The influence of confinement on the structure of colloidal systems with competing interactions. *Soft Matter* **2020**, *16*, 718–727.
- (4) Schmalz, H.; Abetz, V. Block Copolymers with Crystallizable Blocks: Synthesis, Self-Assembly and Applications. *Polymer* **2022**, *14*, 696.
- (5) Mohd Yusoff, S. F.; Hsiao, M.-S.; Schacher, F. H.; Winnik, M. A.; Manners, I. Formation of lenticular platelet micelles via the interplay of crystallization and chain stretching: solution self-assembly of poly(ferrocenyldimethylsilane)-block-poly(2-vinylpyridine) with a crystallizable core-forming metalloblock. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3883–3891.
- (6) Qiu, H.; Gao, Y.; Boott, C. E.; Gould, O. E.; Harniman, R. L.; Miles, M. J.; Webb, S. E.; Winnik, M. A.; Manners, I. Uniform patchy and hollow rectangular platelet micelles from crystallizable polymer blends. *Science* **2016**, *352*, 697–701.
- (7) Nazemi, A.; He, X.; MacFarlane, L. R.; Harniman, R. L.; Hsiao, M.-S.; Winnik, M. A.; Faul, C. F.; Manners, I. Uniform “patchy”

platelets by seeded heteroepitaxial growth of crystallizable polymer blends in two dimensions. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4409–4417.

(8) Qi, R.; Zhu, Y.; Han, L.; Wang, M.; He, F. Rectangular platelet micelles with controlled aspect ratio by hierarchical self-assembly of poly (3-hexylthiophene)-b-poly (ethylene glycol). *Macromolecules* **2020**, *53*, 6555–6565.

(9) Massey, J. A.; Power, K. N.; Winnik, M. A.; Manners, I. Organometallic nanostructures: self-assembly of poly (ferrocene) block copolymers. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1559–1562.

(10) Gohy, J. F.; Lohmeijer, B. G.; Alexeev, A.; Wang, X. S.; Manners, I.; Winnik, M. A.; Schubert, U. S. Cylindrical Micelles from the Aqueous Self-Assembly of an Amphiphilic Poly (ethylene oxide)-b-Poly (ferrocenylsilane)(PEO-b-PFS) Block Copolymer with a Metallo-Supramolecular Linker at the Block Junction. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4315–4323.

(11) Gilroy, J. B.; Gädt, T.; Whittell, G. R.; Chabanne, L.; Mitchels, J. M.; Richardson, R. M.; Winnik, M. A.; Manners, I. Monodisperse cylindrical micelles by crystallization-driven living self-assembly. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 566–570.

(12) McGrath, N.; Schacher, F. H.; Qiu, H.; Mann, S.; Winnik, M. A.; Manners, I. Synthesis and crystallization-driven solution self-assembly of polyferrocenylsilane diblock copolymers with polymethacrylate corona-forming blocks. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 1923–1929.

(13) Dey, P.; Rajdev, P.; Pramanik, P.; Haag, R.; Ghosh, S. Synthesis of a Cylindrical Micelle from Hydrophilic Polymers Connected with a Single Supramolecular Structure-Directing Unit. *Macromolecules* **2020**, *53*, 7044–7052.

(14) Resendes, R.; Massey, J. A.; Dorn, H.; Power, K. N.; Winnik, M. A.; Manners, I. Supramolecular Organometallic Polymer Chemistry: Self-Assembly of a Novel Poly (ferrocene)-b-polysiloxane-b-poly (ferrocene) Triblock Copolymer in Solution. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2570–2573.

(15) He, F.; Gädt, T.; Jones, M.; Scholes, G. D.; Manners, I.; Winnik, M. A. Synthesis and Self-Assembly of Fluorescent Micelles from Poly(ferrocenyldimethylsilane-b-2-vinylpyridine-b-2,5-di(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylvinylene) Triblock Copolymer. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7953–7960.

(16) Sun, Y.; Xu, B.; Li, J.; Wang, Y.; Li, X.; Lin, S. Formation of Hierarchical Platelets with Morphological Control by Self-Assembly of Azobenzene-Containing Liquid Crystalline Diblock Copolymer. *Mater. Chem. Front.* **2022**, *6*, 1615–1622.

(17) Sakai, N.; Satoh, T.; Kakuchi, T. Rod-like amphiphile of diblock polyisocyanate leading to cylindrical micelle and spherical vesicle in water. *Macromolecules* **2014**, *47*, 1699–1704.

(18) Pramanik, P.; Ray, D.; Aswal, V. K.; Ghosh, S. Supramolecularly engineered amphiphilic macromolecules: Molecular interaction overrules packing parameters. *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 3570–3574.

(19) Wen, F.; Zhang, W.; Wei, G.; Wang, Y.; Zhang, J.; Zhang, M.; Shi, L. Synthesis of noble metal nanoparticles embedded in the shell layer of core-shell poly (styrene-co-4-vinylpyridine) microspheres and their application in catalysis. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2144–2150.

(20) Deng, R.; Liu, S.; Li, J.; Liao, Y.; Tao, J.; Zhu, J. Mesoporous block copolymer nanoparticles with tailored structures by hydrogen-bonding-assisted self-assembly. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1889–1893.

(21) Yang, D.; Pang, X.; He, Y.; Wang, Y.; Chen, G.; Wang, W.; Lin, Z. Precisely size-tunable magnetic/plasmonic core/shell nanoparticles with controlled optical properties. *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12259–12264.

(22) Chen, Y.; Wang, Z.; Harn, Y. W.; Pan, S.; Li, Z.; Lin, S.; Peng, J.; Zhang, G.; Lin, Z. Resolving optical and catalytic activities in thermoresponsive nanoparticles by permanent ligation with temperature-sensitive polymers. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 11910–11917.

(23) Chi, X.; Ji, X.; Xia, D.; Huang, F. A dual-responsive supra-amphiphilic polypseudorotaxane constructed from a water-soluble pillar [7] arene and an azobenzene-containing random copolymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1440–1443.

(24) Zhai, Z.; Zhang, W.; Ding, N.; Lin, X.; Gao, C. Protrusion of nanospikes on cholesterol-containing microgels by reduction-

responsive self-assembly in cell milieu and its influence on cell functions. *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3*, 233–241.

(25) Yu, Q.; Roberts, M. G.; Houdaihed, L.; Liu, Y.; Ho, K.; Walker, G.; Allen, C.; Reilly, R. M.; Manners, I.; Winnik, M. A. Investigating the influence of block copolymer micelle length on cellular uptake and penetration in a multicellular tumor spheroid model. *Nanoscale* **2021**, *13*, 280–291.

(26) Massey, J.; Power, K. N.; Manners, I.; Winnik, M. A. Self-assembly of a novel organometallic-inorganic block copolymer in solution and the solid state: noninvasive observation of novel wormlike poly (ferrocenyldimethylsilane)-b-poly (dimethylsiloxane) micelles. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9533–9540.

(27) Gadt, T.; Jeong, N. S.; Cambridge, G.; Winnik, M. A.; Manners, I. Complex and hierarchical micelle architectures from diblock copolymers using living, crystallization-driven polymerizations. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 144–150.

(28) Nunns, A.; Whittell, G. R.; Winnik, M. A.; Manners, I. Crystallization-Driven Solution Self-Assembly of  $\mu$ -ABC Miktoarm Star Terpolymers with Core-Forming Polyferrocenylsilane Blocks. *Macromolecules* **2014**, *47*, 8420–8428.

(29) Li, X.; Gao, Y.; Harniman, R.; Winnik, M.; Manners, I. Hierarchical Assembly of Cylindrical Block Comicelles Mediated by Spatially Confined Hydrogen-Bonding Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12902–12912.

(30) MacFarlane, L.; Zhao, C.; Cai, J.; Qiu, H.; Manners, I. Emerging applications for living crystallization-driven self-assembly. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 4661–4682.

(31) He, X.; Finnegan, J. R.; Hayward, D. W.; MacFarlane, L. R.; Harniman, R. L.; Manners, I. Living Crystallization-Driven Self-Assembly of Polymeric Amphiphiles: Low-Dispersity Fiber-like Micelles from Crystallizable Phosphonium-Capped Polycarbonate Homopolymers. *Macromolecules* **2020**, *53*, 10591–10600.

(32) Vdovin, V. M.; Pushchevaya, K.; Belikova, N. A.; Sultanov, R.; Plate, A. F.; Petrov, A. D. In *Silane derivatives with hydrocarbon bridges between silicon atoms. On the polymerization of 1, 1-dimethylsilylacyclopentane*, Doklady Akademii Nauk, Russian Academy of Sciences: 1961; pp 96–99.

(33) Weyenberg, D. R.; Nelson, L. E. Platinum-Catalyzed Reactions of Silacyclobutanes and 1, 3-Disilacyclobutanes. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2618–2621.

(34) Nghiem, Q. D.; Kim, D.-P. Direct preparation of high surface area mesoporous SiC-based ceramic by pyrolysis of a self-assembled polycarbosilane-block-polystyrene diblock copolymer. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3735–3739.

(35) Ionescu, E.; Kleebe, H.-J.; Riedel, R. Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC-NCs): Preparative approaches and properties. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5032–5052.

(36) Kaur, S.; Gallei, M.; Ionescu, E., Polymer-Ceramic Nano-hybrid Materials. In *Organic-Inorganic Hybrid Nanomaterials*, Kalia, S.; Haldorai, Y., Eds. Springer International Publishing: Cham, 2014; pp 143–185, DOI: 10.1007/12\_2014\_282

(37) Mera, G.; Gallei, M.; Bernard, S.; Ionescu, E. Ceramic nanocomposites from tailor-made preceramic polymers. *Nanomaterials* **2015**, *5*, 468–540.

(38) Shi, L.-Y.; Subramanian, A.; Weng, L.; Lee, S.; Kisslinger, K.; Nam, C.-Y.; Ross, C. A. Selective sequential infiltration synthesis of ZnO in the liquid crystalline phase of silicon-containing rod-coil block copolymers. *Nanoscale* **2022**, *14*, 1807–1813.

(39) Gallei, M.; Li, J.; Elbert, J.; Mazurowski, M.; Schönberger, A.; Schmidt, C.; Stühn, B.; Rehahn, M. Immobilization of Poly(1,1-dimethylsilylacyclobutane) by Means of Anionic Ring-Opening Polymerization on Organic Nanoparticles and Reinvestigation of Crystallization. *Polymer* **2013**, *5*, 284–302.

(40) Li, J.; Kuttich, B.; Gallei, M.; Elbert, J.; Rehahn, M.; Stühn, B. Multiple recrystallization behavior of poly(1,1-dimethylsilylacyclobutane): A combined calorimetric and small angle X-ray scattering study. *Polymer* **2013**, *54*, 5703–5711.

(41) Hübner, H.; Niebuur, B. J.; Janka, O.; Gemmer, L.; Koch, M.; Kraus, T.; Kickelbick, G.; Stühn, B.; Gallei, M. Crystalline

Carbosilane-Based Block Copolymers: Synthesis by Anionic Polymerization and Morphology Evaluation in the Bulk State. *Macromol. Chem. Phys.*, 2200178, DOI: 10.1002/macp.202200178.

(42) Matsumoto, K.; Mizuno, U.; Matsuoka, H.; Yamaoka, H. Synthesis of novel silicon-containing amphiphilic diblock copolymers and their self-assembly formation in solution and at air/water interface. *Macromolecules* **2002**, *35*, 555–565.

(43) Gallei, M.; Tockner, S.; Klein, R.; Rehahn, M. Silacyclobutane-based diblock copolymers with vinylferrocene, ferrocenylmethyl methacrylate, and [1]dimethylsilaferrocenophane. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 889–896.

(44) Aissou, K.; Mumtaz, M.; Fleury, G.; Portale, G.; Navarro, C.; Cloutet, E.; Brochon, C.; Ross, C. A.; Hadziioannou, G. Sub-10 nm features obtained from directed self-assembly of semicrystalline polycarbosilane-based block copolymer thin films. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 261–265.

(45) Aissou, K.; Kwon, W.; Mumtaz, M.; Antoine, S.; Maret, M.; Portale, G.; Fleury, G.; Hadziioannou, G. Archimedean Tilings and Hierarchical Lamellar Morphology Formed by Semicrystalline Miktoarm Star Terpolymer Thin Films. *ACS Nano* **2016**, *10*, 4055–4061.

(46) Garnier, J.; Arias-Zapata, J.; Marconot, O.; Arnaud, S.; Bohme, S.; Girardot, C.; Buttard, D.; Zelsmann, M. Sub-10 nm Silicon Nanopillar Fabrication Using Fast and Brushless Thermal Assembly of PS-*b*-PDMS Diblock Copolymer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 9954–9960.

(47) Legrain, A.; Fleury, G.; Mumtaz, M.; Navarro, C.; Arias-Zapata, J.; Chevalier, X.; Cayrefourcq, I.; Zelsmann, M. Straightforward Integration Flow of a Silicon-Containing Block Copolymer for Line-Space Patterning. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 43043–43050.

(48) Aissou, K.; Mumtaz, M.; Marcasuzaa, P.; Brochon, C.; Cloutet, E.; Fleury, G.; Hadziioannou, G. Highly Ordered Nanoring Arrays Formed by Templated Si-Containing Triblock Terpolymer Thin Films. *Small* **2017**, *13*, No. 1603184.

(49) Aissou, K.; Mumtaz, M.; Alvarez-Fernandez, A.; Mercat, J.; Antoine, S.; Pécastaings, G.; Ponsinet, V.; Dobrzynski, C.; Fleury, G.; Hadziioannou, G. Metallic nanodot patterns with unique symmetries templated from ABC triblock terpolymer networks. *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, No. e1700754.

(50) Aissou, K.; Mumtaz, M.; Bouzit, H.; Pécastaings, G.; Portale, G.; Fleury, G.; Hadziioannou, G. Bicontinuous Network Nanostructure with Tunable Thickness Formed on Asymmetric Triblock Terpolymer Thick Films. *Macromolecules* **2019**, *52*, 4413–4420.

(51) Lee, S.; Cheng, L.-C.; Yager, K. G.; Mumtaz, M.; Aissou, K.; Ross, C. A. In Situ Study of ABC Triblock Terpolymer Self-Assembly under Solvent Vapor Annealing. *Macromolecules* **2019**, *52*, 1853–1863.

(52) Lee, S.; Subramanian, A.; Tiwale, N.; Kisslinger, K.; Mumtaz, M.; Shi, L.-Y.; Aissou, K.; Nam, C.-Y.; Ross, C. A. Resolving Triblock Terpolymer Morphologies by Vapor-Phase Infiltration. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 5309–5316.

(53) LeGrand, D. Annealing. *Encycl. Polym. Sci. Technol.* **2011**, DOI: 10.1002/0471440264.pst534.

(54) Appold, M.; Grune, E.; Frey, H.; Gallei, M. One-step anionic copolymerization enables formation of linear ultrahigh-molecular-weight block copolymer films featuring vivid structural colors in the bulk state. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 18202–18212.

(55) Appold, M.; Gallei, M. Bio-inspired structural colors based on linear ultrahigh molecular weight block copolymers. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1*, 239–250.

(56) Plank, M.; Hartmann, F.; Kuttich, B.; Kraus, T.; Gallei, M. Self-assembly of amphiphilic poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-containing block copolymers in the vicinity of cellulose fibres. *Eur. Polym. J.* **2020**, *141*, No. 110059.

(57) Tanbour, R.; Martins, A. M.; Pitt, W. G.; Hussein, G. A. Drug delivery systems based on polymeric micelles and ultrasound: a review. *Curr. Pharm. Des.* **2016**, *22*, 2796–2807.

(58) Xia, H.; Zhao, Y.; Tong, R. Ultrasound-mediated polymeric micelle drug delivery. *Adv. Exp. Med. Biol.* **2016**, 365–384.

(59) Appold, M.; Mari, C.; Lederle, C.; Elbert, J.; Schmidt, C.; Ott, I.; Stühn, B.; Gasser, G.; Gallei, M. Multi-stimuli responsive block copolymers as a smart release platform for a polypyridyl ruthenium complex. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 890–900.

(60) Di Giannantonio, M.; Ayer, M. A.; Verde-Sesto, E.; Lattuada, M.; Weder, C.; Fromm, K. M. Triggered metal ion release and oxidation: ferrocene as a mechanophore in polymers. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 11445–11450.

(61) Wei, P.; Cornel, E. J.; Du, J. Ultrasound-responsive polymer-based drug delivery systems. *Drug Delivery Transl. Res.* **2021**, *11*, 1323–1339.

(62) Klinger, D.; Wang, C. X.; Connal, L. A.; Audus, D. J.; Jang, S. G.; Kraemer, S.; Killops, K. L.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J. A facile synthesis of dynamic, shape-changing polymer particles. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 7018–7022.

(63) Heinz, H.; Pramanik, C.; Heinz, O.; Ding, Y.; Mishra, R. K.; Marchon, D.; Flatt, R. J.; Estrela-Lopis, I.; Llop, J.; Moya, S. Nanoparticle decoration with surfactants: molecular interactions, assembly, and applications. *Surf. Sci. Rep.* **2017**, *72*, 1–58.

(64) Okubo, M.; Murakami, Y.; Fujiwara, T. Formation mechanism of anomalous “golf ball-like” composite polymer particles by seeded emulsion polymerization. *Colloid Polym. Sci.* **1996**, *274*, S20–S24.

(65) Okubo, M.; Yamaguchi, A.; Fujiwara, T. Thermodynamic aspects of the heterogeneous structure of “golf-ball-like” polymer particles. *Colloid Polym. Sci.* **1999**, *277*, 1005–1008.

(66) Fujibayashi, T.; Komatsu, Y.; Konishi, N.; Yamori, H.; Okubo, M. Effect of polymer polarity on the shape of “golf ball-like” particles prepared by seeded dispersion polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 6445–6449.

(67) Konishi, N.; Fujibayashi, T.; Tanaka, T.; Minami, H.; Okubo, M. Effects of properties of the surface layer of seed particles on the formation of golf ball-like polymer particles by seeded dispersion polymerization. *Polym. J.* **2010**, *42*, 66–71.

(68) Gokmen, M. T.; Du Prez, F. E. Porous polymer particles—A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 365–405.

(69) Ku, K. H.; Shin, J. M.; Klinger, D.; Jang, S. G.; Hayward, R. C.; Hawker, C. J.; Kim, B. J. Particles with Tunable Porosity and Morphology by Controlling Interfacial Instability in Block Copolymer Emulsions. *ACS Nano* **2016**, *10*, S243–S251.

### 4.3 Grafting-to eines Metallopolymers für cyclovoltammetrische Untersuchungen

Diese Arbeit wurde in *Polymer* veröffentlicht:

H. Hübner\*, R. Candeago\*, D. Schmitt, A. Schießer, B. Xiong, M. Gallei, X. Su, *Synthesis and covalent immobilization of redox-active metallopolymers for organic phase electrochemistry*, *Polymer* **2022**, 244 (5), 124656. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.124656

Die *Supporting Information* ist elektronisch abrufbar unter <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124656>.

Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [398] Copyright© 2022, Elsevier Ltd.

Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 50 %.

Erläuterung der Beiträge der Mitautor\*innen:

Hanna Hübner	Konzeptentwicklung, Methodik, Analytik, Verfassen der Publikation, Visualisierung
Riccardo Candeago	Konzeptentwicklung, Methodik, Analytik, Verfassen der Publikation, Visualisierung
Deborah Schmitt	Methodik, Analytik
Alexander Schießer	Methodik, Analytik
Beichen Xiong	Methodik, Analytik
Markus Gallei	Konzeptualisierung, Projektadministration, Verfassen und Überarbeitung der Publikation
Xiao Su	Konzeptualisierung, Projektadministration, Verfassen und Überarbeitung der Publikation

Werden Metallocene mit Ferroceneinheiten elektrochemisch geschaltet, kommt es zu einer reversiblen Überführung des Ferrocens in Ferrocenium und umgekehrt. Während Ferrocen ungeladen vorliegt, weist Ferrocenium eine positive Ladung auf. Somit ist das Lösungsverhalten aufgrund der unterschiedlichen Polarität beider Spezies extrem variabel. Dies ist für cyclovoltammetrische Messungen oftmals ungünstig, da das Material an einer Elektrode abgeschieden vorliegt und sich ein Lösen der Substanz im Elektrolyten nachteilig auf die Messqualität auswirkt.

In der hier vorgestellten Arbeit werden Poly(1,1-dimethylsilaferrocenophan) mit Ferrocen in der Hauptkette und Polyvinylferrocen als potenziell kommerziell erhältliches Polymer mit lateral

gebundenem Ferrocen über eine anionische Polymerisationsroute hergestellt und durch die Zugabe von Ethylensulfid sowie anschließender Protonierung mit einer Thiol-Endgruppe versehen.

Die so erhaltenen Polymere werden eingehend charakterisiert und ihre Fähigkeit, mittels *grafting-to* an Goldsubstrate anzubinden getestet. Anschließend werden die Polymere auf einer Goldelektrode immobilisiert und deren Schaltbarkeit sowie Stabilität in verschiedenen Lösungsmitteln getestet.

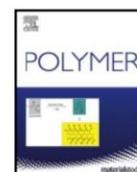
Insbesondere bei den PFS-basierten Versuchen konnten so durch eine Immobilisierung der Polymere an die Goldelektrode cyclovoltammetrische Messungen in einer Vielzahl Lösungsmitteln mit hohen Zyklenzahlen realisiert werden.



Contents lists available at ScienceDirect

Polymer

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/polymer](http://www.elsevier.com/locate/polymer)



## Synthesis and covalent immobilization of redox-active metallopolymers for organic phase electrochemistry

Hanna Hübner<sup>a,1</sup>, Riccardo Candego<sup>b,1</sup>, Deborah Schmitt<sup>a</sup>, Alexander Schießer<sup>c</sup>,  
Beichen Xiong<sup>b</sup>, Markus Gallei<sup>a,d,\*\*</sup>, Xiao Su<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Chair in Polymer Chemistry, Universität des Saarlandes, Campus Saarbrücken, 66123, Saarbrücken, Germany

<sup>b</sup> Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL, 61801, USA

<sup>c</sup> Department of Chemistry, Mass Spectrometry, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Strasse 4, 64287, Darmstadt, Germany

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

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Ferrocene  
Thiol  
Immobilization  
Metallopolymer  
Redox-polymer  
Electrochemical selective separations  
Heterogeneous interfaces  
Electrochemical sensors

### ABSTRACT

Redox-active metallopolymers are promising stimuli-responsive platforms for a range of applications including sensing, energy storage, and selective separations. In particular, heterogeneously-functionalized metallopolymers can modulate the capture and release of target molecules, driven by redox electron-transfer. However, prior metallopolymer-functionalized electrodes have been fabricated by non-covalent methods, and tailored for aqueous phase applications. As such, despite the existing potential for heterogeneous applications in organic phase, there are significant constraints to the stability of metallopolymers in organic solvents, including high solubility in solvents such as chloroform or tetrahydrofuran. We propose the immobilization of thiol-functionalized redox-active metallopolymers on metallic surfaces as a facile way to enhance stability and cyclability in organic media, and thus broaden the applicability of redox-metallopolymers for organic phase applications. We explore the anionic polymerization of metal-containing monomers vinylferrocene (VFc) and ferrocenyldimethylsilane (FS), and their thiol end-functionalization by living anionic polymerization strategies. PFS and PVFc with molar masses ranging from 1800 to 49900 g mol<sup>-1</sup> and 2900 to 6300 g mol<sup>-1</sup> respectively were prepared with a segment of poly(ethylene sulfide), as characterized by size-exclusion chromatography, NMR spectroscopy, MALDI/ToF, thermogravimetry, and elemental analysis. Both metallopolymers were immobilized on gold substrates by a grafting-to protocol, with demonstrated redox-responsiveness by electrochemical control. In the case of immobilized PVFc, *operando* electrochemical testing demonstrated the stable and reversible electrochemical cycling capabilities (>74% maximum current retained after 100 oxidation/reduction cycles) in several organic solvents including chloroform, tetrahydrofuran, ethanol, methanol, acetonitrile, and acetone. Immobilized PFS was stable in chloroform, with a 83% maximum current retained after 100 oxidation/reduction cycles. We envision future applications of these covalently immobilized metallopolymers for a broad range of fields from selective separations to sensing and energy storage.

### 1. Introduction

Redox-active polymers feature an ever-increasing number of applications in areas such as selective electrochemical separations [1–5], sensing [6,7], organic solar cells [8,9], and energy storage in organic batteries with ultrafast electron transfer [10–13]. Among these, metal-containing polymers are promising candidates for applications ranging from separations to biomedicine, with comprehensive reviews

by Zhou et al. [14], the Tang group [15,16], and other authors [17–19] describing their synthesis and end-use. A noteworthy breakthrough in the field of metallopolymer synthesis was the development of ring-opening polymerization (ROP) of strained *ansa*-metallocenophanes. The most prominent example is the ferrocenyldimethylsilane (FS) monomer, discovered by Manners and co-workers in 1992 [20,21]. Since Manners' discovery, high-molecular weight polyferrocenyldimethylsilanes (PFS) and a manifold of PFS-based

\* Corresponding author. Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL, 61801, USA.

\*\* Corresponding author. Chair in Polymer Chemistry, Universität des Saarlandes, Campus Saarbrücken, 66123, Saarbrücken, Germany.

E-mail addresses: [markus.gallei@uni-saarland.de](mailto:markus.gallei@uni-saarland.de) (M. Gallei), [x2su@illinois.edu](mailto:x2su@illinois.edu) (X. Su).

<sup>1</sup> H.H. and R.C. contributed equally.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124656>

Received 18 December 2021; Received in revised form 7 February 2022; Accepted 12 February 2022

Available online 14 February 2022

0032-3861/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

architectures with interesting properties were synthesized, while at the same time, side-chain ferrocene-containing polymers have attracted enormous attention [14,22,23]. In general, the ferrocene/ferrocenium redox couple provides a highly reversible electrochemical transition between a more hydrophobic ferrocene, and its more hydrophilic ferrocenium ion. This property has been leveraged for switching surfaces in a reversible manner, as shown in studies of cargo released from metallopolymer layers or capsules [24–26], gating membranes [27], mechanochromic sensors [28], glucose detection [6,7,29–31], change of the surface wettability [32,33], or change in structural reflection colors [33].

In particular, metallopolymer have gained intense attention recently as electrochromic platforms for selective separations [2,34–38], due to the interest in electrochemically-driven technologies for chemical and environmental applications. Ferrocene-containing metallopolymer interfaces are efficient at removing oxyanions (e.g., chromate, arsenate) from dilute aqueous solutions in the presence of competing anions, with ion capture/release modulated solely by electrochemical potential [39,40]. Interfaces with high surface area can be easily made by incorporating carbon nanotubes [40], or by employing melt-shear organization techniques to create highly porous inverse opal structures [33]. Metallopolymer have also shown versatile tunability for intermolecular interactions, with PVFc and PFS displaying distinct selectivity behavior towards various metallic oxyanion pairs [41], thus demonstrating their capability for multicomponent metal recovery. Furthermore, since monomers with different functional groups can be readily combined in a copolymer, it is possible to effortlessly incorporate various desired properties in a single multi-responsive material. For example, a carboxylic acid moiety was combined with a redox-active ferrocene unit forming poly(ferrocenylpropyl methacrylamide-co-methacrylic acid), enabling the selective adsorption of rare earth elements (REEs) (cerium, neodymium, europium, gadolinium, dysprosium) through the carboxylic moiety, and the subsequent release of the captured REEs via electrochemical oxidation of the ferrocene units [4].

Nonetheless, electrochromism with metallopolymer interfaces has been mostly confined to aqueous applications, with only limited studies in organic solvents [42,43], due to the solubility of ferrocene metallopolymer in certain solvents (e.g., chloroform or tetrahydrofuran) which prevent their non-covalent immobilization [36,43]. However, selective separation of target compounds from organic solvents is of great importance in industrial applications. For example, selective separations account for 40–70% of capital and operating costs of pharmaceutical industries, where added-value products need to be isolated from organic solvents, and they also have cardinal importance in biorefineries, for the removal of fermentation inhibitors and value-added products [44,45]. Furthermore, beyond separations, the development of energy storage systems based on redox-active polymers is gaining considerable attention [9,11,13]. For example, large scale energy storage could be obtained with redox-flow batteries based on ferrocene-/ferrocenium in various organic solvents (*N,N*-dimethylformamide, *N,N*-dimethylacetamide, tetrahydrofuran) [13]. Advantages of redox-active polymers for energy storage applications include stability, excellent processability, and the possibility of fine-tuning the redox reaction [11,46].

Overcoming the solubility limitations of metallopolymer for organic media opens a viable avenue for the creation of heterogeneous electrodes ranging from energy storage to sensing and organic-phase separations. Self-assembled monolayers (SAMs) offer a facile pathway for the fabrication of robust functional interfaces, especially on metals. SAMs form through spontaneous adsorption from a liquid or a vapor phase and can be generated on objects of all sizes and width, with dense coverages obtained in a short time scale (milliseconds to minutes) [47,48]. SAMs have been extensively investigated in electroanalytical chemistry to detect and quantify various analytes (metal ions, organic molecules, biomolecules) [49]. SAMs are commonly grafted to a metal substrate through thiol groups [47]; however, carboxylate groups have also been

employed: for example, ruthenium(II) polypyridyl complexes were grafted on gold through carboxylate groups, exemplifying a way to tailor multicomponent and multi-functional redox-active interfaces through mixed thiolate/carboxylate SAMs [50].

In this work, we carried out the synthesis and characterization of thiol-functionalized poly(vinyl ferrocene)-poly(ethylene sulfide) (PVFc-ES) and poly(ferrocenyldimethylsilane)-poly(ethylene sulfide) (PFS-ES) by anionic polymerization and subsequent addition of a ring-strained thiol-containing monomer. We successively explored the stability of the respective ferrocene-containing coating in organic solvents through *operando* electrochemical techniques (Fig. 1). Our results demonstrate that covalently immobilized ferrocene-containing polymers provide a robust redox-active interface in a variety of organic solvents, paving the way for heterogeneous electrode applications in organic media, including in sensing, separations, and even energy storage.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Solvents and reagents were purchased from Alfa Aesar, Sigma-Aldrich, Fisher Scientific, ABCR, Macron Fine Chemicals, and J.T. Baker and used as received unless otherwise stated. Tetrahydrofuran (THF) used for polymer synthesis was dried with diphenylhexyllithium (DPhLi) and freshly cryo-transferred prior to use. LiCl was dispersed in dry THF, treated with *sec*-BuLi, and stirred overnight. The solvent was dried under reduced pressure and the LiCl stored in a glovebox. FS and VFc were synthesized as previously described [51,52]. Ethylene sulfide was dried overnight by stirring with CaH<sub>2</sub> and subsequently cryo-transferred. The monomers and the end-functionalizing agent were stored in a glovebox at –20 °C. Methanol used during synthesis was dried over molecular sieve 3 Å, cryo-transferred and stored in a glovebox.

### 2.2. Characterization and instrumentation

**NMR spectra** were recorded on a Bruker Avance II 400 spectrometer at 400 MHz and processed with MestReNova by Mestrelab Research. The chemical shifts are referenced relative to the deuterated solvent used. For **size exclusion chromatography** (SEC) measurements, an Agilent 1260 Infinity II setup with THF as the eluent at a flow rate of 1 mL min<sup>–1</sup> was employed. A 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) and a PSS Security2 RI/UV detector were used. Calibration was carried out using polystyrene (PS) standards from PSS.

**MALDI-TOF/TOF** were measured employing an Autoflex speed (Bruker) in positive reflection mode with a DCTB matrix, and with sodium salt addition in the case of the homopolymers. Calibration was carried out using PEG standards. **Thermogravimetric analysis** (TGA) was carried out employing a TG 209 F1 Libra from Netzsch under a nitrogen atmosphere. The maximum temperature was 600 °C and the heating rate 10 K min<sup>–1</sup>. **Elemental analysis** was performed on a Vario Micro Cube (Elementar). The **contact angle** (CA) was determined using a Nikon D5000 camera and open drop 3.3.1 (Gaudi). **Cyclic voltammetry** (CV) measurements were conducted employing an EmStat3+ (Belltec) as the potentiostat, an Ag/AgCl reference electrode and a Pt-electrode as the counter electrode. The gold wafer used as the working electrode was placed in the CV cell with 5 mL of an aqueous degassed 100 mM NaClO<sub>4</sub> solution in a nitrogen atmosphere. For referencing against Fc/Fc<sup>+</sup>, ferrocene was drop-casted from a solution in THF on an Au-wafer and measured subsequently.

**Electrochemical quartz crystal microbalance** with dissipation monitoring (EQCM-D) measurements were run with a 3-electrode setup (SP-200, BioLogic, and BluQCM QSD-300 with QSD-TCU and QSD-FCU for flow-cell experiments), using Ag/AgNO<sub>3</sub> with 100 mM tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) in acetonitrile solution as a reference

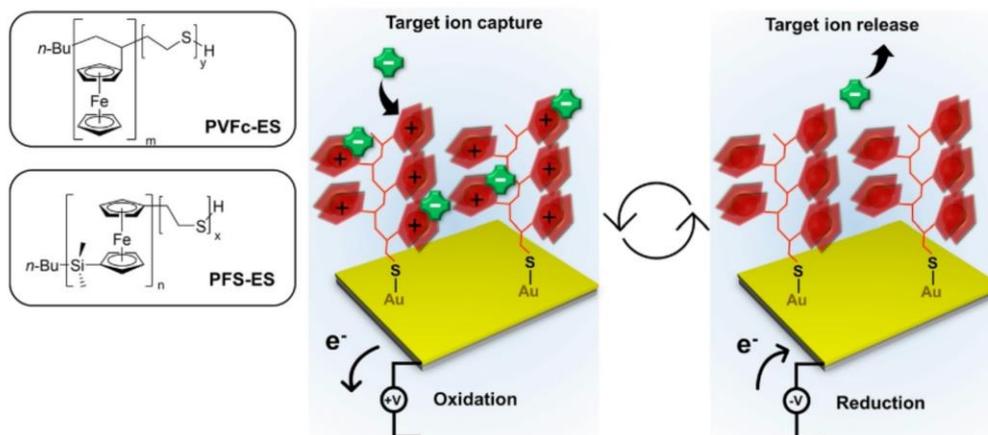


Fig. 1. Schematics of the metallopolymer architectures and adsorption/release cycle triggered via applied potential control.

electrode and platinum wire as counter electrode. The working electrode was a 14 mm gold-coated quartz sensor (QCM 5 MHz 14 mm Cr/Au or Ti/Au, QuartzPro). The quartz sensors were cleaned with acetone, followed by isopropyl alcohol, and dried with nitrogen. The grafting process was initially investigated through QCM with a flow-cell setup, using a syringe pump. Chloroform was flown at  $50 \mu\text{L min}^{-1}$  until a stable baseline was collected, followed by  $\sim 15$  min of  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  PVFc<sub>30</sub>-ES in chloroform, and finally chloroform was flown again. The frequency response was recorded and allowed to estimate the grafted mass and grafting timescale (see Note S1). For the successive batch stability experiments, grafting of each sensor took place at room temperature using  $500 \mu\text{L}$  of  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  PVFc<sub>30</sub>-ES or PFS<sub>206</sub>-ES in chloroform, for 5–15 min. The sensors were then thoroughly washed with chloroform, dried with nitrogen, and used for EQCM-D analysis.  $100 \text{ mM}$  TBAP (TCI Chemicals, >98.0%) solutions were prepared using acetone, acetonitrile (MeCN), chloroform (CHCl<sub>3</sub>), dimethyl sulfoxide (DMSO), ethanol (EtOH), methanol (MeOH), *N,N*-dimethylformamide (DMF), and THF as solvents.

The stability of the polymer in organic solvents was assessed by running cyclic voltammetry at a scan rate of  $10 \text{ mV s}^{-1}$  for 100 cycles using  $5 \text{ mL}$  of solution, while simultaneously monitoring the frequency and dissipation changes of the sensor. The area of the working electrode in contact with solution was  $0.918 \text{ cm}^2$ . The solutions were purged with nitrogen before CV measurements for 5 min and stability tests were then run under a nitrogen blanket, while the QCM sensor temperature was maintained at  $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Solvent evaporation during the run was minimized by saturating nitrogen with the organic solvent used. Two or three replicates were run for each solvent and polymer combination. As a first approximation, mass changes were estimated through the Sauerbrey equation, i.e.,  $\Delta m \propto -\Delta f/n$ , where  $n$  is the overtone number (see Note S1) [53]. Potentials were offset with respect to the ferrocene/ferrocenium redox couple ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) based on measurements done with ferrocene dissolved in the respective solvent ( $\sim 1 \text{ mM}$  Fc solutions).

### 2.3. Synthesis of PFS<sub>206</sub>-ES

In a glovebox  $540 \text{ mg}$  FS ( $2.23 \text{ mmol}$ ) were dissolved in dry THF. The polymerization was initiated by the rapid addition of  $8.4 \mu\text{L}$  *n*-BuLi ( $1.6 \text{ M}$  in hexane,  $0.01 \text{ mmol}$ ). After 2 h an aliquot was taken and treated with degassed methanol ( $M_n(\text{PFS}) = 49900 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_w(\text{PFS}) = 53900 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $D(\text{PFS}) = 1.08$ ). The degree of polymerization was therefore determined to be 206 which will be indicated in the index after the polymer name (PFS<sub>206</sub>).  $8.0 \mu\text{L}$  ethylene sulfide ( $0.14 \text{ mmol}$ ) were added to the living PFS species and stirred for 2 h. After the addition of a small

amount of methanol to terminate the reaction, the mixture was poured into a 10-fold excess of methanol to precipitate the polymer. The polymer was filtered, washed, and dried in vacuo ( $M_n = 57700 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_w = 68000 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $D = 1.18$ ).

### 2.4. Synthesis of PVFc<sub>30</sub>-ES

In a glovebox  $12.7 \text{ mg}$  LiCl ( $0.3 \text{ mmol}$ ) were dissolved in dry THF and cooled to  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ . After the addition of  $300 \text{ mg}$  VFc ( $1.41 \text{ mmol}$ ) the polymerization was initiated by the rapid addition of  $18.7 \mu\text{L}$  *n*-BuLi ( $1.6 \text{ M}$  in hexane,  $0.03 \text{ mmol}$ ). After 2 h an aliquot was taken and treated with degassed methanol ( $M_n(\text{PVFc}) = 6300 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_w(\text{PVFc}) = 8200 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $D(\text{PVFc}) = 1.30$ ).  $17.8 \mu\text{L}$  ethylene sulfide ( $0.30 \text{ mmol}$ ) were added to the living PVFc species and stirred for 2 h at room temperature. After the addition of a small amount of degassed methanol to terminate the reaction, the mixture was poured into a 10-fold excess of methanol to precipitate the polymer. The polymer was filtered, washed, and dried in vacuo ( $M_n = 9200 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_w = 12100 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $D = 1.32$ ).

### 2.5. Surface modification of Au-wafer

For the fabrication of Au-wafers, Si-wafers were coated with  $5 \text{ nm}$  of chromium using an Automatic Turbo Coater PLASMATOOL 125 (Ingenieurbüro Peter Liebscher) and  $95 \text{ nm}$  gold using a Sputter Coater 108auto (Cressington). The wafers were then placed in a  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  polymer solution in THF stirred under argon for 3 days. The wafers were subsequently washed with THF and air-dried.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Polymerization and molecular characterization

The thiol-functionalized metallopolymer PFS and PVFc featuring the ferrocene motif within its polymer backbone or laterally attached in the sidechain were obtained by anionic polymerization strategies (Fig. 2a and b). After synthesizing the homopolymers, subsequent addition of ethylene sulfide to the active anionic metallopolymer chains led to a poly(ethylene sulfide) segment with a thiol group at each polymer chain end. This thiol group was used for metallopolymer immobilization on a gold substrate or electrode material, as described in the following sections.

A first sign for successful formation of PVFc-ES and therefore a successful incorporation of the thiolate moiety was seen after ES addition: the metallopolymer chain solution immediately turned into a

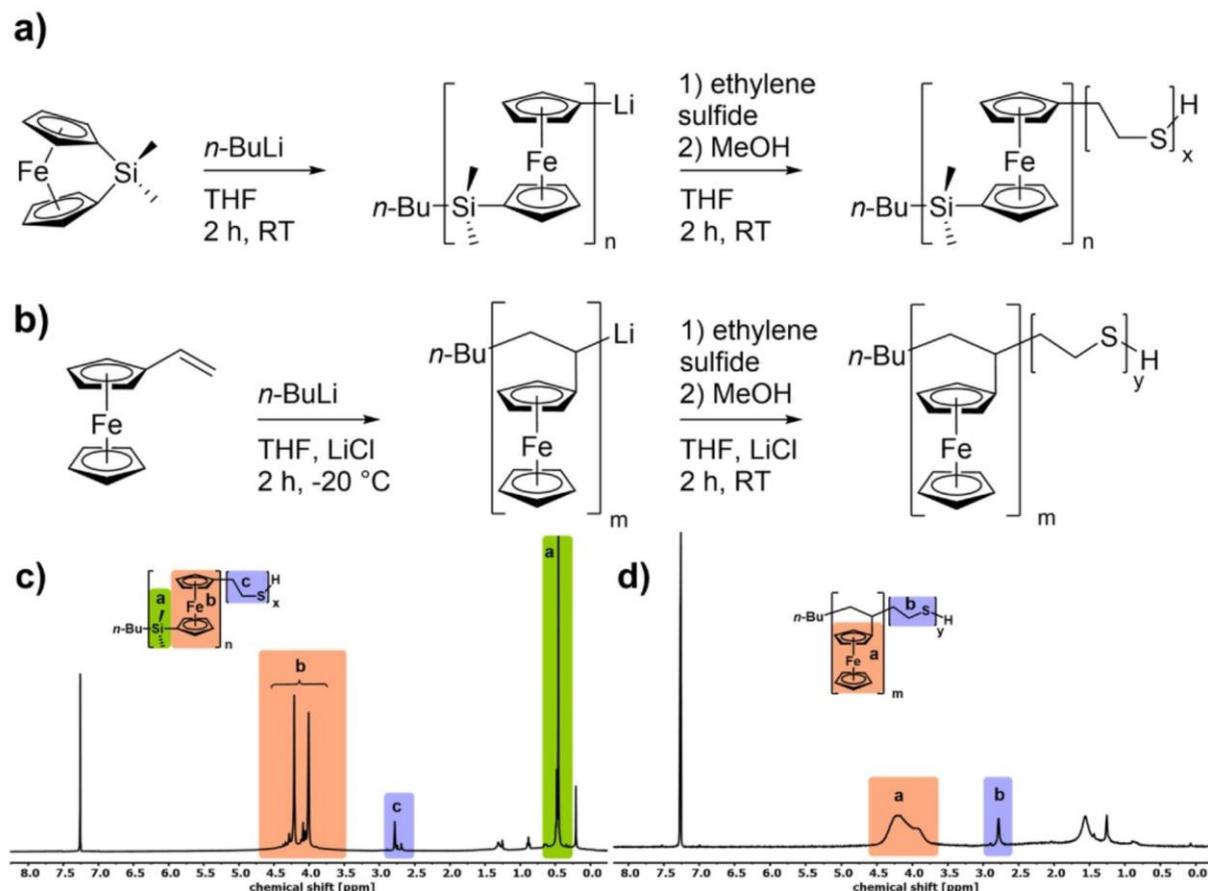


Fig. 2. Polymerization of a) ferrocenyldimethylsilane and b) vinyl ferrocene with subsequent treatment with ethylene sulfide. <sup>1</sup>H NMR spectra of c) PFS<sub>7</sub>-ES and d) PVFc<sub>14</sub>-ES in CDCl<sub>3</sub>.

lighter brown color after the addition of ethylene sulfide, whereas after the initiation of the polymerization by *n*-BuLi, the active PVFc chains featured a dark brown color. This color change most likely indicated the addition of ethylene sulfide as a new monomer to the poly(vinylferrocenyl) anions. In the case of short-chain metallopolymers, polymer began to precipitate within the reaction vessel. This observed precipitation offered additional evidence for the formation of a propagating ethylene sulfide species, since poly(ethylene sulfide) (PES) is known for its low solubility in organic solvents [54,55]. Such precipitation was not observed for the PFS-ES species, which could be due to the better solubility of PFS in organic solvents compared to PVFc. Throughout all carried out experiments, a lower solubility for PVFc-ES compared to the PVFc or even the PFS-ES analogue was noticeable.

In order to analyze the polymers in more detail, polymers featuring low and high molecular weight metallopolymer segments were synthesized. The lower molar masses enabled additional analysis via MALDI-ToF mass spectrometry measurements, and increased the overall visibility of the proportionally longer ethylene sulfide units, while the higher molar mass metallopolymer were used for the electrochemical characterization studies.

SEC measurements were performed to monitor the formation of the homopolymers and the end-functionalization procedure (Fig. 3a and b). The clear shift towards higher molecular weights after adding ethylene sulfide indicated the successful formation of an ethylene sulfide-containing segment. PFS<sub>7</sub> had a molecular weight of 1800 g mol<sup>-1</sup>

relative to the PS SEC standard, and the treatment of the living polymer species with ethylene sulfide lead to a molecular weight of 2600 g mol<sup>-1</sup>, which implies a shift of 800 g mol<sup>-1</sup> as a consequence of the end-capping procedure. For PVFc<sub>17</sub> and its end-functionalization reaction, a shift from 2900 g mol<sup>-1</sup> to 4200 g mol<sup>-1</sup> was observed, which is equivalent to an overall shift of 1300 g mol<sup>-1</sup>. These findings support the assumption that ES featuring a molar mass of 60.12 g mol<sup>-1</sup> was not only capable of end-functionalizing the polymer chains, but also that a propagation of more ethylene sulfide units can occur under these reaction conditions. Moreover, especially within the SEC trace of PFS<sub>7</sub>-ES, a less pronounced shoulder at higher molecular weights was observed, which could be assigned to typical thiol-thiol polymer coupling products [56].

<sup>1</sup>H NMR spectroscopy was used to further confirm the successful end-functionalization, by monitoring the poly(ethylene sulfide) segment (Fig. 2c and d). Whereas the protons of the cyclopentadienyl ring of the ferrocene units can be found at around 4.00–4.20 ppm in the case of PFS and PVFc, the signal at 2.78 ppm can be assigned to the methylene group next to the thioether moiety. A ratio of 2:1 (metallopolymer/ethylene sulfide) for PFS<sub>7</sub>-ES and 1:1 for PVFc<sub>14</sub>-ES was determined through integration of the respective NMR signals. In the case of PVFc-ES, the NMR sample was slightly turbid due to the low solubility of PES. This issue with solubility might lead to an underestimated integral value of the ethylene sulfide, due to micelle formation, which would give a lower PVFc/ethylene sulfide ratio. Nevertheless, results of SEC and NMR

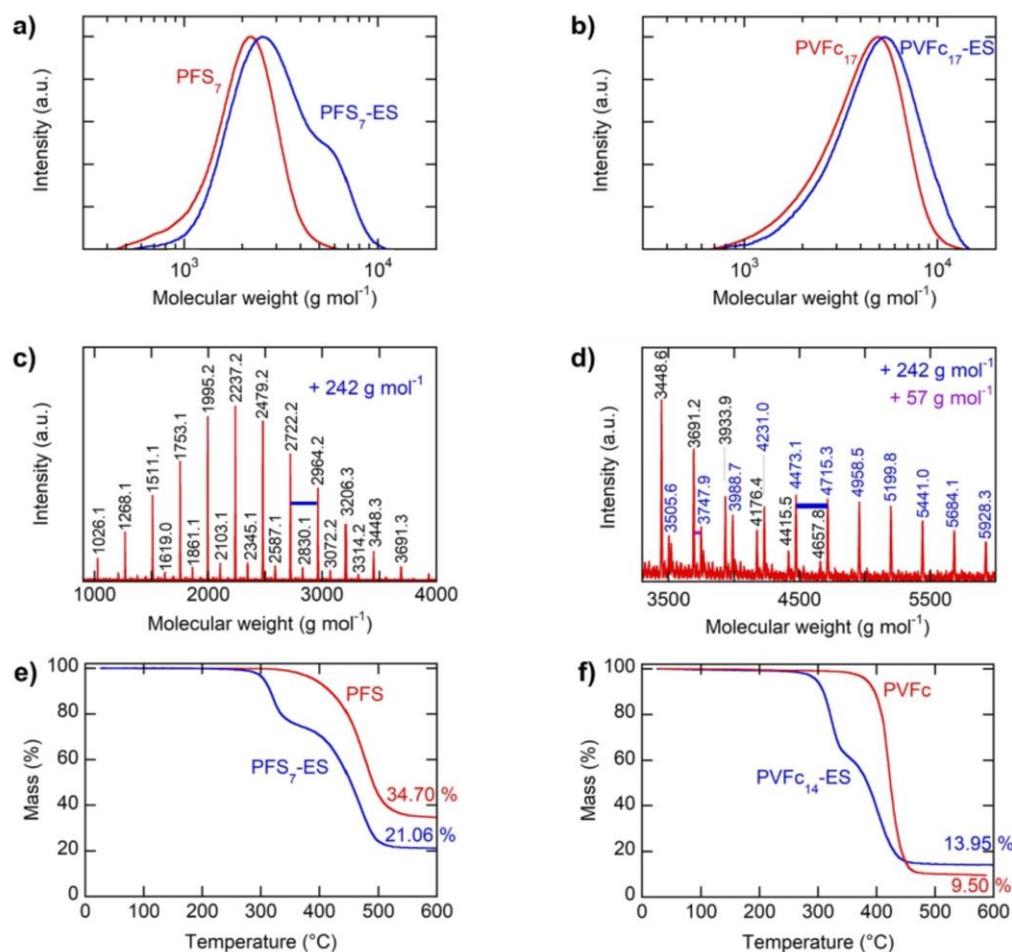


Fig. 3. Molecular weight distribution measured through size exclusion chromatography of a) PFS<sub>7</sub> and PFS<sub>7</sub>-ES as well as b) PVFc<sub>17</sub> and PVFc<sub>17</sub>-ES. MALDI-ToF of c) PFS<sub>7</sub> and d) PFS<sub>7</sub>-ES. TGA traces of e) PFS<sub>7</sub>-ES and PFS, f) PVFc<sub>14</sub>-ES and PVFc.

spectroscopy clearly prove the successful reaction of the respective metallopolymer chains with ethylene sulfide forming a short PES block segment.

In the case of the short-chained metallopolymer, further analysis via MALDI-ToF mass spectrometry was performed in order to directly compare functionalized and non-functionalized metallopolymer samples (Fig. 3c and d). In the case of PFS<sub>7</sub> homopolymer, the main distribution clearly revealed signals with a difference of 242 g mol<sup>-1</sup>, which can be assigned to the PFS homopolymer as expected. For the PFS homopolymer, a second, much less pronounced distribution shifted to +108 g mol<sup>-1</sup> compared to the main distribution was observed, which is assumed to stem from a minor impurity within the polymer sample. The polymer with the poly(ethylene sulfide) segment again showed the discrete PFS molar mass distribution (Fig. 3d, black) as well as a second distribution featuring five ethylene sulfide units (Fig. 3d, blue). PES-containing samples were much less soluble in the organic solvents featuring the matrix molecules for the MALDI-ToF measurements. The results clearly pointed toward a successful end-functionalization of PFS with ethylene sulfide; nonetheless, no information regarding the ES-terminated chains can be concluded due to these solubility issues. For PVFc<sub>14</sub>-ES and the corresponding PVFc homopolymer, again, the homopolymer showed a clear distribution of signals with a difference of 212 g mol<sup>-1</sup>, which can be assigned to PVFc. For PVFc<sub>14</sub>-ES, however,

the polymer was not properly soluble in the organic solvent with the matrix, possibly due to the higher chain length of the PES segment. No clear distribution in addition to the series of PVFc homopolymer could be found (Fig. S1).

To further analyze the polymers, thermogravimetric analysis of PFS<sub>7</sub>-ES and PVFc<sub>14</sub>-ES under nitrogen was performed showing two degradation steps (Fig. 3e and f). Whereas the second, higher degradation step can be assigned to the metallopolymer (as indicated by the given reference measurements), the first degradation step could be assigned to the degradation of poly(ethylene sulfide). Given the significance of the degradation step of poly(ethylene sulfide), which resulted in a mass loss of 14.74%, it can be additionally assumed that ethylene sulfide is capable of propagating under the given reaction conditions during the synthesis. For PVFc<sub>14</sub>-ES, the degradation of ethylene sulfide is accompanied with a mass loss of 29.04% and hence more pronounced than in the case of PFS<sub>7</sub>-ES. Due to the degradation of PVFc at a lower temperature compared to the PFS sample, the two degradation steps are not as clearly separated as for the PFS<sub>7</sub>-ES sample.

Finally, in order to further prove the successful end-functionalization and the existence of a PES-containing polymer segment, elemental analysis was performed. A sulfur content of 12.16 wt% was estimated for the PFS<sub>7</sub>-ES sample, and 19.37 wt% of sulfur for the corresponding PVFc<sub>14</sub>-ES sample (theoretical values of 10.32 wt% and 36.22 wt%

respectively). Molecular characterization comprising of NMR spectroscopy, elemental analysis, MALDI-ToF mass spectrometry, and SEC measurements as well as the studies on thermal degradation strengthened the evidence for a propagation of ethylene sulfide, after subsequent addition to the active metallopolymer chains.

For the cyclic voltammetry measurements in different media, polymers with a higher molecular weight metallopolymer segment were synthesized, so to achieve a higher content of electrochemically-responsive redox-active groups. At the same time, the thiol moiety at the end of the PES segment was expected to provide stable immobilization on gold substrates. The polymer with a longer PFS segment, PFS<sub>206</sub>-ES, exhibits a molecular weight of  $M_n = 49900 \text{ g mol}^{-1}$  for the PFS homopolymer according to SEC measurements which shifts to  $57700 \text{ g mol}^{-1}$  after the addition of ethylene sulfide to the living polymer chains (Fig. S1a). For the elongated PVFc segment, PVFc<sub>30</sub>-ES, the SEC indicates a shift from  $6300 \text{ g mol}^{-1}$  to  $9200 \text{ g mol}^{-1}$  after the end-functionalization with ethylene sulfide (Fig. S1b). As already shown for the polymer with a shorter metallopolymer segment, it can be assumed that in both cases a propagation of the ethylene units occurred. NMR analysis of PFS<sub>206</sub>-ES revealed no visible signal for ethylene sulfide, which could be due to its relatively short segment compared to PFS. For PVFc<sub>30</sub>-ES however, the metallopolymer segment was comparably shorter, leading to a visible signal at 2.78 ppm. Analysis of the integral values indicated a ratio of 2:1 (metallopolymer/ethylene sulfide), in accordance with the previous results of PVFc<sub>14</sub>-ES which features only about half of the molecular weight of the metallopolymer segment and therefore its metallopolymer/ethylene sulfide ratio of 1:1 is significantly smaller. TGA traces of PFS<sub>206</sub>-ES as well as PVFc<sub>30</sub>-ES resulted in only one visible degradation step, which again, could be due to the small ethylene sulfide segment (Figs. S1e and f). The ceramic yield was 25.27% for PFS<sub>206</sub>-ES, which is 4.21% more ceramic yield than its shorter chained analogue PFS<sub>6</sub>-ES. For PVFc<sub>30</sub>-ES, a ceramic yield of 11.93% was found, which is 2.02% lower than for PVFc<sub>14</sub>-ES. As can be seen from the reference measurements of the homopolymers, the ceramic yield for the PFS based polymers decreases with an increasing amount of PES, while for PVFc-based polymers the yield increases with a higher PES content.

### 3.2. Immobilization of ethylene-sulfide functionalized metallopolymers on gold

Immobilization experiments using polymers with the shorter metallopolymer segment (i.e., PFS<sub>7</sub>-ES and PVFc<sub>14</sub>-ES) were performed on gold-coated wafers for contact angle measurements. The thiol end group has been shown to provide efficient grafting for immobilizing the metallopolymer chains to the gold surface [47,57,58]. After exposing the gold wafer to polymer solutions for three days, the wafers were thoroughly washed with THF and analyzed by contact angle measurements (Fig. S2). The contact angle of a gold wafer washed with THF was  $88.3^\circ \pm 1.9^\circ$ . For the wafer treated with PFS<sub>7</sub>-ES, a contact angle of  $82.8^\circ \pm 4.9^\circ$  was determined and for PVFc<sub>14</sub>-ES the contact angle was  $112.9^\circ \pm 4.6^\circ$ . The change of the contact angle for the modified wafers compared to the THF treated reference gives proof that the immobilization of the PES-functionalized metallopolymers on a gold surface was successful, a result in line with previous work on immobilized ferrocene metallopolymers [59]. Because of the stability of the coating against several washing cycles with THF before the contact angle experiments, it can be assumed that the metallopolymers are covalently attached due to the thiol group and its formation of covalent bonds with the gold surface.

To further analyze the immobilization of the metallopolymers on the Au-wafer, the electrochemical cyclability was studied by cyclic voltammetry experiments in water. As shown in Fig. S5b, the signal for the PVFc<sub>14</sub>-ES revealed an oxidation and reduction signal, which were reversible over 50 cycles. For PFS<sub>206</sub>-ES (Fig. S5c), the oxidation and reduction signals are not as sharp as for the PVFc pendant and are less stable over 50 cycles when run in water. PFS has shown higher

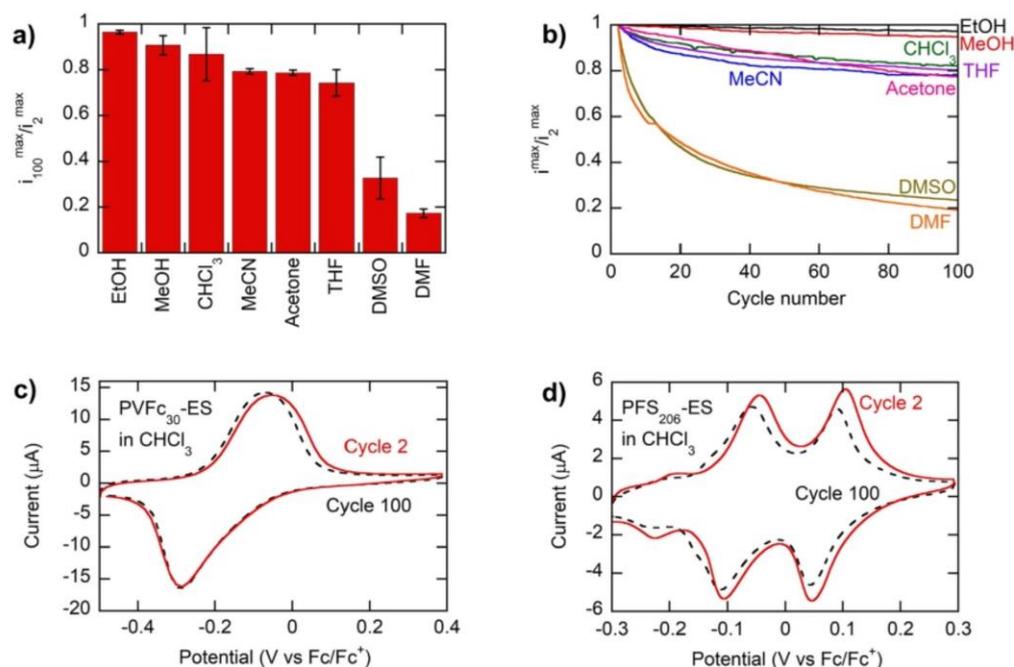
sensitivity to secondary reactions when oxidized, and treatment of PFS with mild nucleophilic species can lead to significant cleavage when degrees of oxidation exceed  $\sim 10\%$  [41,60]. These results further confirm the successful formation of thiol groups due to an ethylene sulfide end-capping, as well as the immobilization of the polymers on the gold surface of the wafer.

### 3.3. Electrochemical stability of grafted metallopolymers in organic solvents

After immobilization, we evaluated the stability of these grafted metallopolymers by *operando* electrochemical studies in a series of commonly encountered organic solvents. First, grafting of PVFc<sub>30</sub>-ES dissolved in chloroform ( $1 \text{ mg mL}^{-1}$ ) on Au-coated QCM sensors was tracked through a quartz crystal microbalance measurement with a flow-cell setup, as depicted in Fig. S3. A baseline was collected by initially flowing just chloroform, followed by injection of PVFc<sub>30</sub>-ES in chloroform solution for  $\sim 15$  min, and again just chloroform was flown. The frequency dropped quickly ( $< 5$  min) when the PVFc<sub>30</sub>-ES solution was flown (Fig. S3b); by using the Sauerbrey equation we estimated the net mass change as function of time, which we attribute to grafting of PVFc-ES<sub>30</sub> on the gold surface, with a net surface coverage of Fc units of  $\sim 4.4 \text{ Fc units nm}^{-2}$  (Fig. S3, Note S1). After  $\sim 15$  min, chloroform was passed through the system, and only a slight frequency increase (corresponding to a mass decrease) was recorded, suggesting that the polymer grafted on gold was stable in the presence of chloroform.

Next, the stability of grafted PVFc<sub>30</sub>-ES was investigated through cyclic voltammetry experiments (100 cycles,  $10 \text{ mV s}^{-1}$  scan rate) in various organic solvents (acetone, MeCN, CHCl<sub>3</sub>, DMSO, EtOH, MeOH, DMF, and THF), with TBAP as supporting electrolyte, as shown in Fig. 4a,b,c. All the PVFc<sub>30</sub>-ES CVs (2nd and 100th cycle) are displayed in Fig. S6. The stability of grafted PFS<sub>206</sub>-ES was also explored in chloroform with TBAP as supporting electrolyte, displaying excellent stability for at least 100 cycles, with  $83.0 \pm 0.5\%$  maximum current retained (Fig. 4d). As expected, the cyclic voltammogram of PFS<sub>206</sub>-ES displayed two oxidation and reduction peaks, due to the cooperative interaction between redox-active centers, which is typical for main-chain metallopolymers [61–63]. The evolution of the maximum current per cycle was used as an indicator of the polymer stability in every solvent considered (Fig. 4b). Furthermore, the simultaneous measurement of frequency changes of the QCM sensor allowed the estimation of the net mass change at the interface, with an increase in frequency corresponding to a net mass decrease (Fig. S4). Among the solvents studied, chloroform, tetrahydrofuran, ethanol, methanol, acetonitrile, and acetone displayed remarkable stability with  $> 74\%$  of the maximum current retained over 100 cycles. DMSO and DMF displayed a more pronounced decrease in maximum current during prolonged cycling (respectively  $67 \pm 9\%$  and  $83 \pm 2\%$  decrease in maximum current over 100 cycles). The behavior of DMSO and DMF could be attributed to the decomposition of the ferrocenium cation by nucleophilic reagents, which is in line with previously reported behavior [64]. Average QCM frequency increased with cycle number more markedly for THF, DMF, acetone, and DMSO ( $\Delta f/n$  in the 108–185 Hz range, considering the third overtone, i.e.,  $n = 3$ ), indicating a net mass loss for each cycle according to the Sauerbrey equation. However, the frequency behavior was more stable in the case of chloroform, ethanol, acetonitrile, and methanol ( $\Delta f/n < 34$  Hz, considering the third overtone, i.e.,  $n = 3$ ) (Fig. S4).

Under electrochemical control, ferrocene units can undergo repeated oxidation/reduction cycles, allowing the corresponding capture and release of anions (Fig. 1). Our results demonstrate the stability of electro-responsive ferrocene metallopolymer interfaces in various organic solvents under prolonged electrochemical cycling, paving the way for applications in separation of dilute anions from organic solvents, redox-sensing, organic batteries, and even energy storage devices. We hypothesize that having multiple ferrocene units per covalently attached



**Fig. 4.** Stability analysis of PVFc<sub>30</sub>-ES and PFS<sub>206</sub>-ES grafted on Au-coated QCM sensors in ethanol (EtOH), methanol (MeOH), chloroform (CHCl<sub>3</sub>), acetonitrile (MeCN), acetone, tetrahydrofuran (THF), dimethyl sulfoxide (DMSO), and *N,N*-dimethylformamide (DMF). (a) Maximum current after 100 cyclic voltammetry cycles (scan rate 10 mV s<sup>-1</sup>) normalized with respect to peak current of the second cycle, for PVFc<sub>30</sub>-ES with 100 mM TBAP in various organic solvents; error bars represent standard deviation. (b) Corresponding maximum current over cycle number. (c) 2nd and 100th cycle of CV at 10 mV s<sup>-1</sup> scan rate using PVFc<sub>30</sub>-ES in 100 mM TBAP in chloroform. (d) 2nd and 100th cycle of CV at 10 mV s<sup>-1</sup> scan rate using PFS<sub>206</sub>-ES in 100 mM TBAP in chloroform.

chain can greatly enhance signal intensity in sensing applications. Going forward, increasing the surface area of the metal substrate will be critical for achieving viable uptakes or high signal in real-world applications. We expect that immobilization of metallopolymer onto high surface area substrates, such as three-dimensional nano-ramified metal deposits, could lead to high uptakes along with rapid transport of liquids and gases in open pore structures [65,66].

#### 4. Conclusions

In this study, we presented the straightforward synthesis of PFS and PVFc polymers with a covalently attached PES segment. The polymers were analyzed comprehensively by SEC, NMR, MALDI-ToF, elemental analysis, and TGA, with all these techniques confirming the formation of a PES segment. The PES segment was leveraged to immobilize the polymers on Au-wafer, resulting in a covalent attachment with resistance to dissolution in various organic solvents. Cyclic voltammetry characterization showed that immobilized PVFc-ES on gold retained >74% of the maximum current after 100 cycles of oxidation/reduction in various organic solvents (chloroform, tetrahydrofuran, ethanol, methanol, acetonitrile, acetone) with TBAP as supporting electrolyte, and that immobilized PFS-ES was stable for at least 100 cycles in chloroform, retaining 83% of the maximum current. These results indicate the potential of grafted ferrocene metallopolymer for applications in organic solvents, including energy storage, sensing, and selective separations. Furthermore, we envision that the high ferrocene-unit density per surface area can greatly enhance signals of electroanalytical detection methods. Going forward, we expect our covalent immobilization approach to offer a versatile platform for electrochemical applications of redox-metallopolymer in organic phase.

#### CRedit authorship contribution statement

**Hanna Hübner:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing – original draft, Visualization. **Riccardo Candeago:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing – original draft, Visualization. **Deborah Schmitt:** Methodology, Investigation. **Alexander Schießer:** Methodology, Investigation. **Beichen Xiong:** Methodology, Investigation. **Markus Gallei:** Conceptualization, Supervision, Project administration, Writing – review & editing. **Xiao Su:** Conceptualization, Supervision, Project administration, Writing – review & editing.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgments

X. Su and R.C. acknowledge support by the National Science Foundation (NSF) Grant #1942971. A.S. thanks the Deutsche Forschungsgemeinschaft (INST 163/445-1 FUGG) for funding. The authors thank Susanne Harling for elemental analysis and Lea Gemmer for the preparation of Au-wafer.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.124656>.

## References

- [1] X. Su, K.-J. Tan, J. Elbert, C. Rüttiger, M. Gallei, T.F. Jamison, T.A. Hatton, Asymmetric Faradaic systems for selective electrochemical separations, *Energy Environ. Sci.* 10 (5) (2017) 1272–1283.
- [2] X. Su, T.A. Hatton, Electro sorption at functional interfaces: from molecular-level interactions to electrochemical cell design, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (35) (2017) 23570–23584.
- [3] X. Su, Electrochemical interfaces for chemical and biomolecular separations, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 46 (2020) 77–93.
- [4] H. Vapnik, J. Elbert, X. Su, Redox-copolymers for the recovery of rare earth elements by electrochemically regenerated ion-exchange, *J. Mater. Chem.* 9 (35) (2021) 20068–20077.
- [5] X. Su, T.A. Hatton, Redox-electrodes for selective electrochemical separations, *Adv. Colloid Interface Sci.* 244 (2017) 6–20.
- [6] M. Saleem, H. Yu, L. Wang, A. Zain ul, H. Khalid, M. Akram, N.M. Abbasi, J. Huang, Review on synthesis of ferrocene-based redox polymers and derivatives and their application in glucose sensing, *Anal. Chim. Acta* 876 (2015) 9–25.
- [7] R. Sun, L. Wang, H. Yu, Z.-u. Abdin, Y. Chen, J. Huang, R. Tong, Molecular recognition and sensing based on ferrocene derivatives and ferrocene-based polymers, *Organometallics* 33 (18) (2014) 4560–4573.
- [8] M.A. Vorotyntsev, S.V. Vasilyeva, Metallocene-containing conjugated polymers, *Adv. Colloid Interface Sci.* 139 (1–2) (2008) 97–149.
- [9] J. Xiang, C.-L. Ho, W.-Y. Wong, Metallopolymers for energy production, storage and conservation, *Polym. Chem.* 6 (39) (2015) 6905–6930.
- [10] P. Rohland, E. Schröter, O. Nolte, G.R. Newkome, M.D. Hager, U.S. Schubert, Redox-active polymers: the magic key towards energy storage – a polymer design guideline progress in polymer science, *Prog. Polym. Sci.* (2021) 101474.
- [11] J. Kim, J.H. Kim, K. Ariga, Redox-active polymers for energy storage nanoarchitectonics, *Joule* 1 (4) (2017) 739–768.
- [12] S.M. Beladi-Mousavi, S. Sadaf, A.K. Hennecke, J. Klein, A.M. Mahmood, C. Rüttiger, M. Gallei, F. Fu, E. Fouquet, J. Ruiz, D. Astruc, L. Walder, The metallocene battery: ultrafast electron transfer self exchange rate accompanied by a harmonic height breathing, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 60 (24) (2021) 13554–13558.
- [13] Y. Zhao, Y. Ding, J. Song, G. Li, G. Dong, J.B. Goodenough, G. Yu, Sustainable electrical energy storage through the ferrocene/ferrocenium redox reaction in aprotic electrolyte, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 53 (41) (2014) 11036–11040.
- [14] J. Zhou, G.R. Whittell, I. Manners, Metalloblock copolymers: new functional nanomaterials, *Macromolecules* 47 (2014) 3529–3543.
- [15] C.G. Hardy, L. Ren, J. Zhang, C. Tang, Side-chain metallocene-containing polymers by living and controlled polymerizations, *Isr. J. Chem.* 52 (2012) 230–245.
- [16] Y. Yan, J. Zhang, L. Ren, C. Tang, Metal-containing and related polymers for biomedical applications, *Chem. Soc. Rev.* 45 (19) (2016) 5232–5263.
- [17] R. Pietschnig, Polymers with pendant ferrocenes, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 5216–5231.
- [18] M. Gallei, The renaissance of side-chain ferrocene-containing polymers: scope and limitations of vinylferrocene and ferrocenyl methacrylates, *Macromol. Chem. Phys.* 215 (2014) 699–704.
- [19] M. Gallei, C. Rüttiger, Recent trends in metallopolymer design: redox-controlled surfaces, porous membranes, and switchable optical materials using ferrocene-containing polymers, *Chem. Eur. J.* 24 (2018) 10006–10021.
- [20] D.A. Foucher, B.-Z. Tang, I. Manners, Ring-opening polymerization of strained, ring-tilted ferrocenophanes: a route to high molecular weight poly(ferrocenylsilanes), *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 6246–6248.
- [21] I. Manners, Ring-opening polymerization (ROP) of strained metallocenophanes: the discovery and development of a new route to high molecular weight poly(metallocenes), *Can. J. Chem.* 76 (1998) 371–381.
- [22] G.R. Whittell, M.D. Hager, U.S. Schubert, I. Manners, Functional soft materials from metallopolymers and metallosupramolecular polymers, *Nat. Mater.* 10 (2011) 176–188.
- [23] C.G. Hardy, J. Zhang, Y. Yan, L. Ren, C. Tang, Metallopolymers with transition metals in the side-chain by living and controlled polymerization techniques, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1742–1796.
- [24] J. Song, D. Jančzewski, Y. Ma, L. van Ingen, C. Ee Sim, Q. Goh, J. Xu, G.J. Vancso, Electrochemically controlled release of molecular guests from redox responsive polymeric multilayers and devices, *Eur. Polym. J.* 49 (2013) 2477–2484.
- [25] R.H. Staff, M. Gallei, M. Mazurowski, M. Rehahn, R. Berger, K. Landfester, D. Crespy, Patchy nanocapsules of poly(vinylferrocene)-based block copolymers for redox-responsive release, *ACS Nano* 6 (2012) 9042–9049.
- [26] S. Behzadi, M. Gallei, J. Elbert, M. Appold, G. Glasser, K. Landfester, D. Crespy, A triblock terpolymer vs. blends of diblock copolymers for nanocapsules addressed by three independent stimuli, *Polym. Chem.* 7 (20) (2016) 3434–3443.
- [27] S. Schöttner, R. Hossain, C. Rüttiger, M. Gallei, Ferrocene-modified block copolymers for the preparation of smart porous membranes, *Polymers* 9 (10) (2017) 491.
- [28] D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C.G. Schäfer, B. Stühn, M. Gallei, Redox- and mechano-chromic response of metallopolymer-based elastomeric colloidal crystal films, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 2583–2590.
- [29] H. Patel, X. Li, H.I. Karan, Amperometric glucose sensors based on ferrocene containing polymeric electron transfer systems—a preliminary report, *Biosens. Bioelectron.* 18 (8) (2003) 1073–1076.
- [30] S.A. Merchant, T.O. Tran, M.T. Meredith, T.C. Cline, D.T. Glatzhofer, D. W. Schmidtke, High-sensitivity amperometric biosensors based on ferrocene-modified linear poly(ethylenimine), *Langmuir* 25 (13) (2009) 7736–7742.
- [31] F.A. Larik, A. Saeed, T.A. Fattah, U. Muqadar, P.A. Channar, Recent advances in the synthesis, biological activities and various applications of ferrocene derivatives, *Appl. Organomet. Chem.* 31 (8) (2017), e3664.
- [32] J. Elbert, M. Gallei, C. Rüttiger, A. Brunsen, H. Didolet, B. Stühn, M. Rehahn, Ferrocene polymers for switchable surface wettability, *Organometallics* 32 (2013) 5873–5878.
- [33] T. Winter, X. Su, T.A. Hatton, M. Gallei, Ferrocene-containing inverse opals by melt-shear organization of core/shell particles, *Macromol. Rapid Commun.* 39 (22) (2018), e1800428.
- [34] D.S. Sholl, R.P. Lively, Seven chemical separations to change the world, *Nature* 532 (7600) (2016) 435–437.
- [35] P.J.J. Alvarez, C.K. Chan, M. Elimelech, N.J. Halas, D. Villagran, Emerging opportunities for nanotechnology to enhance water security, *Nat. Nanotechnol.* 13 (8) (2018) 634–641.
- [36] X. Su, J. Hübner, M.J. Kauke, L. Dalbosco, J. Thomas, C.C. Gonzalez, E. Zhu, M. Franzreb, T.F. Jamison, T.A. Hatton, Redox interfaces for electrochemically controlled protein–surface interactions: bioseparations and heterogeneous enzyme catalysis, *Chem. Mater.* 29 (13) (2017) 5702–5712.
- [37] X. Su, T.A. Hatton, Electro sorption, *Kirk-Othmer Encyclop. Chem. Technol.* (2016) 1–11.
- [38] K. Kim, R. Candeago, G. Rim, D. Raymond, A.-H.A. Park, X. Su, Electrochemical approaches for selective recovery of critical elements in hydrometallurgical processes of complex feedstocks, *iScience* 24 (5) (2021) 102374.
- [39] K. Kim, S. Cotty, J. Elbert, R. Chen, C.H. Hou, X. Su, Asymmetric redox-polymer interfaces for electrochemical reactive separations: synergistic capture and conversion of arsenic, *Adv. Mater.* 32 (6) (2020), e1906877.
- [40] X. Su, A. Kushima, C. Halliday, J. Zhou, J. Li, T.A. Hatton, Electrochemically-mediated selective capture of heavy metal chromium and arsenic oxyanions from water, *Nat. Commun.* 9 (2018).
- [41] R. Chen, J. Feng, J. Jeon, T. Sheehan, C. Rüttiger, M. Gallei, D. Shukla, X. Su, Structure and potential-dependent selectivity in redox-metallopolymers: electrochemically mediated multicomponent metal separations, *Adv. Funct. Mater.* 31 (15) (2021) 2009307.
- [42] D.S. Achilleos, T.A. Hatton, Selective molecularly mediated pseudocapacitive separation of ionic species in solution, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (48) (2016) 32743–32753.
- [43] X. Su, H.J. Kulik, T.F. Jamison, T.A. Hatton, Anion-selective redox electrodes: electrochemically mediated separation with heterogeneous organometallic interfaces, *Adv. Funct. Mater.* 26 (20) (2016) 3394–3404.
- [44] P. Marchetti, M.F. Jimenez Solomon, G. Szekeley, A.G. Livingston, Molecular separation with organic solvent nanofiltration: a critical review, *Chem. Rev.* 114 (21) (2014) 10735–10806.
- [45] H.-J. Huang, S. Ramaswamy, U.W. Tschirner, B.V. Ramarao, A review of separation technologies in current and future biorefineries, *Separ. Purif. Technol.* 62 (1) (2008) 1–21.
- [46] Y.Y. Lai, X. Li, Y. Zhu, Polymeric active materials for redox flow battery application, *ACS Appl. Polym. Mater.* 2 (2) (2020) 113–128.
- [47] C. Vericat, M.E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R.C. Salvarezza, Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system, *Chem. Soc. Rev.* 39 (5) (2010) 1805–1834.
- [48] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology, *Chem. Rev.* 105 (4) (2005) 1103–1169.
- [49] D. Mandler, S. Kraus-Ophir, Self-assembled monolayers (SAMs) for electrochemical sensing, *J. Solid State Electrochem.* 15 (7–8) (2011) 1535–1558.
- [50] M. Kullmer, P. Endres, S. Gotz, A. Winter, U.S. Schubert, A. Turchanin, Solution-based self-assembly and stability of ruthenium(II) tris-bipyridyl monolayers on gold, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 13 (50) (2021), <https://doi.org/10.1021/acami.1c10989>, 65044–60552.
- [51] C. Klöninger, M. Rehahn, 1,1-Dimethylsilylcyclobutane-Mediated living anionic block copolymerization of [1]Dimethylsilylferrocenophane and methyl methacrylate, *Macromolecules* 37 (2004) 1720–1727.
- [52] M. Gallei, R. Klein, M. Rehahn, Silacyclobutane-Mediated Re-activation of “sleeping” polyvinylferrocene macro-anions: a powerful access to novel metalloblock copolymers, *Macromolecules* 43 (2010) 1844–1854.
- [53] G. Sauerbrey, The use of quartz oscillators for weighing thin layers and for microweighing, *Z. Phys.* 155 (1959) 206–222.
- [54] A. Nicco, J. Machon, H. Fremaux, J.P. Pied, B. Zindy, M. Thierry, Quelques données physiques sur le polythioéthane (polysulfure d'éthylène), *Eur. Polym. J.* 6 (10) (1970) 1427–1435.
- [55] T. Oyama, K. Naka, Y. Chujo, Polymer homologue of DMSO: synthesis of poly(ethylene sulfide) by selective oxidation of poly(ethylene sulfide), *Macromolecules* 32 (16) (1999) 5240–5242.
- [56] A. Kolberg, C. Wenzel, K. Hackenstrass, R. Schwarzl, C. Rüttiger, T. Hugel, M. Gallei, R.R. Netz, B.N. Balzer, Opposing temperature dependence of the stretching response of single PEG and PNIPAM polymers, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (29) (2019) 11603–11613.
- [57] J. von Irmr, F. Frieß, D. Herold, J. Kind, C.M. Thiele, M. Gallei, Photochromic dithienylethenes characterized by in situ irradiation NMR-spectroscopy and electrochemically induced responsiveness on gold substrates, *J. Mater. Chem. C* 7 (45) (2019) 14088–14097.
- [58] A.J. Kronemeijer, H.B. Akkerman, T. Kudernac, B.J.v. Wees, B.L. Feringa, P. W. Blom, B.d. Boer, Reversible conductance switching in molecular devices, *Adv. Mater.* 20 (2008) 1467–1473.

- [59] J. Elbert, M. Gallei, C. Rüttiger, A. Brunsen, H. Ditzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, Ferrocene polymers for switchable surface wettability, *Organometallics* 32 (20) (2013) 5873–5878.
- [60] G. Masson, P. Beyer, P.W. Cyr, A.J. Lough, I. Manners, Synthesis and reversible redox properties of an electron-rich polyferrocenylsilane with tert-butyl substituents on the cyclopentadienyl ligands, *Macromolecules* 39 (11) (2006) 3720–3730.
- [61] I. Manners, Ring-opening polymerization of metallocenophanes, *Adv. Mater.* 6 (1) (1994) 68–71.
- [62] R.L. Hales, A.M. Oliver, J. Gwyther, G.R. Whittell, I. Manners, Polyferrocenylsilanes: synthesis, properties, and applications, *Chem. Soc. Rev.* 45 (19) (2016) 5358–5407.
- [63] T. Winter, W. Haider, A. Schießer, V. Presser, M. Gallei, A. Schäfer, Rings and chains: synthesis and characterization of polyferrocenylmethylene, *Macromol. Rapid Commun.* 42 (9) (2021) 2000738.
- [64] R. Prins, A.R. Korswagen, A.G.T.G. Kortbeek, Decomposition of the ferricenium cation by nucleophilic reagents, *J. Organomet. Chem.* 39 (2) (1972) 335–344.
- [65] H.C. Shin, J. Dong, M. Liu, Nanoporous structures prepared by an electrochemical deposition process, *Adv. Mater.* 15 (19) (2003) 1610–1614.
- [66] A. Ferris, S. Garbarino, D. Guay, D. Pech, 3D RuO<sub>2</sub> microsupercapacitors with remarkable areal energy, *Adv. Mater.* 27 (42) (2015) 6625–6629.

#### 4.4 Beeinflussung einer anionischen *one-pot* Polymerisation von Styrol und Isopren durch die Zugabe eines polaren Cosolvenses

Diese Arbeit wurde in *Macromolecules* veröffentlicht:

M. Steube, T. Johann, H. Hübner, M. Koch, T. Dinh, M. Gallei, G. Floudas, H. Frey, A. H. E. Müller, *Tetrahydrofuran: More than a "Randomizer" in the Living Anionic Copolymerization of Styrene and Isoprene: Kinetics, Microstructures, Morphologies, and Mechanical Properties, Macromolecules* **2020**, 53, 5512-5527. DOI: 10.1021/acs.macromol.0c01022

Die *Supporting Information* ist elektronisch abrufbar unter <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c01022>.

Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [64] Copyright© 2020, American Chemical Society.

Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 15 %.

Erläuterung der Beiträge der Mitautor\*innen:

Marvin Steube	Analytik, Methodik, Verfassen der Publikation
Tobias Johann	Analytik, Methodik
Hanna Hübner	Analytik, Methodik
Marcus Koch	Analytik, Methodik
Thi Dinh	Analytik, Methodik
Markus Gallei	Überarbeiten der Publikation
George Floudas	Überarbeiten der Publikation
Holger Frey	Konzeptentwicklung, Projektleitung, Analytik, Überarbeitung der Publikation
Axel H. E. Müller	Konzeptentwicklung, Projektleitung, Analytik, Überarbeitung der Publikation

Die anionische Polymerisation kann durch eine Vielzahl Parameter beeinflusst werden. Insbesondere wenn so genannte *one-pot* Reaktionen mit mehreren Monomeren durchgeführt werden, sind die Reaktivitätsparameter, welche die bevorzugte Anlagerung weiterer Monomereinheiten an das reaktive Kettenende bestimmen, von zentralem Interesse.

In der vorliegenden Arbeit wurde THF als polarer Modifier in verschiedenen Verhältnissen zum verwendeten Lithiumchloridgehalt vorgelegt und eine anionische Polymerisation mit den Monomeren Styrol und Isopren in Cyclohexan gestartet. Mittels *in situ* Nahinfrarotspektroskopie (NIR) wurde der Monomerverbrauch während der Reaktion untersucht und so Rückschlüsse auf die Monomerverteilung im erhaltenen Polymer gezogen. Es zeigte sich, dass ohne den Zusatz von THF zunächst bevorzugt Isopren verbraucht wurde und so blockartige *tapered* Sequenzen erhalten

wurden. Bei Erhöhung des THF-Anteils wurde der Gradient flacher und randomisierte Copolymere erhalten bis schließlich durch eine weitere Erhöhung des THF-Anteils wieder blockartige *tapered* Sequenzen erhalten wurden. Hier wurde nun Styrol bevorzugt angelagert und es bildete sich so zunächst ein PS-reicher erster Block.

Die so erhaltenen Polymere wurden weiterhin mittels DSC auf ihre thermischen Eigenschaften untersucht. Es zeigt sich, dass die erhaltenen Glasübergangstemperaturen in guter Übereinstimmung mit der mittels NIR kalkulierten Monomerverteilung waren. Nebst der Abfolge der Monomereinheiten im fertigen Polymer wurden auch die erhaltenen PI-Konformere untersucht. So wurden bei keinem beziehungsweise geringem THF-Zusatz vorwiegend 1,4-PI erhalten, dessen Anteil sich mit zunehmender THF Konzentration zu Gunsten von 1,2- und 3,4-PI verringerte. Weiterhin wurden für die Polymere gemäß TEM und SAXS verschiedenste Mikrostrukturen erhalten, welche sich wiederum auf das mittels Zugversuchen untersuchte mechanische Verhalten des Materials auswirkten.

Durch diese Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch die Zugabe des Randomizers THF die Reaktivitätsparameter für Styrol und Isopren während der Polymerisation sowie die erhaltenen PI-Konformationen maßgeblich beeinflusst werden konnten. Die so erhaltenen Polymere weisen in Abhängigkeit ihres Aufbaus ein unterschiedliches thermisches sowie mechanisches Verhalten auf.

# Tetrahydrofuran: More than a “Randomizer” in the Living Anionic Copolymerization of Styrene and Isoprene: Kinetics, Microstructures, Morphologies, and Mechanical Properties

Marvin Steube, Tobias Johann, Hanna Hübner, Marcus Koch, Thi Dinh, Markus Gallei, George Floudas, Holger Frey, and Axel H. E. Müller\*

Cite This: *Macromolecules* 2020, 53, 5512–5527

Read Online

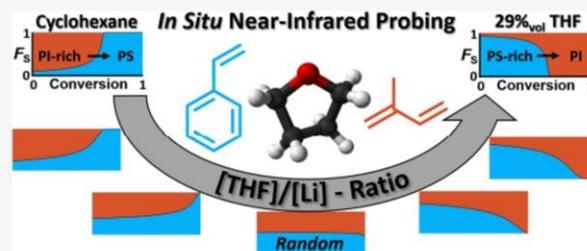
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

**ABSTRACT:** The statistical anionic copolymerization of isoprene (I) and styrene (S) is commonly used to synthesize tapered block copolymers, enabling control of the phase behavior by adjusting the order–disorder transition temperature,  $T_{ODT}$ . Alkyl lithium initiation in hydrocarbons is known to afford tapered block copolymers of I and S in one step. The effect of tetrahydrofuran (THF) on the copolymerization kinetics and the resulting copolymers was systematically investigated by increasing the  $[THF]/[Li]$  ratio from 0 to 2500 (0 to 29%<sub>vol</sub> THF). For this purpose, in situ near-infrared (NIR) spectroscopy was employed as a versatile and fast method to track the highly accelerated consumption of the individual monomers. Changes in the I/S comonomer sequence and in the polyisoprene (PI) regioisomers, caused by variation of the THF concentration, were independently determined via NMR and in situ NIR spectroscopy. Reactivity ratios were determined as a function of the  $[THF]/[Li]$  ratio. They revealed a gradual reversal from  $r_1 \gg r_2$  over  $r_1 \approx r_2$  to  $r_1 \ll r_2$ . Corresponding changes in the copolymer composition profile up to a complete inversion are evident in thermal properties and morphologies. Although all copolymers possess the same comonomer composition (50%<sub>mol</sub> = 57%<sub>vol</sub> polystyrene (PS) units), small-angle X-ray scattering and transmission electron microscopy give evidence of a wide variation in bulk morphologies depending on the gradient profile. Overall, the phase diagram is symmetric, and the succession of phases bears certain similarities to the PI-*b*-PS case. This is discussed in terms of the increasing incompatibility of PS with 3,4-PI and the more symmetric polymer conformational parameter. The degree of segregation, as well as the nanodomain structure, was found to control the mechanical properties, showing a remarkably different viscoelastic response leading to either hard/brittle or ductile/soft materials. The accessibility of tailored gradient profiles, as well as their in-depth understanding by simply using THF as a microstructural modifier, opens a variety of possible applications. As an example, the synthesis of a PI-selective hydrogenated tapered triblock, possessing a THF-modified, phase-compatibilizing tapered block incorporated in the well-established SIS block architecture, is presented.



## INTRODUCTION

The copolymerization of styrene (S) and 1,3-dienes, in particular butadiene (B) and isoprene (I), can be driven to a variety of different polymer architectures. Moreover, it represents a versatile tool to correlate monomer sequences with material properties.<sup>1–3</sup> One of the most important and frequently studied polymer architectures is an ABA triblock copolymer consisting of glassy polystyrene (PS) blocks (A-type) bridged by a rubbery polydiene block, e.g., polyisoprene (PI).<sup>4–8</sup> Their comparably large inherent thermodynamic incompatibility ( $\chi_{IS,373K} \approx 5.5 \times 10^{-2}$ )<sup>9,10</sup> is utilized for phase-separated microdomain structures. In the case of so-called SIS triblock copolymers (PS-*b*-PI-*b*-PS), the PS end blocks serve as both physical cross-links and filler material inside a rubbery polydiene matrix.<sup>4</sup>

In industry, high-speed melt extrusion favors a disordered structure with comparably low melt viscosities.<sup>11,12</sup> Never-

theless, the microphase-separated bulk morphology and the affiliated material properties need to be restored by cooling the polymer melt to the service temperature (usually in the range  $-40 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Hence, the order–disorder transition (ODT) has to be tailored to a certain temperature range ( $T_{g,PS} < T_{ODT} < T_{decomposition}$ ).<sup>13</sup> For this purpose, Leibler’s fundamental theory can be used to quantify the phase-segregation strength  $\chi(T) \cdot N$  and related  $T_{ODT}$ , where  $\chi$  is the Flory–Huggins parameter and  $N$  is the total degree of polymerization.<sup>14</sup>

Received: April 29, 2020

Published: June 18, 2020



$T_{ODT}$  is directly affected by the product  $\chi N$ .<sup>13</sup> Hence, the adjustment of  $N$  is a straightforward and reasonable approach to avoid a  $T_{ODT}$  exceeding the degradation temperature of the polymer. A more challenging strategy focuses on the reduction of the chemical incompatibility for a given block copolymer ( $\chi_{eff} < \chi$ ).<sup>15</sup> As an advantage, this strategy allows for accessing comparably large molecular weights, significantly exceeding the entanglement molecular weight.<sup>10,16</sup> Consequently, mechanically tough materials with accessible  $T_{ODT}$  values can be achieved. Variation of the monomer-gradient profile is a promising approach to reduce  $\chi_{eff}$  for a given monomer pair. For this purpose, the sharp boundary of the blocks is replaced by a gradual transition.<sup>5,17,18</sup>

The living anionic (co)polymerization of styrene with 1,3-dienes can be utilized to generate polymers with high molecular weight and low dispersity; it is highly established on the industrial scale.<sup>5,11,19–21</sup> Furthermore, the living chain end allows for adjusting monomer sequences, i.e.,  $\chi_{eff}$  via (i) multistep synthesis and (ii) the choice of solvent (hydrocarbon or Lewis base) and counterion, both affecting the copolymerization kinetics dramatically.<sup>22–24</sup> In 1962 Geoffrey and Milkovich of Shell Co. presented an alkyllithium-initiated synthesis in hydrocarbons to obtain so-called “tapered block copolymers”.<sup>5</sup> Upon adding isoprene to an active styrene polymerization (i.e., residual styrene monomer was present), the statistical copolymerization formed a polydiene-rich midblock, where the proportion of styrene units continuously increased in relation to the polydiene units, finally ending in a pure PS block (Figure 1a). Hence, the term “tapered” relates to this type of PI-rich midsection. In subsequent works, the properties of those tapered triblocks<sup>6</sup> as well as the statistical copolymerization itself were deepened by others.<sup>5,16,25–31</sup>

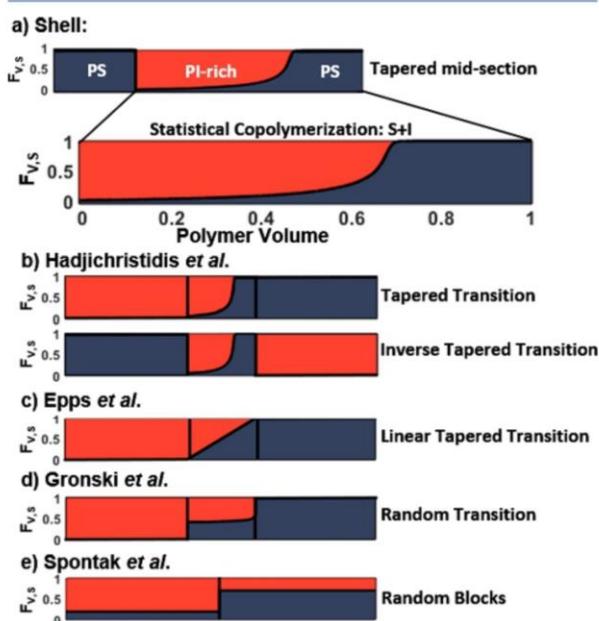
Later, the term “tapered” was extended to modified AB block copolymers, where the statistical copolymer (i.e., the PI-rich and PS blocks) was extended by the respective homopolymer blocks

(Figure 1b–d).<sup>32–38</sup> These kinds of tapered block copolymers were used as phase-compatibilizing midblock segments in PI-*b*-PS diblock copolymers by Hadjichristidis and co-workers.<sup>32</sup> For this purpose, various tapered block copolymers (PI-*b*-P(I-co-S)-*b*-PS) and inverse tapered block copolymers (PS-*b*-P(I-co-S)-*b*-PI) were synthesized (Figure 1b). A strong correlation of the  $T_{ODT}$  and the volume fraction of the P(I-co-S) tapered PS midblock was found.<sup>32</sup> Comparable architectures were also investigated by Epps and co-workers. In these studies,<sup>38–40</sup> the gradient profile was controlled by the monomer feed via automated syringe pumps, taking into account the fundamental kinetics. As a result, the typical sinusoidal gradient profile was linearized (Figure 1c).<sup>38</sup>

Since 1958, the coordination of Lewis bases is known to affect the copolymerization kinetics.<sup>43–46</sup> Gronski et al. used this principle to randomize<sup>2,47–49</sup> comonomer sequences and tailor the block transitions for various PI-*b*-PS diblock copolymers (Figure 1d).<sup>36,41</sup> Here, the copolymerization was performed in the presence of triethylamine to approximate a random incorporation of the monomers (reactivity ratios  $r_1 = 0.8$  and  $r_5 = 1$  at 25 °C). By varying the content of the random copolymer block from 0 to 33%<sub>w</sub>, the fraction of the domain interphase in the bulk state was increased from 8.5 to 65%<sub>vol</sub>.<sup>41</sup> In an elegant work, Spontak and co-workers manipulated the copolymerization kinetics to obtain random copolymers of styrene and isoprene, which allowed for adjusting the phase behavior. Here, the architectures were synthesized by two subsequent random copolymerizations with highly diverging monomer feeds ( $f$ ) for each random block (Figure 1e). Hence, for these so-called “block random copolymers”,  $\chi_{eff}$  could be varied by the inherent composition contrast of both blocks.<sup>42</sup> This versatile use of in situ generated, tailored monomer sequences<sup>11,34,50–52</sup> emphasizes the importance of (co)-polymerization kinetics to engineer monomer sequences and tailor material properties.

The formation of the already mentioned tapered copolymers is based on the peculiar kinetics of the butyllithium-initiated copolymerization in nonpolar, noncoordinative solvents. This, in turn, is due to the aggregation of the anionic chain ends via lithium atoms. These aggregates are at equilibrium with the disaggregated, polymerization-active species.<sup>22,24</sup> Depending on the chosen monomer, different kinetic orders are found with respect to the concentration of anionic chain ends. This is explained by the aggregation number,  $N_{agg}$ , of the corresponding anionic chain end. For polystyryllithium, the formation of dimers ( $N_{agg} = 2$ ) is generally accepted.<sup>29,53–59</sup> For polybutadienyllithium<sup>59–64</sup> and polyisoprenyllithium,<sup>29,60,61,65,65,66</sup> controversial results are discussed. Worsfold and Bywater observed a gradual change from the tetrameric to the dimeric PI-Li species as a result of a decreasing chain-end concentration.<sup>17,60</sup>

The lithium-initiated copolymerization kinetics of 1,3-dienes with styrene in nonpolar hydrocarbon solvents shows a quite unique behavior. Although the homopropagation of styrene proceeds faster than that of the polydiene, e.g., isoprene ( $k_{SS} > k_{II}$ ), the latter is preferentially incorporated.<sup>17,67–69</sup> This is explained by the magnitude of the cross-propagation constants, which highly favor polyisoprenyllithium (PI-Li) chain ends ( $k_{SI} \gg k_{IS}$ ;  $r_1 = 10.2$ ;  $r_5 = 0.01$  at 20 °C).<sup>68</sup> As described, the copolymerization results in tapered block copolymers. In our previous work,<sup>68</sup> we determined the homo- and cross-propagation constants in the range from 10 to 60 °C in cyclohexane (CyH). A remarkable difference from 46 to 83 kJ-



**Figure 1.** Overview of reported polymer architectures based on different PS and PI sequences.<sup>5,32,38,41,42</sup>  $F_{V,S}$  is the instantaneous volume incorporation of styrene.

**Table 1. Kinetic Results of the Copolymerization of Styrene (S) and Isoprene (I) in THF/Cyclohexane Mixtures at 20 °C<sup>a</sup>**

[THF]/[Li]	[THF] (% <sub>vol</sub> )	$\epsilon_{\text{solvent}}^b$	[Ini] <sub>0</sub> (mmol/L)	$t_{1,1/2}^c$ (min)	$t_{S,1/2}^c$ (min)	$r_1$	$r_S$	$r_1 r_S$	$M_n^d$ (kg·mol <sup>-1</sup> )	$\bar{D}^d$
0	0	2.028 <sub>0</sub>	1.57	120	720	10.03	0.015	0.153	88.2	1.06
0.25	0.003	2.028 <sub>2</sub>	1.35	120	520	4.823	0.053	0.257	88.3	1.08
0.50	0.006	2.028 <sub>4</sub>	1.44	120	420	2.856	0.093	0.264	87.8	1.07
1	0.012	2.029 <sub>0</sub>	1.49	100	220	1.607	0.166	0.266	88.6	1.08
2	0.02	2.030 <sub>0</sub>	1.41	75	130	1.060	0.262	0.278	88.1	1.07
4	0.05	2.032	1.52	47	55	0.928	0.624	0.579	87.4	1.08
8	0.10	2.036	1.48	31	32	0.653 <sup>e</sup>	0.740 <sup>e</sup>	0.470 <sup>e</sup>	86.3	1.06
20	0.25	2.049	1.54	18	14	0.374	0.925	0.361	87.9	1.08
80	0.94	2.108	1.44	12	5.5	0.342	2.246	0.796	88.0	1.07
240	3.0	2.293	1.53	23	7.4	0.148	4.196	0.622	87.0	1.08
500	6.4	2.572	1.57	30	5.8	0.089	8.485	0.756	83.2	1.06
2500	29	4.242	1.41	16	0.8	0.012	12.58	0.148	82.5	1.07

<sup>a</sup>[S]<sub>0</sub> = [I]<sub>0</sub> = 0.68 ± 0.02 mol/L. <sup>b</sup>Dielectric constants interpolated from the reported values for CyH/THF mixtures (Figure S10). <sup>c</sup>See Figure S13B. <sup>d</sup>Values are based on PS standards. <sup>e</sup>Reactivity ratios were determined for an isoprene feed of  $f_1 = 70\%_{\text{mol}}$  (Figure S9).

mol<sup>-1</sup> was found for the activation energies of the individual propagation rate constants, which explains the temperature dependence of the reactivity ratios. This caused a change in the gradient profile, leading to a partial order–order transition of the bulk morphology.

In contrast to the tapered copolymers obtained in hydrocarbon solution, the carbanionic copolymerization in rather polar, coordinative solvents like THF results in a completely different succession in the consumption of comonomers. A preferential incorporation of styrene at the beginning of the polymerization was observed in THF for both isoprene and butadiene ( $r_1 \approx 0$ ,  $r_S \approx 40$ ;  $r_B \approx 0.2$ ,  $r_S \approx 8$ ;  $T = -35$  °C),<sup>70</sup> which leads to an inverted gradient.<sup>2,43</sup> These observations are explained by a different polymerization mechanism, caused by the peripheral solvation of the lithium atom, leading to a further polarization of the largely covalent carbon–lithium bond (i.e., the polymerization active center). As a consequence, less-associated anionic chain ends are assumed, which is also supported by the first-order dependence of the polymerization rate on the active chain-end concentration.<sup>71,72</sup>

The solvation of the lithium atom by Lewis bases and the ionization of the carbon–lithium bond also remarkably affect the microstructure of the formed polydiene.<sup>73–77</sup> An increase of the side-chain vinyl regioisomers (3,4- and 1,2-units) at the expense of the 1,4-units was observed, which is explained by an altered charge distribution and stabilization of the propagating anionic chain end.<sup>2,73,78–86</sup> Nevertheless, this increase of the side-chain vinyl content is usually not desired for thermoplastic elastomer (TPE) materials, as it results in an increase of the  $T_g$  of the rubbery phase.<sup>87</sup> However, side-chain vinyl units are desired for postpolymerization modification reactions<sup>88–91</sup> or to suppress crystallization, especially pronounced in the hydrogenated 1,4-polybutadiene.<sup>92</sup>

To clarify the reaction mechanism<sup>24,93,94</sup> of the anionic (co)polymerization, or to alter material properties,<sup>28,95,96</sup> the polymerization kinetics in the intermediate region between pure hydrocarbon and pure polar solvent are also in focus. For this purpose, the alkyllithium-initiated polymerization is usually performed in hydrocarbons, and small amounts of Lewis bases, called polar modifiers or randomizers, are added.<sup>47–49,97–99</sup> Welch, O'Driscoll, and Bywater investigated the effect of THF on the homopropagation of styrene in hydrocarbons and found an increase of the reaction rate with a maximum at [THF]/[Li]  $\approx 20$ .<sup>100–102</sup> Morton and Fetters found a similar acceleration in the homopropagation of isoprene with a maximum at [THF]/

[Li]  $\approx 600$  equiv.<sup>71,72</sup> The copolymerization behavior of butadiene with styrene was investigated by Kuntz for increasing [THF]/[Li] ratios up to 20.<sup>44</sup> An increase of the initial styrene incorporation was concluded by sampling experiments.

In this Article, we present an in-depth investigation of the effect of THF as a randomizer on the statistical copolymerization of isoprene and styrene at 20 °C in cyclohexane. We follow the individual monomer conversion by using the deconvolution of overlapping absorption bands obtained by in situ near-infrared (NIR) spectroscopy, as established for cyclohexane in our previous work.<sup>68</sup> The dependence of the reactivity ratios on the [THF]/[Li] ratio was determined and found to strongly affect the gradient structure. On the basis of these statistical copolymers, the effect of the microstructure (i.e., the comonomer sequence and the regioisomeric PI composition) was further investigated and correlated to thermal, morphological, and mechanical properties in the bulk state. Finally, the accessibility of SIS triblock copolymers with a tailored gradient is demonstrated by a multistep procedure utilizing THF-randomized copolymerization kinetics. High 1,4-PI content and PI-selective hydrogenation are demonstrated, enabling the potential use of the presented comonomer sequences as a phase-compatibilizing block in TPE materials.

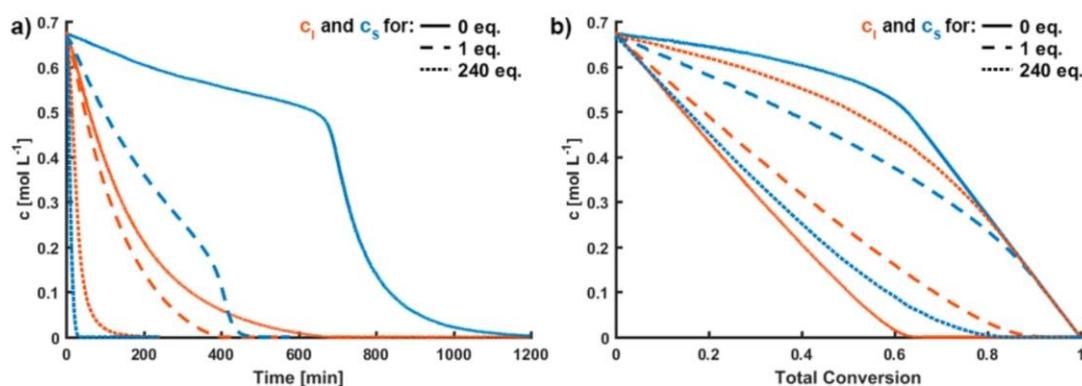
## EXPERIMENTAL SECTION

A detailed description is found in the Supporting Information, sections 1 and 2.

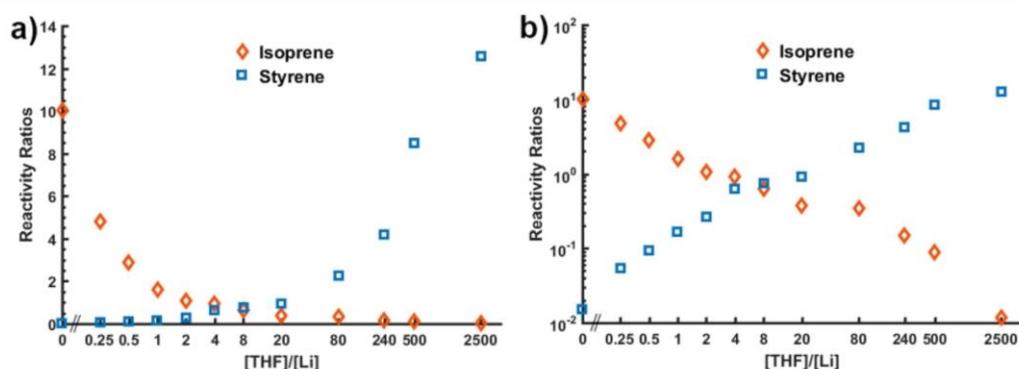
## RESULTS AND DISCUSSION

The living anionic polymerization of styrene and isoprene in the presence of so-called randomizers leads to a change of kinetics and consequently comonomer sequence (i.e., the composition gradient) and polyisoprene microstructure. This is expected to strongly affect bulk morphologies and thermal and mechanical properties. In situ NIR monitoring is an attractive method to measure kinetic parameters as it exhibits a sufficient time resolution even at high THF contents. Because the NIR probe is attached to the reaction vessel, material properties and copolymerization kinetics are determined on the very same batch.

**Synthetic Challenges and Prerequisites for Microstructural Modifiers.** The presence of THF in the copolymerization is known to lead to an increased reaction rate.<sup>71,103</sup> This is accompanied by a comparably fast release of the reaction heat. Nevertheless, a constant reaction temperature



**Figure 2.** Individual conversion plots for styrene (blue) and isoprene (orange) as a function of (a) time and (b) total conversion. Monomer concentrations were determined via in situ NIR spectroscopy at 20 °C with increasing equivalents of [THF]/[Li]. For all equivalents, see Figures S5 and S6.



**Figure 3.** Reactivity ratios of isoprene and styrene as a function of the THF concentration relative to the active chain ends; please note the double-logarithmic scales in (b).

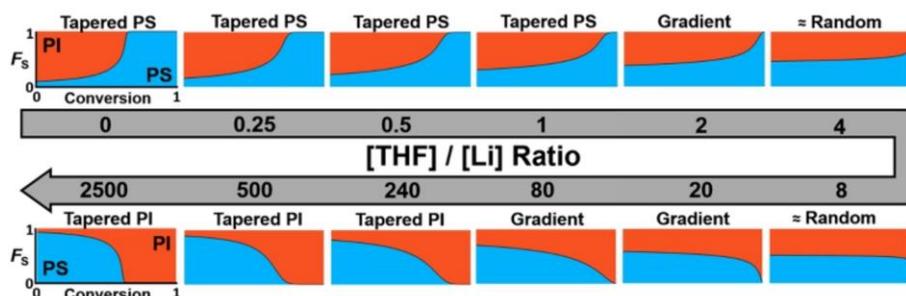
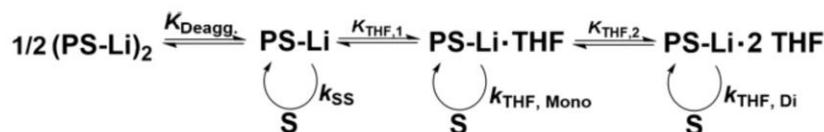
is required for an accurate determination of the reactivity ratios. Both show a temperature dependence in cyclohexane (CyH)<sup>68</sup> and THF.<sup>70</sup> For this reason, a glass reactor with indented surface was used for improved heat transfer and mixing efficiency. The NIR probe was inserted into the reactor. Temperature was equilibrated by a stirred water bath, equipped with a tailored cooling coil connected to a cryostat (Figure S1). Additionally, the temperature of the reaction was monitored at the glass surface (Figure S3).

A series of styrene/isoprene copolymerizations ( $c_S = c_I = 0.62\text{--}0.74$  mol/L;  $c_S + c_I \approx 15.8\%$  weight) were initiated at  $T = 20$  °C with *sec*-butyllithium ( $c_{\text{ini}} = 1.35\text{--}1.57$  mmol/L) in cyclohexane (Table 1). In 12 batch reactions ( $\sim 100$  g scale), the THF content was systematically increased from 0 to 2500 equiv relative to the active chain ends, [THF]/[Li]. [For safety reasons the risk of self-acceleration needs to be avoided in any case. Hence, no attempt was made to monitor the copolymerization for THF contents above 29%<sub>vol</sub> THF. A potential increase of the styrene fraction should be handled with care, as the conversion of styrene is strongly accelerated at higher amounts of THF.] The reaction was in situ monitored by taking NIR spectra in the range of 5900–6250 cm<sup>-1</sup>. As expected, the addition of THF results in a strongly altered time-dependence of the individual monomer concentrations, also leading to altered comonomer sequences. In spite of the accelerated monomer consumption at high THF concentrations, a constant-temperature plateau with single temperature spikes of  $\Delta T_{\text{max}} = 2$  K was

observed, which could be later assigned to the comparably fast polymerization of styrene (see Figure S3 for a detailed discussion).

**Spectra Deconvolution and Determination of the Reactivity Ratios.** The determination of reactivity ratios,  $r_I = k_{II}/k_{IS}$  and  $r_S = k_{SS}/k_{SD}$ , via in situ near-infrared (NIR) spectroscopy is not straightforward. The overlapping absorption bands<sup>68,104</sup> of the monomers and the formed polymers hinder the direct determination of the individual monomer concentrations. Hence, a deconvolution of the combined absorption spectra (NIR) is indispensable to extract the individual monomer concentrations as a function of time. As shown in our previous work,<sup>68</sup> differences in the individual molar attenuation coefficients in the range of 5900–6250 cm<sup>-1</sup> can be used to solve a linear equation system and determine the individual concentrations at any time.

In the presence of THF, we observed another difficulty hampering the deconvolution of the combined absorption spectra: PI synthesized in THF (PI<sub>THF</sub>) exhibits a stronger absorption than PI synthesized in cyclohexane (PI<sub>CyH</sub>) (Figure S4). As described in a qualitative manner by Long and co-workers in 1993,<sup>104</sup> this increased absorption is attributed to the larger content of vinylic groups (3,4- and 1,2-) in PI<sub>THF</sub>. To account for these changes, we determined the extinction coefficients of PI<sub>THF</sub> in the range of 5900–6250 cm<sup>-1</sup>, which is the range of interest for the deconvolution process (see the Supporting Information, section 2.1).<sup>68</sup>

Scheme 1. Proposed Reaction Mechanism of Styrene Homopropagation in Mixtures of Hydrocarbon Solvent and THF<sup>102</sup>

 Figure 4. Polymer composition profiles.  $F_s$  = instantaneous styrene incorporation. An increase of the  $[\text{THF}]/[\text{Li}]$  ratio favors styrene incorporation in the early stage of the copolymerization. This finally inverts the gradient from tapered PS block copolymers to tapered PI block copolymers.

Typically, 12 000 spectra were deconvoluted as described in the Supporting Information (section 2), and the individual monomer concentrations were plotted as a function of time (Figures 2 and S5) and the total conversion (Figure S6). Reactivity ratios (Figure 3 and Table 1) were calculated using the Meyer–Lowry formalism (Figure S7).<sup>105</sup> The error range, visualized as the joint-confidence region of 95% (Figure S8), is comparably low with respect to the changes of the values caused by the THF addition, underlining the high accuracy of the fitting method.

Dramatic changes of the reactivity ratios are evident for even minute amounts of THF (Figure 2), where the dielectric constant of the solvent is nearly unaffected (Table 1 and Figure S10). A decrease of  $r_1$  and the simultaneous rise of  $r_5$  are observed for increasing  $[\text{THF}]/[\text{Li}]$  ratios. Consequently, styrene is progressively consumed at earlier stages of the monomer incorporation with increasing  $[\text{THF}]/[\text{Li}]$  ratio and proceeds nearly in parallel to the isoprene consumption for  $[\text{THF}]/[\text{Li}] = 8$ . For this sample, the precise determination of the reactivity ratios was hampered by the equimolar monomer feed ( $f_1 = f_5 = 50\%$ ), which impedes a reliable differentiation between random and alternating monomer incorporation. Consequently, the determination of the reactivity ratios was performed in an additional experiment with an isoprene mole fraction of 70% (Figure S9).

At a further increase of the  $[\text{THF}]/[\text{Li}]$  ratio, the trend continues and again leads to highly disparate but inverse reactivity ratios ( $r_1 = 0.012$  and  $r_5 = 12.6$  at  $[\text{THF}]/[\text{Li}] = 2500$ ). To the best of our knowledge, this is the first study that systematically quantifies reactivity ratios as a function of the Lewis base content in the living anionic copolymerization of styrene and isoprene. The observed preferential incorporation of styrene in pure THF (due to the inversion of the reactivity ratios from  $r_1 \gg r_5$  to  $r_1 \ll r_5$ ) was first described by Kelley and Tobolsky in 1959.<sup>43</sup> A first estimation of reactivity ratios was given by Spirin et al. 3 years later ( $r_1 \approx 0.1$  and  $r_5 \approx 9$  at 27 °C, and  $r_1 \approx 0$  and  $r_5 \approx 40$  at –35 °C).<sup>70</sup> However, we observe even more disparate reactivity ratios for  $[\text{THF}]/[\text{Li}] = 2500$ , which corresponds to a THF content of only 29%<sub>vol</sub>. This might be explained by the lower polymerization temperature (20 °C) in our experiments.

**Estimation of Rate Constants.** The kinetics of homopropagation were investigated by Fetters and co-workers<sup>71</sup> for isoprene ( $k_{\text{IP}}^{\text{app}}$ ) and Bywater et al.<sup>102</sup> for styrene ( $k_{\text{SS}}^{\text{app}}$ ). Both systematically varied the amount of THF and found rate maxima at certain  $[\text{THF}]/[\text{Li}]$  ratios.

On the basis of the results, Bywater expanded the reaction mechanism for the homopropagation of styrene in nonpolar solvents by the formation of a mono- and a dietherate adduct. Both species are postulated to be polymerization-active, with the monoetherate being more reactive than the dietherate ( $k_{\text{THF, Mono}} > k_{\text{THF, Di}} \approx k_{\text{SS}}$ ; Scheme 1). Hence, the observed sharp maximum in the polymerization rate for  $[\text{THF}]/[\text{Li}] \approx 20$  is explained by the shift of the equilibria toward and beyond the most reactive monoetherate.

For polyisoprene, Fetters et al.<sup>71</sup> found a continuous decrease of the aggregation number with increasing THF content. In contrast to styrene, the maximum in  $k_{\text{IP}}^{\text{app}}$  was shifted to larger THF equivalents ( $[\text{THF}]/[\text{Li}] \approx 600$ ) and was much broader. It is noteworthy that this maximum occurs at the point where the final disappearance of associated species is observed. A monoetherate, as well as the formation of larger lithium-ether aggregates, was considered. Nevertheless, they also stated that there was no direct evidence for those kinds of structures. Furthermore, Fetters et al. mentioned that the comparably large amount of THF increases the dielectric constant,  $\epsilon$ , which could also affect reactivities of the propagating species.<sup>71</sup>

However, reactivity ratios ( $r_1 = k_{\text{II}}/k_{\text{IS}}$  and  $r_5 = k_{\text{SS}}/k_{\text{SI}}$ ) cannot be used for a direct comparison with the homopropagation rate constants,  $k_{\text{II}}$  or  $k_{\text{SS}}$ . Unfortunately, the direct determination of the homopropagation rate constants in the copolymerization is not straightforward. Nevertheless, we were able to estimate all individual apparent propagation rate constants by numerically solving the ordinary differential equations of copolymerization and fitting to the time–conversion data (for details, see the Supporting Information, section 4.1 and Figures S11 and S12). The obtained apparent rate constants (Table S1) were compared to the values obtained in hydrocarbon solution in the absence of THF (Figure S13).

In accordance with the literature,<sup>71,102</sup> the maximum relative acceleration of the polymerization was also found at  $[\text{THF}]/[\text{Li}] \approx 600$  for isoprene and at  $[\text{THF}]/[\text{Li}] \approx 20$  for styrene.

Additionally, a reasonable agreement was found with respect to the magnitude of the relative acceleration compared to isoprene in hexane (Figure S12A). However, only a qualitative agreement was found for styrene, possibly because Bywater et al. used benzene as a solvent. In particular, it is difficult to take cross-aggregation between PI–Li and PS–Li chain ends into account. Furthermore, as seen from the half-lives, a stronger reduction is observed for the addition of styrene than of isoprene (Figure S12B). This is in line with the accelerated rates for the consumption of styrene ( $k_{IS}$  and  $k_{SS}$ ; Figure S12B). A detailed discussion is found in the Supporting Information, section 4.2. So far, a full quantitative understanding of the observed trends is elusive because the available data are by far not sufficient to fit all 6 equilibrium and 12 rate constants when Scheme 1 is extended to copolymerization.

**Copolymer Composition.** In situ NIR monitoring revealed the reactivity ratios as a function of the  $[THF]/[Li]$  content, which can be easily adjusted by the synthetic strategy. The basic criteria for the living carbanionic polymerization are simultaneous initiation of all chains and the absence of termination reactions. Hence, the reactivity ratios can be directly used to describe the monomer sequence in the polymer chains.<sup>27</sup> These copolymer compositions are visualized by plotting the instantaneous styrene incorporation,  $F_S$ , as a function of the total monomer conversion. The gradient profiles are visualized in Figures 4 and S14. For later discussions (see section Bulk Morphologies), these mole-based composition profiles are also illustrated in a volume-based composition (Figure S15).

Tapered PS block copolymers were obtained in the presence of minor THF contents ( $0 \leq [THF]/[Li] \leq 1$ ). For these structures, a PI-rich block ( $F_{S,0} < 50\%_{mol}$ ) is formed at the early stage of the polymerization. Hence, isoprene is progressively depleted, leading to a sharp increase of  $F_S$  as a function of the total conversion (i.e., the sinusoidal tapered profile),<sup>46</sup> which finally leads to the formation of a pure PS block ( $F_S \approx 1$ ). For larger  $[THF]/[Li]$  ratios, the styrene incorporation in the PI-rich block is increased, which consequently leads to a shortened PS block (Figure 4).

Gradient copolymers are obtained for  $2 \leq [THF]/[Li] \leq 80$  that lack a pure block and possess a comparably smooth gradient. In the range  $4 \leq [THF]/[Li] \leq 8$ , we approximate random copolymers with a nearly flat gradient.

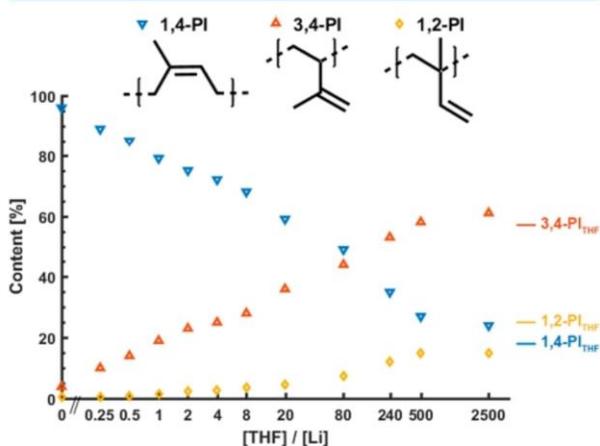
Tapered PI copolymers ( $[THF]/[Li] \geq 240$ ) are a result of the progressively favored styrene incorporation. In contrast to the tapered PS copolymers, a PS-rich chain ( $F_{S,0} > 50\%_{mol}$ ) is formed first and tapered to a pure PI block ( $F_S \approx 0$ ).

**Molecular Weight Distributions.** Size-exclusion chromatography (SEC) measurements support the controlled copolymerization, i.e., the absence of termination reactions as well as the comparably fast initiation ( $k_{int}^{app} \gg k_p^{app}$ ) in the presence of THF.<sup>72, f07, 108</sup> Narrow molecular weight distributions ( $D \approx 1.07 \pm 0.01$ ) within a narrow molecular weight range ( $M_{n,exp} = 87 \pm 2$  kg·mol<sup>-1</sup> and  $M_{n,target} = 80$  kg·mol<sup>-1</sup>) were obtained (Figure S16 and Table 1). The relative deviation (9%) of the targeted molecular weights is caused by the PS calibration, which typically overestimates the molecular weights by 10%, as shown in our previous work for similar P(I-co-S) copolymers (CyH solvent;  $M_{n,target} = 80$  kg/mol;  $f_1 = 50\%_{mol}$ ;  $T_{reaction} = 10-80$  °C).<sup>68</sup> A rather small deviation of the molecular weight is in the error range caused by dosing of the initiator. A slight systematic decrease (6%) is observed for increasing THF contents, which is in accordance with the shift of the PI isomeric structure from 1,4- toward 3,4- and 1,2-units, as will be discussed

in the following section. SEC measurements of other isoprene/styrene-based polymers used in this work show similar results (see Figures S17 and S18).

**NMR Investigation of the Polyisoprene Microstructure.** Real-time NIR monitoring revealed a continuous change of the reactivity ratios for the copolymerization as a consequence of increasing the THF content. Also <sup>1</sup>H NMR spectroscopy can be used for a comparably fast estimation of the so-called “blockiness”<sup>9,19</sup> (i.e., moiety of SSS triads),<sup>109,110</sup> validating the expected minimum (i.e., random sequence) at  $[THF]/[Li] \approx 4-8$  (Table S2 and Figure S20B). Beyond the monomer sequence, the regioisomeric composition of polydienes is also sensitive to the THF content<sup>111,112</sup> and highly relevant in terms of the resulting thermal, morphological, and mechanical properties. This change was already seen in the extinction coefficients measured in the NIR region (Figure S4).

In THF, the variety of PI regioisomers (1,4-; 3,4-; and 1,2-; Figure 5) leads to uncertainties in their quantification due to



**Figure 5.** PI microstructural composition in P(I-co-S) copolymers (Table 2) as a function of the amount of THF relative to the active chain ends. Values were determined by the combination of <sup>1</sup>H and inverse-gated <sup>13</sup>C NMR spectroscopy.

significant broadening and overlap of the individual signals in the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra (Figures S19 and S20). To obtain reliable and reproducible results, a universal strategy was developed that relies on the integration of baseline-separated signals for improved accuracy (Figures S20 and S21 and Tables S3–S5). To the best of our knowledge, no work has been reported using this principle. An overview of the results is given in Figure 5 and Table 2, showing a significant increase of the 3,4- and 1,2-units for increasing THF contents.

Other parameters<sup>2</sup> that affect the stereochemistry, e.g., the counterion,<sup>2,112,113</sup> the monomer and chain-end concentration concentrations,<sup>2,82,114,115</sup> and the polymerization temperature,<sup>46,116,117</sup> were kept constant. Thus, the observed changes can be solely attributed to the presence of THF. The proposed mechanistic step, i.e., proposing the Lewis base as the lithium-coordinating agent,<sup>71, f02, 118</sup> is supported by the present results, as even minute amounts of THF ( $[THF]/[Li] < 1$ ,  $\epsilon \approx const$ , Figure 5 and Table 2) exert a dramatic effect on the content of 1,4- and 3,4-units.

In contrast, the proportion of 1,2-units is comparatively low and only for larger THF contents ( $[THF]/[Li] \geq 20$ ) present in considerable amounts. This is in line with the occurrence of this

**Table 2. PI Microstructure, Copolymer Volume Composition, and Thermal, Morphological, and Mechanical Characteristics**

[THF]/[Li]	PI-microstructure 1,4-/3,4-/1,2- <sup>a</sup> (%)	$F_{V,5,0\%}$ (% <sub>vol</sub> )	$\Phi_{PI-rich}$ <sup>b</sup> (% <sub>vol</sub> )	morphology <sup>c</sup>	$T_g$ <sup>d</sup> (°C)	$\epsilon_{break}$ (%)	$\sigma_{max}$ (MPa)
0	96/3.8/0.6	11	54	LAM (LAM)	−39/83	5.7	4.3 <sup>e</sup>
0.25	89/10/0.4	19	58	n.d. (TPC or TPL) <sup>g</sup>	−24/80	18	5.6 <sup>e</sup>
0.50	85/14/0.9	27	62	HPC (HPC <sub>PS</sub> )	−11/60	290	5.3 <sup>e</sup>
1	79/19/1.4	37	66	n.d. (n.d.)	7	970	2.9
2	75/23/2.3	45	68	DIS (n.d.)	18	1000	2.7
4	72/25/2.7	53		n.d. (n.d.)	13	1300	1.4
8	68/28/3.7	59		n.d. (n.d.)	22	860	2.9
20	59/36/4.6	65	31	DIS (n.d.)	25	620	3.2
80	49/44/7.4	76	35	n.d. (HPC <sub>PI</sub> )	6/27	350	11.8 <sup>e</sup>
240	35/53/12	86	35	HPC (HPC <sub>PI</sub> )	2/33	32	16.7 <sup>e</sup>
500	27/58/15	92	37	BIC (see discussion)	3/42	23	22.5 <sup>e</sup>
2500	24/61/15	95	37	BIC (gyroid)	5/55	21	25.5 <sup>e</sup>
pure THF <sup>f</sup>	18/57/25		100		2	n.d.	n.d.

<sup>a</sup>Determined by combination of <sup>1</sup>H and inverse-gated <sup>13</sup>C NMR spectroscopy (Supporting Information, section 7). <sup>b</sup>Volume fraction of the PI-rich part (see Figure S26 for visualization). <sup>c</sup>Assigned by SAXS (TEM) measurements (Figures 7, 8, and S23–S25 and Table S6); for abbreviations, see Bulk Morphologies section. <sup>d</sup>Determined by DSC (Figures 6 and S22). <sup>e</sup>For these samples,  $\sigma_{max} = \sigma_{yield}$  (Figure 10). <sup>f</sup>Values correspond to a polyisoprene homopolymer synthesized in pure THF (Figure S18;  $c_{ini} = 1.71$  mmol/L; [THF]/[Li] = 5800). <sup>g</sup>See Supporting Information, section 9.2.

unit in the PI homopolymerization under similar reaction conditions.<sup>71,112,118,119</sup>

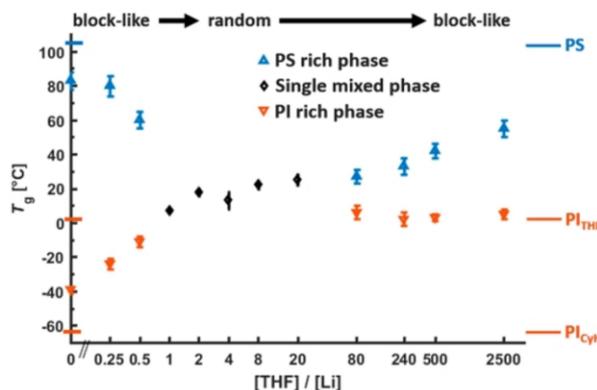
Good agreement is found with respect to the values determined for homo-PI synthesized in THF. Deviations are in the typical error range (5–10%) of the spectroscopic measurements and provide no evidence for a change of the isomeric composition caused by the presence of styrene. Furthermore, both NIR and NMR spectroscopy independently show considerable agreement in the quantitative determination of the vinyl content (Figure S21).

**Thermal Properties as a Function of the Copolymer Microstructure.** The principle of TPEs is based on a rubbery phase (low  $T_g$  of PI) thermoreversibly cross-linked by a hard phase (high  $T_g$  of PS). Hence, microphase separation governs thermal and mechanical properties and is a key requirement to maintain the individual thermal properties of each block. As shown in the previous section, the [THF]/[Li] ratio used in the anionic copolymerizations directly affects (i) the comonomer sequence (Figure 4 and Table 2) and (ii) the PI regiostructure (Figure 5 and Table 2).

Microstructural investigations on the PI units revealed a gradual shift from the comparably low  $T_g$  of 1,4-PI ( $\approx -66$  °C)<sup>120,121</sup> to the side-chain vinyl 3,4- and 1,2-PI units, which both possess remarkably higher  $T_g$  values ( $T_{g,3,4-PI} \approx 33$  °C;  $T_{g,1,2-PI} \approx 9$  °C).<sup>87,91,122,123</sup>

To quantify the interplay of both effects on the thermal properties of the copolymers, DSC measurements were performed.  $T_g$  values were determined as the maximum of the first derivative of the heat flow obtained during the second heating run with a rate of 20 °C/min (Figure S22). The results are summarized in Figure 6 as a function of the [THF]/[Li] ratio.

(i) For [THF]/[Li]  $\leq 0.5$ , two glass transition temperatures are observed. Using very low THF content, still tapered PS copolymers are obtained. The most blocklike structure is obtained in the absence of THF (i.e., 0 equiv) and exhibits two glass transition temperatures at  $-39$  °C (soft PI-rich phase) and  $83$  °C (glassy PS-rich phase). This result is in accordance with previous works.<sup>16,68</sup> The observed  $T_g$  values do not reach the  $T_g$  values of the respective homopolymers ( $T_{g,PS} = 103$  °C,  $T_{g,PI,CyH} = -64$  °C). This is caused by substantial mixing of both phases,



**Figure 6.** Glass transition temperatures ( $T_g$ ) as a function of the [THF]/[Li] ratio used in the copolymerization of styrene and isoprene. The horizontal lines indicate the homopolymer  $T_g$  of PS and polyisoprene synthesized in cyclohexane (PI<sub>CyH</sub>) and THF (PI<sub>THF</sub>).

caused by the comparably smooth block transition ( $\chi_{eff} < \chi$ ).<sup>16</sup> A further increase of [THF]/[Li] leads to a flattening of the gradient and a decrease of the size of the pure PS block formed at the end of the polymerization. This leads to an increased proximity of the PS and PI segmental dynamics and, consequently, to a further decrease of  $T_{g,PS-rich}$  and increase of  $T_{g,PI-rich}$ . The strong increase of  $T_{g,PI-rich}$  from  $\sim -40$  to  $\sim -10$  °C is additionally supported by the increase of the vinyl content from 4% to 14%.

(ii) In the intermediate region of  $1 \leq [THF]/[Li] \leq 20$ , a single  $T_g$  is observed, indicating the presence of a single mixed phase. As we will see in the next section, in this region gradient and random copolymers, which are not capable of phase separation, are formed due to the smooth gradient ( $\chi_{eff} \ll \chi$ ). The slight increase of the  $T_{g,mixed}$  from  $\sim 7$  to  $\sim 25$  °C is explained by the increase of the PI vinyl content from 22% to 43% with an increasing amount of THF.

(iii) For [THF]/[Li]  $\geq 20$ , we again observe two  $T_g$  values. Here, tapered PI copolymers are obtained. This is caused by the comparably steep gradient as well as the formation of a pure PI block at the end of the polymerization. A further increase of the THF content leads to progressively disparate  $T_g$  values,

explained by the increasingly steep gradient (Figure 4, increasing  $\chi_{\text{eff}}$ ).

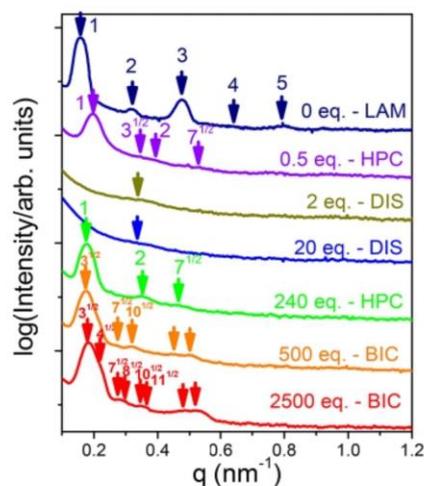
An interesting comparison can be drawn for P(I-co-S) synthesized in the presence of 0 equiv of THF and the inverted taper obtained for 2500 equiv of THF. In terms of the similar shape of the gradient, it may be surprising that both architectures possess rather distinct  $T_g$  values ( $\Delta T_{g,\text{PS-rich}} = 28^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T_{g,\text{PI-rich}} = 44^\circ\text{C}$ ; see Figure 6). Nevertheless, the comparably low  $T_{g,\text{PS-rich}}$  of the batches with THF as an additive is explained by a “PI-contaminated” PS block instead of a pure PS block. The pertinent length scale associated with the dynamic glass temperature is the segmental dynamics within a volume defined by the statistical segment length.<sup>124</sup> Given the larger statistical segment length of PS with respect to PI, we expect that the interruption of longer PS segments by shorter isoprene sequences will lower the PS  $T_g$  as more flexible PI segments are located within the PS characteristic volume. In contrast, a pure PI block is formed in the case of the THF-modified copolymerization kinetics, leading to a tapered PI block copolymer. The comparably high  $T_{g,\text{PI-rich}}$  (2500 equiv) =  $5^\circ\text{C}$  is explained by the high vinyl content (Figure 5). The  $T_{g,\text{PI-rich}}$  is in good agreement with the value found for the PI homopolymer synthesized in THF ( $T_{g,\text{PI-THF}} = 2^\circ\text{C}$ ; Figure S22B). This suggests a similar PI microstructure composition, which is in excellent agreement with the results of NMR and NIR spectroscopy, both showing no noticeable changes in the PI microstructure for  $[\text{THF}]/[\text{Li}] > 2500$ .

These thermal results with respect to the presence of a single versus a dual  $T_g$  at specific  $[\text{THF}]/[\text{Li}]$  ratios could be used as evidence for the purity of the respective phases. We should keep in mind, however, that a mere shift in  $T_g$  or even the appearance of a single versus a dual  $T_g$  in the copolymers cannot be taken as proof of thermodynamic miscibility because even completely miscible systems exhibit dual glass temperatures.<sup>124</sup> Precise information on the state of miscibility/order requires an additional structural investigation in real (by transmission electron microscopy (TEM)) and/or inverse space (by X-ray).

**Bulk Morphologies.** The exact phase state of the P(I-co-S) copolymers synthesized in the presence of different  $[\text{THF}]/[\text{Li}]$  ratios is discussed with respect to the small-angle X-ray scattering (SAXS) data of Figure 7 and transmission electron microscopy (TEM) images (Figures 8 and S25). Additional SAXS curves obtained as a function of temperature are shown in Figure S23. The SAXS patterns of Figure 7 refer to  $30^\circ\text{C}$  with the exception of 2500 equiv ( $90^\circ\text{C}$ ). The patterns reveal a strong dependence of the phase state on the  $[\text{THF}]/[\text{Li}]$  ratio.

The intensity profile for the previously published  $[\text{THF}]/[\text{Li}] = 0$  sample<sup>16,27</sup> displays Bragg reflections with relative  $q$  values of 1:2:3:4:5, corresponding to a lamellar (LAM) structure with a periodicity ( $d_0 = 2\pi/q^*$ , where  $q^*$  is the modulus of the scattering vector of the first diffraction maximum) of 39.5 nm. The reduced scattering intensity for the even-numbered reflections suggests that the PI-rich and PS-rich domains have similar volumes ( $d_{\text{PI-rich}} = 21.3$  nm,  $d_{\text{PS-rich}} = 18.2$  nm), which is in good agreement with TEM measurements ( $d_{\text{PI-rich}} = 17.0 \pm 3.4$  nm,  $d_{\text{PS-rich}} = 16.0 \pm 2.5$  nm; Figures 8a and S25A).

The intensity profile in the P(I-co-S) copolymer with  $[\text{THF}]/[\text{Li}] = 0.5$  exhibits Bragg reflections with relative  $q$  values of  $1:3^{1/2}:4^{1/2}:7^{1/2}$ , suggestive of a hexagonally packed cylindrical (HPC) structure. The periodicity ( $d_0$ ) is 32.0 nm, and the intercylinder distance,  $d$ , is 37.0 nm ( $d = d_0(4/3)^{1/2}$ ). Furthermore, the structure remains weakly ordered after heating to  $150^\circ\text{C}$  (no order-to-order transition within the investigated



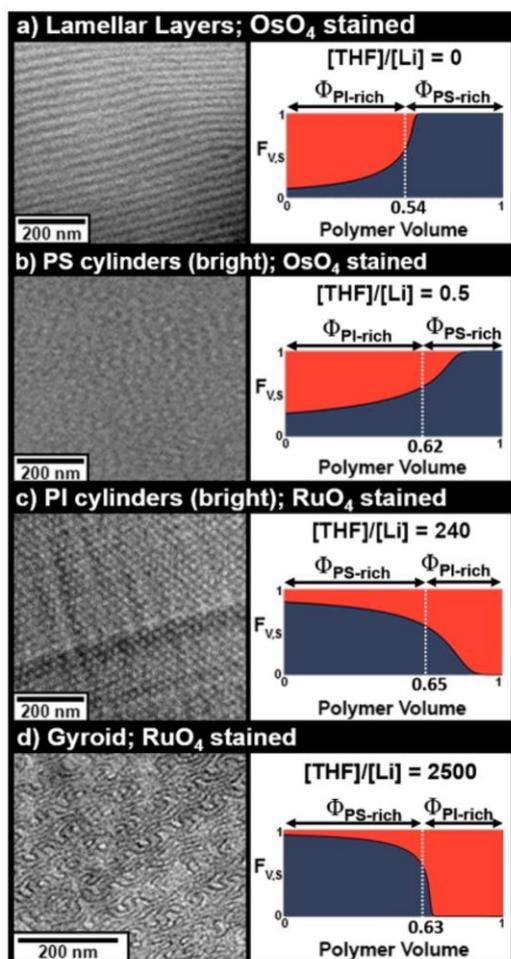
**Figure 7.** SAXS patterns of the P(I-co-S) copolymers synthesized in the presence of different  $[\text{THF}]/[\text{Li}]$  ratios. Curves have been shifted vertically for clarity. All patterns refer to  $30^\circ\text{C}$  with the exception of 2500 equiv of THF (this pattern refers to  $90^\circ\text{C}$ ). Arrows indicate the positions of the Bragg reflections corresponding to the different morphologies.

temperature range). TEM measurements (Figures 8b and S25B) verify the presence of PS-rich cylinders with a diameter of  $d_{\text{PS-rich}} = 14.0 \pm 2.8$  nm embedded in a PI-rich matrix. The rather poor contrast is explained by the fact that the PS-rich cylinders contain PI segments and vice versa, which hampers staining by  $\text{OsO}_4$ .<sup>68</sup> An estimate of the PS-rich/PI-rich volume fractions based on the gradient profiles is discussed later.

The morphologies of the gradient copolymers with  $[\text{THF}]/[\text{Li}] = 2$  and 20 are very different. Now both patterns indicate a broad feature characteristic of the correlation hole scattering<sup>125</sup> (correlation hole distance of  $\sim 19$  nm) within the disordered phase (DIS). Increasing the  $[\text{THF}]/[\text{Li}]$  ratio further results in phase inversion (cf. Figure 4).

The tapered copolymer with  $[\text{THF}]/[\text{Li}] = 240$  displays Bragg reflections with relative  $q$  values of  $1:4^{1/2}:7^{1/2}$ , suggestive of an HPC structure. The periodicity is 34.6 nm, and the intercylinder distance is 39.9 nm. On heating there is no order-to-disorder transition up to  $150^\circ\text{C}$  (Figure S23B). TEM measurements verify the assumption of PI-rich cylinders ( $d_{\text{PI-rich}} = 14.0 \pm 1.6$  nm) in a PS-rich matrix (Figures 8c and S25B). In contrast to prior discussed samples, staining with  $\text{RuO}_4$  was crucial to obtain a sufficient contrast by TEM imaging (Figure S24). Because  $\text{RuO}_4$  is also able to stain aromatic PS units, this leads to the electron-opaque (dark) appearance of PS-rich domains in parts c and d of Figure 8 (i.e., inverted contrast compared to  $\text{OsO}_4$ -stained samples).

A further increase of the  $[\text{THF}]/[\text{Li}]$  ratio to 500 and 2500 results in specific structural changes. The primary peak broadens asymmetrically, and the higher-order Bragg peaks do not correspond to the earlier HPC morphology. Bragg reflections have relative  $q$  values of  $3^{1/2}:4^{1/2}:7^{1/2}:8^{1/2}:10^{1/2}:11^{1/2}$ , suggestive of a bicontinuous morphology (BIC).<sup>1</sup> TEM measurements revealed the bicontinuous morphology of the  $[\text{THF}]/[\text{Li}] = 2500$  sample as the gyroid morphology (space group  $Ia3d$ ) shown in Figures 8d and S25C. On the basis of the phase diagram for PI-*b*-PS block copolymers, this morphology is only found in a rather limited range of  $\Phi_{\text{PI}}$  and  $\chi N$ .<sup>126,127</sup> In addition, Epps et al. observed the gyroid morphology for tapered block



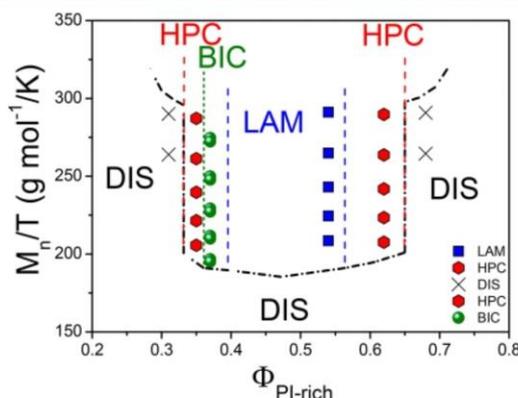
**Figure 8.** TEM images of P(I-co-S) synthesized at [THF]/[Li] ratios as indicated next to the respective polymer volume composition profiles on the right side. For OsO<sub>4</sub>-stained (RuO<sub>4</sub>-stained) samples, PI-rich (PS-rich) phases appear electron-opaque (i.e., dark). For additional TEM images including further [THF]/[Li] ratios and their discussion, see the Supporting Information, section 9.2.

copolymers with a linear gradient profile (Figure 1c), achieved by controlling the monomer feed via syringe pumps.<sup>38,39</sup> However, in the current work the kinetics are only affected by a rather simple switch of the solvent, enabling access to this morphology by a one-step initiation of a monomer mixture. Self-consistent field theory (SCFT) calculations by Hall and co-workers also indicate that tapered copolymer compositions widen the gyroid region in the phase diagram, which possibly also facilitates the formation of this morphology.<sup>33</sup>

In the case of PI-*b*-PS nontapered block copolymers (made by consecutive monomer additions), the applied monomer feed ( $f_S = f_I = 50\%_{\text{mol}}$ ) corresponds to a block volume fraction of  $\Phi_{\text{PI}} = 43\%_{\text{vol}}$  which corresponds to a LAM morphology (based on the well-known phase diagram published by Bates and co-workers<sup>12,6</sup>). However, as shown in our previous work for P(I-co-S) tapered block copolymers, the shape of the gradient can affect the microdomain morphology.<sup>68</sup> In this work we use the same constant monomer feed ( $f = 50\%_{\text{mol}}$ ), but, due to the increased amount of THF, the gradient profile changes much more dramatically. This better allows for a correlation of the

comonomer sequence with the observed morphologies. Here, the quantification of a block volume fraction,  $\Phi$ , is not straightforward. Although the gradient profile ( $F_{V,S}$  as a function of the polymer volume; Figures 4 and 8) can be determined precisely, the lack of an abrupt, significant change in the comonomer sequence hampers the determination of PI- or PS-related polymer volumes. A detailed discussion of this problem is given in the Supporting Information, section 9.3. In short, we define PI- and PS-rich parts of the polymer based on a deviation from the random incorporation, which occurs when the instantaneous comonomer incorporation,  $F$ , is equal to the monomer feed,  $f$ . In this work, due to different monomer volumes, this corresponds to an instantaneous styrene volume incorporation of  $F_{V,S} = 57\%_{\text{vol}}$ .

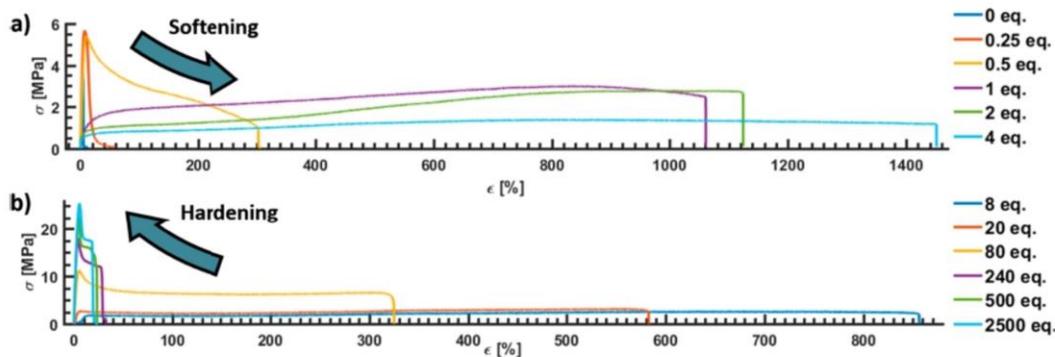
Our findings on the morphologies can be discussed with respect to the phase diagram of Figure 9. As shown in Table 2



**Figure 9.** Phase diagram for the P(I-co-S) copolymers synthesized in the presence of different [THF]/[Li] ratios indicating lamellar (LAM), hexagonally packed cylinders (HPC), bicontinuous (BIC), and disordered (DIS) morphologies. Vertical lines give the boundaries between the ordered morphologies. The black dashed-dotted line gives the hypothetical boundaries to the disordered state.

and Figure 5, the content of vinyl-PI (3,4- and 1,2-PI) strongly increases at high [THF]/[Li] ratios. Because of the unknown Flory–Huggins interaction parameter of vinyl-PI with PS, we have chosen the  $M_n/T$  representation instead of the usual  $\chi_{\text{eff}}N$ . A different approach—not free of assumptions—is explored in the Supporting Information, section 9.4. There, the reduction of the interaction parameter by the gradient structure, as well as by the increasing vinyl-PI content, is considered for estimating an effective interaction parameter ( $\chi_{\text{eff}}$ ) for the P(I-co-S) copolymers. Returning to the phase diagram of Figure 9, we note that the succession of phases, when examined at a fixed  $M_n/T$ , is very similar to that of the PS-*b*-PI case.<sup>12,6</sup> At  $M_n/T \approx 250 \text{ g mol}^{-1}/\text{K}$ , we find DIS-HPC-BIC-LAM phases, e.g., similar to the PS-*b*-PI phases under  $\chi N \approx 20$ . All phases examined are at equilibrium because the same morphologies were obtained after heating and subsequent cooling (Figure S23). In addition, no order-to-order or order-to-disorder transitions were found, despite the large temperature range investigated (120 K).

Moreover, the phase diagram appears symmetric. We discuss this feature in terms of two parameters, the effective interaction parameter and the conformational asymmetry. The reported solubility parameters for PS and 1,4-PI amount to 18.3 and 16.7 MPa<sup>1/2</sup>, respectively. 3,4-PI is reported to have a somewhat lower solubility parameter than 1,4-PI, but the precise value is

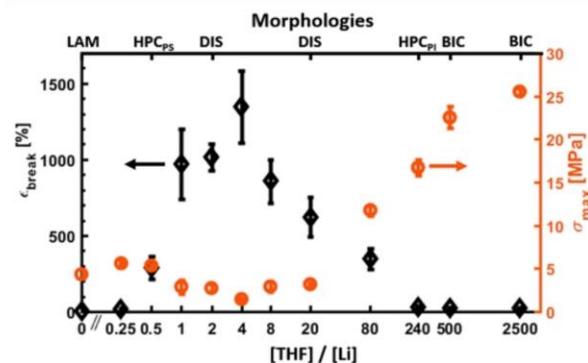


**Figure 10.** Representative tensile testing data obtained for P(I-co-S) copolymers synthesized in the presence of different [THF]/[Li] ratios. (a) Increasing the [THF]/[Li] ratio from 0 to 4 leads to soft and stretchable samples (i.e., low stress and high strain). (b) Further increasing the [THF]/[Li] ratio from 8 to 2500 leads to hard but brittle samples (i.e., high stress and low strain).

undefined.<sup>128</sup> On the basis of this argument (e.g.,  $\delta_{PS} > \delta_{1,4-PI} > \delta_{3,4-PI}$ ), the expectation is that a higher [THF]/[Li] ratio will increase the vinyl-PI content (Figure 5) and concomitantly the incompatibility with PS. This should result in an asymmetric phase diagram especially when increasing the PI content. Yet, there is another feature that affects the phase diagram, namely, the asymmetry in the conformational parameters,<sup>129</sup>  $\epsilon$ , defined as  $\epsilon = \beta_1^2/\beta_2^2$  where  $\beta = b^2/6v_o$  is the polymer conformational parameter ( $b$  and  $v_o$  are, respectively, the statistical segment length and volume). Given the statistical segment lengths of PS (1.48 nm),<sup>130</sup> 3,4-PI (1.35 nm),<sup>131</sup> and 1,4-PI (0.89 nm),<sup>131</sup> a more symmetric phase diagram is expected with increasing 3,4-content. Evidently, the two factors give rise to an overall symmetric phase diagram.

**Mechanical Properties.** As shown by numerous works, the viscoelastic properties of block copolymers are directly governed by (i) the microdomain morphology, (ii) the degree of segregation, and (iii) the proximity of glass transition temperatures (see previous sections). These parameters are essential for understanding the mechanical properties of the materials obtained with different THF contents.

Figure 10 provides the results of representative tensile stress–strain ( $\sigma$ – $\epsilon$ ) curves for different copolymer microstructures. In Figure 11, the remarkably different tensile properties are summarized by plotting the maximum stress,  $\sigma_{max}$ , as well as



**Figure 11.** Overview of the tensile properties determined by uniaxial drawing experiments as shown in Figure 10. Values are determined as the average of 5–9 independent measurements. Errors are given in the  $1\sigma$  interval. The remarkably different properties obtained are dictated by the respective morphologies in the bulk state, indicated at the top.

the strain at break,  $\epsilon_{break}$ , as a function of the [THF]/[Li] ratio and the morphology. Tapered diblock copolymers synthesized in the absence of THF (0 equiv) show a linear regime of elastic response (stretching of PI domains) as well as a yield point typically ascribed to the break of glassy PS domains.<sup>132</sup> As already shown in a previous work,<sup>16</sup> the break of these lamellar ordered architectures occurs at rather low strains ( $\epsilon_{yield} \approx \epsilon_{break} \approx 10\%$ ).

In contrast, the copolymer obtained for 0.5 equiv of THF shows a considerable regime of viscoelastic flow, beyond the yield point until rupture finally occurs ( $\epsilon_{yield} \approx 5.3\% < \epsilon_{viscoelastic} < \epsilon_{break} \approx 290\%$ ). This is explained by the switch of the morphology from lamellar (LAM) to PS-rich cylinders embedded in a PI-rich matrix (HPC<sub>PS</sub>). The isolated nature of the PS-rich domains can suppress crack propagation, enabling a subsequent irreversible flow beyond the yield point. This is further supported by the lower Young's modulus ( $E(0 \text{ equiv}) \approx 130 \text{ MPa} < E(0.5 \text{ equiv}) \approx 94 \text{ MPa}$ ; Figure S30 and Table S9). The presence of a continuous PI matrix facilitates elastic deformation, less affected by the vitrified, isolated PS-rich domains.

As evident from Figure 10, no yield point is observed for samples synthesized in the presence of 1–20 equiv THF samples. Hence, stretching results in viscoelastic flow (ductile behavior) even at low strain. This clearly demonstrates the lack of phase-separated morphologies, as evidenced in the structural investigations. Although these samples are all in the disordered state, their mechanical properties display exceptional elongation at break. The maximum change of both values is observed at 4 and 8 equiv of THF ( $\epsilon_{break} \approx 1300\%$ ,  $\sigma_{max} \approx 1.4 \text{ MPa}$ ), which reflects the random monomer sequence observed for these copolymers.

A further increase to 80 equiv of THF leads to the reappearance of the yield point (i.e., recovery of elastic properties for  $\epsilon < \epsilon_{yield}$ ). This is explained by the presence of phase-separated PS-rich domains, as indicated by the SAXS and TEM studies (Figures 7 and S25B). For 240 equiv of THF, PI-rich cylinders embedded in a PS-rich matrix were obtained (Figures 7, 8c, and S25B). This is also supported by the mechanical data. The presence of a continuous PS-rich matrix leads to rather hard and brittle materials ( $\sigma_{max}(\text{HPC}_{PI}) \approx 17 \text{ MPa} > \sigma_{max}(\text{HPC}_{PS}) \approx 5.3 \text{ MPa}$ , but  $\epsilon_{break}(\text{HPC}_{PI}) \approx 32\% < \epsilon_{break}(\text{HPC}_{PS}) \approx 290\%$ ). This hardening is further enhanced for the bicontinuous morphologies found for 500 and 2500 equiv of THF (Figures 7 and 8d). Also in these morphologies, the

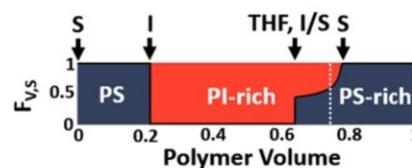
continuous PS matrix leads to a comparably high yield stress ( $\sigma_{\max}(500 \text{ equiv}) \approx 23 \text{ MPa}$ ,  $\sigma_{\max}(500 \text{ equiv}) \approx 26 \text{ MPa}$ ).<sup>133</sup> The higher value observed for 2500 equiv of THF can presumably be ascribed to the higher purity of the PS-rich phase, caused by the lower incorporation of isoprene units in the PS-rich part of the polymer chains. This is further supported by the thermal data, showing an increase of  $\Delta T_{g, \text{PS-rich}} = 13 \text{ K}$ , respectively (Table 2 and Figure 5). The yield point, as well as the toughness, are also a function of the  $[\text{THF}]/[\text{Li}]$  ratio, i.e., the morphology (see Figures S31 and 32 and Table S8 for a detailed discussion).

To summarize the results, the mechanical data show excellent agreement with the morphologies and thermal behaviors. To our surprise, even the disordered samples show a good correlation of mechanics (elongation at break and toughness) with the comonomer sequences obtained by NIR probing. The results underline the sensitivity of mechanical properties with respect to subtle changes in the comonomer sequence and the importance of their precise determination.

**Outlook: THF-Modified I/S Copolymers as Building Blocks for TPEs.** As pointed out in the Introduction, one major problem in TPEs based on styrene-diene triblock copolymers is shifting the  $T_{\text{ODT}}$  into the temperature range suitable for processing. A number of possible solutions based on tapered structures was already proposed, as shown in Figure 1a–c. These studies revealed the compositional gradient as a relevant parameter to decouple the phase-segregation strength ( $\chi_{\text{eff}} N < \chi N$ ) from the molecular weight ( $M_n \propto N$ ).<sup>5,6,16,32,38,51,134</sup> As a consequence, high-molecular-weight polymers can be synthesized that provide good mechanical properties (due to entanglements) and possess a  $T_{\text{ODT}}$  that is shifted to lower values. The latter is desired, as the disorder state provides lower viscosities and facilitates high-speed melt processing.<sup>11</sup> However, the disparate reactivity ratios in the hydrocarbon solvents typically lead to steep gradient profiles (i.e., blocklike structures; Figure 1a).<sup>67,68</sup> The comonomer gradient can be controlled by a number of parameters. Increase of the polymerization temperature can lead to a certain flattening of the gradient, which, however, may not be large enough.<sup>68</sup> In contrast, changes in the gradient caused by variation of the monomers are larger (e.g., by using alkyl styrene derivatives and/or other 1,3-dienes),<sup>20,27,52,135–138</sup> albeit also affect other parameters considerably (e.g.,  $\chi_{\text{AB}}$ , entanglement molecular weights, and thermal stabilities).<sup>5,1,86</sup>

In this Article, we presented the full control of comonomer profiles leading to remarkably different morphological and mechanical properties. Unfortunately, their direct use as TPE materials is not possible for two reasons: (i) Increased phase miscibility and the high vinyl-PI microstructure result in  $T_g$  values close to room temperature (Table 2 and Figure 6). (ii) As expected, IS diblock architectures show comparably low elastic moduli and toughness compared to SIS tri- or (IS)<sub>n</sub> multiblock structures. Here SIS block sequences effectively connect vitrified PS domains beyond entanglements.<sup>4,139–142</sup> As shown here, both issues can be solved by performing a multistep polymerization in the presence of THF as a randomizer in one reaction vessel (“one-pot”) without intermediate workup.

Here we present the synthesis (on ~80 g scale) of a representative tapered triblock copolymer (Figure 12) with adjusted gradient profile (P(I-co-S) with  $[\text{THF}]/[\text{Li}] = 2$ ) that can solve the challenges of multistep polymerizations in the presence of (homogeneous dissolved) polar modifiers (see Supporting Information, section 11), by tracking the monomer



**Figure 12.** Volume composition profile of the PS-*b*-PI-*b*-P(I-co-S)-*b*-PS tapered block copolymer synthesized in a four-step procedure. Monomer addition steps are indicated by arrows. The white dotted line separates PI- and PS-rich volumes of the taper (see Bulk Morphologies section and Table S7), leading to a SIS-type composition.

consumption during multiple steps by the absorption in the NIR region (Supporting Information, section 1.3 and Figure S32). According to Figure 12, first of all a sequential polymerization of styrene and then isoprene was performed in a hydrocarbon solution to afford desired high-content 1,4-PI regioisomers ( $\sim 95\%_{\text{mol}}$  as  $[\text{THF}]/[\text{Li}] = 0$ ). Then a randomized ( $f_1 = f_S = 50\%_{\text{mol}}$ ; 1,4-PI content  $\approx 75\%_{\text{mol}}$  for  $[\text{THF}]/[\text{Li}] = 2$ ), statistical P(I-co-S) copolymer block was attached (for the gradient profile, see Figure S15e), followed by a final addition of styrene to the living polymer, also in the presence of THF added for the previous tapered sequence. A homogeneous, quantitative reinitiation in each of the multiple steps was proven by SEC, validating the targeted molecular weight with a narrow distribution ( $M_{n, \text{target}} = 120 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $D = 1.04$ ; Figure S33). Following this synthetic strategy, <sup>1</sup>H NMR spectroscopy confirmed the desired, high fraction of 1,4-PI in total ( $\approx 87\%_{\text{mol}}$ ; Figure S34). The combination of the latter with comparably large homopolymer segments (Figure 12) enables their use as TPE materials.<sup>32,35</sup>

In the case of selective hydrogenated polyisoprene blocks, tapering (i.e., lowering of  $\chi_{\text{eff}}$ ) is especially important, as the hydrogenation remarkably increases the interaction parameter. This leads to inaccessible  $T_{\text{ODT}}$  values for already comparably low molecular weights.<sup>143</sup> Such structures, advantageous in terms of their thermal stability of the low  $T_g$  block,<sup>1,3</sup> are also shown to be accessible by selective, quantitative ( $\geq 99\%$ ) hydrogenation of the PI units using the diimide hydrogenation method (see Supporting Information, section 1.5 and Figures S33 and S34). Both the hydrogenated and nonhydrogenated tapered triblock copolymer architectures open a vast field, permitting varying multiple parameters, e.g., the composition and the fraction of the gradient block, in a versatile manner, which is the focus of our current studies.

## CONCLUSIONS

We investigated the effect of THF on the alkyllithium-initiated copolymerization of styrene and isoprene in cyclohexane by systematically increasing the  $[\text{THF}]/[\text{Li}]$  ratio from 0 to 2500 (0 to 29%<sub>vol</sub> THF). An in-depth kinetic study using in situ near-infrared (NIR) spectroscopy revealed a highly accelerated consumption of the individual comonomers, in particular of styrene. A dramatic effect of THF on the determined reactivity ratios was observed. This is explained by the individual rate constants of homo- and cross-propagation being dependent on the aggregation and complexation equilibria in the system. With increasing  $[\text{THF}]/[\text{Li}]$  ratio, the reactivity ratios changed from  $r_1 \gg r_S$  over  $r_1 \approx r_S$  to  $r_1 \ll r_S$ , leading to an inversion of the copolymer gradient. Hence, adding rather small amounts of THF ( $\leq 0.1\%_{\text{vol}}$ ) allowed for a stepwise flattening of the gradient,

leading from tapered PS block copolymers (PI-rich gradient attached to a PS block) to gradient and random copolymers. Increasing  $[THF]/[Li]$  further afforded tapered PI block copolymers (an inverted PS-rich gradient attached to a PI block). The concurrent shift in the PI regioisomer composition with added THF from 1,4- to mainly 3,4-incorporation of isoprene was observed by NMR spectroscopy. Both the isomer composition and the comonomer sequence correlate with thermal properties as well as morphologies.

Although a constant comonomer composition of 50%<sub>mol</sub> isoprene was chosen, the shape of the gradient remarkably affected the microdomain structure. SAXS and TEM measurements confirmed the phase inversion, giving rise to an overall symmetric phase diagram. The succession of phases, when examined at a fixed  $M_n/T$ , was very similar to that of the PS-*b*-PI case. At  $M_n/T \approx 250 \text{ g mol}^{-1}/\text{K}$ , we found DIS-HPC-BIC-LAM phases including a gyroid phase, e.g., similar to the PS-*b*-PI phases under  $\chi N \approx 20$ . This is discussed in terms of the increasing incompatibility of PS with 3,4-PI and the more symmetric polymer conformational parameter.

A dramatic change in mechanical properties was observed, in particular in relation to the phase state. This led to highly stretchable but soft materials for the random composition (disordered phase). The potential use of those structures as phase-compatibilizing blocks in TPEs was finally demonstrated by the synthesis of a PI-selective hydrogenated tapered triblock with the well-established SIS triblock architecture and the use of THF as a microstructural modifier.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.0c01022>.

Experimental procedures, instrumentation, copolymerization kinetics, and determination of reactivity ratios; estimation of propagation rate constants; SEC traces; microstructural investigations via NMR and NIR spectroscopy; determination of the blockiness; DSC measurements; temperature-dependent SAXS measurements; additional TEM images; estimated PI-rich polymer volume fractions and effective Flory–Huggins parameters; additional mechanical data; and NIR tracking and characterization of the tapered SIS block copolymer (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

Axel H. E. Müller – Department of Chemistry, Johannes Gutenberg Universität Mainz, 55099 Mainz, Germany;  
 [orcid.org/0000-0001-9423-9829](https://orcid.org/0000-0001-9423-9829); Email: [axel.mueller@uni-mainz.de](mailto:axel.mueller@uni-mainz.de)

### Authors

Marvin Steube – Department of Chemistry, Johannes Gutenberg Universität Mainz, 55099 Mainz, Germany  
 Tobias Johann – Department of Chemistry, Johannes Gutenberg Universität Mainz, 55099 Mainz, Germany  
 Hanna Hübner – Chair in Polymer Chemistry, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany  
 Marcus Koch – INM—Leibniz Institute for New Materials, Campus D2 2, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany

Thi Dinh – Department of Chemistry, Johannes Gutenberg Universität Mainz, 55099 Mainz, Germany

Markus Gallei – Chair in Polymer Chemistry, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany;  [orcid.org/0000-0002-3740-5197](https://orcid.org/0000-0002-3740-5197)

George Floudas – Department of Physics, University of Ioannina, 451 10 Ioannina, Greece; Max Planck Institute for Polymer Research, 55128 Mainz, Germany;  [orcid.org/0000-0003-4629-3817](https://orcid.org/0000-0003-4629-3817)

Holger Frey – Department of Chemistry, Johannes Gutenberg Universität Mainz, 55099 Mainz, Germany;  [orcid.org/0000-0002-9916-3103](https://orcid.org/0000-0002-9916-3103)

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.0c01022>

## Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Jürgen Ludwig for specialty glassware and Monika Schmelzer for valuable support with SEC measurements. Andreas Hanewald and Kaloian Koynov are acknowledged for help with the mechanical characterization. Marcel Fickenscher is thanked for helpful discussions. M.G. acknowledges the partial support of this work by the DFG project GA2169/7-1.

## ■ REFERENCES

- (1) Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G. *Block Copolymers*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, 2002.
- (2) Hsieh, H. L.; Quirk, R. P. *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*; *Plastics Engineering* 34; Dekker: New York, 1996.
- (3) Noshay, A.; McGrath, J. E. *Block copolymers: Overview and critical survey*, 2nd printing; Academic Press: Orlando, FL, 1987.
- (4) Morton, M. In *Multicomponent polymer systems: A symposium sponsored by the Division of Industrial and Engineering Chemistry, the Division of Polymer Chemistry, at the 159th meeting of the American Chemical Society, Houston, TX, Feb 23–26, 1970*; *Advances in Chemistry Series* 99; Platzer, N. A. J., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1971; pp 490–509.
- (5) Geoffrey, H.; Milkovich, R. Block polymers of monovinyl aromatic hydrocarbons and conjugated dienes. U.S. Patent 3265765, Jan 29, 1962.
- (6) Cunningham, R. E.; Treiber, M. R. Preparation and stress-strain properties of ABA-type block polymers of styrene and isoprene or butadiene. *J. Appl. Polym. Sci.* **1968**, *12* (1), 23–34.
- (7) Bishop, E. T.; Davison, S. Network characteristics of the thermoplastic elastomers. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.* **1969**, *26* (1), 59–79.
- (8) Morton, M.; McGrath, J. E.; Juliano, P. C. Structure-property relationships for styrene-diene thermoplastic elastomers. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.* **1969**, *26* (1), 99–115.
- (9) Lin, C. C.; Jonnalagadda, S. V.; Kesani, P. K.; Dai, H. J.; Balsara, N. P. Effect of Molecular Structure on the Thermodynamics of Block Copolymer Melts. *Macromolecules* **1994**, *27* (26), 7769–7780.
- (10) Mark, J. E. *Physical Properties of Polymer Handbook*, 2nd ed.; Springer: New York, 2006.
- (11) Knoll, K.; Nießner, N. Styrolux+ and Styroflex+ - From Transparent High Impact Polystyrene to New Thermoplastic Elastomers: Syntheses, Applications and Blends with other Styrene based Polymers. *Macromol. Symp.* **1998**, *132* (1), 231–243.
- (12) Gouinlock, E. V.; Porter, R. S. Linear dynamic mechanical properties of an SBS block copolymer. *Polym. Eng. Sci.* **1977**, *17* (8), 535–543.

- (13) Sinturel, C.; Bates, F. S.; Hillmyer, M. A. High  $\chi$ -Low N Block Polymers: How Far Can We Go? *ACS Macro Lett.* **2015**, *4* (9), 1044–1050.
- (14) Leibler, L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules* **1980**, *13* (6), 1602–1617.
- (15) Hashimoto, T.; Tsukahara, Y.; Kawai, H. Structure and Properties of Tapered Block Polymers of Styrene and Isoprene II. Dynamic Mechanical Responses and Their Structural Interpretations. *Polym. J.* **1983**, *15* (10), 699–711.
- (16) Steube, M.; Johann, T.; Galanos, E.; Appold, M.; Rüttiger, C.; Mezger, M.; Gallei, M.; Müller, A. H. E.; Floudas, G.; Frey, H. Isoprene/Styrene Tapered Multiblock Copolymers with up to Ten Blocks: Synthesis, Phase Behavior, Order, and Mechanical Properties. *Macromolecules* **2018**, *51* (24), 10246–10258.
- (17) Worsfold, D. J. Anionic copolymerization of styrene and isoprene in cyclohexane. *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **1967**, *5* (11), 2783–2789.
- (18) Patterson, A. L.; Yu, B.; Danielsen, S. P. O.; Davidson, E. C.; Fredrickson, G. H.; Segalman, R. A. Monomer Sequence Effects on Interfacial Width and Mixing in Self-Assembled Diblock Copolymers. *Macromolecules* **2020**, *53*, 3262.
- (19) Handlin, D. L.; Williamson, D. T.; Willis, C. L. Block copolymer. U.S. Patent 6699941, Nov 7, 2002.
- (20) Johnson, A. F.; Worsfold, D. J. Anionic Copolymerization of Styrene and Butadiene. *Makromol. Chem.* **1965**, *85* (1), 273–279.
- (21) O'Driscoll, K. F.; Kuntz, I. Kinetics of anionic copolymerization of monomers of similar polarities. *J. Polym. Sci.* **1962**, *61* (171), 19–24.
- (22) Quirk, R. P. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; Wiley Interscience: Hoboken, NJ, 2004; pp 197–235.
- (23) *Anionic polymerization: Principles, practice, strength, consequences and applications*; Hadjichristidis, N., Hirao, A., Eds.; Springer: Tokyo, 2015.
- (24) Szwarc, M. In *Living Polymers and Mechanisms of Anionic Polymerization; Advances in Polymer Science*; Springer: Berlin/Heidelberg, 1983; pp 1–177.
- (25) Corbin, N.; Prud'homme, J. Multiblock copolymers of styrene and isoprene. I. Synthesis and characterization. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1976**, *14* (7), 1645–1659.
- (26) Corbin, N.; Prud'homme, J. Multiblock copolymers of styrene and isoprene. II. Microstructure and dilute solution properties. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1977**, *15* (11), 1937–1951.
- (27) Grune, E.; Johann, T.; Appold, M.; Wahlen, C.; Blankenburg, J.; Leibig, D.; Müller, A. H. E.; Gallei, M.; Frey, H. One-Step Block Copolymer Synthesis versus Sequential Monomer Addition: A Fundamental Study Reveals That One Methyl Group Makes a Difference. *Macromolecules* **2018**, *51* (9), 3527–3537.
- (28) Tsukahara, Y.; Nakamura, N.; Hashimoto, T.; Kawai, H.; Nagaya, T.; Sugimura, Y.; Tsuge, S. Structure and Properties of Tapered Block Polymers of Styrene and Isoprene. *Polym. J.* **1980**, *12* (7), 455–466.
- (29) Zhao, Y.; Miyamoto, N.; Koizumi, S.; Hashimoto, T. Combined SANS, SEC, NMR, and UV-vis Studies of Simultaneous Living Anionic Copolymerization Process in a Concentrated Solution. *Macromolecules* **2010**, *43* (6), 2948–2959.
- (30) Hutchings, L. R.; Brooks, P. P.; Shaw, P.; Ross-Gardner, P. Fire and Forget! One-Shot Synthesis and Characterization of Block-Like Statistical Terpolymers via Living Anionic Polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2019**, *57* (3), 382–394.
- (31) Zelinski, R.; Childers, C. W. Linear Elastomeric Block Polymers. *Rubber Chem. Technol.* **1968**, *41* (1), 161–181.
- (32) Hodrokoukes, P.; Floudas, G.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N. Microphase Separation in Normal and Inverse Tapered Block Copolymers of Polystyrene and Polyisoprene. I. Phase State. *Macromolecules* **2001**, *34* (3), 650–657.
- (33) Brown, J. R.; Sides, S. W.; Hall, L. M. Phase Behavior of Tapered Diblock Copolymers from Self-Consistent Field Theory. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2* (12), 1105–1109.
- (34) Kelsey, J.; Pickering, N.; Clough, A.; Zhou, J.; White, J. L. Multiblock Inverse-Tapered Copolymers. *Macromolecules* **2017**, *50* (18), 7233–7240.
- (35) Annighöfer, F.; Gronski, W. Blockpolymers of styrene and isoprene with variable interphase: Morphology and dynamic viscoelastic behaviour. *Colloid Polym. Sci.* **1983**, *261* (1), 15–25.
- (36) Gronski, W.; Annighöfer, F.; Stadler, R. Structure and properties of phase boundaries in block copolymers. *Makromol. Chem.* **1984**, *6*, 141–161.
- (37) Henderson, J. F.; Szwarc, M. The use of living polymers in the preparation of polymer structures of controlled architecture. *Macromol. Rev.* **1968**, *3* (1), 317–401.
- (38) Singh, N.; Tureau, M. S.; Epps, T. H., III Manipulating ordering transitions in interfacially modified block copolymers. *Soft Matter* **2009**, *5* (23), 4757–4762.
- (39) Roy, R.; Park, J. K.; Young, W.-S.; Mastroianni, S. E.; Tureau, M. S.; Epps, T. H. Double-Gyroid Network Morphology in Tapered Diblock Copolymers. *Macromolecules* **2011**, *44* (10), 3910–3915.
- (40) Luo, M.; Brown, J. R.; Remy, R. A.; Scott, D. M.; Mackay, M. E.; Hall, L. M.; Epps, T. H. Determination of Interfacial Mixing in Tapered Block Polymer Thin Films. *Macromolecules* **2016**, *49* (14), 5213–5222.
- (41) Annighöfer, F.; Gronski, W. Block copolymers with broad interphase. Determination of morphological parameters and interphase width by electron microscopy and small angle X-ray scattering. *Makromol. Chem.* **1984**, *185* (10), 2213–2231.
- (42) Ashraf, A. R.; Ryan, J. J.; Satkowski, M. M.; Lee, B.; Smith, S. D.; Spontak, R. J. Bicomponent Block Copolymers Derived from One or More Random Copolymers as an Alternative Route to Controllable Phase Behavior. *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38* (17), 1700207.
- (43) Kelley, D. J.; Tobolsky, A. V. Anionic Copolymerization of Isoprene and Styrene. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81* (7), 1597–1600.
- (44) Kuntz, I. The copolymerization of 1,3-butadiene with styrene by butyllithium initiation. *J. Polym. Sci.* **1961**, *54* (160), 569–586.
- (45) Zelinski, R. Preparation of Copolymers in the Presence of an Organo-Lithium Catalyst and a Solvent Mixture Comprising a Hydrocarbon and an Ether, Thioether or Amine. U.S. Patent 2975160, Apr 23, 1958.
- (46) Antkowiak, T. A.; Oberster, A. E.; Halasa, A. F.; Tate, D. P. Temperature and concentration effects on polar-modified alkyllithium polymerizations and copolymerizations. *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **1972**, *10* (5), 1319–1334.
- (47) Wofford, C. F. Production of Random Copolymers in Organolithium Polymerization Systems. U.S. Patent 3498960, Mar 3, 1970.
- (48) Kraus, G.; Childers, C. W.; Gruver, J. T. Properties of random and block copolymers of butadiene and styrene. I. Dynamic properties and glassy transition temperatures. *J. Appl. Polym. Sci.* **1967**, *11* (8), 1581–1591.
- (49) Kraus, G.; Rollmann, K. W. Some Effects of Monomer Sequence on the Viscoelastic Behavior of Random Copolymers of Butadiene and Styrene. *Angew. Makromol. Chem.* **1971**, *16* (1), 271–296.
- (50) Adhikari, R.; Huy, T. A.; Buschnakowski, M.; Michler, G. H.; Knoll, K. Asymmetric PS- block -(PS-co-PB)- block -PS block copolymers: morphology formation and deformation behaviour. *New J. Phys.* **2004**, *6*, 28.
- (51) Galanos, E.; Grune, E.; Wahlen, C.; Müller, A. H. E.; Appold, M.; Gallei, M.; Frey, H.; Floudas, G. Tapered Multiblock Copolymers Based on Isoprene and 4-Methylstyrene: Influence of the Tapered Interface on the Self-Assembly and Thermomechanical Properties. *Macromolecules* **2019**, *52* (4), 1577–1588.
- (52) Grune, E.; Bareuther, J.; Blankenburg, J.; Appold, M.; Shaw, L.; Müller, A. H. E.; Floudas, G.; Hutchings, L. R.; Gallei, M.; Frey, H. Towards bio-based tapered block copolymers: the behaviour of myrcene in the statistical anionic copolymerisation. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 1213–1220.
- (53) Johnson, A. F.; Worsfold, D. J. Anionic Polymerization of Butadiene and Styrene. *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.* **1965**, *3* (2), 449–455.
- (54) Worsfold, D. J.; Bywater, S. Anionic Polymerization of Styrene. *Can. J. Chem.* **1960**, *38* (10), 1891–1900.

- (55) Morton, M.; Fetters, L. J.; Bostick, E. E. Mechanisms of homogeneous anionic polymerization by alkyl lithium initiators. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.* **1963**, *1* (1), 311–323.
- (56) Cubbon, R. C. P.; Margerison, D. The kinetics of the polymerization of styrene initiated by n-butyl lithium in hydrocarbon media. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1962**, *268* (1333), 260–275.
- (57) Cubbon, R. C. P.; Margerison, D. The kinetics of the polymerization of styrene initiated by n-butyl lithium. *Polymer* **1965**, *6* (2), 102–106.
- (58) Hsieh, H. L. Kinetics of polymerization of butadiene, isoprene, and styrene with alkylolithiums. Part III. Rate of propagation. *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.* **1965**, *3* (1), 173–180.
- (59) Fetters, L. J.; Balsara, N. P.; Huang, J. S.; Jeon, H. S.; Almdal, K.; Lin, M. Y. Aggregation in Living Polymer Solutions by Light and Neutron Scattering: A Study of Model Ionomers. *Macromolecules* **1995**, *28* (14), 4996–5005.
- (60) Worsfold, D. J.; Bywater, S. Degree of Association of Polystyryl-, Polyisoprenyl-, and Polybutadienyllithium in Hydrocarbon Solvents. *Macromolecules* **1972**, *5* (4), 393–397.
- (61) Fetters, L. J.; Morton, M. A Resolution of the State of Association of Poly(dienyl)lithium Chain Ends in Hydrocarbon Solvents. *Macromolecules* **1974**, *7* (5), 552–559.
- (62) Watanabe, H.; Oishi, Y.; Kanaya, T.; Kaji, H.; Horii, F. Rheology of Living Bifunctional Polybutadienyl Dilithium Chains in Benzene: Viscoelastic Evaluation of Aggregate Lifetime. *Macromolecules* **2003**, *36* (1), 220–228.
- (63) Niu, A. Z.; Stellbrink, J.; Allgaier, J.; Willner, L.; Radulescu, A.; Richter, D.; Koenig, B. W.; May, R. P.; Fetters, L. J. An in situ study of the t-butyl lithium initiated polymerization of butadiene in d-heptane via small angle neutron scattering and <sup>1</sup>H-NMR. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122* (13), 134906.
- (64) Margl, P. Mechanisms for anionic butadiene polymerization with alkyl lithium species. *Can. J. Chem.* **2009**, *87* (7), 891–903.
- (65) Bywater, S. Active Center Aggregation in Lithium-Based Anionic Polymerization. Are Very Large Aggregates Present? *Macromolecules* **1998**, *31* (18), 6010–6013.
- (66) Müller, A. H. E. In *Comprehensive polymer science: The synthesis, characterization, reactions et applications of polymers*; Allen, G., Bevington, J. C., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1989; pp 387–423.
- (67) Quinebèche, S.; Navarro, C.; Gnanou, Y.; Fontanille, M. *Polymer* **2009**, *50* (6), 1351–1357.
- (68) Steube, M.; Johann, T.; Plank, M.; Tjaberings, S.; Gröschel, A. H.; Gallei, M.; Frey, H.; Müller, A. H. E. Kinetics of Anionic Living Copolymerization of Isoprene and Styrene Using in Situ NIR Spectroscopy: Temperature Effects on Monomer Sequence and Morphology. *Macromolecules* **2019**, *52* (23), 9299–9310.
- (69) Morton, M.; Ells, F. R. Absolute rates in anionic copolymerization. *J. Polym. Sci.* **1962**, *61* (171), 25–29.
- (70) Spirin, Y. L.; Arest-Yakubovich, A. A.; Polyakov, D. K.; Gantmakher, A. R.; Medvedev, S. S. Polymerization catalyzed by lithium and lithium alkyl. *J. Polym. Sci.* **1962**, *58* (166), 1181–1189.
- (71) Morton, M.; Fetters, L. J. Homogeneous anionic polymerization. V. Association phenomena in organolithium polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.* **1964**, *2* (7), 3311–3326.
- (72) Morton, M.; Bostick, E. E.; Livigni, R. A.; Fetters, L. J. Homogeneous anionic polymerization. IV. Kinetics of butadiene and isoprene polymerization with butyllithium. *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.* **1963**, *1* (5), 1735–1747.
- (73) Bywater, S.; Johnson, A. F.; Worsfold, D. J. The Electronic Spectra of some Anionic Polymerization Systems. *Can. J. Chem.* **1964**, *42* (6), 1255–1260.
- (74) Hsieh, H.; Tobolsky, A. V. Polymerization of isoprene by n-butyl lithium. *J. Polym. Sci.* **1957**, *25* (109), 245–247.
- (75) Foster, F. C.; Binder, J. L. In *Homogeneous transition metal catalyzed reactions: Developed from a symposium*; Advances in Chemistry Series 230; Moser, W. R., Slocum, D. W., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1992; pp 26–33.
- (76) Morita, H.; Tobolsky, A. V. Isoprene Polymerization by Organometallic Compounds. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (22), 5853–5855.
- (77) Szwarc, M. Some remarks on microstructure of diene polymers. *J. Polym. Sci.* **1959**, *40* (137), 583–586.
- (78) Bywater, S.; Worsfold, D. J. Charge distribution in substituted allyl-alkali metal compounds by <sup>13</sup>C NMR. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *159* (3), 229–235.
- (79) Zelinski, R. Preparation of Polymers of Conjugated Dienes Using Organolithium/Polar Compound Catalyst Systems. U.S. Patent 3301840, Jan 31, 1967.
- (80) Bywater, S.; Firat, Y.; Black, P. E. Microstructures of polybutadienes prepared by anionic polymerization in polar solvents. Ion-pair and solvent effects. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1984**, *22* (3), 669–672.
- (81) Garton, A.; Bywater, S. Anionic Polymerization of Butadiene in Tetrahydrofuran. I. Isomerization of Polybutadienyl Salts. *Macromolecules* **1975**, *8* (6), 694–697.
- (82) Worsfold, D. J.; Bywater, S. Lithium Alkyl Initiated Polymerization of Isoprene. Effect of Cis/Trans Isomerization of Organolithium Compounds on Polymer Microstructure. *Macromolecules* **1978**, *11* (3), 582–586.
- (83) McDonald, R. T.; Bywater, S. Cis-trans isomerization of alkyl-substituted allylic ion pairs. 1. Isomerization of (neopentylallyl)lithium, -sodium, and -potassium in tetrahydrofuran. *Organometallics* **1986**, *5* (8), 1529–1532.
- (84) McDonald, R. T.; Bywater, S.; Black, P. Cis-trans isomerization of alkyl-substituted allylic ion pairs. 2. Isomerization of oligobutadienyllithium and oligobutadienylsodium and of n-butylallylpotassium and its relation to anionic butadiene polymerization in tetrahydrofuran. *Macromolecules* **1987**, *20* (6), 1196–1199.
- (85) Garton, A.; Chaplin, R. P.; Bywater, S. Anionic Polymerization of Isoprene in Tetrahydrofuran. *Eur. Polym. J.* **1976**, *12* (10), 697–700.
- (86) Zhao, J.; Ediger, M. D.; Sun, Y.; Yu, L. Two DSC Glass Transitions in Miscible Blends of Polyisoprene/Poly(4-tert-butylstyrene). *Macromolecules* **2009**, *42* (17), 6777–6783.
- (87) Widmaier, J. M.; Meyer, G. C. Glass transition temperature of anionic polyisoprene. *Macromolecules* **1981**, *14* (2), 450–452.
- (88) Pinazzi, C. P.; Soutif, J. C.; Brosse, J. C. Modification chimique de polyisoprenes et de polybutadienes de faible masse par addition de trichlorosilane. *Eur. Polym. J.* **1975**, *11* (7), S23–S25.
- (89) Gabor, A. H.; Lehner, E. A.; Mao, G.; Schneggenburger, L. A.; Ober, C. K. Synthesis and Lithographic Characterization of Block Copolymer Resists Consisting of Both Poly(styrene) Blocks and Hydroxiloxane-Modified Poly(diene) Blocks. *Chem. Mater.* **1994**, *6* (7), 927–934.
- (90) Ameduri, B.; Boutevin, B.; Nouri, M. Synthesis and properties of fluorinated telechelic macromolecular diols prepared by radical grafting of fluorinated thiols onto hydroxyl-terminated polybutadienes. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31* (8), 2069–2080.
- (91) Rüttiger, C.; Appold, M.; Didzoleit, H.; Eils, A.; Dietz, C.; Stark, R. W.; Stühn, B.; Gallei, M. Structure Formation of Metallopolymer-Grafted Block Copolymers. *Macromolecules* **2016**, *49* (9), 3415–3426.
- (92) *Rubber compounding: Chemistry and applications*, second ed.; Rodgers, B., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2016.
- (93) *Anionic polymerization*; Advances in Polymer Science 56; Fetters, L. J., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1984.
- (94) Baskaran, D.; Müller, A. H. E. In *Controlled and living polymerizations: Methods and materials*; Müller, A. H. E., Matyjaszewski, K., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2009; pp 1–56.
- (95) Zhao, Z.; Shen, H.; Sui, K.; Wang, G. Preparation of periodic copolymers by living anionic polymerization mechanism assisted with a versatile programmed monomer addition mode. *Polymer* **2018**, *137*, 364–369.
- (96) Liao, M.; Wang, Q.; Wang, N.; Xu, L.; Li, C.; Liang, A. Preparation and dynamic mechanical properties of copolymers based on butadiene, isoprene, and styrene. *Polym. Sci., Ser. B* **2014**, *56* (6), 753–761.

- (97) Moczygemba, G. A.; Nash, L. L.; Trepka, W. J.; DePorter, C. D.; Stacy, N. E.; Farrar, R. C.; Selman, C. M. Block Copolymers of Monovinylarenes and Conjugated Dienes and Preparation Thereof. U.S. Patent 5426298, Sep 19, 1994.
- (98) Moczygemba, G. A.; Knight, N. R.; Trepka, W. J.; Stacy, N. E. Block Copolymers of Monovinylarenes and Conjugated Dienes Containing Two Interior Tapered Blocks. U.S. Patent 5399628, Dec 2, 1993.
- (99) Moczygemba, G. A.; Trepka, W. J. Tapered Block Styrene/Butadiene Copolymers. U.S. Patent 5227419, Dec 20, 1990.
- (100) Welch, F. J. Polymerization of Styrene by n-Butyllithium. II. Effect of Lewis Acids and Bases I. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82* (23), 6000–6005.
- (101) O'Driscoll, K. F.; Tobolsky, A. V. Kinetics of Anionic Polymerization of Styrene. *J. Polym. Sci.* **1959**, *35* (128), 259–265.
- (102) Bywater, S.; Worsfold, D. J. Anionic Polymerization of Styrene Effect of Tetrahydrofuran. *Can. J. Chem.* **1962**, *40* (8), 1564–1570.
- (103) Bywater, S. Non-radical polymerisation. In *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 15; Bamford, C. H., Tipper, C. F. H., Eds.; Elsevier Scientific Pub. Co.: Amsterdam, NY, 1976; pp 1–65.
- (104) Long, T. E.; Liu, H. Y.; Schell, B. A.; Teegarden, D. M.; Uerz, D. S. Determination of solution polymerization kinetics by near-infrared spectroscopy. I. Living anionic polymerization processes. *Macromolecules* **1993**, *26* (23), 6237–6242.
- (105) Meyer, V. E.; Lowry, G. G. Integral and differential binary copolymerization equations. *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.* **1965**, *3* (8), 2843–2851.
- (106) Kolling, O. W. Dielectric Characterization of Cosolvent Systems Containing Tetrahydrofuran. *Trans. Kans. Acad. Sci.* **1991**, *94*, 107–115.
- (107) Morton, M.; Rembaum, A. A.; Hall, J. L. Homogeneous anionic polymerization. II. Molecular weight of polystyrene initiated by lithium alkyls. *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.* **1963**, *1* (1), 461–474.
- (108) Morton, M.; Bostick, E. E.; Clarke, R. G. Homogeneous anionic polymerization. III. Molecular weight of polyisoprene initiated by butyllithium. *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.* **1963**, *1* (1), 475–482.
- (109) Bovey, F. A. v. d.; Tiers, G.; Filipovich, G. Polymer NSR spectroscopy. I. The motion and configuration of polymer chains in solution. *J. Polym. Sci.* **1959**, *38* (133), 73–90.
- (110) Mochel, V. D. Nuclear Magnetic Resonance-Analog Computer Method for "Block Styrene. *Macromolecules* **1969**, *2* (5), 537–540.
- (111) Forens, A.; Roos, K.; Dire, C.; Gadenne, B.; Carlotti, S. Accessible microstructures of polybutadiene by anionic polymerization. *Polymer* **2018**, *153*, 103.
- (112) Tobolsky, A. V.; Rogers, C. E. Isoprene Polymerization by Organometallic Compounds. II. *J. Polym. Sci.* **1959**, *40* (136), 73–89.
- (113) Tobolsky, A. V.; Rogers, C. E. Anionic Polymerization of Isoprene: Effect of Ionic Character of the Growing Ion Pair on Polymer Structure. *J. Polym. Sci.* **1959**, *38* (133), 205–207.
- (114) Gebert, W.; Hinz, J.; Sinn, H. Umlagerungen bei der durch Lithiumbutyl initiierten Polyreaktion der Diene Isopren und Butadien. *Makromol. Chem.* **1971**, *144* (1), 97–115.
- (115) Morton, M.; Rupert, J. R. In *Initiation of polymerization: ACS Polymer Symposia*; ACS Symposium Series 212; Bailey, F. E., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1983; pp 283–289.
- (116) Hsieh, H.; Kelley, D. J.; Tobolsky, A. V. Polymerization of isoprene with lithium dispersions and lithium alkyls using tetrahydrofuran as solvent. *J. Polym. Sci.* **1957**, *26* (113), 240–242.
- (117) Ura-neck, C. A. Influence of temperature on microstructure of anionic-initiated polybutadiene. *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **1971**, *9* (8), 2273–2281.
- (118) Morton, M.; Calderon, N.; Fetters, L. J.; Meier, J. F. Polymer association and chain structure in anionic polymerization of dienes. *Polym. Eng. Sci.* **1962**, *2* (2), 106–107.
- (119) Worsfold, D. J.; Bywater, S. Anionic Polymerization of Isoprene. *Can. J. Chem.* **1964**, *42* (12), 2884–2892.
- (120) *Polymer handbook*, 4th ed.; Brandrup, J., Ed.; Wiley: Hoboken, NJ, 1999.
- (121) Odian, G. *Principles of Polymerization*, 4th ed.; Wiley-Interscience: 2004.
- (122) Zhang, L.; Luo, Y.; Hou, Z. Unprecedented isospecific 3,4-polymerization of isoprene by cationic rare earth metal alkyl species resulting from a binuclear precursor. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (42), 14562–14563.
- (123) Jia, X.; Zhang, X.; Gong, D. 1,2 Enriched polymerization of isoprene by cobalt complex carrying aminophosphory fused (PN 3) ligand. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2018**, *56* (20), 2286–2293.
- (124) Lodge, T. P.; McLeish, T. C. B. Self-Concentrations and Effective Glass Transition Temperatures in Polymer Blends. *Macromolecules* **2000**, *33* (14), 5278–5284.
- (125) de Gennes, P.-G. *Scaling concepts in polymer physics*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1979.
- (126) Khandpur, A. K.; Förster, S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K. Polyisoprene-Polystyrene Diblock Copolymer Phase Diagram near the Order-Disorder Transition. *Macromolecules* **1995**, *28* (26), 8796–8806.
- (127) Hajduk, D. A.; Harper, P. E.; Gruner, S. M.; Honeker, C. C.; Kim, G.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. The Gyroid: A New Equilibrium Morphology in Weakly Segregated Diblock Copolymers. *Macromolecules* **1994**, *27* (15), 4063–4075.
- (128) Avgeropoulos, A.; Paraskeva, S.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L. Synthesis and Microphase Separation of Linear Triblock Terpolymers of Polystyrene, High 1,4-Polybutadiene, and High 3,4-Polyisoprene. *Macromolecules* **2002**, *35* (10), 4030–4035.
- (129) Bates, F. S.; Schulz, M. F.; Khandpur, A. K.; Förster, S.; Rosedale, J. H.; Almdal, K.; Mortensen, K. Fluctuations, conformational asymmetry and block copolymer phase behaviour. *Faraday Discuss.* **1994**, *98*, 7–18.
- (130) Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Richter, D.; Witten, T. A.; Zirkel, A. Connection between Polymer Molecular Weight, Density, Chain Dimensions, and Melt Viscoelastic Properties. *Macromolecules* **1994**, *27* (17), 4639–4647.
- (131) Thudium, R. N.; Han, C. C. Microstructure Effect on the Phase Behavior of Blends of Deuterated Polybutadiene and Protonated Polyisoprene. *Macromolecules* **1996**, *29* (6), 2143–2149.
- (132) Long, D.; Sotta, P. Stress relaxation of large amplitudes and long timescales in soft thermoplastic and filled elastomers. *Rheol. Acta* **2007**, *46* (8), 1029–1044.
- (133) Dair, B. J.; Honeker, C. C.; Alward, D. B.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N.; Fetters, L. J.; Capel, M.; Thomas, E. L. Mechanical Properties and Deformation Behavior of the Double Gyroid Phase in Unoriented Thermoplastic Elastomers. *Macromolecules* **1999**, *32* (24), 8145–8152.
- (134) Jouenne, S.; González-Léon, J. A.; Ruzette, A.-V.; Lodéfier, P.; Leibler, L. Styrene-Butadiene Gradient Block Copolymers for Transparent Impact Polystyrene. *Macromolecules* **2008**, *41* (24), 9823–9830.
- (135) Johann, T.; Leibig, D.; Grune, E.; Müller, A. H.E.; Frey, H. Effect of the Substituent Position on the Anionic Copolymerization of Styrene Derivatives: Experimental Results and Density Functional Theory Calculations. *Macromolecules* **2019**, *52* (12), 4545–4554.
- (136) Leibig, D.; Messerle, M.; Johann, T.; Moers, C.; Kaveh, F.; Butt, H.-J.; Vollmer, D.; Müller, A. H. E.; Frey, H. Tapered copolymers of styrene and 4-vinylbenzocyclobutene via carbanionic polymerization for crosslinkable polymer films. *J. Polym. Sci.* **2020**, *58* (1), 181–192.
- (137) Natalello, A.; Alkan, A.; von Tiedemann, P.; Wurm, F. R.; Frey, H. Functional Group Distribution and Gradient Structure Resulting from the Living Anionic Copolymerization of Styrene and para -But-3-enyl Styrene. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3* (6), 560–564.
- (138) von Tiedemann, P.; Blankenburg, J.; Maciol, K.; Johann, T.; Müller, A. H. E.; Frey, H. Copolymerization of Isoprene with p-Alkylstyrene Monomers: Disparate Reactivity Ratios and the Shape of the Gradient. *Macromolecules* **2019**, *52*, 796–806.
- (139) Georgopoulos, P.; Handge, U. A.; Abetz, C.; Abetz, V. Influence of block sequence and molecular weight on morphological, rheological and dielectric properties of weakly and strongly segregated styrene-isoprene triblock copolymers. *Polymer* **2016**, *104*, 279–295.

(140) Qiao, L.; Leibig, C.; Hahn, S. F.; Winey, K. I. Isolating the Effects of Morphology and Chain Architecture on the Mechanical Properties of Triblock Copolymers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (16), 5598–5602.

(141) Drolet, F.; Fredrickson, G. H. Optimizing Chain Bridging in Complex Block Copolymers. *Macromolecules* **2001**, *34* (15), 5317–5324.

(142) Spontak, R. J.; Smith, S. D. Perfectly-alternating linear (AB)<sub>n</sub> multiblock copolymers. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2001**, *39* (9), 947–955.

(143) Adams, J. L.; Quiram, D. J.; Graessley, W. W.; Register, R. A.; Marchand, G. R. Interaction Strengths in Styrene-Diene Block Copolymers and Their Hydrogenated Derivatives. *Macromolecules* **1998**, *31* (1), 201–204.

## 4.5 Beeinflussung einer anionischen *one-pot* Polymerisation von Styrol und $\beta$ -Myrcen unter der Zugabe von THF und eines chelatbildenden Reagenzes

Diese Arbeit wurde in *Polymer Chemistry* veröffentlicht:

D. A. H. Fuchs, H. Hübner, T. Kraus, B.-J. Niebuur, M. Gallei, H. Frey, A. H. E. Müller, *The effect of THF and the chelating modifier DTHFP on the copolymerisation of  $\beta$ -myrcene and styrene: kinetics, microstructures, morphologies, and mechanical properties*, *Polymer Chemistry* **2021**, 12, 4632-4642.

DOI: 10.1039/d1py00791b

Die *Supporting Information* ist elektronisch abrufbar unter <http://xlink.rsc.org/?DOI=d1py00791b>.

Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [399] Copyright 2021, The Royal Society of Chemistry.

Der Eigenanteil dieser Arbeit beträgt 15 %.

Erläuterung der Beiträge der Mitautor\*innen:

Dominik A. H. Fuchs Analytik, Methodik, Verfassen der Publikation

Hanna Hübner Analytik, Methodik

Tobias Kraus Analytik, Methodik

Bart-Jan Niebuur Analytik, Methodik

Markus Gallei Analytik, Überarbeitung der Publikation

Holger Frey Konzeptentwicklung, Projektleitung, Analytik, Überarbeitung der Publikation

Axel H. E. Müller Konzeptentwicklung, Projektleitung, Analytik, Überarbeitung der Publikation

Im Zuge des Nachhaltigkeitsgedankens werden zunehmend biobasierte Monomere für verschiedenste Anwendungen gesucht. Eine biobasierte Alternative zu dem verbreitet verwendeten, jedoch erdölbasierten Isopren ist  $\beta$ -Myrcen.  $\beta$ -Myrcen ist ein Terpen, dessen Vorstufe unter anderem in Pinien und anderen Nadelbäumen natürlich vorkommt.

In Anlehnung an die vorige Veröffentlichung *Tetrahydrofuran: More than a "Randomizer" in the Living Anionic Copolymerization of Styrene and Isoprene: Kinetics, Microstructures, Morphologies, and Mechanical Properties*<sup>64</sup> sollen in dieser Arbeit die Polymere und deren Eigenschaften aus einer *one-pot* Reaktion von Styrol und  $\beta$ -Myrcen untersucht werden. Die Polymerisation erfolgt analog in Cyclohexan unter der stöchiometrischen Zugabe von THF und 2,2-Di(2-tetrahydrofuryl)propan (DTHFP), einem zweizähnigen Liganden.

Nebst dem Monomerverbrauch, welcher mittels *in situ* NIR-Spektroskopie verfolgt und so die Verteilung der Monomerkomponenten entlang der Polymerkette berechnet werden soll, werden erneut thermische und mechanische Eigenschaften mit Hilfe von DSC und Zugmessungen analysiert.

So wird bei der Polymerisation der beiden Monomere ohne Zugabe eines Modifiers zunächst vorwiegend  $\beta$ -Myrcen verbraucht, was zu der Ausbildung von blockartigen *tapered* Strukturen führt. Bei steigendem Anteil zugegebenen Modifiers randomisiert sich der Monomerverbrauch zunehmend bis schließlich erneut eine Inversion der Reaktivitätsparameter zu einem bevorzugten Einbau von Styrol führt und so wieder blockartige *tapered* Polymerarchitekturen erhalten werden konnten.

Es konnte gezeigt werden, dass bereits die Zugabe von einem Äquivalent DTHFP zu einer vergleichbaren Gradientenstruktur des resultierenden Polymers führte wie die Zugabe von 2500 Äquivalenten THF, wobei in Abhängigkeit des Modifiers unterschiedliche Anteile der Myrcenkonformere erhalten werden konnten. Erneut konnten ebenfalls eine Vielzahl unterschiedlicher Mikrostrukturen generiert werden, welche sich ebenfalls auf das mechanische Verhalten der Polymermaterialien auswirkte.

Cite this: *Polym. Chem.*, 2021, **12**,  
4632

## The effect of THF and the chelating modifier DTHFP on the copolymerisation of $\beta$ -myrcene and styrene: kinetics, microstructures, morphologies, and mechanical properties†‡

Dominik A. H. Fuchs,<sup>a</sup> Hanna Hübner,<sup>b</sup> Tobias Kraus,<sup>c,d</sup> Bart-Jan Niebuur,<sup>c</sup>  
Markus Gallei,<sup>b</sup> Holger Frey,<sup>b</sup> \*<sup>a</sup> and Axel H. E. Müller,<sup>b</sup> \*<sup>a</sup>

The statistical anionic copolymerisation of the biobased monomer  $\beta$ -myrcene with styrene in cyclohexane was investigated *via in situ* near-infrared (NIR) spectroscopy, focusing on the influence of the modifiers (*i.e.*, Lewis bases) tetrahydrofuran (THF) and 2,2-di(2-tetrahydrofuryl)propane (DTHFP) on the reactivity ratios. With increasing [modifier]/[Li] ratio, the reactivity ratios in the system myrcene/styrene are adjustable from  $r_S \ll r_{Myr}$  via  $r_S \approx r_{Myr}$  to  $r_S \gg r_{Myr}$ . The bidentate modifier DTHFP affects the reactivity ratios much more than THF: minute amounts only (0.35 equivalent relative to Li) are required to randomize the copolymer, and one equivalent to invert the reactivity ratios. Using these reactivity ratios, copolymer composition profiles are obtained, which upon increasing the modifier concentration vary from tapered, block-like copolymers to random to inversely tapered copolymers. <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy was used to determine the microstructure of the myrcene units in the copolymers. With increasing [modifier]/[Li] ratio, the content of 1,4-units decreases and the content of 3,4- and 1,2-units increases. DTHFP as a modifier minimizes the content of 1,2-units. The glass transition temperatures also depend on the [modifier]/[Li] ratio, but less strongly than in the copolymer poly(styrene-co-isoprene). Although all copolymers have the same composition (33%<sub>mol</sub> myrcene, corresponding to 39.6%<sub>weight</sub> and 45%<sub>vol</sub>), very similar molecular weights (about 90 kg mol<sup>-1</sup>) and low dispersities (1.06 to 1.10), different morphologies could be obtained. Lamellar, cylindrical and gyroid structures were identified by TEM and SAXS measurements. The mechanical properties vary in a wide range from hard and brittle to soft and flexible. The gyroid structure showed the highest Young's modulus and no viscoelastic deformation.

Received 11th June 2021,  
Accepted 19th July 2021

DOI: 10.1039/d1py00791b

rsc.li/polymers

### Introduction

In the last two decades, the interest of the chemical industry has been moving towards sustainable products, with the aim of saving fossil raw materials and reducing environmental impact.<sup>1–7</sup> The use of bio-based materials together with the

use of novel, renewable monomers is seen as central to a sustainable future.<sup>2</sup> Consequently, both academic research and industrial research in the field of bio-based polymers have developed strongly.<sup>2,4,6</sup> In this context biobased terpenes like  $\beta$ -myrcene and  $\beta$ -farnesene are used as alternatives to the petroleum-based 1,3-dienes butadiene and isoprene.  $\beta$ -Myrcene, produced by the pyrolysis of  $\beta$ -pinene isolated from needles of various trees,<sup>8</sup> shows great potential to substitute petroleum-based monomers; since it is not obtained by fermentation of sugar, it does not compete with food production.  $\beta$ -Myrcene obeys the isoprene rule,<sup>9</sup> containing two isoprene units. The anionic (co)polymerization of myrcene has been reported by various authors.<sup>10–15</sup>

The copolymerisation of styrene with 1,3-dienes has been industrially applied for decades and is carried out on a million-ton scale. It was first patented in 1927 by W. Bock and E. Tschunkur *via* radical polymerisation.<sup>16</sup> Shortly after its discovery by M. Szwarc in 1956, living anionic polymerisation was used to synthesize block copolymers of styrene and butadiene

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Johannes Gutenberg University, Duesbergweg 10-14, 55128 Mainz, Germany. E-mail: hfrey@uni-mainz.de, axel.mueller@uni-mainz.de

<sup>b</sup>Chair in Polymer Chemistry, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany

<sup>c</sup>INM-Leibniz-Institute for New Materials, Campus D2 2, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany

<sup>d</sup>Colloid and Interface Chemistry, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany

†Dedicated to Professor Yusuf Yagci on the occasion of his 70<sup>th</sup> birthday.

‡Electronic supplementary information (ESI) available: Materials and experimental procedures, instrumentation, molecular weight determination, copolymerization kinetics and determination of reactivity ratios, kinetics of homopolymerization of myrcene, copolymer composition, microstructure of the myrcene units, thermal properties, copolymer morphologies, and mechanical properties. See DOI: 10.1039/d1py00791b

with a high molecular weight and low dispersity.<sup>17–20</sup> Through this strategy the synthesis of thermoplastic elastomers (TPEs) became possible, consisting of ABA block structures with thermoplastic (hard) styrene blocks (A) covalently bridged *via* an elastic (soft) 1,3-diene middle block (B). The materials exhibit microphase separation due to their large Flory–Huggins parameter,  $\chi$ .<sup>21</sup> By introducing a gradient structure (“taper”) between the different blocks, the Flory–Huggins parameter can be reduced to an effective one,  $\chi_{\text{eff}}$ ,<sup>22</sup> and the effective volume,  $\phi$ , is adjustable.<sup>23,24</sup> Consequently, various morphologies can be obtained, although all polymers have the same comonomer composition. By tailoring the tapered zone between the blocks, it is possible to synthesize polymers with both a high molecular weight and low order-to-disorder transition temperature,  $T_{\text{ODT}}$ .  $T_{\text{ODT}}$  is, like phase separation, directly affected by the product  $\chi N$  ( $N$  = degree of polymerisation). It is of great relevance, as in this case the polymer has a lower melt viscosity in the disordered state, which is advantageous in high-speed melt extrusion processing.<sup>25,26</sup>

It is known that the monomers styrene (S) and isoprene (I) possess extremely disparate reactivity ratios in hydrocarbon solvents, *e.g.*, cyclohexane ( $r_{\text{S}} = 0.015$ ,  $r_{\text{I}} = 10.03$ ), mainly caused by their different crossover reaction rates,<sup>23,27</sup> which results in tapered copolymers.<sup>28</sup> Using a minority fraction of polar modifiers like THF, these reactivity ratios can be widely adjusted and even inverted.<sup>21,29</sup> This phenomenon was first described qualitatively for the I/S system by Kelly and Tobolsky as early as in 1959.<sup>30</sup> Aggregation of the reactive chain ends has a profound effect on mechanisms, kinetics and the resulting microstructures of the polymer. When synthesized in the non-polar solvent cyclohexane, polyisoprene contains 96% 1,4-; 3.8% 3,4- and 0.6% 1,2-units and in the polar solvent THF 18% 1,4-; 57% 3,4- and 25% 1,2-units.<sup>21,31</sup> In non-polar solvents polyisoprenyllithium chain-ends form tetramers and dimers, whereas polystyryllithium forms dimers only. By the addition of polar modifiers these structures are broken up, forming solvated unimers.<sup>27,32,33</sup> Bywater *et al.*<sup>31</sup> and Fetters *et al.*<sup>34</sup> studied the homopolymerisation of styrene and isoprene, respectively, in a non-polar solvent in the presence of THF. With increasing  $[\text{THF}]/[\text{Li}]$  ratio, the rate of polymerisation strongly increased, reaching a maximum and upon further addition of THF decreased again. This is illustrated by the equilibrium in Scheme 1 for PS–Li: in a pure non-polar solvent, the chain end is present as an inactive dimer, which is in equilibrium with the active unimers, PS–Li. By adding THF, the dimer breaks up into a mono- and dietherate, both being polymerization active. However, the monoetherate product is more reactive than the dietherate. Further addition of THF

shifts the balance to the dietherate side, and homopolymerisation slows down.<sup>31</sup> Since the chemical structures of myrcene and isoprene are similar, we assume similar kinetic behaviour.

In this work, we present an in-depth investigation of the kinetics of copolymerisation of styrene and  $\beta$ -myrcene in cyclohexane at 20 °C in the presence of the polar modifiers THF and DTHFP *via in situ* NIR spectroscopy. For this purpose, we performed a deconvolution of the obtained NIR spectra to obtain individual monomer conversions and reactivity ratios as described by Steube *et al.* for styrene and isoprene.<sup>23</sup> Additionally, the microstructures, morphologies, and thermal and mechanical properties of the synthesized polymers were analysed and correlated to the used  $[\text{modifier}]/[\text{Li}]$  ratio.

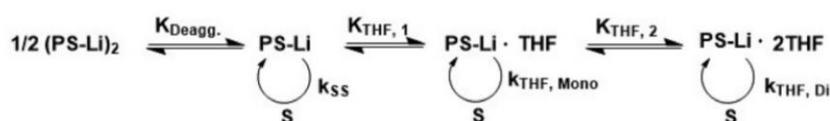
## Experimental section

### Reagents

All chemicals were purchased from the following manufacturers: Sigma-Aldrich, Thermo Fisher Scientific Inc, VWR International and Deutero GmbH. The monomers were chromatographed over basic alumina to remove stabilizers. Subsequently, they were dried in various ways (see the ESI†). The inert gas used (argon 5.0) was purified *via* 3 gas wash bottles containing sec-BuLi in cyclohexane.

### Instrumentation

The NIR setup and data evaluation have been described elsewhere.<sup>23</sup> GPC was performed using MZ-Gel SD plus  $10^5/10^3/100$  Å columns in THF and an RI detector. Calibration was carried out by using PS standards. SEC results are given in Table 1 and Fig. S2 (ESI†). NMR spectra were obtained using a Bruker Avance III 600 spectrometer at 600 MHz for <sup>1</sup>H NMR and 151 MHz for <sup>13</sup>C NMR. DSC measurements were performed using the PerkinElmer DSC 8500 instrument. Two heating cycles and a cooling cycle were performed at a rate of 20 K min<sup>−1</sup> in the temperature range from −80 to 130 °C. The glass transition temperature was read from the second heating cycle. For TEM measurements a JEOL JEM-2100 electron microscope with 200 kV acceleration voltage; 0.14 nm resolution and a Gatan Orius SC1000 camera (binning 2; 1024 × 1024 pixels) in the brightfield mode was used. Ultramicrotomed samples were stained with OsO<sub>4</sub> to obtain the PMyr domains electron-opaque. Small-angle X-ray scattering (SAXS) experiments were carried out on a laboratory-scale Xeuss 2.0 instrument (Xenoxs, Grenoble, France). Tensile tests were carried out on a Zwick/Roell Z005 machine. Details of instrumentation and measurements are given in the ESI.†



Scheme 1 Chain-end structures of PS–Li in the presence of polar modifiers.<sup>21,31</sup>

**Table 1** Modifier volume fraction, dielectric constant of the mixed solvent,  $\epsilon$ , concentration of monomers and the initiator, average of the reactivity ratios, molecular weight,  $M_n$ , and dispersity,  $D$ 

[THF]/[Li]	$\Phi_M$ , %vol	$\epsilon$	$c_{\text{Myr+S}}$ , <sup>a</sup> mol L <sup>-1</sup>	$c_{\text{Ini}}$ , mmol L <sup>-1</sup>	$r_S$	$r_{\text{Myr}}$	$M_n$ , kg mol <sup>-1</sup>	$D$
0	0	2.023	1.038	1.7	0.024	40.6	87.9	1.06
0.25	0.004	2.023	1.038	1.7	0.049	20.5	90.0	1.07
0.5	0.007	2.023	1.038	1.7	0.082	12.3	97.4	1.07
1	0.014	2.024	1.045	1.7	0.15	6.85	100.4	1.06
2	0.029	2.025	1.053	1.8	0.23	4.38	104.0	1.06
4	0.056	2.026	1.038	1.7	0.41	2.56	105.3	1.06
8	0.112	2.029	1.038	1.7	0.64	1.56	91.5	1.08
20	0.359	2.043	1.275	2.2	1.15	0.87	91.9	1.08
80	1.14	2.086	1.053	1.8	2.18	0.46	87.4	1.10
240	3.37	2.208	1.038	1.7	5.77	0.17	88.6	1.10
500	7.14	2.420	1.053	1.8	7.92	0.12	79.3	1.09
2500	35.7	4.001	1.053	1.8	10.0	0.10	75.7	1.07
[DTHFP]/[Li]								
0.25	0.008	2.023	1.023	1.7	0.40	2.52	87.9	1.08
0.5	0.016	2.023	1.038	1.7	2.42	0.41	84.5	1.09
1	0.032	2.023	1.038	1.7	15.3	0.067	87.1	1.09
2	0.064	2.023	1.038	1.7	18.0	0.056	84.1	1.09

<sup>a</sup> 33.3%<sub>mol</sub> myrcene, corresponding to 39.6%<sub>weight</sub> and 45%<sub>vol</sub>.

### Copolymerisation of styrene and myrcene

The synthesis and *in situ* NIR reaction monitoring were performed as described by Steube *et al.*<sup>23</sup> Details are given in the ESI.†

## Results and discussion

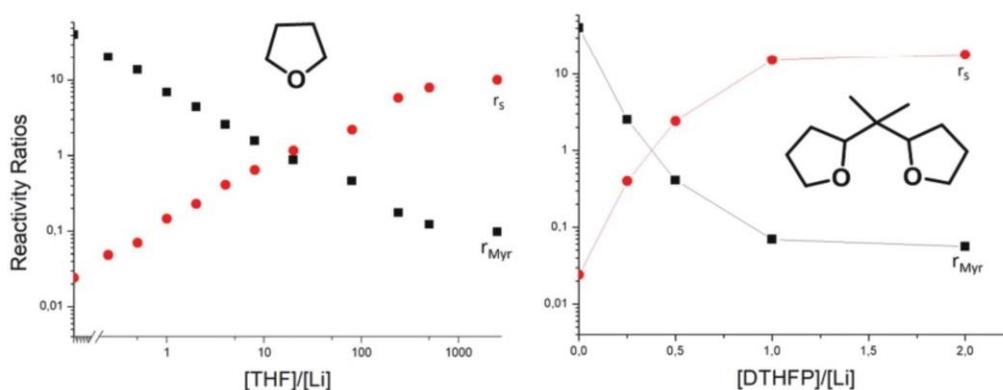
### Copolymerisation kinetics

To determine the reactivity ratios  $r_S = k_{SS}/k_{SMyr}$  and  $r_{Myr} = k_{MyrMyr}/k_{MyrS}$  copolymerisations of myrcene with styrene in a 1:2 molar ratio were carried out with variable modifier content. This ratio was used because myrcene contains two isoprene units, and a ratio of 1:1 isoprene-unit to styrene-unit was targeted. This composition corresponds to 39.6%<sub>weight</sub> of myrcene and 45%<sub>vol</sub>. GPC elugrams and their interpretation can be seen in the ESI (Fig. S2†). Time-dependent NIR spectra were recorded in the range of 5900–6250 cm<sup>-1</sup>. As there is no linear relationship between the monomer/polymer concentration and the detected NIR spectrum a deconvolution of the measured spectra with all the individual components present was carried out.<sup>23</sup> The individual spectra are shown in Fig. S3 and S4 (ESI†). Since THF also absorbs at the wavenumbers used for  $[\text{THF}]/[\text{Li}] \leq 240$ , the deconvolution range was reduced to 6000–6250 cm<sup>-1</sup>. With increasing [modifier]/[Li] ratio, the reaction rates, in particular that of styrene, increase. Therefore the reaction heat had to be removed using a cryostat, trying to keep the reaction temperature constant at 20 °C.<sup>23</sup> However, this setup is not sufficient for very high amounts of the modifier, since solvent condensation was observed. Nonetheless the effect of temperature on the reactivity ratios is significantly lower than that of the modifier.<sup>23</sup>

For each kinetic experiment 8000–14 000 single NIR spectra were recorded and analysed. First, homopolymerisation rates

of  $\beta$ -myrcene in cyclohexane and THF at 20 °C were measured and were compared to published data for isoprene and farnesene; see Fig. S10, S11 and Table S2 (ESI†). At a comparable initiator concentration, the apparent rate constant,  $k_{app}$ , of homopolymerisation of myrcene in cyclohexane is about 6 times higher than that in THF. This unexpected observation may be due to steric constraints of the THF-coordinated PMyr-Li chain end. A detailed discussion is found in the ESI.†

All kinetic plots of the copolymerisation experiments are shown in Fig. S5 and S6 (ESI†). For calculating the reactivity ratios, the non-terminal model was used, since this model fits the experimental parameters very well. This avoids overfitting by adjusting irrelevant parameters to match the background noise (Ockham's razor principle), which can lead to convergence problems.<sup>35–38</sup> The determination of the reactivity ratios was carried out up to about 95% conversion; the last 5% of the copolymerisation was not considered, since these data are more strongly influenced by background noise and an unstable baseline. We used three different non-terminal models to determine the reactivity ratios: Beckingham-Sanoja-Lynd (BSL),<sup>39,40</sup> Integrated Ideal (ideal case of the Meyer-Lowry equation)<sup>36,41,42</sup> and Jaacks.<sup>43,44</sup> Since no objective decision between these methods with respect to the most accurate value can be taken, an average value of all three methods was calculated. However, the differences between the methods are small, taking into consideration that the values span three orders of magnitude as a function of the modifier content. The results are given in Table 1; the individual fits and results are found in the ESI (Fig. S7–S9 and Table S1†). The average of the reactivity ratios in double- and semi-logarithmic forms is shown in Fig. 1. The reactivity ratios in the absence of modifiers agree very well with the values determined by Grune *et al.* via <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy at 23 °C ( $r_{Myr} = 36$ ;  $r_S = 0.028$ ).<sup>12</sup> This again illustrates the quality of the NIR method used in the current work.



**Fig. 1** Reactivity ratios  $r_{\text{Myr}}$  and  $r_{\text{S}}$  as a function of THF and DTHFP content in double- and semi-logarithmic form, respectively. Lines connecting the symbols are a guide to the eye only.

A strong relationship between the reactivity ratios and the  $[\text{THF}]/[\text{Li}]$  ratio is obvious, showing nearly complete inversion at higher amounts of THF. This dependence is similar to the one for the copolymerisation of styrene and isoprene. Random copolymerisation ( $r_1 = r_2$ ) can be expected at a  $[\text{THF}]/[\text{Li}]$  ratio of  $\approx 15$ , whereas for the S/I system the ratio is  $\approx 6$ .<sup>21</sup> Thus, the effect of THF in the S/Myr system is somewhat less pronounced than that in the S/I copolymerisation.

For the bidentate Lewis base DTHFP  $\approx 0.35$  equivalents are sufficient to randomize the copolymerisation; above 1 eq. the reactivity ratios do not change significantly. These values are even higher than those obtained at  $[\text{THF}]/[\text{Li}] = 2500$ . Obviously, the increase of the dielectric constant of the solvent mixture,  $\epsilon$ , can be excluded to explain our observations. The two oxygen atoms of DTHFP can chelate the  $\text{Li}^+$  ion, strongly favouring the formation of a monoetherate complex even at low DTHFP concentrations. The drastic effect of multidentate ligands on the reactivity ratios was shown by Shaw and Hutchings for TMEDA and by T. T. D. Dinh for DTHFP.<sup>13,45</sup>

### Shape of the gradient

Due to the characteristics of living anionic polymerisation, *i.e.*, simultaneous initiation of all chains, the absence of termination and transfer reactions and a constant reactivity of all chains over the reaction time, the reactivity ratios can be used to describe the composition of the polymer along its chain.<sup>46</sup> To this end, styrene incorporation,  $F_{\text{S}}$ , is plotted as a function of conversion, resulting in the mole-based diagrams shown in Fig. 2. Without the modifier, a tapered copolymer is obtained, with a PMyr block containing short PS segments and a pure PS block. With increasing modifier content, the gradient flattens; random structures and finally inverted gradients are obtained, starting with a PS block containing short PMyr segments followed by a pure PMyr block. In addition to the molar representation, the volume-based representation is important to understand the morphologies discussed further below. In that case the styrene incorporation  $F_{\text{S,V}}$  is plotted *vs.* the polymer volume (see Fig. 7 and Fig. S13, ESI†).

In addition to the polymer composition the so-called “blockiness” parameter was determined *via*  $^1\text{H}$  NMR of the styrene units, which is related to the average number of styrene units per PS segment<sup>47</sup> (ESI, Table S4†).

### Microstructure of the myrcene units

The determination of the microstructure of the myrcene units (Fig. 3) in the statistical copolymers was carried out by  $^1\text{H}$ -NMR spectroscopy. In addition to the overall copolymer composition, the microstructure has a strong impact on the glass transition temperature and thus determines the temperature window for TPE properties.<sup>21</sup> The microstructure also affects the NIR spectrum. An increasing proportion of vinyl double bonds increases the glass transition temperature<sup>48</sup> and also decreases thermal stability,<sup>25</sup> which is undesirable for TPEs. However, for subsequent chemical modification (*e.g.*, crosslinking, hydrosilylation, thiol-ene reaction) and for some special applications<sup>49,50</sup> vinyl groups are desirable.<sup>51–57</sup>

The evaluation of the NMR results is presented in Table 2 and Fig. 4. The  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY, HSQC and HMBC spectra of homo- and copolymers with the exact determination of the microstructure are shown in the ESI (Fig. S14–S25†). The observed microstructures of polymers obtained in pure cyclohexane correspond to the literature,<sup>12,14</sup> the slight differences can be explained by the different reaction temperature<sup>23,58</sup> and different monomer as well as chain end concentrations.<sup>32,34,59</sup>

With increasing THF content, the microstructure of PMyr changes: as expected, the fraction of 1,4-units decreases, and that of 3,4- and 1,2-units increases. Comparing the copolymers P(I-*co*-S) and P(Myrc-*co*-S) with the same amount of the modifier, there are more 1,4-units for the myrcene-based copolymer, roughly the same amount of 3,4-units and considerably less 1,2-units.<sup>21</sup> In fact, 1,2-units are detectable in the  $^1\text{H}$ -NMR spectra only for  $[\text{THF}]/[\text{Li}] \geq 80$ . We assume that this is due to the stronger steric hindrance of 1,2-PMyr than 1,2-PI. Overall, PMyr forms fewer vinyl groups (3,4 and 1,2) at a given  $[\text{THF}]/[\text{Li}]$  ratio than polyisoprene, leading to a less pronounced influence on the glass transition temperature.

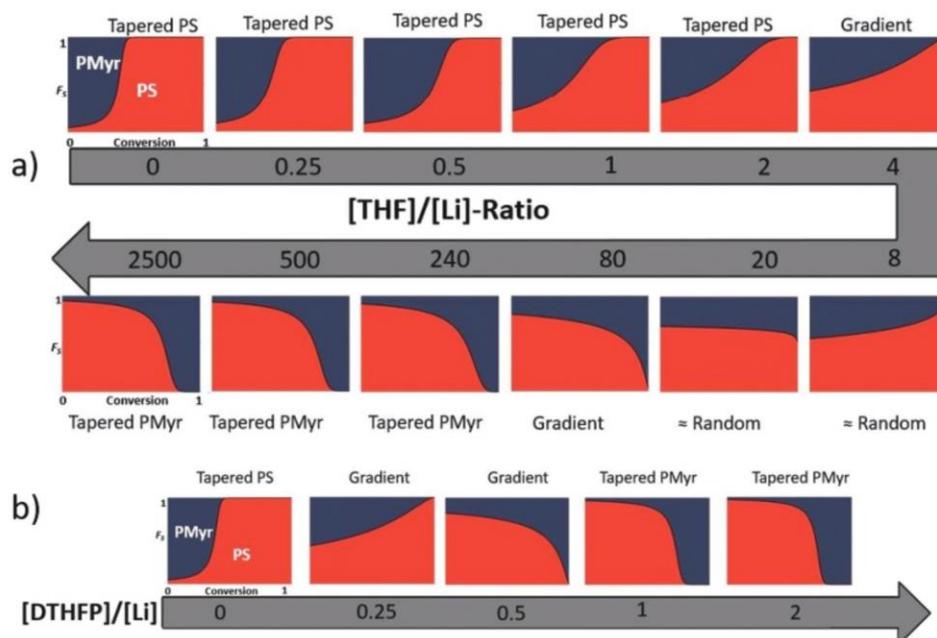


Fig. 2 Molar composition of the P(Myrcene-co-Styrene) copolymer as a function of the [ligand]/[Li] ratio; a) THF and b) DTHFP.

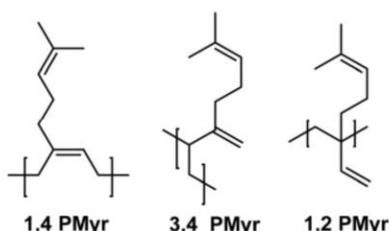


Fig. 3 Possible microstructures of polymyrcene, disregarding *cis/trans* configurations.

As mentioned in the kinetic part, a random copolymerisation ( $r_1 \approx r_2 \approx 1$ ) takes place for  $[\text{THF}]/[\text{Li}] \approx 15$  as compared to  $[\text{THF}]/[\text{Li}] \approx 6$  in the S/I system.<sup>21</sup> The higher amount of THF to reach randomness results in a lower content of 1,4-units ( $\approx 60\%$  as compared to  $\approx 70\%$  for random P(S-co-I)).

In pronounced contrast to these results, with DTHFP as a modifier the PMyrcene microstructure changes drastically at ratios as low as  $[\text{DTHFP}]/[\text{Li}] \leq 0.25$ . When randomness is achieved (at  $[\text{DTHFP}]/[\text{Li}] \approx 0.35$ ) PMyrcene contains fewer 1,4-units ( $\approx 55\%$ ) than in the case of THF as the modifier. Already at a ratio of  $[\text{DTHFP}]/[\text{Li}] = 1$  an isomer distribution is reached that is analogous to the consequence of adding 240 equivalents of THF (with respect to Li). To sum up, these results demonstrate the extremely high efficiency of the chelating additive DTHFP for this system.

### Thermal properties

The glass transition temperatures,  $T_g$ , of homo- and copolymers, (DSC curves in ESI, Fig. S26<sup>†</sup>), are summarized in

Table 2 PMyrcene microstructures determined via <sup>1</sup>H-NMR and glass transition temperatures of the copolymers

$[\text{THF}]/[\text{Li}]$	1,4-PMyrcene [%]	3,4-PMyrcene [%]	1,2-PMyrcene [%]	$T_{g,1}/[^\circ\text{C}]$	$T_{g,2}/[^\circ\text{C}]$
Pure CyH <sup>a</sup>	94.4	5.6	0	-60	—
0	92.8	7.2	0	-52	102
0.25	89.8	10.2	0	-48	99
0.5	86.5	13.5	0	-40	102
1	80.1	19.9	0	-29	93.5
2	74.9	25.1	0	-13	—
4	69.5	30.5	0	-3	—
8	64.3	35.7	0	12	—
20	57.4	42.6	0	25	—
80	46.8	53.0	0.2	34	—
240	42.0	56.2	1.8	-34	70
500	38.4	58.6	3.1	-30	88
2500	35.4	56.3	13.2	-31	97
Pure THF <sup>a</sup>	35.9	50.9	13.2	-34	—
$[\text{DTHFP}]/[\text{Li}]$					
0.25	59.4	40.6	0	1	—
0.5	50.9	49.0	0.1	35	—
1	41.5	56.3	2.2	-34	73
2	37.5	60.2	2.3	-34	87
PS	—	—	—	—	106

<sup>a</sup> PMyrcene homopolymer.

Table 2 and shown in Fig. 5. They are in line with the copolymer compositions determined by the kinetic experiments and are important for the materials properties of the copolymers. Since modifiers change both the copolymer composition and the microstructure of the myrcene units, they also affect the glass transition temperatures of the copolymers.

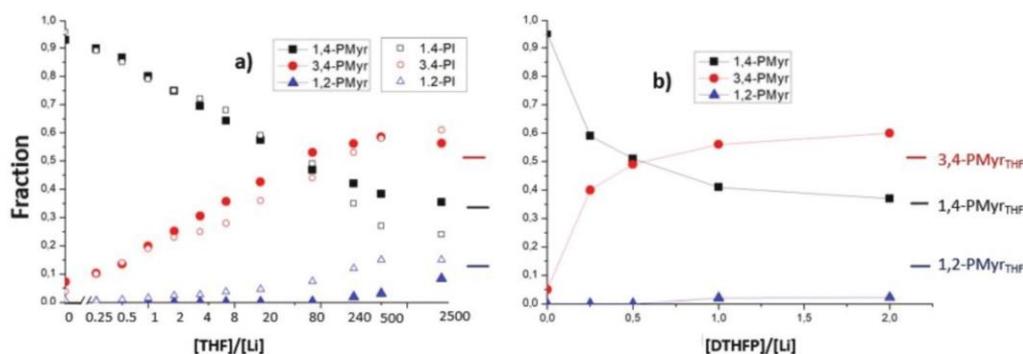


Fig. 4 Microstructure of the myrcene units as a function of the ratio [modifier]/[Li]. (a) THF; (b) DTHFP. For comparison, the microstructure of isoprene units in the copolymer series P(I-co-S) is shown as well.<sup>21</sup> The horizontal lines symbolize the microstructure of the homopolymer synthesized in pure THF. Lines connecting the symbols are a guide to eye only.

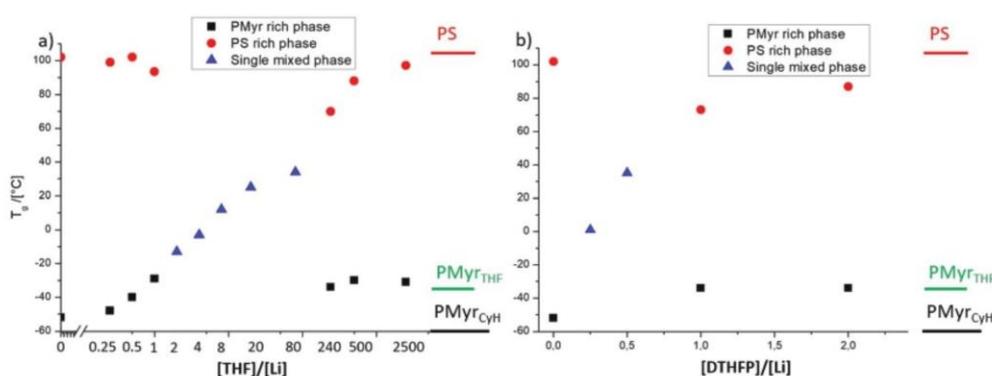


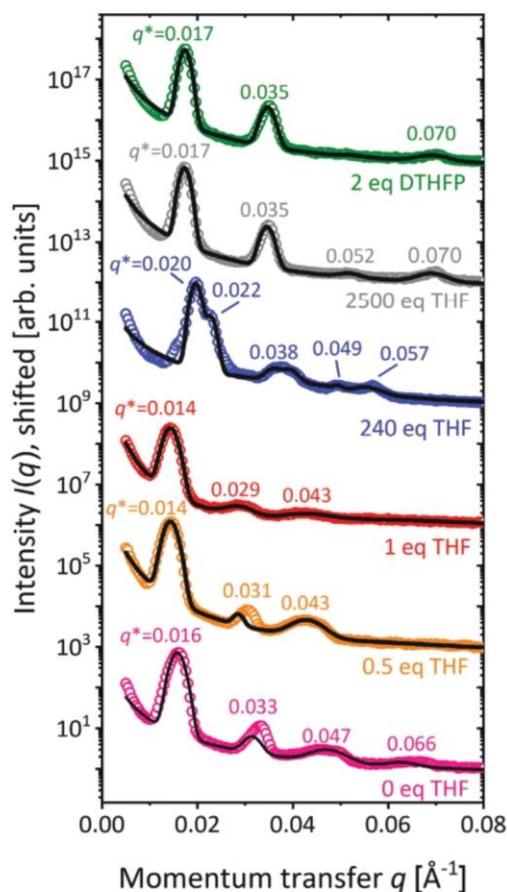
Fig. 5 Plot of the glass transition temperature,  $T_g$ , as a function of the [modifier]/[Li] ratio for the copolymers P(Myrc-co-S). The horizontal lines symbolize the glass transition temperature of the homopolymers PS and PMyr synthesized in cyclohexane and THF.

The glass transition temperature of the PMyr homopolymer prepared in cyclohexane (93% 1,4-; 7% 3,4-units) and in THF (31% 1,4-; 54% 3,4-; 14% 1,2-units) is  $-60$  °C and  $-34$  °C, respectively. Due to the higher amount of 3,4- and 1,2-units obtained in THF the rotational energy barrier of the chains increases, and consequently the glass transition temperature rises.<sup>48</sup> This increase does not take place to the same extent as for polyisoprene,<sup>60</sup> since the properties of PMyr are defined not only by the polymer backbone but to an increasing extent by the side chains. They lower the glass transition temperature and reduce the dependence of  $T_g$  on the fraction of 3,4- and 1,2-units.<sup>61</sup> However, the  $T_g$  of PMyr is not as independent of the microstructure as it is for polyfarnesene,<sup>61</sup> although it is significantly less dependent on the monomer unit isomers than for polyisoprene.<sup>60</sup> Thus, the copolymers P(Myrc-co-S) can be used over a wider temperature range, and a certain amount of 3,4- or 1,2-isomers are acceptable with respect to chain flexibility.

Two glass transition temperatures are measured for the ratios  $[\text{THF}]/[\text{Li}] \leq 1$ , indicating separation into a PMyr- and PS-rich phase. With increasing THF content, the temperature

difference between the glass transitions decreases. In the intermediate range between 2 and 80 equivalents of THF with respect to Li, a single glass transition is observed, indicating a single mixed phase. The increase in  $T_g$  results from the increase of 1,2- and 3,4-units and increasing contamination of the PMyr-rich phase with styrene units. For ratios in the range of  $240 \leq [\text{THF}]/[\text{Li}] \leq 2500$ , two glass transition temperatures are obtained, again indicating phase separation. The glass transition temperature of the styrene phase rises with a higher modifier ratio, as the copolymer gradient steepness increases and more blocky structures are formed. At a higher modifier content the  $T_g$  of the polystyrene segments is lower than that for low THF amounts, since they are formed first and “contaminated” by individual myrcene units.

DTHFP shows a similar impact as THF, however at drastically lower concentrations, as already discussed above. Here, the PS blocks are more often interrupted by myrcene units (*cf.* N in ESI Table S4†). The  $T_g$  of the polymyrcene phase ( $[\text{DTHFP}]/[\text{Li}] \geq 1$ ) corresponds to that of the PMyr synthesized in pure THF, although the microstructures of the two polymers differ significantly. However, the proportion of vinyl double



**Fig. 6** Data: SAXS curves of the P(Myrcene-co-Styrene) copolymers synthesized with different amounts of the modifier, as indicated in the graph. Solid lines: fits to the data (for details, see text). Curves have been shifted vertically by factors of 1000 for clarity. All patterns refer to 22 °C.

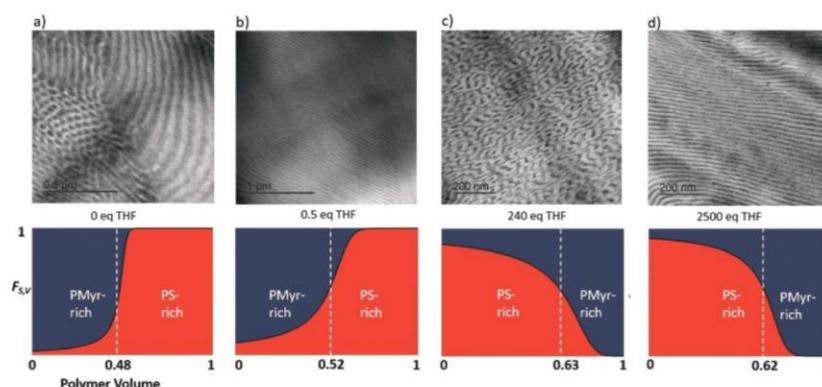
bonds, which is crucial for the glass transition temperature, is roughly constant.

### Morphology

All copolymers were prepared with an identical monomer composition of 33.3%<sub>mol</sub> myrcene (corresponding to 45%<sub>vol</sub> in the copolymer). However, the mere variation of the modifier ratio gives access to a wide variety of morphologies. Small-angle X-ray scattering (SAXS, Fig. 6) and transmission electron microscopy (TEM, Fig. 7) were used to determine the morphologies of the copolymers P(Myrcene-co-Styrene). Additional TEM images and a comparison of OsO<sub>4</sub> and RuO<sub>4</sub> staining are shown in the ESI (Fig. S27 and S28†).

All scattering curves feature distinct Bragg reflections, which point to the presence of highly ordered structures. The Bragg reflections for the [THF]/[Li] = 0 sample are detected at  $q$  values with ratios of roughly 1 : 2 : 3 : 4 with the primary peak,  $q^*$ , located at 0.016 Å<sup>-1</sup>. This corresponds to a lamellar (LAM) structure,<sup>62</sup> with a periodicity ( $d_0 = 2\pi/q^*$ ) of 39 nm. Since the volume of the PMyrcene-rich phase is 0.48% a lamellar morphology is expected<sup>63,64</sup> (for the definitions of the PS- and PMyrcene-rich volumes, see below and the ESI†). However, a fit using a superposition of a sequence of Gaussian functions with fixed theoretical peak positions and a power law, correcting for the general intensity increase at low  $q$  values, reveals that the peaks at 0.033 Å<sup>-1</sup> and 0.066 Å<sup>-1</sup> are wider than expected for uniform lamellae. This indicates the presence of additional structures. In fact, the TEM image (Fig. 7a) points to a fraction of tilted cylindrical structures, which, at least in part, are hexagonally arranged.

For the samples obtained at [THF]/[Li] = 0.5 and 1, Bragg reflections for  $q$  ratios of 1 : 2 : 3 again show that the lamellar morphology is dominant. However, the broad peaks make it difficult to unequivocally identify a single structure; a mixture seems likely. This is consistent with TEM images (ESI, Fig. S28e†) that indicate the coexistence of lamellae and cylinders.



**Fig. 7** TEM images for P(S-co-Myr) synthesized at [THF]/[Li] = 0, 0.5, 240 and 2500 with their corresponding volume-based comonomer gradient. The white line separates the PS-rich and PMyrcene-rich volumes at  $F_{SV} = 0.55$ . The PMyrcene segments were stained using OsO<sub>4</sub>.

The sample with  $[\text{THF}]/[\text{Li}] = 240$  shows a primary Bragg reflection at  $q^* = 0.020 \text{ \AA}^{-1}$ , which corresponds to  $d_0 = 31 \text{ nm}$ . Additional peaks are found at  $0.022 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\sqrt{4/3}q^*$ ),  $0.038 \text{ \AA}^{-1}$  (constituting  $\sqrt{10/3}q^*$ ,  $\sqrt{11/3}q^*$  and  $\sqrt{12/3}q^*$ ),  $0.049 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\sqrt{19/3}q^*$ ) and  $0.057 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\sqrt{24/3}q^*$ ), indicating a gyroid morphology. A fit using a sequence of Gaussian functions with fixed theoretical peak positions for a gyroid structure<sup>62</sup> confirms that these peaks can indeed be assigned to Bragg reflections of a gyroid structure. The absence of some of the peaks is well-documented and has been attributed to the destructive interference of the form factor of the system with the structure factor peaks.<sup>65,66</sup> The TEM image in Fig. 7b shows gyroids that were formed at a volume of 63% of PS-rich segments. Thus, shaping the gradient by adjusting the amount of the polar modifier fostered the formation of the gyroid phase, which is commonly accessible in a very narrow range of the phase diagram only.

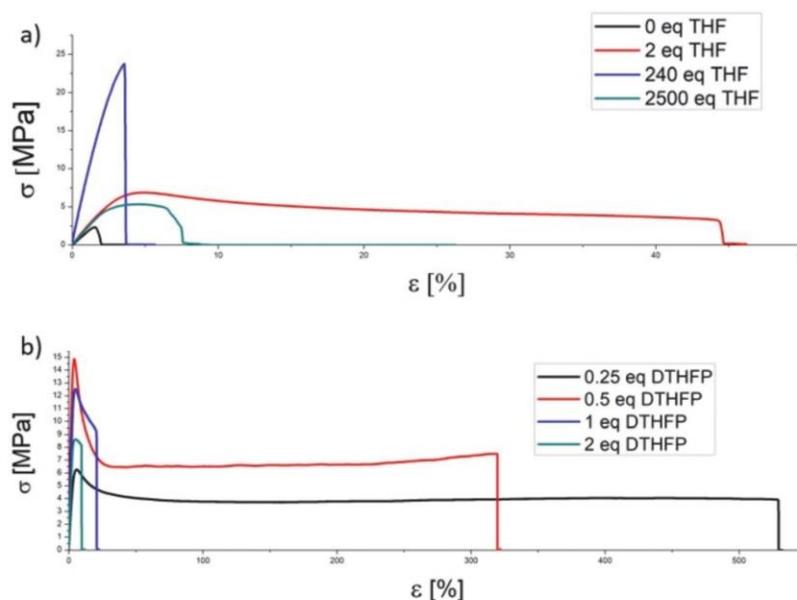
Further increases of the modifier content to  $[\text{THF}]/[\text{Li}] = 2500$  (Fig. 7d) or the use of  $[\text{DTHFP}]/[\text{Li}] = 2$  (Fig. S28h†) resulted in lamellar morphologies. Bragg reflections show a periodicity of 37 nm for both samples, as expected from the very similar reactivity ratios and the PS-rich volume of 60% and 62%, respectively.

The generally employed molar ratio of 1 : 2 for Myr/S translates to a volume fraction of 45% myrcene in the copolymers. According to the phase diagram of sequential diblock copolymers this composition corresponds to the lamellar morphology.<sup>63,64</sup> However, as pointed out above, due to the different gradients the effective Flory–Huggins parameter,  $\chi_{\text{eff}}$ ,

and the volume fraction of the PMyr-rich phase differ strongly. Thus, the gradient has a strong effect on the resulting morphology.<sup>21,23</sup> To identify the volume fraction of the PMyr-rich phase, the method of Steube *et al.* was used.<sup>21</sup> Here we assume that the transition of the PMyr- to the PS-rich part occurs when the instantaneous comonomer incorporation  $F$  is equal to the monomer feed  $f$ . This corresponds to 55% styrene incorporation ( $F_{\text{S,V}} = 0.55$ ) and is indicated by a white line in all gradients.

### Mechanical properties

The effects of the different gradients, microstructures and morphologies on the mechanical properties of the copolymer series P(Myrc-co-S) were investigated using stress–strain experiments. Young's modulus,<sup>67</sup> toughness,<sup>68</sup> yield-point,<sup>69</sup> and break point ( $\epsilon_{\text{break}}$ ,  $\sigma_{\text{break}}$ ) were determined for each sample three to twelve times. The calculated average values and standard deviations are listed in Table S5.† Exemplary stress strain curves for selected  $[\text{modifier}]/[\text{Li}]$  ratios are shown in Fig. 8, and all other results can be found in the ESI (Fig. S29†). Young's moduli were determined by a linear fit for strains  $\epsilon \leq 1.5\%$ . At these low stresses, fully reversible stretching of the specimen occurs. The Young's moduli were determined only for samples exhibiting phase separation and having a  $T_g$  above room temperature.<sup>21</sup> The yield point ( $\epsilon_{\text{yield}}$ ,  $\sigma_{\text{yield}}$ ) can only be determined for samples exhibiting phase separation.<sup>69</sup> Consequently, no yield point was observed for the copolymers P(Myrc-co-S) synthesized at  $2 \leq [\text{THF}]/[\text{Li}] \leq 80$  and  $[\text{DTHFP}]/[\text{Li}] = 0.25$  and 0.5. No yield point was observed for  $[\text{THF}]/[\text{Li}] = 240$



**Fig. 8** Representative stress–strain curves for the copolymer P(Myrc-co-S) synthesized at different  $[\text{modifier}]/[\text{Li}]$  ratios (THF (a); DTHFP (b)). Increasing the  $[\text{THF}]/[\text{Li}]$  ratio from 0 to 2 increases the tensile force and elasticity of the sample. Increasing the  $[\text{THF}]/[\text{Li}]$  ratio from 4–80 increases the tensile force and decreases the elasticity of the sample. Increasing the  $[\text{THF}]/[\text{Li}]$  ratio from 240 to 2500 decreases the tensile force and increases elasticity. The same trend is observed with DTHFP as the modifier. The other stress–strain curves can be found in the ESI.†

either, related to the gyroid morphology. Due to the three-dimensional interconnected structure, no yield point occurs. However, this network morphology significantly increases the Young's modulus (blue line in Fig. 8a). The toughness was determined by direct numerical integration of the stress-strain curve and is shown as a function of the modifier content in Fig. S31.†

The break point was chosen as the point at which  $\sigma$  began to decrease sharply. Since diblock-like structures were investigated, it cannot be expected that they exhibit pronounced elastic behaviour. This is illustrated by the fact that the yield point is already reached at very low strain. Viscoelastic deformation occurs because the two phases mix, consequently no phase separation occurs, and the molecular weight of approximately  $80 \text{ kg mol}^{-1}$  exceeds the entanglement molecular weight of both blocks.<sup>11,70</sup> After an initial maximum  $\sigma$ , the tensile stress decreases again. In this flow region, the specimen starts to constrict and the apparent cross section decreases.<sup>71</sup> This process takes place until all existing chain loops are stretched and the complete specimen experiences the same strain. Only then does the tensile stress increase again with increasing elongation.<sup>72</sup>

The increase of the  $[\text{THF}]/[\text{Li}]$  ratio from 0 to 1 leads to a decrease of the Young modulus, which is explained by the formation of a larger PMyr-rich phase.<sup>21</sup> As the  $[\text{modifier}]/[\text{Li}]$  ratio increases above 80, the Young modulus decreases again. This can be explained by the different accentuated lamellar structures.<sup>73</sup> The Young's moduli of copolymers synthesized in the presence of higher  $[\text{modifier}]/[\text{Li}]$  ratios are larger than those synthesized in pure cyclohexane, because the PS domains are not perturbed by myrcene units.

For the toughness rather high values are obtained in the range of  $2 \leq [\text{THF}]/[\text{Li}] \leq 80$  and  $0.25 \leq [\text{DTHFP}]/[\text{Li}] \leq 0.5$ . This is due to the viscoelastic flow, which shifts the fracture point to high elongations. The value for  $[\text{THF}]/[\text{Li}] = 80$  deviates from the expected trend, probably due to the higher glass transition temperature of  $34 \text{ }^\circ\text{C}$ , which is slightly higher than the measurement temperature of  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , making the material harder and less ductile.

## Conclusions

The statistical anionic copolymerisation of the bio-based diene monomer  $\beta$ -myrcene with styrene in cyclohexane was studied with respect to two different modifiers, THF and the chelating analogue DTHFP. Systematic variation of the  $[\text{modifier}]/[\text{Li}]$  ratio was achieved *via in situ* NIR spectroscopy. The shape of the comonomer gradients and the reactivity ratios obtained were correlated to the microstructures, thermal properties and nano-segregated morphologies. The addition of small amounts of modifiers THF or DTHFP showed a strong impact on the reactivity ratios, the bidentate DTHFP being significantly more effective due to its chelating effect. With increasing  $[\text{modifier}]/[\text{Li}]$  ratio, the reactivity ratios were adjustable from  $r_S \ll r_{\text{Myr}}$  via  $r_S \approx r_{\text{Myr}}$  to  $r_S \gg r_{\text{Myr}}$ . Nearly the same gradi-

ents were obtained using THF or DTHFP, but the required amount of the modifier was extremely different. Polymers obtained with 2500 eq. of THF had a gradient comparable to just 1 eq. of DTHFP, but the microstructure of the PMyr domains showed large differences in the content of 1,2-units. In comparison with the copolymer P(I-co-S), the glass transition temperature is less dependent on the obtained microstructure. Although all statistical copolymers had the same molar composition of 33.3% myrcene (45% by volume), a surprisingly rich variety of morphologies (lamellar, cylindrical, and gyroid) were obtained by merely employing a small amount of the modifier. Based on the large variations in gradients, the copolymers showed different mechanical properties from hard and brittle to soft and flexible, despite the identical monomer composition. These results demonstrate the power of *in situ* online NIR monitoring of the statistical copolymerization. In summary, this work provides fundamental information for the design of myrcene-based thermoplastic elastomers.

## Author contributions

Dominik A. H. Fuchs: Investigation, data curation, methodology, writing. Hanna Hübner, Tobias Kraus, Bart-Jan Niebuur: Investigation, data curation, methodology. Markus Gallei: Writing – review and editing. Holger Frey, Axel H. E. Müller: Conceptualization, supervision, writing – review and editing.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

This research was partially supported by the DFG project GA2169/7-1. The authors thank Thi T. D. Dinh for her help with the NIR evaluation programme NIREVAL, Marcus Koch for assistance with TEM measurements, and Andreas Hanewald and Kaloian Koynov for helping with tensile tests.

## References

- 1 R. E. Cunningham and M. L. Wise, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1972, **16**, 107–112.
- 2 M. Winnacker and B. Rieger, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 2455–2471.
- 3 R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.*, 2013, **214**, 159–174.
- 4 P. Gallezot, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 1538–1558.
- 5 A. Gandini, *Macromolecules*, 2008, **41**, 9491–9504.
- 6 R. P. Babu, K. O'Connor and R. Seeram, *Prog. Biomater.*, 2013, **2**, 8.
- 7 J. Zhao and H. Schlaad, *Adv. Polym. Sci.*, 2011, **253**, 151–190.

- 8 M. B. Kolichieski, L. C. Cocco, D. A. Mitchell and M. Kaminski, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2007, **80**, 92–100.
- 9 L. Ruzicka, *Coll. Mol. Life Sci.*, 1953, **9**, 357–367.
- 10 A. Dev, A. Rösler and H. Schlaad, *Polym. Chem.*, 2021, **12**, 3084–3087.
- 11 C. Wahlen, J. Blankenburg, P. von Tiedemann, J. Ewald, P. Sajkiewicz, A. H. E. Müller, G. Floudas and H. Frey, *Macromolecules*, 2020, **53**, 10397–10408.
- 12 E. Grune, J. Bareuther, J. Blankenburg, M. Appold, L. Shaw, A. H. E. Müller, G. Floudas, L. R. Hutchings, M. Gallei and H. Frey, *Polym. Chem.*, 2019, **10**, 1213–1220.
- 13 L. Shaw and L. R. Hutchings, *Polym. Chem.*, 2020, **11**, 7020–7025.
- 14 J. Bareuther, M. Plank, B. Kuttich, T. Kraus, H. Frey and M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.*, 2020, **2000513**, 1–9.
- 15 D. H. Lamparelli, M. M. Kleybolte, M. Winnacker and C. Capacchione, *Polymers*, 2021, **13**, 838.
- 16 W. Bock and E. Tschunkur, DE 511145C to BASF SE, 1927.
- 17 M. Szwarc, *Nature*, 1956, **178**, 1168–1169.
- 18 A. H. E. Müller and K. Matyjaszewski, *Controlled and Living Polymerizations*, Wiley-VCH Weinheim, 2009.
- 19 S. Koltzenburg, M. Maskos and O. Nuyken, *Polymer: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- 20 M. D. Lechner, E. H. Nordmeier and K. Gehrke, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Basel, Basel, 2010.
- 21 M. Steube, T. Johann, H. Hübner, M. Koch, T. Dinh, M. Gallei, G. Floudas, H. Frey and A. H. E. Müller, *Macromolecules*, 2020, **53**, 5512–5527.
- 22 H. Kawai, Y. Tsukahara and H. Kawai, *Polym. J.*, 1983, **15**, 699–711.
- 23 M. Steube, T. Johann, M. Plank, S. Tjaberings, A. H. Gröschel, M. Gallei, H. Frey and A. H. E. Müller, *Macromolecules*, 2019, **52**, 9299–9310.
- 24 Y. Mai and A. Eisenberg, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 5969–5985.
- 25 K. Knoll and N. Niefßner, *Macromol. Symp.*, 1998, **132**, 231–243.
- 26 E. V. Gouinlock and R. S. Porter, *Polym. Eng. Sci.*, 1977, **17**, 535–543.
- 27 M. Morton and L. J. Fetters, *Rubber Chem. Technol.*, 1975, **48**, 359–409.
- 28 G. Holden and R. Milkovich, US3265765A to Shell Oil Company, 1966.
- 29 J. M. Kim, S. B. Chakrapani and B. S. Beckingham, *Macromolecules*, 2020, **53**, 3814–3821.
- 30 A. Cazumbá, E. Tauchert, L. F. Nicolini, M. Moutinho and J. C. Pinto, *Macromol. Symp.*, 2019, **383**, 1–7.
- 31 S. Bywater and D. J. Worsfold, *Can. J. Chem.*, 1962, **40**, 1564–1570.
- 32 H. Hsieh and R. P. Quirk, *Anionic Polymerization*, CRC Press, 1996.
- 33 W. Bauer, W. R. Winchester and P. von Rague Schleyer, *Organometallics*, 1987, **6**, 2371–2379.
- 34 M. Morton and L. J. Fetters, *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.*, 1964, **2**, 3311–3326.
- 35 N. Kazemi, T. A. Duever and A. Penlidis, *Macromol. React. Eng.*, 2011, **5**, 385–403.
- 36 J. Blankenburg, E. Kersten, K. Maciol, M. Wagner, S. Zorbakhsh and H. Frey, *Polym. Chem.*, 2019, **10**, 2863–2871.
- 37 D. M. Hawkins, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2004, **44**, 1–12.
- 38 R. Hoffmann, V. Minkin and B. Carpenter, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1996, **133**, 117–130.
- 39 B. S. Beckingham, G. E. Sanoja and N. A. Lynd, *Macromolecules*, 2015, **48**, 6922–6930.
- 40 N. A. Lynd, R. C. Ferrier and B. S. Beckingham, *Macromolecules*, 2019, **52**, 2277–2285.
- 41 V. E. Meyer and G. G. Lowry, *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.*, 1965, **3**, 2843–2851.
- 42 F. T. Wall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1862–1866.
- 43 V. Jaacks, *Makromol. Chem.*, 1972, **161**, 161–172.
- 44 V. Jaacks, *Angew. Chem.*, 1967, **79**, 419–419.
- 45 T. T. D. Dinh, Master Thesis, JGU Mainz, 2020.
- 46 E. Grune, T. Johann, M. Appold, C. Wahlen, J. Blankenburg, D. Leibig, A. H. E. Müller, M. Gallei and H. Frey, *Macromolecules*, 2018, **51**, 3527–3537.
- 47 D. L. Handlin, US6699941B1 to Kraton Polymers U.S. LLC, 2004.
- 48 J. M. Widmaier and G. C. Meyer, *Macromolecules*, 1981, **14**, 450–452.
- 49 W. L. Hsu, A. F. Halasa and T. T. Wetli, *Rubber Chem. Technol.*, 1998, **71**, 62–69.
- 50 A. Forens, K. Roos, C. Dire, B. Gadenne and S. Carlotti, *Polymer*, 2018, **153**, 103–122.
- 51 N. Bauer, J. Brunke and G. Kali, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, **5**, 10084–10092.
- 52 A. H. Gabor, E. A. Lehner, G. Mao, L. A. Schneggenburger and C. K. Ober, *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 927–934.
- 53 B. N. Gacal, V. Filiz, S. Shishatskiy, S. Rangou, S. Neumann and V. Abetz, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2013, **51**, 1252–1261.
- 54 M. Claudino, M. Jonsson and M. Johansson, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 10317–10329.
- 55 C. P. Pinazzi, J. C. Soutif and J. C. Brosse, *Eur. Polym. J.*, 1975, **11**, 523–525.
- 56 B. Ameduri, B. Boutevin and M. Nouri, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1993, **31**, 2069–2080.
- 57 C. Rüttiger, M. Appold, H. Didzoleit, A. Eils, C. Dietz, R. W. Stark, B. Stühn and M. Gallei, *Macromolecules*, 2016, **49**, 3415–3426.
- 58 C. A. Uraneck, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.*, 1971, **9**, 2273–2281.
- 59 M. Morton, E. E. Bostick, R. A. Livigni and L. J. Fetters, *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.*, 1963, **1**, 1735–1747.
- 60 L. Zhang, Y. Luo and Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 14562–14563.
- 61 T. Yoo and S. K. Henning, *Rubber Chem. Technol.*, 2017, **90**, 308–324.
- 62 I. W. Hamley and V. Castelletto, *Small-angle scattering of block copolymers in the melt, solution and crystal states*, 2004, vol. 29.

## Paper

## Polymer Chemistry

- 63 A. K. Khandpur, S. Förster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal and K. Mortensen, *Macromolecules*, 1995, **28**, 8796–8806.
- 64 M. W. Matsen and F. S. Bates, *Macromolecules*, 1996, **29**, 1091–1098.
- 65 D. A. Hajduk, S. M. Gruner, P. Rangarajan, R. A. Register, L. J. Fetters, C. Honeker, R. J. Albalak and E. L. Thomas, *Macromolecules*, 1994, **27**, 490–501.
- 66 C. N. Lam and B. D. Olsen, *Soft Matter*, 2013, **9**, 2393.
- 67 N. Saba, M. Jawaid and M. T. H. Sultan, in *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, Elsevier, 2019, pp. 1–12.
- 68 W. Soboyejo, *Mechanical Properties of Engineered Materials (Mechanical Engineering)*, Taylor & Francis Inc, 2002.
- 69 D. Long and P. Sotta, *Rheol. Acta*, 2007, **46**, 1029–1044.
- 70 J. E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*, Springer New York, New York, NY, 2007.
- 71 B. J. Dair, C. C. Honeker, D. B. Alward, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, L. J. Fetters, M. Capel and E. L. Thomas, *Macromolecules*, 1999, **32**, 8145–8152.
- 72 S. Spiegelberg, *Characterization of Physical, Chemical, and Mechanical Properties of UHMWPE*, 2nd edn, Elsevier Inc., Oxford, 2009.
- 73 S. Luo, D. T. Grubb and A. N. Netravali, *Polymer*, 2002, **43**, 4159–4166.



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten Erkenntnisse im Bereich der Stimuli-responsiven Materialien und der Selbstanordnung von kristallisierbaren Polymeren und Blockcopolymeren sowie deren Synthese gewonnen werden. Hierbei wurde sich vorwiegend durch die Verwendung von silicium- und eisenhaltigen Verbindungen auf hybride Polymere fokussiert.

Zunächst wurde eingehend das Blockcopolymer PDMSB-*b*-P2VP mit einem kristallinen und einem amorphen Polymersegment untersucht. Hierzu wurde eine Synthesestrategie etabliert, welche die Darstellung solcher Polymere mit definierten Kettenlängen, Anteilen und Molmassenverteilungen ermöglichte. Nebst strukturellen Analysen wurde ein spezieller Fokus auf die Untersuchung der Selbstanordnung des Polymers und das Kristallisationsverhalten der PDMSB-Spezies gelegt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass das Kristallisationsverhalten stark von der Mikrostrukturierung des Polymers und damit von potenziellen räumlichen Beschränkungen (Confinement) abhängt. Da sich die Kristallisation in weiteren Eigenschaften wie beispielsweise der Mechanik dieser Polymere auswirkte, wäre diese weiter eingehend zu untersuchen. So kann beispielsweise das Kristallisationsverhalten von PDMSB, wie in Teilen dieser Arbeit bereits angedeutet, durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden. Hierdurch können die Materialeigenschaften eines bestehenden BCP allein durch verschiedene Präparationstechniken maßgeblich beeinflusst werden.

Durch die Ergebnisse der hier durchgeführten Präparationsmethoden konnte bewiesen werden, dass das Kristallisationsverhalten von PDMSB einen entscheidenden Einfluss auf die resultierende Gesamtstruktur des Systems ausübt. Ein solches Verhalten ist unter anderem für Poly(1,1-dimethylsilaferrocenophan)-basierte Systeme bekannt. Dies legt nahe, dass PDMSB-haltige Blockcopolymere ein ähnlich weitreichendes Eigenschaftenprofil bezüglich ihrer Selbstanordnung unter verschiedenen Bedingungen wie PFS-haltige BCP aufweisen.

Die hier gefundenen Phänomene, die aus einem komplexen Zusammenspiel der einzelnen Komponenten resultieren und somit vielfältig beeinflussbar sind, können als Grundstein weiterer Untersuchungen verwendet werden, um weitreichendere Erkenntnisse über das Ausbilden solcher Strukturen zu erlangen. So konnten im Rahmen dieser Arbeit zwar Hinweise gefunden werden, dass die Kristallinität des PDMSB für die nicht-sphärische Morphologie der gefundenen Strukturen in einem definierten Lösungsmittel ausschlaggebend ist, dies gilt es jedoch zu verifizieren. Ebenfalls bieten die strukturellen Gegebenheiten von P2VP die Möglichkeit, diese Polymerspezies durch Beeinflussung des pH-Wertes in ihren Eigenschaften weiterhin maßgeblich zu verändern. Durch dieses Stimulus-responsive Verhalten des P2VP könnten die entstehenden Strukturen ebenfalls gezielt verändert werden, sodass beide Polymersegmente des BCP entweder singulär oder in Kombination adressiert werden können. Dies eröffnet eine Vielzahl verschiedener Möglichkeiten, Einfluss auf die final resultierende Strukturausbildung zu nehmen, was diese Polymere mit einem herausragenden Potenzial ausstattet.

Weiterhin wurden verschiedene eisenhaltige Metallopolymere synthetisiert, welche eine Thiol-Endfunktionalisierung aufwiesen. Dazu wurde sich der anionischen Polymerisation bedient, wodurch die Polymere PFS und PVFc mit je einem Ferrocenstrukturelement pro Wiederholungseinheit mit definierten Kettenlängen und schmalen Molekulargewichtsverteilungen realisiert werden konnten. Ebenfalls konnten die so erhaltenen Polymere durch die Zugabe von Ethylensulfid mit je einer Thiolgruppe versehen werden, welche nun eine kovalente Anbindung der Polymere an eine Goldoberfläche ermöglichte. Durch die Immobilisierung der Polymere an der Elektrode in cyclovoltammetrischen Untersuchungen konnte eine höhere Anzahl an Schaltzyklen in verschiedenen Lösungsmitteln ohne Performance-Einbußen ermöglicht werden. Dies beinhaltete ebenfalls organische Lösungsmittel, welche aufgrund ihres Lösungsvermögen für viele Polymere in solchen Messungen als Elektrolytmedium ungeeignet sind. Derartig schaltbare und immobilisierte Metallopolymere wecken derzeit großes Interesse insbesondere im Bereich von Materialien zur reversiblen Adsorption, da eine selektive Aufnahme von organischen Molekülen und (Übergangsmetall)Ionen sowie deren gezielte Freisetzung durch Metallopolymere bereits gezeigt werden konnte.<sup>400-404</sup>

Der Fokus dieser Arbeit lag somit auf linearen Polymeren mit unterschiedlichem Aufbau und Komplexität: So wurden klassische Blockcopolymeren und Polymere mit einer definierten Endgruppe realisiert, wobei stets die anionische Polymerisation als Synthesewerkzeug verwendet wurde. Die so erhaltenen Materialien wurden eingehend unter der Zuhilfenahme verschiedenster Methoden analysiert und so sowohl die erfolgreiche Synthese bewiesen sowie viele spannende und herausragende Materialeigenschaften verifiziert: Konkret konnten somit nebst neuen Erkenntnissen über das Kristallisationsverhalten von PDMSB sowie dessen Beeinflussbarkeit und Einflussnahme auf thermische Aspekte des Materials auch die (elektro)chemische Adressierbarkeit von Metallopolymeren in organischen Medien über eine Vielzahl an Zyklen erhöht werden.

Die vorliegende Arbeit unterstreicht somit das herausragende Potenzial von (Blockco)Polymeren, welche bezüglich ihrer Struktur beeinflussbar sind. Durch die Möglichkeit dieser Einflussnahme konnte das thermische Verhalten der Polymere gezielt modifiziert und auch die Durchführbarkeit analytischer Versuchsprotokolle konnte durch die hier untersuchten Polymere maßgeblich verbessert werden.

## 6 Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> Lineare Copolymere aus zwei Monomeren mit unterschiedlichem Aufbau. V.l.n.r.: zufällig ( <i>random</i> ), abwechselnd (alternierend), graduell ( <i>tapered</i> ) und als Blockcopolymer.....	3
<b>Abbildung 2:</b> Auswahl einiger anionisch polymerisierbarer Monomere. V.l.n.r.: Styrol, Methylmethacrylat, Isopren, 2-Vinylpyridin, $\epsilon$ -Caprolacton, 1,1-Dimethylsilaferrocenophan.....	6
<b>Abbildung 3:</b> ABA- <i>tapered</i> Copolymer mit PS-Homopolymer, gefolgt von einem PI-reichen und einem weiteren PS-Segment. Bearbeitet und verwendet mit Genehmigung aus Referenz [64] Copyright© 2020, American Chemical Society.....	7
<b>Abbildung 4:</b> <i>One-pot</i> Reaktionen der Monomere Isopren und Styrol (oben) beziehungsweise 4-Methylstyrol (unten) mit korrespondierenden Reaktivitätsparametern und resultierendem Gradienten. Bearbeitet und verwendet mit Genehmigung aus Referenz [70] Copyright© 2018, American Chemical Society.....	8
<b>Abbildung 5:</b> FUOSS-WINSTEIN Gleichgewicht in Abhängigkeit der Polarität des Lösungsmittels und dessen Einfluss auf die Reaktivität des anionischen Kettenendes. Darstellung der Anionen in grün, Kationen in grau und Solvens in blau. Abbildung in Anlehnung an die Literatur. <sup>78</sup> .....	9
<b>Abbildung 6:</b> Verschiedene Angriffsmöglichkeiten eines Anions an ein Isoprenmolekül zur Ausbildung verschiedener PI-Konstitutionsisomere.....	10
<b>Abbildung 7:</b> Phasenausbildung von Diblockcopolymeren mit unterschiedlichen Volumenanteilen und entsprechendes <i>mean-field</i> -Phasendiagramm. Bearbeitet und verwendet mit Genehmigung aus Referenz [94] Copyright© 2006, American Chemical Society und aus Referenz [95] Copyright© 2010, Elsevier Ltd.....	13
<b>Abbildung 8:</b> Beispielhafte AFM-Aufnahmen von ungeordneten Strukturen eines aus einem Lösungsmittel abgedampften Blockcopolymeren (links) und dem gleichen Polymer nach einer thermischen Behandlung bei 130 °C (rechts). Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [99] Copyright 2016, Springer Nature.....	14
<b>Abbildung 9:</b> Ausbildung unterschiedlicher Mikrostrukturen in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels. Schematische Darstellung und TEM-Aufnahmen von hexagonal gepackten Zylindern aus THF (oben) und Lamellen aus Chloroform (unten). Bearbeitet und verwendet mit Genehmigung aus Referenz [103] Copyright© 2007, Springer Nature Limited.....	15
<b>Abbildung 10:</b> REM-Aufnahmen der von PS- <i>b</i> -PMMA eingenommenen Selbstanordnung in strukturierten Templaten mit definierter Furchenbreite von 250, 300 und 400 nm	

	Breite. Bearbeitet und verwendet mit Genehmigung aus Referenz [104] Copyright 2007, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.....	16
<b>Abbildung 11:</b>	Schematische Darstellung der <i>solvent evaporation method</i> : Eine wässrige Tensidlösung und ein in einem Lösungsmittel gelöstes Polymer werden unter Rühren und gegebenenfalls unter der Behandlung von Ultraschall in eine Emulsion überführt. Verdampft das verwendete Lösungsmittel nun, kann eine tensidstabilisierte Dispersion der Polymere in Wasser erhalten werden. Bearbeitet und mit Genehmigung übernommen aus Referenz [112] Copyright© 2013, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.....	17
<b>Abbildung 12:</b>	Schematische Darstellung des Einflusses des Anteils von CTAB-OH in einer binären Mischung mit CTAB auf die von PS- <i>b</i> -P2VP ausgebildeten Strukturen mit entsprechenden TEM-Aufnahmen. Bearbeitet und verwendet mit Genehmigung aus Referenz [114] Copyright© 2014, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim.....	17
<b>Abbildung 13:</b>	<i>Discs</i> mit senkrecht verlaufender Zylinderstruktur aus PFS- <i>b</i> -P2VP und Tensiden in Wasser. Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [115] Copyright© 2015, American Chemical Society.....	18
<b>Abbildung 14:</b>	Selbstanordnung von Blockcopolymeren in einem Lösungsmittel in Abhängigkeit des Packungsparameters <i>p</i> . Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [129] Copyright© 2019, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.....	19
<b>Abbildung 15:</b>	Selbstanordnung von BCP in einem Lösungsmittel zu plättchenartigen Mizellen. Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [133] Copyright© 2020, American Chemical Society.....	20
<b>Abbildung 16:</b>	Kristallisationsverhalten von PCL in Nanoporen mit unterschiedlichen Porendurchmessern. Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [149] Copyright© 2017, American Chemical Society.....	22
<b>Abbildung 17:</b>	Selbstanordnung anhand intrinsischer Entmischungsbestreben (Mitte) mit Kristallisation unter Beibehalt (unten) und Veränderung der zuvor aus der Schmelze ausgebildeten Phasenseparation (oben). Bearbeitet und verwendet mit Genehmigung aus Referenz [163] Copyright© 2013, Elsevier Ltd.....	23
<b>Abbildung 18:</b>	TEM-Aufnahmen von Blockcopolymeren mit kristallinem Segment unter Ausbildung lamellarer Strukturen aufgrund von Entmischungsbestreben (links) und Kristallisationsvorgängen (rechts). Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [164] Copyright© 2005, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.....	24

- Abbildung 19:** Verschiedene Mizellstrukturen von PBd-*b*-PEO in *n*-Heptan mit Präparation bei der Kristallisationstemperatur von PEO (unten) und Temperaturen darunter (oben). Unter der Verwendung von BCP mit unterschiedlichen PEO-Anteilen konnten so Mischungen von Stäbchen und Kugeln (A), Mischungen von Plättchen und Zylindern (B), Kugeln (C), Mischungen von Plättchen und Lamellen (D), Kugeln (E), verzweigte Lamellen (F), Kugeln und wurmartige Strukturen (G), Plättchen (H), verschlaufte Zylinder (I) und dendritische Strukturen (J) erhalten werden, welche als entsprechende TEM-Aufnahmen dargestellt sind. Bearbeitet und Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [<sup>165</sup>] Copyright 2012, The Royal Society of Chemistry. 25
- Abbildung 20:** Schematische Darstellung zur Ausbildung von verzweigten Zylindern (rechts) aus amorphen sphärischen Mizellen (links) durch einsetzende Kristallisation der Polymersegmente im Mizellkern. Bearbeitet und verwendet mit Genehmigung aus Referenz [89] Copyright© 2015, Elsevier Ltd. ....26
- Abbildung 21:** Unterschiedliche Aufbauten von Kristallitstrukturen: Fransenkristallit (links) und Faltungskristallit (rechts). Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [<sup>213</sup>] Copyright© 2010, Birkhäuser Verlag.....28
- Abbildung 22:** Verschiedene Polymerklassen mit siliciumhaltigem Backbone. V.l.n.r.: Polysilane mit reinem Siliciumbackbone, Polysilazane mit alternierenden Si- und N-Atomen im Backbone, Polysiloxane mit alternierenden Si- und O-Atomen im Backbone und Polycarbosilane mit kohlenwasserstoffbasierten Molekülfragmenten zwischen den Si-Atomen.....30
- Abbildung 23:** Monomere mit Vierringstruktur zur Herstellung von Polycarbosilanen: 1,1-3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan (links) 1,1-Dimethylsilacyclobutan (rechts). .....34
- Abbildung 24:** Thermogramm einer DSC Messung von PDMSB mit Kühllauf (schwarz) und korrespondierendem Heizlauf (rot). Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [<sup>275</sup>] Copyright© 2013, Elsevier Ltd. ....35
- Abbildung 25:** Selbstanordnung von PDMSB-*b*-PS in mikrostrukturierten Templaten. Auf einem Si-Substrat (grau) werden mittels *spin on carbon* (SOC, rot) definierte Vertiefungen geschaffen und mit einem BCP aus PDMSB (gelb) und PS (prange) gefüllt. Dargestellt sind eine schematische Darstellung (rechts unten), sowie STEM-Aufnahmen (oben und links unten) der ausgebildeten Strukturen. Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [<sup>279</sup>] Copyright© 2017, American Chemical Society.....37
- Abbildung 26:** Triblockterpolymer PDMSB-*b*-PS-*b*-PMMA (links) und AFM-Aufnahme einer resultierenden Mikrostrukturierung mit schematischer Darstellung (rechts). Abbildung übernommen und bearbeitet von Aissou et al.<sup>28</sup> .....38

- Abbildung 27:** Schematische Darstellung verschiedener *grafting*-Strategien: *grafting to* (oben), *grafting from* (Mitte) und *grafting through* (unten).....41
- Abbildung 28:** Konformation von immobilisierten Polymeren auf Oberflächen. In der *mushroom* Konformation liegen die Ketten geknäuel und ohne Wechselwirkung mit benachbarten Ketten vor (links). *Semi-dilute brushes* wechselwirken bereits mit weiteren auf der Oberfläche immobilisierten Ketten (Mitte). Bei *concentrated* oder *high-density brushes* kommt es zu einer starken Streckung der einzelnen Ketten aufgrund des wachsenden sterischen Anspruchs (rechts). Abbildung in Anlehnung an die Literatur.<sup>316</sup> .....42
- Abbildung 29:** Darstellung verschiedener pH-responsiver Polymere mit sauer (oben) und basisch reagierender Funktionalität (unten). Oben v.l.n.r.: Polyacrylsäure, Polyvinylphosphonsäure, Poly(4-styrolsulfonsäure) und Polyvinylphenylboronsäure. Unten v.l.n.r. Poly((2-dimethylamino)ethylacrylat), Polyacryloylmorpholin, Poly(*N*-ethylpyrrolidinmethacrylat) und Poly(2-vinylpyridin).....44
- Abbildung 30:** Beispiele für Verbindungen mit Metallzentren: Ferrocenylmethacrylat mit einem Metallzentrum in der Seitenkette und einer irreversiblen Anbindung (links) und eine supramolekular aufgebaute Verbindung aus *o*-Phenanthrolineinheiten mit Kupfer als Metallzentrum in der Hauptkette (rechts).....46
- Abbildung 31:** Oxidation von Ferrocen zu Ferrocenium und Rückreaktion in Form einer Reduktion.  
47
- Abbildung 32:** TEM- (oben) und REM-Aufnahmen (unten) von Vesikeln aus PVFc-*b*-PMMA. Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [<sup>349</sup>] Copyright© 2012, American Chemical Society. ....48
- Abbildung 33:** Zugänglichkeit des Katalysators für die Polymerisation von Norbonen auf einer mit einem ferrocenhaltigen Polymer versehenen Oberfläche. Im reduzierten Zustand kann eine Polymerisation am immobilisierten Katalysator stattfinden (links), im oxidierten Zustand nicht (rechts). Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [<sup>358</sup>] Copyright© 2013, American Chemical Society. ....49
- Abbildung 34:** REM-Aufnahmen von PI-*b*-PMMA nach Ozonbehandlung zur Ausbildung freistehender mikrostrukturierter PFMMA-Gerüste. Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [<sup>363</sup>] Copyright© 2018, American Chemical Society.....50
- Abbildung 35:** Schematische Darstellung zur Herstellung von *nanorattles* (oben): Zunächst werden quervernetzte Kerne aus FcMA, MMA und Allylmethacrylat (ALMA) hergestellt, welche anschließend unter anderem mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO), SiO<sub>2</sub> und weiterem MMA verschalt werden. Die TEM-Aufnahmen zeigen

die fertig synthetisierten und keramisierten *nanorattles* (unten). Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [374] Copyright© 2014, American Chemical Society.....51

- Abbildung 36:** Schematische Darstellung zur Ausbildung von monodispersen zylindrischen Mizellen. Zunächst werden durch spontane Nukleationen aus BCP polydisperse Mizellen gebildet. Diese werden mittels Ultraschall in Saatmizellen überführt und schließlich erneut mit Unimer angereichert. Abbildung entnommen und überarbeitet von Oliver et al.<sup>383</sup> .....54
- Abbildung 37:** TEM-Aufnahmen von mit Ultraschall behandelten zylindrischen PI-*b*-PFS Mizellen in *n*-Hexan (oben links) und durch Anreicherung mit PI-*b*-PFG (Poly(ferrocenyldimethylgerman) erhaltene Comizellen (oben rechts), sowie entsprechende schematische Darstellung (unten). Die Größenbalken entsprechen 500 nm. Verwendet mit Genehmigung aus Referenz [204] Copyright© 2009, Springer Nature Limited.....55
- Abbildung 38:** Schematische Darstellung plättchenartiger Mizellen mit herausgelöstem Kern (oben) und TEM-Aufnahmen (unten). Bearbeitet und verwendet mit Genehmigung aus Referenz [396] Copyright© 2016, American Association for the Advancement of Science. ....56

## 7 Literaturverzeichnis

1. Bates, F. S.; Fredrickson, G. H., Block copolymers-designer soft materials. *Physics today* **2000**, 52.
2. Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G., *Block copolymers: synthetic strategies, physical properties, and applications*. John Wiley & Sons: **2003**.
3. Segalman, R. A., Patterning with block copolymer thin films. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2005**, 48 (6), 191-226.
4. Asakawa, K.; Hiraoka, T.; Hieda, H.; Sakurai, M.; Kamata, Y.; Naito, K., Nano-patterning for patterned media using block-copolymer. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2002**, 15 (3), 465-470.
5. Park, C.; Yoon, J.; Thomas, E. L., Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns. *Polymer* **2003**, 44 (22), 6725-6760.
6. Holden, G.; Bishop, E.; Legge, N. R. In *Thermoplastic elastomers*, Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, Wiley Online Library: **1969**; pp 37-57.
7. Legge, N. R., Thermoplastic elastomers. *Rubber Chemistry and Technology* **1987**, 60 (3), 83-117.
8. Holden, G.; Kricheldorf, H. R.; Quirk, R. P., *Thermoplastic elastomers*. Hanser Publishers : Distributed by Carl Hanser Verlag ; Hanser Gardner Publications: Munich, Germany; Cincinnati, Ohio, **2004**.
9. Colombani, O.; Barioz, C.; Bouteiller, L.; Chanéac, C.; Fompérie, L.; Lortie, F.; Montès, H., Attempt toward 1D cross-linked thermoplastic elastomers: structure and mechanical properties of a new system. *Macromolecules* **2005**, 38 (5), 1752-1759.
10. Lazzari, M.; Liu, G.; Lecommandoux, S., *Block copolymers in nanoscience*. Wiley-VCH: Weinheim; Chichester, **2006**.
11. Chen, Y.; Kushner, A. M.; Williams, G. A.; Guan, Z., Multiphase design of autonomic self-healing thermoplastic elastomers. *Nature chemistry* **2012**, 4 (6), 467-472.
12. Watts, A.; Hillmyer, M. A., Aliphatic polyester thermoplastic elastomers containing hydrogen-bonding ureidopyrimidinone endgroups. *Biomacromolecules* **2019**, 20 (7), 2598-2609.
13. Spontak, R. J.; Patel, N. P., Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications. *Current opinion in colloid & interface science* **2000**, 5 (5-6), 333-340.
14. Koevoets, R. A.; Versteegen, R. M.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E., Molecular recognition in a thermoplastic elastomer. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (9), 2999-3003.
15. Ellingford, C.; Zhang, R.; Wemyss, A.; Bowen, C.; McNally, T.; Figiel, Ł., Intrinsic tuning of poly (styrene-butadiene-styrene) (SBS) based self-healing dielectric elastomer actuators with enhanced electromechanical properties. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, 10.
16. Torres, V. M.; LaNasa, J. A.; Vogt, B. D.; Hickey, R. J., Controlling nanostructure and mechanical properties in triblock copolymer/monomer blends via reaction-induced phase transitions. *Soft matter* **2021**, 17 (6), 1505-1512.

17. Alexandridis, P., Poly (ethylene oxide)/poly (propylene oxide) block copolymer surfactants. *Current opinion in colloid & interface science* **1997**, 2 (5), 478-489.
18. Alexandridis, P.; Hatton, T. A., Poly (ethylene oxide) - poly (propylene oxide) - poly (ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1995**, 96 (1-2), 1-46.
19. Bates, C. M.; Bates, F. S., 50th Anniversary Perspective: Block Polymers - Pure Potential. *Macromolecules* **2017**, 50 (1), 3-22.
20. Guzman, M.; Garcia, F.; Molpeceres, J.; Aberturas, M., Polyoxyethylene-polyoxypropylene block copolymer gels as sustained release vehicles for subcutaneous drug administration. *International journal of pharmaceutics* **1992**, 80 (1-3), 119-127.
21. Kabanov, A. V.; Batrakova, E. V.; Melik-Nubarov, N. S.; Fedoseev, N. A.; Dorodnich, T. Y.; Alakhov, V. Y.; Chekhonin, V. P.; Nazarova, I. R.; Kabanov, V. A., A new class of drug carriers: micelles of poly (oxyethylene)-poly (oxypropylene) block copolymers as microcontainers for drug targeting from blood in brain. *Journal of controlled release* **1992**, 22 (2), 141-157.
22. Lee, E. S.; Oh, Y. T.; Youn, Y. S.; Nam, M.; Park, B.; Yun, J.; Kim, J. H.; Song, H.-T.; Oh, K. T., Binary mixing of micelles using Pluronics for a nano-sized drug delivery system. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2011**, 82 (1), 190-195.
23. Leibler, L., Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules* **1980**, 13 (6), 1602-1617.
24. Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H., Block copolymer lithography: periodic arrays of ~ 1011 holes in 1 square centimeter. *Science* **1997**, 276 (5317), 1401-1404.
25. Bang, J.; Jeong, U.; Ryu, D. Y.; Russell, T. P.; Hawker, C. J., Block copolymer nanolithography: translation of molecular level control to nanoscale patterns. *Advanced Materials* **2009**, 21 (47), 4769-4792.
26. Gu, X.; Liu, Z.; Gunkel, I.; Chourou, S.; Hong, S. W.; Olynick, D. L.; Russell, T. P., High aspect ratio sub-15 nm silicon trenches from block copolymer templates. *Advanced Materials* **2012**, 24 (42), 5688-5694.
27. Aissou, K.; Mumtaz, M.; Fleury, G.; Portale, G.; Navarro, C.; Cloutet, E.; Brochon, C.; Ross, C. A.; Hadziioannou, G., Sub-10 nm features obtained from directed self-assembly of semicrystalline polycarbosilane-based block copolymer thin films. *Advanced Materials* **2015**, 27 (2), 261-5.
28. Aissou, K.; Mumtaz, M.; Marcasuzaa, P.; Brochon, C.; Cloutet, E.; Fleury, G.; Hadziioannou, G., Highly Ordered Nanoring Arrays Formed by Templated Si-Containing Triblock Terpolymer Thin Films. *Small* **2017**, 13 (12).
29. Urbas, A. M.; Maldovan, M.; DeRege, P.; Thomas, E. L., Bicontinuous cubic block copolymer photonic crystals. *Advanced Materials* **2002**, 14 (24), 1850-1853.
30. Kang, Y.; Walish, J. J.; Gorishnyy, T.; Thomas, E. L., Broad-wavelength-range chemically tunable block-copolymer photonic gels. *Nature materials* **2007**, 6 (12), 957-960.
31. Appold, M.; Grune, E.; Frey, H.; Gallei, M., One-step anionic copolymerization enables formation of linear ultrahigh-molecular-weight block copolymer films featuring vivid structural colors in the bulk state. *ACS applied materials & interfaces* **2018**, 10 (21), 18202-18212.

32. Liu, S.; Yang, Y.; Zhang, L.; Xu, J.; Zhu, J., Recent progress in responsive photonic crystals of block copolymers. *Journal of Materials Chemistry C* **2020**, *8* (47), 16633-16647.
33. Darling, S. B., Block copolymers for photovoltaics. *Energy & Environmental Science* **2009**, *2* (12), 1266-1273.
34. Topham, P. D.; Parnell, A. J.; Hiorns, R. C., Block copolymer strategies for solar cell technology. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2011**, *49* (16), 1131-1156.
35. Chen, H.-C.; Su, Y.-W.; Wei, K.-H., A block copolymer enhances the efficiency of small-molecule bulk-heterojunction photovoltaics. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4* (6), 2228-2235.
36. Costamagna, P.; Srinivasan, S., Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part II. Engineering, technology development and application aspects. *Journal of power sources* **2001**, *102* (1-2), 253-269.
37. Stone, C.; Morrison, A. E., From curiosity to "power to change the world®". *Solid State Ionics* **2002**, *152*, 1-13.
38. Savadogo, O., Emerging membranes for electrochemical systems: Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications. *Journal of Power Sources* **2004**, *127* (1-2), 135-161.
39. Elabd, Y. A.; Hickner, M. A., Block copolymers for fuel cells. *Macromolecules* **2011**, *44* (1), 1-11.
40. Choi, J.; Lee, Y. J.; Park, D.; Jeong, H.; Shin, S.; Yun, H.; Lim, J.; Han, J.; Kim, E. J.; Jeon, S. S., Highly durable fuel cell catalysts using crosslinkable block copolymer-based carbon supports with ultralow Pt loadings. *Energy & Environmental Science* **2020**, *13* (12), 4921-4929.
41. Liu, G.; Qiao, L.; Guo, A., Diblock copolymer nanofibers. *Macromolecules* **1996**, *29* (16), 5508-5510.
42. Stewart, S.; Liu, G., Block copolymer nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39* (2), 340-344.
43. Kim, Y.; Dalhaimer, P.; Christian, D. A.; Discher, D. E., Polymeric worm micelles as nano-carriers for drug delivery. *Nanotechnology* **2005**, *16* (7), S484.
44. Thakkar, S.; Misra, M., Electrospun polymeric nanofibers: New horizons in drug delivery. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* **2017**, *107*, 148-167.
45. Silva, G. A.; Czeisler, C.; Niece, K. L.; Beniash, E.; Harrington, D. A.; Kessler, J. A.; Stupp, S. I., Selective differentiation of neural progenitor cells by high-epitope density nanofibers. *Science* **2004**, *303* (5662), 1352-1355.
46. Stupp, S. I., Biomaterials for regenerative medicine. *MRS Bulletin* **2005**, *30* (7), 546-553.
47. Sundaramurthi, D.; Krishnan, U. M.; Sethuraman, S., Electrospun nanofibers as scaffolds for skin tissue engineering. *Polymer Reviews* **2014**, *54* (2), 348-376.
48. Massey, J. A.; Winnik, M. A.; Manners, I.; Chan, V. Z.; Ostermann, J. M.; Enchelmaier, R.; Spatz, J. P.; Möller, M., Fabrication of oriented nanoscopic ceramic lines from cylindrical micelles of an organometallic polyferrocene block copolymer. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (13), 3147-3148.
49. Garcia, C. B.; Zhang, Y.; Mahajan, S.; DiSalvo, F.; Wiesner, U., Self-assembly approach toward magnetic silica-type nanoparticles of different shapes from reverse block copolymer mesophases. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (44), 13310-13311.

50. Peng, J. C.; Donnet, J.-B.; Wang, T. K.; Rebouillat, S., Surface treatment of carbon fibers. *Carbon fibers* **1998**, 161-229.
51. Kowalewski, T.; Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K., Nanostructured carbon arrays from block copolymers of polyacrylonitrile. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (36), 10632-10633.
52. Tang, C.; Tracz, A.; Kruk, M.; Zhang, R.; Smilgies, D.-M.; Matyjaszewski, K.; Kowalewski, T., Long-range ordered thin films of block copolymers prepared by zone-casting and their thermal conversion into ordered nanostructured carbon. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (19), 6918-6919.
53. Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R., Polymerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block polymers<sup>1</sup>. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78* (11), 2656-2657.
54. Szwarc, M., 'Living' polymers. *Nature* **1956**, *178* (4543), 1168-1169.
55. Asami, R.; Szwarc, M.; Levy, M., Benzylsodium and Cumylpotassium as Initiators of Polymerization. Royal Soc Chemistry: 1962; pp 361-376.
56. Rulkens, R.; Ni, Y.; Manners, I., Living anionic ring-opening polymerization of silicon-bridged [1] ferrocenophanes: synthesis and characterization of poly (ferrocenylsilane)-polysiloxane block copolymers. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116* (26), 12121-12122.
57. Ni, Y.; Rulkens, R.; Manners, I., Transition metal-based polymers with controlled architectures: well-defined poly (ferrocenylsilane) homopolymers and multiblock copolymers via the living anionic ring-opening polymerization of silicon-bridged [1] ferrocenophanes. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118* (17), 4102-4114.
58. Baskaran, D.; Müller, A. H., Anionic vinyl polymerization—50 years after Michael Szwarc. *Progress in Polymer Science* **2007**, *32* (2), 173-219.
59. Hirao, A.; Kato, H.; Yamaguchi, K.; Nakahama, S., Polymerization of monomers containing functional groups protected by trialkylsilyl groups. 5. Synthesis of poly (2-hydroxyethyl methacrylate) with a narrow molecular weight distribution by means of anionic living polymerization. *Macromolecules* **1986**, *19* (5), 1294-1299.
60. Mori, H.; Wakisaka, O.; Hirao, A.; Nakahama, S., Protection and polymerization of functional monomers, 23. Synthesis of well-defined poly (2-hydroxyethyl methacrylate) by means of anionic living polymerization of protected monomers. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1994**, *195* (9), 3213-3224.
61. Kitano, T.; Fujimoto, T.; Nagasawa, M., Anionic polymerization of tert-butyl acrylate. *Polymer Journal* **1977**, *9* (2), 153-159.
62. Müller, A. H., Kinetics of the anionic polymerization of tert-butyl methacrylate in tetrahydrofuran. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics* **1981**, *182* (10), 2863-2871.
63. Geoffrey, H.; Ralph, M. Block polymers of monovinyl aromatic hydrocarbons and conjugated dienes. US3265765A **1966**.
64. Steube, M.; Johann, T.; Hübner, H.; Koch, M.; Dinh, T.; Gallei, M.; Floudas, G.; Frey, H.; Müller, A. H., Tetrahydrofuran: more than a "randomizer" in the living anionic copolymerization of styrene and isoprene: kinetics, microstructures, morphologies, and mechanical properties. *Macromolecules* **2020**, *53* (13), 5512-5527.

65. Cunningham, R. E.; Treiber, M. R., Preparation and stress–strain properties of ABA-type block polymers of styrene and isoprene or butadiene. *Journal of Applied Polymer Science* **1968**, *12* (1), 23-34.
66. Tsukahara, Y.; Nakamura, N.; Hashimoto, T.; Kawai, H.; Nagaya, T.; Sugimura, Y.; Tsuge, S., Structure and properties of tapered block polymers of styrene and isoprene. *Polymer Journal* **1980**, *12* (7), 455-466.
67. Roy, R.; Park, J. K.; Young, W.-S.; Mastroianni, S. E.; Tureau, M. S.; Epps III, T. H., Double-gyroid network morphology in tapered diblock copolymers. *Macromolecules* **2011**, *44* (10), 3910-3915.
68. Ashraf, A. R.; Ryan, J. J.; Satkowski, M. M.; Lee, B.; Smith, S. D.; Spontak, R. J., Bicomponent block copolymers derived from one or more random copolymers as an alternative route to controllable phase behavior. *Macromolecular Rapid Communications* **2017**, *38* (17), 1700207.
69. Steube, M.; Johann, T.; Barent, R. D.; Müller, A. H.; Frey, H., Rational design of tapered multiblock copolymers for thermoplastic elastomers. *Progress in Polymer Science* **2022**, *124*, 101488.
70. Grune, E.; Johann, T.; Appold, M.; Wahlen, C.; Blankenburg, J.; Leibig, D.; Müller, A. H.; Gallei, M.; Frey, H., One-Step Block Copolymer Synthesis versus Sequential Monomer Addition: A Fundamental Study Reveals That One Methyl Group Makes a Difference. *Macromolecules* **2018**, *51* (9), 3527-3537.
71. Winstein, S.; Clippinger, E.; Fainberg, A.; Robinson, G., Salt effects and ion-pairs in solvolysis1. *Journal of the American chemical society* **1954**, *76* (9), 2597-2598.
72. Fuoss, R. M., Ionic association. III. The equilibrium between ion pairs and free ions. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80* (19), 5059-5061.
73. Fumino, K.; Stange, P.; Fossog, V.; Hempelmann, R.; Ludwig, R., Equilibrium of Contact and Solvent-Separated Ion Pairs in Mixtures of Protic Ionic Liquids and Molecular Solvents Controlled by Polarity. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (47), 12439-12442.
74. Worsfold, D. J.; Bywater, S., Anionic polymerization of isoprene. *Canadian Journal of Chemistry* **1964**, *42* (12), 2884-2892.
75. Beylen, M. v.; Bhattacharyya, D.; Smid, J.; Szwarc, M., Solvent effects in anionic polymerization. The behavior of living polystyrene in tetrahydrofuran-dioxane mixtures. *The Journal of Physical Chemistry* **1966**, *70* (1), 157-161.
76. Smid, J., Historical perspectives on living anionic polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, *40* (13), 2101-2107.
77. Matyjaszewski, K.; Müller, A. H., *Controlled and living polymerizations: from mechanisms to applications*. John Wiley & Sons: **2009**.
78. Fumino, K.; Stange, P.; Fossog, V.; Hempelmann, R.; Ludwig, R., Gleichgewicht zwischen Kontakt- und solvensseparierten Ionenpaaren in Mischungen von protischen ionischen Flüssigkeiten und molekularen Lösungsmitteln durch Polarität kontrolliert. *Angewandte Chemie* **2013**, *125* (47), 12667-12670.
79. Fetters, L. In *Synthesis of block polymers by homogeneous anionic polymerization*, Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, Wiley Online Library: **1969**; pp 1-35.
80. Kammereck, R., *Anionic polymerization and block copolymerization of cyclic sulfides*. The University of Akron: **1970**.

81. Månsson, P., Reactions of polystyryl anions with carbon dioxide and oxygen. Analysis of products by silica gel chromatography. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1980**, 18 (6), 1945-1956.
82. Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M., Linking chemistry and anionic polymerization. *Current Organic Chemistry* **2002**, 6 (2), 155-176.
83. Vazaios, A.; Lohse, D. J.; Hadjichristidis, N., Linear and star block copolymers of styrenic macromonomers by anionic polymerization. *Macromolecules* **2005**, 38 (13), 5468-5474.
84. Li, Y.; Zhang, W.-B.; Janoski, J. E.; Li, X.; Dong, X.; Wesdemiotis, C.; Quirk, R. P.; Cheng, S. Z., Anionic Synthesis of Mono-and Heterotelechelic Polystyrenes via Thiol-Ene "Click" Chemistry and Hydrosilylation. *Macromolecules* **2011**, 44 (9), 3328-3337.
85. Jo, G.; Ahn, H.; Park, M. J., Simple route for tuning the morphology and conductivity of polymer electrolytes: one end functional group is enough. *ACS Macro Letters* **2013**, 2 (11), 990-995.
86. Smart, T.; Lomas, H.; Massignani, M.; Flores-Merino, M. V.; Perez, L. R.; Battaglia, G., Block copolymer nanostructures. *Nano Today* **2008**, 3 (3-4), 38-46.
87. Rao, J. P.; Geckeler, K. E., Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters. *Progress in Polymer Science* **2011**, 36 (7), 887-913.
88. He, W.-N.; Xu, J.-T., Crystallization assisted self-assembly of semicrystalline block copolymers. *Progress in Polymer Science* **2012**, 37 (10), 1350-1400.
89. Crassous, J. J.; Schurtenberger, P.; Ballauff, M.; Mihut, A. M., Design of block copolymer micelles via crystallization. *Polymer* **2015**, 62, A1-A13.
90. Bates, F. S., Polymer-polymer phase behavior. *Science* **1991**, 251 (4996), 898-905.
91. Elias, H.-G., *An Introduction to Polymer Science*. VCH: Weinheim, **1997**.
92. Rubinstein, M.; Colby, R. H., *Polymer physics*. Oxford university press New York: **2003**; Vol. 23.
93. Bates, F. S.; Fredrickson, G. H., Block Copolymers—Designer Soft Materials. *Physics Today* **1999**, 52 (2), 32-38.
94. Cochran, E. W.; Garcia-Cervera, C. J.; Fredrickson, G. H., Stability of the gyroid phase in diblock copolymers at strong segregation. *Macromolecules* **2006**, 39 (7), 2449-2451.
95. Botiz, I.; Darling, S. B., Optoelectronics using block copolymers. *Materials Today* **2010**, 13 (5), 42-51.
96. LeGrand, D., Annealing. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* **2002**.
97. Sinturel, C.; Vayer, M.; Morris, M.; Hillmyer, M. A., Solvent Vapor Annealing of Block Polymer Thin Films. *Macromolecules* **2013**, 46 (14), 5399-5415.
98. Gu, X.; Gunkel, I.; Hexemer, A.; Russell, T. P., Controlling domain spacing and grain size in cylindrical block copolymer thin films by means of thermal and solvent vapor annealing. *Macromolecules* **2016**, 49 (9), 3373-3381.
99. Seshimo, T.; Maeda, R.; Odashima, R.; Takenaka, Y.; Kawana, D.; Ohmori, K.; Hayakawa, T., Perpendicularly oriented sub-10-nm block copolymer lamellae by atmospheric thermal annealing for one minute. *Scientific reports* **2016**, 6 (1), 1-8.
100. Lodge, T. P.; Pudil, B.; Hanley, K. J., The full phase behavior for block copolymers in solvents of varying selectivity. *Macromolecules* **2002**, 35 (12), 4707-4717.

101. Funaki, Y.; Kumano, K.; Nakao, T.; Jinnai, H.; Yoshida, H.; Kimishima, K.; Tsutsumi, K.; Hirokawa, Y.; Hashimoto, T., Influence of casting solvents on microphase-separated structures of poly (2-vinylpyridine)-block-polyisoprene. *Polymer* **1999**, *40* (25), 7147-7156.
102. Peng, J.; Xuan, Y.; Wang, H.; Li, B.; Han, Y., Solvent vapor induced dewetting in diblock copolymer thin films. *Polymer* **2005**, *46* (15), 5767-5772.
103. Malenfant, P. R.; Wan, J.; Taylor, S. T.; Manoharan, M., Self-assembly of an organic-inorganic block copolymer for nano-ordered ceramics. *Nature nanotechnology* **2007**, *2* (1), 43-46.
104. Park, S. M.; Stoykovich, M. P.; Ruiz, R.; Zhang, Y.; Black, C. T.; Nealey, P. F., Directed assembly of lamellae-forming block copolymers by using chemically and topographically patterned substrates. *Advanced Materials* **2007**, *19* (4), 607-611.
105. Chi, P.; Wang, Z.; Li, B.; Shi, A. C., Soft confinement-induced morphologies of diblock copolymers. *Langmuir* **2011**, *27* (18), 11683-9.
106. Jeon, S.-J.; Yi, G.-R.; Yang, S.-M., Cooperative Assembly of Block Copolymers with Deformable Interfaces: Toward Nanostructured Particles. *Advanced Materials* **2008**, *20* (21), 4103-4108.
107. Ku, K. H.; Shin, J. M.; Klinger, D.; Jang, S. G.; Hayward, R. C.; Hawker, C. J.; Kim, B. J., Particles with Tunable Porosity and Morphology by Controlling Interfacial Instability in Block Copolymer Emulsions. *ACS Nano* **2016**, *10* (5), 5243-51.
108. Wu, Y.; Wang, K.; Tan, H.; Xu, J.; Zhu, J., Emulsion Solvent Evaporation-Induced Self-Assembly of Block Copolymers Containing pH-Sensitive Block. *Langmuir* **2017**, *33* (38), 9889-9896.
109. Yu, B.; Sun, P.; Chen, T.; Jin, Q.; Ding, D.; Li, B.; Shi, A.-C., Confinement-induced novel morphologies of block copolymers. *Physical review letters* **2006**, *96* (13), 138306.
110. Li, L.; Matsunaga, K.; Zhu, J.; Higuchi, T.; Yabu, H.; Shimomura, M.; Jinnai, H.; Hayward, R. C.; Russell, T. P., Solvent-driven evolution of block copolymer morphology under 3D confinement. *Macromolecules* **2010**, *43* (18), 7807-7812.
111. Gokmen, M. T.; Du Prez, F. E., Porous polymer particles—A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications. *Progress in Polymer Science* **2012**, *37* (3), 365-405.
112. Staff, R. H.; Landfester, K.; Crespy, D., Recent advances in the emulsion solvent evaporation technique for the preparation of nanoparticles and nanocapsules. *Hierarchical Macromolecular Structures: 60 Years after the Staudinger Nobel Prize II* **2013**, 329-344.
113. Klinger, D.; Wang, C. X.; Connal, L. A.; Audus, D. J.; Jang, S. G.; Kraemer, S.; Killips, K. L.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J., A facile synthesis of dynamic, shape-changing polymer particles. *Angewandte Chemie* **2014**, *53* (27), 7018-22.
114. Klinger, D.; Wang, C. X.; Connal, L. A.; Audus, D. J.; Jang, S. G.; Kraemer, S.; Killips, K. L.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J., A facile synthesis of dynamic, shape-changing polymer particles. *Angewandte Chemie* **2014**, *126* (27), 7138-7142.
115. Schmidt, B. V. K. J.; Elbert, J.; Scheid, D.; Hawker, C. J.; Klinger, D.; Gallei, M., Metallopolymer-Based Shape Anisotropic Nanoparticles. *ACS Macro Letters* **2015**, *4* (7), 731-735.
116. Tritschler, U.; Pearce, S.; Gwyther, J.; Whittell, G. R.; Manners, I., 50th anniversary perspective: Functional nanoparticles from the solution self-assembly of block copolymers. *Macromolecules* **2017**, *50* (9), 3439-3463.

117. Wen, F.; Zhang, W.; Wei, G.; Wang, Y.; Zhang, J.; Zhang, M.; Shi, L., Synthesis of noble metal nanoparticles embedded in the shell layer of core– shell poly (styrene-co-4-vinylpyridine) microspheres and their application in catalysis. *Chemistry of Materials* **2008**, *20* (6), 2144-2150.
118. Tao, Y.; Ma, B.; Segalman, R. A., Self-assembly of rod– coil block copolymers and their application in electroluminescent devices. *Macromolecules* **2008**, *41* (19), 7152-7159.
119. Deng, R.; Liu, S.; Li, J.; Liao, Y.; Tao, J.; Zhu, J., Mesoporous block copolymer nanoparticles with tailored structures by hydrogen-bonding-assisted self-assembly. *Advanced Materials* **2012**, *24* (14), 1889-1893.
120. Yang, D.; Pang, X.; He, Y.; Wang, Y.; Chen, G.; Wang, W.; Lin, Z., Precisely size-tunable magnetic/plasmonic core/shell nanoparticles with controlled optical properties. *Angewandte Chemie* **2015**, *127* (41), 12259-12264.
121. Li, X.; Iocozzia, J.; Chen, Y.; Zhao, S.; Cui, X.; Wang, W.; Yu, H.; Lin, S.; Lin, Z., From precision synthesis of block copolymers to properties and applications of nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (8), 2046-2070.
122. Chen, Y.; Wang, Z.; Harn, Y. W.; Pan, S.; Li, Z.; Lin, S.; Peng, J.; Zhang, G.; Lin, Z., Resolving optical and catalytic activities in thermoresponsive nanoparticles by permanent ligation with temperature-sensitive polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58* (34), 11910-11917.
123. Blanz, A.; Armes, S. P.; Ryan, A. J., Self-Assembled Block Copolymer Aggregates: From Micelles to Vesicles and their Biological Applications. *Macromol Rapid Commun* **2009**, *30* (4-5), 267-77.
124. Wang, X.-S.; Arsenault, A.; Ozin, G. A.; Winnik, M. A.; Manners, I., Shell cross-linked cylinders of polyisoprene-*b*-ferrocenyldimethylsilane: Formation of magnetic ceramic replicas and microfluidic channel alignment and patterning. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (42), 12686-12687.
125. O'Reilly, R. K.; Hawker, C. J.; Wooley, K. L., Cross-linked block copolymer micelles: functional nanostructures of great potential and versatility. *Chemical Society Reviews* **2006**, *35* (11), 1068-1083.
126. van Nostrum, C. F., Covalently cross-linked amphiphilic block copolymer micelles. *Soft Matter* **2011**, *7* (7), 3246-3259.
127. Cheng, R.; Meng, F.; Ma, S.; Xu, H.; Liu, H.; Jing, X.; Zhong, Z., Reduction and temperature dual-responsive crosslinked polymersomes for targeted intracellular protein delivery. *Journal of materials chemistry* **2011**, *21* (47), 19013-19020.
128. Chen, J.; Yan, B.; Wang, X.; Huang, Q.; Thundat, T.; Zeng, H., Core cross-linked double hydrophilic block copolymer micelles based on multiple hydrogen-bonding interactions. *Polymer Chemistry* **2017**, *8* (20), 3066-3073.
129. Ratcliffe, L. P.; Derry, M. J.; Ianaro, A.; Tuinier, R.; Armes, S. P., A single thermoresponsive diblock copolymer can form spheres, worms or vesicles in aqueous solution. *Angewandte Chemie* **2019**, *131* (52), 19140-19146.
130. Klingelhöfer, S.; Heitz, W.; Greiner, A.; Oestreich, S.; Förster, S.; Antonietti, M., Preparation of palladium colloids in block copolymer micelles and their use for the catalysis of the Heck reaction. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119* (42), 10116-10120.

131. Seo, E.; Kim, J.; Hong, Y.; Kim, Y. S.; Lee, D.; Kim, B.-S., Double hydrophilic block copolymer templated Au nanoparticles with enhanced catalytic activity toward nitroarene reduction. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (22), 11686-11693.
132. He, X.; Finnegan, J. R.; Hayward, D. W.; MacFarlane, L. R.; Harniman, R. L.; Manners, I., Living Crystallization-Driven Self-Assembly of Polymeric Amphiphiles: Low-Dispersity Fiber-like Micelles from Crystallizable Phosphonium-Capped Polycarbonate Homopolymers. *Macromolecules* **2020**, *53* (23), 10591-10600.
133. Qi, R.; Zhu, Y.; Han, L.; Wang, M.; He, F., Rectangular platelet micelles with controlled aspect ratio by hierarchical self-assembly of poly (3-hexylthiophene)-b-poly (ethylene glycol). *Macromolecules* **2020**, *53* (15), 6555-6565.
134. Van Hest, J.; Delnoye, D.; Baars, M.; Van Genderen, M.; Meijer, E., Polystyrene-dendrimer amphiphilic block copolymers with a generation-dependent aggregation. *Science* **1995**, *268* (5217), 1592-1595.
135. Zhang, L.; Eisenberg, A., Multiple morphologies of " crew-cut" aggregates of polystyrene-b-poly (acrylic acid) block copolymers. *Science* **1995**, *268* (5218), 1728-1731.
136. Discher, B. M.; Won, Y.-Y.; Ege, D. S.; Lee, J. C.; Bates, F. S.; Discher, D. E.; Hammer, D. A., Polymersomes: tough vesicles made from diblock copolymers. *Science* **1999**, *284* (5417), 1143-1146.
137. Chiappetta, D. A.; Sosnik, A., Poly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide) block copolymer micelles as drug delivery agents: Improved hydrosolubility, stability and bioavailability of drugs. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **2007**, *66* (3), 303-317.
138. Meng, F.; Zhong, Z.; Feijen, J., Stimuli-responsive polymersomes for programmed drug delivery. *Biomacromolecules* **2009**, *10* (2), 197-209.
139. Lee, J. S.; Feijen, J., Polymersomes for drug delivery: design, formation and characterization. *Journal of controlled release* **2012**, *161* (2), 473-483.
140. Anajafi, T.; Mallik, S., Polymersome-based drug-delivery strategies for cancer therapeutics. *Therapeutic delivery* **2015**, *6* (4), 521-534.
141. Paruchuri, B. C.; Gopal, V.; Sarupria, S.; Larsen, J., Toward enzyme-responsive polymersome drug delivery. *Nanomedicine* **2021**, *16* (30), 2679-2693.
142. Chen, Q.; Schönherr, H.; Vancso, G. J., Encapsulation and Release of Molecular Cargos via Temperature-Induced Vesicle-To-Micelle Transitions. *Small* **2010**, *6* (23), 2762-2768.
143. Cerritelli, S.; Velluto, D.; Hubbell, J. A., PEG-SS-PPS: reduction-sensitive disulfide block copolymer vesicles for intracellular drug delivery. *Biomacromolecules* **2007**, *8* (6), 1966-1972.
144. Frensch, H.; Harnischfeger, P.; Jungnickel, B.-J., Fractionated crystallization in incompatible polymer blends. ACS Publications: **1989**.
145. Woo, E.; Huh, J.; Jeong, Y. G.; Shin, K., From homogeneous to heterogeneous nucleation of chain molecules under nanoscopic cylindrical confinement. *Physical review letters* **2007**, *98* (13), 136103.
146. Carvalho, J. L.; Dalnoki-Veress, K., Homogeneous bulk, surface, and edge nucleation in crystalline nanodroplets. *Physical review letters* **2010**, *105* (23), 237801.
147. Reid, D. K.; Ehlinger, B. A.; Shao, L.; Lutkenhaus, J. L., Crystallization and orientation of isotactic poly (propylene) in cylindrical nanopores. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2014**, *52* (21), 1412-1419.

148. Sanz, B. n.; Blaszczyk-Lezak, I.; Mijangos, C.; Palacios, J. K.; Müller, A. J., New double-infiltration methodology to prepare PCL–PS core–shell nanocylinders inside anodic aluminum oxide templates. *Langmuir* **2016**, *32* (31), 7860-7865.
149. Shi, G.; Liu, G.; Su, C.; Chen, H.; Chen, Y.; Su, Y.; Müller, A. J.; Wang, D., Reexamining the crystallization of poly ( $\epsilon$ -caprolactone) and isotactic polypropylene under hard confinement: nucleation and orientation. *Macromolecules* **2017**, *50* (22), 9015-9023.
150. Liu, C.-L.; Chen, H.-L., Crystal orientation of PEO confined within the nanorod templated by AAO nanochannels. *Soft Matter* **2018**, *14* (26), 5461-5468.
151. Liu, G.; Muller, A. J.; Wang, D., Confined crystallization of polymers within nanopores. *Accounts of Chemical Research* **2021**, *54* (15), 3028-3038.
152. Sangroniz, L.; Wang, B.; Su, Y.; Liu, G.; Cavallo, D.; Wang, D.; Müller, A. J., Fractionated crystallization in semicrystalline polymers. *Progress in Polymer Science* **2021**, *115*, 101376.
153. Hare, D.; Sorensen, C., The density of supercooled water. II. Bulk samples cooled to the homogeneous nucleation limit. *The Journal of chemical physics* **1987**, *87* (8), 4840-4845.
154. Huang, J.; Bartell, L. S., Kinetics of homogeneous nucleation in the freezing of large water clusters. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99* (12), 3924-3931.
155. Chen, H.-L.; Hsiao, S.-C.; Lin, T.-L.; Yamauchi, K.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T., Microdomain-tailored crystallization kinetics of block copolymers. *Macromolecules* **2001**, *34* (4), 671-674.
156. Müller, A. J.; Balsamo, V.; Arnal, M.; Jakob, T.; Schmalz, H.; Abetz, V., Homogeneous nucleation and fractionated crystallization in block copolymers. *Macromolecules* **2002**, *35* (8), 3048-3058.
157. Michell, R. M.; Blaszczyk-Lezak, I.; Mijangos, C.; Müller, A. J., Confinement effects on polymer crystallization: From droplets to alumina nanopores. *Polymer* **2013**, *54* (16), 4059-4077.
158. Michell, R. M.; Blaszczyk-Lezak, I.; Mijangos, C.; Müller, A. J., Confined crystallization of polymers within anodic aluminum oxide templates. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2014**, *52* (18), 1179-1194.
159. Michell, R. M.; Mueller, A. J., Confined crystallization of polymeric materials. *Progress in Polymer Science* **2016**, *54*, 183-213.
160. Wunderlich, B., *Volume 2: Crystal Nucleation, Growth, Annealing*. Academic Press: **1976**.
161. Hamley, I. W., *Developments in block copolymer science and technology*. Wiley Online Library: **2004**.
162. Nakagawa, S.; Marubayashi, H.; Nojima, S., Crystallization of polymer chains confined in nanodomains. *European Polymer Journal* **2015**, *70*, 262-275.
163. Takeshita, H.; Shiomi, T.; Takenaka, K.; Arai, F., Crystallization and higher-order structure of multicomponent polymeric systems. *Polymer* **2013**, *54* (18), 4776-4789.
164. Ho, R. M.; Chung, T. M.; Tsai, J. C.; Kuo, J. C.; Hsiao, B. S.; Sics, I., Crystallization of Polystyrene-block-[Syndiotactic Poly (propylene)] Block Copolymers from Confinement to Breakout. *Macromolecular rapid communications* **2005**, *26* (2), 107-111.
165. Mihut, A. M.; Crassous, J. J.; Schmalz, H.; Drechsler, M.; Ballauff, M., Self-assembly of crystalline–coil diblock copolymers in solution: experimental phase map. *Soft Matter* **2012**, *8* (11), 3163-3173.
166. Van Horn, R. M.; Steffen, M. R.; O'Connor, D., Recent progress in block copolymer crystallization. *Polymer Crystallization* **2018**, *1* (4), e10039.

167. MacFarlane, L.; Zhao, C.; Cai, J.; Qiu, H.; Manners, I., Emerging applications for living crystallization-driven self-assembly. *Chemical Science* **2021**, *12* (13), 4661-4682.
168. Mihut, A. M.; Chiche, A.; Drechsler, M.; Schmalz, H.; Di Cola, E.; Krausch, G.; Ballauff, M., Crystallization-induced switching of the morphology of poly(ethylene oxide)-block-polybutadiene micelles. *Soft Matter* **2009**, *5* (1), 208-213.
169. He, W. N.; Xu, J. T.; Du, B. Y.; Fan, Z. Q.; Wang, X., Inorganic-Salt-Induced Morphological Transformation of Semicrystalline Micelles of PCL-b-PEO Block Copolymer in Aqueous Solution. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2010**, *211* (17), 1909-1916.
170. Du, Z.-X.; Xu, J.-T.; Fan, Z.-Q., Micellar morphologies of poly ( $\epsilon$ -caprolactone)-b-poly (ethylene oxide) block copolymers in water with a crystalline core. *Macromolecules* **2007**, *40* (21), 7633-7637.
171. He, W. N.; Xu, J. T.; Du, B. Y.; Fan, Z. Q.; Sun, F. L., Effect of pH on the Micellar Morphology of Semicrystalline PCL-b-PEO Block Copolymers in Aqueous Solution. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2012**, *213* (9), 952-964.
172. Shen, L.; Wang, H.; Guerin, G.; Wu, C.; Manners, I.; Winnik, M. A., A micellar sphere-to-cylinder transition of poly (ferrocenyldimethylsilane-b-2-vinylpyridine) in a selective solvent driven by crystallization. *Macromolecules* **2008**, *41* (12), 4380-4389.
173. Raez, J.; Tomba, J. P.; Manners, I.; Winnik, M. A., A reversible tube-to-rod transition in a block copolymer micelle. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (32), 9546-9547.
174. Raez, J.; Manners, I.; Winnik, M. A., Fiberlike structures from the self-assembly of a highly asymmetric poly (ferrocenyldimethylsilane-b-dimethylsiloxane) in dilute solution. *Langmuir* **2002**, *18* (19), 7229-7239.
175. Massey, J. A.; Temple, K.; Cao, L.; Rharbi, Y.; Raez, J.; Winnik, M. A.; Manners, I., Self-assembly of organometallic block copolymers: the role of crystallinity of the core-forming polyferrocene block in the micellar morphologies formed by poly (ferrocenylsilane-b-dimethylsiloxane) in n-alkane solvents. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122* (47), 11577-11584.
176. Petzetakis, N.; Walker, D.; Dove, A. P.; O'Reilly, R. K., Crystallization-driven sphere-to-rod transition of poly (lactide)-b-poly (acrylic acid) diblock copolymers: mechanism and kinetics. *Soft Matter* **2012**, *8* (28), 7408-7414.
177. Li, Z.; Liu, R.; Mai, B.; Feng, S.; Wu, Q.; Liang, G.; Gao, H.; Zhu, F., Synthesis and self-assembly of isotactic polystyrene-block-poly (ethylene glycol). *Polymer Chemistry* **2013**, *4* (4), 954-960.
178. Yu, Q.; Roberts, M. G.; Pearce, S.; Oliver, A. M.; Zhou, H.; Allen, C.; Manners, I.; Winnik, M. A., Rodlike block copolymer micelles of controlled length in water designed for biomedical applications. *Macromolecules* **2019**, *52* (14), 5231-5244.
179. Finnegan, J. R.; He, X.; Street, S. T.; Garcia-Hernandez, J. D.; Hayward, D. W.; Harniman, R. L.; Richardson, R. M.; Whittell, G. R.; Manners, I., Extending the scope of "living" crystallization-driven self-assembly: well-defined 1D micelles and block comicelles from crystallizable polycarbonate block copolymers. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (49), 17127-17140.
180. Yu, Q.; Roberts, M. G.; Houdaihed, L.; Liu, Y.; Ho, K.; Walker, G.; Allen, C.; Reilly, R. M.; Manners, I.; Winnik, M. A., Investigating the influence of block copolymer micelle length on

- cellular uptake and penetration in a multicellular tumor spheroid model. *Nanoscale* **2021**, *13* (1), 280-291.
181. Li, Z.; Sun, L.; Zhang, Y.; Dove, A. P.; O'Reilly, R. K.; Chen, G., Shape effect of glyco-nanoparticles on macrophage cellular uptake and immune response. *ACS macro letters* **2016**, *5* (9), 1059-1064.
182. Inam, M.; Foster, J. C.; Gao, J.; Hong, Y.; Du, J.; Dove, A. P.; O'Reilly, R. K., Size and shape affects the antimicrobial activity of quaternized nanoparticles. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2019**, *57* (3), 255-259.
183. Dou, H.; Li, M.; Qiao, Y.; Harniman, R.; Li, X.; Boott, C. E.; Mann, S.; Manners, I., Higher-order assembly of crystalline cylindrical micelles into membrane-extendable colloidosomes. *Nature communications* **2017**, *8* (1), 1-8.
184. Inam, M.; Jones, J. R.; Pérez-Madrugal, M. M.; Arno, M. C.; Dove, A. P.; O'Reilly, R. K., Controlling the size of two-dimensional polymer platelets for water-in-water emulsifiers. *ACS central science* **2018**, *4* (1), 63-70.
185. Schmelz, J.; Pirner, D.; Krekhova, M.; Ruhland, T. M.; Schmalz, H., Interfacial activity of patchy worm-like micelles. *Soft Matter* **2013**, *9* (47), 11173-11177.
186. Schöbel, J.; Burgard, M.; Hils, C.; Dersch, R.; Dulle, M.; Volk, K.; Karg, M.; Greiner, A.; Schmalz, H., Bottom-Up Meets Top-Down: Patchy Hybrid Nonwovens as an Efficient Catalysis Platform. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (1), 405-408.
187. Tian, J.; Zhang, Y.; Du, L.; He, Y.; Jin, X.-H.; Pearce, S.; Eloi, J.-C.; Harniman, R. L.; Alibhai, D.; Ye, R., Tailored self-assembled photocatalytic nanofibres for visible-light-driven hydrogen production. *Nature Chemistry* **2020**, *12* (12), 1150-1156.
188. Hils, C.; Dulle, M.; Sitaru, G.; Gekle, S.; Schöbel, J.; Frank, A.; Drechsler, M.; Greiner, A.; Schmalz, H., Influence of patch size and chemistry on the catalytic activity of patchy hybrid nonwovens. *Nanoscale Advances* **2020**, *2* (1), 438-452.
189. Jin, X.-H.; Price, M. B.; Finnegan, J. R.; Boott, C. E.; Richter, J. M.; Rao, A.; Menke, S. M.; Friend, R. H.; Whittell, G. R.; Manners, I., Long-range exciton transport in conjugated polymer nanofibers prepared by seeded growth. *Science* **2018**, *360* (6391), 897-900.
190. Li, X.; Wolanin, P. J.; MacFarlane, L. R.; Harniman, R. L.; Qian, J.; Gould, O. E.; Dane, T. G.; Rudin, J.; Cryan, M. J.; Schmaltz, T., Uniform electroactive fibre-like micelle nanowires for organic electronics. *Nature communications* **2017**, *8* (1), 1-9.
191. McGrath, N.; Patil, A. J.; Watson, S. M.; Horrocks, B. R.; Faul, C. F.; Houlton, A.; Winnik, M. A.; Mann, S.; Manners, I., Conductive, Monodisperse Polyaniline Nanofibers of Controlled Length Using Well-Defined Cylindrical Block Copolymer Micelles as Templates. *Chemistry–A European Journal* **2013**, *19* (39), 13030-13039.
192. El-Zubir, O.; Kynaston, E. L.; Gwyther, J.; Nazemi, A.; Gould, O. E.; Whittell, G. R.; Horrocks, B. R.; Manners, I.; Houlton, A., Bottom-up device fabrication via the seeded growth of polymer-based nanowires. *Chemical science* **2020**, *11* (24), 6222-6228.
193. Shaikh, H.; Jin, X.-H.; Harniman, R. L.; Richardson, R. M.; Whittell, G. R.; Manners, I., Solid-State Donor–Acceptor Coaxial Heterojunction Nanowires via Living Crystallization-Driven Self-Assembly. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142* (31), 13469-13480.
194. Hudson, Z. M.; Lunn, D. J.; Winnik, M. A.; Manners, I., Colour-tunable fluorescent multiblock micelles. *Nature communications* **2014**, *5* (1), 1-8.

195. He, F.; Gädt, T.; Manners, I.; Winnik, M. A., Fluorescent "barcode" multiblock co-micelles via the living self-assembly of di- and triblock copolymers with a crystalline core-forming metalloblock. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (23), 9095-9103.
196. Mihut, A. M.; Chiche, A.; Drechsler, M.; Schmalz, H.; Di Cola, E.; Krausch, G.; Ballauff, M., Crystallization-induced switching of the morphology of poly (ethylene oxide)-block-polybutadiene micelles. *Soft Matter* **2009**, *5* (1), 208-213.
197. Mihut, A. M.; Crassous, J. J.; Schmalz, H.; Ballauff, M., Crystallization-induced aggregation of block copolymer micelles: influence of crystallization kinetics on morphology. *Colloid and Polymer Science* **2010**, *288* (5), 573-578.
198. Mihut, A. M.; Drechsler, M.; Möller, M.; Ballauff, M., Sphere-to-Rod Transition of Micelles formed by the Semicrystalline Polybutadiene-block-Poly(ethylene oxide) Block Copolymer in a Selective Solvent. *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, *31* (5).
199. Du, Z. X.; Xu, J. T.; Fan, Z. Q., Regulation of Micellar Morphology of PCL-b-PEO Block Copolymers by Crystallization Temperature. *Macromolecular rapid communications* **2008**, *29* (6), 467-471.
200. Su, M.; Huang, H.; Ma, X.; Wang, Q.; Su, Z., Poly (2-vinylpyridine)-block-Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) Single Crystals in Micellar Solution. *Macromolecular rapid communications* **2013**, *34* (13), 1067-1071.
201. He, W.-N.; Zhou, B.; Xu, J.-T.; Du, B.-Y.; Fan, Z.-Q., Two Growth Modes of Semicrystalline Cylindrical Poly ( $\epsilon$ -caprolactone)-b-poly (ethylene oxide) Micelles. *Macromolecules* **2012**, *45* (24), 9768-9778.
202. Yusoff, S. F. M.; Gilroy, J. B.; Cambridge, G.; Winnik, M. A.; Manners, I. In *End-to-end coupling of cylindrical block copolymer micelles with a crystalline polyferrocenylsilane core*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society, **2011**.
203. Presa Soto, A.; Gilroy, J. B.; Winnik, M. A.; Manners, I., Pointed-oval-shaped micelles from crystalline-coil block copolymers by crystallization-driven living self-assembly. *Angewandte Chemie* **2010**, *122* (44), 8396-8399.
204. Gädt, T.; Leong, N. S.; Cambridge, G.; Winnik, M. A.; Manners, I., Complex and hierarchical micelle architectures from diblock copolymers using living, crystallization-driven polymerizations. *Nature Materials* **2009**, *8* (2), 144-50.
205. Qian, J.; Lu, Y.; Chia, A.; Zhang, M.; Rugar, P. A.; Gunari, N.; Walker, G. C.; Cambridge, G.; He, F.; Guerin, G., Self-seeding in one dimension: a route to uniform fiber-like nanostructures from block copolymers with a crystallizable core-forming block. *ACS nano* **2013**, *7* (5), 3754-3766.
206. Gädt, T.; Schacher, F. H.; McGrath, N.; Winnik, M. A.; Manners, I., Probing the scope of crystallization-driven living self-assembly: studies of diblock copolymer micelles with a polyisoprene corona and a crystalline poly (ferrocenyldiethylsilane) core-forming metalloblock. *Macromolecules* **2011**, *44* (10), 3777-3786.
207. Gilroy, J. B.; Rugar, P. A.; Whittell, G. R.; Chabanne, L.; Terrill, N. J.; Winnik, M. A.; Manners, I.; Richardson, R. M., Probing the structure of the crystalline core of field-aligned, monodisperse, cylindrical polyisoprene-block-polyferrocenylsilane micelles in solution using synchrotron small- and wide-angle X-ray scattering. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (42), 17056-17062.

208. Gilroy, J. B.; Gädt, T.; Whittell, G. R.; Chabanne, L.; Mitchels, J. M.; Richardson, R. M.; Winnik, M. A.; Manners, I., Monodisperse cylindrical micelles by crystallization-driven living self-assembly. *Nature chemistry* **2010**, *2* (7), 566-570.
209. Wang, H.; Winnik, M. A.; Manners, I., Synthesis and self-assembly of poly (ferrocenyldimethylsilane-*b*-2-vinylpyridine) diblock copolymers. *Macromolecules* **2007**, *40* (10), 3784-3789.
210. Hoffman, J., The mechanical and electrical properties of polymers: an elementary molecular approach. *IRE transactions on component parts* **1957**, *4* (2), 42-69.
211. Natta, G.; Pino, P.; Corradini, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazzanti, G.; Moraglio, G., Crystalline high polymers of  $\alpha$ -olefins. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77* (6), 1708-1710.
212. Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H., Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren. *Angewandte Chemie* **1955**, *67* (19-20), 541-547.
213. Lechner, M.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H., *Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. Springer Spektrum Berlin, Heidelberg: **2010**.
214. Schmitt, B. J., Polymerlegierungen–Struktur, Morphologie, Eigenschaften. *Angewandte Chemie* **1979**, *91* (4), 286-309.
215. Avrami, M., Kinetics of Phase Change. I General Theory. *The Journal of Chemical Physics* **1939**, *7* (12), 1103-1112.
216. Barroso, G.; Li, Q.; Bordia, R. K.; Motz, G., Polymeric and ceramic silicon-based coatings—a review. *Journal of materials chemistry A* **2019**, *7* (5), 1936-1963.
217. Miller, R. D.; Michl, J., Polysilane high polymers. *Chemical Reviews* **1989**, *89* (6), 1359-1410.
218. Burkhard, C. A., Polydimethylsilanes. *Journal of the American Chemical Society* **1949**, *71* (3), 963-964.
219. Kipping, F. S.; Sands, J. E., XCIII.—Organic derivatives of silicon. Part XXV. Saturated and unsaturated silicohydrocarbons, Si 4 Ph 8. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1921**, *119*, 830-847.
220. Kipping, F. S., CCCVIII.—Organic derivatives of silicon. Part XXX. Complex silicohydrocarbons [SiPh 2] *n*. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1924**, *125*, 2291-2297.
221. Yajima, S.; Hayashi, J.; Omori, M., Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength. *Chemistry Letters* **1975**, *4* (9), 931-934.
222. Yajima, S.; Okamura, K.; Hayashi, J.; Omori, M., Synthesis of continuous SiC fibers with high tensile strength. *Journal of the American Ceramic Society* **1976**, *59* (7-8), 324-327.
223. Yajima, S.; Hasegawa, Y.; Hayashi, J.; Imura, M., Synthesis of continuous silicon carbide fibre with high tensile strength and high Young's modulus. *Journal of Materials Science* **1978**, *13* (12), 2569-2576.
224. Yajima, S., Special heat-resisting materials from organometallic polymers. *American Ceramic Society Bulletin* **1983**, *62* (8), 893-903.
225. Hasegawa, Y.; Imura, M.; Yajima, S., Synthesis of continuous silicon carbide fibre. *Journal of Materials Science* **1980**, *15* (3), 720-728.
226. Wesson, J.; Williams, T., Organosilane polymers. II. Poly (ethylmethyl-co-dimethylsilylene) and poly (methylpropyl-co-dimethylsilylene). *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1980**, *18* (3), 959-965.

227. West, R. C.; David, L. D. Soluble polysilastyrene and method for preparation. US4324901A **1982**.
228. Kumar, V. B.; Leitao, E. M., Properties and applications of polysilanes. *Applied Organometallic Chemistry* **2020**, *34* (3), e5402.
229. West, R.; David, L. D.; Djurovich, P. I.; Stearley, K. L.; Srinivasan, K.; Yu, H., Phenylmethylpolysilanes: formable silane copolymers with potential semiconducting properties. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103* (24), 7352-7354.
230. Crespo, R.; Piqueras, M.; Orti, E.; Brédas, J., Electronic structure of polysilane oligomers. *Synthetic metals* **1991**, *43* (1-2), 3457-3462.
231. Koe, J., Contemporary polysilane synthesis and functionalisation. *Polymer international* **2009**, *58* (3), 255-260.
232. Orti, E.; Crespo, R.; Piqueras, M.; Tomas, F.; Bredas, J., Electronic structure of polysilanes: influence of substitution and conformation. *Synthetic metals* **1993**, *57* (2-3), 4419-4424.
233. Jamshidi, H.; Rahimi, A., Applications of inorganic polymeric materials II: Polysilanes. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2006**, *181* (11), 2565-2576.
234. Hayase, S., Polysilanes for semiconductor fabrication. *Progress in polymer science* **2003**, *28* (3), 359-381.
235. Wallraff, G. M.; Miller, R. D.; Clecak, N. J.; Baier, M. In *Polysilanes for microlithography*, Advances in Resist Technology and Processing VIII, SPIE: 1991; pp 211-217.
236. Ionescu, E.; Kleebe, H.-J.; Riedel, R., Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC-NCs): Preparative approaches and properties. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (15), 5032-5052.
237. Kroke, E.; Li, Y.-L.; Konetschny, C.; Lecomte, E.; Fasel, C.; Riedel, R., Silazane derived ceramics and related materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2000**, *26* (4-6), 97-199.
238. Viard, A.; Fonblanc, D.; Lopez-Ferber, D.; Schmidt, M.; Lale, A.; Durif, C.; Balestrat, M.; Rossignol, F.; Weinmann, M.; Riedel, R., Polymer derived Si-B-C-N ceramics: 30 years of research. *Advanced Engineering Materials* **2018**, *20* (10), 1800360.
239. Perry, R. J., Hydrolysis of cyclodisilazanes. *Organometallics* **1989**, *8* (4), 906-910.
240. Zhinkin, D. Y.; Semenova, E.; Andrianov, K., Hydrolysis reactions of alkylhydrocyclosilazanes and dialkylcyclosilazanes. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science* **1963**, *12* (11), 1832-1834.
241. Hermann, T.; Leng, L., MIR spectroscopy: A new method for studying the hydrolysis of hexamethylcyclotrisilazane in air. *Journal of Applied Polymer Science* **1968**, *12* (12), 2725-2730.
242. Mark, J. E., Some interesting things about polysiloxanes. *Accounts of chemical research* **2004**, *37* (12), 946-953.
243. Kipping, F. S.; Lloyd, L. L., XLVII.—Organic derivatives of silicon. Triphenylsilicol and alkyloxysilicon chlorides. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1901**, *79*, 449-459.
244. Kipping, F. S., XXII.—Organic derivatives of silicon. Part II. The synthesis of benzylethylpropylsilicol, its sulphonation, and the resolution of the dl-sulphonic derivative into its optically active components. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1907**, *91*, 209-240.

245. Kipping, F. S., The bakerian lecture organic derivatives of silicon. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* **1937**, 159 (896), 139-148.
246. Wang, Q.; Zhang, H.; Cui, Z.; Zhou, Q.; Shangguan, X.; Tian, S.; Zhou, X.; Cui, G., Siloxane-based polymer electrolytes for solid-state lithium batteries. *Energy Storage Materials* **2019**, 23, 466-490.
247. Mandikos, M. N., Polyvinyl siloxane impression materials: an update on clinical use. *Australian dental journal* **1998**, 43 (6), 428-434.
248. Grozea, C. M.; Walker, G. C., Approaches in designing non-toxic polymer surfaces to deter marine biofouling. *Soft Matter* **2009**, 5 (21), 4088-4100.
249. Yi, B.; Wang, S.; Hou, C.; Huang, X.; Cui, J.; Yao, X., Dynamic siloxane materials: From molecular engineering to emerging applications. *Chemical Engineering Journal* **2021**, 405, 127023.
250. Shit, S. C.; Shah, P., A review on silicone rubber. *National academy science letters* **2013**, 36 (4), 355-365.
251. Ren, Z.; Yan, S., Polysiloxanes for optoelectronic applications. *Progress in Materials Science* **2016**, 83, 383-416.
252. Chou, C.; Yang, M.-H., Structural effects on the thermal properties of PDPS/PDMS copolymers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1993**, 40 (2), 657-667.
253. Kherroub, D. E.; Belbachir, M.; Lamouri, S., Green Polymerization of Hexadecamethylcyclooctasiloxane Using an Algerian Proton Exchanged Clay Called Maghnite-H+. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* **2018**, 13 (1), 36.
254. Urayama, K.; Kawamura, T.; Kohjiya, S., Structure–mechanical property correlations of model siloxane elastomers with controlled network topology. *Polymer* **2009**, 50 (2), 347-356.
255. Matsumoto, K., Polycarbosilanes. *Encyclopedia of polymer science and technology* **2002**.
256. Interrante, L.; Rushkin, I.; Shen, Q., Linear and hyperbranched polycarbosilanes with Si-CH<sub>2</sub>-Si bridging groups: A synthetic platform for the construction of novel functional polymeric materials. *Applied organometallic chemistry* **1998**, 12 (10-11), 695-705.
257. Birot, M.; Pillot, J.-P.; Dunogues, J., Comprehensive chemistry of polycarbosilanes, polysilazanes, and polycarbosilazanes as precursors of ceramics. *Chemical reviews* **1995**, 95 (5), 1443-1477.
258. Laine, R. M.; Babonneau, F., Preceramic polymer routes to silicon carbide. *Chemistry of materials* **1993**, 5 (3), 260-279.
259. Zhang, Z. F.; Babonneau, F.; Laine, R. M.; Mu, Y.; Harrod, J. F.; Rahn, J. A., Poly (methylsilane)—a high ceramic yield precursor to silicon carbide. *Journal of the American Ceramic Society* **1991**, 74 (3), 670-673.
260. Finkelshtein, E. S.; Ushakov, N.; Gringolts, M., Polycarbosilanes based on silicon-carbon cyclic monomers. *Silicon Polymers* **2010**, 111-159.
261. Ushakov, N. V.; Guselnikov, S.; Finkelshtein, E., *Membrane Materials for Gas and Vapor Separation: Synthesis and Application of Silicon-Containing Polymers*. John Wiley & Sons: **2017**.
262. Sommer, L. H. Polymers of silacyclobutanes. US3046291A **1962**.

263. Matsumoto, K.; Deguchi, M.; Nakano, M.; Yamaoka, H., Synthesis of carbosilane block copolymers by means of a living anionic polymerization of 1, 1-diethylsilacyclobutane. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1998**, *36* (15), 2699-2706.
264. Matsumoto, K.; Shimazu, H.; Deguchi, M.; Yamaoka, H., Anionic ring-opening polymerization of silacyclobutane derivatives. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1997**, *35* (15), 3207-3216.
265. Sommer, L. H.; Baum, G. A., A Silicon-Containing 4-Ring. *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76* (19), 5002-5002.
266. Vdovin, V. M.; Pushchevaya, K.; Belikova, N. A.; Sultanov, R.; Plate, A. F.; Petrov, A. D. In *Silane derivatives with hydrocarbon bridges between silicon atoms. On the polymerization of 1, 1-dimethylsilyla-cyclopentane*, Doklady Akademii Nauk, Russian Academy of Sciences: **1961**; pp 96-99.
267. Weyenberg, D. R.; Nelson, L. E., Platinum-Catalyzed Reactions of Silacyclobutanes and 1, 3-Disilacyclobutanes. *The Journal of Organic Chemistry* **1965**, *30* (8), 2618-2621.
268. Yamashita, H.; Tanaka, M.; Honda, K., Oxidative Addition of the Si-C Bonds of Silacyclobutanes to Pt (PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and Highly Selective Platinum (0)-Catalyzed Di-or Polymerization of 1, 1-Dimethyl-1-silacyclobutane. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (34), 8873-8874.
269. Cundy, C.; Eaborn, C.; Lappert, M., The role of the transition metal in the homogeneous catalytic polymerisation of strained organosilicon heterocycles. *Journal of Organometallic Chemistry* **1972**, *44* (2), 291-297.
270. Matsumoto, K.; Yamaoka, H., Living anionic ring-opening polymerization of 1, 1-dimethylsilacyclobutane. *Macromolecules* **1995**, *28* (20), 7029-7031.
271. Kawahara, S.; Nagai, A.; Kazama, T.; Takano, A.; Isono, Y., Preparation of poly (1, 1-dimethyl silabutane) by anionic polymerization and its crystallization. *Macromolecules* **2004**, *37* (2), 315-321.
272. Hübner, H.; Niebuur, B. J.; Janka, O.; Gemmer, L.; Koch, M.; Kraus, T.; Kickelbick, G.; Stühn, B.; Gallei, M., Crystalline Carbosilane-Based Block Copolymers: Synthesis by Anionic Polymerization and Morphology Evaluation in the Bulk State. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2022**, 2200178.
273. Gallei, M.; Li, J.; Elbert, J.; Mazurowski, M.; Schönberger, A.; Schmidt, C.; Stühn, B.; Rehahn, M., Immobilization of Poly(1,1-dimethylsilacyclobutane) by Means of Anionic Ring-Opening Polymerization on Organic Nanoparticles and Reinvestigation of Crystallization. *Polymers* **2013**, *5* (1), 284-302.
274. Alentiev, A.; Sanopoulou, M.; Ushakov, N.; Papadokostaki, K., Melting and recrystallization processes in a rubbery polymer detected by vapor sorption and temperature-modulated DSC methods. *Polymer* **2002**, *43* (6), 1949-1952.
275. Li, J.; Kuttich, B.; Gallei, M.; Elbert, J.; Rehahn, M.; Stühn, B., Multiple recrystallization behavior of poly(1,1-dimethylsilacyclobutane): A combined calorimetric and small angle X-ray scattering study. *Polymer* **2013**, *54* (21), 5703-5711.
276. Finkelshtein, E. S.; Ushakov, N.; Krashennnikov, E.; Yampolskii, Y. P., New polysilalkylenes: synthesis and gas-separation properties. *Russian chemical bulletin* **2004**, *53* (11), 2604-2610.

277. Starannikova, L.; Yampolskii, Y. P.; Ushakov, N., Gas permeability of polydimethylsiltrimethylene above and below the melting temperature of the crystalline phase. *Polymer Science Series A* **2006**, *48* (10), 1128-1132.
278. Rho, Y.; Aissou, K.; Mumtaz, M.; Kwon, W.; Pecastaings, G.; Mocuta, C.; Stanecu, S.; Cloutet, E.; Brochon, C.; Fleury, G.; Hadziioannou, G., Laterally Ordered Sub-10 nm Features Obtained From Directed Self-Assembly of Si-Containing Block Copolymer Thin Films. *Small* **2015**, *11* (48), 6377-83.
279. Legrain, A.; Fleury, G.; Mumtaz, M.; Navarro, C.; Arias-Zapata, J.; Chevalier, X.; Cayrefourcq, I.; Zelsmann, M., Straightforward Integration Flow of a Silicon-Containing Block Copolymer for Line-Space Patterning. *ACS Appl Mater Interfaces* **2017**, *9* (49), 43043-43050.
280. Aissou, K.; Mumtaz, M.; Portale, G.; Brochon, C.; Cloutet, E.; Fleury, G.; Hadziioannou, G., Templated Sub-100-nm-Thick Double-Gyroid Structure from Si-Containing Block Copolymer Thin Films. *Small* **2017**, *13* (20).
281. Garnier, J.; Arias-Zapata, J.; Marconot, O.; Arnaud, S.; Bohme, S.; Girardot, C.; Buttard, D.; Zelsmann, M., Sub-10 nm Silicon Nanopillar Fabrication Using Fast and Brushless Thermal Assembly of PS-b-PDMS Diblock Copolymer. *ACS Applied Material Interfaces* **2016**, *8* (15), 9954-60.
282. Navarro, C.; Nicolet, C.; Ariura, F.; Chevalier, X.; Xu, K.; Hockey, M. A.; Mumtaz, M.; Fleury, G.; Hadziioannou, G.; Legrain, A., Recent Achievements in sub-10 nm DSA lithography for Line/Space patterning. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2017**, *30* (1), 69-75.
283. Mumtaz, M.; Aissou, K.; Brochon, C.; Cloutet, E.; Fleury, G.; Hadziioannou, G.; Navarro, C.; Nicolet, C.; Chevalier, X. Process that enables the creation of nanometric structures by self-assembly of block copolymers. US20200231731A1 **2016**.
284. Nghiem, Q. D.; Kim, D.-P., Direct preparation of high surface area mesoporous SiC-based ceramic by pyrolysis of a self-assembled polycarbosilane-block-polystyrene diblock copolymer. *Chemistry of Materials* **2008**, *20* (11), 3735-3739.
285. Matsumoto, K.; Mizuno, U.; Matsuoka, H.; Yamaoka, H., Synthesis of novel silicon-containing amphiphilic diblock copolymers and their self-assembly formation in solution and at air/water interface. *Macromolecules* **2002**, *35* (2), 555-565.
286. Gallei, M.; Tockner, S.; Klein, R.; Rehahn, M., Silacyclobutane-based diblock copolymers with vinylferrocene, ferrocenylmethyl methacrylate, and [1]dimethylsilaferrocenophane. *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, *31* (9-10), 889-96.
287. Aissou, K.; Mumtaz, M.; Alvarez-Fernandez, A.; Mercat, J.; Antoine, S.; Pecastaings, G.; Ponsinet, V.; Dobrzynski, C.; Fleury, G.; Hadziioannou, G., Metallic Nanodot Patterns with Unique Symmetries Templated from ABC Triblock Terpolymer Networks. *Macromolecular Rapid Communications* **2018**, *39* (7), e1700754.
288. Aissou, K.; Mumtaz, M.; Bouzit, H.; Pécastaings, G.; Portale, G.; Fleury, G.; Hadziioannou, G., Bicontinuous Network Nanostructure with Tunable Thickness Formed on Asymmetric Triblock Terpolymer Thick Films. *Macromolecules* **2019**, *52* (12), 4413-4420.
289. Lee, S.; Cheng, L.-C.; Yager, K. G.; Mumtaz, M.; Aissou, K.; Ross, C. A., In Situ Study of ABC Triblock Terpolymer Self-Assembly under Solvent Vapor Annealing. *Macromolecules* **2019**, *52* (4), 1853-1863.

290. Lee, S.; Subramanian, A.; Tiwale, N.; Kisslinger, K.; Mumtaz, M.; Shi, L.-Y.; Aissou, K.; Nam, C.-Y.; Ross, C. A., Resolving Triblock Terpolymer Morphologies by Vapor-Phase Infiltration. *Chemistry of Materials* **2020**, *32* (12), 5309-5316.
291. Aissou, K.; Kwon, W.; Mumtaz, M.; Antoine, S.; Maret, M.; Portale, G.; Fleury, G.; Hadziioannou, G., Archimedean Tilings and Hierarchical Lamellar Morphology Formed by Semicrystalline Miktoarm Star Terpolymer Thin Films. *ACS nano* **2016**, *10* (4), 4055-4061.
292. Sheikh, M. R. K.; Imae, I.; Tharanikkarasu, K.; LeStrat, V. M.-J.; KAWAKAMI, Y., Silacyclobutanes as "carbanion pump" in anionic polymerization I. Anionic polymerization of styrene by potassium t-butoxide in the presence of silacyclobutanes. *Polymer Journal* **2000**, *32* (6), 527-530.
293. Sheikh, M. R. K.; Tharanikkarasu, K.; Imae, I.; Kawakami, Y., Silacyclobutane as "carbanion pump" in anionic polymerization. 2. Effective trapping of the initially formed carbanion by diphenylethylene. *Macromolecules* **2001**, *34* (13), 4384-4389.
294. Kloninger, C.; Rehahn, M., 1, 1-dimethylsilacyclobutane-mediated living anionic block copolymerization of [1] dimethylsilaferrocenophane and methyl methacrylate. *Macromolecules* **2004**, *37* (5), 1720-1727.
295. Gallei, M.; Klein, R.; Rehahn, M., Silacyclobutane-Mediated Re-Activation of "Sleeping" Polyvinylferrocene Macro-Anions: A Powerful Access to Novel Metalloblock Copolymers. *Macromolecules* **2010**, *43* (4), 1844-1854.
296. Uyama, Y.; Kato, K.; Ikada, Y., *Surface modification of polymers by grafting*. Springer, Berlin, Heidelberg: **1998**; p 1-39.
297. Ikada, Y., Surface modification of polymers for medical applications. *Biomaterials* **1994**, *15* (10), 725-736.
298. Wang, S.; Wang, Z.; Li, J.; Li, L.; Hu, W., Surface-grafting polymers: from chemistry to organic electronics. *Materials Chemistry Frontiers* **2020**, *4* (3), 692-714.
299. Slagman, S.; Zuilhof, H.; Franssen, M. C., Laccase-mediated grafting on biopolymers and synthetic polymers: a critical review. *ChemBioChem* **2018**, *19* (4), 288-311.
300. Roy, D.; Semsarilar, M.; Guthrie, J. T.; Perrier, S., Cellulose modification by polymer grafting: a review. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (7), 2046-2064.
301. Wohlhauser, S.; Delepierre, G.; Labet, M.; Morandi, G. I.; Thielemans, W.; Weder, C.; Zoppe, J. O., Grafting polymers from cellulose nanocrystals: Synthesis, properties, and applications. *Macromolecules* **2018**, *51* (16), 6157-6189.
302. Rüttiger, C.; Vowinkel, S.; Herzog, N.; Hofmann, K.; Ionescu, E.; Gallei, M., POSS-Containing Polymethacrylates on Cellulose-Based Substrates: Immobilization and Ceramic Formation. *Coatings* **2018**, *8* (12), 446.
303. Liu, X.; Wu, Q., PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. *Polymer* **2001**, *42* (25), 10013-10019.
304. Zang, D.; Liu, F.; Zhang, M.; Niu, X.; Gao, Z.; Wang, C., Superhydrophobic coating on fiberglass cloth for selective removal of oil from water. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *262*, 210-216.
305. Rutenberg, I. M.; Scherman, O. A.; Grubbs, R. H.; Jiang, W.; Garfunkel, E.; Bao, Z., Synthesis of polymer dielectric layers for organic thin film transistors via surface-initiated ring-opening

- metathesis polymerization. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126 (13), 4062-4063.
306. Maliakal, A.; Katz, H.; Cotts, P. M.; Subramoney, S.; Mirau, P., Inorganic oxide core, polymer shell nanocomposite as a high K gate dielectric for flexible electronics applications. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (42), 14655-14662.
307. Bousquet, A.; Awada, H.; Hiorns, R. C.; Dagron-Lartigau, C.; Billon, L., Conjugated-polymer grafting on inorganic and organic substrates: A new trend in organic electronic materials. *Progress in Polymer Science* **2014**, 39 (11), 1847-1877.
308. Bhattacharya, A.; Misra, B., Grafting: a versatile means to modify polymers: techniques, factors and applications. *Progress in polymer science* **2004**, 29 (8), 767-814.
309. Pyun, J.; Matyjaszewski, K.; Kowalewski, T.; Savin, D.; Patterson, G.; Kickelbick, G.; Huesing, N., Synthesis of well-defined block copolymers tethered to polysilsesquioxane nanoparticles and their nanoscale morphology on surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123 (38), 9445-9446.
310. Pyun, J.; Jia, S.; Kowalewski, T.; Patterson, G. D.; Matyjaszewski, K., Synthesis and characterization of organic/inorganic hybrid nanoparticles: kinetics of surface-initiated atom transfer radical polymerization and morphology of hybrid nanoparticle ultrathin films. *Macromolecules* **2003**, 36 (14), 5094-5104.
311. Savin, D. A.; Pyun, J.; Patterson, G. D.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K., Synthesis and characterization of silica-graft-polystyrene hybrid nanoparticles: Effect of constraint on the glass-transition temperature of spherical polymer brushes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2002**, 40 (23), 2667-2676.
312. Kango, S.; Kalia, S.; Celli, A.; Njuguna, J.; Habibi, Y.; Kumar, R., Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites—A review. *Progress in Polymer Science* **2013**, 38 (8), 1232-1261.
313. Francis, R.; Joy, N.; Aparna, E.; Vijayan, R., Polymer grafted inorganic nanoparticles, preparation, properties, and applications: a review. *Polymer Reviews* **2014**, 54 (2), 268-347.
314. Liu, P., Modifications of carbon nanotubes with polymers. *European Polymer Journal* **2005**, 41 (11), 2693-2703.
315. Khabibullin, A.; Mastan, E.; Matyjaszewski, K.; Zhu, S., Surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Controlled Radical Polymerization at and from Solid Surfaces* **2015**, 29-76.
316. Jordan, R., *Surface-initiated polymerization II*. Springer Science & Business Media: **2006**; Vol. 198.
317. Nath, N.; Chilkoti, A., Creating "smart" surfaces using stimuli responsive polymers. *Advanced materials* **2002**, 14 (17), 1243-1247.
318. Stuart, M. A. C.; Huck, W. T.; Genzer, J.; Müller, M.; Ober, C.; Stamm, M.; Sukhorukov, G. B.; Szleifer, I.; Tsukruk, V. V.; Urban, M., Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nature materials* **2010**, 9 (2), 101-113.
319. Zhai, L., Stimuli-responsive polymer films. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42 (17), 7148-7160.
320. Geryak, R.; Tsukruk, V. V., Reconfigurable and actuating structures from soft materials. *Soft matter* **2014**, 10 (9), 1246-1263.
321. Wei, M.; Gao, Y.; Li, X.; Serpe, M. J., Stimuli-responsive polymers and their applications. *Polymer Chemistry* **2017**, 8 (1), 127-143.

322. Das, S. S.; Bharadwaj, P.; Bilal, M.; Barani, M.; Rahdar, A.; Taboada, P.; Bungau, S.; Kyzas, G. Z., Stimuli-responsive polymeric nanocarriers for drug delivery, imaging, and theragnosis. *Polymers* **2020**, *12* (6), 1397.
323. Kocak, G.; Tuncer, C.; Bütün, V., pH-Responsive polymers. *Polymer Chemistry* **2017**, *8* (1), 144-176.
324. Crespy, D.; Rossi, R. M., Temperature-responsive polymers with LCST in the physiological range and their applications in textiles. *Polymer International* **2007**, *56* (12), 1461-1468.
325. Liu, R.; Fraylich, M.; Saunders, B. R., Thermoresponsive copolymers: from fundamental studies to applications. *Colloid and Polymer Science* **2009**, *287*, 627-643.
326. Ge, J.; Neofytou, E.; Cahill III, T. J.; Beygui, R. E.; Zare, R. N., Drug release from electric-field-responsive nanoparticles. *ACS nano* **2012**, *6* (1), 227-233.
327. Meng, H.; Hu, J., A brief review of stimulus-active polymers responsive to thermal, light, magnetic, electric, and water/solvent stimuli. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* **2010**, *21* (9), 859-885.
328. Morkved, T.; Lu, M.; Urbas, A.; Ehrichs, E.; Jaeger, H.; Mansky, P.; Russell, T., Local control of microdomain orientation in diblock copolymer thin films with electric fields. *Science* **1996**, *273* (5277), 931-933.
329. Feng, A.; Yan, Q.; Zhang, H.; Peng, L.; Yuan, J., Electrochemical redox responsive polymeric micelles formed from amphiphilic supramolecular brushes. *Chemical Communications* **2014**, *50* (36), 4740-4742.
330. Fukino, T.; Yamagishi, H.; Aida, T., Redox-Responsive Molecular Systems and Materials. *Advanced Materials* **2017**, *29* (25), 1603888.
331. Huo, M.; Yuan, J.; Tao, L.; Wei, Y., Redox-responsive polymers for drug delivery: from molecular design to applications. *Polymer Chemistry* **2014**, *5* (5), 1519-1528.
332. Pietschnig, R., Polymers with pendant ferrocenes. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45* (19), 5216-5231.
333. Wang, A.; Fan, W.; Yang, T.; He, S.; Yang, Y.; Yu, M.; Fan, L.; Zhu, Q.; Guo, S.; Zhu, C., Liver-Target and Glucose-Responsive Polymersomes toward Mimicking Endogenous Insulin Secretion with Improved Hepatic Glucose Utilization. *Advanced Functional Materials* **2020**, *30* (13), 1910168.
334. Fan, X.; Lim, J.; Li, Z.; Wang, T.; Jiang, L.; Liu, S.; Zhou, L.; He, C., GOX-hemin nanogels with enhanced cascade activity for sensitive one-step glucose detection. *Journal of Materials Chemistry B* **2021**, *9* (16), 3509-3514.
335. Moreno, S.; Hübner, H.; Effenberg, C.; Boye, S.; Ramuglia, A.; Schmitt, D.; Voit, B.; Weidinger, I. M.; Gallei, M.; Appelhans, D., Redox-and pH-Responsive Polymersomes with Ferrocene Moieties Exhibiting Peroxidase-like, Chemoenzymatic Activity and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Responsive Release Behavior. *Biomacromolecules* **2022**, *23* (11), 4655-4667.
336. Boyer, C.; Hoogenboom, R., Multi-responsive polymers. Elsevier: **2015**; Vol. 69, pp 438-440.
337. Herbert, K. M.; Schrettl, S.; Rowan, S. J.; Weder, C., 50th anniversary perspective: Solid-state multistimuli, multiresponsive polymeric materials. *Macromolecules* **2017**, *50* (22), 8845-8870.
338. Stetsyshyn, Y.; Raczowska, J.; Harhay, K.; Gajos, K.; Melnyk, Y.; Dąbczyński, P.; Shevtsova, T.; Budkowski, A., Temperature-responsive and multi-responsive grafted polymer brushes

- with transitions based on critical solution temperature: Synthesis, properties, and applications. *Colloid and Polymer Science* **2021**, 299, 363-383.
339. Eloi, J.-C.; Chabanne, L.; Whittell, G. R.; Manners, I., Metallopolymers with emerging applications. *Materials today* **2008**, 11 (4), 28-36.
340. Wang, Y.; Astruc, D.; Abd-El-Aziz, A. S., Metallopolymers for advanced sustainable applications. *Chemical Society Reviews* **2019**, 48 (2), 558-636.
341. Astruc, D., Why is ferrocene so exceptional? *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, 2017 (1), 6-29.
342. Arimoto, F.; Haven Jr, A., Derivatives of Dicyclopentadienyliron1. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77 (23), 6295-6297.
343. Baldwin, M. G.; Johnson, K. E., Free-radical polymerization of vinyl ferrocene. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1967**, 5 (8), 2091-2098.
344. C. U. Pittman Jr., J. C. L., D. P. Vanderpool, M. Good, and Ronald Prado, Polymerization of Ferrocenylmethyl Acrylate and Ferrocenylmethyl Methacrylate. Characterization of Their Polymers and Their Polymeric Ferricinium Salts. Extension to Poly(ferrocenylethylene). *Macromolecules* **1970**, 3, 746.
345. Chen, Y. H.; Fernandez-Refojo, M.; Cassidy, H. G., Electron exchange polymers. XII. Potentiometric titration of dicyclopentadienyliron ("ferrocene") and some derivatives. *Journal of Polymer Science* **1959**, 40 (137), 433-441.
346. Aso, C.; Kunitake, T.; Nakashima, T., Cationic polymerization and copolymerization of vinylferrocene. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics* **1969**, 124 (1), 232-240.
347. Simionescu, C.; Lixandru, T.; Negulescu, I.; Mazilu, I.; Tătaru, L., On the polymerization of vinyl- and ethynylferrocene. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics* **1973**, 163 (1), 59-74.
348. Nuyken, O.; Burkhardt, V.; Hübsch, C., Anionic homo- and block copolymerization of vinylferrocene. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, 198 (11), 3353-3363.
349. Staff, R. H.; Gallei, M.; Mazurowski, M.; Rehahn, M.; Berger, R.; Landfester, K.; Crespy, D., Patchy nanocapsules of poly (vinylferrocene)-based block copolymers for redox-responsive release. *ACS Nano* **2012**, 6 (10), 9042-9049.
350. Kraska, M.; Gallei, M.; Stühn, B.; Rehahn, M., Pressure induced structure formation in Langmuir monolayers of amphiphilic metallocene diblock copolymers. *Langmuir* **2013**, 29 (26), 8284-8291.
351. Higashihara, T.; Faust, R., Synthesis of novel block copolymers comprised of polyisobutylene and poly (vinylferrocene) segments. *Macromolecules* **2007**, 40 (21), 7453-7463.
352. Morsbach, J.; Natalello, A.; Elbert, J.; Winzen, S.; Kroeger, A.; Frey, H.; Gallei, M., Redox-responsive block copolymers: Poly (vinylferrocene)-b-poly (lactide) diblock and miktoarm star polymers and their behavior in solution. *Organometallics* **2013**, 32 (20), 6033-6039.
353. Alkan, A.; Steinmetz, C.; Landfester, K.; Wurm, F. R., Triple-Stimuli-Responsive Ferrocene-Containing PEGs in Water and on the Surface. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7 (47), 26137-26144.

354. Morsbach, J.; Elbert, J.; Rüttiger, C.; Winzen, S.; Frey, H.; Gallei, M., Polyvinylferrocene-based amphiphilic block copolymers featuring functional junction points for cross-linked micelles. *Macromolecules* **2016**, *49* (9), 3406-3414.
355. Tonhauser, C.; Mazurowski, M.; Rehahn, M.; Gallei, M.; Frey, H., Water-soluble poly (vinylferrocene)-b-poly (ethylene oxide) diblock and miktoarm star polymers. *Macromolecules* **2012**, *45* (8), 3409-3418.
356. Schmidt, B. V.; Elbert, J.; Barner-Kowollik, C.; Gallei, M., Individually addressable thermo-and redox-responsive block copolymers by combining anionic polymerization and RAFT protocols. *Macromolecular rapid communications* **2014**, *35* (7), 708-714.
357. Elbert, J.; Mersini, J.; Vilbrandt, N.; Lederle, C.; Kraska, M.; Gallei, M.; Stühn, B.; Plenio, H.; Rehahn, M., Reversible activity modulation of surface-attached grubbs second generation type catalysts using redox-responsive polymers. *Macromolecules* **2013**, *46* (11), 4255-4267.
358. Elbert, J.; Mersini, J.; Vilbrandt, N.; Lederle, C.; Kraska, M.; Gallei, M.; Stühn, B.; Plenio, H.; Rehahn, M., Reversible Activity Modulation of Surface-Attached Grubbs Second Generation Type Catalysts Using Redox-Responsive Polymers. *Macromolecules* **2013**, *46* (11), 4255-4267.
359. Lai, J. C.; Rounsefell, T. D.; Pittman Jr, C. U., Copolymerization of ferrocenylmethyl acrylate and ferrocenylmethyl methacrylate with organic monomers. *Macromolecules* **1971**, *4* (2), 155-161.
360. Pittman Jr, C. U.; Hirao, A., Anionic homopolymerization of ferrocenylmethyl methacrylate. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1977**, *15* (7), 1677-1686.
361. Pittman Jr, C. U.; Hirao, A., Synthesis of block copolymers containing poly (ferrocenylmethyl methacrylate) units. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1978**, *16* (6), 1197-1209.
362. Gallei, M.; Schmidt, B. V.; Klein, R.; Rehahn, M., Defined Poly[styrene-block-(ferrocenylmethyl methacrylate)] Diblock Copolymers via Living Anionic Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, *30* (17), 1463-9.
363. Rüttiger, C.; Hübner, H.; Schöttner, S.; Winter, T.; Cherkashinin, G.; Kuttich, B.; Stühn, B.; Gallei, M., Metallopolymer-based block copolymers for the preparation of porous and redox-responsive materials. *ACS applied materials & interfaces* **2018**, *10* (4), 4018-4030.
364. Chernyy, S.; Kirkensgaard, J. J. K.; Bakke, A.; Mortensen, K.; Almdal, K., On the properties of poly (isoprene-b-ferrocenylmethyl methacrylate) block copolymers. *Polymer* **2017**, *133*, 129-136.
365. Chernyy, S.; Wang, Z.; Kirkensgaard, J. J. K.; Bakke, A.; Mortensen, K.; Ndoni, S.; Almdal, K., Synthesis and characterization of ferrocene containing block copolymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2017**, *55* (3), 495-503.
366. Zhou, Y.; Ma, J.; Gao, C.; Fan, X.; Lashari, N. u. R.; Li, J., Electrospun nanofibers from ferrocene-containing multiblock copolymers prepared via RAFT polymerization with F127 modified precursor. *Journal of Applied Polymer Science* **2021**, *138* (38), 50984.
367. Elbert, J.; Gallei, M.; Rüttiger, C.; Brunsen, A.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M., Ferrocene polymers for switchable surface wettability. *Organometallics* **2013**, *32* (20), 5873-5878.
368. Kim, B. Y.; Ratcliff, E. L.; Armstrong, N. R.; Kowalewski, T.; Pyun, J., Ferrocene functional polymer brushes on indium tin oxide via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Langmuir* **2010**, *26* (3), 2083-2092.

369. Elbert, J.; Krohm, F.; Rüttiger, C.; Kienle, S.; Didzoleit, H.; Balzer, B. N.; Hugel, T.; Stühn, B.; Gallei, M.; Brunsen, A., Polymer-modified mesoporous silica thin films for redox-mediated selective membrane gating. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24* (11), 1591-1601.
370. Rüttiger, C.; Mehlhase, S.; Vowinkel, S.; Cherkashinin, G.; Liu, N.; Dietz, C.; Stark, R. W.; Biesalski, M.; Gallei, M., Redox-mediated flux control in functional paper. *Polymer* **2016**, *98*, 429-436.
371. Scheid, D.; von der Lühe, M.; Gallei, M., Synthesis of Breathing Metallopolymer Hollow Spheres for Redox-Controlled Release. *Macromolecular Rapid Communications* **2016**, *37* (19), 1573-1580.
372. Scheid, D.; Lederle, C.; Vowinkel, S.; Schäfer, C.; Stühn, B.; Gallei, M., Redox-and mechano-chromic response of metallopolymer-based elastomeric colloidal crystal films. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2* (14), 2583-2590.
373. 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* (22), 8970-8981.
374. Scheid, D.; Cherkashinin, G.; Ionescu, E.; Gallei, M., Single-source magnetic nanorattles by using convenient emulsion polymerization protocols. *Langmuir* **2014**, *30* (5), 1204-1209.
375. Fischer, A. B.; Kinney, J. B.; Staley, R. H.; Wrighton, M. S., Derivatization of surfaces via reaction of strained silicon-carbon bonds. Characterization by photoacoustic spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101* (22), 6501-6506.
376. Finckh, W.; Tang, B. Z.; Foucher, D. A.; Zamble, D. B.; Ziembinski, R.; Lough, A.; Manners, I., The polymerization behavior of [1]-and [2] ferrocenophanes containing silicon atoms in the bridge: comparison of the molecular structure of the strained, polymerizable cyclic ferrocenyldisilane  $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{SiMe}_2)$  with that of the cyclic ferrocenyldisilane  $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2(\text{SiMe}_2)_2$ . *Organometallics* **1993**, *12* (3), 823-829.
377. Foucher, D. A.; Tang, B. Z.; Manners, I., Ring-opening polymerization of strained, ring-tilted ferrocenophanes: a route to high-molecular-weight poly(ferrocenyldisilanes). *Journal of the American chemical society* **1992**, *114* (15), 6246-6248.
378. Foucher, D. A.; Honeyman, C. H.; Nelson, J. M.; Tang, B. Z.; Manners, I., Organometallic ferrocenyl polymers displaying tunable cooperative interactions between transition metal centers. *Angewandte Chemie International Edition In English* **1993**, *32* (12), 1709-1711.
379. Petersen, R.; Foucher, D. A.; Tang, B.-Z.; Lough, A.; Raju, N. P.; Greedan, J. E.; Manners, I., Pyrolysis of poly(ferrocenyldisilanes): Synthesis and characterization of ferromagnetic transition-metal-containing ceramics and molecular depolymerization products. *Chemistry of materials* **1995**, *7* (11), 2045-2053.
380. Massey, J.; Power, K. N.; Manners, I.; Winnik, M. A., Self-assembly of a novel organometallic-inorganic block copolymer in solution and the solid state: nonintrusive observation of novel wormlike poly(ferrocenyldimethylsilane)-b-poly(dimethylsiloxane) micelles. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120* (37), 9533-9540.
381. Gonzalez-Alvarez, M. J.; Jia, L.; Guerin, G.; Kim, K. S.; An Du, V.; Walker, G.; Manners, I.; Winnik, M. A., How a Small Modification of the Corona-Forming Block Redirects the Self-Assembly of Crystalline-Coil Block Copolymers in Solution. *Macromolecules* **2016**, *49* (20), 7975-7984.

382. Wang, X.; Guerin, G.; Wang, H.; Wang, Y.; Manners, I.; Winnik, M. A., Cylindrical block copolymer micelles and co-micelles of controlled length and architecture. *Science* **2007**, 317 (5838), 644-647.
383. Oliver, A. M.; Gwyther, J.; Winnik, M. A.; Manners, I., Cylindrical Micelles with "patchy" coronas from the crystallization-driven self-assembly of ABC triblock terpolymers with a crystallizable central polyferrocenyldimethylsilane segment. *Macromolecules* **2018**, 51 (1), 222-231.
384. He, F.; Gädt, T.; Jones, M.; Scholes, G. D.; Manners, I.; Winnik, M. A., Synthesis and Self-Assembly of Fluorescent Micelles from Poly(ferrocenyldimethylsilane-*b*-2-vinylpyridine-*b*-2,5-di(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylvinylene) Triblock Copolymer. *Macromolecules* **2009**, 42 (20), 7953-7960.
385. Resendes, R.; Massey, J. A.; Dorn, H.; Power, K. N.; Winnik, M. A.; Manners, I., Supramolecular Organometallic Polymer Chemistry: Self-Assembly of a Novel Poly(ferrocene)-*b*-polysiloxane-*b*-poly(ferrocene) Triblock Copolymer in Solution. *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, 38 (17), 2570-2573.
386. Rugar, P. A.; Cambridge, G.; Winnik, M. A.; Manners, I., Reversible cross-linking of polyisoprene coronas in micelles, block comicelles, and hierarchical micelle architectures using Pt(0)-olefin coordination. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133 (42), 16947-16957.
387. Song, S.; Zhou, H.; Puzhitsky, M.; Zhang, Y.; Hicks, G.; Lu, Y.; Manners, I.; Winnik, M. A., Crystallization-driven self-assembly of a block copolymer with amphiphilic pendant groups. *Macromolecules* **2021**, 54 (2), 930-940.
388. Du, J.; O'Reilly, R. K., Advances and challenges in smart and functional polymer vesicles. *Soft Matter* **2009**, 5 (19), 3544-3561.
389. Power-Billard, K. N.; Spontak, R. J.; Manners, I., Redox-Active Organometallic Vesicles: Aqueous Self-Assembly of a Diblock Copolymer with a Hydrophilic Polyferrocenylsilane Polyelectrolyte Block. *Angewandte Chemie* **2004**, 116 (10), 1280-1284.
390. Schacher, F. H.; Elbert, J.; Patra, S. K.; Mohd Yusoff, S. F.; Winnik, M. A.; Manners, I., Responsive Vesicles from the Self-Assembly of Crystalline-Coil Polyferrocenylsilane-block-Poly(ethylene Oxide) Star-Block Copolymers. *Chemistry—A European Journal* **2012**, 18 (2), 517-525.
391. Mohd Yusoff, S. F.; Hsiao, M.-S.; Schacher, F. H.; Winnik, M. A.; Manners, I., Formation of Lenticular Platelet Micelles via the Interplay of Crystallization and Chain Stretching: Solution Self-Assembly of Poly(ferrocenyldimethylsilane)-block-poly(2-vinylpyridine) with a Crystallizable Core-Forming Metalloblock. *Macromolecules* **2012**, 45 (9), 3883-3891.
392. He, X.; Hsiao, M.-S.; Boott, C. E.; Harniman, R. L.; Nazemi, A.; Li, X.; Winnik, M. A.; Manners, I., Two-dimensional assemblies from crystallizable homopolymers with charged termini. *Nature materials* **2017**, 16 (4), 481-488.
393. Hsiao, M.-S.; Yusoff, S. F. M.; Winnik, M. A.; Manners, I., Crystallization-driven self-assembly of block copolymers with a short crystallizable core-forming segment: controlling micelle morphology through the influence of molar mass and solvent selectivity. *Macromolecules* **2014**, 47 (7), 2361-2372.

394. Jarrett-Wilkins, C. N.; Pearce, S.; MacFarlane, L. R.; Davis, S. A.; Faul, C. F.; Manners, I., Surface Patterning of Uniform 2D Platelet Block Comicelles via Coronal Chain Collapse. *ACS Macro Letters* **2020**, 9 (11), 1514-1520.
395. Nazemi, A.; He, X.; MacFarlane, L. R.; Harniman, R. L.; Hsiao, M.-S.; Winnik, M. A.; Faul, C. F.; Manners, I., Uniform "patchy" platelets by seeded heteroepitaxial growth of crystallizable polymer blends in two dimensions. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139 (12), 4409-4417.
396. Qiu, H.; Gao, Y.; Boott, C. E.; Gould, O. E.; Harniman, R. L.; Miles, M. J.; Webb, S. E.; Winnik, M. A.; Manners, I., Uniform patchy and hollow rectangular platelet micelles from crystallizable polymer blends. *Science* **2016**, 352 (6286), 697-701.
397. Hübner, H.; Niebuur, B.-J.; Büttner, T.; Koch, M.; Stühn, B.; Kraus, T.; Scheschkewitz, D.; Gallei, M., Self-Assembly of Amphiphilic Carbosilane-Based Block Copolymers in Organic Media and Structure Formation in Colloidal Confinement. *Macromolecules* **2022**, 55 (21), 9442-9451.
398. Hübner, H.; Candeago, R.; Schmitt, D.; Schießer, A.; Xiong, B.; Gallei, M.; Su, X., Synthesis and covalent immobilization of redox-active metallopolymers for organic phase electrochemistry. *Polymer* **2022**, 244, 124656.
399. Fuchs, D. A.; Hübner, H.; Kraus, T.; Niebuur, B.-J.; Gallei, M.; Frey, H.; Müller, A. H., The effect of THF and the chelating modifier DTHFP on the copolymerisation of  $\beta$ -myrcene and styrene: kinetics, microstructures, morphologies, and mechanical properties. *Polymer Chemistry* **2021**, 12 (32), 4632-4642.
400. Aggarwal, K.; Bsoul, S.; Douglin, J. C.; Li, S.; Dekel, D. R.; Diesendruck, C. E., Alkaline Stability of Low Oxophilicity Metallopolymer Anion-Exchange Membranes. *Chemistry—A European Journal* **2022**, 28 (7), e202103744.
401. Su, X.; Hatton, T. A., Redox-electrodes for selective electrochemical separations. *Advances in Colloid and Interface Science* **2017**, 244, 6-20.
402. Su, X.; Hatton, T. A., Electrosorption at functional interfaces: from molecular-level interactions to electrochemical cell design. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, 19 (35), 23570-23584.
403. Baldaguez Medina, P.; Ardila Contreras, V.; Hartmann, F.; Schmitt, D.; Klimek, A.; Elbert, J.; Gallei, M.; Su, X., Investigating the Electrochemically Driven Capture and Release of Long-Chain PFAS by Redox Metallopolymer Sorbents. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2023**, 15 (18), 22112-22122.
404. Cotty, S. R.; Kim, N.; Su, X., Electrochemically Mediated Recovery and Purification of Gold for Sustainable Mining and Electronic Waste Recycling. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2023**, 11 (9), 3975-3986.